

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA



* 5 3 0 9 8 2 3 7 7 7 *

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

**DESACTIVACION DE TAMICES MOLECULARES 5A
EN PROCESOS DE ADSORCION EN FASE LIQUIDA**

Memoria

que para optar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas
presenta

JOSE ANGEL DIAZ PARRA

Madrid, 1997

A Pili, Angel y Ana Belén

A Sofía

AGRADECIMIENTOS

La presente investigación se llevó a cabo en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección de los profesores Dña. María Angeles Uguina Zamorano y D. Guillermo Calleja Pardo, a quienes expreso mi más sincero agradecimiento.

El presente trabajo ha sido posible gracias a la colaboración de Petroquímica Española, S.A. (PETRESA), a la que agradezco las facilidades prestadas en todo momento, así como a la ayuda económica y apoyo técnico recibidos, que pueden considerarse de ejemplares.

Asimismo, he de expresar mi profunda gratitud a todas las personas que con su apoyo, ayuda, consejo y sobre todo amistad, contribuyeron a la realización de este trabajo de investigación; entre ellos mis compañeros, José María Pérez de las Heras, María Luisa Servén Santana y muy especialmente Francisco José Serrano Rodríguez.

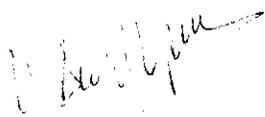
Por último, deseo expresar mi reconocimiento a todos los miembros del Departamento de Ingeniería Química, al Claustro de Profesores y el Personal Laboral de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid.

Madrid, Febrero 1997

DÑA. MARÍA ÁNGELES UGUINA ZAMORANO, PROFESORA TITULAR, Y D. GUILLERMO CALLEJA PARDO, CATEDRÁTICO DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS DE LA UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

CERTIFICAN: Que el presente trabajo de investigación titulado *Desactivación de Tamices Moleculares 5A en Procesos de Adsorción en Fase Líquida*, constituye la memoria que presenta el licenciado D. José Angel Díaz Parra para aspirar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas y ha sido realizada en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química bajo nuestra dirección.

Para que conste firmamos el presente en Madrid a siete de Febrero de mil novecientos noventa y siete



María Angeles Uguina Zamorano



Guillermo Calleja Pardo

INDICE

1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCION	9
2.1. TAMIZ MOLECULAR 5A	14
2.1.1. ANTECEDENTES	14
2.1.2. ESTRUCTURA	14
2.1.3. APLICACIONES	15
2.2. PROCESO MOLEX	17
2.2.1. DESCRIPCION DE UN LECHO MOVIL DE ADSORCION	18
2.2.2. DESCRIPCION DE UN LECHO MOVIL SIMULADO	19
2.3. DESACTIVACION DE ADSORBENTES Y CATALIZADORES	21
2.3.1. GENERALIDADES	21
<i>i) Sinterización</i>	22
<i>ii) Envenenamiento</i>	25
<i>iii) Ensuciamiento</i>	26
2.3.2. DESACTIVACION POR ENSUCIAMIENTO DE ADSORBENTES Y CATALIZADORES TIPO ZEOLITA	27
<i>i) Mecanismos de desactivación por coque</i>	30
<i>ii) Caracterización del coque responsable de la desactivación</i>	35
2.4. ADSORCION EN LECHO FIJO	38
2.4.1. GENERALIDADES	38
2.4.2. DETERMINACION DE LOS PARAMETROS DE EQUILIBRIO Y CINETICOS	43
<i>i) Modelo Lineal de Adsorción</i>	43
2.4.3. REPRODUCCION DE CURVAS DE ROTURA	46
<i>i) Modelo de Adsorción en lecho Fijo</i>	48

2.5. OBJETO Y ALCANCE DEL PRESENTE TRABAJO	
DE INVESTIGACION	50
3. INSTALACION EXPERIMENTAL	53
3.1. SISTEMA DE ALIMENTACION Y DESCARGA DE MEZCLAS LIQUIDAS	56
3.2. LECHO DE ADSORCION Y SISTEMA DE CALEFACCION	57
3.3. SISTEMA DE ANALISIS	58
4. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO	61
4.1. PRODUCTOS EMPLEADOS	63
4.2. PROCEDIMIENTO	63
4.2.1. ETAPA DE DESORCION	63
4.2.2. ETAPA DE ADSORCION	65
5. RESULTADOS EXPERIMENTALES	69
5.1. EXPERIMENTOS PREVIOS	73
5.1.1. SELECCION DEL PROCEDIMIENTO DE OPERACION	73
5.1.2. REPRODUCIBILIDAD DE EXPERIMENTOS	73
5.1.3. CARACTERIZACION DEL TAMIZ MOLECULAR DESACTIVADO	
EN PLANTA	73
5.2. DESACTIVACION DEL TAMIZ MOLECULAR 5A	73
5.2.1. INFLUENCIA DEL NUMERO DE CILOS DE ADSORCION/	
DESORCION	73
5.2.2. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE OPERACION DE LA	
ETAPA DE ADSORCION	74
5.2.3. INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO	74
<i>i) Desactivación con diferentes adsorbatos</i>	74
<i>ii) Influencia sobre la adsorción de n-parafinas</i>	75
6. DISCUSION DE RESULTADOS	173
6.1. EXPERIMENTOS PREVIOS	175
6.1.1. SELECCION DEL PROCEDIMIENTO DE DESACTIVACION .	175

i) <i>Etapa de Adsorción</i>	175
ii) <i>Etapa de Desorción</i>	176
6.1.2. REPRODUCIBILIDAD DE EXPERIMENTOS	183
i) <i>Ciclo Primero</i>	183
ii) <i>Ciclo Quinto</i>	183
6.1.3. CARACTERIZACION DE LOS TAMICES MOLECULARES DE REFERENCIA	186
i) <i>Difracción de Rayos X</i>	186
ii) <i>Composición Química</i>	186
iii) <i>Análisis Térmico-Diferencial</i>	190
iv) <i>Microscopía Electrónica</i>	193
v) <i>Parámetros de Adsorción</i>	200
vi) <i>Termodesorción Programada de NH₃</i>	200
vii) <i>Porosimetría y Medida de Superficie Específica</i>	201
viii) <i>Estabilidad Térmica</i>	203
ix) <i>Análisis del Residuo Carbonoso</i>	205
6.2. DESACTIVACION DEL TAMIZ MOLECULAR 5A	210
6.2.1. INFLUENCIA DEL NUMERO DE CICLOS DE ADSORCION/ DESORCION	210
6.2.2. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE OPERACION DE LA ETAPA DE ADSORCION	222
i) <i>Influencia de la temperatura</i>	222
ii) <i>Influencia de la presión</i>	229
iii) <i>Influencia de la concentración de adsorbato en el alimento</i>	235
6.2.3. INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO	242
i) <i>Desactivación con diferentes adsorbatos</i>	243
- Olefina (1-Dodeceno)	243
- Alquilaromático (Etilbenceno)	246
- Nafteno (Ciclohexeno)	247
ii) <i>Influencia sobre la adsorción de n-parafinas</i>	251
- Olefina/Parafina	251
- Alquilaromático/Parafina	255

- Nafteno/Parafina	258
- Mezcla Tipo Molex	261
iii) <i>Caracterización del residuo carbonoso</i>	265
6.2.4. SIMULACION	279
i) <i>Determinación de los parámetros de equilibrio y cinéticos</i>	
(<i>Modelo Lineal de Adsorción</i>)	279
- Cálculo del Coeficiente de Difusión Efectivo	281
- Modificación del Modelo Lineal de Adsorción	285
ii) <i>Reproducción de las curvas de rotura de n-C₁₀</i>	
(<i>Modelo de Adsorción en Lecho Fijo</i>)	291
7. CONCLUSIONES	301
8. RECOMENDACIONES	307
9. APENDICES	311
9.1. TECNICAS DE CARACTERIZACION DE LOS TAMICES	
MOLECULARES 5A	313
9.1.1. DIFRACCION DE RAYOS X	313
9.1.2. ANALISIS ELEMENTAL (CHN)	313
9.1.3. TERMOGRAVIMETRIAS	316
9.1.4. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)	316
9.1.5. TERMODESORCION PROGRAMADA DE NH ₃	316
9.1.6. POROSIMETRIA Y SUPERFICIE ESPECIFICA	318
9.1.7. ATAQUE ACIDO	318
9.2. CALIBRADOS Y CONDICIONES DE ANALISIS	321
9.3. CALCULO DE UN EXPERIMENTO COMPLETO	324
9.4. EVALUACION DE LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE LA	
MEZCLA n-C₁₀/i-C₈	325
9.4.1. DENSIDAD	326
9.4.2. VISCOSIDAD	328
9.4.3. DIFUSIVIDAD DE n-C ₁₀ EN i-C ₈	331

9.4.4. COEFICIENTE DE DISPERSION AXIAL	333
9.4.5. COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MATERIA EXTERNO	333
9.5. RESOLUCION NUMERICA DEL MODELO DE ADSORCION EN	
LECHO FIJO	334
9.5.1. COLOCACION ORTOGONAL	334
9.5.2. SOLUCION DEL MODELO DE ADSORCION EN LECHO FIJO	337
<i>i) Polinomios de colocación</i>	<i>341</i>
9.5.3. METODO DE EULER DE INTEGRACION	345
9.6. PROGRAMAS DE CALCULO	346
9.6.1. MODELO LINEAL DE ADSORCION	346
9.6.2. MODELO DE ADSORCION EN LECHO FIJO	354
<i>i) Puesta a punto del programa de simulación</i>	<i>354</i>
<i>ii) Determinación del número optimo</i>	
<i>de puntos de colocación</i>	<i>358</i>
<i>iii) Listado del programa de simulación</i>	<i>360</i>
9.7. NOMENCLATURA	377
 10. BIBIOGRAFIA	 381

Capítulo 1

RESUMEN

1. RESUMEN

El presente trabajo forma parte de una amplia línea de investigación que sobre la regeneración y desactivación del tamiz molecular 5A en procesos de separación de hidrocarburos en fase líquida, se viene desarrollando desde hace tiempo en el Departamento de Ingeniería química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, en colaboración con Petroquímica Española S.A.(PETRESA).

Entre otras aplicaciones los tamices moleculares 5A se emplean como adsorbentes selectivos de las n-parafinas contenidas en el queroseno (Proceso Molex[®]), que posteriormente servirán para la obtención de bases de detergentes biodegradables como el dodecibenceno. Debido a las condiciones de operación utilizadas en este proceso de separación ($T=175\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=21\text{ kg/cm}^2$) y a las propiedades ácidas del tamiz, paulatinamente se produce la deposición de un residuo carbonoso no desorbible (coque) sobre su estructura porosa, de tal forma que al cabo de 4 a 7 años, la rentabilidad del proceso exige su sustitución.

Dado el elevado coste que supone la sustitución total de la carga de zeolita 5A (100-300 Tm), en estudios anteriores se abordó el problema de la regeneración del tamiz, seleccionando la forma y las condiciones óptimas de operación, resultando asimismo de gran interés, estudiar la desactivación que sufre el adsorbente en el proceso de separación de las n-parafinas, lo que permitirá profundizar en el conocimiento de los fenómenos que provocan la pérdida de sus propiedades adsorbentes iniciales con vistas a prolongar su vida útil.

El estudio objeto de éste trabajo se realizó sobre muestras de tamiz molecular 5A comercial, suministrado por la compañía Petroquímica Española S.A. (PETRESA), y en él se abordaron las siguientes cuestiones:

- 1) Selección de un procedimiento experimental de desactivación cíclica que permita simular la desactivación que sufre el tamiz durante su vida útil en el proceso Molex[®]

industrial.

2) Puesta a punto de una serie de técnicas experimentales que permitan la caracterización física y dinámica de los tamices 5A virgen y desactivado, con el fin de analizar las causas más probables de la desactivación sufrida durante la separación selectiva de n-parafinas en fase líquida.

3) Estudio de la influencia de las distintas variables del proceso industrial sobre la desactivación del tamiz 5A virgen, como son:

- número de ciclos de adsorción/desorción
- temperatura, presión y concentración de adsorbato en la alimentación
- naturaleza del alimento

4) Reproducción de la desactivación cíclica del tamiz molecular 5A. Para ello se determinaron los parámetros de equilibrio y cinéticos en cada ciclo de adsorción, y se reprodujeron las curvas de rotura experimentales correspondientes.

A tal fin, se diseñó, montó y puso a punto una instalación semiautomática a escala de laboratorio que permitía alimentar al lecho de adsorción: una mezcla de hidrocarburos durante la etapa de adsorción, y un gas inerte a presión y caudal constantes con el fin de desgasificar el tamiz y/o desorber térmicamente las parafinas retenidas.

Los estudios previos permitieron seleccionar un procedimiento operativo similar al procedimiento cíclico industrial que, sin embargo, emplea condiciones más drásticas con el fin de acelerar la desactivación del tamiz. Básicamente consiste en la realización de ciclos sucesivos de adsorción/desorción en los que el tamiz se lleva a saturación total obteniéndose una curva de rotura por cada etapa de adsorción. A partir de dicha curva se pueden deducir una serie de parámetros característicos (pendiente de las curvas de rotura, **Pte**, proporcional a la velocidad de adsorción; capacidad de adsorción, **q**; grado de desactivación, **G_D**) que permiten estudiar la desactivación del tamiz en la separación selectiva de n-parafinas.

La etapa de adsorción se llevó a cabo alimentando diferentes mezclas de hidrocarburos en fase líquida, a una presión de 21 Kg/cm² y una temperatura de 175 °C, sobre un lecho de 11.15g. La etapa de desorción se realizó térmicamente en atmósfera inerte a 300 °C durante 16 h, completándose con el arrastre del adsorbato que pudiera quedar en el lecho, mediante el bombeo

de una iso-parafina pura (iso-octano, i-C₈).

Con el fin de poseer un nivel de referencia respecto de la desactivación, se caracterizaron los tamices virgen y desactivado en planta mediante la utilización de un variado conjunto de técnicas instrumentales.

Así se verificó que el tamiz virgen retiene agua procedente de la humedad ambiental (15% en peso) la cual se elimina completamente mediante tratamiento térmico a 150°C; posee una gran estabilidad térmica, empezando a perder apreciablemente cristalinidad a partir de 550°C, y posee una capacidad de adsorción de 0.150 g n-decano/g zeolita. Por otra parte, pudo comprobarse como el proceso de desactivación industrial no provoca pérdidas de cristalinidad ni cambios estructurales en el tamiz dadas las bajas temperaturas de operación. La pérdida de capacidad y velocidad de adsorción observadas para el tamiz desactivado en planta ($G_D = 32.7\%$) se deben a la deposición de un residuo carbonoso no desorbible formado por un 3.22(%)_{peso} de carbono, que está constituido básicamente por olefinas lineales de peso molecular medio y alquilaromáticos de puntos de ebullición entre 175 y 280 °C. Dicho residuo se encuentra distribuido sobre la superficie externa e interna de las partículas, tal y como revelan la medida de los parámetros de adsorción de n-decano, el análisis elemental de carbono, el ataque ácido y los análisis térmico-diferenciales realizados. La causa última de esta desactivación se encuentra en la elevada acidez de la zeolita 5A (1.07 mmEq/g), dada su baja relación Si/Al y la presencia de iones Ca²⁺ en su estructura.

Para estudiar la influencia de las variables de operación, como son el número de ciclos de adsorción/desorción, temperatura, presión y concentración de adsorbato, se realizaron diferentes experimentos de adsorción/desorción con una mezcla de n-C₁₀ al 2(%)_{peso} en i-C₈, en las condiciones y con el procedimiento seleccionados.

El tamiz se desactiva continuamente con el número de ciclos, apareciendo las curvas de rotura antes en el tiempo, y alcanzándose grados de desactivación del 77% en 20 ciclos. Las pendientes de las curvas disminuyen hasta alcanzar un mínimo hacia el ciclo 15, coincidiendo con las pérdidas más bruscas de capacidad de adsorción, hechos que confirman la hipótesis de la existencia de desactivación superficial y por bloqueo de poros. Si bien ambos mecanismos se dan simultáneamente, en los primeros ciclos predomina la desactivación superficial con disminuciones lineales continuas de capacidad y velocidad de adsorción; mientras que a elevado número de ciclos se hace más patente el bloqueo de poros, apareciendo mínimos y variaciones bruscas en la velocidad y capacidad de adsorción, respectivamente. El análisis posterior de los residuos carbonosos

depositados confirmó que el procedimiento seleccionado permite desactivar el tamiz 5A de forma análoga al proceso industrial aunque con mayor velocidad, dado que 10 ciclos en el laboratorio resultaron suficientes para alcanzar niveles de desactivación del orden de los industriales en el momento de la sustitución de los tamices. Además de las condiciones de la etapa de desorción, las diferencias principales que hacen del procedimiento seleccionado un test de desactivación rápida son que se alcanza siempre la saturación total del lecho durante la etapa de adsorción, y que la velocidad de paso utilizada es 70 veces superior a la industrial.

Un aumento de la temperatura del lecho de adsorción en el intervalo 100-250°C provoca la formación de una mayor cantidad de residuos carbonosos, que se depositan preferentemente en las ventanas o aperturas de la estructura cristalina a baja temperatura, predominando el bloqueo de poros. Por contra a 250°C se favorece la desactivación superficial, de forma que a la temperatura intermedia, 175°C, se observa una situación intermedia, detectándose los menores grados de desactivación por ciclo.

La presión, estudiada en el intervalo 11-31 Kg/cm², parece no afectar a la adsorción de n-decano (n-C₁₀) aunque sí a la desactivación del tamiz. A bajos números de ciclos en los que la cantidad y complejidad del residuo carbonoso depositado es pequeña, y predominan las reacciones de condensación de las n-parafinas retenidas, un aumento de presión determina un aumento del grado de desactivación. Por el contrario, cuando la cantidad de los residuos aumenta y predominan las reacciones de aromatización, es decir, a elevado número de ciclos, la presión influye desfavorablemente, con lo que se midieron menores grados de desactivación.

La cantidad de n-decano retenida en el interior de la zeolita es independiente de la concentración de éste en el intervalo de concentraciones estudiado (de 2 a 10(%)_{peso} de n-C₁₀ en i-C₈). Al ser la adsorción de n-parafina la primera etapa en la desactivación esta variable no afecta a la desactivación del tamiz molecular 5A.

Para estudiar la influencia de la naturaleza del alimento en la desactivación del tamiz y sobre la adsorción de n-parafinas, éste se simplificó respecto del de una unidad Molex® real, eligiéndose además de n-C₁₀ e i-C₈ como normal e iso-parafinas, respectivamente, 1-dodeceno como olefina lineal, etilbenceno como alquilaromático y ciclohexeno como nafteno tipo. Los distintos adsorbatos se alimentaron sólo y en mezcla con n-decano utilizando como portador i-C₈. Finalmente se utilizó una mezcla de todos los compuestos en proporciones relativas similares a las del queroseno que se alimenta a la unidad Molex® industrial.

La desactivación producida por los hidrocarburos accesibles a la estructura interna del tamiz (parafinas y olefinas lineales) es consecuencia de la alternancia de los mecanismos de desactivación comentados, predominando el superficial hasta grados de desactivación $\geq 54\%$, y el de bloqueo a medida que aumenta la cantidad de residuo depositado y el tamaño y complejidad de sus moléculas. Obviamente, debido a su mayor polaridad, las olefinas compiten con las parafinas por los centros ácidos del tamiz, y dan lugar a una mayor velocidad de desactivación del tamiz molecular, aumentando la cantidad de residuo depositado y su relación C/H.

Por su tamaño molecular los compuestos cíclicos (alquilaromáticos y naftenos) se adsorben en muy pequeña cantidad sobre la superficie externa del tamiz ($q=0.03$ g/g zeo.), produciendo un efecto pantalla sobre la n-parafina, que hace disminuir la capacidad de adsorción del tamiz para este compuesto. Sin embargo, el grado de desactivación alcanzado, mayor en el caso del nafteno al ser una olefina ciclada, es siempre pequeño.

Al alimentar la mezcla tipo Molex[®] se observa el efecto aditivo de los distintos tipos de hidrocarburos que la forman, produciéndose una mayor desactivación del tamiz en cada ciclo. Mediante las distintas técnicas de caracterización se comprobó como la alimentación tipo Molex conlleva la deposición de los residuos carbonosos más complejos y con mayor contenido en carbono, habiéndose detectado condensados poliaromáticos de tres o más anillos.

Por último se ha procedido a la simulación de la desactivación que sufre el tamiz durante los ciclos de adsorción/desorción en la separación de n-C₁₀ al 2(%)_{peso} en i-C₈, reproduciendo las curvas de rotura de la parafina (experimento E-9). Mediante el Modelo Lineal de Adsorción se determinaron los parámetros cinéticos y de equilibrio del proceso de transferencia de materia que tiene lugar (K_c , constante de equilibrio de adsorción; D_{ef} , coeficiente de difusión efectivo). A partir de estos parámetros y mediante un segundo modelo matemático (Modelo de Adsorción en Lecho Fijo), se han reproducido las curvas de rotura de n-C₁₀ en cada ciclo, con un error medio del 10.3%. Al aumentar el grado de desactivación del tamiz aumenta el error de reproducción, ya que la pérdida de superficie activa del adsorbente varía a lo largo de los ciclos de adsorción/desorción.

Capítulo 2

INTRODUCCION

2. INTRODUCCION

El uso de adsorbentes en la industria química está hoy en día muy difundido, aplicándose, fundamentalmente, en procesos de purificación y de separación, tanto en fase líquida como gaseosa (Dyer, 1978; Scott, 1980; Oscik, 1982; Rodrigues, 1989). En la tabla 2.1 se resumen los principales procesos comerciales que utilizan zeolitas como adsorbentes.

El proceso MOLEX® (Broughton, 1968; Ruthven, 1988) constituye en la actualidad la aplicación industrial más importante de la zeolita 5A. Este proceso aprovecha el carácter de tamiz molecular de la zeolita para separar, por adsorción selectiva, las parafinas lineales (C_{10} - C_{16}) de las isoparafinas, hidrocarburos aromáticos y naftenos que las acompañan en las fracciones de petróleo tipo queroseno (intervalos de puntos de ebullición entre 175 y 250°C). Las parafinas lineales así aisladas se utilizan en la obtención de dodecil-benceno, compuesto que una vez sulfonado se emplea como tensoactivo en la formulación de detergentes biodegradables.

En la figura 2.1 se representa un esquema de la situación de la unidad MOLEX en el proceso de fabricación de dodecil-benceno. La fracción de queroseno procedente de refinería se somete previamente a una etapa de hidrodesulfuración, con el fin de reducir al máximo su contenido en azufre y olefinas. A continuación, pasa a la unidad MOLEX, donde se separan las isoparafinas e hidrocarburos aromáticos de las parafinas lineales, mediante la adsorción selectiva de éstas en un lecho de tamiz molecular 5A. Tras las correspondientes etapas de desorción, los hidrocarburos lineales recuperados se someten a una etapa de deshidrogenación, previa a la unidad de alquilación final.

Como consecuencia de las drásticas condiciones de operación de la unidad MOLEX ($T=175^{\circ}\text{C}$ y $P=21\text{ Kg/cm}^2$), de la presencia de precursores de coque en la alimentación (alquilaromáticos, naftenos y olefinas lineales), y de la elevada acidez de la zeolita, el tamiz molecular 5A sufre un proceso de desactivación, perdiendo paulatinamente su capacidad y velocidad

de adsorción, haciéndose necesaria su sustitución al cabo de algunos años (de 4 a 5, normalmente).

TABLA 2.1
PRINCIPALES PROCESOS DE SEPARACION
USANDO ZEOLITAS COMO ADSORBENTE

TIPO DE SEPARACION	PROCESO COMERCIAL	ALIMENTO	ADSORBENTE	DESORCION
PARAFINAS LINEALES	ISOSIV	Des. ^a C ₁₀ -C ₁₆	5A	Vacío
	BP	Des. C ₁₀ -C ₁₆	5A	Vacío
	ISF	Queroseno	5A	Desp. ^b Nafta
	ENSORB	Queroseno	5A	Desp. NH ₃
	ELF-ISELF	Nafta Ligera	5A	PSA
	MOLEX	Queroseno	5A	SORBEX
AROMATICOS	PAREX	Aromá. C ₈	Sr-BaX	SORBEX
	EBEX	Aromá. C ₈	Sr-KX	Desp. Tolueno
OLEFINAS	OLEX	Destilado C ₄	-----	SORBEX
O ₂ /N ₂	Producción O ₂	Aire	5A/13X	PSA
	Producción N ₂	Aire	4A	PSA
MONO-SACARIDOS	SAREX	Productos de la hidrólisis del almidón	CaY	SORBEX

(a): Destilado

(b): Desplazamiento

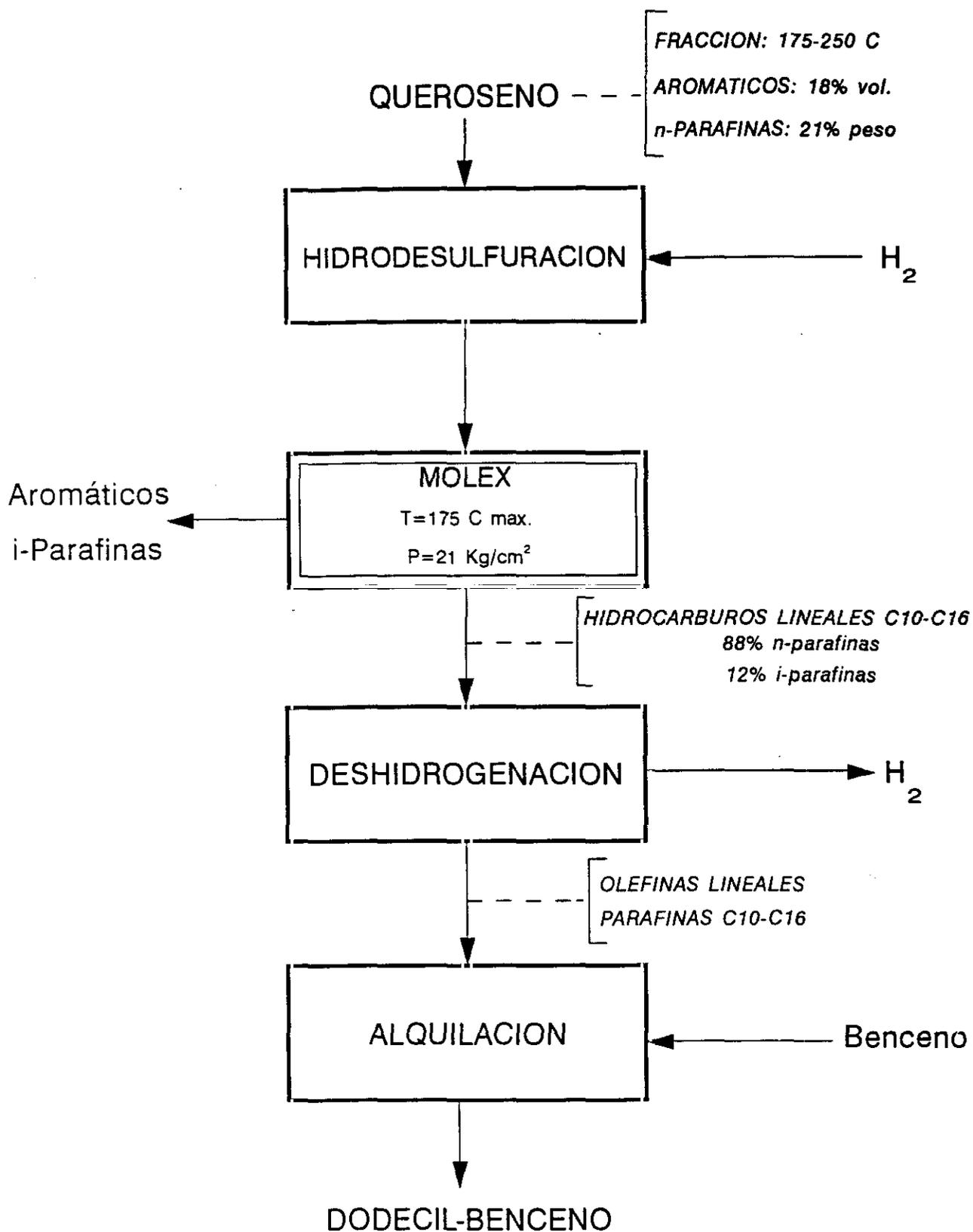


Figura 2.1 Situación del proceso Molex en la línea de fabricación de dodecilbenceno.

2.1. TAMIZ MOLECULAR 5A

2.1.1. ANTECEDENTES

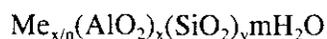
El término **tamiz molecular** fué propuesto por Mc Bain en 1932 (Mc Bain, 1932) para designar a materiales que, como las zeolitas naturales, tenían la capacidad de separar moléculas en función de sus tamaños.

Aunque el descubrimiento de las zeolitas naturales por el barón Cronstedt data de 1756, fué la obtención de las primeras zeolitas sistéticas, tipos 4A, 5A y 13X (Breck, 1956; Milton, 1959), el punto de partida de lo que es hoy la gran industria de los tamices moleculares.

El interés suscitado por los tamices moleculares (zeolitas, Silicatos puros, ALPOS, SAPO, etc...) radica en sus propiedades características, consecuencia de su estructura cristalina, de las que se derivan importantes aplicaciones industriales en los campos de la adsorción selectiva, intercambio iónico y catálisis (Chen, 1988; Ruthven, 1988).

2.1.2. ESTRUCTURA

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos de fórmula general:



donde x , y , m , y n son números correspondientes a la celdilla unidad y Me es un catión metálico de valencia n (Breck, 1968; Barrer, 1969).

Su estructura consiste en una red tridimensional de tetraedros SiO_4 , AlO_4^- , denominados unidad fundamental (figura 2.2), que enlazados por sus átomos de oxígeno originan estructuras poliédricas más o menos complejas. Así, se forman cavidades o canales de distinto tamaño, en las que se alojan cationes y moléculas de agua, que están conectadas entre sí por medio de aberturas o poros de dimensiones constantes. Cada átomo de aluminio que sustituye isomórficamente a uno de silicio proporciona una carga negativa, que se neutraliza con las cargas positivas que apartan cationes alcalinos o alcalino-térreos. Estos cationes son fácilmente intercambiables y su tamaño y propiedades afectan al diámetro de las aberturas o poros, modificando las características adsorbentes y catalíticas de las zeolitas (Suzuki, 1990).

Las diferentes formas de coordinación de los tetraedros así como la relación Si/Al originan

los diversos tipos de zeolitas.

La zeolita 5A se obtiene por intercambio de los iones Na^+ de la zeolita 4A, por iones Ca^{2+} , y pertenece al grupo tercero de la clasificación de Breck (1968). Su celdilla unidad, de fórmula $((\text{Ca}_3\text{Na})_2(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}27(\text{H}_2\text{O}))$, está constituida por unidades sodalita que generan en su interior una cavidad de 6.6 Å de diámetro conocida como cavidad β (figura 2.3). Estas unidades se entrelazan a través de sus caras cuadradas para dar lugar a una cavidad de 11.4 Å de diámetro, conocida con el nombre de cavidad α (figura 2.4).

Esta cavidad se comunica con otras seis cavidades α a través de aberturas formadas por ocho átomos de oxígeno de 4.9 Å de diámetro, y con ocho cavidades β , como las indicadas en la figura a través de aberturas de 2.2 Å de diámetro, que determinan la celdilla unidad.

2.1.3. APLICACIONES

Debido a su estructura, elevada porosidad y desarrollo superficial, la zeolita 5A se utiliza fundamentalmente como adsorbente selectivo. Así, deshidratada adsorbe selectivamente agua o en su ausencia, cualquier molécula que pueda penetrar en su estructura, excluyendo moléculas más voluminosas (Efecto Tamiz)(Broussad, 1960; Breck, 1974).

Asimismo, es importante destacar que a igualdad de tamaños efectivos de las moléculas, la adsorción selectiva de un componente de una mezcla fluida sobre una zeolita es, además, función de su polaridad y de las condiciones de presión y temperatura en que ésta se realice (Breck, 1964; Ruthven, 1984). Debido a la sustitución parcial de los iones Na^+ de síntesis por iones Ca^{2+} , se genera en la estructura cristalina de la zeolita 5A un gran número de posiciones de alta y baja densidad electrónica, las cuales dan lugar a la formación de muchos y fuertes centros ácidos. Consecuentemente, la zeolita 5A adsorbe con preferencia moléculas fácilmente polarizables o las insaturadas respecto de las que no lo son, tal y como se indica en la tabla 2.2 (Agudo, 1976; Ruthven, 1988).

La zeolita 5A se utiliza principalmente en procesos de secado y purificación de gases, así como en la separación de *n*-parafinas de distintas fracciones petrolíferas (tabla 2.1).

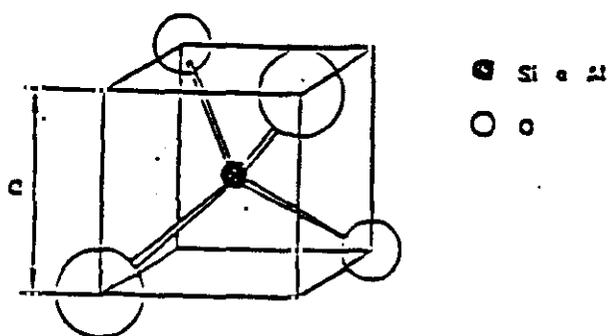


Figura 2.2 Unidad fundamental de la estructura de las zeolitas (SiO_4 , AlO_4).

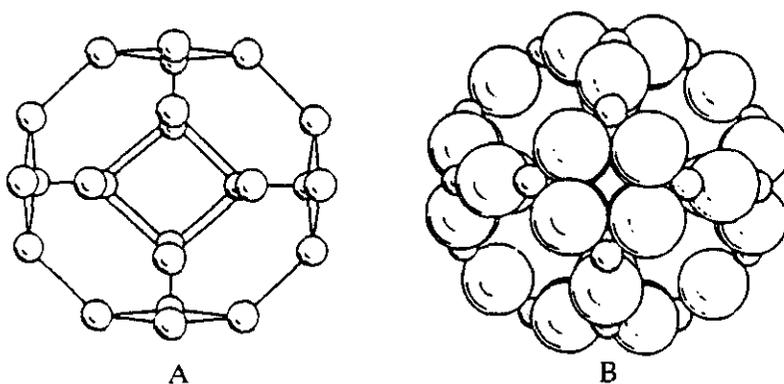


Figura 2.3 Unidad sodalita de la estructura de la zeolita 5A (cavidad β)
 A) Atomos de Si y Al
 B) Atomos de Oxígeno

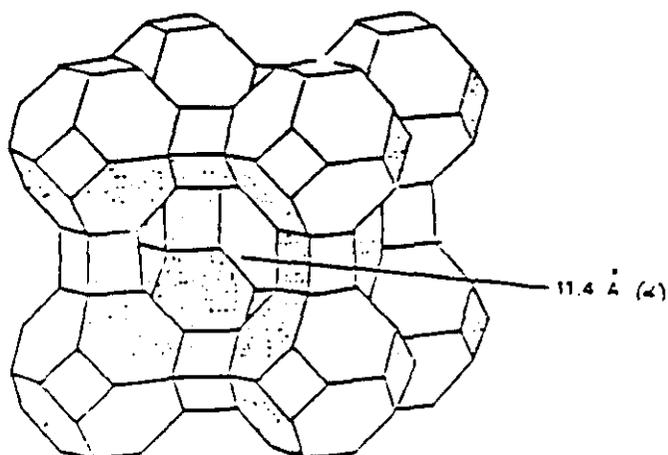


Figura 2.4 Celdilla unidad de la estructura de la zeolita 5A.

TABLA 2.2
EFFECTO TAMIZ DE LA ZEOLITA 5A

MOLECULA ADSORBIDA	MOLECULA NO ADSORBIDA
H ₂ O	iso-Parafinas
NH ₃	iso-Olefinas
He	Aromáticos
SH ₂	Naftenos
CO ₂	iso-Propilalcohol
C ₂ H ₆	Todos los iso-, sec- y terc- alcoholes
C ₃ H ₆	
C ₂ H ₅ OH	
C ₄ H ₆	
n-Parafinas	
n-Olefinas	
n-Alcoholes	

2.2. PROCESO MOLEX

Los procesos industriales de adsorción se llevan a cabo en dos etapas: etapa de adsorción y etapa de desorción. En la mayoría de las instalaciones, hasta ahora, las dos etapas estaban claramente diferenciadas. Así, el lecho se encontraba en un primer periodo en la etapa de adsorción, separando los componentes de la mezcla alimentada, y en un segundo periodo en la etapa de desorción, para recuperar la capacidad de adsorbente.

En los últimos años se están desarrollando procesos en los que la adsorción y la desorción se producen simultáneamente, o más propiamente de forma sucesiva pero en el mismo equipo y formando parte del mismo proceso continuo. Entre ellos se encuentra el proceso SORBEX, nombre con el que la empresa estadounidense U.O.P. ha designado a su proceso de adsorción en contracorriente con movimiento simulado del sólido (Broughton, 1968; Ruthven 1988, 1989), y que se ha desarrollado sucesivamente para un gran número de separaciones a escala industrial. Todos

los procesos SORBEX operativos en la actualidad (60 hasta 1990) trabajan en fase líquida, aunque su principio es aplicable también a sistemas en fase vapor. Así, en el caso de la separación de n-parafinas de iso-parafinas y aromáticos, contenidos en un queroseno, el proceso recibe el nombre de MOLEX. En él se utiliza como desorbente una parafina ligera, generalmente n-pentano.

El esquema de corrientes del proceso simula un flujo continuo en contracorriente entre dos fases, sólida y líquida, sin movimiento del sólido. Así se consigue la ventaja de operar en contracorriente, minimizando el inmovilizado de adsorbente requerido, y eliminando los problemas asociados con el flujo de sólidos. En la práctica es un proceso continuo, y las velocidades y composiciones de todas las corrientes que entran y salen del sistema son constantes. Por lo tanto, hasta el desarrollo de esta tecnología, la operación unitaria de adsorción como proceso de separación en fase líquida no tenía gran aceptación, debido principalmente a la ausencia de un diseño que permitiera la operación continua.

2.2.1. DESCRIPCION DE UN LECHO MOVIL DE ADSORCION

En la figura 2.5 se muestra un esquema de un sistema de separación mediante adsorción con un lecho móvil. El sólido desciende continuamente a través del lecho y se recircula por el exterior hacia la parte superior de la columna. Supóngase que el alimento contiene dos componentes, A y B, y que A se adsorbe con preferencia sobre B.

Como desorbente se utiliza el compuesto D, capaz de desplazar reversiblemente a los componentes A y B del sólido mientras él se adsorbe. Los productos extracto y refinado contienen los componentes A y B separados, cada uno de ellos mezclado con el desorbente D, del cual se recuperan por destilación.

Las posiciones de las corrientes externas dividen el lecho de adsorción en cuatro zonas, con funciones diferentes:

Zona I: zona de adsorción donde se elimina completamente el componente A de la corriente líquida que asciende y se produce una corriente de B+D. El sólido que entra en la zona I contiene solamente B y D como componentes adsorbidos y, mientras desciende, adsorbe A desde la fase líquida, con lo que se desplaza simultáneamente parte de D.

Zona II: zona de rectificación primaria en la que el componente B adsorbido se elimina

completamente del sólido. El sólido que entra en la zona II lleva adsorbidos tanto A como B, ya que se pone en contacto con el alimento fresco. El líquido que entra por la parte inferior de la zona lleva A y D. Mientras el sólido desciende, el componente B adsorbido es desplazado por la corriente líquida ascendente de A y D, siendo posible eliminarlo completamente, ya que A se adsorbe con más fuerza que B, a la vez que D no desplaza completamente a A.

Zona III: zona de desorción, donde se elimina completamente A del sólido. A la entrada de esta zona, el sólido lleva A y D adsorbidos y el líquido, que entra por la parte inferior, contiene solamente D. Mientras el sólido desciende, el componente D desplaza al A adsorbido, que se elimina del sistema.

Zona IV: zona de rectificación secundaria donde se desorbe parte del componente D del sólido que entra al ponerse en contacto con un líquido que contiene B y D. La cantidad del componente D desorbido pasa a la zona III.

En la figura 2.5 se muestra también un perfil típico de composición del líquido respecto de la posición del lecho.

2.2.2. DESCRIPCION DE UN LECHO MOVIL SIMULADO

En un lecho móvil simulado, el movimiento del sólido respecto de posiciones fijas de las corrientes de alimento y producto se sustituye por el movimiento de las posiciones de entrada de dichas corrientes respecto de las de un lecho fijo.

En la figura 2.6 se esquematiza una instalación que opera con movimiento del sólido simulado. La cámara de adsorción presenta una serie de líneas de acceso, cada una conectada a un distribuidor dentro del lecho y a una válvula rotatoria de distribución fuera del mismo. Las corrientes principales (alimento, extracto, refinado y desorbente) entran y salen del sistema por la cara izquierda de la válvula rotatoria. En la figura 2.6, todas las líneas del lecho son inactivas excepto las 3, 6, 9 y 12, conectadas a las corrientes principales. Cuando la válvula rotatoria avanza un paso, cada posición activa avanza un segmento del lecho (el desorbente pasa de alimentarse por la línea 3 a hacerlo por la 4, la extracción de refinado pasa de la línea 12 a la 1, etc.).

Así, el movimiento del sólido en el lecho se sustituye por el movimiento de la válvula rotatoria. Cuanto mayor sea el número de líneas de acceso al lecho mejor será la aproximación a

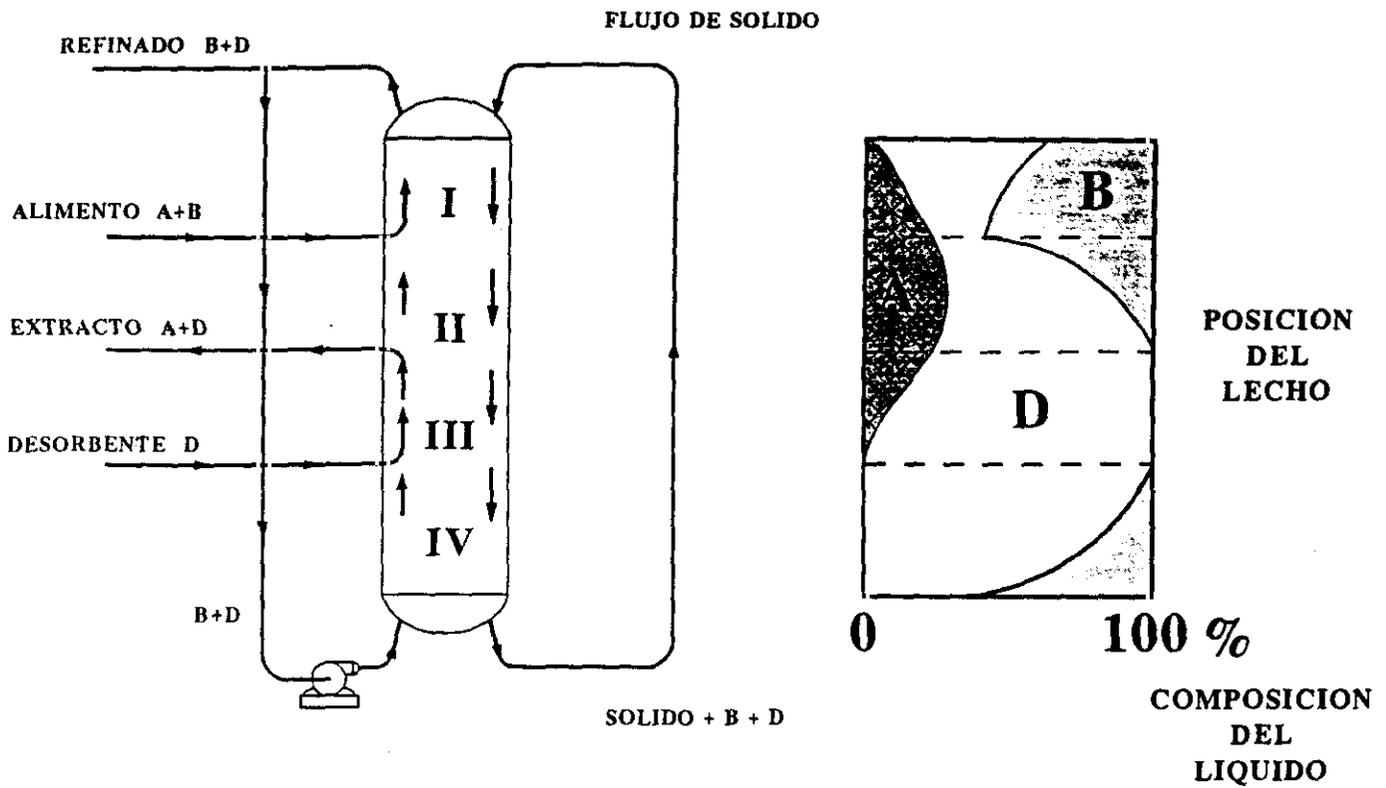


Figura 2.5 Separación mediante adsorción en lecho móvil.

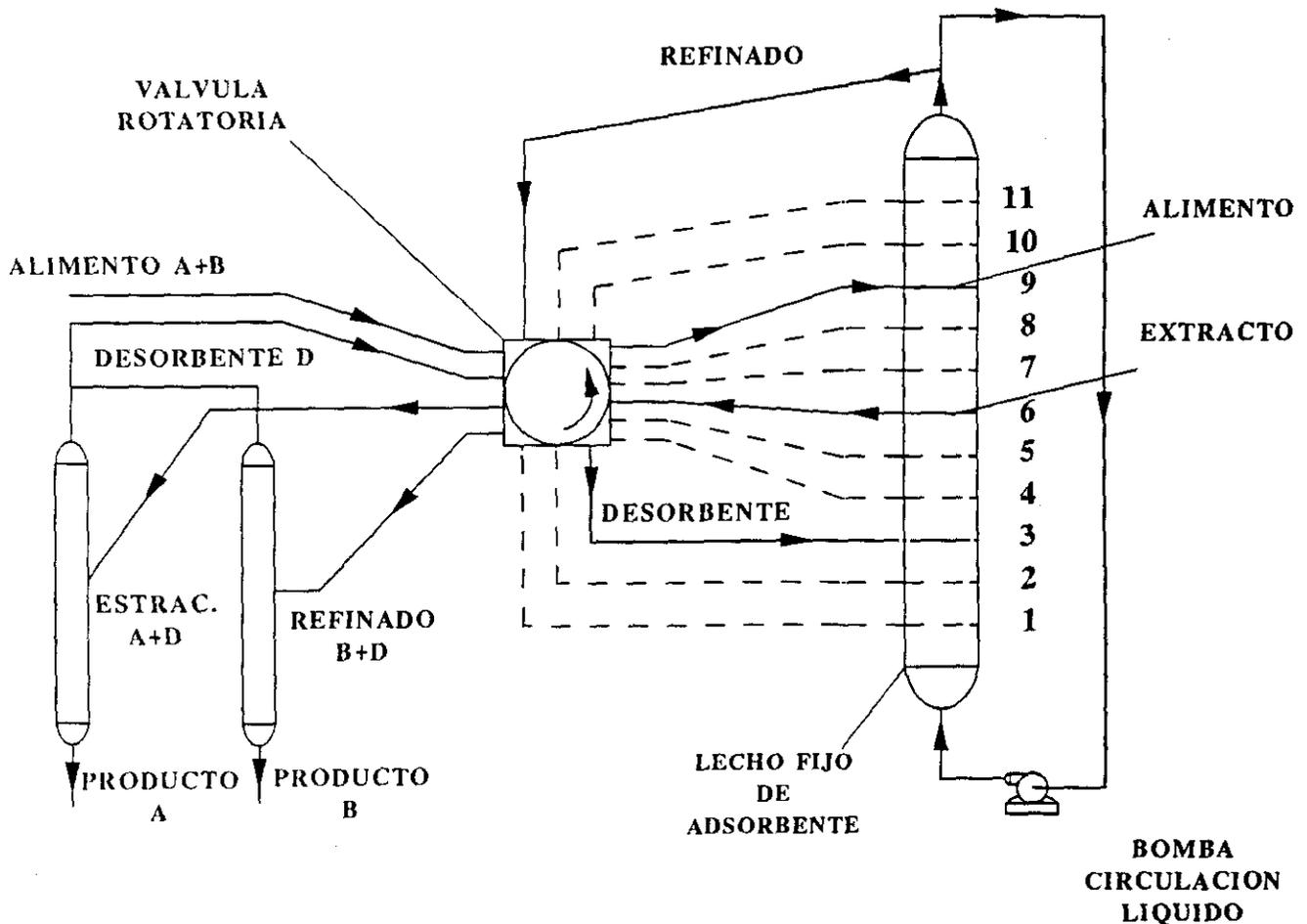


Figura 2.6 Separación mediante adsorción con lecho móvil simulado.

un lecho móvil que opere de forma continua en contracorriente. Los caudales de líquido de las distintas corrientes son mayores que los correspondientes a un lecho móvil verdadero, para compensar los volúmenes vacíos entre las cámaras.

La bomba de recirculación de líquidos se programa para cambiar el caudal cada vez que una corriente neta pasa de la línea 12 a la 1, ya que los caudales requeridos en las cuatro zonas funcionales son distintos.

En la actualidad este tipo de tecnología está siendo aplicada a un gran número de separaciones, aunque todavía a escala de planta piloto. Entre ellas, se pueden citar: la separación de p-cimeno o m-cimeno de una mezcla de isómeros, 1-buteno de todas las parafinas y olefinas C₄, p-diisopropilbenceno de una mezcla de isómeros, p-etilbenceno de otros aromáticos C₉, y ácido oleico de ácido linoleico.

El éxito comercial depende en gran medida del desarrollo de adsorbentes con elevada capacidad, alta selectividad y rápidas cinéticas de adsorción; siendo la selectividad el factor controlante de la velocidad de difusión a través de los poros en aquellos casos donde se opere bajo condiciones en las que controla el equilibrio de adsorción. Sin embargo, cuando se requieren selectividades muy elevadas, el número de adsorbentes disponibles a nivel industrial se reduce (Myers, 1983; Jarvelin, 1993; Eldridge, 1993).

2.3. DESACTIVACION DE ADSORBENTES Y CATALIZADORES

2.3.1. GENERALIDADES

A lo largo del presente siglo ha tenido lugar un gran desarrollo de los denominados procesos heterogéneos, en los que corrientes fluidas se ponen en contacto con sólidos con el fin de ser transformadas (**catálisis heterogénea**), o separados algunos de sus componentes (procesos alternativos de separación, como la **adsorción**). La repercusión ha sido tan enorme que constituyen la base de la Petroquímica actual (Satterfield, 1980).

Desafortunadamente, la mayor parte de los sólidos empleados como catalizadores y/o adsorbentes se desactivan, es decir, pierden su actividad inicial con el tiempo, variando su vida útil con la severidad de las condiciones de operación y con la naturaleza del alimento empleado (por

lo tanto, con el tipo de reacción o proceso de separación en que son utilizados). En consecuencia, la desactivación desempeña un papel importante en la velocidad global de reacción o separación, en la elección y diseño de los equipos industriales, y en la estrategia de operación que resulta más conveniente adoptar para mantener, a lo largo del tiempo, valores óptimos de conversión y selectividad, en el caso de catálisis heterogénea; o de capacidad y velocidad en el caso de adsorción (Levenspiel, 1981).

Dada su gran importancia industrial, el fenómeno de la desactivación ha sido objeto de numerosos estudios, de tal forma que se han alcanzado grandes progresos en su comprensión, así como de los fenómenos implicados en la misma (Hudges, 1984; Num, 1985; Batt y Petersen, 1988; Froment y Bischoff, 1990).

Genéricamente, los procesos de desactivación pueden dividirse en tres tipos: Sinterización, Envenenamiento y Ensuciamiento.

i) Sinterización

Es un proceso físico que origina una pérdida del área superficial del sólido teniendo lugar cuando se opera a temperaturas superiores a las que físicamente puede soportar. Para algunos sólidos particulares, existe una temperatura, la temperatura Tamman (estimada como 0.4-0.5 veces el punto de fusión en la escala absoluta de temperaturas) por debajo de la cual la sinterización apenas se produce, pero para valores superiores ocurre con rapidez, tanto más rápidamente cuanto mayor sea la temperatura. En los reactores químicos o lechos de adsorción éste aumento de temperatura, origen de la sinterización, puede producirse en zonas puntuales del sólido (por ejemplo, en los centros donde se producen reacciones exotérmicas) o en todo su volumen.

Los factores que más influyen sobre la velocidad de sinterización son la temperatura y el tipo de atmósfera en que tiene lugar el proceso. Experimentalmente se ha comprobado que aumenta con la temperatura y con el contenido en oxígeno del medio (Flynn y Wanke, 1975).

Según el tipo de sólido se pueden distinguir dos tipos de sinterización:

- 1) En sólidos de alta superficie específica donde la fase activa está fija y uniformemente distribuida, como son las zeolitas y catalizadores de sílice y/o alúmina. La utilización de elevadas temperaturas y atmósferas oxidantes puede afectar a su

estabilidad hidrotérmica, disminuyendo el área superficial debido a cambios en su estructura porosa. En consecuencia, disminuye su cristalinidad y actividad como catalizadores o adsorbentes (Siegel, 1987; Fichtner-Schmittler, 1992).

2) En catalizadores donde la parte activa es un metal distribuido homogéneamente sobre óxidos de elevada superficie específica. La sinterización se produce tanto por disminución de superficie específica del soporte como por pérdida de dispersión de las partículas metálicas, consecuencia de la migración de las mismas. Este fenómeno, conocido como coalescencia, provoca una caída brusca de la actividad catalítica y tiene lugar a temperaturas inferiores a las que se presenta el primer tipo (Hudges, 1984).

Un caso intermedio lo constituyen los catalizadores metal-zeolita, donde la fase metálica está dispersa en la superficie externa de los cristales de zeolita o bien forma agregados metálicos en el interior de las cavidades que constituyen la estructura porosa de éstas (Gallezot, 1984). En éste último caso, la estabilidad del metal depende de su presión de vapor (relacionada con su movilidad y posibilidad de migración), de la interacción metal-punto de anclaje en el soporte, así como de la estructura porosa y de la naturaleza de la atmósfera de operación (Bhatia, 1989). La sinterización se produce por migración atómica. Los átomos metálicos se difunden en la superficie externa o bien se aglomeran en la matriz de zeolita dando partículas de mayor tamaño que colapsan sus cavidades, provocando su desactivación. En la figura 2.7 se muestra el desarrollo de la sinterización desde los estados iniciales hasta el límite final.

La sinterización es un fenómeno complejo, y hasta el momento es muy difícil predecir la velocidad con que cambian las características estructurales del adsorbente o catalizador (porosidad y superficie específica) en función de las condiciones de operación, para un proceso determinado. La mayor parte de los trabajos publicados intentan clarificar los mecanismos de la sinterización de catalizadores, así como estudiar los cambios estructurales que se producen en la superficie de los mismos, determinantes en la disminución de su actividad como catalizadores y/o adsorbentes (Lec, 1983; Hughes, 1984; Sushmna, 1987; Ruckenstein, 1991; Blasco, 1991; Valdés, 1992; Hillman, 1992).

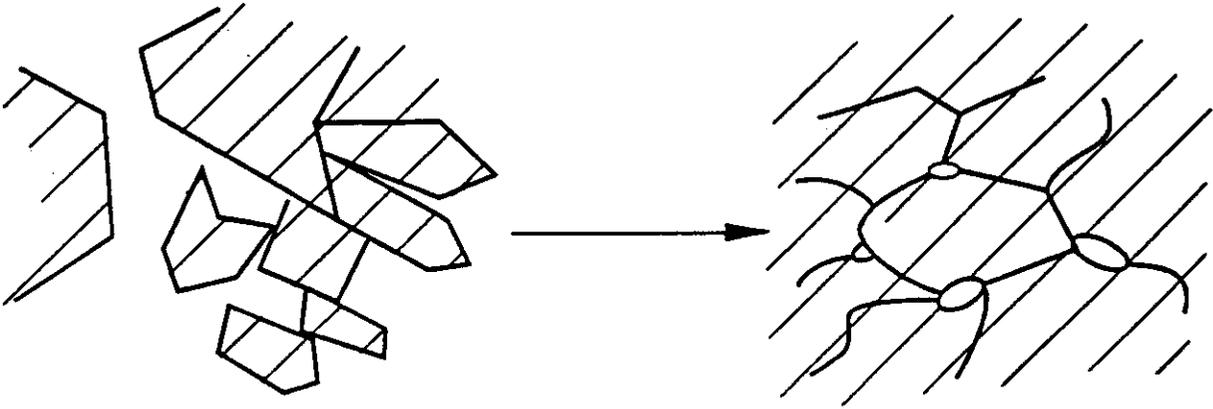
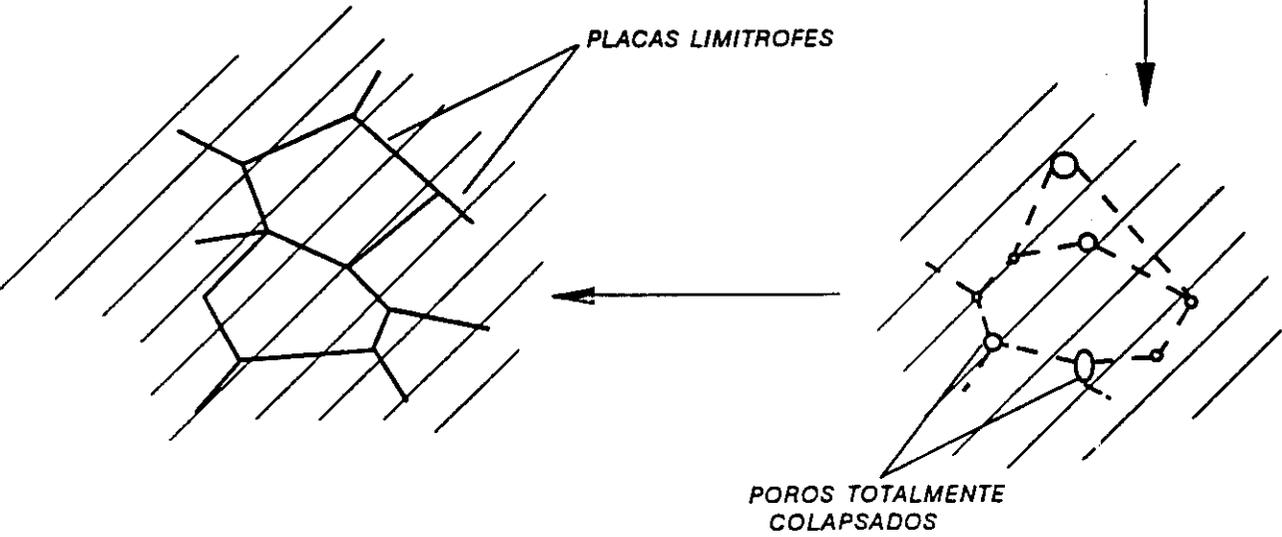
ESTADO INICIAL**ESTADOS INTERMEDIOS****TRATAMIENTO PROLONGADO***PLACAS LIMITROFES**POROS TOTALMENTE COLAPSADOS*

Figura 2.7 Desarrollo de la sinterización.

ii) Envenenamiento

Desactivación debida a la quimisorción en los centros activos del catalizador de impurezas o trazas de alguna sustancia, denominada **veneno**, que origina una pérdida, a menudo irreversible, de centros útiles para la reacción principal.

El envenenamiento se puede producir por la presencia de impurezas en el alimento (por ejemplo, compuestos de azufre en las fracciones petrolíferas) o bien por productos de reacción que retardan o imposibilitan la adsorción de los reactivos. La mayor parte de los procesos de envenenamiento son irreversibles, con lo que el catalizador o adsorbente debe ser descartado. Sin embargo, existen algunos casos de reversibilidad en los que el material puede ser reactivado, como es el caso de los catalizadores de níquel de hidrogenación, envenenados por vapor de agua o por oxígeno (Koh y Hughes, 1974).

Una forma de evitar el envenenamiento es la eliminación de las impurezas presentes en el alimento. Sin embargo, los grados de purificación deben ser tales (por ejemplo, menos de 0.5 ppm de compuestos de azufre para catalizadores de níquel) que los costes se dispararían, por lo que es preferible tolerar cierto grado de desactivación.

El envenenamiento no siempre es indeseable. En algunos casos, se puede emplear para favorecer la reacción deseada e inhibir las reacciones secundarias (como en los catalizadores multifuncionales), o bien para rebajar la acidez del catalizador y disminuir así la posibilidad de formación de coque, prolongando su vida útil (Bridger, 1970).

En el caso los catalizadores y/o adsorbentes basados en zeolitas se conocen un gran número de venenos (Bhatia, 1989), entre los cuales se pueden citar:

- 1) Bases nitrogenadas, que se combinan con los centros ácidos de la zeolita disminuyendo su acidez y, con ello, su actividad.

- 2) Metales quimiadsorbidos, los cuales pueden afectar de diferentes formas:
 - Constituyéndose en co-catalizadores, dando lugar a reacciones secundarias indeseables.
 - Destruyendo la estructura porosa de las zeolitas.
 - Neutralizando centros ácidos, reduciendo tanto su actividad como su resistencia térmica e hidrotérmica.

3) Compuestos sulfurosos, que pueden interaccionar con los catalizadores tipo metal-zeolita, quimiadsorbiéndose fuertemente en la superficie metálica. Una excepción la constituye el platino que presenta una gran resistencia a estos compuestos.

En la bibliografía se proponen diferentes mecanismos que tratan de explicar la desactivación por envenenamiento (Hegedus, 1974; Hegedus y McCabe, 1981; Collis, 1989; Wise, 1991).

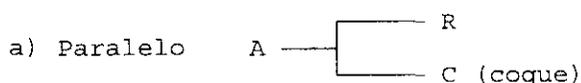
iii) Ensuciamiento

La desactivación que se produce por especies químicas que, o bien están presentes en la fase fluida, o bien se forman por reacciones en superficie, y que originan un depósito que cubre los centros activos o bloquea los poros del catalizador y/o adsorbente por vía física o química (Breckman, 1979; Shah, 1987; Kissinger, 1989; Beyne y Froment, 1990).

Industrialmente, la desactivación por ensuciamiento se produce por la deposición de dos tipos de sustancias: residuos carbonosos no desorbibles o coque, y sulfuros metálicos, que proceden de la reacción de los compuestos organometálicos presentes en el petróleo con moléculas que contienen azufre (Bilbao, 1985).

Aunque todos los tipos de desactivación han sido tratados en la literatura, el ensuciamiento por coque ha sido objeto de un especial interés, debido a que su formación es prácticamente inevitable en todas aquellas operaciones donde intervienen compuestos orgánicos, es decir, en todos los procesos pertenecientes a la Petroquímica. Precisamente, la investigación de la desactivación de catalizadores tiene su origen en la década de los años 40, coincidiendo con el desarrollo de la industria química del Petróleo (Voorhies, 1945).

Genéricamente, en la formación de coque se han considerado tres tipos de mecanismos. Si la temperatura es elevada se producen reacciones de pirólisis en la fase fluida que provoca la deposición de residuos carbonosos a partir de la transformación de impurezas presentes en la alimentación. Por contra, a temperaturas más bajas se debe a reacciones directas que suceden en la superficie del sólido a través de procesos catalíticos que responden básicamente a dos tipos de reacciones:



b) Serie A — R — C (coque)

En estos dos últimos casos no es posible evitar el ensuciamiento por purificación del alimento, aunque sí se puede prevenir eligiendo apropiadamente el reactor y las condiciones de operación, y en algunos casos, modificando el sólido (Bridger, 1970).

De los diferentes mecanismos se deduce que el coque siempre se produce a través de un precursor, al que se le atribuye una estructura carbonosa poco evolucionada y que puede originarse a partir de los reactivos y/o de los productos que participan en la reacción principal, siendo su formación un fenómeno que tiene lugar en la superficie del sólido.

El origen, estructura y evolución de los precursores de coque constituye, aún hoy en día, un problema que suscita grandes controversias. Así, en un principio, se consideró como responsables de la formación de coque a compuestos aromáticos presentes en la alimentación; más tarde, se sugirió que las olefinas eran las principales responsables, sobre todo cuando se trabaja a bajas conversiones. Finalmente, estudios posteriores, han confirmado que casi todo compuesto orgánico (parafinas, olefinas, aromáticos o hidrocarburos cíclicos saturados o insaturados) puede intervenir en el proceso de coquización, dependiendo su contribución del tipo de sólido utilizado (acidez y estructura porosa) y de las condiciones de operación del proceso (tiempo espacial, temperatura y presión). En general, la formación de coque transcurre a través de una adsorción inicial de hidrocarburos, seguida de la condensación y eliminación de hidrógeno (Appleby, 1962; Wojciechowski, 1974; Hughes, 1984; Ochoa, 1993).

2.3.2. DESACTIVACION POR ENSUCIAMIENTO DE ADSORBENTES Y CATALIZADORES TIPO ZEOLITA

La formación de coque durante la separación o reacción de compuestos orgánicos es el fenómeno de desactivación por ensuciamiento más importante en zeolitas. La deposición de residuos carbonosos no desorbibles sobre los centros activos de la zeolita o bloqueando su estructura porosa, provoca una pérdida de capacidad de adsorción y/o de actividad catalítica de la misma con el tiempo de operación. En numerosos trabajos se ha puesto de manifiesto que la desactivación originada no sólo depende de la naturaleza del alimento y de las condiciones de operación, sino también del tipo de zeolita utilizada, es decir, de su estructura porosa, selectividad de forma y acidez (fuerza y

densidad de los centros ácidos)(Langner, 1981; Corella et al., 1981, 1982 a y b, 1986; Magnoux et al., 1987; Froment et al., 1990; Bibby, 1992).

Según el tipo de estructura porosa se pueden considerar tres casos generales de desactivación por ensuciamiento:

- En zeolitas de tamaño medio de poro (aproximadamente 6 Å), y sin grandes cavidades interiores, como la ZSM-5, se ha observado una baja tasa de coquización, debido a que la formación de voluminosas especies de poliaromáticos, que se han propuesto como uno de los precursores de coque poliaromático o grafitico (Walsh, 1979; Dejaifre, 1981), se ve impedida por su estructura o selectividad de forma, y por su baja concentración de centros ácidos (Engelhardt, 1992; Sonnemas, 1993).
- En zeolitas de grandes poros, como la mordenita, se presenta una elevada velocidad de desactivación debido a que en su estructura se pueden formar los precursores poliaromáticos y a su elevada acidez (Bhatia, 1989).
- En zeolitas de poros pequeños como la tipo A o Erionita (en torno a los 4 Å) que, por su selectividad de forma, presentaría una baja tasa de coquización, la presencia de grandes cavidades en su interior compensan esta tendencia debido al denominado "efecto trampa". Este efecto se traduce en la formación de grandes moléculas en el interior de éstas cavidades que son incapaces de difundirse hacia el exterior de la partícula y que actúan como precursores de coque, aumentando la velocidad de desactivación de la zeolita (Guisnet, 1989; Magnoux, 1989).

En la figura 2.8 se presenta un esquema con las diferentes formas de desactivación según el tipo de estructura porosa. Adicionalmente, se indica la accesibilidad de dos moléculas tipo: Nitrógeno y n-Heptano, para estados de baja y alta coquización.

En general, la formación de coque grafitico (condensados poliaromáticos), a partir de n-parafinas, tiene lugar en todas las zeolitas siguiendo el mismo esquema de reacción: craqueo de n-parafinas, oligomerización de los productos olefínicos de craqueo, ciclación de los oligómeros, monoaromatización de éstos por transferencia de hidrógeno y, por último, alquilación, deshidrogenación y condensación de éstos monoaromáticos para dar poliaromáticos de alto peso molecular. Todas éstas reacciones transcurren vía la formación de iones carbonio, y por tanto, son catalizadas

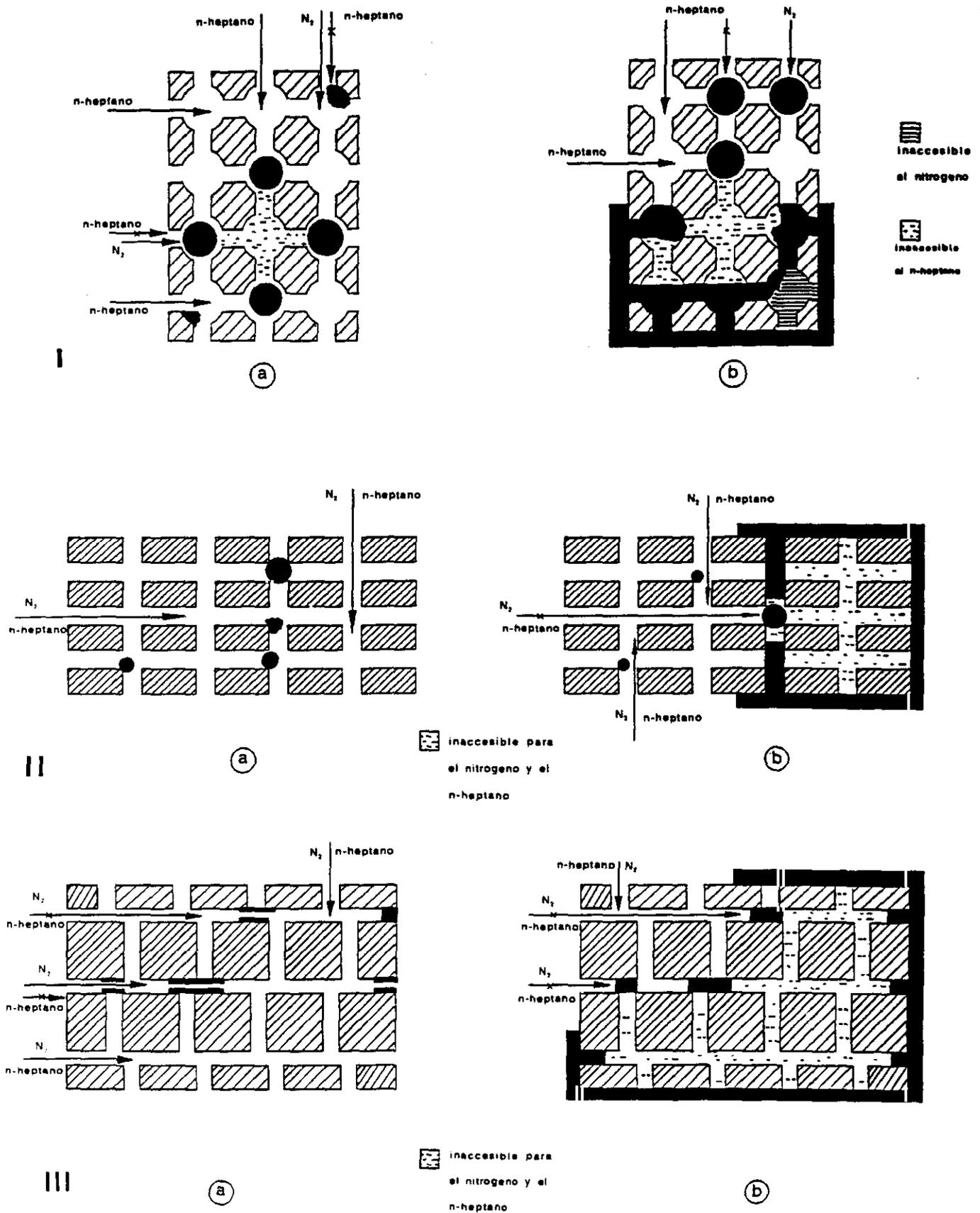


Figura 2.8 Representación esquemática de la distribución de coque en las zeolitas Erionita (I), Mordenita (II) y ZSM-5 (III) para (a) bajos y (b) altos contenidos en coque. Indicándose la accesibilidad de dos moléculas tipo: Nitrógeno y n-Heptano.

por los centros ácidos de las zeolitas. Obviamente, para que tenga lugar todo este entramado reaccionante hace falta que la estructura porosa del sólido permita la accesibilidad de moléculas relativamente voluminosas a los centros ácidos, de aquí la estrecha relación existente entre la naturaleza y distribución del coque depositado, y la distribución porosa de la zeolita (Bhatia, 1989). En la figura 2.9 se muestra el esquema de reacciones que conducen a la formación de coque grafitico a partir de la adsorción de n-parafinas, así como su relación con el tamaño de poro.

i) Mecanismos de desactivación por coque

Como ya se ha comentado, la desactivación por coque depende de su localización sobre la superficie de la zeolita, es decir, depende de si se sitúa en la superficie interna, en las cavidades o intersecciones de los canales, en la superficie externa, etc. Dependiendo de donde se produzca, la deposición de coque puede provocar dos efectos:

A) Limitación del acceso de las moléculas de reactante o de adsorbato a los centros activos de la estructura microporosa de la zeolita.

B) Bloqueo del acceso a los centros activos por moléculas situadas en el interior o en el exterior de la superficie de la zeolita. Este fenómeno supone la pérdida de una gran cantidad de centros activos para la catálisis y/o la adsorción.

El primer efecto se conoce con el nombre genérico de desactivación Superficial y el segundo como desactivación por Bloqueo o Embolismo (Samoilov, 1982). En la figura 2.10 se esquematizan ambos mecanismos de desactivación, pudiendo deducirse que en el caso de la desactivación por Bloqueo, la pérdida de actividad catalítica o de capacidad de adsorción es mayor para la misma cantidad de residuo carbonoso depositado.

Aunque ambos mecanismos puedan darse de forma simultánea sobre los distintos tipos de zeolitas, cuando el coque depositado alcanza niveles suficientemente altos se favorece la desactivación por Bloqueo, modificándose de forma importante la topología del sólido. Así, se crean en la estructura microporosa de la zeolita zonas inaccesibles al fluido, provocando una disminución, en ocasiones muy acusada, de la superficie activa, y una modificación irreversible de las propiedades de transporte en el interior del catalizador y/o adsorbente.

Es de destacar, igualmente, la relación existente entre la estructura porosa de la zeolita y

el modo en el que se produce su desactivación. Así, en las zeolitas con sistemas de canales unidireccionales no interconectados, la desactivación transcurre por bloqueo desde el exterior, desactivando todos los centros ácidos de dichos canales (figura 2.11a). Si la zeolita posee un sistema de canales interconectados sin cavidades, inicialmente se produce una desactivación superficial; a continuación, cuando el contenido en coque crece, el bloqueo de la superficie interna e incluso de la externa de los cristales puede llegar a impedir el acceso a los centros activos en los que previamente no había moléculas de coque depositadas, tal y como se representa en la figura 2.11b. Ocurre lo mismo cuando el sistema poroso de la zeolita está constituido por grandes cavidades interconectadas con aberturas de un tamaño superior al de reactantes y productos (figura 2.11c).

Si el sistema poroso presenta grandes cavidades con tamaño de poro pequeño, los precursores de coque se ven atrapados en el interior de aquellos, limitando el acceso a los centros de esa cavidad y de las más internas (Efecto Trampa). Dichas moléculas reaccionarán entre sí dando lugar a residuos carbonosos cada vez más pesados. Como en el primer caso, la desactivación tiene lugar muy rápidamente (figura 2.11d).

Finalmente, cuando en el alimento se encuentran presentes moléculas cuyo tamaño supera el tamaño de las aperturas de los poros, tales como compuestos aromáticos, naftenos, etc., se adsorben en los centros ácidos superficiales o quedan retenidas en la meso o macroporosidad de la matriz del aglomerante. Esta situación trae consigo el bloqueo de la entrada de los poros, dificultando o impidiendo el acceso a los centros activos de los poros afectados. A éste fenómeno desactivante se le denomina en la literatura como Efecto Pantalla (Jasra, 1987).

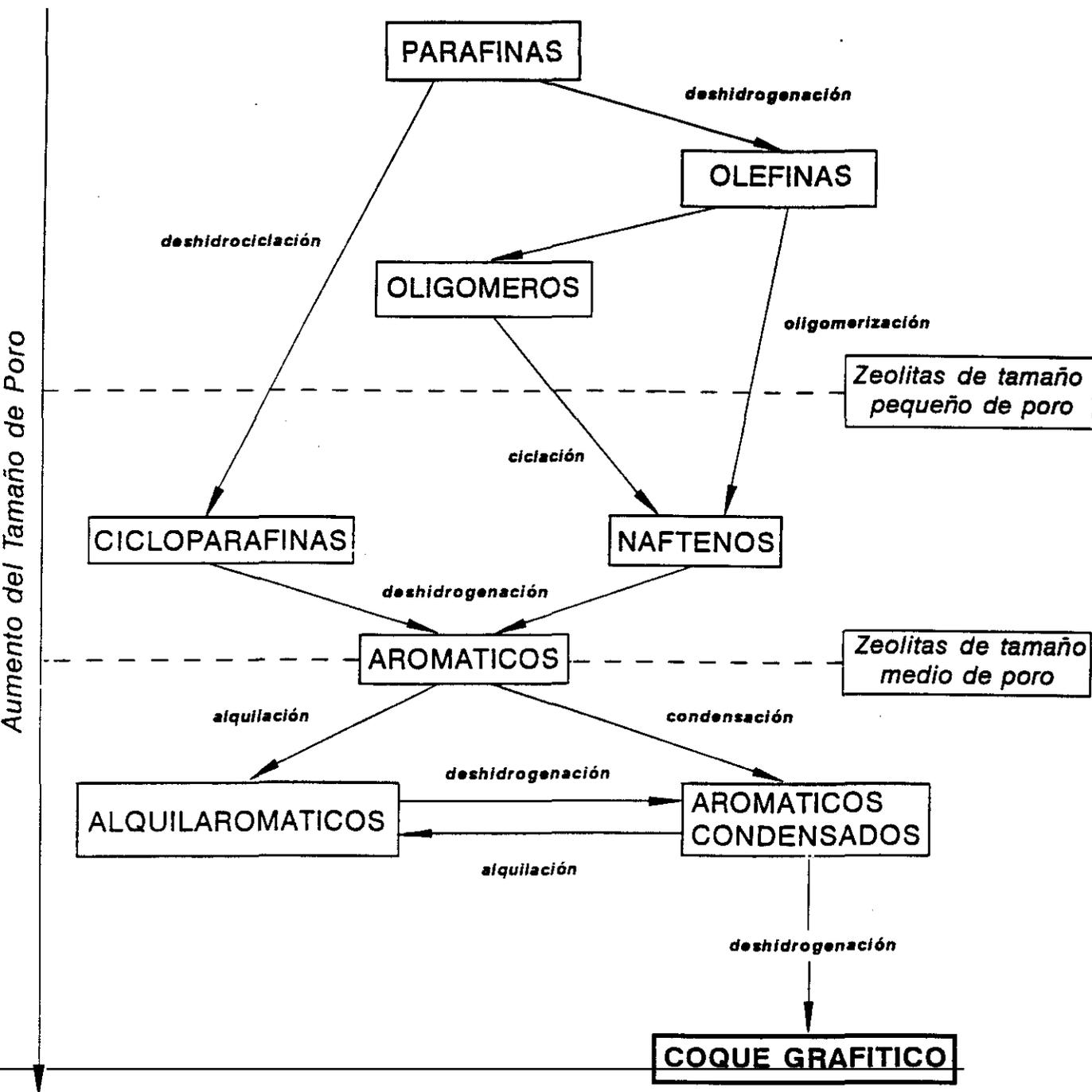


Figura 2.9 Esquema de la formación de coque grafitico sobre distintos tipos de zeolita.

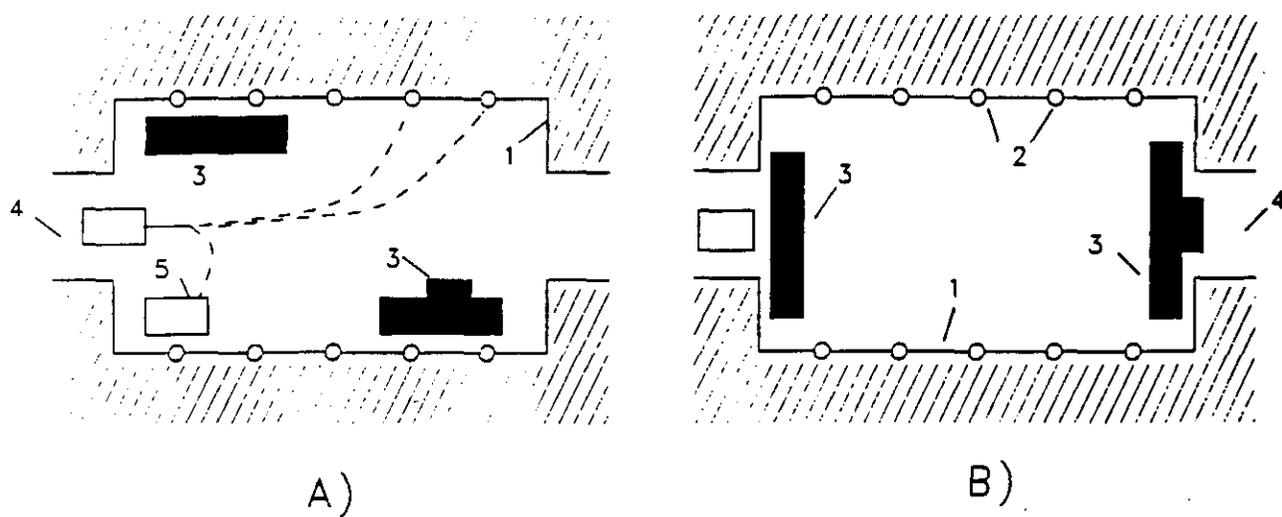


Figura 2.10 Mecanismos de desactivación
 A- "Desactivación superficial"
 B- "Desactivación por bloqueo o embolismo"
 1- Superficie adsorbente
 2- Centros Activos
 3- Residuos carbonosos no desorbibles
 4- Microporo
 5- Molécula de Adsorbato

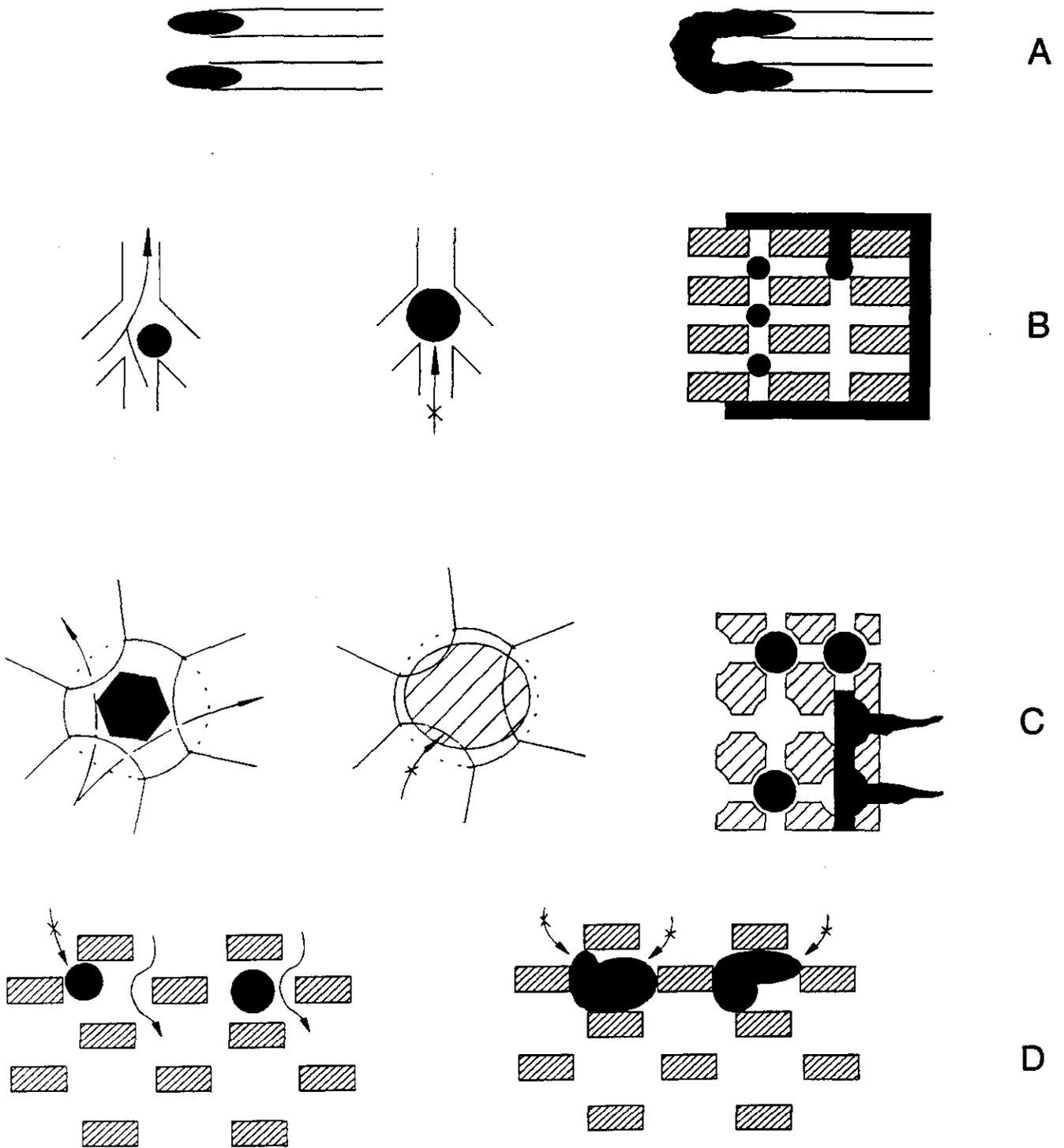


Figura 2.11 Relación entre la estructura porosa y el modo de desactivación:
 A) Zeolitas de canales unidireccionales no interconectados
 B) Zeolitas de canales interconectados sin cavidades
 C) Zeolitas de grandes cavidades interconectadas de gran tamaño de poro
 D) Zeolitas de grandes cavidades con tamaño pequeño de poro

ii) Caracterización del coque responsable de la desactivación

La caracterización de los residuos carbonosos, responsables de la desactivación por ensuciamiento de catalizadores o adsorbentes zeolíticos, constituye un problema analítico de cierta magnitud, como consecuencia de que en las zeolitas pueden coexistir residuos carbonosos depositados tanto en la superficie externa como interna, con composiciones totalmente distintas. Además, como es sabido, su contribución a la desactivación global es función del tipo de zeolita (estructura porosa y acidez), y de las condiciones de operación (temperatura y tiempo de tratamiento). Obviamente, la caracterización también dependerá del conjunto de técnicas instrumentales que estén a nuestro alcance.

En general, las técnicas aplicables se pueden dividir en dos grupos en función del tratamiento del sólido:

A) Técnicas de caracterización sin tratamiento previo, todas ellas aplicadas directamente sobre la zeolita desactivada. Básicamente, se pueden englobar en tres grupos:

- Técnicas termoanalíticas, como la combustión total a elevada temperatura para determinar la relación H/C a partir de los gases, o la termogravimetría, que proporciona información acerca de la distribución y naturaleza de los depósitos (ver apéndice apartado 9.1).

- Técnicas espectroscópicas, que permiten conocer la naturaleza o identidad química de los distintos componentes del coque. Entre ellas han sido utilizadas en la bibliografía la espectroscopía de infrarojo (IR), ultra-violeta visible (UV-VIS), la resonancia magnética nuclear de C^{13} y de hidrógeno (RMN), la resonancia paramagnética de electrón (RPE), etc... (Derouane, 1982; Weitkamp, 1987; Karge, 1988; Karge et al., 1988; Lange, 1988).

- Técnicas microscópicas, como la microscopía electrónica de barrido (SEM), útil para la investigación de la topología de la superficie y los cambios producidos por la sinterización, y deposición de residuos carbonosos superficiales.

B) Técnicas de caracterización con tratamiento previo del sólido. Consisten en el tratamiento de las zeolitas coquizadas con ácido fluorhídrico al 40 %, a presión y temperatura ambiente. En

estas condiciones, el ataque ácido no causa ninguna transformación en la naturaleza del coque, pero sí disuelve la zeolita, liberando los residuos carbonosos depositados tanto en la superficie externa como en la interna de ésta. La posterior adición de un disolvente orgánico (dicloro-metano o tetracloruro de carbono) permite separar por extracción dos tipos de coque, soluble e insoluble. La fracción soluble puede ser analizada por métodos clásicos, como la cromatografía de gases o líquidos (GC, HPLC), resonancia paramagnética nuclear de hidrógeno (RMN-H), espectroscopía de infrarojos (IR), o de masas (MS), pudiendo determinar la distribución de compuestos que constituyen el coque y no sólo su naturaleza. Por contra, la fracción insoluble o coque grafitico, formado por condensados poliaromáticos con un número superior a 3 anillos, sólo puede ser caracterizado por las técnicas comentadas en el apartado anterior; pudiendo medir su relación H/C, o utilizar la microscopía electrónica de transmisión (TEM) y la espectroscopía de electrones de baja energía (EELS) para obtener alguna información sobre su naturaleza y posible localización en la estructura de la zeolita (McLaughlin, 1985; Magnoux, 1987; Gallezot, 1988; Guisnet, 1989).

En la figura 2.12 se presenta de forma esquemática las distintas posibilidades existentes en la caracterización de zeolitas desactivadas por ensuciamiento con coque.

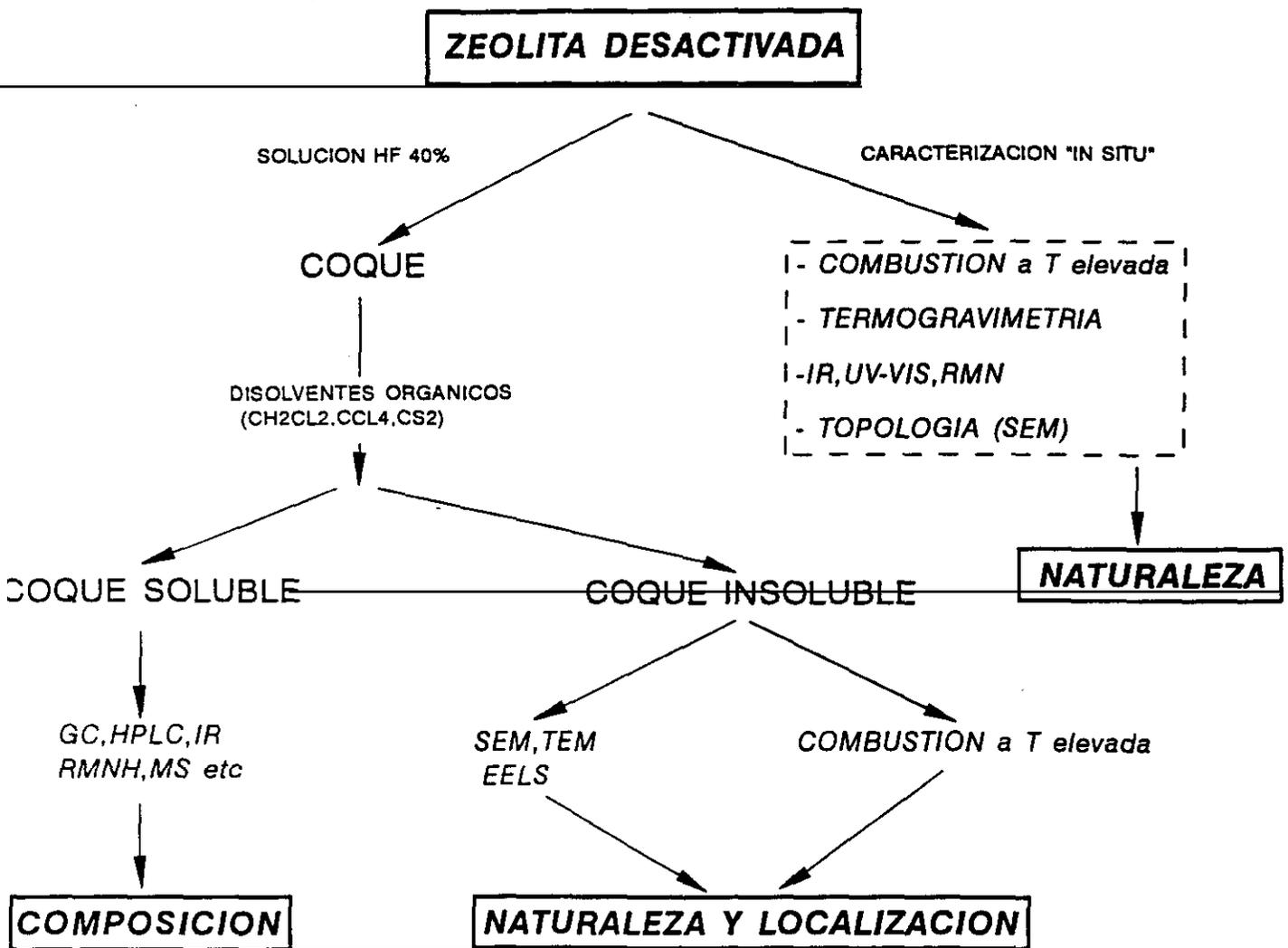


Figura 2.12 Esquema general de las técnicas instrumentales utilizables para la caracterización de residuos carbonosos no desorbibles o coque.

2.4. ADSORCIÓN EN LECHO FIJO

2.4.1. GENERALIDADES

La adsorción es un fenómeno de retención superficial que se produce como resultado de las fuerzas de interacción entre las moléculas de un fluido (adsorbato) y las correspondientes a la superficie de un sólido (adsorbente). Así, si un cierto número de moléculas de fluido incide continuamente sobre una superficie, permaneciendo sobre ella algún tiempo antes de retornar al fluido, su concentración sobre dicha superficie será mayor que la correspondiente al seno del mismo. Este aumento de la concentración de adsorbato en la superficie es precisamente el fenómeno que sirve de base para la aplicación de la adsorción como método de separación. Por ello, la definición que propone la International of Pure and Applied Chemistry es la siguiente: "Es el enriquecimiento, en uno o más componentes, de una superficie interfacial" (Sing, 1985).

Según el tipo de interacción entre el adsorbato y el adsorbente pueden distinguirse dos tipos de adsorción:

- Física, cuando al actuar las fuerzas de interacción se mantienen la individualidad de las moléculas del fluido y del sólido (fuerzas de Van der Waals) de forma que el fenómeno es reversible, por elevación de la temperatura. Estas fuerzas de interacción son más débiles y menos específicas que las de los enlaces químicos, siendo el calor asociado muy bajo. Por todo ello, la adsorción física puede considerarse análoga a una condensación de moléculas gaseosas o a la cristalización partiendo de un líquido. Su acción selectiva es más pronunciada en una capa molecular adyacente a la superficie sólida; pero en ocasiones la selectividad persiste a espesores de 3 o 4 capas de moléculas (Perry, 1985).

- Química, cuando al producirse la adsorción, las moléculas del fluido intercambian o comparten electrones con las del sólido. En éste caso el calor de adsorción es mucho más elevado y por lo tanto la desorción, de producirse, requiere temperaturas muy altas, provocando, en algún caso, la alteración química del adsorbato (Alvarez, 1989).

En general, en las operaciones industriales de separación la adsorción es física, siendo solamente interesante el fenómeno de la adsorción química en catálisis.

Las principales aplicaciones industriales de la adsorción revelan la gran versatilidad del método y sugieren también los campos en que es muy probable que se desarrollen nuevas aplicaciones. Para el tratamiento en fase líquida se observa un predominio de las siguientes clases de procesos:

- Decoloración, desecado o desgomado de fracciones petrolíferas.
- Eliminación de olor, sabor y color de los abastecimientos municipales de agua.
- Decoloración de aceites vegetales y animales.
- Decoloración de jarabes crudos de azúcares.
- "Clarificación" de preparaciones farmacéuticas.
- Recuperación de vitaminas y otros productos de mezclas de fermentación.
- Purificación de efluentes de procesos para controlar la contaminación del agua.
- Separación de componentes de una mezcla por adsorción selectiva.

Las características de un adsorbente sólido para tratar corrientes de líquidos o gases dependen de tres factores principales:

1. La capacidad final del adsorbente hacia el adsorbato, que puede utilizarse completamente o no en las condiciones del proceso real.
2. El equilibrio de fase, que influye en la forma con que se alcanza dicha capacidad y, en muchos casos, controla la capacidad real del adsorbente.
3. El comportamiento del adsorbente en cuanto a la velocidad de adsorción, así como el mecanismo y las resistencias que la regulan.

El proceso de adsorción transcurre a través de varias etapas de difusión en serie. El funcionamiento del equipo depende tanto del comportamiento local de la partícula como del tamaño, la disposición del lecho y la fluidodinámica del sistema. El fenómeno suele transcurrir de forma casi instantánea con excasa variación entálpica, por tanto, la velocidad del proceso dependerá de la velocidad correspondiente a la transferencia de las moléculas de adsorbato desde el seno de la fase fluida hasta los centros activos superficiales del adsorbente, lo cual implica:

- Transferencia de las moléculas de adsorbato desde el seno del fluido a la superficie externa de la partícula adsorbente.

- Difusión de las moléculas de adsorbato por el interior de los poros del adsorbente, desde sus ventanas hasta los centros activos.

Industrialmente, las operaciones de adsorción se llevan a cabo en lecho fijo, de forma que la disolución a tratar pasa a través de un lecho estacionario de adsorbente, parte del cual se va saturando con el tiempo debido al progreso de la adsorción.

En la figura 2.13 se presenta un gráfico que describe el funcionamiento de un lecho fijo en el que la especie que se adsorbe se separa continuamente del fluido portador y se acumula en la fase sólida.

Así, durante la fase inicial de operación, el soluto se adsorbe principalmente sobre las capas superiores del adsorbente fresco, de forma que la zona de adsorción se encuentra cerca de la entrada de la columna. Conforme la mezcla atraviesa el lecho, y las primeras capas se saturan en soluto, la zona de adsorción se desplaza en sentido descendente como una onda, con una velocidad que, por lo general, es mucho menor que la velocidad lineal del fluido a través del lecho. Inicialmente, la concentración del efluente C_1 es prácticamente cero, hasta que la zona de adsorción llega a la base del lecho, momento en que la concentración de adsorbato en el afluente aumenta repentinamente de valor. Cuando esto sucede, se dice que el sistema ha llegado al punto de saturación del lecho, C_3 ; y la columna está próxima al equilibrio con la disolución de la alimentación. Más allá de este punto, la adsorción de soluto es pequeña aumentando su concentración en el efluente con gran rapidez, conforme la zona de adsorción atraviesa la base del lecho (C_4), hasta que llega a su valor inicial C_0 .

El cambio de concentración del efluente, en función del tiempo, se conoce como curva de rotura o historial de concentración, este término incluye también aquellos casos en los que la concentración del efluente disminuye, como sucede en la desorción. Las curvas de rotura, que tienen una forma en "S" característica, constituyen una de las formas más importantes de caracterizar el comportamiento de un lecho fijo de adsorción. Su grado de inclinación es función de la velocidad con que transcurre el proceso y su disposición temporal del punto de saturación. Así, mediante una curva de rotura se puede caracterizar la cinética y obtener un punto del equilibrio de adsorción del sistema estudiado.

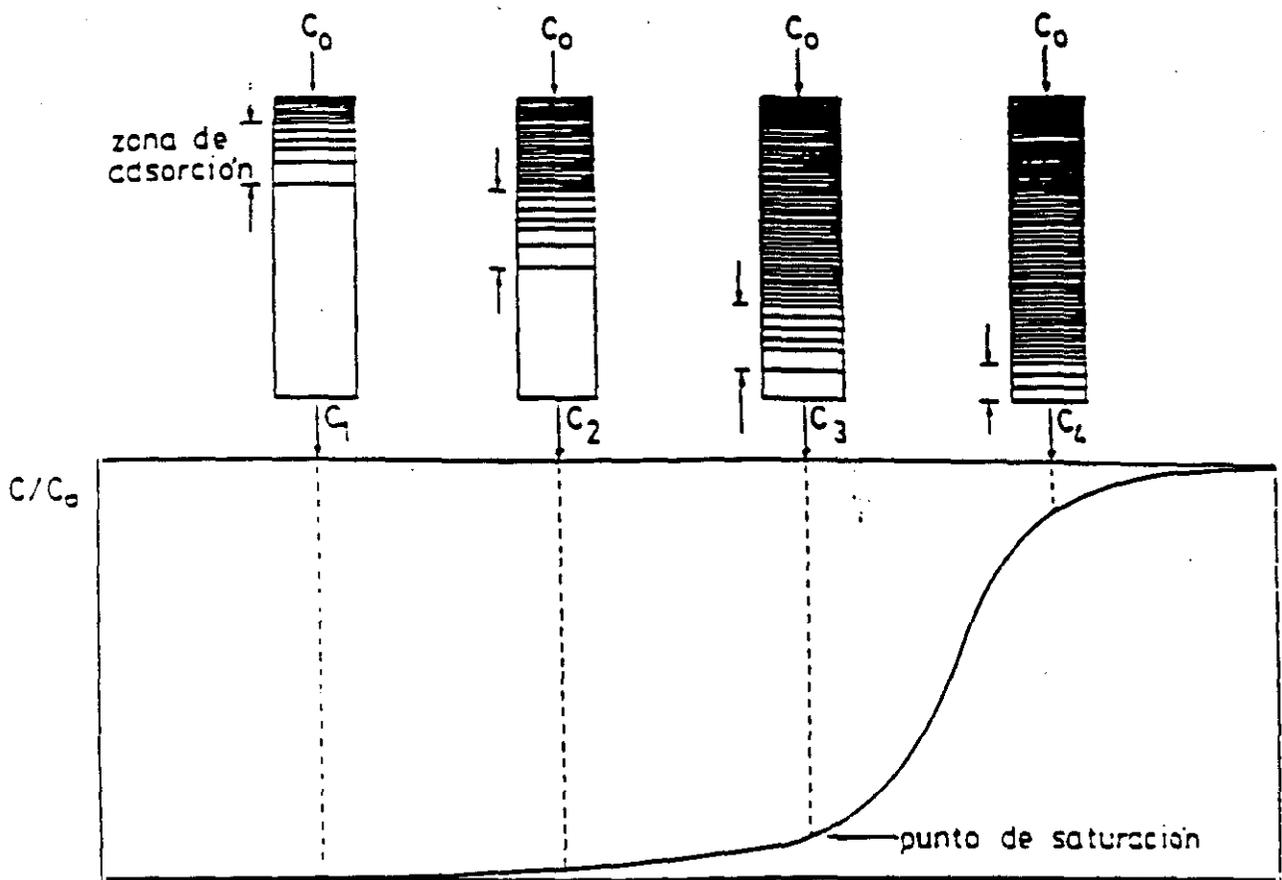


Figura 2.13 Curva de rotura de un lecho fijo de adsorción.

Por todo ello, las variables más importantes que afectan a la forma y amplitud de las curvas de rotura para una misma geometría de lecho, son: la forma, tamaño y temperatura de las partículas de sólido; el caudal de fluido y su concentración en adsorbato; el coeficiente de transferencia de adsorbato en el exterior de las partículas de sólido; el coeficiente de difusión del adsorbato, y, la forma y características de la isoterma de equilibrio.

En la adsorción de sustancias gaseosas, debido a la reducida capacidad calorífica de los gases, el calor de adsorción, provoca la elevación de la temperatura del adsorbente originándose un perfil o frente de temperaturas en el lecho que se propaga a su través al mismo tiempo que la zona de adsorción. Transcurrido el tiempo de rotura, dicho frente alcanza el extremo del lecho, percibiéndose la elevación de temperatura del mismo. En la adsorción de sustancias líquidas, dada la mayor capacidad calorífica de éstas, la elevación de temperatura del sólido suele ser reducida, pudiéndose considerar casi siempre la operación isoterma. Esta última circunstancia puede darse también en el caso de los gases para pequeñas concentraciones de adsorbato o eliminando el calor de adsorción refrigerando mediante el oportuno sistema tubular inmerso en el seno del lecho adsorbente, útil también para la posible calefacción del mismo durante los ciclos de desorción (Costa et al., pendiente de publicación).

El diseño de instalaciones de adsorción en lecho fijo pasa por el desarrollo de modelos matemáticos que permitan conocer o simular el comportamiento del sistema ante un cambio en las variables de operación, optimando las mismas y permitiendo el paso de la escala de planta piloto a la escala industrial. Los modelos matemáticos que se plantean para la adsorción en sólidos porosos se caracterizan por el número de resistencias a la transferencia de materia consideradas y por el tipo de isoterma de adsorción que rige el proceso. En los casos en que se considera una o dos resistencias es fácil obtener una solución analítica del modelo, pero los resultados sólo se aproximarán a la realidad en condiciones experimentales muy concretas.

En general, se pueden obtener excelentes resultados con modelos que tengan en cuenta flujo no ideal (dispersión axial), transferencia de materia fluido-sólido, difusión en macroporos y difusión en microporos. En éste caso la solución analítica no es sencilla, pero se ha utilizado satisfactoriamente métodos numéricos de resolución de diferencias finitas o de colocación ortogonal. En cualquier caso, la solución del modelo consiste en la obtención de las curvas de rotura en función de la concentración de la especie adsorbible a la entrada, de los parámetros de velocidad y equilibrio del proceso y de las características físicas de la instalación (Seidel, 1986; Reschke, 1986; Cooney, 1990).

2.4.2. DETERMINACION DE LOS PARAMETROS DE EQUILIBRIO Y CINETICOS

La determinación experimental de éstos parámetros es relativamente sencilla en aquellos sistemas donde las condiciones de operación permiten obtener las isothermas y las cinéticas de adsorción en tanque agitado, a presión atmosférica y con temperaturas no superiores a 100°C. El posterior ajuste de las isothermas a los diferentes tipos (Langmuir, Freundlich, Prausnitz, etc.), y la resolución de modelos cinéticos de adsorción en tanque por métodos numéricos, dan como resultado ecuaciones que reproducen el equilibrio y que correlacionan los coeficientes de difusión efectivos con la concentración de adsorbato en la fase sólida, necesarias para la reproducción/pre-dicción del comportamiento en lecho fijo (Liapis, 1977; Cornel, 1986; Calleja, 1993; Chatzopoulos, 1993).

Sin embargo, en sistemas donde las condiciones de operación son más severas, como el aquí estudiado (Proceso Molex, con adsorción selectiva de n-parafinas sobre tamices 5A a 21 Kg/cm² y 175°C), la determinación experimental de dichos parámetros es muy compleja y costosa, puesto que implica el diseño y puesta a punto de instalaciones apropiadas para trabajar en condiciones semejantes a las empleadas en planta.

Así, sería de gran interés la adaptación de un modelo teórico que permitiera calcular una constante de equilibrio lineal de adsorción (K) y un coeficiente de difusión efectivo (D_{ef}) a partir de las curvas de rotura experimentales obtenidas en una columna en lecho fijo.

i) Modelo Lineal de Adsorción

Un método rápido y sencillo para determinar los parámetros de equilibrio y cinéticos es el cromatográfico de impulso-respuesta (Alvarez, 1984; Ruthven, 1988; Suzuki, 1990; Van Bekkum, 1990) donde se somete una columna cromatográfica rellena con el adsorbente a caracterizar a una perturbación de la concentración de adsorbato a la entrada, en forma de pulso o escalón, y se registra la variación de concentración del mismo compuesto a la salida, en forma de pico o curva de concentración. La información que se busca se obtiene entonces a partir de los momentos de dichos picos o curvas.

En la interpretación de los datos experimentales se asume que la isoterma de equilibrio es lineal lo cual puede admitirse siempre que se trabaje a concentraciones suficientemente bajas de adsorbato en la alimentación.

Los datos cinéticos y de equilibrio se determinan comparando las curvas de concentración experimentales con un modelo teórico a través del primero y segundo momentos de las mismas. El primer momento es:

$$\mu \equiv \bar{t} \equiv \frac{\int_0^{\infty} c t dt}{\int_0^{\infty} c dt} \quad [2.1]$$

siendo c la concentración de adsorbato a la salida de la columna, función del tiempo. El primer momento tiene sentido de tiempo medio de la curva.

El segundo momento, o varianza, es una medida de la dispersión de los datos experimentales respecto de la media (cuadrado de la amplitud de la distribución):

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^{\infty} c (t-\mu)^2 dt}{\int_0^{\infty} c dt} \quad [2.2]$$

Las integrales se pueden calcular numéricamente, tomando como límites los tiempos entre los cuales se produce la perturbación.

El primer momento se puede relacionar con una constante de equilibrio lineal de adsorción (adimensional) mediante la ecuación:

$$\mu = \frac{L}{v} \left[1 + \left(\frac{1-\epsilon_L}{\epsilon_L} \right) K \right] \quad [2.3]$$

donde:

- L : longitud del lecho de adsorción, (m).
- v : velocidad intersticial, (m/s).
- ϵ_L : porosidad del lecho de adsorción, (m^3/m^3).
- K : constante lineal de equilibrio lineal de adsorción, (m^3/m^3).

De esta expresión, conocido el primer momento de la curva de concentración, se puede conocer la constante de equilibrio lineal K:

$$K = \left[\frac{\mu v}{L} - 1 \right] \left(\frac{\epsilon_L}{1 - \epsilon_L} \right) \quad [2.4]$$

En general, se pueden relacionar el primer y segundo momentos con los parámetros de equilibrio y cinéticos en una expresión que incluya la dispersión axial, resistencia en la fase fluida externa, resistencia en los microporos y resistencia en los macroporos, que debe ser considerada siempre en sistemas donde se utilice el adsorbente aglomerado en forma de pellet:

$$\frac{\sigma^2}{2\mu^2} = \frac{D_L}{vL} + \left(\frac{v}{L} \right) \left(\frac{\epsilon_L}{1 - \epsilon_L} \right) \left(\frac{R_p}{3k_f} + \frac{R_p^2}{15\epsilon_p D_p} + \frac{r_c^2}{15KD_c} \right) \left(1 + \frac{\epsilon_L}{(1 - \epsilon_L)K} \right)^{-2} \quad [2.5]$$

donde:

- D_L : coeficiente de dispersión axial, (m²/s)
- R_p : radio del pellet de adsorbente, (m)
- ϵ_p : porosidad del pellet de adsorbente, (m³/m³)
- k_f : coeficiente global de transferencia de materia externa, (m/s)
- D_p : coeficiente de difusión en los macroporos, (m²/s)
- r_c : radio del cristal de zeolita, (m)
- D_c : coeficiente de difusión en los microporos, (m²/s).

El segundo miembro de la expresión [2.5] está constituido por cuatro sumandos que representan las cuatro resistencias en serie consideradas en el proceso de adsorción:

Flujo con dispersión axial: se supone un modelo de flujo próximo al flujo pistón, donde no existen zonas muertas ni desviaciones de fluido.

Transferencia de materia externa: difusión de las moléculas de adsorbato desde el seno de la disolución, a través de la película laminar que rodea las partículas, hasta su superficie exterior.

Difusión en macroporos: que se originan por utilizar el adsorbente en forma aglomerada o de pellets.

Difusión en microporos: como consecuencia del camino recorrido por las moléculas de adsorbato en el interior de los cristales de zeolita hasta que alcanzan los centros activos de adsorción.

Para especies fuertemente adsorbidas, se puede considerar que el término final $\varepsilon_L/(1-\varepsilon_L)K$ es muy pequeño; entonces la ecuación queda simplificada:

$$\frac{\sigma^2}{2\mu^2} = \frac{D_L}{vL} + \left(\frac{v}{L}\right) \left(\frac{\varepsilon_L}{1-\varepsilon_L}\right) \left(\frac{R_p}{3k_f} + \frac{R_p^2}{15\varepsilon_p D_p} + \frac{r_c^2}{15KD_c}\right) \quad [2.6]$$

Conocido el segundo momento de las curvas de rotura, la expresión anterior, constituye una sólo ecuación con varias incógnitas: dos coeficientes de difusión, el de dispersión axial, y el global de transferencia de materia externa. Evidentemente, para determinar los valores de todos ellos es necesario disponer de alguna información adicional. En principio, se podrían obtener más ecuaciones utilizando los momentos de las curvas de mayor orden, pero a medida que aumenta el orden disminuye la precisión con que el momento puede calcularse a partir de las curvas experimentales (Randolph, 1971). Por otra parte, algunos autores han propuesto correlaciones empíricas para estimar el coeficiente de dispersión axial y el global de transferencia de materia externa (Wakao, 1978).

2.4.3. REPRODUCCION DE CURVAS DE ROTURA

Dada la complejidad del proceso de adsorción en lecho fijo, existen numerosos modelos cinéticos que tratan de simularlo. Las clasificaciones de los mismos son función de todas aquellas variables que afectan al proceso, es decir, del modo de operación, régimen térmico, tipo de isoterma de equilibrio y resistencias a la transferencia de materia consideradas (Ruthven, 1984). En la tabla 2.3 se resumen los distintos criterios para su clasificación mencionados en la bibliografía.

Según el tipo de contacto entre fases y la forma de calcular los parámetros de equilibrio y cinéticos del sistema aquí estudiado, el modelo que lo describa deberá considerar: contacto semicontinuo, puesto que la fase fluida se hace circular a través de un lecho fijo que contiene al adsorbente, con isoterma lineal y tres resistencias a la transferencia de materia: externa y difusión en macro y microporos.

TABLA 2.3
CRITERIOS DE CLASIFICACION
MODELOS DE ADSORCION EN LECHO FIJO

CRITERIO	TIPO	BIBLIOGRAFIA
MODO DE OPERACION	Contacto Continuo	Ruthven, 1988
	Contacto Semicontinuo	Raghavan, 1983
	Contacto Discontinuo	Cornel, 1986
REGIMEN	Isotermo	Klinkenberg, 1954
TERMICO	Adiabático	Marcusen, 1982
RELACION DE EQUILIBRIO (tipo de isoterma)	Lineal	Levenspiel, 1963
	Rectangular o Irreversible	Weber, 1974
	Tipo Langmuir	Garg, 1973
	Tipo Freundlinch	Kyte, 1973
RESISTENCIAS A LA TRANSFERENCIA DE MATERIA	Una sólo resistencia ^a	Lapidus, 1952 Rasmuson, 1980
	Dos resistencias ^b	Rosen, 1954 Kawazoc, 1974
	Tres Resistencias ^c	Rasmuson, 1982

(a): Capa Laminar Externa o Difusión Interna

(b): Externa + Difusión Interna, o Dos Internas (macro y microporos)

(c): Externa + Difusión en macro y microporos

i) *Modelo de Adsorción en Lecho Fijo*

Este modelo considera una columna de adsorción isoterma, cargada con partículas porosas esféricas, que se somete a un pequeño escalón de concentración de una especie adsorbible en la alimentación (Rasmuson, 1980; Raghavan, 1983). Si se supone que se tiene un flujo tipo pistón con dispersión axial y se incluyen tanto resistencia a la transferencia de materia interna como externa, se puede describir el sistema por la siguiente serie de ecuaciones:

- Difusión en la partícula:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_{ef} \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad [2.7]$$

donde:

- q : concentración en el interior de las partículas, (mol/m³)
 D_{ef} : coeficiente de difusión efectivo, (m²/s)
 r : distancia radial en la partícula esférica, (m)

La solución debe cumplir las siguientes condiciones límite:

$$q(r,t=0) = 0 \quad [2.8]$$

$$\left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad [2.9]$$

$$\frac{1}{K} D_{ef} \left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=R_p} = k_f \left[c(z,t) - \frac{q_{r=R_p}}{K} \right] \quad [2.10]$$

- con: K : constante de equilibrio lineal de adsorción, (m³fluido/m³ads)
 R_p : radio de la partícula de adsorbente, (m)
 c : concentración en la fase fluida externa, (mol/m³).

- Transferencia de materia en la fase fluida:

$$-D_L \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + v \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\partial c}{\partial t} = - \left(\frac{1-\epsilon_L}{\epsilon_L} \right) \frac{3k_f}{R_p} \left(c(z,t) - \frac{q_{r=R_p}}{K} \right) \quad [2.11]$$

siendo:

- D_L : coeficiente de dispersión axial, (m²/s)
 z : distancia axial desde la entrada de la columna, (m)
 ε_L : porosidad del lecho de adsorción, (m³/m³)
 k_f : coeficiente global de transferencia de materia externa, (m/s)

cumpliendo las siguientes condiciones límite:

$$D_L \left. \frac{\partial c}{\partial z} \right|_{z=0} = -v(c_{z=0} - c_{z=0+}) \quad [2.12]$$

$$\left. \frac{\partial c}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad [2.13]$$

siendo v la velocidad intersticial de paso del fluido, (m/s).

Considerando las siguientes variables adimensionales:

- $Q = q/c_0$ concentración adimensional en las partículas
 $U = c/c_0$ concentración adimensional en la fase fluida
 $x = z/L$ distancia axial adimensional
 $\eta = r/R_p$ distancia radial adimensional en la partícula
 $\tau = D_{ef}t/R_p^2$ tiempo de contacto adimensional

las ecuaciones [2.7] a [2.13] se transforman en las siguientes:

$$\frac{\partial Q}{\partial \tau} = \nabla^2 Q \quad [2.14]$$

$$Q(\eta, \tau=0) = 0 \quad [2.15]$$

$$\left. \frac{\partial Q}{\partial \eta} \right|_{\eta=0} = 0 \quad [2.16]$$

$$\frac{1}{K} \left. \frac{\partial Q}{\partial \eta} \right|_{\eta=1} = \xi \left[U - \frac{Q_{\eta=1}}{K} \right] \quad [2.17]$$

$$\frac{\partial U}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe} \psi \theta \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} - \psi \theta \frac{\partial U}{\partial x} - 3\psi \xi \left[U - \frac{Q_{\eta=1}}{K} \right] \quad [2.18]$$

$$\left. \frac{\partial U}{\partial x} \right|_{x=0} = -Pe(U_{x=0^-} - U_{x=0^+}) \quad [2.19]$$

$$\left. \frac{\partial U}{\partial x} \right|_{x=1} = 0 \quad [2.20]$$

siendo:

$$\theta = \frac{\nu R_p^2 \varepsilon_L}{L D_{ef} K (\Gamma - \varepsilon_L)} \quad [2.21]$$

$$\xi = \frac{k_f R_p}{D_{ef} K} \quad [2.22]$$

$$\psi = K \left(\frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L} \right) \quad [2.23]$$

La resolución de este modelo mediante un método numérico, por ejemplo de colocación ortogonal, permite obtener las curvas de rotura del adsorbato. Para ello es necesario conocer los mismos datos que para resolver el Modelo Lineal de Adsorción más un coeficiente de difusión efectivo y la constante de equilibrio lineal de adsorción, que se calculan con aquél.

2.5. OBJETO Y ALCANCE DEL PRESENTE TRABAJO DE INVESTIGACION

Se ha puesto de manifiesto el interés de las zeolitas en procesos de separación y catalíticos, y cómo estos compuestos se desactivan con el uso, debido fundamentalmente a la deposición de residuos carbonosos no desorbibles sobre su superficie, lo que hace necesaria su sustitución al cabo de cierto tiempo.

En trabajos anteriores del departamento de Ingeniería Química de la Facultad de CC.

Químicas (U.C.M.), se estudió la viabilidad de la regeneración de los tamices moleculares 5A utilizados en el proceso Molex (Bonilla, 1992). En la presente investigación se aborda el problema de la desactivación de los tamices moleculares 5A empleados industrialmente en la separación por adsorción de n-parafinas (C_{10} - C_{16}) de una fracción de queroseno, a 175°C y 21 Kg/cm^2 .

El tamiz molecular objeto de estudio fué proporcionado por la empresa PETROQUIMICA ESPAÑOLA S.A. (PETRESA), procedente de su planta industrial de Algeciras.

El objeto del presente trabajo incluye los siguientes puntos:

- 1.- Diseño, montaje y puesta a punto de una instalación de adsorción que permita operar en fase líquida.
- 2.- Selección del procedimiento experimental de desactivación cíclica acelerada que permita simular la desactivación que sufre el tamiz molecular en planta.
- 3.- Caracterización física y dinámica de los tamices moleculares 5A virgen y desactivado en planta.
- 4.- Estudio de la desactivación del tamiz molecular 5A virgen, determinando la influencia de las distintas variables del proceso:
 - Número de ciclos de adsorción/desorción.
 - Variables de operación: temperatura, presión y concentración de adsorbato en la alimentación.
 - Naturaleza del alimento.
- 5.- Simulación del proceso de desactivación cíclica del tamiz molecular 5A virgen:
 - Determinación de los parámetros de equilibrio y cinéticos en cada ciclo: Modelo Lineal de Adsorción.
 - Reproducción de las curvas de rotura experimentales mediante un Modelo de Adsorción en Lecho Fijo.

Capítulo 3

INSTALACION EXPERIMENTAL

3. INSTALACION EXPERIMENTAL

Para realizar los experimentos de desactivación del tamiz molecular 5A en fase líquida se diseñó, montó y puso a punto una instalación (Díaz, 1990), que debía cumplir las siguientes premisas:

- 1- Operar a presión, ya que es la única forma de garantizar el estado líquido de las mezclas de hidrocarburos empleadas a las temperaturas de operación.
- 2- Poder alimentar, indistintamente, dos mezclas líquidas a la presión de operación, disponiendo de medidores de caudal.
- 3- Alimentar al lecho un gas inerte a presión y caudal constantes durante largos periodos de tiempo, con el fin de desorber térmicamente la zeolita.
- 4- Permitir un control automático de presión y temperatura, dada la duración de la etapa de desorción.
- 5- Minimizar los volúmenes muertos para reducir el efecto de la mezcla de los elementos del fluido, y con ello, el posible enmascaramiento de los resultados, procurando aproximarse a un flujo pistón ideal.
- 6- Analizar en discontinuo las muestras, ya que el tiempo de análisis es superior al tiempo que transcurre entre la toma de dos muestras consecutivas.

El esquema de la instalación diseñada se presenta en la figura 3.1, y esencialmente consta de tres partes:

- 3.1 Sistema de alimentación y descarga de las mezclas líquidas.

3.2 Lecho de adsorción y sistema de calefacción.

3.3 Sistema de análisis.

A continuación se describen cada uno de los elementos que constituyen estos sistemas.

3.1. SISTEMA DE ALIMENTACION Y DESCARGA DE LAS MEZCLAS LIQUIDAS

Está formado por los siguientes elementos:

1) Depósitos de almacenamiento de las mezclas de hidrocarburos, M1 y M2 (1,2). Construidos en acero inoxidable 318, con diámetro, igual a la altura, de 17 cm y espesor de 1.5 mm.

2) Bomba dosificadora de pistón DOSAPRO (3), modelo capaz de bombear con una contrapresión de 70 Kg/cm². Dispone de dos cabezales que permiten bombear simultáneamente dos mezclas diferentes, con un caudal máximo de 7 ml/min. Las alimentaciones de la bomba están protegidas por filtros de malla metálica.

3) Dos rotámetros FISCHER & PORTER en la línea de alimentación (4,5) y uno en la de descarga (6), construidos en vidrio con carcasa de acero, para la medida de los caudales correspondientes, a una presión inferior a 12 Kg/cm².

4) Manómetros para la lectura de la presión en las líneas de alimentación, admisión y descarga al lecho (BOURDON clase 1), con una lectura máxima de 100 Kg/cm² y una precisión de 1 Kg/cm².

5) Un controlador de presión (B.P.R. VERIFLO Co.) (7) con un intervalo de control entre 0 y 40 Kg/cm², situado en la línea de descarga del lecho.

6) Un cambiador de calor 1:1 para enfriar los líquidos a la salida del lecho (8).

7) Válvulas antirretorno en las líneas de alimentación (9,10 y 11) y una válvula de seguridad con un intervalo de ajuste entre 25 y 53 Kg/cm² (12). Las válvulas todo/nada (13,14 y 15) se utilizan para aislar el lecho, aplicar el vacío y llenar la instalación de isoctano, respectivamente.

8) Línea de alimentación de un gas inerte (He) (16) incluyendo los elementos necesarios para el control y medida del flujo.

Todas las líneas son de acero inoxidable 318.

3.2. LECHO DE ADSORCION Y SISTEMA DE CALEFACCION

La columna de adsorción (I) de lecho fijo y flujo descendente, está constituida por un tubo de acero inoxidable 318, con un diámetro interno de 0.49 cm y 150 cm de longitud, que se arrolló en forma de espiral, 18 espiras, con un diámetro externo de 2.24 cm.

Para eliminar al máximo los volúmenes muertos en la instalación, las columnas se dimensionaron en función del volumen medio de zeolita a emplear, de forma que el lecho ocupara prácticamente todo el volumen de la columna. El adsorbente se soporta en la zona de calefacción apropiada mediante el empleo de una delgada capa de lana de vidrio.

Mediante uniones roscadas se insertan, por la parte superior, la vaina del termopar, lateralmente la conducción de entrada de las mezclas líquidas y, en la zona inferior, la conducción de salida de los productos y la vaina de un segundo termopar.

La calefacción de la columna de adsorción se lleva a cabo mediante un horno eléctrico cilíndrico de acero refractario (II) (figura 3.2) con tres zonas de calefacción, (precalefacción, adsorción y descarga), y control automático e independiente de la temperatura. Esta independencia permite mantener estable e isoterma la temperatura del lecho adsorbente. La potencia máxima instalada es de 1500 watos para la zona de adsorción y la inferior, y 1400 watos para la zona de precalefacción y se suministra por resistencias de cartucho (6x250, 6x250 y 4x350 watos, respectivamente).

La medida de la temperatura del lecho de adsorción se realiza mediante termopares de Chromel-Alumel ("K") de cabezal desmontable y para el control de la misma se hace uso de tres termopares del mismo tipo, de cabezal fijo, que se insertan uno en cada una de las zonas de calefacción del horno. Los termopares se conectan a dos controladores de temperatura HONEYWELL de la serie SA-90, en los que se puede programar, manual o automáticamente (función "autotunnig") la acción de control (TIC).

Los controladores de temperatura actúan cerrando y abriendo un circuito alimentado por una fuente de corriente alterna (220 V) cuya carga está constituida por las 16 resistencias del horno, que permiten una gran variedad de posibilidades en su conexión, en función de la potencia que se desee suministrar. Con este sistema se consiguen anular los gradientes de temperatura longitudinales en la zona de adsorción, mientras que los radiales son inferiores a 1°C. El gradiente máximo en la zona de precalefacción es de 10°C.

Las temperaturas del lecho de adsorción y de la zona de adsorción del horno se registran en un registro HONEYWELL VERSAPRINT 131 de dos canales, mientras que todas las temperaturas pueden leerse en un indicador digital HONEYWELL modelo 8476.

Las presiones de alimentación y descarga del lecho se miden en los manómetros correspondientes, con una precisión de 1 kg/cm².

3.3. SISTEMA DE ANALISIS

Está constituido por un cromatógrafo de gases PERKIN-ELMER 8310 dotado de un detector de ionización, divisor de flujo y tratamiento de cromatogramas basado en microprocesador, (CG).

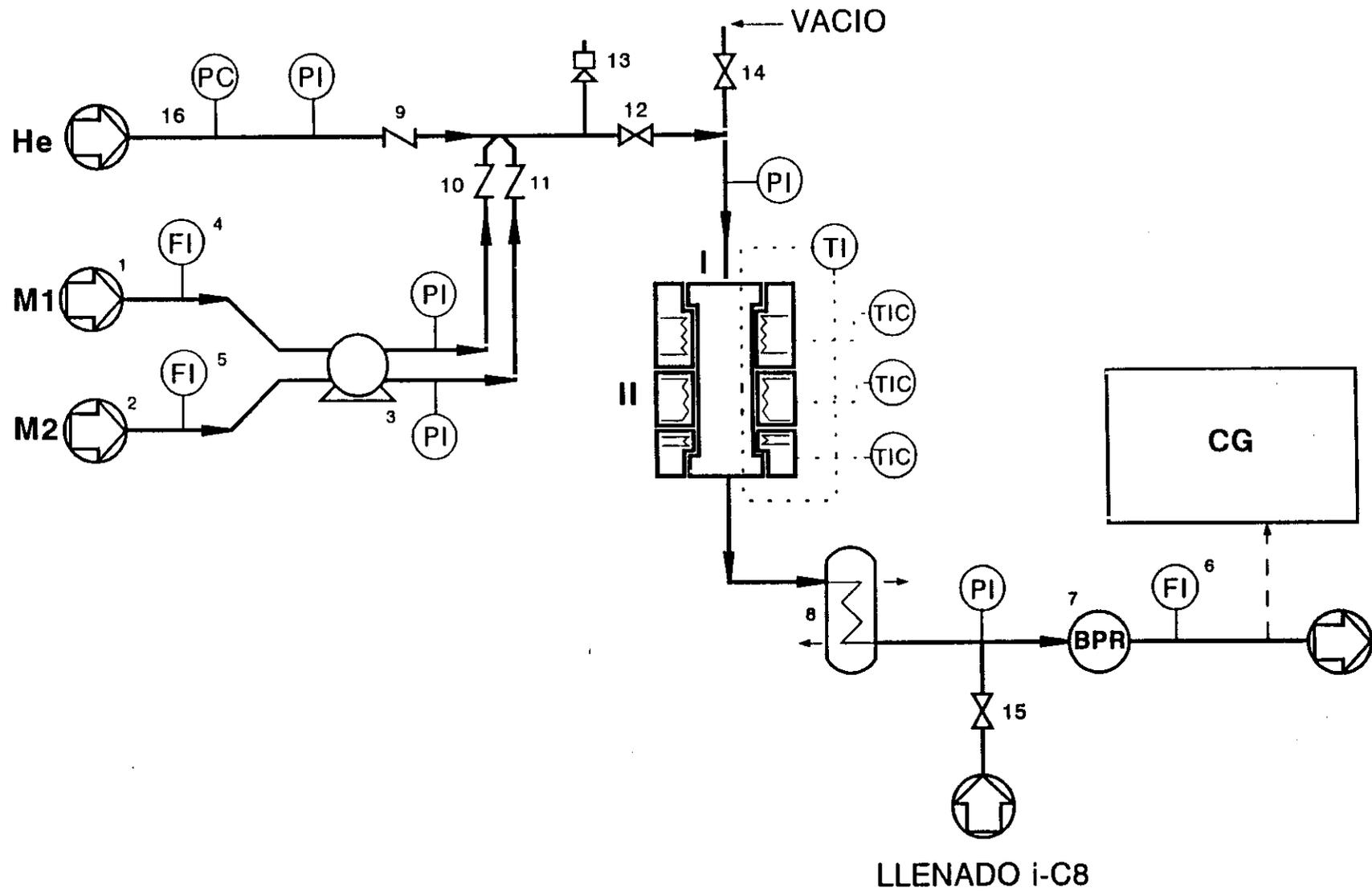


Figura 3.1 Esquema de la instalación experimental.

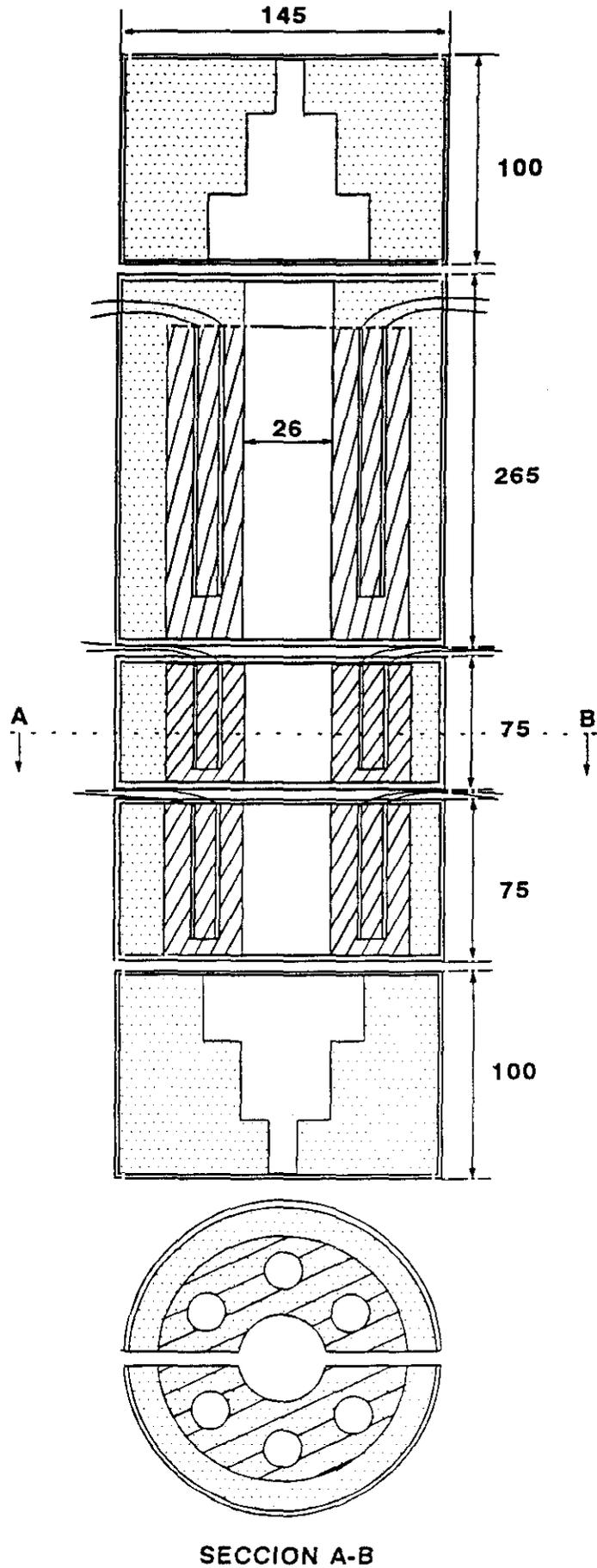


Figura 3.2 Horno eléctrico (medidas en mm).

Capítulo 4

MATERIALES Y PROCEDIMIENTO

4. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO

4.1. PRODUCTOS EMPLEADOS

Los tamices moleculares 5A empleados en la presente investigación, virgen y desactivado en planta, fueron suministrados por PETROQUIMICA ESPAÑOLA S.A.

Los hidrocarburos y los gases empleados para la desactivación y caracterización de los tamices moleculares fueron los que se indican en la tabla 4.1, donde se especifica la utilidad, pureza y procedencia de los mismos.

4.2. PROCEDIMIENTO

El procedimiento de operación seleccionado en el presente estudio permite simular, con un número reducido de ciclos de adsorción/desorción, la desactivación que sufre el tamiz molecular en planta. Las condiciones de cada etapa se comentan a continuación.

4.2.1. ETAPA DE DESORCION

Industrialmente la desorción de parafinas en el proceso Molex se realiza por desplazamiento de las parafinas pesadas, previamente adsorbidas, con n-pentano (Broughton, 1968; Suzuki, 1990). Dada la dificultad para realizar ésto a escala de laboratorio y las limitaciones temporales de esta investigación, se utilizó la desorción térmica en atmósfera inerte.

Puesto que la zeolita 5A deshidratada y en contacto con la atmósfera es capaz de adsorber gases permanentes, así como de saturarse de humedad, el primer ciclo de adsorción requiere una desgasificación previa con el objetivo de desorber los gases y agua que podrían haberse preadsorbido por el tamiz molecular.

TABLA 4.1
UTILIDAD, PUREZA Y PROCEDENCIA DE LOS PRODUCTOS EMPLEADOS

Líquidos	Utilización	Pureza(% peso)	Suministrador
i-C ₈	portador	> 99.5	PROBUS
n-C ₅	desorbente	> 99.0	PANREAC
n-C ₁₀	adsorbato	> 98.2	PETRESA
α-C ₁₂	adsorbato	> 95.0	PETRESA
C ₈ H ₁₀	adsorbato	> 99.0	MERCK
C ₆ H ₁₀	adsorbato	> 98.0	PANREAC
HF	disolvente	> 48.0	PANREAC
CH ₂ Cl ₂	agente extractivo	> 99.5	PANREAC
CCl ₄	infrarrojo	> 99.8	PANREAC
Gases			
He (N-40)	desorbente y portador de cromatografía	99.99	ARGON S.A.
H ₂	cromatografía, ionización	99.99	ARGON S.A.
Aire Sintético	cromatografía, ionización	99.95	ARGON S.A.

Una vez Pesada y Cargada la muestra de zeolita a desactivar en el lecho de adsorción, se procede a la Estabilización: se hace pasar una corriente de He, fijando la presión y el caudal con el BPR y el rotámetro de descarga (16); simultáneamente se eleva la temperatura hasta el valor deseado. Las condiciones de esta etapa son:

Presión: 4 atmósferas absolutas.

Caudal: > 800 ml/min (25°C).

Temperatura: 300°C.

Alcanzado el régimen estacionario, da comienzo la etapa de Desorción propiamente dicha, que dura 16 horas; las condiciones son suficientemente drásticas como para poder desorber todo el n-decano posible del tamiz molecular, como se comprobó por análisis termogravimétricos (Jasra, 1987). En el primer ciclo, esta etapa se aplica previamente para la desgasificación del tamiz molecular.

A continuación se desconecta el horno, el paso de He y se espera a que la instalación se Enfríe hasta 80°C para cargar las parafinas a presión atmosférica y dar comienzo a la etapa de adsorción.

4.2.2. ETAPA DE ADSORCION

Después de la desorción, se enfría la instalación hasta unos 80°C, temperatura inferior a la de ebullición de la parafina más ligera (i-C₈) a presión atmosférica. Simultáneamente, se aísla el lecho cerrando la llave 12 y el BPR y se aplica Vacío (0.5 mbar, 30 min) por el punto más alto del mismo, (14), a fin de arrastrar todo el He que queda y facilitar el llenado previo de la instalación con i-C₈ (portador).

A continuación y a través de la llave (17) se procede al Llenado de la instalación con i-C₈, finalizado el cual se cierra la llave (17) y se procede a alimentar el i-C₈ por la parte superior del lecho hasta que se alcanza en el interior de la instalación la presión de trabajo (21 kg/cm²). En ese momento se ajusta el controlador de presión (BPR) para que ésta permanezca constante en su valor de consigna y se conecta el horno de calefacción.

Se ajustan las temperaturas en sus puntos de consigna y se disminuye el bombeo hasta el 10% de la capacidad de la bomba, teniendo lugar la etapa de Estabilización. A unos 20°C de la temperatura de experimentación se fija el caudal definitivo de operación, dando por concluida la etapa al alcanzar las condiciones de trabajo de forma estacionaria (caudal, presión y temperatura).

A continuación se lleva a cabo la etapa de Adsorción propiamente dicha, con la mezcla de adsorción correspondiente. Para ello se cierra el cabezal de alimentación de i-C₈ y se abre el de la mezcla de saturación hasta alcanzar el caudal de operación. Desde este momento se procede a la Toma de muestras cada dos minutos, que se van acumulando. Cada seis muestras se realiza el análisis (duración: 10 minutos) de la última de ellas, a fin de localizar el comienzo y final de la curva de rotura.

La toma de muestras se prolonga durante 70 minutos para todas las etapas de adsorción, tiempo suficiente para saturar completamente el tamiz molecular y alcanzar en el efluente concentraciones de adsorbato iguales a las de la alimentación. En este momento se da por concluida la etapa de adsorción, se deja de bombear mezcla y se enfría la instalación. Simultáneamente se procede al Análisis de las muestras, que se hace por duplicado y en el mismo día de operación.

En la tabla 4.2, a modo de ejemplo, se resumen las condiciones de operación para la adsorción de n-decano, con la mezcla n-C₁₀/i-C₈ durante 20 ciclos de adsorción/desorción.

TABLA 4.2
CONDICIONES DE LA ETAPA DE ADSORCION

Masa de adsorbente (g)	11.15
Temperatura (°C)	175
Alimento (% peso n-C ₁₀)	2
Presión (kg/cm ²)	21
Caudal (ml/min)	6
Velocidad superficial (cm/min)	31.8
Tiempo de contacto (min)	134.5
Razón L/D de lecho	161
Definiéndose:	
Velocidad superficial: velocidad de paso del efluente a sección libre de lecho. Se calcula como:	
$v_s = Q_v / [(\pi/4) D^2] \quad [4.1]$	
donde:	
Q _v = caudal volumétrico de alimentación (ml/min)	
D = diámetro interno del lecho (cm).	
Tiempo de contacto: tiempo espacial másico del adsorbato:	
$t_c = Mz / (Q_v \rho_m x_0) \quad [4.2]$	
donde:	
Mz = masa de zeolita (g)	
Q _v = caudal volumétrico de alimentación (ml/min)	
ρ _m = densidad del alimento a 25°C (g/cm ³)	
x ₀ = fracción másica del adsorbato en el alimento.	

Enfriada la instalación (40°C), se descomprime y vacía de líquidos haciendo pasar He.

Una vez analizadas las muestras se procede al Tratamiento de los datos experimentales, se representa la curva correspondiente y se calculan los parámetros característicos del tamiz molecular, concluyéndose el ciclo de desactivación con la etapa de desorción.

Pasados el número de ciclos definido para cada experimento, se abre el lecho y se descarga el tamiz, que se almacena y clasifica.

En la tabla 4.3 se resumen las etapas necesarias en la experimentación y el tiempo de duración de cada una para cada ciclo.

TABLA 4.3
DURACION DE CADA ETAPA

ETAPA	TIEMPO NECESARIO (h)
Carga del lecho y mezclas	3
Estabilización	1
Desorción	16
Enfriamiento	2
Vacío	0.5
Llenado	0.5
Compresión	0.2
Estabilización	1
Adsorción	1.17
Análisis	5
Tratamiento de datos	4

Capítulo 5

RESULTADOS EXPERIMENTALES

5. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En las tablas que se presentan a continuación se resumen los resultados experimentales obtenidos. En ellas se incluyen la curva de rotura correspondiente a cada ciclo y una serie de parámetros característicos de la etapa de adsorción, definidos de la siguiente forma:

Tiempo de rotura, t_R (min): tiempo en que comienza a detectarse el adsorbato en el efluente, siendo el límite de detección cromatográfico 0.05 (unidades de area).

Tiempo final de la curva, t_F (min): tiempo en que se alcanza la saturación del lecho, siendo coincidentes las concentraciones de adsorbato en el alimento y en el efluente.

Pendiente de la curva, Pte (%ads./min): pendiente de la curva de rotura supuesta lineal, calculada como:

$$Pte = \frac{\text{concentración 90\% de } C_0 - \text{concentración 10\% de } C_0}{\text{tiempo del 90\% de } C_0 - \text{tiempo del 10\% de } C_0} \quad [5.1]$$

siendo C_0 = concentración de adsorbato en el alimento (% peso).

Este parámetro es directamente proporcional a una pseudoconstante de tiempo difusional (Ruthven, 1984):

$$Pte. \approx \frac{D_{ef}}{r^2} \quad [5.2]$$

donde:

- D_{ef} : coeficiente de difusión efectivo del adsorbato en la partícula de zeolita (cm^2/min).
- r : recorrido medio de una molécula de adsorbato en la partícula de zeolita hasta que queda retenida (cm).

Por tanto, la pendiente es directamente proporcional a la velocidad de adsorción del tamiz.

Capacidad de adsorción, q (adm.): gramos de adsorbato retenidos por gramo de zeolita. La masa total adsorbida se calcula mediante el siguiente balance de materia:

$$m_{ads} = \rho_m Q_v \left[X_0 (t_F - t_{RE}) - \int_{t_R}^{t_F} X_f(t) dt \right] \quad [5.3]$$

donde:

- m_{ads} : masa total de adsorbato retenido (g).
- ρ_m : densidad de la mezcla alimentada (g/cm³).
- Q_v : caudal de la mezcla alimentada (cm³/min).
- X_0 : fracción másica de adsorbato en el alimento.
- $X_f(t)$: fracción másica de adsorbato a la salida del lecho.
- t_F : tiempo final de saturación (min).
- t_{RE} : tiempo de residencia (min).
- t_R : tiempo de rotura (min).

El primer término del segundo miembro de la ecuación [5.3] representa la masa total de adsorbato bombeada hasta la saturación del lecho, mientras que el término integral representa la masa de adsorbato no retenida y, por tanto, presente en el efluente para $t_R < t < t_F$. Dividiendo la masa calculada por el peso de adsorbente se obtiene la capacidad de adsorción del lecho.

Asímismo, cuando se realiza más de un ciclo de adsorción/desorción se define el siguiente parámetro:

Grado de Desactivación, G_D (%): tanto por ciento de pérdida de capacidad de adsorción respecto del primer ciclo:

$$G_D = \frac{(q)_1 - (q)_i}{(q)_1} \quad [5.4]$$

donde:

- $(q)_1$: capacidad de adsorción en el primer ciclo.
- $(q)_i$: capacidad de adsorción en el ciclo i.

5.1. EXPERIMENTOS PREVIOS

5.1.1. SELECCION DEL PROCEDIMIENTO DE OPERACION

En las tablas 5.1 a 5.10 se presentan los resultados de los experimentos realizados para la selección de las condiciones de la etapa de desorción. Durante la etapa de adsorción, como ya se ha indicado, se adsorbe n-C₁₀ desplazando al n-C₅, mientras que en la etapa de desorción ocurre a la inversa.

5.1.2. REPRODUCIBILIDAD DE EXPERIMENTOS

En las tablas 5.11 a 5.13 se muestran las curvas de rotura y los resultados obtenidos para los estudios de reproducibilidad de los distintos parámetros de adsorción medidos. Todos ellos se realizaron en idénticas condiciones sobre una muestra de tamiz molecular virgen, alimentando una mezcla de n-C₁₀/i-C₈.

5.1.3. CARACTERIZACION DEL TAMIZ DESACTIVADO EN PLANTA

Se realizó un único ciclo de adsorción/desorción sobre una muestra de tamiz molecular 5A desactivada en planta, con el fin de obtener los parámetros de adsorción característicos del proceso de desactivación industrial, disponiendo así de un nivel de referencia para los estudios de desactivación. En la tabla 5.14 se presenta la curva de rotura y los parámetros de adsorción obtenidos en la caracterización del tamiz molecular desactivado en planta, previamente fué sometido a una etapa de secado en atmósfera inerte (N₂) durante 4h a 250°C.

5.2. DESACTIVACION DEL TAMIZ MOLECULAR 5A

5.2.1. INFLUENCIA DEL NUMERO DE CICLOS DE ADSORCION/DESORCION

Para estudiar la influencia del número de ciclos de adsorción/desorción sobre la desactivación del tamiz molecular 5A, se realizó un experimento (E-9) consistente en 20 ciclos de adsorción/desorción, utilizando como alimento una mezcla de n-C₁₀ en i-C₈, con una composición media del 2% en peso del primero y un caudal de 6 ml/min, a T=175°C y P=21 kg/cm². En las tablas 5.15 a 5.18 se recogen las curvas de rotura correspondientes a los 20 ciclos, y en la tabla

5.19 se recopilan los valores de los parámetros de adsorción deducidos a partir de ellas.

5.2.2. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE OPERACION DE LA ETAPA DE ADSORCION

Con el fin de estudiar la influencia de las principales variables de operación, como son, temperatura, presión y concentración de adsorbato en la fase fluida, sobre la desactivación del tamiz molecular 5A, se realizaron seis experimentos tomando como referencia el experimento E-9 (20 ciclos de adsorción/desorción, adsorbiendo n-C₁₀ al 2 (%)_{peso} en i-C₈, a 175°C y 21 kg/cm² sobre tamiz molecular 5A) variando en cada caso la variable correspondiente. En la tabla 5.20 se resumen las condiciones de operación de cada experimento, incluyéndose el experimento E-9 como referencia de todos los demás. De esta forma se realizaron experimentos a tres temperaturas, 250°C (E-10), 175°C (E-9) y 100°C (E-11); tres presiones, 31 kg/cm² (E-12), 21 kg/cm² (E-9) y 11 kg/cm² (E-13); y, tres concentraciones de n-C₁₀ en fase fluida, 9.7(%)_{peso} (E-14), 5.0(%)_{peso} (E-15) y 2.0(%)_{peso} (E-9).

En las tablas 5.21 a 5.38 se presentan las curvas de rotura correspondientes así como los parámetros de adsorción medidos a partir de las mismas.

5.2.3. INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO

i) Desactivación con diferentes adsorbatos

A fin de estudiar la desactivación causada en el tamiz molecular 5A por los distintos tipos de hidrocarburos que forman la alimentación de la unidad MOLEX, se llevaron a cabo cuatro experimentos de desactivación cíclica, (E-9, E-16, E-17 y E-18), alimentando los siguientes adsorbatos:

- n-decano
- α-dodeceno
- etilbenceno
- ciclohexeno

Dichos experimentos se realizaron alimentando por separado cada uno de estos compuestos en mezcla con i-C₈. En la tabla 5.39 se resumen las condiciones de este grupo de experimentos.

En las tablas 5.40 a 5.48 se muestran las curvas de rotura correspondientes a los

experimentos E-16, E-17 y E-18, incluyéndose los parámetros de adsorción característicos de los mismos.

ii) Influencia sobre la adsorción de n-parafinas (n-decano)

Para estudiar el efecto que causan los distintos componentes de la alimentación de una unidad MOLEX industrial en la adsorción de las n-parafinas y en la desactivación del tamiz molecular 5A, se realizaron un total de cuatro experimentos, tres de ellos alimentando mezclas binarias de n-decano y otro de los componentes (1-dodeceno, E-19; etilbenceno, E-20; ciclohexeno, E-21) en iso-octano, y el cuarto alimentando una mezcla cuaternaria con una proporción relativa de estos compuestos análoga a la de una unidad MOLEX (E-22). En cada experimento se llevaron a cabo diez ciclos de adsorción/desorción resumiéndose las condiciones de operación en la tabla 5.39.

En las tablas 5.49 a 5.96 se presentan las curvas de rotura correspondientes a cada experimento, así como las correspondientes a los parámetros de adsorción medidos a partir de las mismas.

TABLA 5.1

ETAPA DE DESORCION. PLANIFICACION DE EXPERIMENTOS

$P = 21 \text{ kg/cm}^2$ $T = 175^\circ\text{C}$ $Q = 6 \text{ ml/min}$ $v_s^a = 31.18 \text{ cm/min}$ $M_z^b = 11.15 \text{ g}$ $t_c^c = 134 \text{ min}$

EXPERIMENTO	DESORCION	ALIMENTO (%) _P	Nº CICLOS
E-1	Por desplazamiento con parafina ligera T=175°C	Adsorción: n-C ₁₀ /i-C ₈ (2/98) Desorción: n-C ₅ /i-C ₈ (42/58)	2
E-2	Por desplazamiento con parafina ligera T=175°C	Adsorción: n-C ₁₀ /i-C ₈ (2/98) Desorción: n-C ₅ /i-C ₈ (2/98)	2
E-3	Térmica en atmósfera inerte de He T=175°C	Adsorción: n-C ₁₀ /i-C ₈ (2/98)	2
E-4	Térmica en atmósfera inerte de He T=300°C	Adsorción: n-C ₁₀ /i-C ₈ (2/98)	2

a: $v_s = Q_o / [(\pi/4) \cdot D^2]$, velocidad superficial

b: M_z = masa de zeolita en el lecho

c: $t_c = M_z / (Q_o \cdot \rho_o \cdot x_o)$, tiempo de contacto

TABLA 5.2
SELECCION DE LA ETAPA DE DESORCION
CURVAS DE ROTURA

EXP. E-1				CICLO 1 ADSORCION C ₁₀	
N-DECANO		N-PENTANO			
t(min)	C/C ₀	t(min)	C/C ₀		
		4	1.0000		
6	0.0000	6	0.7293		
8	0.0027	8	0.6089		
10	0.0040	10	0.2657		
12	0.0053	12	0.1422		
14	0.0080	14	0.1172		
16	0.0134	16	0.1127		
18	0.0668	18	0.0418		
20	0.1676	20	0.0416		
22	0.3746	22	0.0339		
24	0.6153	24	0.0194		
26	0.7640	26	0.0108		
28	0.7958	28	0.0104		
30	0.8813	30	0.0606		
32	0.9145	32	0.0113		
34	0.9827	34	0.0089		
36	0.9902	36	0.0084		
38	1.0000	38	0.0430		
		40	0.0440		

TABLA 5.3
SELECCION DE LA ETAPA DE DESORCION
CURVAS DE ROTURA

EXP. E-1		CICLO 1 DESORCION C ₁₀	
N-DECANO		N-PENTANO	
t(min)	C/C ₀	t(min)	C/C ₀
4	1.0417	4	0.0156
6	1.0533	6	0.1067
8	1.1814	8	0.2894
10	2.1440	10	15.3719
12	1.3669	12	27.8805
14	0.9168	14	27.2996
16	0.6985	16	31.9845
18	0.5259	18	30.8245
20	0.3279	20	42.0846
22	0.3158	22	30.5521
24	0.2438	24	35.6721
26	0.1683	26	41.4858
28	0.1177	28	44.1093
30	0.1159	30	32.7948
32	0.0648	32	41.9927
34	0.0578	34	34.7541
36	0.0386	36	36.3273
38	0.0362	38	34.9190
40	0.0339	40	34.2407
42	0.0222	42	36.7011
50	0.0107	50	40.3424

TABLA 5.4
SELECCION DE LA ETAPA DE DESORCION
CURVAS DE ROTURA

EXP. E-1		CICLO 2 ADSORCION C ₁₀	
N-DECANO		N-PENTANO	
t(min)	C/C ₀	t(min)	C/C ₀
		4	1.0000
6	0.0000	6	0.7865
8	0.1078	8	0.6225
10	0.1707	10	0.3826
12	0.2626	12	0.2041
14	0.3676	14	0.1227
16	0.4046	16	0.0565
18	0.4983	18	0.0344
20	0.5876	20	0.0249
22	0.6447	22	0.0260
24	0.7502	24	0.0138
26	0.8329	26	0.0113
28	0.9132	28	0.0078
30	0.9335	30	0.0107
32	0.9413	32	0.0059
34	0.9530	34	0.0059
36	0.9847	36	0.0055
38	1.0000	38	0.0050
		40	0.0022
		42	36.7011
		44	40.3424

TABLA 5.5
SELECCION DE LA ETAPA DE DESORCION
CURVAS DE ROTURA

EXP. E-2		CICLO 1 ADSORCION C ₁₀	
N-DECANO		N-PENTANO	
t(min)	C/C ₀	t(min)	C/C ₀
		6	1.0000
		8	0.9422
		10	0.8919
		12	0.8658
14	0.0000	14	0.8149
16	0.0132	16	0.7408
18	0.0263	18	0.6657
20	0.0672	20	0.5452
22	0.2562	22	0.4078
24	0.3969	24	0.2324
26	0.6753	26	0.1649
28	0.7903	28	0.0649
30	0.8651	30	0.0469
32	0.9462	32	0.0348
34	0.9582	34	0.0259
36	0.9847	36	0.0155
38	0.9902	38	0.0090
40	0.9969	40	0.0072
42	1.0000	42	0.0061
		44	0.0050

TABLA 5.6
SELECCION DE LA ETAPA DE DESORCION
CURVAS DE ROTURA

EXP. E-2				CICLO 1 DESORCION C ₁₀	
N-DECANO		N-PENTANO			
t(min)	C/C ₀	t(min)	C/C ₀		
4	1.0217				
6	1.0602	6	0.0000		
8	1.0269	8	0.0253		
10	0.9949	10	0.2338		
12	0.7419	12	0.4779		
14	0.5291	14	0.6854		
16	0.4295	16	0.7870		
18	0.3040	18	0.8351		
20	0.2367	20	0.9109		
22	0.1940	22	0.9363		
24	0.1425	24	0.9407		
26	0.1323	26	0.9717		
28	0.1249	28	0.9861		
30	0.0968	30	1.0000		
32	0.0923				
34	0.0709				
36	0.0628				
38	0.0544				
40	0.0486				

TABLA 5.7
SELECCION DE LA ETAPA DE DESORCION
CURVAS DE ROTURA

EXP. E-2				CICLO 2 ADSORCION C ₁₀	
N-DECANO		N-PENTANO			
t(min)	C/C ₀	t(min)	C/C ₀		
		4	0.9764		
		6	0.9159		
8	0.0000	8	0.8345		
10	0.0258	10	0.7009		
12	0.0859	12	0.6514		
14	0.2051	14	0.4725		
16	0.3434	16	0.2466		
18	0.5476	18	0.1803		
20	0.6828	20	0.1254		
22	0.7489	22	0.1145		
24	0.8213	24	0.0892		
26	0.8895	26	0.0756		
28	0.8994	28	0.0701		
30	0.9387	30	0.0625		
32	0.9473	32	0.0515		
34	0.9744	34	0.0420		
36	0.9851	36	0.0321		
38	0.9980	38	0.0254		
40	0.9993	40			
42	1.0000	42			

TABLA 5.8
SELECCION DE LA ETAPA DE DESORCION
CURVAS DE ROTURA

EXP. E-3		ADSORCION C ₁₀	
CICLO 1		CICLO 2	
t(min)	C/C ₀	t(min)	C/C ₀
		5	0.0059
		8	0.0089
		10	0.0464
		12	0.1032
		14	0.1961
		16	0.3786
16	0.0000	18	0.6166
18	0.0927	20	0.8032
20	0.2497	22	0.9133
22	0.3775	24	0.9568
24	0.5904	26	0.9803
26	0.7570	28	1.0000
28	0.8386		
30	0.9364		
32	0.9717		
34	0.9831		
36	1.0000		

TABLA 5.9
SELECCION DE LA ETAPA DE DESORCION
CURVAS DE ROTURA

EXP. E-4		ADSORCION C_{10}	
CICLO 1		CICLO 2	
t(min)	C/C_0	t(min)	C/C_0
		16	0.0000
		18	0.1213
20	0.0000	20	0.3346
22	0.1258	22	0.5021
24	0.3479	24	0.6855
26	0.5445	26	0.8294
28	0.7346	28	0.9240
30	0.8536	30	0.9303
32	0.9409	32	0.9528
34	0.9988	34	0.9980
36	1.0000	36	1.0000

TABLA 5.10
SELECCION DE LA ETAPA DE DESORCION
PARAMETROS DE ADSORCION DE N-DECANO

EXP	CICLO	$C_{0i}(\%)_p$	$t_R(\text{min})$	$t_F(\text{min})$	Pte (%/min)	$m_{\text{ads}}(\text{g})$	q_{10}	$G_D(\%)$
E-1	1	1.871	8	38	0.130	1.228	0.110	-----
	2	1.904	8	38	0.075	0.821	0.074	32.73
E-2	1	1.898	14	42	0.145	1.342	0.120	-----
	2	1.939	8	42	0.107	0.869	0.078	35.00
E-3	1	2.168	16	36	0.148	1.385	0.124	-----
	2	2.044	8	28	0.164	0.764	0.069	44.35
E-4	1	2.026	20	36	0.171	1.504	0.135	-----
	2	2.061	16	36	0.157	1.230	0.110	18.52

TABLA 5.11
REPRODUCIBILIDAD DE EXPERIMENTOS. ADSORCION DE N-C₁₀

EXP. E-5		EXP. E-6	
CICLO 1		CICLO 1	
t(min)	C/C ₀	t(min)	C/C ₀
20	0.0000	20	0.0000
22	0.0950	22	0.0966
24	0.2175	24	0.2602
26	0.3951	26	0.3820
28	0.5823	28	0.5546
30	0.7648	30	0.7098
32	0.8911	32	0.8576
34	0.9583	34	0.9160
36	0.9681	36	0.9561
38	0.9837	38	0.9917
40	0.9896	40	0.9971
42	1.0000	42	1.0000
PARAMETROS DE ADSORCION		E-5	E-6
C ₀ (% peso)		2.115	2.071
t _R (min)		20	20
t _F (min)		42	42
Pte (% peso/min)		0.154	0.144
m _{ads} (g)		1.693	1.679
q ₁₀ (g _{ads} /g _{zeo})		0.154	0.151

TABLA 5.12
REPRODUCIBILIDAD DE EXPERIMENTOS
EXPERIMENTO E-7. CURVAS DE ROTURA

CICLO 1		CICLO 2		CICLO 3		CICLO 4		CICLO 5	
t (min)	C/C ₀								
						16		16	0.0000
						18	0.0000	18	0.0600
20	0.0000	20	0.0000	20	0.0000	20	0.0539	20	0.1440
22	0.0719	22	0.0866	22	0.0989	22	0.1472	22	0.2400
24	0.1677	24	0.1732	24	0.2218	24	0.3035	24	0.3479
26	0.3236	26	0.3600	26	0.4213	26	0.4593	26	0.4651
28	0.4234	28	0.5194	28	0.5555	28	0.6447	28	0.6808
30	0.5672	30	0.7044	30	0.7653	30	0.8089	30	0.8214
32	0.7384	32	0.8479	32	0.8448	32	0.9068	32	0.9158
34	0.8275	34	0.9221	34	0.9311	34	0.9429	34	0.9399
36	0.9195	36	0.9602	36	0.9428	36	0.9803	36	0.9798
38	0.9654	38	0.9813	38	0.9527	38	0.9879	38	1.0000
40	1.0000	40	1.0000	40	0.9819	40	0.9942		
				42	1.0000	42	1.0000		

TABLA 5.13
REPRODUCIBILIDAD DE EXPERIMENTOS
EXPERIMENTO E-7. PARAMETROS DE ADSORCION

CICLOS	C_0 (%) _p	t_R (min)	t_p (min)	Pte (%/min)	m_{ads} (g)	q_{10} (adm.)	G_D (%)
1	2.087	20	40	0.124	1.816	0.162	0.00
2	2.021	20	40	0.147	1.667	0.149	7.83
3	2.029	20	42	0.135	1.645	0.147	10.72
4	2.038	18	42	0.138	1.566	0.140	17.24
5	2.083	16	38	0.123	1.537	0.137	21.07

TABLA 5.14
CARACTERIZACION DEL TAMIZ MOLECULAR DESACTIVADO EN PLANTA
EXPERIMENTO E-8. CURVA DE ROTURA

t(min)	C/C_0
8	0.0000
10	0.0741
12	0.1531
14	0.2924
16	0.3162
18	0.3846
20	0.4796
22	0.5461
24	0.6354
26	0.7326
28	0.7564
30	0.8176
32	0.8818
34	0.9082
36	0.9239
38	0.9349
40	0.9839
42	1.0000

PARAMETROS DE ADSORCION:	
C_0 (% peso)	2.038
t_R (min)	8
t_F (min)	42
Pte (% peso/min)	0.072
m_{ads} (g)	1.128
q_{10} (g _{ads} /g _{zeo})	0.101
G_D (%)	32.7

TABLA 5.15
INFLUENCIA DEL NUMERO DE CICLOS
EXPERIMENTO E-9. CURVAS DE ROTURA

CICLO 1		CICLO 2		CICLO 3		CICLO 4		CICLO 5	
t (min)	C/C ₀								
		16	0.0000	16	0.0000	16	0.0000	16	0.0000
		18	0.0588	18	0.0486	18	0.1109	18	0.1317
20	0.0000	20	0.0966	20	0.1022	20	0.2904	20	0.3054
22	0.0739	22	0.1994	22	0.2043	22	0.4119	22	0.4637
24	0.2051	24	0.3352	24	0.3581	24	0.5992	24	0.6421
26	0.3556	26	0.4898	26	0.5857	26	0.7389	26	0.7815
28	0.5733	28	0.6713	28	0.7777	28	0.8699	28	0.8529
30	0.7218	30	0.8038	30	0.8760	30	0.8962	30	0.9335
32	0.8762	32	0.8812	32	0.9261	32	0.9336	32	0.9501
34	0.9143	34	0.9269	34	0.9562	34	0.9566	34	0.9609
36	0.9404	36	0.9486	36	0.9773	36	0.9644	36	0.9706
38	0.9776	38	0.9831	38	0.9838	38	0.9764	38	0.9938
40	0.9834	40	0.9946	40	0.9970	40	0.9882	40	1.0000
42	0.9900	42	1.0000	42	1.0000	42	1.0000		
44	1.0000								

TABLA 5.16
INFLUENCIA DEL NUMERO DE CICLOS
EXPERIMENTO E-9. CURVAS DE ROTURA (Cont.)

CICLO 6		CICLO 7		CICLO 8		CICLO 9		CICLO 10	
t (min)	C/C ₀	t (min)	C/C ₀						
						10	0.0000	10	0.0000
		12	0.0000	12	0.0000	12	0.0640	12	0.0845
14	0.0000	14	0.0249	14	0.0644	14	0.1482	14	0.1845
16	0.0752	16	0.0946	16	0.1721	16	0.2862	16	0.3193
18	0.1942	18	0.1995	18	0.3150	18	0.3617	18	0.4276
20	0.3294	20	0.3446	20	0.4380	20	0.4873	20	0.5751
22	0.4729	22	0.4949	22	0.6000	22	0.6539	22	0.7339
24	0.6464	24	0.6633	24	0.7443	24	0.7435	24	0.8121
26	0.7824	26	0.7769	26	0.8441	26	0.8453	26	0.8909
28	0.8751	28	0.8778	28	0.8754	28	0.8993	28	0.9361
30	0.9298	30	0.9198	30	0.9148	30	0.9383	30	0.9461
32	0.9553	32	0.9491	32	0.9586	32	0.9543	32	0.9646
34	0.9860	34	0.9687	34	0.9658	34	0.9706	34	0.9794
36	0.9929	36	0.9757	36	0.9730	36	0.9751	36	0.9959
38	1.0000	38	0.9991	38	0.9829	38	0.9845	38	1.0000
		40	1.0000	40	1.0000	40	0.9990		
						42	1.0000		

TABLA 5.17
INFLUENCIA DEL NUMERO DE CICLOS
EXPERIMENTO E-9. CURVAS DE ROTURA (Cont.)

CICLO 11		CICLO 12		CICLO 13		CICLO 14		CICLO 15	
t (min)	C/C ₀								
		8	0.0000	8	0.0000	8	0.0000	8	0.0000
10	0.0000	10	0.0721	10	0.1064	10	0.0949	10	0.0981
12	0.0860	12	0.1592	12	0.2750	12	0.1979	12	0.2788
14	0.1822	14	0.2763	14	0.3416	14	0.3172	14	0.3309
16	0.3282	16	0.3586	16	0.4397	16	0.3903	16	0.4579
18	0.1888	18	0.4551	18	0.5454	18	0.4863	18	0.5119
20	0.5595	20	0.5816	20	0.6706	20	0.6469	20	0.6358
22	0.6595	22	0.7241	22	0.7757	22	0.6937	22	0.7618
24	0.7895	24	0.8049	24	0.8322	24	0.7902	24	0.8226
26	0.8636	26	0.8584	26	0.8878	26	0.8483	26	0.8622
28	0.9227	28	0.8879	28	0.8895	28	0.8692	28	0.9034
30	0.9293	30	0.9188	30	0.9443	30	0.9136	30	0.9413
32	0.9418	32	0.9335	32	0.9531	32	0.9291	32	0.9521
34	0.9655	34	0.9482	34	0.9911	34	0.9373	34	0.9588
36	0.9963	36	0.9877	36	0.9878	36	0.9672	36	0.9662
38	1.0000	38	0.9929	38	0.9974	38	0.9824	38	0.9793
		40	1.0000	40	1.0000	40	0.9900	40	0.9828
						42	1.0000	42	1.0000

TABLA 5.18
INFLUENCIA DEL NUMERO DE CICLOS
EXPERIMENTO E-9. CURVAS DE ROTURA (Cont.)

CICLO 16		CICLO 17		CICLO 18		CICLO 19		CICLO 20	
t (min)	C/C ₀								
				6	0.0000	6	0.0000	6	0.0000
8	0.0000	8	0.0000	8	0.1458	8	0.1689	8	0.1705
10	0.1233	10	0.1961	10	0.3091	10	0.3113	10	0.3302
12	0.3196	12	0.3517	12	0.4405	12	0.4772	12	0.5207
14	0.4134	14	0.5097	14	0.6384	14	0.6842	14	0.7179
16	0.5331	16	0.6152	16	0.7576	16	0.7912	16	0.8230
18	0.6735	18	0.6882	18	0.8464	18	0.8386	18	0.8671
20	0.7679	20	0.7913	20	0.8875	20	0.9161	20	0.9596
22	0.8433	22	0.8674	22	0.9337	22	0.9713	22	0.9711
24	0.8751	24	0.8813	24	0.9582	24	0.9884	24	0.9790
26	0.8874	26	0.9279	26	0.9708	26	0.9898	26	0.9829
28	0.9074	28	0.9376	28	0.9725	28	0.9950	28	1.0000
30	0.9137	30	0.9487	30	0.9994	30	1.0000		
32	0.9265	32	0.9519	32	1.0000				
34	0.9379	34	0.9601						
36	0.9542	36	0.9715						
38	0.9783	38	0.9850						
40	0.9850	40	0.9961						
42	1.0000	42	1.0000						

TABLA 5.19
INFLUENCIA DEL NUMERO DE CICLOS
EXPERIMENTO E-9. PARAMETROS DE ADSORCION

CICLOS	C_0 (%) _p	t_r (min)	t_f (min)	Pte (%/min)	m_{ad} (g)	q_{10} (adm.)	G_D (%)
1	2.054	20	42	0.149	1.683	0.150	0.00
2	2.057	16	42	0.127	1.550	0.139	7.33
3	2.056	16	40	0.137	1.480	0.132	12.00
4	2.074	16	42	0.128	1.330	0.119	20.67
5	1.985	16	40	0.132	1.237	0.110	26.67
6	2.008	14	38	0.121	1.208	0.108	28.00
7	2.008	13	40	0.115	1.200	0.107	28.67
8	2.034	12	40	0.112	1.120	0.100	33.33
9	2.031	10	40	0.106	1.042	0.093	38.00
10	2.006	10	38	0.105	0.939	0.084	43.80
11	1.976	10	38	0.102	0.948	0.085	43.34
12	2.011	8	40	0.088	0.923	0.083	44.80
13	1.974	8	40	0.087	0.796	0.071	52.40
14	1.950	8	41	0.082	0.799	0.072	52.20
15	2.039	8	42	0.088	0.770	0.069	53.94
16	2.027	8	42	0.090	0.749	0.067	55.20
17	2.040	8	42	0.099	0.649	0.058	61.20
18	2.064	8	32	0.113	0.464	0.042	72.27
19	2.071	8	30	0.116	0.421	0.038	74.87
20	2.052	8	28	0.125	0.385	0.034	77.00

TABLA 5.20
INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE OPERACION. MEZCLA n-C₁₀/i-C₈
PLANIFICACION DE EXPERIMENTOS

EXPERIMENTO	E-9	E-10	E-11	E-12	E-13	E-14	E-15
MASA TAMIZ (g)	11.15	11.15	11.15	11.15	11.15	20.00	20.00
T. ADSORCION (°C)	175	250	100	175	175	175	175
PRESION (kg/cm ²)	21	21	21	31	11	21	21
ALIMENTO (% _{peso}) ^a	2.026	2.097	2.028	2.071	2.025	9.676	5.008
CAUDAL (ml/min)	6	6	6	6	6	6	6
v _s (cm/min)	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8
t _c (min)	132.8	128.3	132.6	129.8	132.8	49.6	96.2
L/D (cm/cm) ^b	161	161	161	161	161	289	289
NUMERO DE CICLOS	20	10	10	10	10	10	10

a: valor medio de los 10 ciclos

b: relación Longitud de lecho/Diámetro

TABLA 5.21
INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA (T=250°C)
EXPERIMENTO E-10. CURVAS DE ROTURA

CICLO 1		CICLO 2		CICLO 3		CICLO 4		CICLO 5	
t (min)	C/C ₀								
				14	0.0000	14	0.0000	14	0.0000
		16	0.0000	16	0.1419	16	0.1664	16	0.2677
18	0.0000	18	0.1392	18	0.3583	18	0.4518	18	0.4666
20	0.1628	20	0.3885	20	0.5914	20	0.6807	20	0.7037
22	0.3652	22	0.6372	22	0.8068	22	0.8541	22	0.8802
24	0.6127	24	0.8302	24	0.8917	24	0.9077	24	0.9313
26	0.8069	26	0.9108	26	0.9242	26	0.9563	26	0.9599
28	0.9215	28	0.9669	28	0.9509	28	0.9754	28	0.9847
30	0.9474	30	0.9782	30	0.9520	30	0.9841	30	0.9953
32	0.9599	32	0.9910	32	0.9776	32	0.9988	32	0.9984
34	0.9802	34	0.9997	34	0.9911	34	1.0000	34	1.0000
36	0.9947	36	1.0000	36	1.0000				
38	1.0000								

TABLA 5.22
INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA (T=250°C)
EXPERIMENTO E-10. CURVAS DE ROTURA (Cont.)

CICLO 6		CICLO 7		CICLO 8		CICLO 9		CICLO 10	
t (min)	C/C ₀	t (min)	C/C ₀						
				10	0.0000	10	0.0000	10	0.0000
12	0.0000	12	0.0000	12	0.1216	12	0.1335	12	0.1739
14	0.1936	14	0.1911	14	0.3183	14	0.3608	14	0.3726
16	0.4379	16	0.4223	16	0.5229	16	0.5571	16	0.5866
18	0.6554	18	0.6495	18	0.7169	18	0.7353	18	0.7483
20	0.8614	20	0.7866	20	0.8884	20	0.8439	20	0.8959
22	0.9101	22	0.8694	22	0.9398	22	0.9028	22	0.9381
24	0.9548	24	0.9254	24	0.9630	24	0.9415	24	0.9577
26	0.9692	26	0.9530	26	0.9714	26	0.9534	26	0.9819
28	0.9823	28	0.9793	28	0.9853	28	0.9807	28	0.9903
30	0.9862	30	0.9877	30	0.9898	30	0.9884	30	0.9967
32	0.9982	32	0.9926	32	0.9971	32	0.9927	32	0.9995
34	0.9995	34	0.9994	34	1.0000	34	1.0000	34	1.0000
36	1.0000	36	1.0000						

TABLA 5.23
INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA (T=250°C)
EXPERIMENTO E-10. PARAMETROS DE ADSORCION

CICLOS	C_0 (%) _p	t_k (min)	t_r (min)	Pte (%/min)	m_{ad} (g)	q_{10} (adm.)	G_D (%)
1	2.150	18	38	0.202	1.381	0.124	0.00
2	2.154	16	36	0.186	1.189	0.107	13.88
3	2.114	14	36	0.161	1.036	0.093	25.02
4	2.104	14	34	0.192	0.964	0.086	30.27
5	2.100	14	34	0.210	0.925	0.083	33.01
6	2.066	12	36	0.184	0.780	0.070	43.50
7	2.093	12	36	0.163	0.823	0.074	40.44
8	2.056	10	34	0.169	0.696	0.062	49.72
9	2.060	10	34	0.157	0.702	0.063	49.23
10	2.070	10	34	0.158	0.662	0.059	52.06

TABLA 5.24
INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA (T=100°C)
EXPERIMENTO E-11. CURVAS DE ROTURA

CICLO 1		CICLO 2		CICLO 3		CICLO 4		CICLO 5	
t (min)	C/C ₀								
				8	0.0000	8	0.0000	8	0.0000
				10	0.1010	10	0.0741	10	0.1392
		12	0.0000	12	0.1894	12	0.1482	12	0.1988
		14	0.0900	14	0.3004	14	0.2075	14	0.2940
		16	0.2252	16	0.3447	16	0.2741	16	0.3462
		18	0.3172	18	0.4251	18	0.3406	18	0.4008
20	0.0000	20	0.3905	20	0.4621	20	0.3975	20	0.4606
24	0.1996	24	0.5409	24	0.5631	24	0.5554	24	0.5834
28	0.4416	28	0.6765	28	0.6566	28	0.7076	28	0.6887
32	0.7286	32	0.7676	32	0.7316	32	0.7755	32	0.7831
36	0.9328	36	0.8366	36	0.7894	36	0.8849	36	0.8410
40	0.9968	40	0.8801	40	0.8447	40	0.9138	40	0.9097
42	1.0000	44	0.9218	44	0.8821	44	0.9498	44	0.9368
		48	0.9609	48	0.8976	48	0.9755	48	0.9691
		50	0.9695	50	0.9318	50	0.9780	50	0.9853
		54	0.9994	54	0.9697	54	1.0000	52	1.0000
		56	1.0000	58	0.9990				
				60	1.0000				

TABLA 5.25

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA (T=100°C)
 EXPERIMENTO E-11. CURVAS DE ROTURA (Cont.)

CICLO 6		CICLO 7		CICLO 8		CICLO 9		CICLO 10	
t (min)	C/C ₀	t (min)	C/C ₀						
8	0.1114	8	0.2960	8	0.1972	8	0.1942	8	0.1933
10	0.1856	10	0.3912	10	0.3556	10	0.3663	10	0.2899
12	0.2756	12	0.5019	12	0.5118	12	0.5229	12	0.3977
14	0.3574	14	0.5643	14	0.6178	14	0.6064	14	0.5853
16	0.4156	16	0.5993	16	0.7085	16	0.7008	16	0.7142
18	0.4546	18	0.6482	18	0.7224	18	0.7620	18	0.8348
20	0.5386	20	0.7306	20	0.7977	20	0.8559	20	0.8942
24	0.6728	24	0.8149	24	0.8391	22	0.8817	22	0.9376
28	0.7377	28	0.8598	28	0.8925	24	0.8948	24	0.9569
32	0.7878	32	0.8882	32	0.9033	26	0.9219	26	0.9756
36	0.8262	36	0.9374	36	0.9562	28	0.9650	28	0.9789
40	0.8985	40	0.9615	40	0.9759	30	0.9841	30	0.9869
44	0.9431	44	0.9815	44	0.9900	32	0.9903	32	0.9965
48	0.9558	48	0.9974	48	0.9975	34	0.9984	34	1.0000
50	0.9692	50	1.0000	50	1.0000	36	1.0000		
52	0.9826								
54	0.9953								
56	1.0000								

TABLA 5.26
INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA (T=100°C)
EXPERIMENTO E-11. PARAMETROS DE ADSORCION

CICLOS	C_0 (%) _r	t_R (min)	t_F (min)	Pte (%/min)	m_{ad} (g)	q_{ad} (adm.)	G_D (%)
1	2.054	20	42	0.122	1.758	0.158	0.00
2	1.998	12	56	0.059	1.412	0.127	19.72
3	1.980	8	58	0.043	1.369	0.123	22.13
4	2.025	8	54	0.057	1.319	0.118	24.98
5	2.012	8	52	0.052	1.232	0.110	29.93
6	2.020	8	52	0.048	1.123	0.101	36.14
7	2.027	8	50	0.051	0.697	0.063	60.37
8	2.029	8	50	0.069	0.611	0.055	65.25
9	2.060	8	36	0.095	0.504	0.045	71.34
10	2.070	8	34	0.122	0.489	0.043	72.16

TABLA 5.27
INFLUENCIA DE LA PRESION (P=31 kg/cm²)
EXPERIMENTO E-12. CURVAS DE ROTURA

CICLO 1		CICLO 2		CICLO 3		CICLO 4		CICLO 5	
t (min)	C/C ₀								
								12	0.0000
						14	0.0000	14	0.0733
				16	0.0000	16	0.1161	16	0.1563
		18	0.0000	18	0.0960	18	0.2756	18	0.2815
20	0.0000	20	0.1191	20	0.2161	20	0.3247	20	0.4141
22	0.1182	22	0.3139	22	0.3693	22	0.4839	22	0.5600
24	0.2983	24	0.4929	24	0.5563	24	0.6738	24	0.7133
26	0.5208	26	0.6873	26	0.7015	26	0.7881	26	0.8144
28	0.6786	28	0.8162	28	0.8448	28	0.8759	28	0.8669
30	0.8302	30	0.9071	30	0.9047	30	0.9078	30	0.9156
32	0.8749	32	0.9380	32	0.9225	32	0.9581	32	0.9450
34	0.9421	34	0.9721	34	0.9726	34	0.9756	34	0.9621
36	0.9764	36	0.9784	36	0.9908	36	0.9864	36	0.9676
38	0.9868	38	0.9945	38	0.9938	38	0.9891	38	0.9838
40	0.9990	40	0.9973	40	1.0000	40	1.0000	40	0.9957
42	1.0000	42	1.0000					42	1.0000

TABLA 5.28
INFLUENCIA DE LA PRESION ($P=31 \text{ kg/cm}^2$)
EXPERIMENTO E-12. CURVAS DE ROTURA (Cont.)

CICLO 6		CICLO 7		CICLO 8		CICLO 9		CICLO 10	
t (min)	C/C ₀	t (min)	C/C ₀						
		10	0.0000					10	0.0000
12	0.0000	12	0.0734	12	0.0000	12	0.0000	12	0.0608
14	0.0581	14	0.1469	14	0.0723	14	0.0968	14	0.1338
16	0.1453	16	0.2637	16	0.1566	16	0.2624	16	0.2809
18	0.2609	18	0.3356	18	0.2838	18	0.3055	18	0.3422
20	0.3574	20	0.4688	20	0.3853	20	0.4490	20	0.4711
22	0.5052	22	0.6099	22	0.5386	22	0.5785	22	0.5914
24	0.6783	24	0.7076	24	0.6789	24	0.6715	24	0.6854
26	0.7997	26	0.8526	26	0.7953	26	0.8152	26	0.7663
28	0.8414	28	0.9001	28	0.9146	28	0.8769	28	0.8271
30	0.9025	30	0.9107	30	0.9218	30	0.8959	30	0.8960
32	0.9205	32	0.9214	32	0.9591	32	0.9106	32	0.9276
34	0.9447	34	0.9598	34	0.9808	34	0.9889	34	0.9434
36	0.9649	36	0.9762	36	0.9912	36	0.9568	36	0.9562
38	0.9737	38	0.9847	38	1.0000	38	0.9911	38	0.9793
40	0.9968	40	0.9990			40	1.0000	40	0.9909
42	1.0000	42	1.0000					42	1.0000

TABLA 5.29
INFLUENCIA DE LA PRESION (P=31 kg/cm²)
EXPERIMENTO E-12. PARAMETROS DE ADSORCION

CICLOS	C_0 (%) _f	t_R (min)	t_F (min)	Ptc (%/min)	m_{ad} (g)	q_{10} (adm.)	G_D (%)
1	2.115	20	40	0.147	1.626	0.146	0.00
2	2.098	18	40	0.149	1.440	0.129	11.45
3	2.083	16	40	0.126	1.369	0.123	15.83
4	2.068	14	40	0.114	1.225	0.110	24.74
5	2.048	12	40	0.109	1.163	0.104	28.51
6	2.064	12	42	0.105	1.224	0.109	24.81
7	2.043	10	40	0.101	1.082	0.097	33.52
8	2.075	12	38	0.114	1.174	0.105	27.83
9	2.065	12	40	0.108	1.145	0.102	29.68
10	2.055	10	42	0.093	1.133	0.101	30.36

TABLA 5.30
INFLUENCIA DE LA PRESION (P=11 kg/cm²)
EXPERIMENTO E-13. CURVAS DE ROTURA

CICLO 1		CICLO 2		CICLO 3		CICLO 4		CICLO 5	
t (min)	C/C ₀								
		18	0.0000	18	0.0000	18	0.0000	18	0.0000
20	0.0000	20	0.0982	20	0.1104	20	0.1483	20	0.1472
22	0.1720	22	0.2234	22	0.2650	22	0.3337	22	0.3264
24	0.3747	24	0.3883	24	0.3727	24	0.5064	24	0.4928
26	0.5848	26	0.6238	26	0.5679	26	0.7413	26	0.7638
28	0.7142	28	0.8241	28	0.7858	28	0.8407	28	0.8922
30	0.9053	30	0.9066	30	0.8694	30	0.9383	30	0.9537
32	0.9472	32	0.9361	32	0.9106	32	0.9462	32	0.9571
34	0.9718	34	0.9612	34	0.9483	34	0.9657	34	0.9821
36	0.9878	36	0.9780	36	0.9815	36	0.9764	36	0.9889
38	0.9951	38	0.9921	38	0.9989	38	0.9916	38	0.9949
40	0.9992	40	0.9990	40	1.0000	40	1.0000	40	0.9968
42	1.0000	42	1.0000					42	1.0000

TABLA 5.31
INFLUENCIA DE LA PRESION ($P=11 \text{ kg/cm}^2$)
EXPERIMENTO E-13. CURVAS DE ROTURA (Cont.)

CICLO 6		CICLO 7		CICLO 8		CICLO 9		CICLO 10	
t (min)	C/C ₀	t (min)	C/C ₀						
								10	0.0000
				12	0.0000	12	0.0000	12	0.1240
		14	0.0000	14	0.0745	14	0.0968	14	0.3125
16	0.0000	16	0.0992	16	0.1888	16	0.2624	16	0.4476
18	0.1236	18	0.2232	18	0.3344	18	0.3055	18	0.6566
20	0.3077	20	0.3848	20	0.5831	20	0.4490	20	0.7867
22	0.5034	22	0.6084	22	0.7393	22	0.5785	22	0.8431
24	0.7277	24	0.7500	24	0.8605	24	0.6715	24	0.8888
26	0.8342	26	0.8480	26	0.9074	26	0.8152	26	0.9263
28	0.9111	28	0.8981	28	0.9560	28	0.8769	28	0.9423
30	0.9455	30	0.9213	30	0.9624	30	0.8959	30	0.9550
32	0.9600	32	0.9543	32	0.9729	32	0.9106	32	0.9650
34	0.9700	34	0.9675	34	0.9985	34	0.9889	34	0.9857
36	0.9973	36	0.9806	36	1.0000	36	0.9568	36	1.0000
38	1.0000	38	0.9949			38	0.9911		
		40	1.0000			40	1.0000		

TABLA 5.32
INFLUENCIA DE LA PRESION (P=11 kg/cm²)
EXPERIMENTO E-13. PARAMETROS DE ADSORCION

CICLOS	C ₀ (%) _p	t _g (min)	t _r (min)	Pte (%/min)	m _{ad} (g)	q ₁₀ (adm.)	G _D (%)
1	2.035	20	42	0.163	1.493	0.134	0.00
2	2.037	18	40	0.152	1.447	0.129	3.06
3	2.038	18	40	0.142	1.469	0.132	1.64
4	2.023	18	40	0.158	1.361	0.122	8.89
5	2.037	18	40	0.159	1.333	0.119	10.75
6	2.022	16	38	0.154	1.210	0.109	18.97
7	2.016	14	40	0.134	1.148	0.103	23.08
8	2.013	12	36	0.140	0.988	0.089	33.83
9	2.009	12	38	0.134	0.927	0.083	37.94
10	2.016	10	36	0.124	0.780	0.070	47.79

TABLA 5.33
INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION (9.67% n-C₁₀)
EXPERIMENTO E-14. CURVAS DE ROTURA

CICLO 1		CICLO 2		CICLO 3		CICLO 4		CICLO 5	
t (min)	C/C ₀								
		10	0.0000	10	0.0000	10	0.0000	10	0.0000
12	0.0000	12	0.1022	12	0.1562	12	0.1673	12	0.2271
14	0.1956	14	0.4558	14	0.6198	14	0.5714	14	0.6574
16	0.6684	16	0.7991	16	0.8191	16	0.8075	16	0.8503
18	0.8196	18	0.8581	18	0.8813	18	0.8632	18	0.8875
20	0.8703	20	0.9213	20	0.9199	20	0.8931	20	0.9489
22	0.9484	22	0.9641	22	0.9644	22	0.9172	22	0.9622
24	0.9599	24	0.9773	24	0.9779	24	0.9457	24	0.9725
26	0.9831	26	0.9927	26	0.9804	26	0.9641	26	0.9850
28	0.9879	28	0.9952	28	0.9865	28	0.9743	28	0.9968
30	0.9937	30	1.0000	30	0.9913	30	0.9846	30	1.0000
32	0.9964			32	1.0000	32	0.9856		
34	1.0000					34	0.9867		
						36	0.9990		
						38	1.0000		

TABLA 5.34
INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION (9.67% n-C₁₀)
EXPERIMENTO E-14. CURVAS DE ROTURA (Cont.)

CICLO 6		CICLO 7		CICLO 8		CICLO 9		CICLO 10	
t (min)	C/C ₀	t (min)	C/C ₀						
		8	0.0000	8	0.0000	8	0.0000	8	0.0000
10	0.0000	10	0.0989	10	0.1206	10	0.2072	10	0.1789
12	0.2416	12	0.2629	12	0.5502	12	0.5092	12	0.4485
14	0.5994	14	0.6919	14	0.6939	14	0.7488	14	0.7269
16	0.7929	16	0.8228	16	0.9122	16	0.8053	16	0.8552
18	0.8949	18	0.9127	18	0.9186	18	0.8868	18	0.8684
20	0.9081	20	0.9252	20	0.9558	20	0.9179	20	0.9244
22	0.9341	22	0.9409	22	0.9720	22	0.9392	22	0.9439
24	0.9621	24	0.9690	24	0.9823	24	0.9508	24	0.9659
26	0.9813	26	0.9893	26	0.9927	26	0.9662	26	0.9836
28	0.9871	28	0.9997	28	1.0000	28	0.9811	28	0.9919
30	0.9974	30	1.0000			30	0.9904	30	1.0000
32	1.0000					32	0.9990		
						34	1.0000		

TABLA 5.35
INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION (9.67% n-C₁₀)
EXPERIMENTO E-14. PARAMETROS DE ADSORCION

CICLOS	C ₀ (%) _p	t _k (min)	t _f (min)	Pte (%/min)	m _{ads} (g)	q ₀ (adm.)	G _p (%)
1	9.535	12	34	1.052	3.238	0.162	0.00
2	9.823	10	30	1.123	2.811	0.140	13.22
3	9.679	10	32	1.032	2.583	0.129	20.26
4	9.750	10	36	0.918	2.794	0.139	13.71
5	9.977	10	30	1.101	2.505	0.125	22.67
6	9.645	10	32	0.908	2.572	0.129	20.57
7	9.405	8	30	0.885	2.262	0.113	30.14
8	9.671	8	28	1.031	1.935	0.097	40.21
9	9.642	8	32	0.771	2.086	0.104	35.58
10	9.628	8	30	0.812	2.095	0.105	35.27

TABLA 5.36
INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION (5.00% n-C₁₀)
EXPERIMENTO E-15. CURVAS DE ROTURA

CICLO 1		CICLO 2		CICLO 3		CICLO 4		CICLO 5	
t (min)	C/C ₀								
		14	0.0000	14	0.0000	14	0.0000	14	0.0000
16	0.0000	16	0.0775	16	0.1176	16	0.1927	16	0.3082
18	0.1133	18	0.3725	18	0.4144	18	0.4508	18	0.5905
20	0.4142	20	0.6475	20	0.7046	20	0.7402	20	0.7917
22	0.6729	22	0.8321	22	0.8378	22	0.8405	22	0.8908
24	0.8323	24	0.9034	24	0.9152	24	0.9175	24	0.9476
26	0.9170	26	0.9498	26	0.9453	26	0.9630	26	0.9719
28	0.9677	28	0.9788	28	0.9714	28	0.9745	28	0.9882
30	0.9943	30	0.9914	30	0.9892	30	0.9832	30	0.9932
32	1.0000	32	0.9975	32	1.0000	32	0.9959	32	0.9973
		34	1.0000			34	1.0000	34	1.0000

TABLA 5.37
INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION (5.00% n-C₁₀)
EXPERIMENTO E-15. CURVAS DE ROTURA (Cont.)

CICLO 6		CICLO 7		CICLO 8		CICLO 9		CICLO 10	
t (min)	C/C ₀	t (min)	C/C ₀						
								10	0.0000
						12	0.0000	12	0.1340
14	0.0000	14	0.0000	14	0.0000	14	0.1142	14	0.3447
16	0.1509	16	0.2055	16	0.2399	16	0.2733	16	0.5896
18	0.4820	18	0.5032	18	0.5244	18	0.5711	18	0.7312
20	0.7562	20	0.7470	20	0.7199	20	0.7203	20	0.8449
22	0.8699	22	0.8544	22	0.8308	22	0.8322	22	0.8979
24	0.9116	24	0.9362	24	0.9101	24	0.8831	24	0.9493
26	0.9902	26	0.9445	26	0.9355	26	0.9693	26	0.9821
28	0.9988	28	0.9763	28	0.9523	28	0.9785	28	0.9872
30	0.9993	30	0.9862	30	0.9840	30	0.9864	30	0.9999
32	0.9995	32	1.0000	32	0.9885	32	0.9974	32	1.0000
34	1.0000			34	1.0000	34	1.0000		

TABLA 5.38
INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION (5.00% n-C₁₀)
EXPERIMENTO E-15. PARAMETROS DE ADSORCION

CICLOS	C ₀ (%) _i	t _R (min)	t _i (min)	Pte (%/min)	m _{ad} (g)	q ₁₀ (adm.)	G _B (%)
1	5.167	16	32	0.570	2.828	0.141	0.00
2	5.159	14	34	0.550	2.464	0.123	12.87
3	5.266	14	32	0.527	2.452	0.123	13.30
4	5.336	14	34	0.502	2.413	0.121	14.71
5	4.959	14	34	0.547	2.068	0.103	26.87
6	4.963	14	34	0.548	2.202	0.110	22.14
7	4.766	14	32	0.449	2.116	0.106	25.18
8	4.871	14	34	0.433	2.190	0.109	22.56
9	4.815	12	34	0.376	2.069	0.103	26.80
10	4.775	10	32	0.364	1.602	0.080	43.35

TABLA 5.39
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO
PLANIFICACION DE EXPERIMENTOS

$P = 21 \text{ kg/cm}^2$ $T = 175 \text{ }^\circ\text{C}$ $Q_0 = 6 \text{ ml/min}$ $v_s^a = 31.8 \text{ cm/min}$ $M_z^b = 11.15 \text{ g}$

EXPERIMENTO	ALIMENTACION ^c	COMPOSICION (%) _p	t_c^d (min)	Nº CICLOS
E-9	n-C ₁₀	2	134	20
E-16	α-C ₁₂	2	134	10
E-17	C ₈ H ₁₀	2	134	10
E-18	C ₆ H ₁₀	2	134	10
E-19	n-C ₁₀ /α-C ₁₂	2/2	134/134	10
E-20	n-C ₁₀ /C ₈ H ₁₀	2/2	134/134	10
E-21	n-C ₁₀ /C ₆ H ₁₀	2/2	134/134	10
E-22	n-C ₁₀ /α-C ₁₂ /C ₈ H ₁₀ /C ₆ H ₁₀	2/0.182/2/0.27	132/1448/132/976	10

a: $v_s = Q_0 / [(\pi/4) \cdot D^2]$, velocidad superficial

b: M_z = masa de zeolita en el lecho

c: en mezcla con i-C₈

d: $t_c = M_z / (Q_0 \cdot \rho_0 \cdot X_0)$, tiempo de contacto

TABLA 5.40
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO (α -C₁₂)
EXPERIMENTO E-16. CURVAS DE ROTURA

CICLO 1		CICLO 2		CICLO 3		CICLO 4		CICLO 5	
t (min)	C/C ₀								
				8	0.0000	8	0.0000	8	0.0000
				10	0.0607	10	0.0509	10	0.1218
		12	0.0000	12	0.2944	12	0.1422	12	0.4033
		14	0.1067	14	0.4885	14	0.4402	14	0.6514
16	0.0000	16	0.1797	16	0.6648	16	0.6266	16	0.7602
18	0.1168	18	0.4927	18	0.7205	18	0.7374	18	0.9266
20	0.2811	20	0.6506	20	0.7946	20	0.8167	20	0.9503
22	0.3472	22	0.7210	22	0.8659	22	0.8719	22	0.9629
24	0.4207	24	0.8418	24	0.8906	24	0.8839	24	0.9819
26	0.6157	26	0.8891	26	0.9178	26	0.9233	26	0.9883
28	0.8033	28	0.9264	28	0.9546	28	0.9552	28	0.9946
30	0.8175	30	0.9470	30	0.9915	30	0.9743	30	1.0000
32	0.9081	32	0.9872	32	1.0000	32	1.0000		
34	0.9406	34	0.9967						
36	0.9559	36	1.0000						
38	0.9835								
40	1.0000								

TABLA 5.42
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO (α -C₁₂)
EXPERIMENTO E-16. PARAMETROS DE ADSORCION

CICLOS	C ₀ (%) _p	t _R (min)	t _F (min)	Pte (%/min)	m _{ads} (g)	q ₁₂ (adm.)	G _D (%)
1	1.542	16	40	0.086	1.271	0.114	0.00
2	1.406	12	36	0.085	0.824	0.074	35.17
3	1.582	8	32	0.084	0.577	0.052	54.56
4	1.570	8	32	0.103	0.583	0.052	54.21
5	1.579	8	30	0.133	0.395	0.035	68.95
6	1.668	8	30	0.130	0.404	0.036	68.25
7	1.814	8	26	0.138	0.427	0.038	66.40
8	1.720	8	28	0.149	0.343	0.031	73.07
9	1.802	8	24	0.160	0.364	0.033	71.40
10	1.766	8	24	0.149	0.337	0.030	73.51

TABLA 5.43
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO (C_8H_{10})
EXPERIMENTO E-17. CURVAS DE ROTURA

CICLO 1		CICLO 2		CICLO 3		CICLO 4		CICLO 5	
t (min)	C/C ₀								
6	0.0000	6	0.0000	6	0.0000	6	0.0000	6	0.0000
8	0.0265	8	0.0264	8	0.0272	8	0.0560	8	0.0725
10	0.2632	10	0.2781	10	0.3430	10	0.3017	10	0.3476
12	0.5293	12	0.5575	12	0.6014	12	0.5449	12	0.5529
14	0.7177	14	0.7719	14	0.7989	14	0.7439	14	0.7242
16	0.8632	16	0.8680	16	0.8747	16	0.8774	16	0.8204
18	0.9035	18	0.9146	18	0.9236	18	0.9424	18	0.8872
20	0.9479	20	0.9599	20	0.9785	20	0.9571	20	0.9772
22	0.9660	22	0.9708	22	0.9839	22	0.9955	22	0.9811
24	1.0000	24	0.9902	24	0.9914	24	0.9989	24	0.9865
		26	1.0000	26	1.0000	26	1.0000	26	0.9884
								28	1.0000

TABLA 5.44
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO (C₈H₁₀)
EXPERIMENTO E-17. CURVAS DE ROTURA (Cont.)

CICLO 6		CICLO 7		CICLO 8		CICLO 9		CICLO 10	
t (min)	C/C ₀	t (min)	C/C ₀						
6	0.0000	6	0.0000	6	0.0000	6	0.0000	6	0.0000
8	0.0969	8	0.0962	8	0.0499	8	0.0758	8	0.0444
10	0.3122	10	0.3659	10	0.3389	10	0.3138	10	0.3221
12	0.5588	12	0.6028	12	0.5841	12	0.5849	12	0.5758
14	0.7522	14	0.7764	14	0.7479	14	0.7639	14	0.7507
16	0.8469	16	0.8591	16	0.8553	16	0.8832	16	0.8814
18	0.9303	18	0.9153	18	0.9025	18	0.9440	18	0.9234
20	0.9687	20	0.9516	20	0.9806	20	0.9654	20	0.9602
22	0.9913	22	0.9881	22	0.9931	22	1.0000	22	0.9955
24	1.0000	24	1.0000	24	1.0000			24	1.0000

TABLA 5.45
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO (C₈H₁₀)
EXPERIMENTO E-17. PARAMETROS DE ADSORCION

CICLOS	C ₀ (%) _p	t _r (min)	t _r (min)	Pte (%/min)	m _{ads} (g)	q _s (adm.)	G _D (%)
1	1.889	8	24	0.163	0.361	0.032	0.00
2	1.890	8	26	0.168	0.342	0.031	5.25
3	1.839	8	26	0.168	0.304	0.027	15.74
4	1.878	8	26	0.167	0.329	0.029	8.64
5	1.929	8	28	0.158	0.353	0.031	2.47
6	1.961	8	24	0.157	0.341	0.031	5.56
7	1.976	8	24	0.166	0.328	0.029	9.26
8	1.969	8	24	0.175	0.339	0.030	6.17
9	1.980	8	22	0.181	0.330	0.029	8.64
10	1.991	8	24	0.172	0.343	0.030	5.25

TABLA 5.46
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO (C₆H₁₀)
EXPERIMENTO E-18. CURVAS DE ROTURA

CICLO 1		CICLO 2		CICLO 3		CICLO 4		CICLO 5	
t (min)	C/C ₀								
6	0.0000	6	0.0000	6	0.0000	6	0.0000	6	0.0000
8	0.0128	8	0.0690	8	0.0346	8	0.0473	8	0.0633
10	0.2858	10	0.3283	10	0.3215	10	0.3267	10	0.3383
12	0.5243	12	0.5516	12	0.5644	12	0.5737	12	0.5461
14	0.7405	14	0.7090	14	0.7275	14	0.7522	14	0.7260
16	0.8498	16	0.8565	16	0.8217	16	0.8523	16	0.8698
18	0.9097	18	0.9162	18	0.9198	18	0.9430	18	0.9055
20	0.9158	20	0.9372	20	0.9268	20	0.9631	20	0.9478
22	0.9425	22	0.9864	22	0.9540	22	0.9756	22	0.9720
24	1.0000	24	1.0000	24	0.9964	24	1.0000	24	1.0000
				26	1.0000				

TABLA 5.47
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO (C₆H₁₀)
EXPERIMENTO E-18. CURVAS DE ROTURA (Cont.)

CICLO 6		CICLO 7		CICLO 8		CICLO 9		CICLO 10	
t (min)	C/C ₀	t (min)	C/C ₀						
6	0.0000	6	0.0000	6	0.0000	6	0.0000	6	0.0000
8	0.0255	8	0.0493	8	0.0533	8	0.0848	8	0.1306
10	0.3097	10	0.3202	10	0.3453	10	0.3218	10	0.3930
12	0.5591	12	0.5762	12	0.5852	12	0.6527	12	0.6275
14	0.7484	14	0.7373	14	0.7355	14	0.7923	14	0.7561
16	0.8507	16	0.8186	16	0.8430	16	0.8554	16	0.8242
18	0.9079	18	0.9221	18	0.9257	18	0.9471	18	0.9064
20	0.9401	20	0.9370	20	0.9398	20	0.9681	20	0.9538
22	0.9575	22	0.9777	22	0.9720	22	0.9963	22	0.9831
24	1.0000	24	0.9956	24	1.0000	24	1.0000	24	1.0000
		26	1.0000						

TABLA 5.48
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO (C₆H₁₀)
EXPERIMENTO E-18. PARAMETROS DE ADSORCION

CICLOS	C ₀ (%) _p	t _k (min)	t _r (min)	Pte (%/min)	m _{ads} (g)	q ₆ (adm.)	G _D (%)
1	1.949	8	24	0.164	0.376	0.034	0.00
2	1.964	8	24	0.170	0.356	0.032	5.62
3	1.946	8	24	0.164	0.364	0.032	3.55
4	1.918	8	24	0.166	0.333	0.030	11.54
5	1.955	8	24	0.165	0.351	0.032	6.80
6	1.971	8	24	0.170	0.363	0.033	3.85
7	1.980	8	24	0.158	0.360	0.032	4.44
8	1.953	8	24	0.164	0.345	0.031	8.58
9	1.993	8	24	0.181	0.318	0.029	15.38
10	1.980	8	24	0.152	0.327	0.029	13.02

TABLA 5.49
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO (n -C₁₀/ α -C₁₂)
CURVAS DE ROTURA

EXP. E-19		CICLO 1	
1-DODECENO		N-DECANO	
t(min)	C/C ₀	t(min)	C/C ₀
		12	0.0000
14	0.0000	14	0.1305
16	0.1453	16	0.3692
18	0.3177	18	0.7183
20	0.4749	20	0.9205
22	0.6231	22	0.9446
24	0.7972	24	0.9786
26	0.8242	26	0.9928
28	0.9057	28	0.9968
30	0.9577	30	1.0000
32	0.9786		
34	1.0000		

TABLA 5.50
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO ($n\text{-C}_{10}/\alpha\text{-C}_{12}$)
CURVAS DE ROTURA (Cont.)

EXP. E-19		CICLO 2	
1-DODECENO		N-DECANO	
t(min)	C/C ₀	t(min)	C/C ₀
		10	0.0000
12	0.0000	12	0.1251
14	0.1753	14	0.3024
16	0.3858	16	0.6375
18	0.5155	18	0.8256
20	0.6568	20	0.9057
22	0.7456	22	0.9737
24	0.8585	24	0.9757
26	0.9231	26	0.9820
28	0.9502	28	0.9943
30	1.0000	30	1.0000

TABLA 5.51
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO (n -C₁₀/ α -C₁₂)
CURVAS DE ROTURA (Cont.)

EXP. E-19		CICLO 3	
1-DODECENO		N-DECANO	
t(min)	C/C ₀	t(min)	C/C ₀
10	0.0000	10	0.0000
12	0.1546	12	0.1851
14	0.3787	14	0.5072
16	0.5401	16	0.7457
18	0.7420	18	0.8557
20	0.7942	20	0.9106
22	0.8875	22	0.9762
24	0.9119	24	0.9911
26	0.9733	26	1.0000
28	1.0000		

TABLA 5.52
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO ($n\text{-C}_{10}/\alpha\text{-C}_{12}$)
CURVAS DE ROTURA (Cont.)

EXP. E-19		CICLO 4	
1-DODECENO		N-DECANO	
t(min)	C/C ₀	t(min)	C/C ₀
8	0.0000	8	0.0000
10	0.0607	10	0.1013
12	0.1950	12	0.2625
14	0.4488	14	0.5325
16	0.6518	16	0.7168
18	0.7522	18	0.8376
20	0.8965	20	0.9592
22	0.9380	22	0.9979
24	0.9791	24	1.0000
26	0.9936		
28	1.0000		

TABLA 5.53
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO ($n\text{-C}_{10}/\alpha\text{-C}_{12}$)
CURVAS DE ROTURA (Cont.)

EXP. E-19		CICLO 5	
1-DODECENO		N-DECANO	
t(min)	C/C ₀	t(min)	C/C ₀
8	0.0000	8	0.0000
10	0.1059	10	0.1623
12	0.3343	12	0.3859
14	0.5923	14	0.6321
16	0.7480	16	0.7972
18	0.8908	18	0.8618
20	0.9310	20	0.9465
22	0.9434	22	0.9544
24	0.9475	24	1.0000
26	0.9653		
28	1.0000		

TABLA 5.54
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO (n-C₁₀/α-C₁₂)
CURVAS DE ROTURA (Cont.)

EXP. E-19		CICLO 6	
I-DODECENO		N-DECANO	
t(min)	C/C ₀	t(min)	C/C ₀
6	0.0000	6	0.0000
8	0.0292	8	0.0134
10	0.2061	10	0.1569
12	0.4372	12	0.4506
14	0.6367	14	0.6825
16	0.7792	16	0.8030
18	0.8585	18	0.8784
20	0.9029	20	0.9333
22	0.9897	22	0.9855
24	0.9912	24	1.0000
26	0.9921		
28	1.0000		

TABLA 5.55
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO ($n\text{-C}_{10}/\alpha\text{-C}_{12}$)
CURVAS DE ROTURA (Cont.)

EXP. E-19		CICLO 7	
1-DODECENO		N-DECANO	
t(min)	C/C ₀	t(min)	C/C ₀
6	0.0000	6	0.0000
8	0.0278	8	0.0264
10	0.1620	10	0.1629
12	0.4024	12	0.4374
14	0.6390	14	0.6612
16	0.7757	16	0.8199
18	0.8833	18	0.8951
20	0.9341	20	0.9848
22	0.9717	22	1.0000
24	0.9762		
26	1.0000		

TABLA 5.56
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO (n-C₁₀/α-C₁₂)
CURVAS DE ROTURA (Cont.)

EXP. E-19		CICLO 8	
I-DODECENO		N-DECANO	
t(min)	C/C ₀	t(min)	C/C ₀
6	0.0000	6	0.0000
8	0.0275	8	0.0263
10	0.2473	10	0.2203
12	0.5246	12	0.4853
14	0.6764	14	0.6983
16	0.8221	16	0.8124
18	0.8642	18	0.8770
20	0.9271	20	0.9479
22	0.9575	22	0.9679
24	0.9728	24	0.9948
26	1.0000	26	1.0000

TABLA 5.57
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO (n-C₁₀/α-C₁₂)
CURVAS DE ROTURA (Cont.)

EXP. E-19		CICLO 9	
1-DODECENO		N-DECANO	
t(min)	C/C ₀	t(min)	C/C ₀
6	0.0000	6	0.0000
8	0.0546	8	0.0516
10	0.2621	10	0.2129
12	0.5429	12	0.4996
14	0.6647	14	0.6627
16	0.8128	16	0.8049
18	0.8534	18	0.8655
20	0.9558	20	0.9449
22	1.0000	22	0.9899
		24	1.0000

TABLA 5.58
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO ($n\text{-C}_{10}/\alpha\text{-C}_{12}$)
CURVAS DE ROTURA (Cont.)

EXP. E-19		CICLO 10	
I-DODECENO		N-DECANO	
t(min)	C/C ₀	t(min)	C/C ₀
6	0.0000	6	0.0000
8	0.0610	8	0.0522
10	0.2767	10	0.2373
12	0.5126	12	0.5168
14	0.7080	14	0.7095
16	0.8117	16	0.8230
18	0.8863	18	0.8966
20	0.9478	20	0.9909
22	0.9685	22	1.0000
24	0.9892		
26	1.0000		

TABLA 5.59
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO
EXPERIMENTO E-19. PARAMETROS DE ADSORCION DE N-DECANO

CICLOS	C_0 (%) _p	t_R (min)	t_F (min)	Pte (%/min)	m_{ads} (g)	q_{10} (adm.)	G_D (%)
1	1.916	12	30	0.219	0.708	0.063	0.00
2	1.999	10	30	0.188	0.627	0.056	11.49
3	1.872	10	26	0.187	0.517	0.046	26.93
4	1.975	8	24	0.171	0.507	0.045	28.35
5	1.848	8	24	0.152	0.423	0.038	40.16
6	1.871	8	24	0.149	0.403	0.036	43.15
7	1.897	8	22	0.167	0.398	0.035	43.78
8	1.904	8	26	0.160	0.393	0.035	44.57
9	1.940	8	24	0.163	0.402	0.036	43.31
10	1.916	8	22	0.166	0.366	0.033	48.35

TABLA 5.60
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO
EXPERIMENTO E-19. PARAMETROS DE ADSORCION DE 1-DODECENO

CICLOS	C_0 (%) _p	t_R (min)	t_F (min)	Pte (%/min)	m_{ads} (g)	q_{12} (adm.)	G_D (%)
1	1.242	14	34	0.079	0.828	0.074	0.00
2	1.306	12	30	0.084	0.747	0.067	9.83
3	1.372	10	28	0.095	0.533	0.048	35.67
4	1.647	8	28	0.132	0.534	0.047	35.53
5	1.616	8	28	0.129	0.408	0.037	50.74
6	1.715	8	28	0.137	0.382	0.034	50.74
7	1.798	8	26	0.144	0.409	0.037	50.61
8	1.817	8	26	0.145	0.376	0.034	54.64
9	1.832	8	22	0.154	0.362	0.032	56.26
10	1.884	8	26	0.151	0.370	0.033	55.32

TABLA 5.61
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO (n-C₁₀/C₈H₁₀)
CURVAS DE ROTURA

EXP. E-20		CICLO 1	
ETILBENCENO		N-DECANO	
t(min)	C/C ₀	t(min)	C/C ₀
6	0.0000		
8	0.0458		
10	0.3267		
12	0.6249		
14	0.7999	14	0.0000
16	0.9029	16	0.0253
18	0.9368	18	0.0506
20	0.9522	20	0.1174
22	0.9642	22	0.3077
24	0.9698	24	0.4600
26	0.9736	26	0.6253
28	0.9853	28	0.7889
30	1.0000	30	0.8717
		32	0.9388
		34	0.9877
		36	1.0000

TABLA 5.62
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO ($n\text{-C}_{10}/\text{C}_8\text{H}_{10}$)
CURVAS DE ROTURA (Cont.)

EXP. E-20		CICLO 2	
ETILBENCENO		N-DECANO	
t(min)	C/C ₀	t(min)	C/C ₀
6	0.0000		
8	0.0314		
10	0.3194		
12	0.5574	12	0.0000
14	0.7566	14	0.0129
16	0.8645	16	0.0387
18	0.9310	18	0.0981
20	0.9684	20	0.1915
22	0.9932	22	0.4340
24	1.0000	24	0.6847
		26	0.8408
		28	0.9054
		30	0.9632
		32	0.9832
		34	1.0000

TABLA 5.63
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO ($n\text{-C}_{10}/\text{C}_8\text{H}_{10}$)
CURVAS DE ROTURA (Cont.)

EXP. E-20		CICLO 3	
ETILBENCENO		N-DECANO	
t(min)	C/C ₀	t(min)	C/C ₀
6	0.0000		
8	0.0338		
10	0.2802		
12	0.5546	12	0.0000
14	0.7376	14	0.0129
16	0.8671	16	0.0406
18	0.9245	18	0.1480
20	0.9722	20	0.3625
22	0.9919	22	0.5758
24	1.0000	24	0.7503
		26	0.8336
		28	0.9571
		30	0.9867
		32	0.9924
		34	1.0000

TABLA 5.64
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO ($n\text{-C}_{10}/\text{C}_8\text{H}_{10}$)
CURVAS DE ROTURA (Cont.)

EXP. E-20		CICLO 4	
ETILBENCENO		N-DECANO	
t(min)	C/C ₀	t(min)	C/C ₀
6	0.0000		
8	0.0653		
10	0.3359	10	0.0000
12	0.6345	12	0.0374
14	0.7938	14	0.0849
16	0.8898	16	0.2179
18	0.9219	18	0.4369
20	0.9604	20	0.6181
22	0.9900	22	0.7672
24	1.0000	24	0.8328
		26	0.8934
		28	0.9414
		30	0.9434
		32	0.9918
		34	1.0000

TABLA 5.65
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO (n-C₁₀/C₈H₁₀)
CURVAS DE ROTURA (Cont.)

EXP. E-20		CICLO 5	
ETILBENCENO		N-DECANO	
t(min)	C/C ₀	t(min)	C/C ₀
6	0.0000	6	0.0000
8	0.0322	8	0.0049
10	0.3032	10	0.0368
12	0.5808	12	0.0546
14	0.7448	14	0.1160
16	0.8692	16	0.2616
18	0.9017	18	0.4491
20	0.9319	20	0.6578
22	0.9827	22	0.7501
24	1.0000	24	0.8718
		26	0.9072
		28	0.9545
		30	0.9887
		32	1.0000

TABLA 5.66
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO ($n\text{-C}_{10}/\text{C}_8\text{H}_{10}$)
CURVAS DE ROTURA (Cont.)

EXP. E-20		CICLO 6	
ETILBENCENO		N-DECANO	
t(min)	C/C ₀	t(min)	C/C ₀
6	0.0000	6	0.0000
8	0.0326	8	0.0182
10	0.2874	10	0.0555
12	0.5611	12	0.0759
14	0.7447	14	0.2158
16	0.8675	16	0.3977
18	0.8902	18	0.5442
20	0.9749	20	0.7173
22	0.9765	22	0.8261
24	0.9836	24	0.8744
26	1.0000	26	0.9330
		28	0.9468
		30	0.9888
		32	0.9991
		34	1.0000

TABLA 5.67
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO ($n\text{-C}_{10}/\text{C}_8\text{H}_{10}$)
CURVAS DE ROTURA (Cont.)

EXP. E-20		CICLO 7	
ETILBENCENO		N-DECANO	
t(min)	C/C ₀	t(min)	C/C ₀
6	0.0000	6	0.0000
8	0.0326	8	0.0261
10	0.3812	10	0.0340
12	0.5787	12	0.0529
14	0.7676	14	0.1928
16	0.8697	16	0.3927
18	0.9258	18	0.5679
20	0.9602	20	0.7105
22	0.9908	22	0.7422
24	1.0000	24	0.8379
		26	0.9339
		28	0.9881
		30	0.9933
		32	0.9984
		34	1.0000

TABLA 5.68
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO ($n\text{-C}_{10}/\text{C}_8\text{H}_{10}$)
CURVAS DE ROTURA (Cont.)

EXP. E-20		CICLO 8	
ETILBENCENO		N-DECANO	
t(min)	C/C ₀	t(min)	C/C ₀
6	0.0000	6	0.0000
8	0.0325	8	0.0252
10	0.2557	10	0.0302
12	0.5113	12	0.0348
14	0.7546	14	0.1467
16	0.8595	16	0.3345
18	0.8853	18	0.4771
20	0.9598	20	0.6614
22	0.9698	22	0.8188
24	0.9799	24	0.8343
26	0.9937	26	0.9083
28	1.0000	28	0.9274
		30	0.9802
		32	0.9824
		34	0.9846
		36	1.0000

TABLA 5.69
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO (n-C₁₀/C₈H₁₀)
CURVAS DE ROTURA (Cont.)

EXP. E-20		CICLO 9	
ETILBENCENO		N-DECANO	
t(min)	C/C ₀	t(min)	C/C ₀
6	0.0000	6	0.0000
8	0.0329	8	0.0259
10	0.2858	10	0.0295
12	0.5805	12	0.1483
14	0.7897	14	0.3323
16	0.9081	16	0.4719
18	0.9309	18	0.6454
20	0.9376	20	0.7600
22	0.9516	22	0.8231
24	0.9632	24	0.8642
26	0.9683	26	0.9248
28	1.0000	28	0.9584
		30	0.9802
		32	0.9956
		34	1.0000

TABLA 5.70
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO (n-C₁₀/C₈H₁₀)
CURVAS DE ROTURA (Cont.)

EXP. E-20		CICLO 10	
ETILBENCENO		N-DECANO	
t(min)	C/C ₀	t(min)	C/C ₀
6	0.0000	6	0.0000
8	0.0459	8	0.0248
10	0.2925	10	0.0524
12	0.5727	12	0.2285
14	0.7729	14	0.3655
16	0.8309	16	0.5382
18	0.8735	18	0.7019
20	0.9458	20	0.7911
22	0.9758	22	0.8389
24	1.0000	24	0.9309
		26	0.9791
		28	0.9802
		30	0.9978
		32	1.00

TABLA 5.71
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO
EXPERIMENTO E-20. PARAMETROS DE ADSORCION DE N-DECANO

CICLOS	C_0 (%) _p	t_R (min)	t_F (min)	Pte (%/min)	m_{ads} (g)	q_{10} (adm.)	G_D (%)
1	1.974	14	36	0.137	1.369	0.123	0.00
2	1.937	12	34	0.155	1.185	0.106	13.44
3	1.935	12	34	0.151	1.102	0.099	19.46
4	2.007	10	34	0.131	0.959	0.086	29.97
5	2.014	8	32	0.134	0.915	0.082	33.22
6	1.919	8	34	0.116	0.786	0.071	42.59
7	1.913	8	34	0.128	0.804	0.072	41.29
8	1.986	8	36	0.122	0.888	0.079	35.18
9	1.931	8	34	0.114	0.732	0.066	46.50
10	2.102	8	32	0.129	0.685	0.061	50.00

TABLA 5.72
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO
EXPERIMENTO E-20. PARAMETROS DE ADSORCION DE ETILBENCENO

CICLOS	C_0 (%) _P	t_R (min)	t_F (min)	Pte (%/min)	m_{ads} (g)	q_R (adm.)	G_0 (%)
1	1.955	8	30	0.196	0.333	0.030	0.00
2	1.910	8	24	0.179	0.333	0.030	----
3	1.923	8	24	0.174	0.345	0.031	----
4	1.972	8	24	0.180	0.319	0.029	----
5	2.018	8	24	0.179	0.365	0.033	----
6	1.997	8	24	0.178	0.366	0.033	----
7	1.991	8	24	0.182	0.342	0.031	----
8	2.001	8	28	0.168	0.384	0.035	----
9	1.973	8	28	0.180	0.356	0.032	----
10	2.049	8	24	0.182	0.378	0.034	----

TABLA 5.73
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO (n-C₁₀/C₆H₁₀)
CURVAS DE ROTURA

EXP. E-21		CICLO 1	
CICLOHEXENO		N-DECANO	
t(min)	C/C ₀	t(min)	C/C ₀
6	0.0000		
8	0.0797		
10	0.3822		
12	0.5573		
14	0.7060		
16	0.8172	16	0.0000
18	0.8882	18	0.0199
20	0.9415	20	0.0549
22	0.9456	22	0.1244
24	0.9828	24	0.3467
26	1.0000	26	0.5221
		28	0.6819
		30	0.8019
		32	0.8876
		34	0.9383
		36	0.9754
		38	1.0000

TABLA 5.74
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO (n-C₁₀/C₆H₁₀)
CURVAS DE ROTURA (Cont.)

EXP. E-21		CICLO 2	
CICLOHEXENO		N-DECANO	
t(min)	C/C ₀	t(min)	C/C ₀
6	0.0000		
8	0.0767		
10	0.3361		
12	0.5516		
14	0.7481		
16	0.8406	16	0.0000
18	0.9101	18	0.0518
20	0.9568	20	0.1087
22	0.9971	22	0.2196
24	1.0000	24	0.4206
		26	0.6291
		28	0.7638
		30	0.8556
		32	0.8975
		34	0.9601
		36	0.9768
		38	0.9911
		40	1.0000

TABLA 5.75
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO ($n\text{-C}_{10}/\text{C}_6\text{H}_{10}$)
CURVAS DE ROTURA (Cont.)

EXP. E-21		CICLO 3	
CICLOHEXENO		N-DECANO	
t(min)	C/C ₀	t(min)	C/C ₀
6	0.0000		
8	0.0628		
10	0.2907		
12	0.4813		
14	0.7452	14	0.0000
16	0.8785	16	0.0125
18	0.9547	18	0.0499
20	0.9741	20	0.991
22	0.9746	22	0.2996
24	0.9812	24	0.4842
26	1.0000	26	0.6318
		28	0.7992
		30	0.8704
		32	0.9102
		34	0.9416
		36	0.9566
		38	0.9738
		40	1.0000

TABLA 5.76
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO (n-C₁₀/C₆H₁₀)
CURVAS DE ROTURA (Cont.)

EXP. E-21		CICLO 4	
CICLOHEXENO		N-DECANO	
t(min)	C/C ₀	t(min)	C/C ₀
6	0.0000		
8	0.0651		
10	0.3158		
12	0.6006	12	0.0000
14	0.7006	14	0.0110
16	0.8382	16	0.0393
18	0.8599	18	0.0803
20	0.9883	20	0.2332
22	1.0000	22	0.3926
		24	0.5849
		26	0.7132
		28	0.8146
		30	0.8861
		32	0.9211
		34	0.9468
		36	0.9656
		38	0.9831
		40	1.0000

TABLA 5.77
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO ($n\text{-C}_{10}/\text{C}_6\text{H}_{10}$)
CURVAS DE ROTURA (Cont.)

EXP. E-21		CICLO 5	
CICLOHEXENO		N-DECANO	
t(min)	C/C ₀	t(min)	C/C ₀
6	0.0000		
8	0.0367		
10	0.3452	10	0.0000
12	0.5045	12	0.0127
14	0.6904	14	0.0507
16	0.8565	16	0.0995
18	0.9049	18	0.1943
20	0.9468	20	0.3741
22	0.9709	22	0.5007
24	0.9766	24	0.6449
26	1.0000	26	0.7553
		28	0.8464
		30	0.9223
		32	0.9329
		34	0.9524
		36	0.9791
		38	0.9812
		40	1.0000

TABLA 5.78
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO (n-C₁₀/C₆H₁₀)
CURVAS DE ROTURA (Cont.)

EXP. E-21		CICLO 6	
CICLOHEXENO		N-DECANO	
t(min)	C/C ₀	t(min)	C/C ₀
6	0.0000		
8	0.0565	8	0.0000
10	0.3531	10	0.0263
12	0.5893	12	0.0788
14	0.7759	14	0.1414
16	0.8931	16	0.2908
18	0.9485	18	0.4065
20	0.9551	20	0.5598
22	0.9835	22	0.6930
24	0.9949	24	0.8089
26	1.0000	26	0.8823
		28	0.8980
		30	0.9383
		32	0.9561
		34	0.9719
		36	0.9824
		38	0.9929
		40	1.0000

TABLA 5.79
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO (n-C₁₀/C₆H₁₀)
CURVAS DE ROTURA (Cont.)

EXP. E-21		CICLO 7	
CICLOHEXENO		N-DECANO	
t(min)	C/C ₀	t(min)	C/C ₀
6	0.0000	6	0.0000
8	0.0474	8	0.0129
10	0.3052	10	0.0647
12	0.5809	12	0.1349
14	0.7313	14	0.2686
16	0.8041	16	0.4364
18	0.9225	18	0.5666
20	0.9718	20	0.6339
22	0.9780	22	0.6645
24	0.9833	24	0.8254
26	0.9893	26	0.8583
28	1.0000	28	0.8814
		30	0.9440
		32	0.9689
		34	0.9973
		36	0.9974
		38	1.0000

TABLA 5.80
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO (n-C₁₀/C₆H₁₀)
CURVAS DE ROTURA (Cont.)

EXP. E-21		CICLO 8	
CICLOHEXENO		N-DECANO	
t(min)	C/C ₀	t(min)	C/C ₀
6	0.0000	6	0.0000
8	0.0671	8	0.0131
10	0.3087	10	0.0616
12	0.5882	12	0.2216
14	0.7797	14	0.3692
16	0.8808	16	0.5130
18	0.9296	18	0.6278
20	0.9474	20	0.6971
22	0.9527	22	0.7585
24	0.9660	24	0.8001
26	1.0000	26	0.8459
		28	0.8890
		30	0.9151
		32	0.9654
		34	0.9858
		36	0.9960
		38	0.9992
		40	1.0000

TABLA 5.81
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO ($n\text{-C}_{10}/\text{C}_6\text{H}_{10}$)
CURVAS DE ROTURA (Cont.)

EXP. E-21		CICLO 9	
CICLOHEXENO		N-DECANO	
t(min)	C/C ₀	t(min)	C/C ₀
6	0.0000	6	0.0000
8	0.0639	8	0.0257
10	0.3540	10	0.1109
12	0.5917	12	0.2497
14	0.7445	14	0.3676
16	0.8275	16	0.5715
18	0.8808	18	0.6425
20	0.8977	20	0.7524
22	0.9346	22	0.8402
24	0.9539	24	0.8464
26	0.9952	26	0.8665
28	1.0000	28	0.8863
		30	0.9608
		32	0.9799
		34	0.9922
		36	1.0000

TABLA 5.82
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO (n-C₁₀/C₆H₁₀)
CURVAS DE ROTURA (Cont.)

EXP. E-21			CICLO 10
CICLOHEXENO		N-DECANO	
t(min)	C/C ₀	t(min)	C/C ₀
6	0.0000	6	0.0000
8	0.0560	8	0.0266
10	0.3304	10	0.1021
12	0.5571	12	0.2729
14	0.7611	14	0.4524
16	0.8435	16	0.5627
18	0.8767	18	0.7075
20	0.9116	20	0.8146
22	0.9855	22	0.8493
24	0.9926	24	0.8769
26	1.0000	26	0.9241
		28	0.9695
		30	0.9729
		32	0.9788
		34	0.9859
		36	0.9881
		38	0.9982
		40	1.0000

TABLA 5.83
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO
EXPERIMENTO E-21. PARAMETROS DE ADSORCION DE N-DECANO

CICLOS	C_0 (%) _p	t_R (min)	t_F (min)	Pte (%/min)	m_{ads} (g)	q_{10} (adm.)	G_D (%)
1	1.858	16	38	0.131	1.525	0.137	0.00
2	1.931	16	40	0.103	1.385	0.124	9.14
3	2.005	14	40	0.136	1.413	0.127	7.32
4	1.907	12	40	0.119	1.258	0.113	17.48
5	1.973	10	40	0.113	1.190	0.107	21.87
6	1.904	8	40	0.103	0.929	0.083	38.99
7	1.931	8	38	0.092	0.844	0.076	44.62
8	1.906	8	40	0.085	0.769	0.069	49.59
9	1.944	8	36	0.092	0.715	0.064	53.11
10	1.883	8	40	0.100	0.631	0.057	58.59

TABLA 5.84
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO
EXPERIMENTO E-21. PARAMETROS DE ADSORCION DE CICLOHEXENO

CICLOS	C_0 (%) _p	t_R (min)	t_F (min)	Pte (%/min)	m_{ads} (g)	q_b (adm.)	G_D (%)
1	1.858	8	26	0.149	0.355	0.032	0.00
2	1.986	8	24	0.167	0.350	0.031	----
3	1.907	8	26	0.179	0.347	0.031	----
4	1.982	8	22	0.171	0.357	0.032	----
5	1.913	8	26	0.153	0.364	0.033	----
6	1.939	8	26	0.177	0.319	0.029	----
7	1.892	8	28	0.159	0.348	0.031	----
8	1.957	8	26	0.184	0.344	0.030	----
9	1.873	8	28	0.139	0.357	0.032	----
10	1.878	8	26	0.158	0.346	0.031	----

TABLA 5.85
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO (n-C₁₀/α-C₁₂/C₈H₁₀/C₆H₁₀)
CURVAS DE ROTURA

EXP. E-22				CICLO 1	
ETILBENCENO		N-DECANO			
t(min)	C/C ₀	t(min)	C/C ₀		
6	0.0000				
8	0.0255				
10	0.2973				
12	0.5949				
14	0.7483				
16	0.8415	16	0.0000		
18	0.8655	18	0.0364		
20	0.9111	20	0.0970		
22	0.9485	22	0.2953		
24	0.9731	24	0.6274		
26	0.9989	26	0.8047		
28	1.0000	28	0.9236		
		30	1.0000		

TABLA 5.86
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO (n-C₁₀/α-C₁₂/C₈H₁₀/C₆H₁₀)
CURVAS DE ROTURA (Cont.)

EXP. E-22		CICLO 2	
ETILBENCENO		N-DECANO	
t(min)	C/C ₀	t(min)	C/C ₀
6	0.0000		
8	0.0266		
10	0.2829		
12	0.6302		
14	0.7894	14	0.0000
16	0.8963	16	0.0374
18	0.9056	18	0.1059
20	0.9410	20	0.4198
22	0.9537	22	0.5972
24	0.9782	24	0.8063
26	0.9822	26	0.8863
28	0.9886	28	0.9541
30	0.9922	30	0.9785
32	1.0000	32	1.0000

TABLA 5.87
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO (n-C₁₀/α-C₁₂/C₈H₁₀/C₆H₁₀)
CURVAS DE ROTURA (Cont.)

EXP. E-22		CICLO 3	
ETILBENCENO		N-DECANO	
t(min)	C/C ₀	t(min)	C/C ₀
6	0.0000		
8	0.0264		
10	0.2905		
12	0.6512	12	0.0000
12	0.8236	14	0.0258
14	0.8913	16	0.0674
16	0.9165	18	0.3454
18	0.9502	20	0.5604
20	0.9636	22	0.8202
22	0.9932	24	0.8657
24	0.9964	26	0.9056
26	1.0000	28	0.9715
		30	0.9850
		32	0.9993
		34	1.0000

TABLA 5.88
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO (n-C₁₀/α-C₁₂/C₈H₁₀/C₆H₁₀)
CURVAS DE ROTURA (Cont.)

EXP. E-22		CICLO 4	
ETILBENCENO		N-DECANO	
t(min)	C/C ₀	t(min)	C/C ₀
6	0.0000		
8	0.0261		
10	0.2903	10	0.0000
12	0.6681	12	0.0228
14	0.6992	14	0.0615
16	0.8889	16	0.3009
18	0.9318	18	0.5206
20	0.9447	20	0.6867
22	0.9501	22	0.7946
24	0.9718	24	0.8418
26	1.0000	26	0.9469
		28	0.9608
		30	0.9819
		32	1.0000

TABLA 5.89
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO (n-C₁₀/α-C₁₂/C₈H₁₀/C₆H₁₀)
CURVAS DE ROTURA (Cont.)

EXP. E-22		CICLO 5	
ETILBENCENO		N-DECANO	
t(min)	C/C ₀	t(min)	C/C ₀
6	0.0000		
8	0.0709	8	0.0000
10	0.2866	10	0.0256
12	0.5948	12	0.0639
14	0.7664	14	0.2013
16	0.8552	16	0.4432
18	0.9510	18	0.6492
20	0.9723	20	0.7736
22	1.0000	22	0.8332
		24	0.8524
		26	0.9126
		28	0.9541
		30	0.9645
		32	0.9944
		34	1.0000

TABLA 5.90
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO (n-C₁₀/α-C₁₂/C₈H₁₀/C₆H₁₀)
CURVAS DE ROTURA (Cont.)

EXP. E-22		CICLO 6	
ETILBENCENO		N-DECANO	
t(min)	C/C ₀	t(min)	C/C ₀
8	0.0000	8	0.0000
10	0.2931	10	0.0604
12	0.5984	12	0.1087
14	0.7602	14	0.2467
16	0.8678	16	0.5090
18	0.9014	18	0.7270
20	0.9328	20	0.8266
22	0.9519	22	0.8669
24	0.9604	24	0.8974
26	0.9921	26	0.9480
28	1.0000	28	0.9657
		30	0.9732
		32	1.0000

TABLA 5.91
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO (n-C₁₀/α-C₁₂/C₈H₁₀/C₆H₁₀)
CURVAS DE ROTURA (Cont.)

EXP. E-22		CICLO 7	
ETILBENCENO		N-DECANO	
t(min)	C/C ₀	t(min)	C/C ₀
6	0.0000		
8	0.0389	8	0.0000
10	0.2745	10	0.0393
12	0.5821	12	0.1113
14	0.7156	14	0.3042
16	0.8502	16	0.5833
18	0.8929	18	0.6898
20	0.9139	20	0.7676
22	0.9295	22	0.8154
24	0.9334	24	0.8231
26	0.9964	26	0.8913
28	1.0000	28	0.9472
		30	0.9642
		32	0.9695
		34	0.9786
		36	0.9971
		38	1.0000

TABLA 5.92
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO (n-C₁₀/α-C₁₂/C₈H₁₀/C₆H₁₀)
CURVAS DE ROTURA (Cont.)

EXP. E-22		CICLO 8	
ETILBENCENO		N-DECANO	
t(min)	C/C ₀	t(min)	C/C ₀
6	0.0000	6	0.0000
8	0.0316	8	0.0268
10	0.3043	10	0.1343
12	0.6461	12	0.2899
14	0.7519	14	0.4990
16	0.8779	16	0.6607
18	0.9007	18	0.7458
20	0.9481	20	0.7678
22	0.9744	22	0.8120
24	0.9849	24	0.8519
26	1.0000	26	0.9237
		28	0.9471
		30	0.9702
		32	0.9839
		34	0.9958
		36	1.0000

TABLA 5.93
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO (n-C₁₀/α-C₁₂/C₈H₁₀/C₆H₁₀)
CURVAS DE ROTURA (Cont.)

EXP. E-22		CICLO 9	
ETILBENCENO		N-DECANO	
t(min)	C/C ₀	t(min)	C/C ₀
6	0.0000	6	0.0000
8	0.0359	8	0.0247
10	0.2975	10	0.1443
12	0.6075	12	0.3894
14	0.8017	14	0.5785
16	0.8696	16	0.7407
18	0.9158	18	0.8283
20	0.9439	20	0.8464
22	0.9478	22	0.8616
24	0.9492	24	0.8767
26	0.9945	26	0.8965
28	0.9971	28	0.9300
30	1.0000	30	0.9536
		32	0.9797
		34	1.0000

TABLA 5.94
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO (n-C₁₀/α-C₁₂/C₈H₁₀/C₆H₁₀)
CURVAS DE ROTURA (Cont.)

EXP. E-22		CICLO 10	
ETILBENCENO		N-DECANO	
t(min)	C/C ₀	t(min)	C/C ₀
6	0.0000	6	0.0000
8	0.1222	8	0.0352
10	0.3246	10	0.2412
12	0.6190	12	0.5469
14	0.7895	14	0.7526
16	0.8919	16	0.8092
18	0.8974	18	0.8647
20	0.9146	20	0.8946
22	0.9490	22	0.9251
24	0.9810	24	0.9394
26	1.0000	26	0.9840
		28	0.9908
		30	0.9993
		32	1.0000

TABLA 5.95
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO (n-C₁₀/α-C₁₂/C₈H₁₀/C₆H₁₀)
EXPERIMENTO E-22. PARAMETROS DE ADSORCION DE N-DECANO

CICLOS	C ₀ (%) _p	t _R (min)	t _F (min)	Pte (%/min)	m _{ads} (g)	q ₁₀ (adm.)	G _D (%)
1	2.061	16	30	0.220	1.326	0.119	0.00
2	2.007	14	32	0.178	1.127	0.101	14.97
3	1.934	12	34	0.167	0.961	0.086	27.50
4	1.977	10	32	0.151	0.887	0.079	33.14
5	1.955	8	34	0.133	0.788	0.071	40.62
6	1.902	8	32	1.124	0.693	0.062	47.77
7	1.907	8	38	0.115	0.734	0.066	44.66
8	1.862	8	36	0.101	0.606	0.054	54.33
9	2.024	8	34	0.112	0.584	0.052	55.93
10	1.958	8	32	0.136	0.414	0.037	68.79

TABLA 5.96
INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO (n-C₁₀/α-C₁₂/C₈H₁₀/C₆H₁₀)
EXPERIMENTO E-22. PARAMETROS DE ADSORCION DE ETILBENCENO

CICLOS	C ₀ (%) _p	t _R (min)	t _F (min)	Pte (%/min)	m _{ads} (g)	q _B (adm.)	G _D (%)
1	1.961	8	28	0.161	0.377	0.034	0.00
2	1.877	8	32	0.162	0.336	0.030	----
3	1.894	8	28	0.178	0.317	0.028	----
4	1.914	8	26	0.170	0.342	0.031	----
5	1.877	8	22	0.167	0.319	0.029	----
6	1.908	8	28	0.165	0.357	0.032	----
7	1.926	8	28	0.158	0.384	0.034	----
8	1.899	8	26	0.169	0.332	0.030	----
9	1.949	8	30	0.178	0.351	0.031	----
10	1.950	8	26	0.152	0.337	0.030	----

Capítulo 6

DISCUSION DE RESULTADOS

6. DISCUSION DE RESULTADOS

6.1. EXPERIMENTOS PREVIOS

El objetivo principal de estos experimentos fué la selección de un procedimiento operativo a escala de laboratorio que permitiera simular la desactivación que sufre el tamiz molecular 5A en planta así como caracterizar el tamiz 5A comercial utilizado en el presente estudio. Dicho tamiz molecular, suministrado por PETRESA, se encuentra aglomerado en forma de partículas esféricas.

6.1.1. SELECCION DEL PROCEDIMIENTO DE DESACTIVACION

Puesto que el tamiz molecular 5A utilizado en el proceso MOLEX trabaja de forma cíclica, apartado 2.2, uno de los objetivos de este estudio consistió en respetar al máximo el procedimiento cíclico, adsorción/desorción, de la operación industrial, pero utilizando condiciones más drásticas a fin de conseguir grados de desactivación similares a los del tamiz molecular en el momento de su sustitución, en un periodo reducido de tiempo.

Por ello, el tamiz molecular se llevó a saturación total en la etapa de adsorción, lo que permitiría determinar su capacidad y velocidad de adsorción en cada ciclo, a partir de la curva de rotura correspondiente. Asimismo, la variación de estos parámetros con el número de ciclos permitiría caracterizar la desactivación sufrida por el tamiz. En cualquier caso las condiciones de operación de ambas etapas deberían seleccionarse de forma que la fluidodinámica del sistema experimental utilizado, no influyera en los parámetros de adsorción deducidos a partir de dichas curvas.

i) Etapa de Adsorción

En un trabajo anterior (Díaz, 1990) se puso a punto un test de caracterización dinámica para tamices moleculares 5A vírgenes, basado en la obtención de curvas de rotura de una parafina tipo,

en lecho fijo.

Partiendo de la escasa información existente en la bibliografía (Al-Ameeri, 1989; Kulprathipanja, 1983), y utilizando las condiciones de presión y temperatura de la unidad MOLEX industrial, en dicho estudio se seleccionó la geometría del lecho de adsorción así como los valores de las variables de operación que conducían a un control mixto, difusión externa-interna, de las n-parafinas en el proceso de adsorción.

Los parámetros de adsorción medidos a partir de las curvas de rotura obtenidas en las condiciones seleccionadas fueron similares a los encontrados en la bibliografía para el tamiz molecular industrial ($q_{10} = 0.145$ g n-C₁₀/g zeo., $P_{te_{10}} = 0.166$ % n-C₁₀/min).

Por todo ello, para la etapa de adsorción en este estudio de desactivación cíclica se han utilizado las mismas condiciones de operación del test de caracterización, que se resumen en la tabla 6.1.

TABLA 6.1
CONDICIONES DE OPERACION DE LA ETAPA DE ADSORCION

MASA DE TAMIZ MOLECULAR (g)	11.15
PRESION (kg/cm ²)	21
TEMPERATURA (°C)	175
CAUDAL (cm ³ /min)	6
ALIMENTO (% _{peso} de adsor. en i-C ₈)	2
TIEMPO DE CONTACTO (min)	134.5
VELOCIDAD SUPERFICIAL (cm/min)	31.8

ii) Etapa de Desorción

Según la información suministrada por PETRESA y la bibliográfica respecto al proceso MOLEX, la etapa de desorción se realiza industrialmente adsorbiendo una parafina ligera (generalmente n-C₅, en mezcla con i-C₈ al 45 (%_{peso}), que desplaza del interior de la estructura microporosa del tamiz las n-parafinas (C₁₀-C₁₆) adsorbidas previamente. Con el fin de comprobar

la viabilidad de la desorción con desplazamiento a escala de laboratorio, se realizaron dos experimentos, E-1 y E-2 (tablas 5.1 a 5.10), en los que ambas etapas, adsorción y desorción con desplazamiento se realizaron en las condiciones anteriormente seleccionadas, variando únicamente la concentración de n-pentano en el alimento, siendo ésta de un 42 (%)_{peso} en el experimento E-1 y de un 2 (%)_{peso} en el E-2. los resultados obtenidos se resumen en la tabla 5.10, y en la figura 6.1 se representa como ejemplo la evolución de los compuestos adsorbidos, n-C₁₀ y n-C₅, en los sucesivos ciclos de adsorción/desorción para el experimento E-2.

Analizando los parámetros de adsorción obtenidos para el n-C₁₀, fácilmente se puede deducir que en las condiciones ensayadas, el desplazamiento con n-C₅ no es un buen método de desorción a escala de laboratorio, puesto que ambos compuestos no son capaces de desorberse recíprocamente de forma completa. La capacidad y velocidad de adsorción medidas son muy inferiores a los valores observados con anterioridad, incluso se alcanzan en el ciclo segundo "grados de desactivación" del orden del 35%, valores excesivamente elevados como para estar originados sólo por la desactivación del tamiz. Este comportamiento del lecho se observa con independencia de la concentración de parafina ligera en el alimento (2 o 42 (%)_{peso} de n-C₅).

Además de los problemas observados, operar con este procedimiento en el laboratorio, supondría una semana de trabajo para completar sólo dos ciclos de adsorción/desorción, haciendo muy larga y tediosa la experimentación. Por este motivo se planteó simplificar al máximo el procedimiento operativo, modificando la etapa de desorción.

De acuerdo con la bibliografía (Ruthven, 1984; Jasra, 1987) es posible desorber completamente parafinas pesadas retenidas en un sólido microporoso por arrastre con un gas inerte (N₂ o He) a elevadas temperaturas. Para estudiar la posibilidad de desorber térmicamente el n-C₁₀ retenido en el tamiz molecular 5A se realizó un análisis termogravimétrico de un tamiz previamente saturado en parafina. En la figura 6.2 se representa la curva de variación de la velocidad de pérdida de peso con la temperatura (curva DTG), indicándose en el pie las condiciones del análisis.

Coincidiendo con la bibliografía (Jasra, 1987) la desorción térmica del n-C₁₀ presenta dos regiones claramente definidas, con máximos a 35, 260 y 310°C. De 25 a 100°C aproximadamente, se produce la desorción del n-C₁₀ retenido en la superficie externa y las regiones intracrystalinas o macroporos de la partícula; y de 100 a 430°C, la desorción del n-C₁₀ retenido en el interior de los cristales de zeolita o microporos, para lo que se necesitan altas temperaturas debido a las fuertes interacciones estéricas existentes entre el adsorbente y el adsorbato. La pérdida total registrada fué

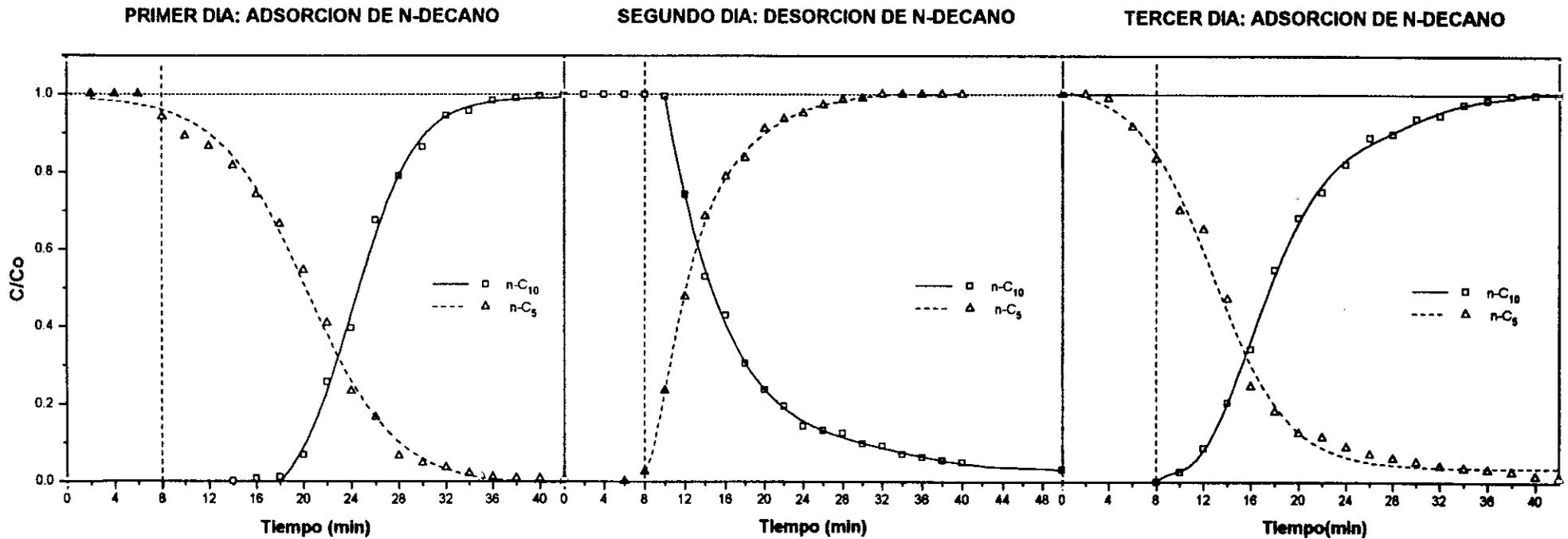


Figura 6.1 Selección de la etapa de desorción: desplazamiento con n-C₅, evolución de los compuestos adsorbidos n-C₁₀ y n-C₅ en los sucesivos ciclos de adsorción/desorción.

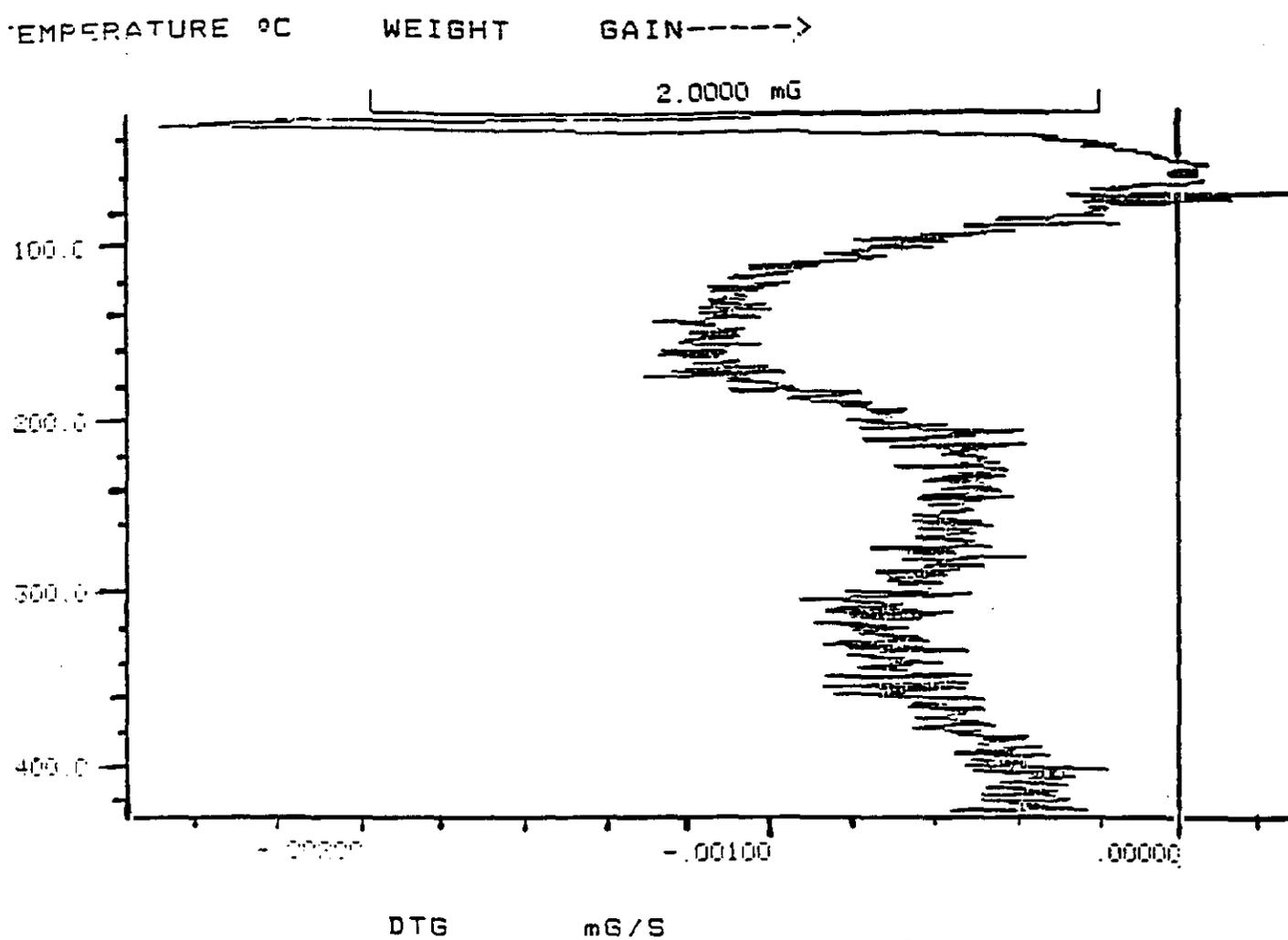


Figura 6.2 Análisis termogravimétrico (DTG) de tamiz molecular 5A saturado en n-C₁₀.
Atmósfera inerte (N₂).
Q = 60 ml/min; T_{inicial} = 25 °C; T_{final} = 430 °C; Rampa = 5 °C/min

de 15 (%)_{peso}, coincidente, por tanto, con la capacidad de adsorción medida para el tamiz molecular virgen; habiéndose eliminado a 300°C el 97,5% del n-C₁₀ adsorbido.

Para estudiar la influencia de la temperatura de desorción se realizaron dos experimentos, E-3 y E-4 (tablas 5.1 y tablas 5.8 a 5.10), consistentes en dos ciclos de adsorción/desorción en las condiciones de operación que se resumen en la tabla 6.2. Los valores de la temperatura de desorción seleccionados fueron de 175°C, temperatura de adsorción en planta; y 300°C, temperatura que, como se comprobó, resiste el tamiz molecular 5A a elevados tiempos de operación sin perder cristalinidad. Como gas inerte se utilizó He L-48, puesto que el N₂ queda fuertemente retenido en el tamiz molecular y crea problemas de incondensables en la etapa de adsorción. Los caudales de He utilizados fueron superiores a 500 cm³/min (a 25°C) para asegurar el arrastre del n-C₁₀ desorbido fuera de la instalación. Previamente a la realización del primer ciclo, el tamiz se desgasificó (eliminación de volátiles y humedad preadsorbida por la zeolita virgen) en las condiciones fijadas para la etapa de desorción.

En las figuras 6.3 y 6.4 se representan las curvas de rotura de adsorción de n-C₁₀ correspondientes al primer y segundo ciclo respectivamente, con fines comparativos, y en la tabla 6.3 se resumen los valores de los parámetros característicos, capacidad de adsorción y pendiente, deducidos a partir de ellas, así como los grados de desactivación, incluyéndose los experimentos E-1 y E-2.

Como puede observarse, entre los experimentos realizados con desorción térmica hay diferencias significativas. Incluso en el primer ciclo de adsorción/desorción (figura 6.3), es menor la capacidad y velocidad de adsorción cuando la desgasificación previa del tamiz se realiza a 175°C, a pesar de que en dicha etapa sólo han de eliminarse los compuestos volátiles y el agua preadsorbida por la zeolita en estado virgen. Estas diferencias se hacen más acusadas en el segundo ciclo, detectándose trazas de n-C₁₀ por debajo del tiempo de residencia de la instalación (figura 6.4), lo cual indica que no se ha desorbido totalmente el n-C₁₀ retenido en el tamiz molecular durante el primer ciclo de adsorción, cuando dicha etapa se lleva a cabo a 175°C.

Por el contrario, cuando se desgasifica y desorbe a 300°C, los parámetros de adsorción medidos en el primer ciclo son similares a los bibliográficos, y la ligera disminución de la velocidad y capacidad de adsorción entre el primer y segundo ciclo, es atribuible a la desactivación del tamiz molecular.

Estos resultados concuerdan con los obtenidos por R.V.Jasra (1987) y con el estudio termogravimétrico de desorción de $n\text{-C}_{10}$ sobre zeolita 5A ($T = 32 - 432^\circ\text{C}$). En el intervalo $32 - 300^\circ\text{C}$ se desorbe la mayor parte del $n\text{-C}_{10}$ retenido, quedando una pequeñísima fracción que se desorbe a temperatura superior. Por ello, la etapa de desorción térmica a 300°C durante 16h se completó con otra de arrastre o "stripping", en la que se bombea $i\text{-C}_8$ a través del lecho a fin de agotar el $n\text{-C}_{10}$ que pudiera quedar retenido exteriormente por el tamiz molecular. Esta etapa se lleva a cabo en las mismas condiciones de operación que la etapa de adsorción, hasta que en el efluente no se detecte $n\text{-C}_{10}$, momento en que se inicia la etapa de adsorción del ciclo siguiente (Broughton, 1968).

TABLA 6.2
DESORCION TERMICA : CONDICIONES DE OPERACION

EXPERIMENTO	E-3	E-4
M_z (g)	11.15	11.15
Desorbente	He L-48	He L-48
Temperatura ($^\circ\text{C}$)	175	300
Caudal (cm^3/min a 25°C)	825	850
tiempo (min)	16	16

TABLA 6.3
SELECCION DEL PROCEDIMIENTO OPERATIVO
ETAPA DE DESORCION : RESULTADOS EXPERIMENTALES

EXPERIMENTO	E-1	E-2	E-3	E-4
Desorción	Dpzto $n\text{-C}_5$	Dpzto $n\text{-C}_5$	Térmica 175°C	Térmica 300°C
Ciclo Primero $q_{10}(1)$ (g $n\text{-C}_{10}/\text{g}$ zeo)	0.110	0.120	0.124	0.135
Pte(1) (% $n\text{-C}_{10}/\text{min}$)	0.130	0.145	0.148	0.171
Ciclo Segundo $q_{10}(2)$ (g $n\text{-C}_{10}/\text{g}$ zeo)	0.074	0.078	0.069	0.110
Pte(2) (% $n\text{-C}_{10}/\text{min}$)	0.075	0.107	0.164	0.157
G_D (%)	32.73	35.00	44.35	18.50

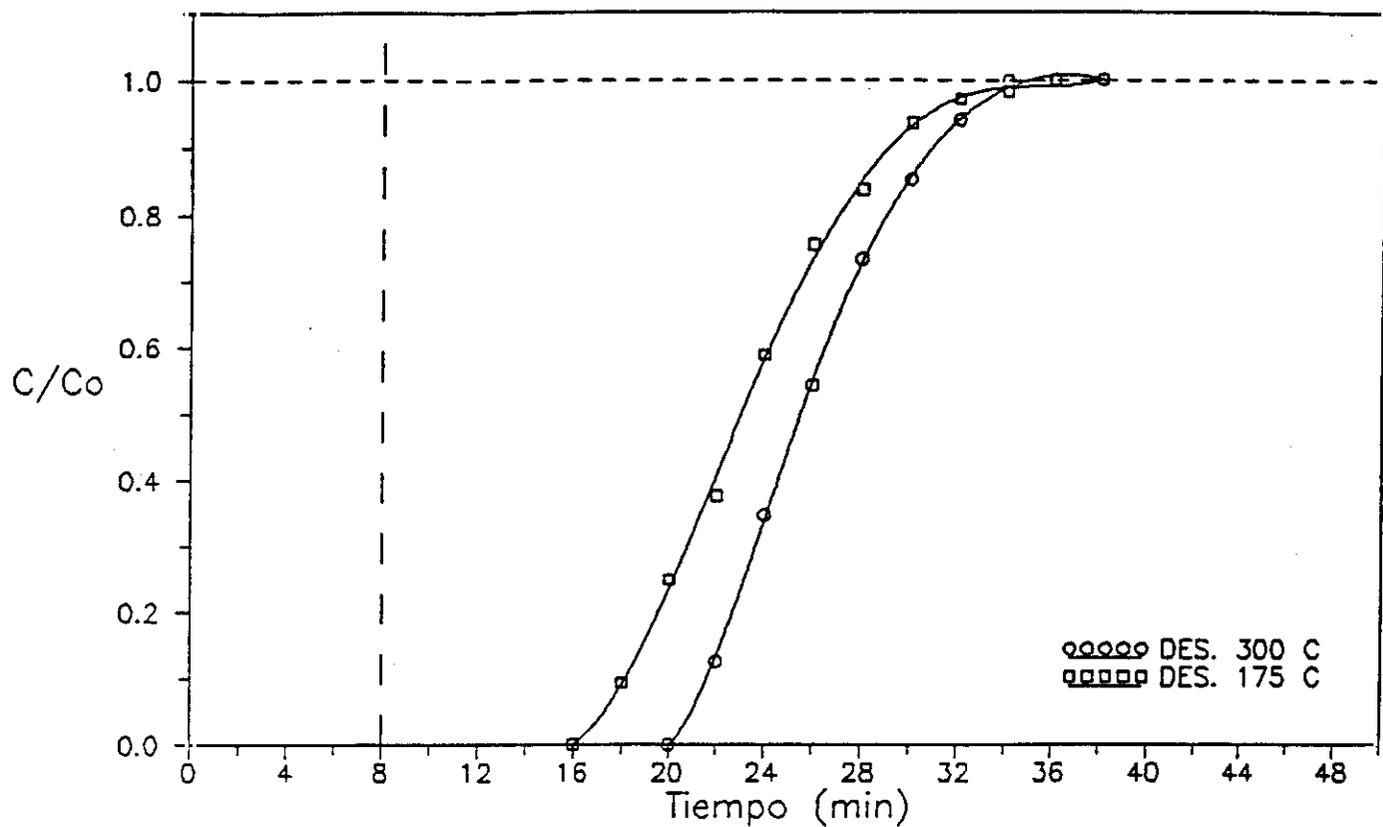


Figura 6.3 Influencia de la temperatura de desorción en el primer ciclo de adsorción/desorción. Curvas de rotura de adsorción del $n\text{-C}_{10}$.

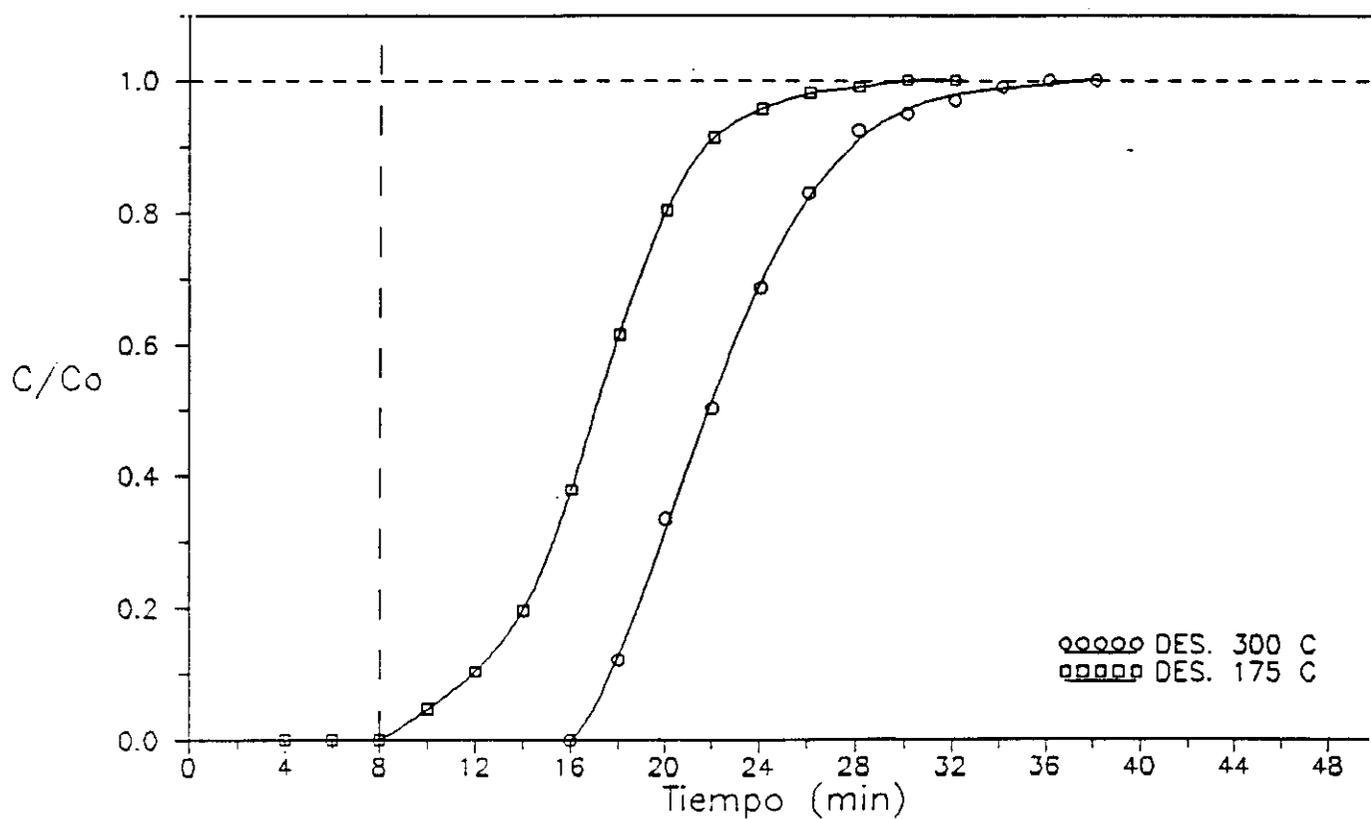


Figura 6.4 Influencia de la temperatura de desorción en el segundo ciclo de adsorción/desorción. Curvas de rotura de adsorción de $n\text{-C}_{10}$.

6.1.2. REPRODUCIBILIDAD DE EXPERIMENTOS

i) Ciclo Primero

Se realizaron cinco experimentos (E-5, E-6 y el primer ciclo de los experimentos E-4, E-7 y E-9; tablas 5.11 a 5.13 y 5.15) en las condiciones de operación seleccionadas en el apartado anterior, con el fin de determinar el error experimental en la etapa de adsorción caracterizada por las curvas de rotura de $n\text{-C}_{10}$ en un único ciclo de adsorción/desorción.

En la tabla 6.4 se recogen los valores de los parámetros característicos de los cinco experimentos, así como los errores medios y desviaciones típicas de los mismos respecto de la media. Puede observarse que el error experimental es, para todos los parámetros medidos, inferior al 8%.

En la figura 6.5 se representan los puntos experimentales de las cinco curvas de rotura utilizadas en este estudio, y con trazo continuo, la curva media calculada a partir de ellos. Se puede comprobar la buena reproducibilidad obtenida.

ii) Ciclo Quinto

Con el fin de determinar el error experimental del grado de desactivación se realizaron dos experimentos (E-7 y E-9; tablas 5.12, 5.13 y 5.15), consistentes en cinco ciclos de adsorción/desorción en las condiciones seleccionadas anteriormente. En la tabla 6.5 se recogen los grados de desactivación obtenidos en ambos experimentos así como el error medio y la desviación máxima.

Puede observarse que el error en el grado de desactivación es superior al del resto de parámetros de adsorción medidos, como consecuencia de su propia definición, es decir, de la acumulación de errores experimentales en los sucesivos ciclos de adsorción/desorción. Sin embargo, es de destacar que el margen de confianza del mismo es bastante grande para un parámetro cuyos extremos de variación están entre el 0 y el 100 %.

TABLA 6.4
REPRODUCIBILIDAD DE EXPERIMENTOS
ETAPA DE DESORCION : RESULTADOS EXPERIMENTALES

EXPERIMENTO	C_0 (%) _p	t_R (min)	t_F (min)	Pte (%n-C ₁₀ /min)	m_{ads} (g)	q_{10} (g n-C ₁₀ /g zeo)
E-4(1)	2.026	20	36	0.171	1.504	0.135
E-5	2.115	20	42	0.154	1.693	0.152
E-6	2.071	20	42	0.144	1.679	0.151
E-7(1)	2.087	20	40	0.124	1.816	0.163
E-9(1)	2.054	20	42	0.149	1.683	0.150
PARAMETRO MEDIO		ERROR MEDIO (%)		DESVIACION TIPICA		
$t_R = 20$ min		0		± 0.000		
$t_F = 40.4$ min		4.75		± 2.607		
Pte = 0.148 % n-C ₁₀ /min		7.72		± 0.017		
$m_{ads} = 1.675$ g n-C ₁₀		4.08		± 0.111		
$q_{10} = 0.150$ g n-C ₁₀ /g zeo		4.13		± 0.010		

TABLA 6.5
REPRODUCIBILIDAD DE EXPERIMENTOS
MARGENES DE COFIANZA DEL GRADO DE DESACTIVACION

CICLO	G_D (%)		G_D (%) MEDIO	
	E-7	E-9		
1	0.00	0.00	0.00	ERROR = 16.0 %
2	8.34	7.33	7.84	
3	9.44	12.00	10.72	DESVIACION = ± 5.4 % TIPICA
4	13.80	20.67	17.24	
5	15.46	26.67	21.07	

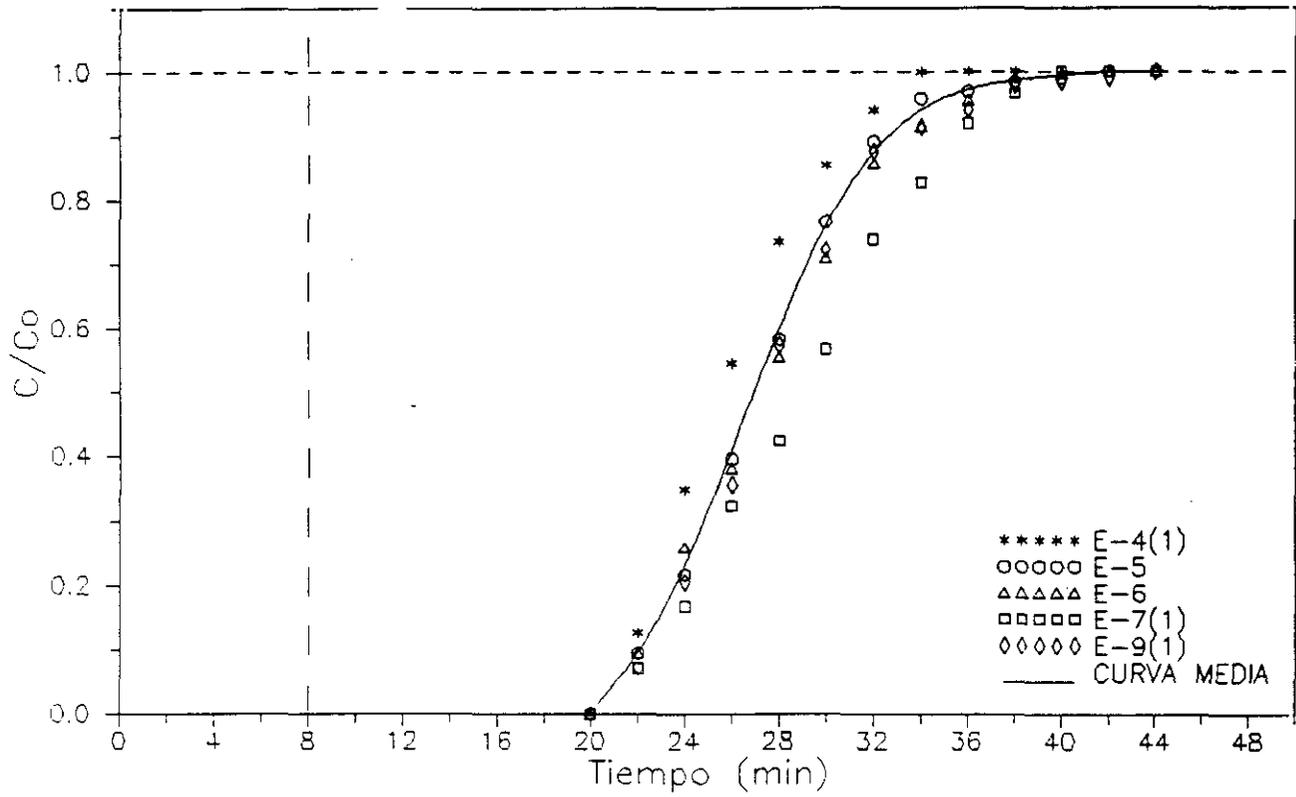


Figura 6.5 Reproducibilidad de las curvas de rotura sobre el tamiz molecular virgen.

6.1.3. CARACTERIZACION DE LOS TAMICES MOLECULARES DE REFERENCIA

El tamiz molecular 5A utilizado en el presente trabajo (Tamiz Molecular Virgen) así como una muestra del mismo tomada de la unidad MOLEX en el momento de la sustitución del adsorbente (Tamiz Molecular Desactivado), se sometieron a una serie de análisis, a fin de establecer unos niveles de referencia, necesarios para cualquier estudio de desactivación (Rollman, 1979; Derouane, 1985; Krishna, 1991). A continuación se exponen los resultados obtenidos.

i) Difracción de Rayos X

En las figuras 6.6 a) y b) se representan los difractogramas correspondientes a los tamices virgen y desactivado, respectivamente; y en la tabla 6.6 sus patrones de difracción, junto al de la zeolita 5A (Breck, 1974) con fines comparativos.

Del análisis de la posición e intensidades relativas de los máximos de difracción obtenidos en el intervalo 5-35°, así como del área de dichos máximos, se deduce que el proceso de desactivación sufrido por el tamiz durante el tiempo de operación en planta, no provoca pérdidas de cristalinidad ni cambios estructurales apreciables, dadas las bajas temperaturas de operación utilizadas (nunca superiores a 230°C).

ii) Composición Química

La composición química del tamiz virgen, determinada por fluorescencia de rayos X, se presenta en la tabla 6.7, y en la tabla 6.8 se recogen los resultados del análisis químico elemental de C, H y N (Apéndice 9.1), obtenidos tanto para el tamiz virgen como para el desactivado.

De los resultados obtenidos se deducen los siguientes hechos:

- Al desconocerse la naturaleza y composición del aglomerante utilizado en la fabricación del tamiz molecular virgen, es imposible extraer información alguna sobre el grado de intercambio de Na^+ por Ca^{2+} alcanzado en dicho tamiz.
- Las pérdidas por calcinación son de un 14.50(%)_{peso} indicando que el tamiz molecular es capaz de retener una elevada cantidad de agua procedente de la humedad ambiental, hecho confirmado por el análisis químico elemental (CHN).

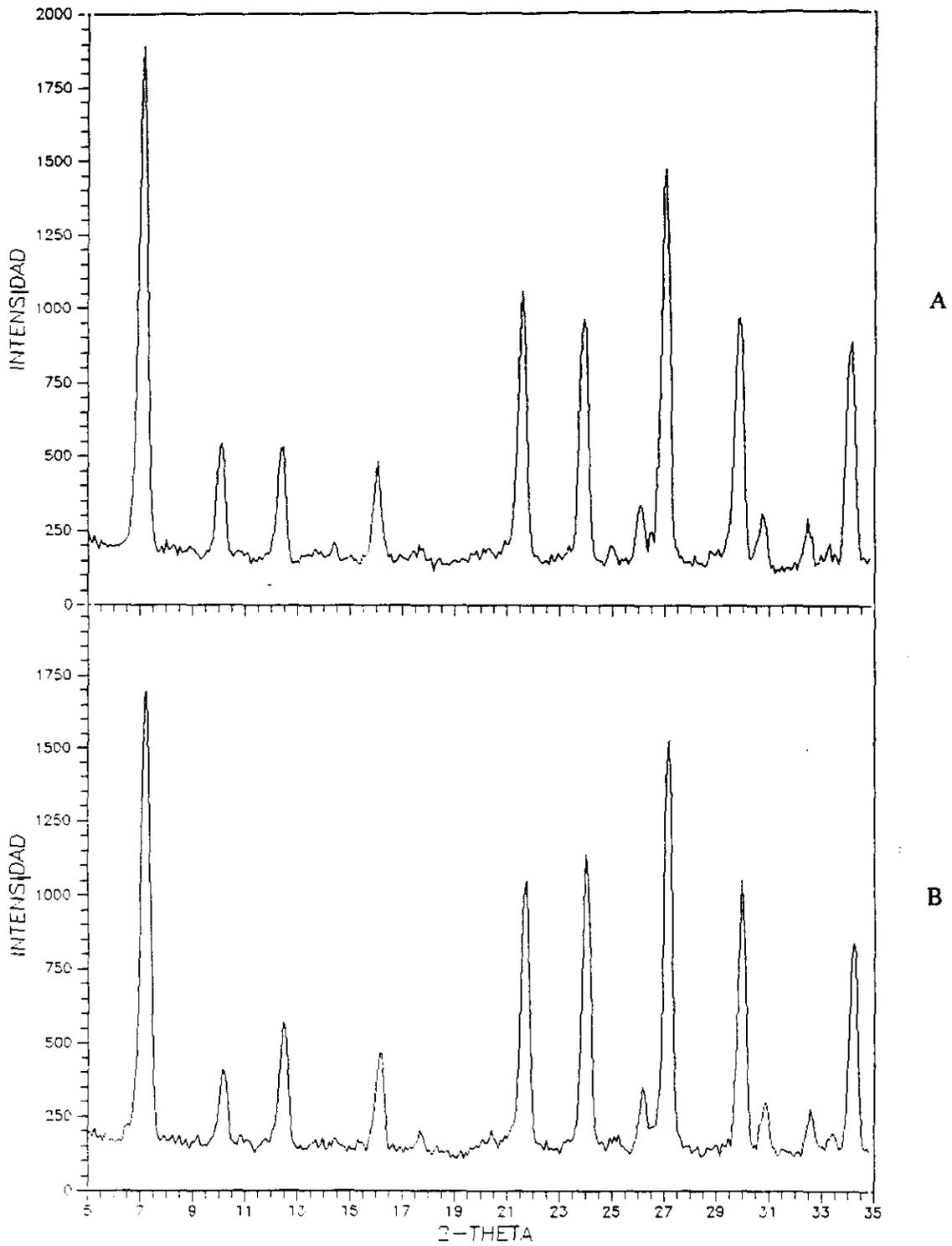


Figura 6.6 Difractograma de rayos X del tamiz molecular 5A
A) Tamiz molecular Virgen
B) Tamiz molecular Desactivado

TABLA 6.6
CARACTERIZACION DE LOS TAMICES MOLECULARES
PATRONES DE DIFRACCION DE RAYOS X

INDICE	ZEOLITA 5A*		TAMIZ VIRGEN		TAMIZ DESACTIVADO	
	hkl	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)
100	12.24	100	12.47	100	12.51	100
110	8.66	39	8.73	30	8.77	24
111	7.08	32	7.12	29	7.14	33
210	5.48	20	5.53	26	5.52	27
221,300	4.08	35	4.10	56	4.11	62
311	3.69	34	3.71	53	3.71	67
321	3.27	38	3.28	83	3.30	89
332	2.61	24	2.60	53	2.61	61

(*) $\text{Ca}_6[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$

TABLA 6.7
CARACTERIZACION DE LOS TAMICES MOLECULARES
COMPOSICION QUIMICA DEL TAMIZ MOLECULAR VIRGEN
FLUORESCENCIA DE RAYOS X

COMPUESTOS	(%) _{peso}
SiO ₂	35.70
Al ₂ O ₃	28.95
CaO	10.40
Na ₂ O	7.15
MgO	1.80
Fe ₂ O ₃	0.31
TiO ₂	0.14
K ₂ O	0.13
P ₂ O ₅	0.20
MnO	0.01
Cr ₂ O ₃	n.d.
V ₂ O ₅	n.d.
PPC ^a	14.50

PPC^a: Pérdidas por Calcinación

TABLA 6.8
CARACTERIZACION DE LOS TAMICES MOLECULARES
ANALISIS QUIMICO ELEMENTAL

TAMIZ	% C	% H	% N	H/C
VIRGEN	0.21	1.34	n.d. ^(a)	76.60
DESACTIVADO ^(b)	3.22	2.44	n.d.	9.09

(a) n.d.: no detectado

(b) Tamiz molecular desactivado en planta

- El tamiz molecular virgen presenta, antes de ser utilizado como adsorbente, un cierto residuo carbonoso que, aun en muy pequeña proporción, es significativo para el análisis elemental. Dicho residuo, posiblemente, proceda de compuestos orgánicos utilizados en el proceso de fabricación o bien de algún compuesto preadsorbido por el mismo (O_2 , hidrocarburos ligeros, etc...). Asimismo la relación atómica hidrógeno/carbono ($H/C=76.6$) indica claramente que el hidrógeno detectado no sólo procede del residuo carbonoso, sino también de la humedad adsorbida y/o del agua de cristalización o síntesis.

- La cantidad de carbono total detectada en el tamiz molecular desactivado es lógicamente muy superior a la del tamiz molecular virgen debido a los residuos carbonosos depositados sobre su superficie. Asimismo, aunque la relación atómica H/C del tamiz desactivado es más baja que la del tamiz virgen, su valor muy superior a la de cualquier hidrocarburo existente en la naturaleza, no es indicativo de la composición del coque o residuo carbonoso no desorbible depositado por los motivos comentados en el punto anterior.

iii) Análisis Térmico-Diferencial

En la figura 6.7 a) se presenta la curva de variación de pérdida de peso con la temperatura (curva DTG) obtenida para el tamiz molecular virgen en atmósfera inerte (N_2); y en las figuras 6.7 b) y c) las correspondientes al tamiz molecular desactivado, en atmósfera oxidante (aire) e inerte, respectivamente (apartado 9.1).

Para el tamiz molecular virgen se observa que las únicas pérdidas de peso detectadas hasta $475^\circ C$ se producen a $130^\circ C$ ($15.17\%_{\text{peso}}$). Estas pérdidas coinciden con las detectadas por calcinación en la fluorescencia de rayos X, y proceden básicamente de la desorción del agua retenida por el tamiz a partir de la humedad ambiental, que se elimina totalmente a una temperatura de $150^\circ C$.

En el caso del tamiz molecular desactivado, puede apreciarse que a baja temperatura, $190^\circ C$, e independientemente de la atmósfera utilizada (aire o N_2) se produce la eliminación de una parte del residuo carbonoso, siendo un fenómeno de tipo físico. Por contra, a elevada temperatura, $290^\circ C$ aproximadamente, cuando la atmósfera es oxidante, se produce una pérdida muy rápida de peso. La forma asimétrica del pico y la temperatura de inicio ($250^\circ C$), confirman la combustión

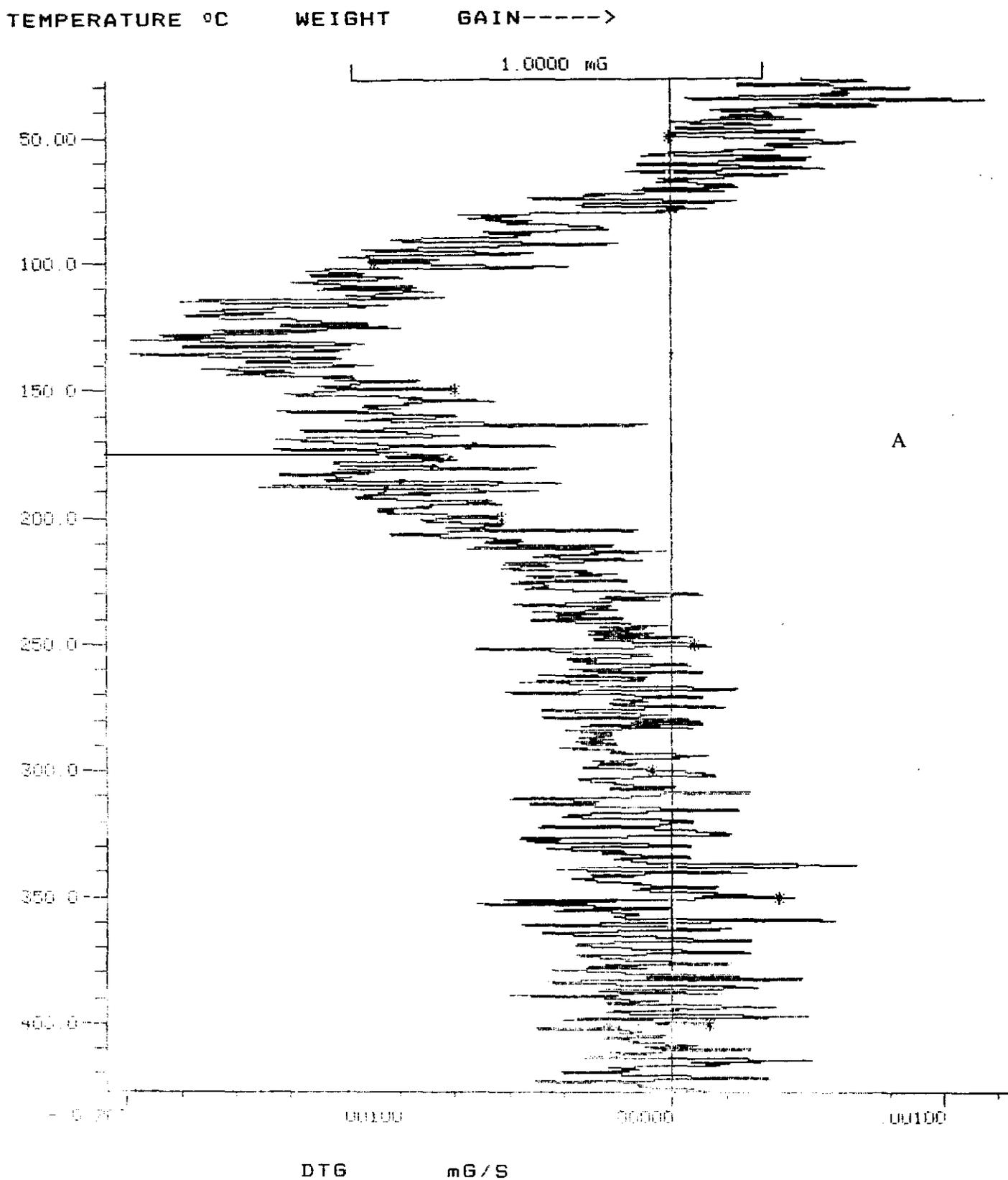


Figura 6.7 A) Análisis termogravimétrico del tamiz molecular virgen (DTG).
Atmósfera inerte (N_2).
 $Q = 60$ ml/min; $T_{\text{inicial}} = 25^\circ\text{C}$; $T_{\text{final}} = 475^\circ\text{C}$; Rampa = $5^\circ\text{C}/\text{min}$

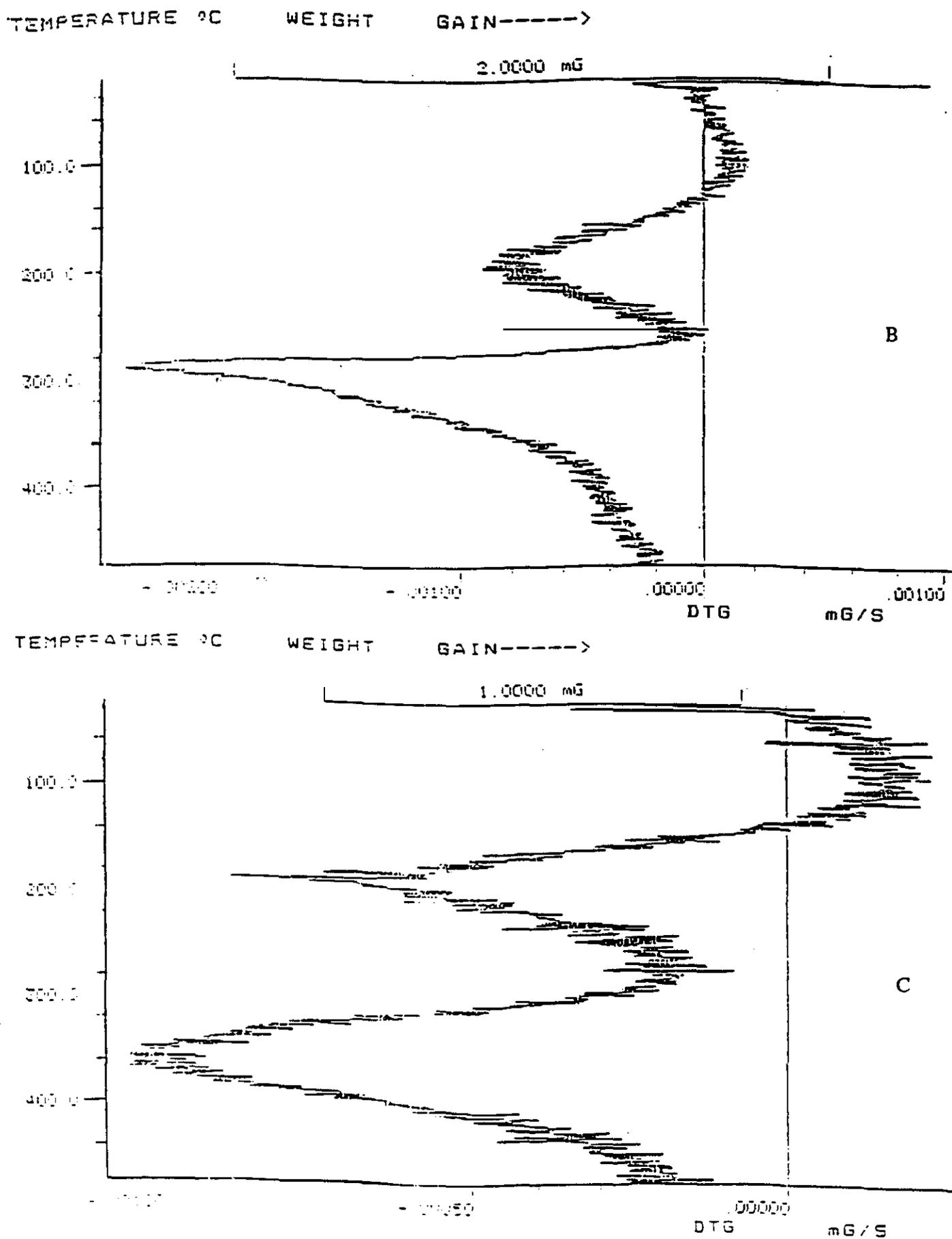


Figura 6.7 Análisis termogravimétrico del tamiz molecular desactivado en planta (DTG)
 B) Atmosfera oxidante (aire)
 C) Atmosfera inerte (N₂)

del residuo carbonoso, tal y como se comprobó en un estudio sobre la regeneración en lecho fijo del tamiz molecular 5A a escala de laboratorio (Bonilla, 1992). Cuando la atmósfera es inerte, figura 6.7c), se detecta también un segundo pico, pero a una temperatura más alta (360°C). Este hecho, unido a la forma asimétrica del pico, sugiere que la eliminación del residuo carbonoso se produce por pirólisis y no por combustión.

De acuerdo con estos resultados, y teniendo en cuenta que esta técnica proporciona información sobre la naturaleza y distribución de los depósitos carbonosos (Jasra, 1987), se puede considerar que el residuo carbonoso de los tamices moleculares desactivados en planta está constituido por dos fracciones: una depositada en la superficie que se elimina físicamente a baja temperatura (190°C) sin influir el tipo de atmósfera de tratamiento; y otra depositada en el interior de la estructura porosa del tamiz, posiblemente más pesada, que se elimina a mayores temperaturas por combustión (250-290°C) o por pirólisis (360-380°C), en función del tipo de atmósfera.

iv) Microscopía Electrónica

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se ha utilizado con el fin de estudiar tanto la morfología de las partículas aglomeradas como la de los cristales de zeolita que forman dichas partículas.

En la figura 6.8 se presentan las microfotografías de una partícula de tamiz molecular virgen a distintos aumentos. Las partículas son esferas casi perfectas, con un radio medio (R_p) de $3.75 \cdot 10^{-4} \text{m}$ observándose los cristales de zeolita distribuidos aleatoriamente. Asimismo, en la figura 6.9 se muestran los cristales de zeolita una vez liberados de la matriz de aglomerante mediante una molienda suave, que permite romper los pellets sin degradar los cristales. Estos poseen forma cúbica y presentan una gran uniformidad. El valor medio del lado del cubo es de $2.2 \mu\text{m}$.

Para este estudio se ha considerado como radio del cristal, el radio de una esfera de volumen igual al de un cristal cúbico ($V = 1.06 \cdot 10^{-17} \text{m}^3$), resultando ser de $1.36 \cdot 10^{-6} \text{m}$.

Finalmente en las figuras 6.10 a), b) y c) se presentan las microfotografías de una partícula de tamiz desactivado. Puede observarse como a diferencia del tamiz virgen, sobre la partícula no se distinguen bien los cristales de zeolita, al estar su superficie recubierta por los depósitos carbonosos. Estos depósitos se aprecian incluso una vez molido el tamiz molecular y liberados los cristales de la matriz de aglomerante, figura 6.10 d).

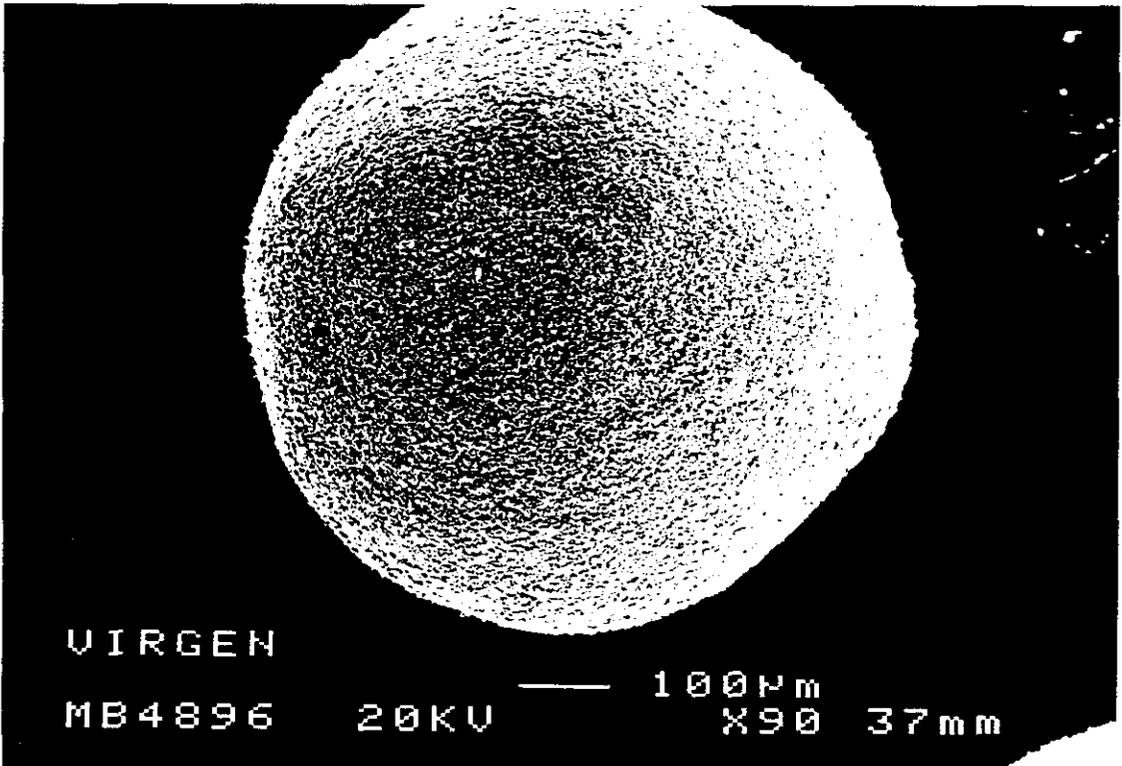


Fig. 6.8 A

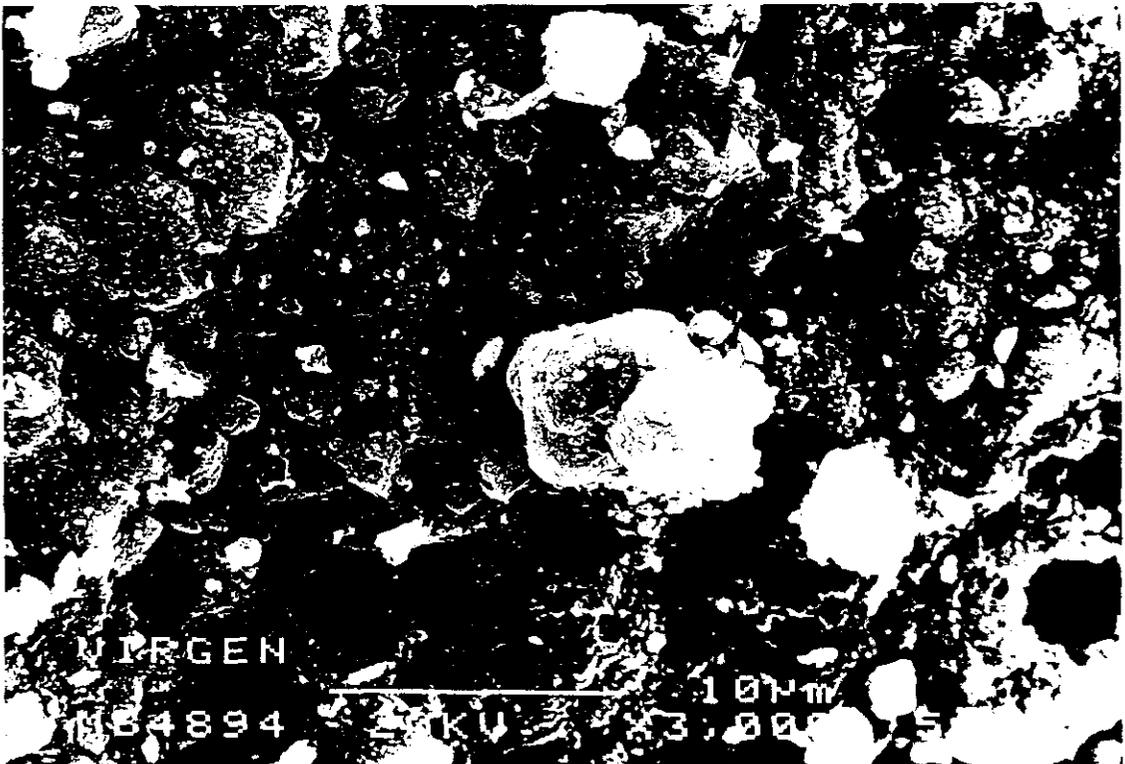


Fig. 6.8 B

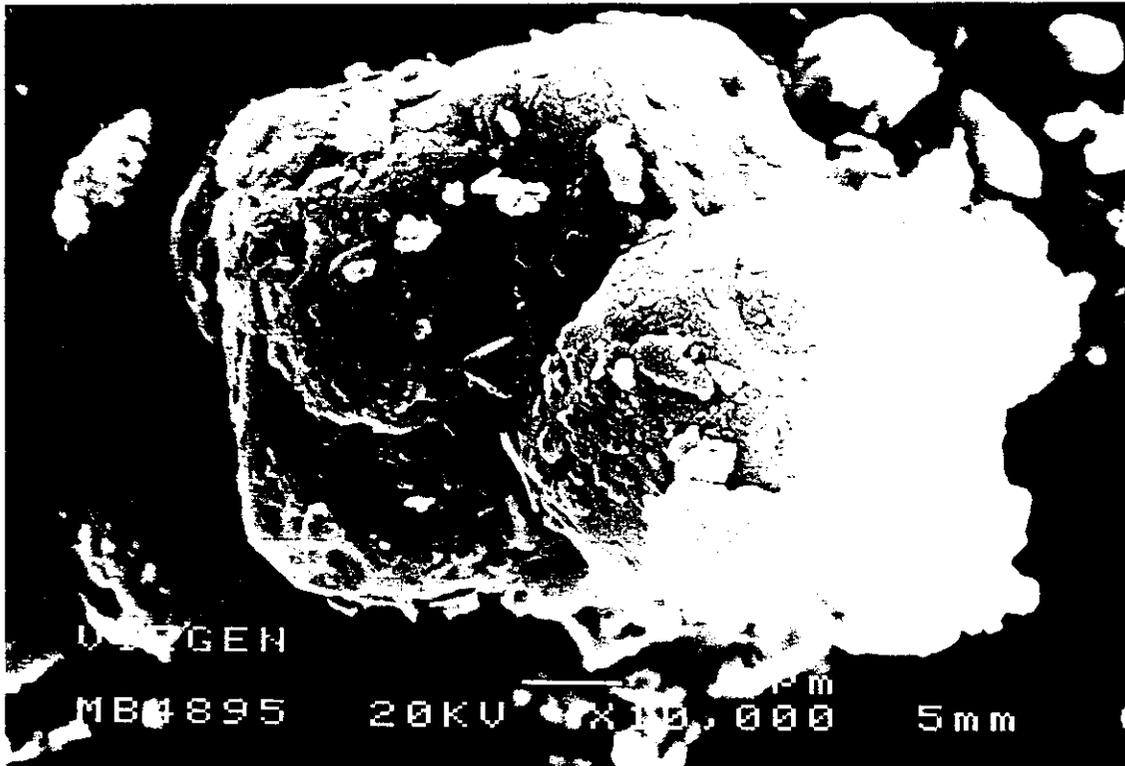
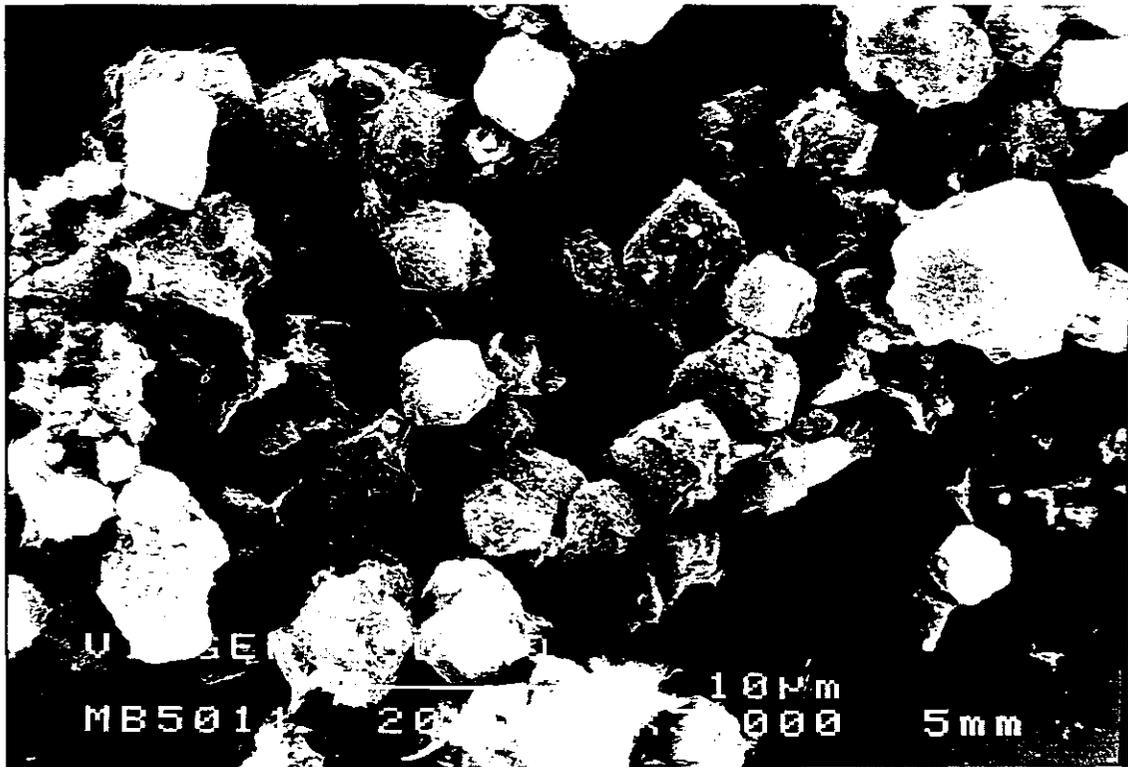
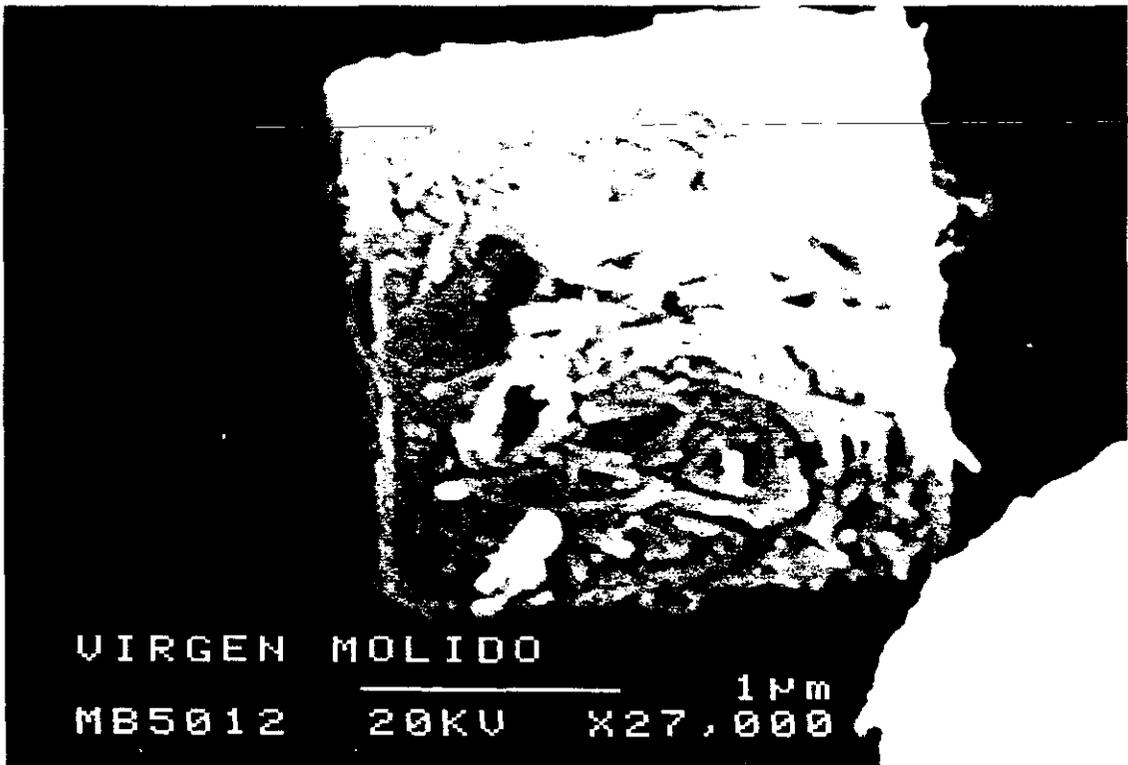


Fig. 6.8 C

- Figura 6.8** Caracterización de los tamices moleculares por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Microfotografía de un pellet de tamiz molecular Virgen
- A) Pellet
 - B) Detalle de la superficie
 - C) Cristales de zeolita en la superficie de un pellet



A



B

Figura 6.9 — Caracterización de los tamices moleculares por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Microfotografía de cristales de tamiz molecular 5A Virgen
 A) Conjunto de cristales separados por molienda de la matriz de aglomerante
 B) Cristal de zeolita 5A virgen

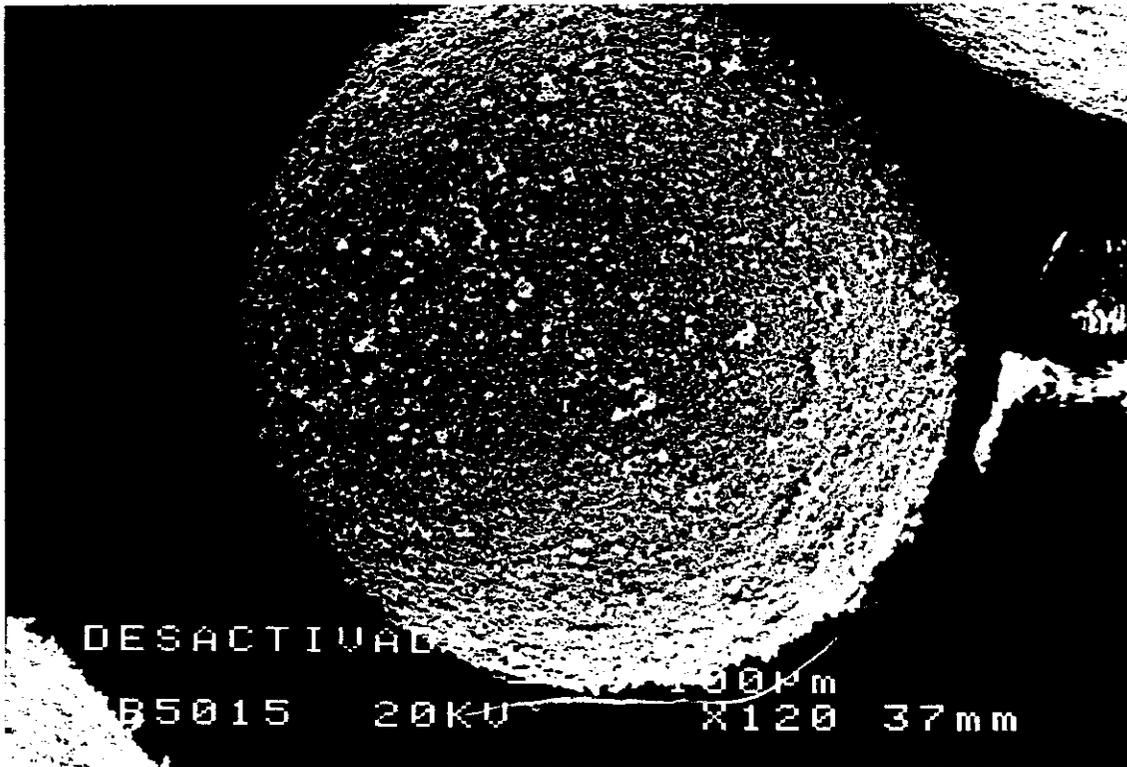


Fig. 6.10 A

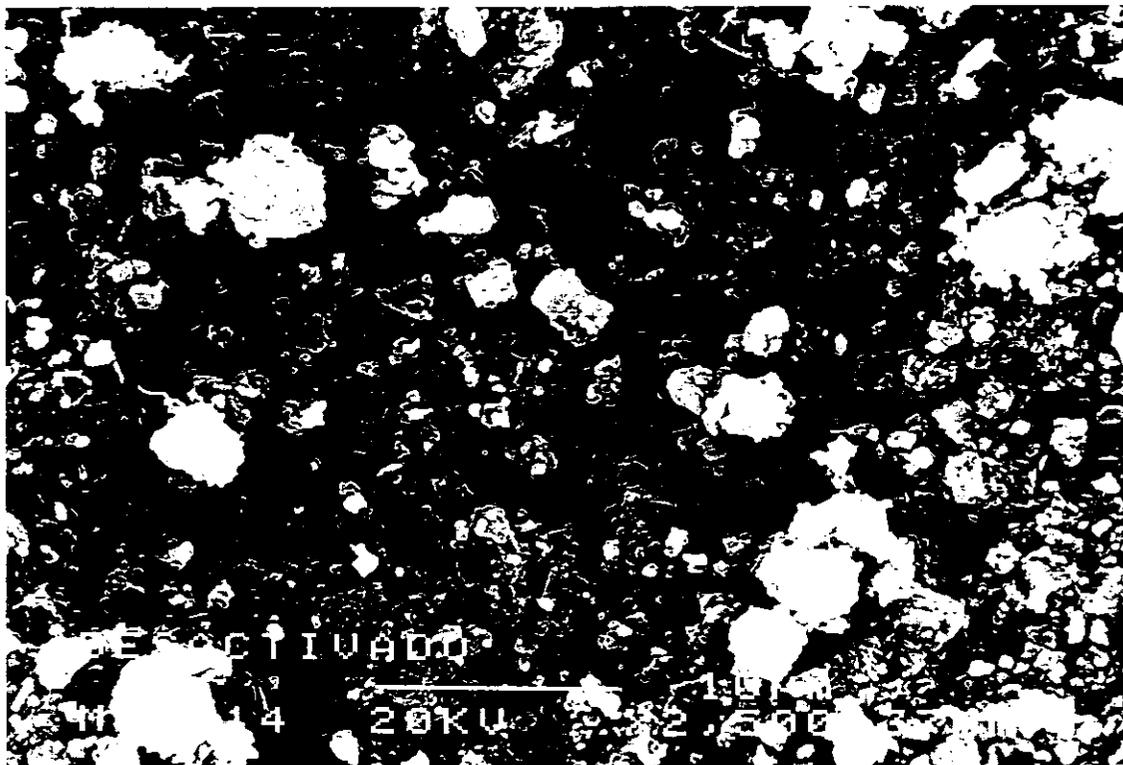


Fig. 6.10 B

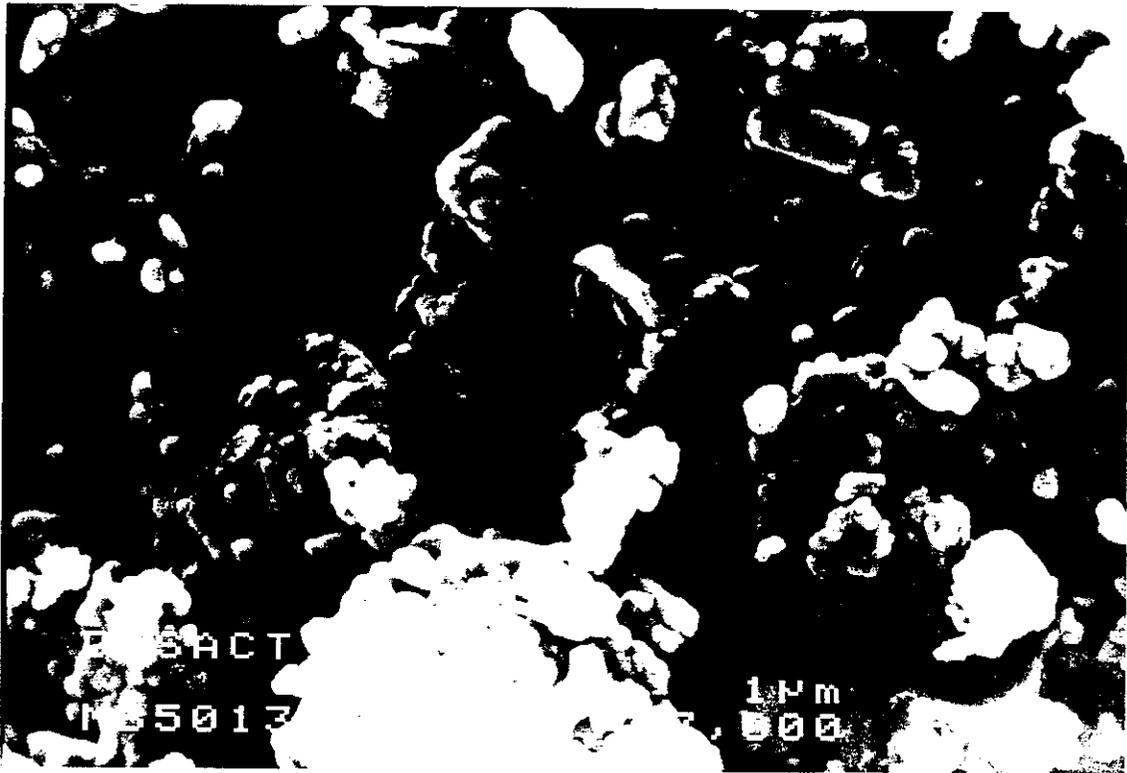


Fig.6.10 C



Fig.6.10 D

- Figura 6.10** Caracterización de los tamices moleculares por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Microfotografía de un pellet de tamiz molecular Desactivado
- A) Pellet
 - B) Detalle de la superficie
 - C) Cristales de zeolita en la superficie de un pellet
 - D) Cristales separados de la matriz de aglomerante

v) *Parámetros de Adsorción*

Para determinar los parámetros de adsorción de los tamices moleculares virgen y desactivado en planta se realizaron sendos experimentos consistentes en un único ciclo de adsorción/desorción en las condiciones seleccionadas previamente, utilizando una mezcla de n-C₁₀ al 2 % en peso en i-C₈, experimentos E-8 (tabla 5.14) y E-9 (tabla 5.15), respectivamente. En la tabla 6.9 se presentan los parámetros de adsorción medidos a partir de las curvas de rotura correspondientes.

El residuo carbonoso depositado sobre el tamiz molecular desactivado hace que éste presente, lógicamente, menor velocidad y capacidad de adsorción de n-C₁₀, respecto del tamiz molecular virgen, apareciendo la curva de rotura antes en el tiempo y con menor pendiente. El grado de desactivación del tamiz 5A en el momento de su sustitución en planta es del 33%.

TABLA 6.9
PARAMETROS CARCTERISTICOS DE ADSORCION

TAMIZ	t _g (min)	t _r (min)	Pte (% n-C ₁₀ /min)	q ₁₀ (g n-C ₁₀ /g zeo)	G _D (%)
VIRGEN	20	40.4	0.148	0.150	-----
DESACTIVADO	8	42	0.072	0.101	32.70

vi) *Termodesorción Programada de NH₃*

La actividad catalítica de las zeolitas reside básicamente en que poseen un gran número de centros ácidos, es decir, posiciones de alta y baja densidad electrónica distribuidas por su estructura cristalina, capaces de polarizar los enlaces C-H de los hidrocarburos adsorbidos, dando lugar a iones carbonio implicados en los mecanismos de las reacciones de craqueo, isomerización, alquilación, polimerización, etc... (Karge, 1990; Sie, 1992; Sie, 1993). Puesto que la desactivación no deja de ser un proceso catalítico en el cual unos hidrocarburos adsorbidos, evolucionan hacia la formación de residuos carbonosos complejos no desorbibles, resulta de gran interés caracterizar la acidez del tamiz molecular 5A. Para ello se ha utilizado la termodesorción programada de amoníaco (TDP) en las condiciones que se especifican en el apartado 9.1.

En la figura 6.11 se muestra el espectro de desorción de NH_3 .

Estos resultados revelan claramente que el tamiz molecular 5A es muy ácido, como era de esperar dada su baja relación Si/Al y la presencia de iones Ca^{2+} neutralizados con las cargas negativas de la alúmina, presentando una acidez de 1.07 mmEq/g. Si se compara con otras zeolitas como la ZSM-5, muy utilizada en procesos catalíticos (Si/Al=34, mmEq $\text{NH}_3/\text{g}=0.40$, $T_{\text{max}}=402^\circ\text{C}$), se comprende porqué se utiliza tan poco en catálisis: es excesivamente ácida, con lo que se desactiva con mucha rapidez, y por otro lado, dado que su tamaño de poro es de 4.9Å , no puede catalizar procesos donde las moléculas reaccionantes tengan un diámetro cinético superior, lo que ocurre con frecuencia en la industria.

Debido a la presencia de los residuos carbonosos que se desprenden en el intervalo de temperaturas utilizado en éste análisis, no fué posible determinar la acidez residual del tamiz molecular desactivado.

vii) Porosimetría y Medida de Superficie Específica (B.E.T.)

Mediante porosimetría de Helio y Mercurio se determinaron los siguientes parámetros de la zeolita virgen :

- Densidad Aparente (ρ_p) : 1.41 g/cm³
- Densidad Química (ρ_q) : 2.02 g/cm³
- Volumen de Poros (V_t) : 0.21 cm³/g

y mediante medidas de volumen y peso de zeolita:

- Densidad de Lecho (ρ_l) : 0.82 g/cm³

A partir de estos valores se calcularon las siguientes porosidades:

- Porosidad de Lecho (ϵ_l) : 0.420
- Porosidad de Partícula (ϵ_p) : 0.296

Por último se realizaron determinaciones de superficie específica mediante el método B.E.T., obteniéndose como resultado una superficie de 566 m²/g. Todos estos valores son similares a los de la zeolita comercial facilitados en la bibliografía (Kumar, 1982).

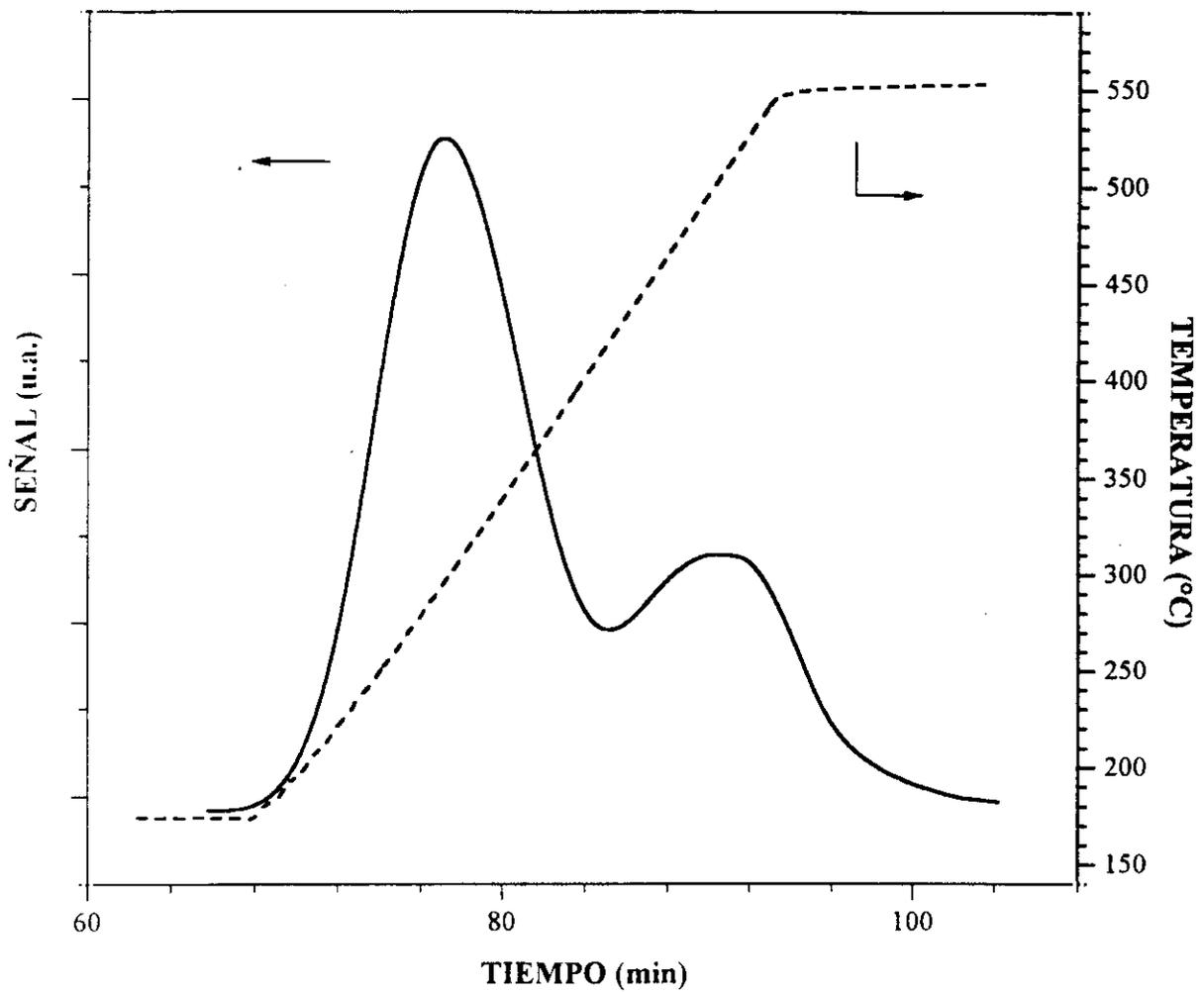


Figura 6.11 Espectro de desorción térmica programada de NH_3 (TPD) sobre tamiz molecular virgen.

viii) Estabilidad Térmica

Resulta de interés determinar el intervalo de temperaturas y tiempo de tratamiento en que la zeolita 5A mantiene su porcentaje de fase cristalina invariable, puesto que las propiedades adsorbentes de los tamices moleculares son función de su estructura cristalina, y esta puede verse afectada muy negativamente por la temperatura de trabajo (Siegel, 1987; Fichtner-Schmittler, 1992).

Para ello, se realizaron dos tipos de ensayos de calefacción en mufla: unos a tiempo constante (1h) con temperaturas comprendidas entre 200 y 800°C; y otros a diferentes temperaturas variando el tiempo de calefacción entre 2 y 24h. En la tabla 6.10 se resumen los resultados obtenidos.

Puede apreciarse claramente que a temperaturas superiores a 500-550°C el tamiz molecular comienza a sufrir una pérdida irreversible de su estructura cristalina, alcanzando un 20% a los 750°C, y transformándose en β -cristobalita por encima de los 800°C. Estos resultados son acordes con los observados por otros autores que detectan una pérdida de cristalinidad para la zeolita 5A a partir de los 450°C, y de 830°C para la reducción de ésta al 50% (Breck, 1974).

Asimismo, se observa que los tratamientos realizados a 550°C, desde 1 a 24h, no parecen afectar a la cristalinidad del tamiz, ya que las variaciones de los valores de cristalinidad obtenidos están dentro del error experimental propio de ésta técnica.

TABLA 6.10
ENSAYOS DE ESTABILIDAD TERMICA DEL TAMIZ MOLECULAR 5A

TIEMPO CONSTANTE (1h)		TIEMPO Y TEMPERATURA VARIABLE		
T (°C)	CRISTALINIDAD RELATIVA (%)	t (h)	T (°C)	CRISTALINIDAD RELATIVA (%)
250	100	2	550	97.5
400	100	10	550	96.5
500	100	24	550	97.0
550	98.0	24	400	99.0
600	97.0	24	250	100
650	95.0			
700	90.0			
775	83.0			
800	64.0			

ix) Análisis del Residuo Carbonoso

A fin de indagar sobre la naturaleza y composición de los hidrocarburos que constituyen el residuo carbonoso depositado sobre el tamiz molecular desactivado en planta se realizó un ataque ácido (15 ml de ácido fluorhídrico al 40%) sobre una muestra de tamiz molecular desactivado (3g) extrayendo los residuos depositados, tanto en la superficie externa como interna, con 15ml de un disolvente orgánico, principalmente diclorometano o tetracloruro de carbono (Magnoux, 1987; Gallezot, 1988; Guisnet, 1989). La disolución resultante se analizó mediante cromatografía de gases y espectroscopía infrarroja. En la figura 6.12 a) y b) se muestran el cromatograma obtenido utilizando diclorometano como disolvente y una ampliación de los picos correspondientes al residuo carbonoso, indicándose en el pie de la figura las condiciones y el equipo del análisis.

En la figura 6.13 se presentan superpuestos los espectros de infrarrojo obtenidos para la disolución del residuo carbonoso y el disolvente utilizado, tetracloruro de carbono. Para la realización de los espectros de infrarrojos es preferible la utilización del Cl_4C ya que el diclorometano, por tener enlaces C-C, interfiere con la señal de la muestra en una de las zonas de números de ondas donde absorben todos los enlaces C-C ($2800\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$) (Conley, 1979; Silverstein, 1980).

Analizando los resultados obtenidos se pueden destacar los siguientes hechos:

- 1- Los residuos carbonosos depositados en el tamiz molecular son todos solubles en diclorometano, lo que significa, de acuerdo con la bibliografía, que no están constituidos por hidrocarburos poliaromáticos de tres o más anillos (Magnoux, 1987; Guisnet, 1989).
- 2- Comparando los tiempos de residencia de los picos cromatográficos obtenidos con los de distintos patrones (tabla 9.1, apartado 9.1.7), se ha logrado identificar los principales constituyentes del residuo carbonoso. En la tabla 6.11 se presentan los hidrocarburos identificados, su tiempo de retención y la probabilidad o grado de confianza de que aparezcan realmente, resaltándose en letra negrita aquellos que aparecen en mayor proporción.

Como se observa, el residuo carbonoso está constituido principalmente por olefinas lineales de peso molecular medio y alquilaromáticos no muy complejos, con puntos de ebullición entre 175 y 280°C . Este tipo de residuo está en consonancia

con el obtenido para otras zeolitas semejantes a la 5A, donde el alimento y las condiciones de operación (temperatura y presión) son similares a las del proceso MOLEX (Magnoux, 1993).

3- La espectroscopía infrarroja confirma el carácter principalmente alifático del residuo carbonoso, puesto que los picos más intensos se deben a enlaces C-C parafínicos, tal y como se observa en la siguiente tabla donde se resumen los picos de absorbancia detectados entre 2500 y 3200 cm^{-1} , indicándose el tipo de enlace que los origina.

<u>Número de Onda (cm^{-1})</u>	<u>Tipo de Enlace</u>
2855,77	-CH ₂ -
2932,38	-CH ₂ -
2964,77	-CH ₃
2981,04	C=C olefínico y/o aromático
3053,87	C=C olefínico y/o aromático

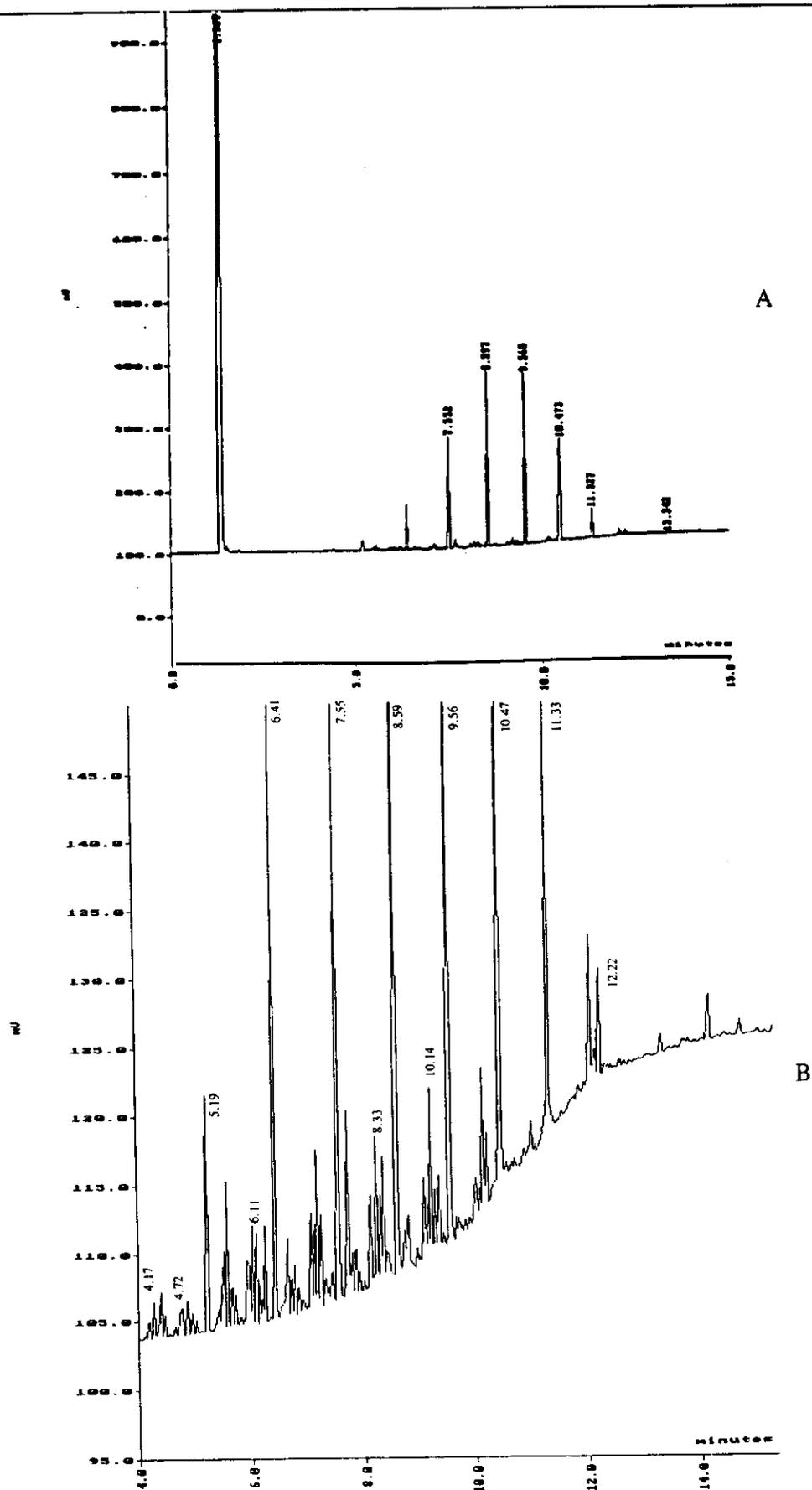


Figura 6.12 Análisis del residuo carbonoso depositado en el tamiz molecular 5A desactivado en planta. Cromatograma de la disolución diclorometano-residuos carbonosos.

A) Cromatograma global

B) Ampliación de la zona de los residuos carbonosos

Condiciones de operación: Perkin-Elmer Autosystem con FID y columna de 25m de metilsilicona. Isoterma: 2min a 60°C. Rampa: 15°C/min hasta 200°C. Isoterma: 1min a 200°C

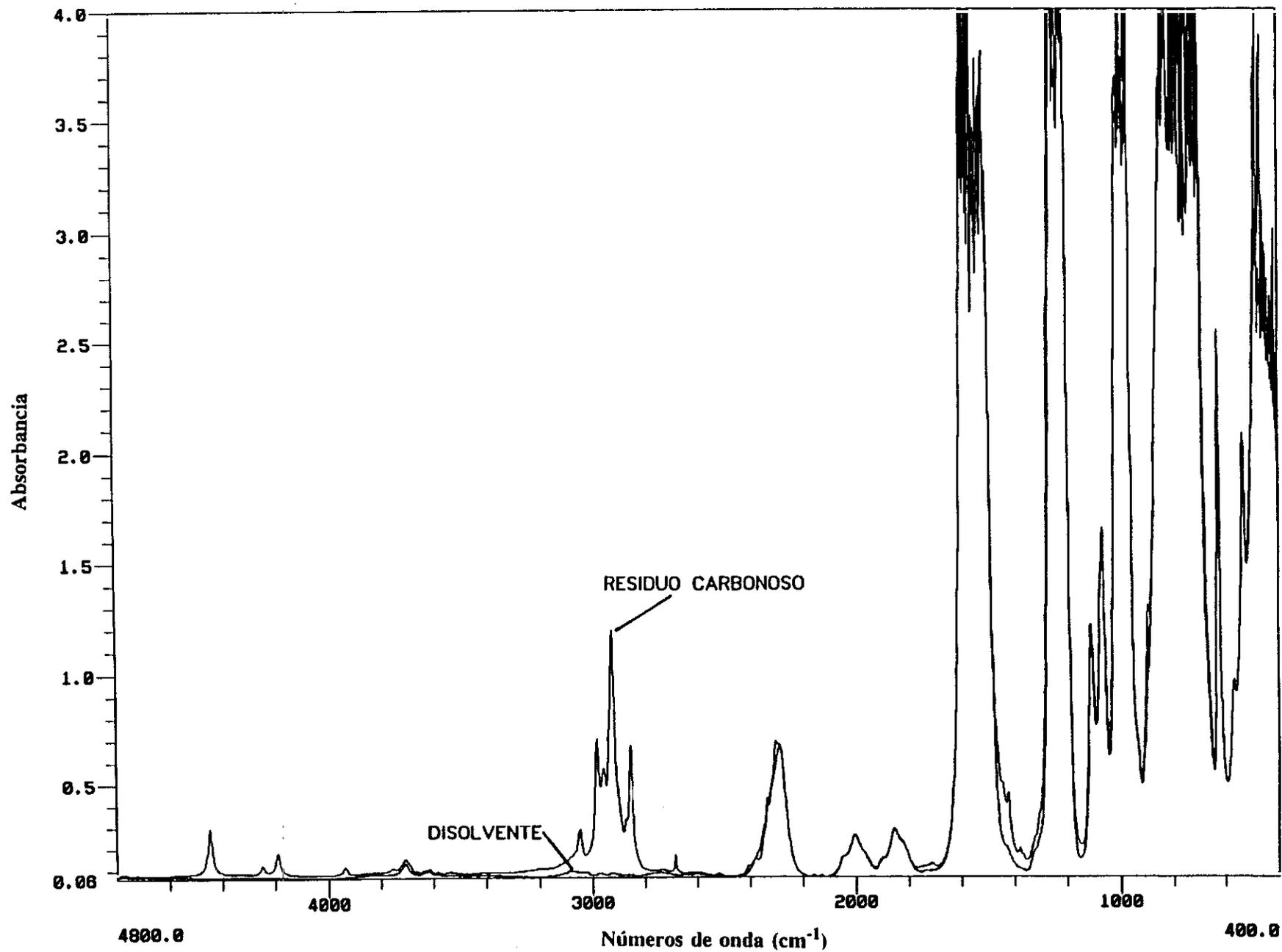


Figura 6.13 Espectros de infrarojo de tetracloruro de carbono(disolvente) y la disolución tetracloruro de carbono-Residuo carbonoso superpuestos.

TABLA 6.11
COMPUESTOS IDENTIFICADOS EN EL RESIDUO SOLUBLE

COMPUESTO	TIEMPO DE RETENCION (min)	GRADO DE CONFIANZA (%)
Diclorometano	1.26	99.9
p-Xileno	3.33	99.8
m-Xileno	3.48	99.7
Etilbenceno	3.58	98.1
o-Xileno	3.68	100
β -, γ -Noneno	3.91	99.7
n-Propilbenceno	4.17	99.9
iso-Propilbenceno	4.62	98.2
1,2,3-trimetilbenceno	4.72	99.3
1,2,4-trimetilbenceno	5.00	98.6
β -, γ -Deceno	5.20	99.5
n-Butilbenceno	6.11	99.9
β -, γ -Undeceno	6.41	99.5
Dureno	6.63	98.7
β -, γ -Dodeceno	7.55	99.9
r-Hexilbenceno	8.33	99.4
β -, γ -Trideceno	8.59	99.5
Bifenilo	9.34	99.0
β -, γ -Tetradeceno	9.57	98.8
Difenilmetano	10.14	99.8
β -, γ -Pentadeceno	10.47	99.4
α -, β -Hexadeceno	11.33	99.6
n-Decilbenceno	12.22	98.2

6.2. DESACTIVACION DEL TAMIZ MOLECULAR 5A

6.2.1. INFLUENCIA DEL NUMERO DE CICLOS DE ADSORCION/DESORCION

Para estudiar la influencia del número de ciclos en la desactivación del tamiz molecular 5A se realizó un experimento (E-9, tablas 5.15 a 5.18), consistente en 20 ciclos de adsorción/desorción de n-decano al 2(%)_{peso} en i-octano, en las condiciones y con el procedimiento seleccionado anteriormente.

En la tabla 5.19 se presentan los parámetros característicos de las curvas de rotura de la etapa de adsorción de cada ciclo, y en la figura 6.14 a modo de ejemplo, se han representado las curvas correspondientes a los ciclos 1, 5, 10 y 20.

Como puede observarse, el tamiz se desactiva continuamente y desde el primer ciclo de adsorción/desorción, apareciendo las curvas cada vez antes en el tiempo y con menor pendiente. En los ciclos 18 al 20 se aprecia, incluso, que las curvas no "rompen", es decir, que para el tiempo de rotura la concentración de adsorbato en el efluente es distinta de cero, hecho indicativo de una fuerte desactivación.

Así, en la figura 6.15, donde se han representado las evoluciones de los parámetros temporales de las curvas con el número de ciclos, puede apreciarse que el tiempo de rotura disminuye paulatinamente hasta llegar, en el ciclo 12, al tiempo de residencia de la instalación (8 minutos para un caudal de alimentación de 6 ml/min). A partir de entonces el tiempo de rotura permanece constante. Por otro lado, el tiempo final prácticamente no cambia hasta los ciclos 16-17, a partir de los cuales se detecta una caída muy brusca en su valor.

La desactivación del tamiz puede analizarse más claramente estudiando la evolución de los parámetros característicos de adsorción deducidos de las curvas de rotura con el número de ciclos de adsorción/desorción (pendiente, P_{te} ; capacidad de adsorción, q_{10} ; y grado de desactivación, G_D).

En la figura 6.16 a) se muestra la evolución de la pendiente de las curvas de rotura, parámetro que como ya se comentó anteriormente, es proporcional a una pseudoconstante de tiempo difusional del n-C₁₀ en la partícula del tamiz molecular (Ruthven, 1984), definida como el cociente entre el coeficiente de difusión efectivo de la molécula de adsorbato y el cuadrado de su recorrido medio, hasta ser retenida (Ec.[5.2]). El valor de la pendiente de las curvas disminuye continuamente

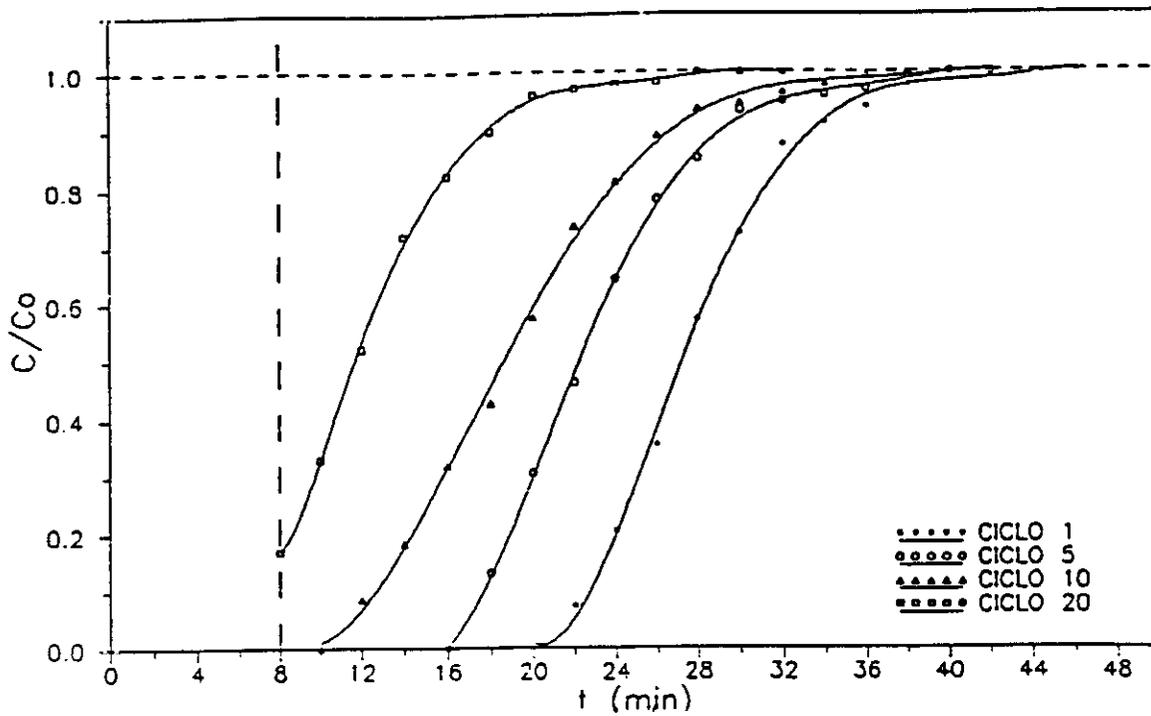


Figura 6.14 Desactivación del tamiz molecular 5A: Influencia del número de ciclos. Curvas de rotura.

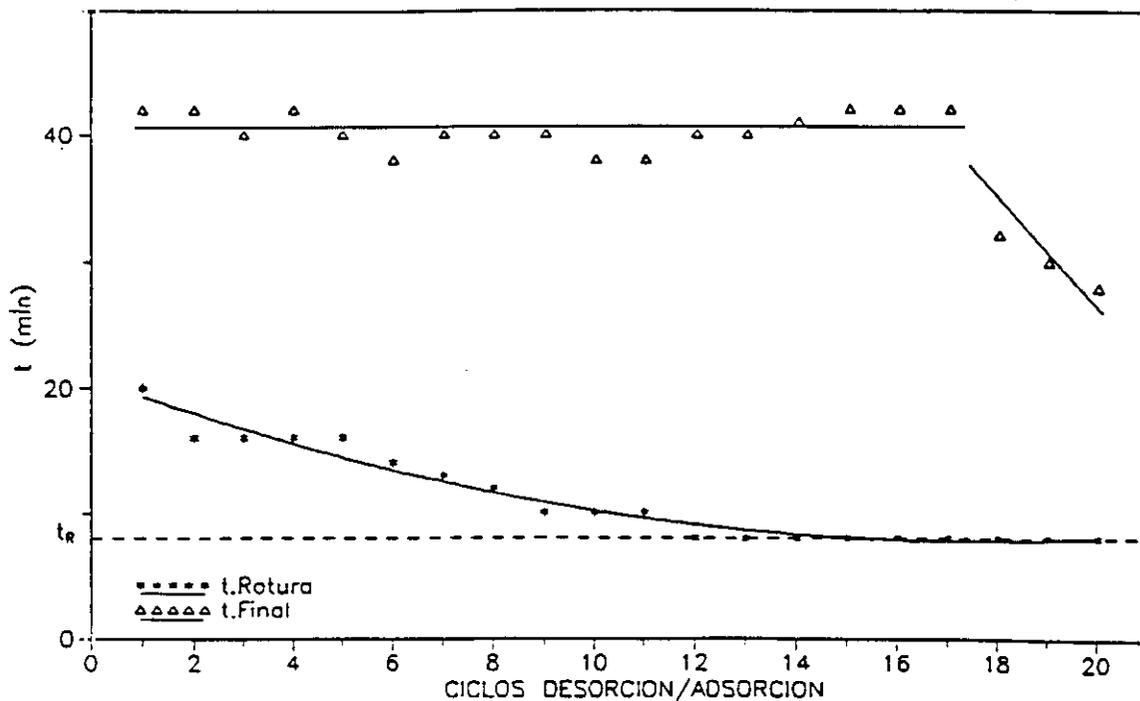


Figura 6.15 Desactivación del tamiz molecular 5A: Variación del t . de rotura y el t . final con el número de ciclos de adsorción/desorción.

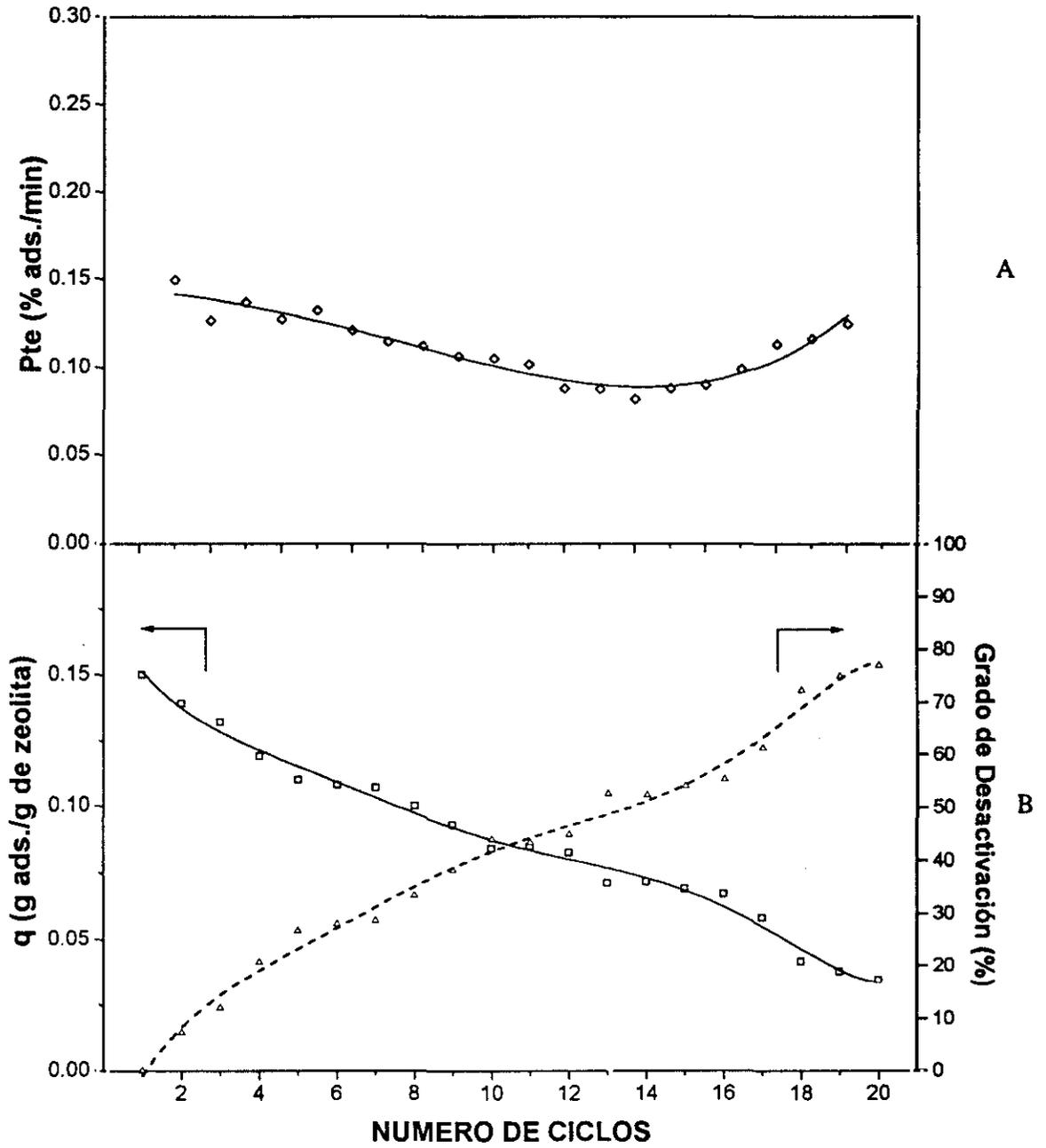


Figura 6.16 Desactivación del tamiz molecular 5A: Variación de los parámetros característicos de adsorción con el número de ciclos.

A) Evolución de la pendiente de las curvas de rotura

B) Evolución de la capacidad de adsorción y del grado de desactivación

al aumentar el número de ciclos, apreciándose un valor mínimo hacia el ciclo 15, a partir del cual empieza a aumentar. La explicación a este hecho se encuentra en los mecanismos de desactivación superficial y por bloqueo de poros, comentados en el apartado 2.3.2., que los residuos carbonosos no desorbibles o "coque" provocan en el tamiz. Aunque, ambos mecanismos se dan simultáneamente, existe una alternancia en su importancia relativa. Así, en los primeros ciclos, cuando la cantidad de residuo carbonoso depositado es pequeña, se produce principalmente una desactivación superficial, lo que hace disminuir el coeficiente de difusión efectivo del $n\text{-C}_{10}$ sin afectar prácticamente a su recorrido medio, con lo que disminuye la pseudoconstante de tiempo difusional y, en consecuencia, la pendiente. Sin embargo, a medida que aumenta el número de ciclos de adsorción/desorción y por tanto la cantidad de residuo carbonoso depositado, cobra más importancia la desactivación por bloqueo o embolismo, haciendo disminuir el recorrido medio del adsorbato. Esta disminución es mucho mayor que la que experimenta el coeficiente de difusión efectivo, por lo que el efecto global observado es un aumento de la pseudoconstante de tiempo difusional y, por tanto, de la pendiente de las curvas de rotura.

En la figura 6.16 b) se han representado las variaciones de la capacidad de adsorción y el grado de desactivación del tamiz con el número de ciclos. Como era de esperar, la capacidad de adsorción disminuye continuamente, observándose zonas en las que la pérdida de capacidad es más rápida que en otras, lo que confirma la simultaneidad de ambos mecanismos de desactivación. A partir de los ciclos 16-17, coincidiendo prácticamente con el mínimo observado en la velocidad de adsorción, se produce el descenso más brusco de todos los observados en la capacidad de adsorción. Este hecho confirma la hipótesis de que en los primeros ciclos predomina la desactivación superficial, mientras que pasado un determinado número de ciclos se hace más patente el efecto del bloqueo (Guisnet, 1989; Bhatia, 1990)

Esta alternancia de ambos mecanismos ha sido observada en otros procesos cíclicos de separación de mezclas líquidas por adsorción. Así Samoilov (1982), en procesos de separación de benceno de mezclas benceno/n-heptano con zeolitas 13X, encontró que después de 15 ciclos de operación, un 40% del peso total del residuo carbonoso depositado sobre la zeolita producía desactivación superficial, mientras que el 60% restante bloqueaba el acceso a las grandes cavidades del tamiz.

El grado de desactivación, por su definición (Ec. [5.4]) varía de forma inversa a la observada para la capacidad de adsorción, tal y como puede comprobarse en la figura 6.16 b). Asimismo, si se comparan los valores del grado de desactivación en cada ciclo, con el tamiz

desactivado en planta que se ha tomado como referencia ($G_D=33\%$), puede concluirse que 10 ciclos de adsorción/desorción, con el procedimiento experimental utilizado a escala de laboratorio, serán suficientes para alcanzar un grado de desactivación similar (43.8%). Por ello, esta variable de operación se fijó en dicho valor para el resto del estudio planteado.

Para completar el estudio del número de ciclos de adsorción/desorción y comprobar la semejanza entre la desactivación que tiene lugar en planta y la seleccionada en este trabajo, se procedió a la caracterización del tamiz desactivado a escala de laboratorio y del residuo depositado sobre él.

Mediante difracción de rayos X se midió la cristalinidad del tamiz desactivado después de 20 ciclos de adsorción/desorción. El difractograma obtenido y la relación de intensidades se presentan en la tabla 6.12 y en la figura 6.17, respectivamente. Si se compara con los patrones de difracción de los tamices virgen y desactivado industrialmente (figura 6.6 y tabla 6.6) se deduce que el procedimiento de desactivación seleccionado no provoca pérdidas de cristalinidad apreciables, al no sobrepasar nunca el límite de estabilidad térmica del tamiz. Por tanto, las pérdidas de capacidad observadas son atribuibles únicamente a la deposición de residuos carbonosos no desorbibles.

TABLA 6.12
RELACION DE INTENSIDADES. TAMIZ DESACTIVADO
EN 20 CICLOS DE ADSORCION/DESORCION

d (Å)	I/I_0
12.51	100
8.76	25
7.12	33
5.52	33
4.11	56
3.71	58
3.29	75
2.60	58

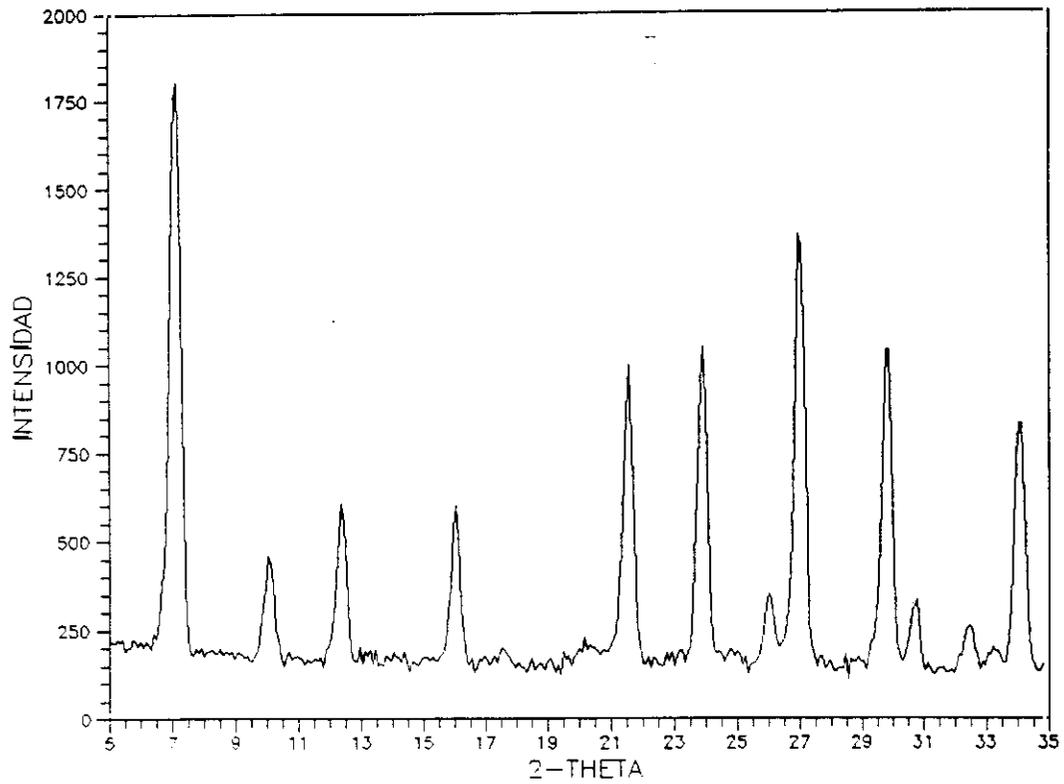


Figura 6.17 Difractograma de rayos X del tamiz desactivado en el laboratorio después de 20 ciclos de adsorción/desorción.

Los tamices moleculares desactivados en el laboratorio después de 1 y 20 ciclos de adsorción/desorción y el residuo carbonoso depositado sobre ellos se caracterizaron por análisis termogravimétricos y elementales, sí como por cromatografía de gases, de forma análoga a lo realizado para la muestra desactivada en planta, apartado 6.1.3. En las figuras 6.18 y 6.19, y en las tablas 6.13 y 6.14 se recogen los resultados obtenidos, pudiendo deducirse los siguientes hechos:

- La termogravimetría de la muestra desactivada en el laboratorio pasados 20 ciclos de adsorción/desorción, figura 6.18 a), muestra una curva de variación de peso (DTG) muy similar a la del tamiz desactivado en planta, figura 6.7. Así, aparecen dos máximos a 190 y 380 °C, respectivamente, siendo la proporción relativa del primero de ellos superior en el tamiz desactivado en el laboratorio. Por otra parte, la termogravimetría del tamiz sometido a un único ciclo de adsorción/desorción, figura 6.18 b), presenta un único pico a 190 °C, lo que indicaría que su desactivación se produce inicialmente por la deposición de residuos carbonosos poco evolucionados y/o distribuidos más superficialmente.

- La cantidad de carbono total depositado sobre el tamiz molecular después de 20 ciclos es del 3.47%_p, siendo apreciable ya desde el primer ciclo de operación (0.87%_p), puesto que los centros ácidos del tamiz se encuentran más activos. Comparando estos resultados (tabla 6.13) con los del tamiz desactivado industrialmente (tabla 6.8), se observa cómo el tamiz molecular desactivado a escala de laboratorio, en consonancia con su mayor grado de desactivación, presenta una mayor cantidad de carbono depositado y, aparentemente, de naturaleza más pesada, al detectarse una menor proporción de hidrógeno. Es de suponer que al ser idénticos los tamices de partida y la manipulación de las muestras durante el análisis, ambas posean la misma humedad de cristalización y adsorbida, siendo por tanto, la variación en el contenido de hidrógeno, atribuible a la diferente composición del residuo depositado en ellas.

- Finalmente, los análisis cromatográficos de las muestras desactivadas en el laboratorio, figura 6.19 y tabla 6.14, revelan que la fracción de residuo carbonoso soluble en diclorometano está constituida principalmente por compuestos alquilaromáticos y, en menor medida, por olefinas lineales de hasta 16 átomos de carbono, siendo el dureno (1,2,4,5-tetrametilbenceno) y las olefinas de 10 átomos de carbono los compuestos encontrados en mayor proporción. La similitud entre estos residuos

carbonosos y el depositado sobre el tamiz molecular industrial es evidente, si bien éste está constituido mayoritariamente por olefinas lineales C_{10} - C_{16} y en menor medida por compuestos alquilaromáticos, es decir, se trata de un residuo carbonoso menos evolucionado, de acuerdo al esquema de reacciones de desactivación presentado en el apartado 2.3.2.

Por otra parte, si se comparan los cromatogramas de los residuos carbonosos depositados sobre el tamiz molecular después de 1 y 20 ciclos de adsorción/desorción, se aprecia que a medida que aumenta el número de ciclos el residuo se hace más "pesado", detectándose en el residuo de 20 ciclos todos los tipos de metilbencenos así como una fracción insoluble, que, de acuerdo con la bibliografía, estaría constituida por compuestos poliaromáticos de tres o más anillos (Magnoux, 1987; Guisnet, 1989).

Por todo ello, y teniendo en cuenta las diferencias existentes entre los procedimientos de operación industrial y el llevado a cabo a escala de laboratorio:

- alimentación simplificada, constituida por una única parafina, y no una fracción compleja,
- saturación total del lecho, completando la curva de rotura en cada etapa de adsorción,
- velocidad de paso 70 veces superior a la industrial,
- desorción térmica a 300 °C,

se puede considerar que el procedimiento seleccionado permite desactivar el tamiz molecular 5A a escala de laboratorio de forma análoga a la que se produce en planta, con un número reducido de ciclos de adsorción/desorción, constituyendo, por tanto, un test de desactivación rápida en el que se alcanzan grados de desactivación del 70-80% con 20 ciclos de adsorción/desorción.

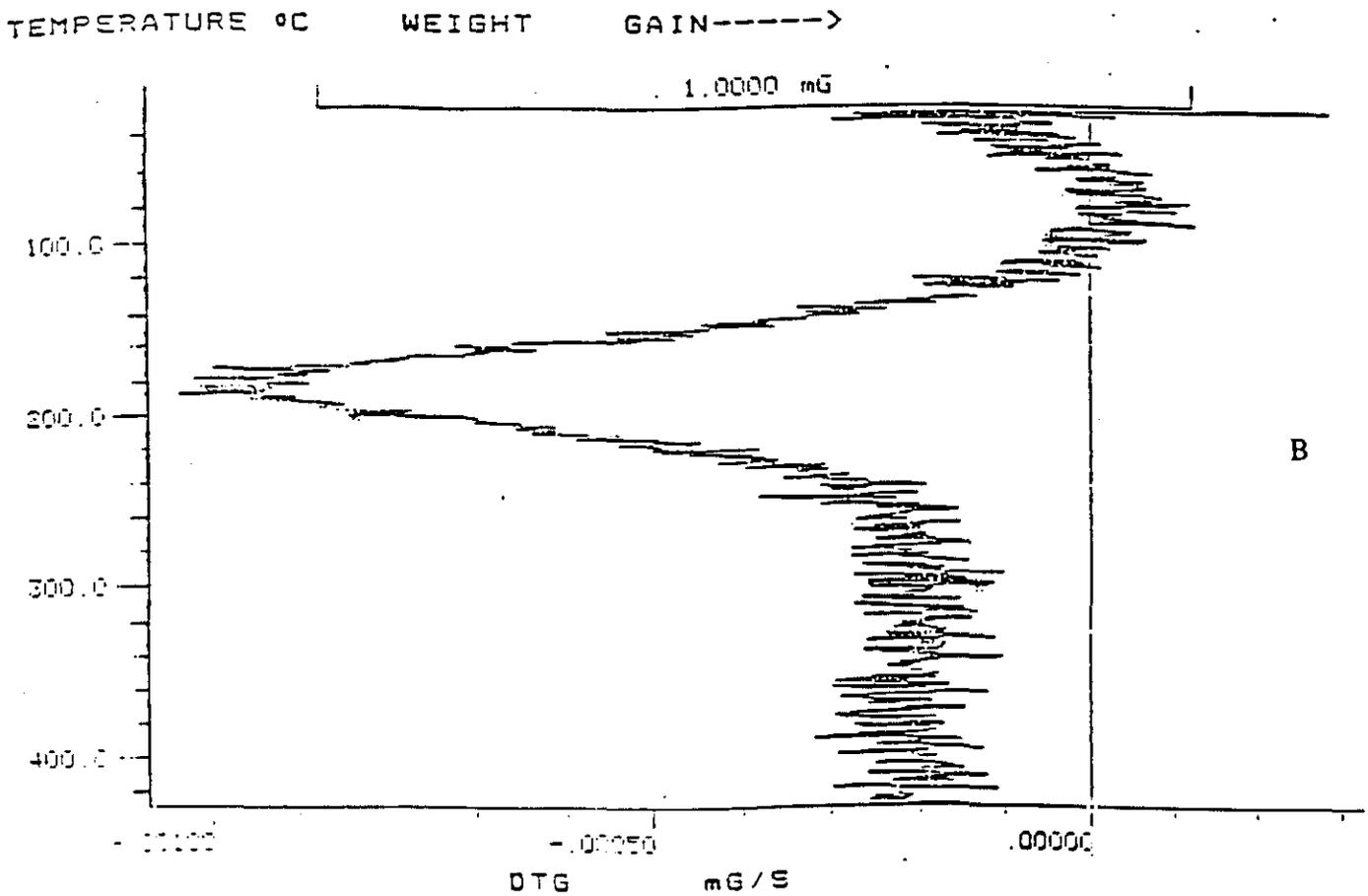
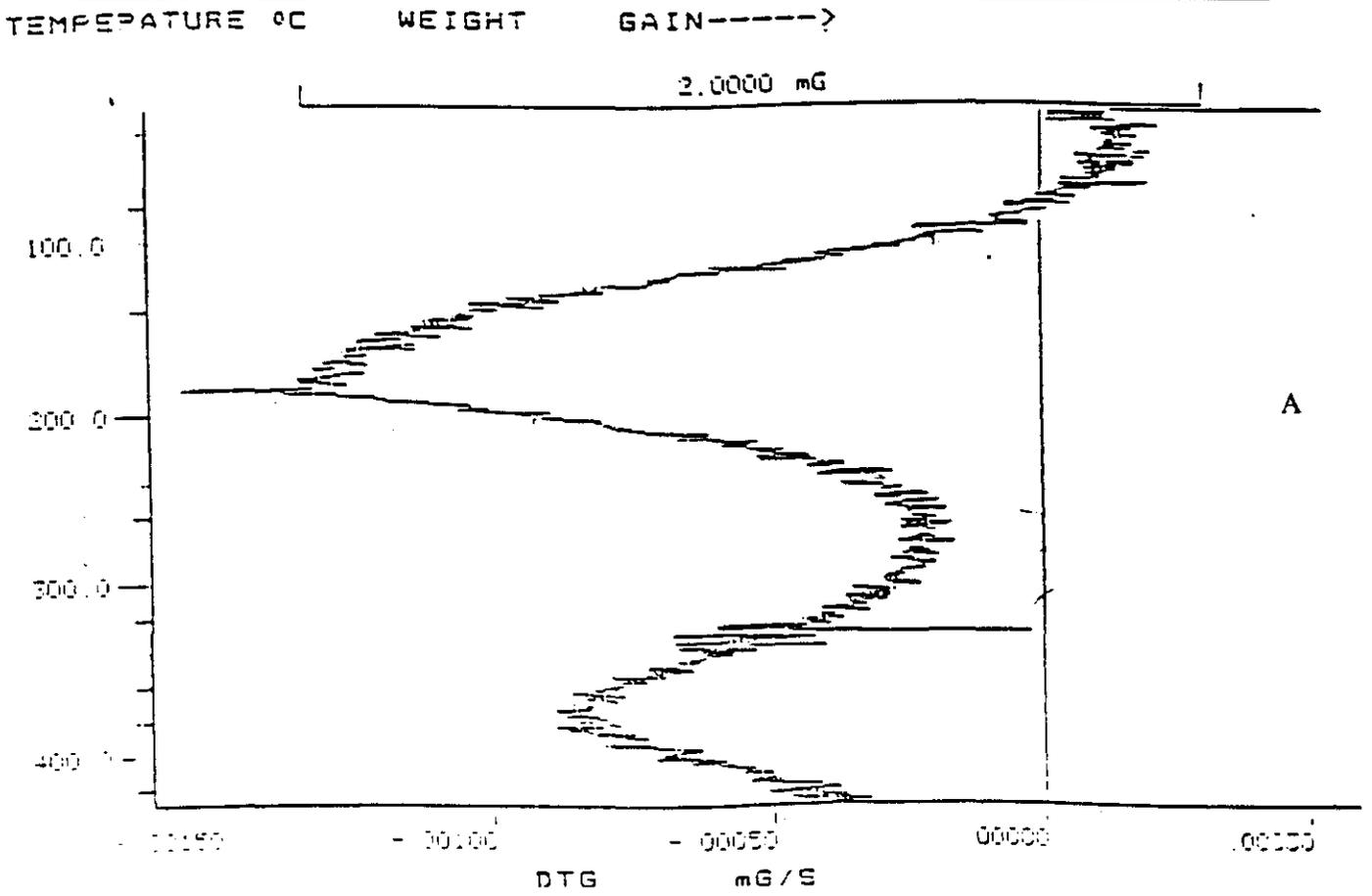


Figura 6.18 Análisis termogravimétrico del tamiz desactivado en el laboratorio con mezcla n-C₁₀/i-C₈.

A) Ciclo 20

B) Ciclo 1

TABLA 6.13
ANALISIS QUIMICO ELEMENTAL DE LOS TAMICES DESACTIVADOS
EN EL LABORATORIO(*)

CICLO	% C	% H	H/C
1	0.87	2.06	28.41
20	3.47	1.69	5.84

(*) Condiciones: T=175°C, P=21 Kg/cm², Q=6ml/min

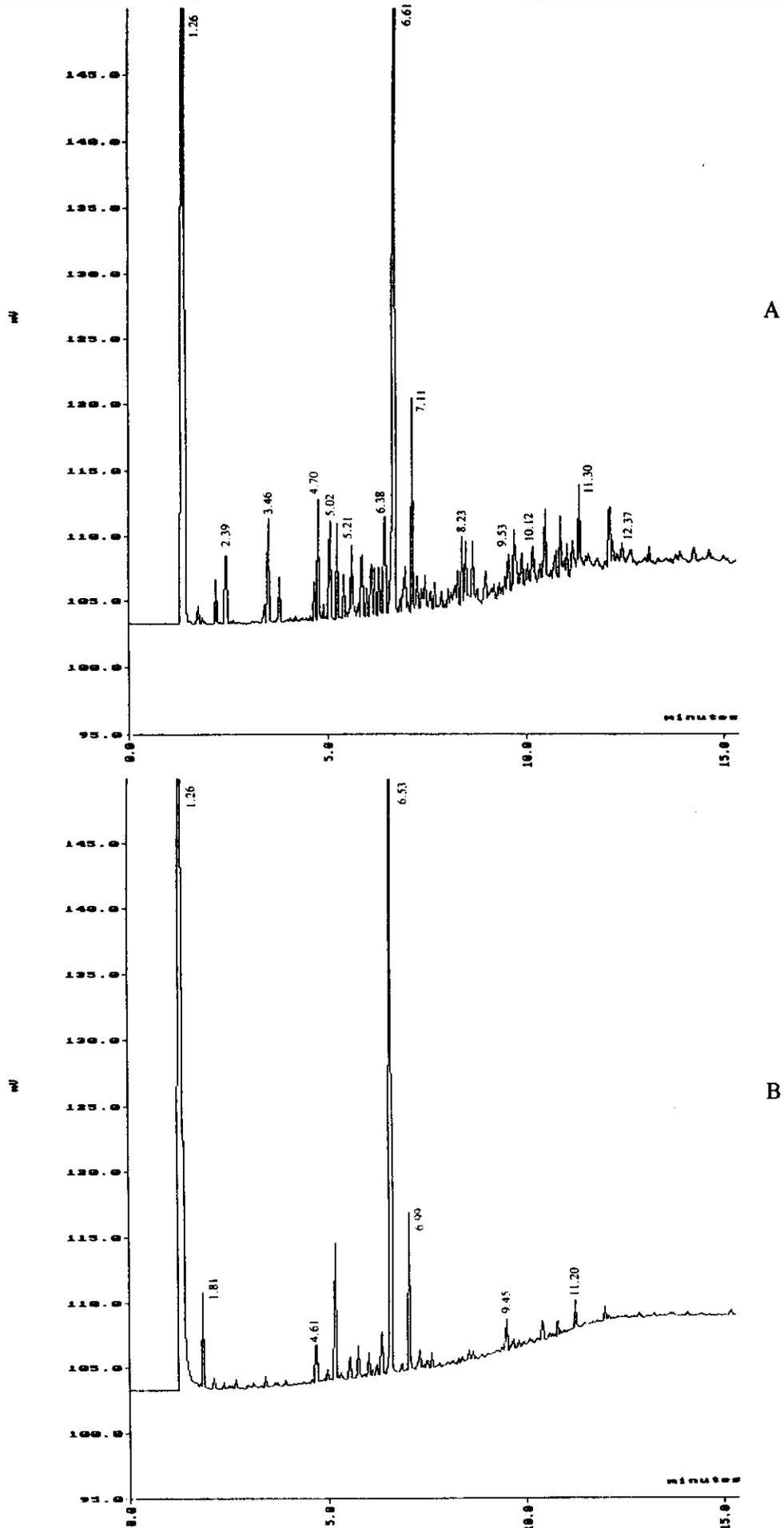


Figura 6.19 Cromatogramas de los residuos carbonosos solubles de los tamices moleculares desactivados en el laboratorio.

A) Ciclo 20

TABLA 6.14
COMPUESTOS IDENTIFICADOS EN EL EXTRACTO DEL RESIDUO CARBONOSO

COMPUESTOS	TAMIZ DESACTIVADO 1 CICLO		TAMIZ DESACTIVADO 20 CICLOS	
	θ_R^a (min)	G_c^b (%)	θ_R (min)	G_c (%)
Diclorometano	1.26 ^c	100	1.26 ^c	100
Tolueno	----	----	2.39 ^c	98.0
p-Xileno	3.37	98.7	3.36	99.1
m-Xileno	----	----	3.46 ^c	99.7
o-Xileno	----	----	3.75	98.1
iso-Propilbenceno	4.61	98.5	----	----
1,2,3-trimetilbenceno	----	----	4.70 ^c	98.8
1,2,4-trimetilbenceno	----	----	5.02 ^c	98.9
β -, γ -Deceno	5.49 ^c	98.5	5.21 ^c	99.8
1,3,5-trimetilbenceno	----	----	5.37	99.0
n-Butilbenceno	----	----	6.12 ^c	99.9
β -, γ -Undeceno	----	----	6.38	98.9
Dureno	6.53 ^c	99.7	6.61 ^c	99.5
iso-Dureno	6.79	99.8	6.80	99.9
Pentametilbenceno	6.99 ^c	98.3	7.11 ^c	99.9
β -, γ -Dodeceno	7.55	100	7.50	99.8
n-Hexilbenceno	----	----	8.23 ^c	99.4
Bifenilo	9.45	99.8	9.43	99.9
β -, γ -Tetradeceno	----	----	9.53 ^c	99.8
Difenilmetano	----	----	10.12	99.6
β -, γ -Pentadeceno	----	----	10.42 ^c	99.9
α -, β -Hexadeceno	11.20	99.3	11.30 ^c	99.8
n-Decilbenceno	----	----	12.37	99.7

a : tiempo de retención; b : grado de cofianza del análisis; c : producto mayoritario

6.2.2. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE OPERACION DE LA ETAPA DE ADSORCION

Con el fin de estudiar la influencia de las principales variables de operación del proceso MOLEX (temperatura, presión y concentración de adsorbato en la fase fluida; Broughton, 1968; Suzuki, 1990) sobre la desactivación del tamiz molecular 5A, se realizaron seis experimentos, en las condiciones que se resumen en la tabla 5.20, tomando como referencia el experimento E-9 (20 ciclos de adsorción/desorción, adsorbiendo $n\text{-C}_{10}$ al 2 (%)_{peso} en $i\text{-C}_8$, a 175 °C y 21 kg/cm²). Las curvas de rotura de estos experimentos, y los parámetros de adsorción medidos a partir de ellas se presentan en las tablas 5.21 a 5.38.

i) Influencia de la temperatura

La influencia de la temperatura sobre la desactivación del tamiz molecular se ha estudiado a 100, 175 y 250 °C. En todos los casos la etapa de adsorción se realizó en fase líquida, ya que la temperatura de ebullición de la mezcla de $n\text{-C}_{10}$ en $i\text{-C}_8$ al 2 (%)_{peso} a 21 kg/cm² es de 257 °C. Las curvas de rotura de las etapas de adsorción correspondientes al primer y décimo ciclo de estos experimentos se presentan en la figura 6.20 a) y b), respectivamente.

En el tamiz molecular virgen, figura 6.20 a), se aprecia que al aumentar la temperatura las curvas de rotura del $n\text{-C}_{10}$ aparecen antes en el tiempo y con mayor pendiente. Este resultado se explica teniendo en cuenta que la capacidad de adsorción de una zeolita para un determinado adsorbato disminuye con la temperatura, dada la exotermicidad del fenómeno de adsorción, mientras que, la difusión de dicho adsorbato se ve favorecida por un aumento de esta variable (Satterfield, 1977; Ruthven, 1984; Suzuki, 1990).

Sin embargo, pasados diez ciclos, figura 6.20 b), se observa que la menor desactivación corresponde al experimento realizado a 175 °C, mientras que la mayor se produce a 100 °C, observándose para este experimento el menor tiempo de rotura y la mayor pendiente, consecuencia previsiblemente de una fuerte desactivación por bloqueo.

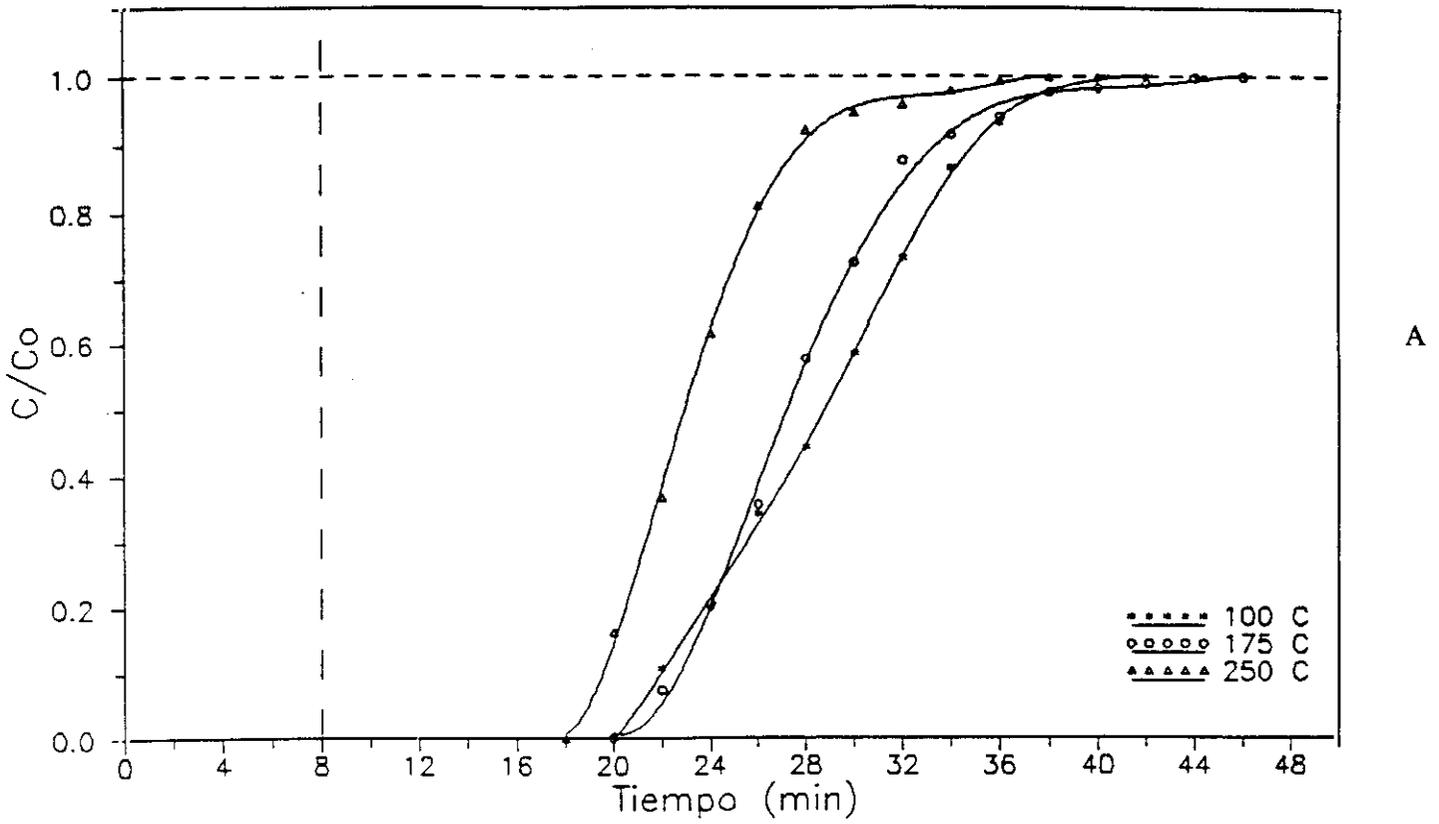
La influencia de la temperatura sobre la desactivación se observa más claramente en la figura 6.21, donde se han representado las evoluciones de los parámetros de adsorción con el número de ciclos a las tres temperaturas estudiadas. Así, en la figura 6.21 a), se aprecia el efecto favorable de la temperatura sobre la velocidad de adsorción del $n\text{-C}_{10}$ en cada ciclo. Asimismo, el hecho de que las pendientes de las curvas de rotura obtenidas a 175 y 250 °C disminuyan

linealmente con el número de ciclos, indica un predominio de la desactivación superficial. Sin embargo, a 100 °C aparece un mínimo muy claro, característico de la transición entre la desactivación superficial y la desactivación por bloqueo, en el que la disminución del coeficiente de difusión es acompañada por una fuerte pérdida del recorrido medio de las moléculas de adsorbato, lo que se traduce en un aumento de la pendiente de las curvas, tal y como se comentó en el apartado anterior. A pesar de ello, los valores de las pendientes a 100 °C siempre se mantienen por debajo de las correspondientes a 175 °C, excepto en el ciclo décimo.

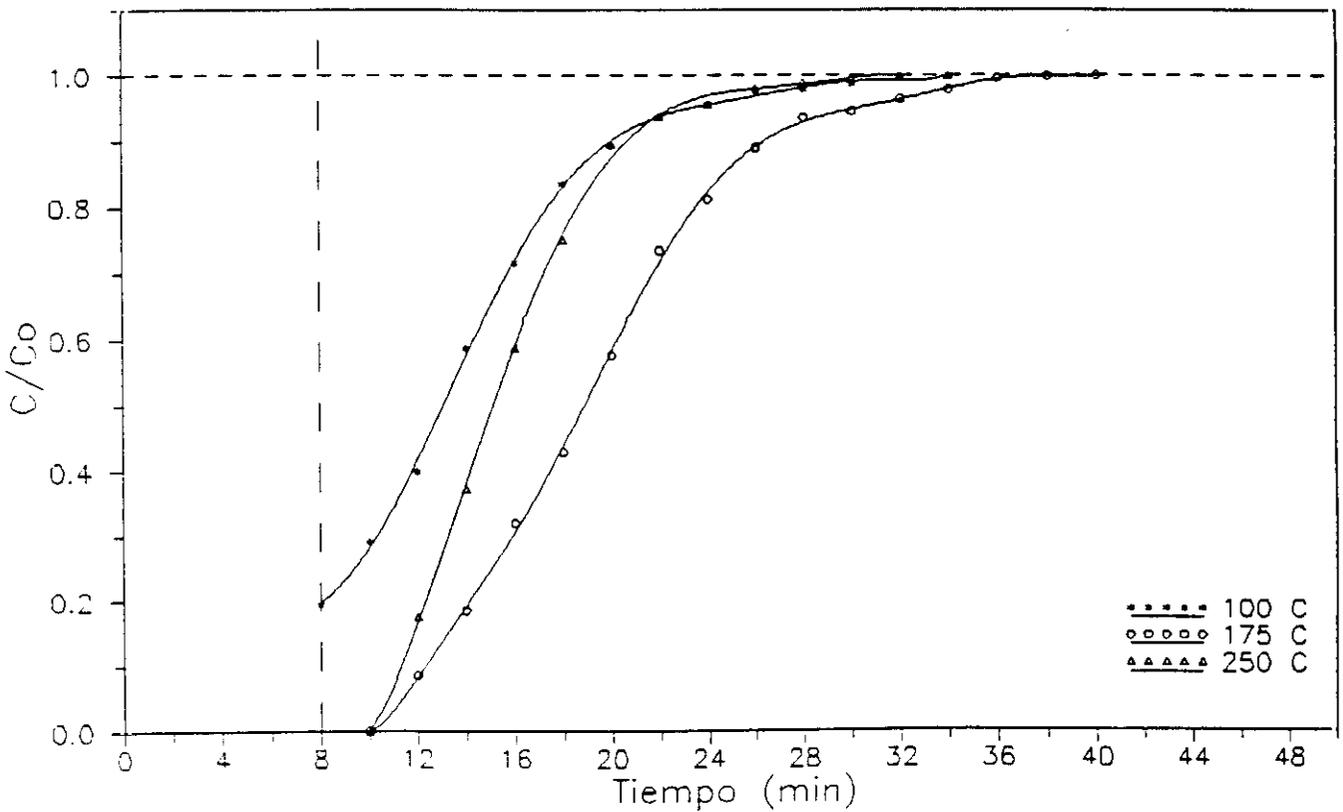
En cuanto a la capacidad de adsorción de $n\text{-C}_{10}$ (q_{10}) y el grado de desactivación (G_D), figura 6.21 b) y c), si se comparan los experimentos realizados a 175 y 250 °C se aprecia claramente cómo un aumento en la temperatura provoca una disminución continua de la capacidad de adsorción del tamiz molecular, y en consecuencia un aumento del grado de desactivación del mismo, ya que se favorece el conjunto de reacciones que dan lugar a la desactivación y, por tanto, a la deposición de mayores cantidades de residuos carbonosos no desorbibles (Langner, 1981; Magnoux, 1987; Menon, 1990; Magnoux, 1993).

Por el contrario, si se comparan los experimentos realizados a 100 y 175 °C se observa que el tamiz 5A se desactiva mucho más rápidamente a baja temperatura. Este hecho se explica por la menor velocidad de difusión de la n -parafina que favorece la desactivación por bloqueo frente a la superficial, influencia que se aprecia claramente en la forma de las curvas de variación con el número de ciclos de la capacidad de adsorción y del grado de desactivación del tamiz molecular, obtenidas a esta temperatura (efecto meseta o puntos de inflexión).

La caracterización de los tamices moleculares desactivados después de 10 ciclos a las tres temperaturas estudiadas, así como la de los residuos carbonosos depositados sobre ellos confirman estos razonamientos. Así, el análisis termogravimétrico del tamiz molecular desactivado a 250 °C (figura 6.22), muestra la existencia de dos tipos de residuo, con temperaturas de eliminación de 190 y 380 °C, respectivamente, de forma análoga a lo encontrado en el tamiz molecular desactivado a 175 °C (figura 6.18). Sin embargo, en el tamiz desactivado a 100 °C, el pico de 380 °C prácticamente desaparece, detectándose, incluso, un pico adicional a 125 °C que se solapa con el de 190 °C, suponiendo ambos el 80% de las pérdidas totales en peso de la muestra. Estos hechos confirman que el residuo carbonoso depositado a 100 °C es menos complejo en su fórmula molecular y/o se encuentra depositado más en la superficie, por lo que no se necesitan temperaturas tan altas para su eliminación.



A



B

Figura 6.20 Influencia de la temperatura. Curvas de rotura
 A) Ciclo Primero
 B) Ciclo Décimo

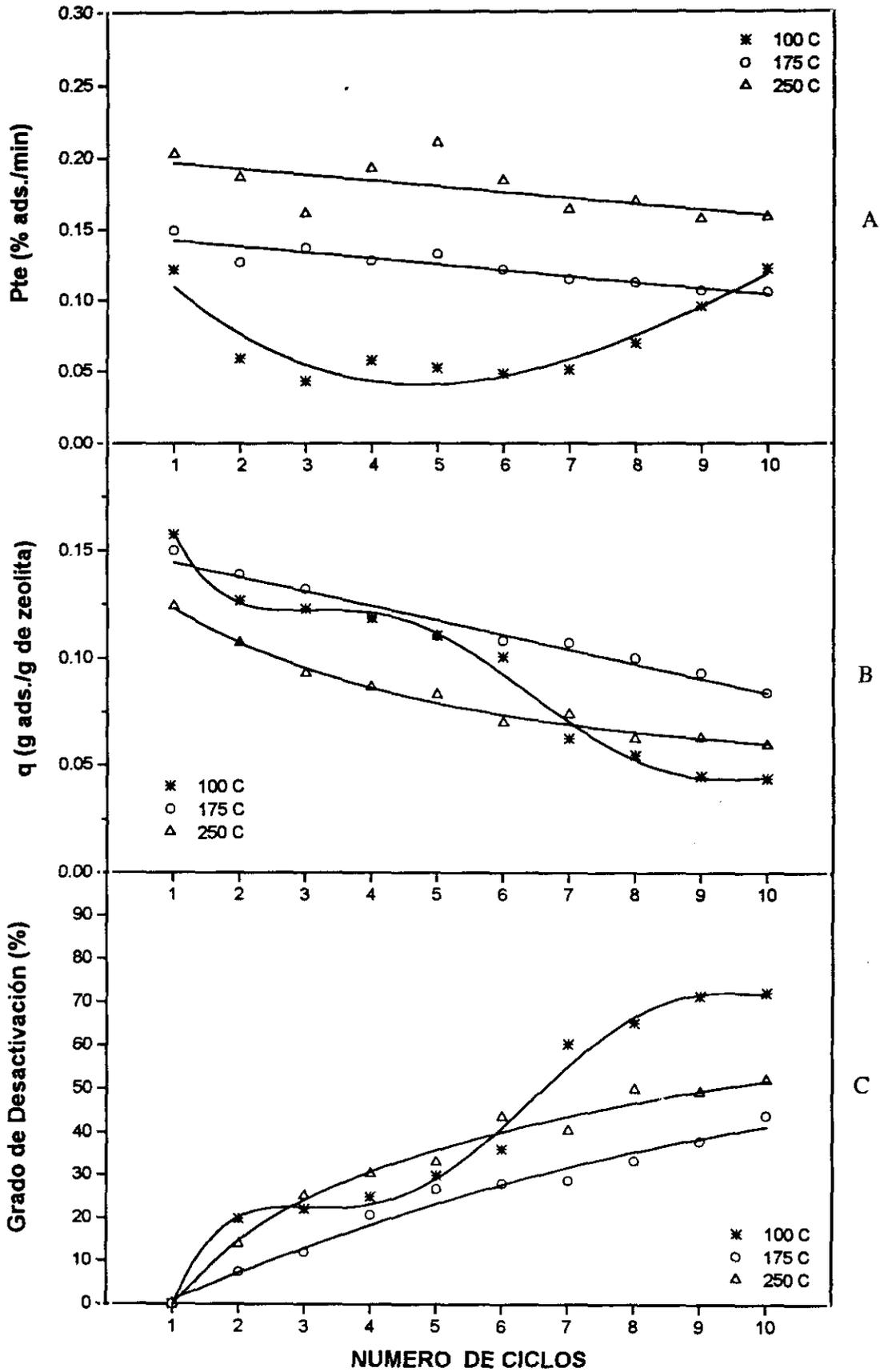


Figura 6.21 Influencia de la temperatura. Variación de los parámetros característicos de adsorción con el número de ciclos
 A) Evolución de la pendiente de las curvas de rotura
 B) Evolución de la capacidad de adsorción
 C) Evolución del grado de desactivación

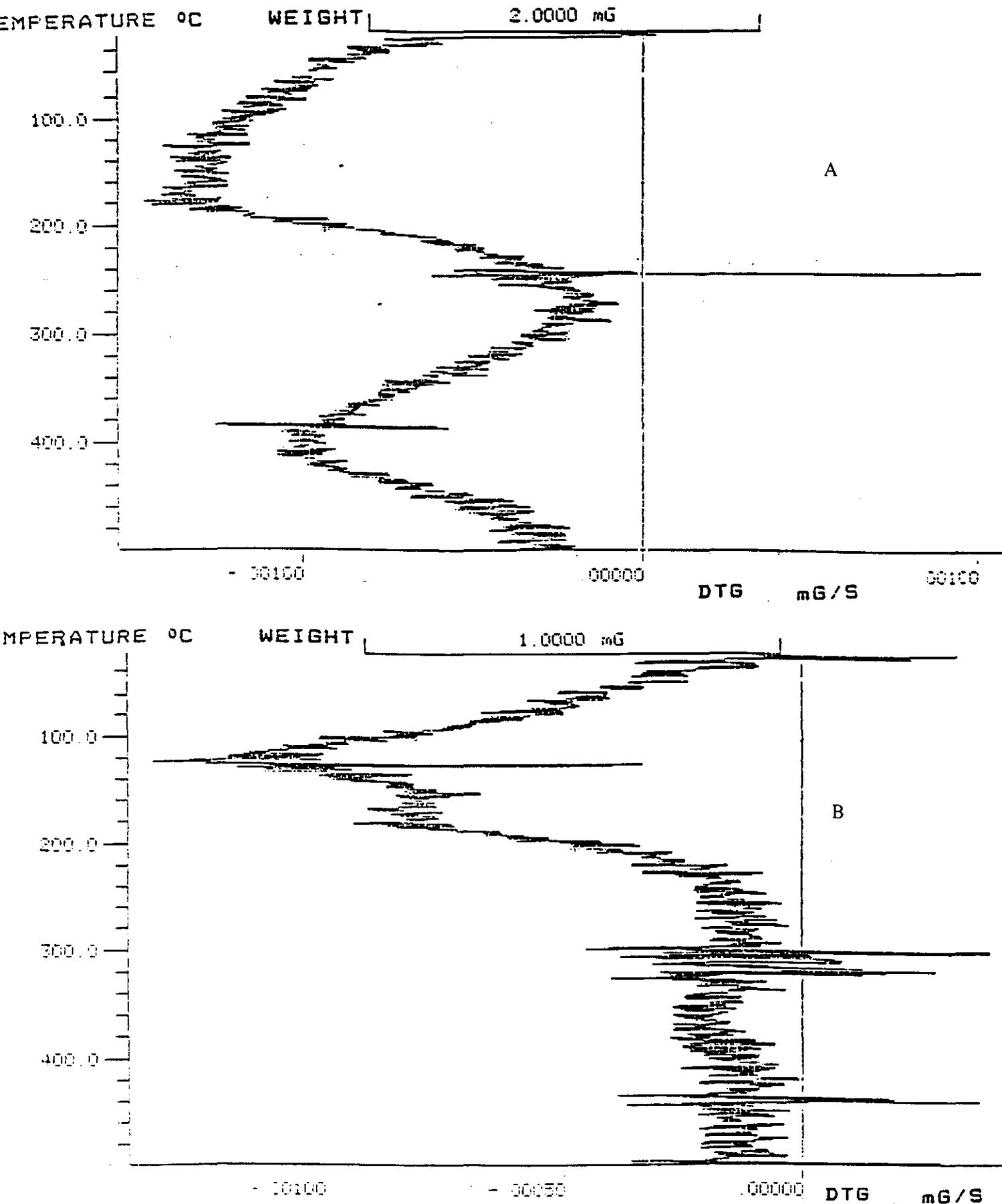


Figura 6.22 Influencia de la temperatura. Análisis termogravimétrico tras 10 ciclos de adsorción/desorción.

A) Tamiz molecular desactivado a 250°C

B) Tamiz molecular desactivado a 100°C

La cantidad de residuo carbonoso depositado sobre el tamiz molecular desactivado a 250 °C, con sólo 10 ciclos de operación, es un 26.8% superior al correspondiente a 175 °C y 20 ciclos, tal y como se deduce de los análisis elementales resumidos en la tabla 6.15.

TABLA 6.15
ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

TEMPERATURA (°C)	Nº de CICLOS	% C	% H
250	10	4.40	1.96
175	20	3.47	1.69
100	10	1.43	2.03

Finalmente, los análisis cromatográficos de los residuos solubles en diclorometano (figuras 6.19 y 6.23, tabla 9.1), muestran también cómo un aumento en la temperatura favorece la deposición de mayores cantidades de residuos carbonosos y de naturaleza más pesada. Los compuestos detectados son similares en todos los casos, siendo el dureno (1,2,4,5-tetrametilbenceno) el compuesto mayoritario, excepto a 250 °C que aparece en menor proporción. Independientemente de la temperatura, se depositan similares residuos en todos los casos al alimentarse siempre una mezcla de n-C₁₀ en i-C₈ sobre zeolita 5A (Steigel, 1982; Wolf, 1982; Furimsky, 1983).

Resumiendo, la temperatura afecta de manera opuesta a la velocidad de formación y a la naturaleza de los residuos carbonosos depositados sobre el tamiz molecular, y al mecanismo de desactivación. Así, a baja temperatura se favorece la formación de residuos carbonosos ligeros que, sin embargo, desactivan el tamiz por bloqueo de sus poros. Por el contrario, a elevada temperatura, aunque la cantidad de residuos es mayor y su naturaleza más pesada, éstos se depositan superficialmente, provocando una menor desactivación relativa. En consecuencia, a 175 °C se observa una situación intermedia, detectándose el menor grado de desactivación por ciclo.

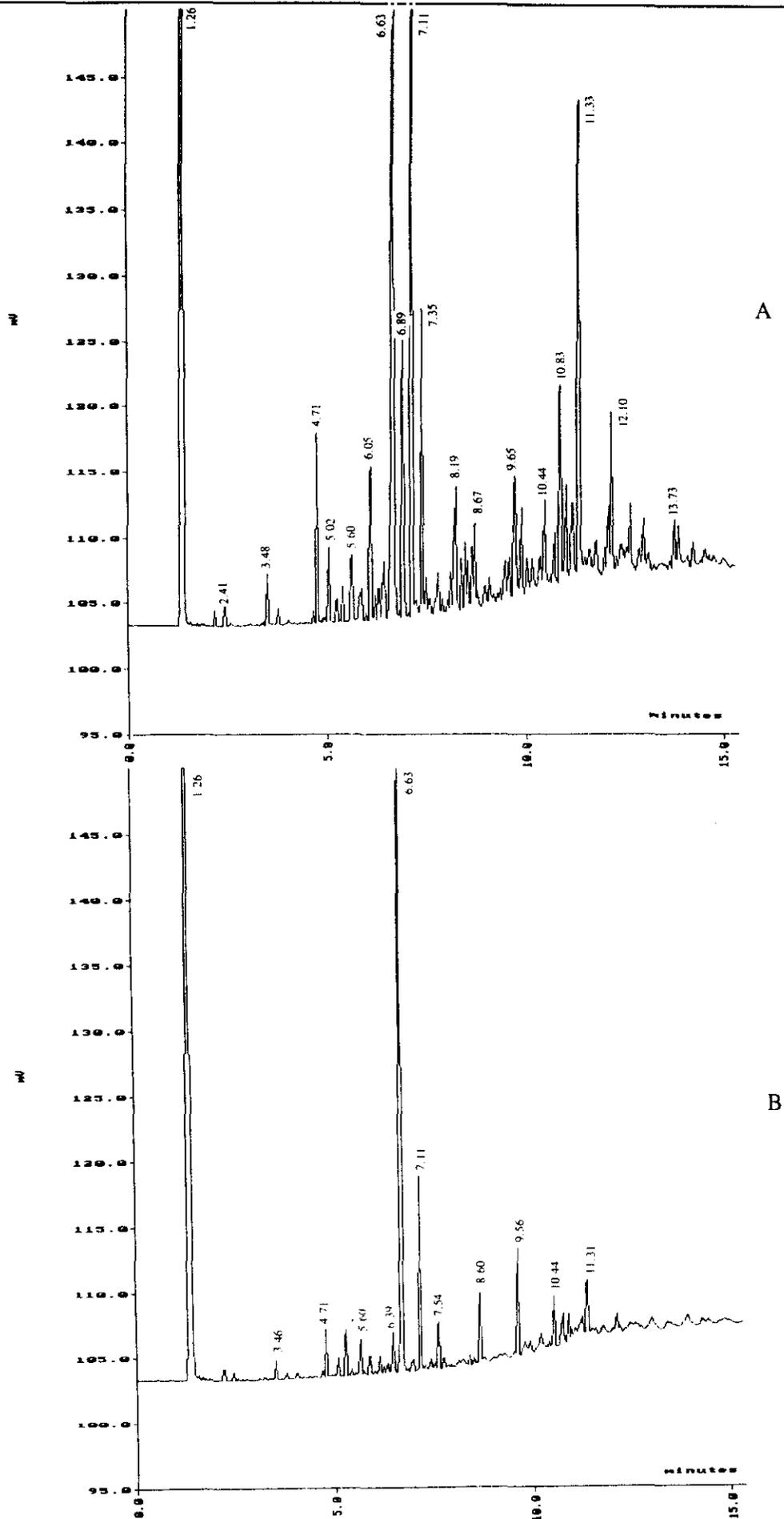


Figura 6.23 Influencia de la temperatura. Cromatogramas de los residuos solubles (ciclo 10)
 A) Tamiz molecular desactivado a 250°C
 B) Tamiz molecular desactivado a 100°C

ii) Influencia de la presión

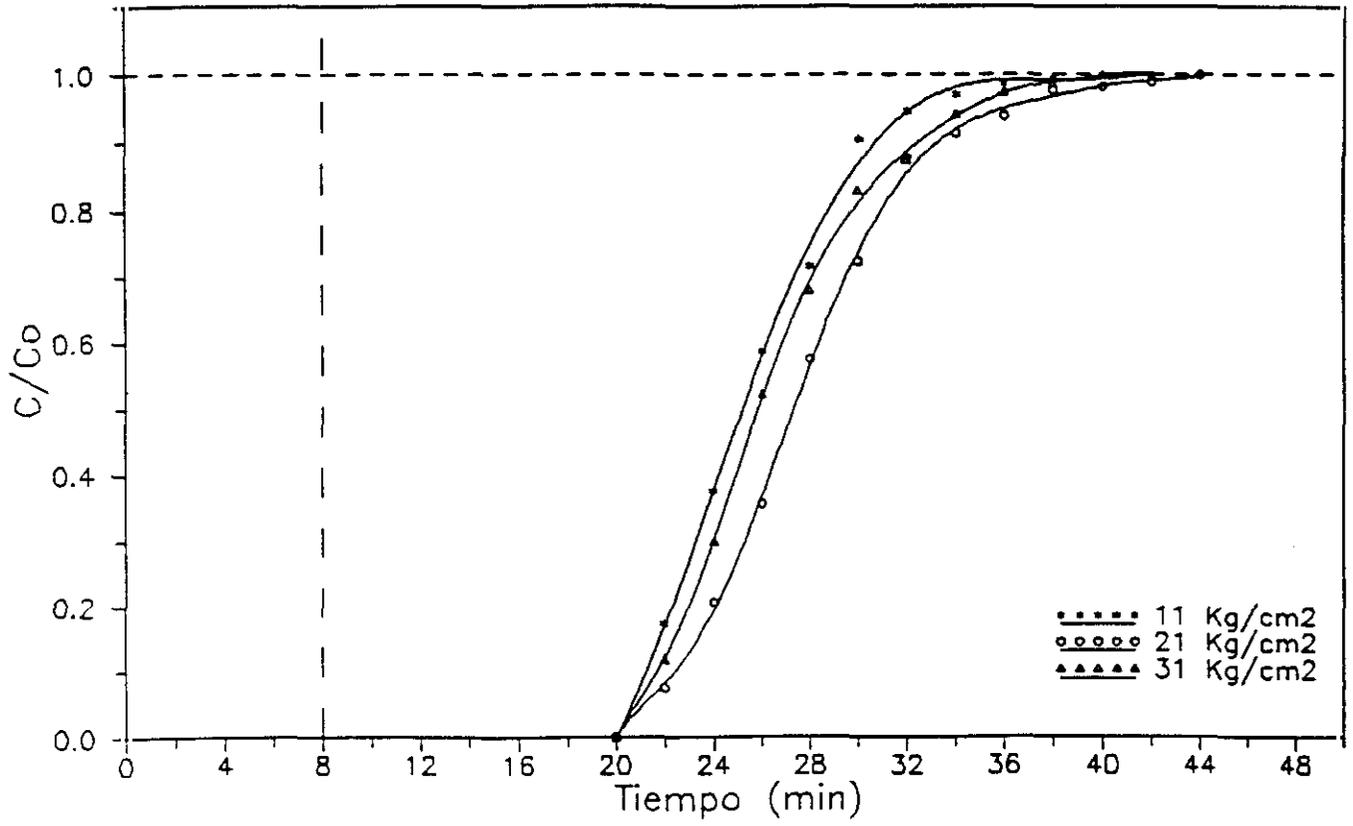
Se realizaron dos experimentos a presiones de 31 (E-12) y 11 kg/cm² (E-13) respectivamente, manteniendo el resto de variables iguales a las del experimento E-9 (175 °C y 2(%)_{peso} de n-C₁₀ en i-C₈). En todos los experimentos la adsorción se realizó en fase líquida, puesto que en el caso más desfavorable, la mezcla n-C₁₀ en i-C₈ al 2(%)_{peso} a 11 kg/cm² tiene una temperatura de ebullición de 213 °C.

En las figuras 6.24 a) y b) se han representado con fines comparativos las curvas de rotura obtenidas a 11, 21 y 31 kg/cm² para el primer y décimo ciclo de adsorción/desorción, respectivamente.

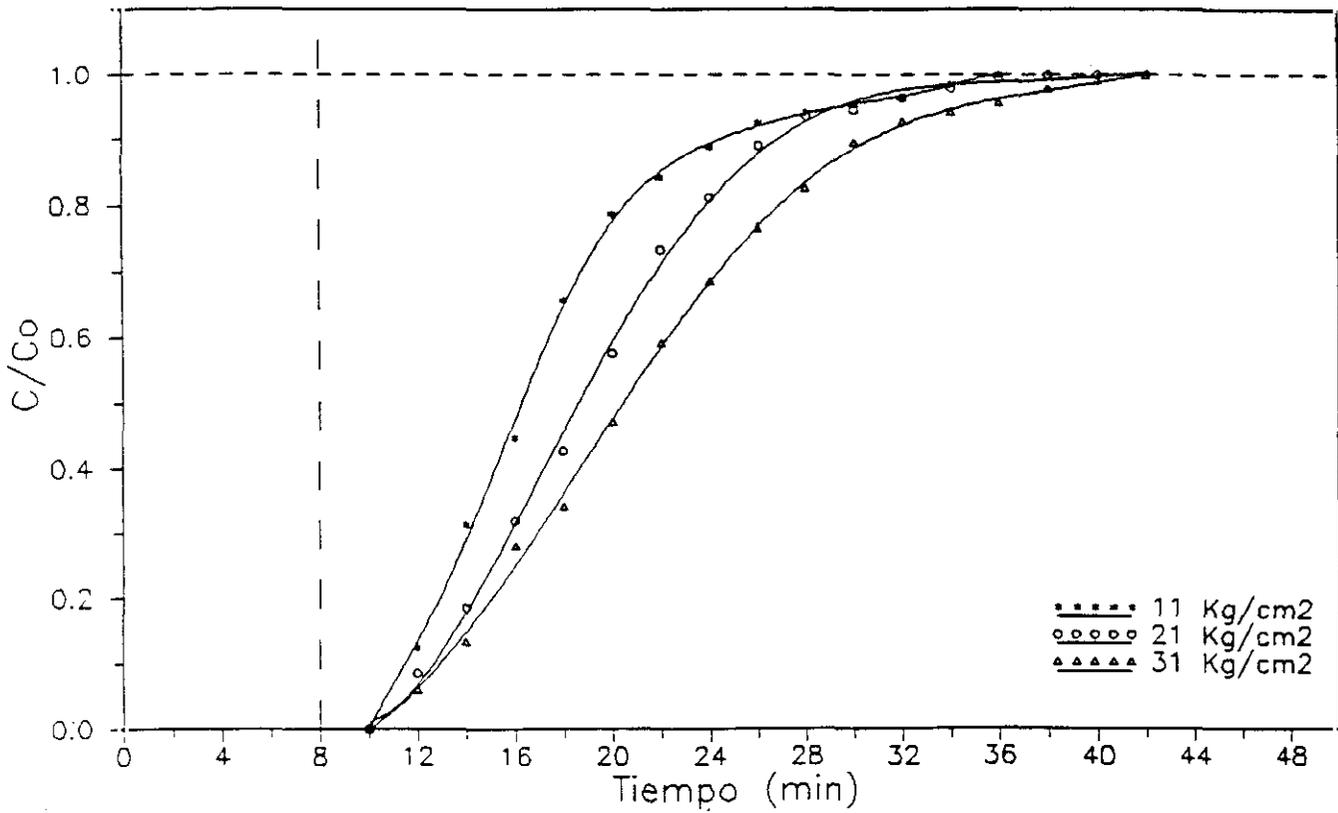
Analizando los resultados obtenidos en el primer ciclo, puede decirse que la presión no afecta a la adsorción de n-decano sobre el tamiz molecular 5A, al tratarse de un proceso en fase líquida. Los valores de capacidad de adsorción y de la pendiente de las curvas de rotura son prácticamente coincidentes, estando las diferencias observadas dentro de los márgenes de confianza del procedimiento experimental empleado.

Pasados 10 ciclos se aprecia una suave influencia de la presión sobre la pendiente de las curvas de rotura, que va disminuyendo al aumentar la presión. Sin embargo, el tiempo de rotura de las curvas no se altera, como ya ocurría en el primer ciclo.

En la figura 6.25 a) se ha representado la variación de las pendientes de las curvas con el número de ciclos, incluyéndose el intervalo de máxima y mínima significación (estos valores se han calculado a partir del valor medio de la pendiente en cada ciclo, sumando y restando la desviación típica de la misma, ± 0.017 % n-C₁₀/min). Se observa cómo las pendientes disminuyen de forma lineal con el número de ciclos sin presentar puntos de inflexión, hecho indicativo de un predominio de la desactivación superficial. Por otra parte, los puntos experimentales aparecen distribuidos dentro de la franja delimitada por los errores máximo y mínimo para las tres presiones utilizadas, por lo que a pesar de que parece observarse una cierta influencia, como se muestra en la figura 6.24 b), no resulta posible atribuir una influencia significativa a esta variable. Es decir, independientemente del valor de ésta, en los diez primeros ciclos de operación, el tamiz se desactiva mayoritariamente por desactivación superficial, provocando disminuciones continuas en la velocidad de adsorción del n-C₁₀.



A



B

Figura 6.24 Influencia de la presión. Curvas de rotura.

A) Ciclo Primero

B) Ciclo Décimo

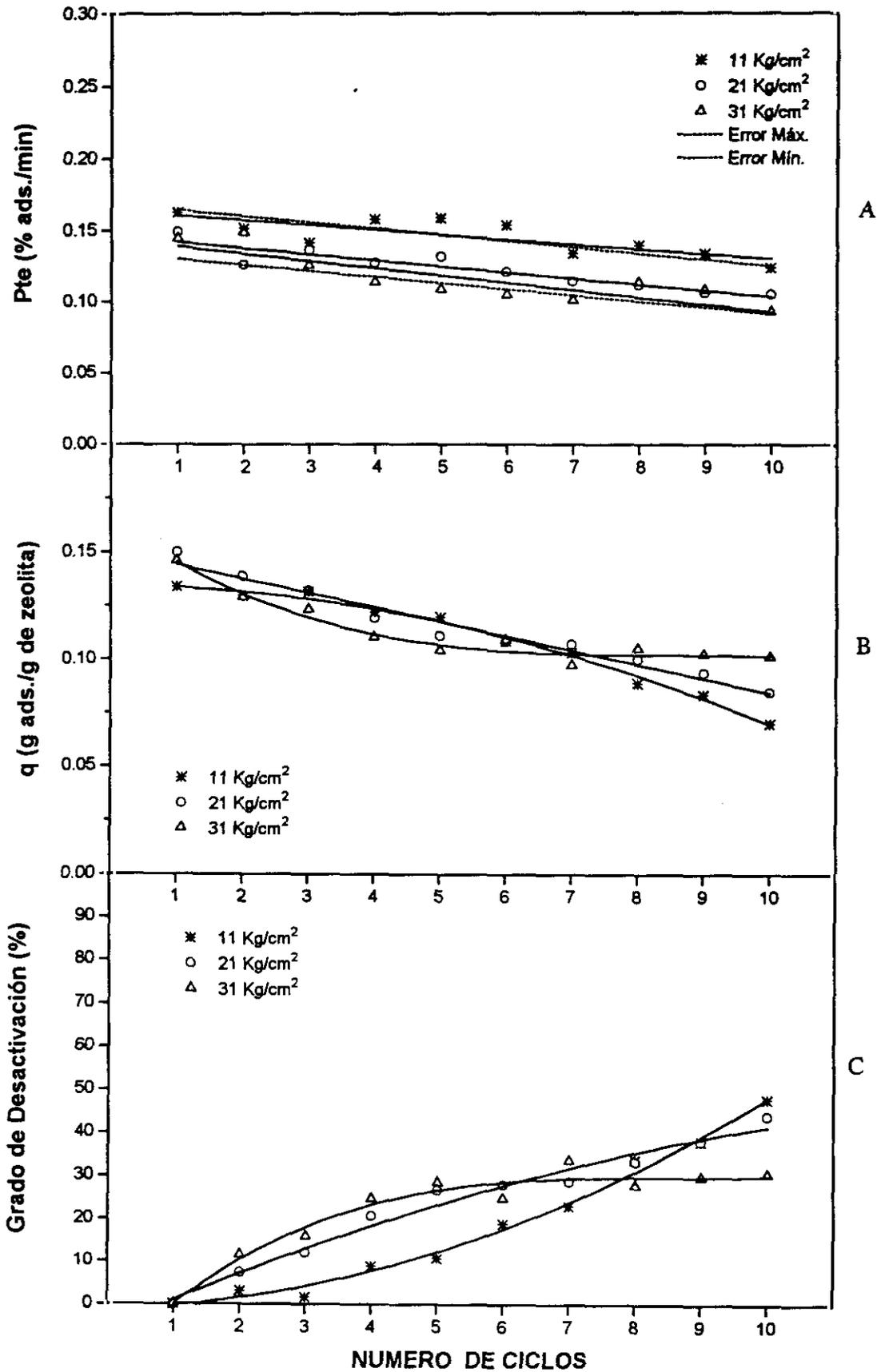


Figura 6.25 Influencia de la presión. Variación de los parámetros característicos de adsorción con el número de ciclos.

A) Evolución de la pendiente de las curvas de rotura

B) Evolución de la capacidad de adsorción

C) Evolución del grado de desactivación

Respecto a los parámetros relacionados con la capacidad de adsorción, en las figuras 6.25 b) y c) se han representado las variaciones de q_{10} y G_D frente al número de ciclos, siendo destacables los siguientes hechos:

- Independientemente de la presión de operación, las evoluciones de la capacidad de adsorción y del grado de desactivación no presentan las típicas transiciones entre la desactivación superficial y la desactivación por bloqueo (efecto meseta o puntos de inflexión), coincidiendo con lo observado anteriormente para la velocidad de adsorción.

- En los primeros estados de desactivación, cuando el número de ciclos es pequeño, la presión influye desfavorablemente, de forma que un aumento en la misma se traduce en un aumento del grado de desactivación del tamiz. A medida que aumenta el número de ciclos esta influencia se invierte, desactivándose en mayor medida aquellos tamices que trabajan a menor presión. Así, se observa como a 31 kg/cm² el grado de desactivación parece haberse estabilizado a partir del ciclo 5-6, mientras que a 11 kg/cm² presenta un fuerte crecimiento con el número de ciclos, llegando a alcanzar en el ciclo décimo el 50%. Lógicamente, a 21 kg/cm² el tamiz describe un comportamiento intermedio.

Este comportamiento queda confirmado comparando los resultados de la caracterización de los tamices desactivados a 11 y 31 kg/cm², así como del residuo carbonoso depositado sobre ellos (tabla 6.16 y, figuras 6.26 y 6.27). Se aprecia que a 31 kg/cm² el contenido en carbono total de la muestra es un 21.7% inferior al correspondiente a 11 kg/cm², la proporción de residuo que se elimina a 380°C también es menor, y la fórmula molecular media de éste es mucho más sencilla, siendo el dureno y el β - o γ -pentadeceno los compuestos mayoritarios (tabla 9.1).

TABLA 6.16

ANALISIS QUIMICO ELEMENTAL. INFLUENCIA DE LA PRESION

PRESION (Kg/cm²)	Nº de CICLOS	% C	% H
31	10	2.45	1.20
21	20	3.47	1.69
11	10	3.13	1.59

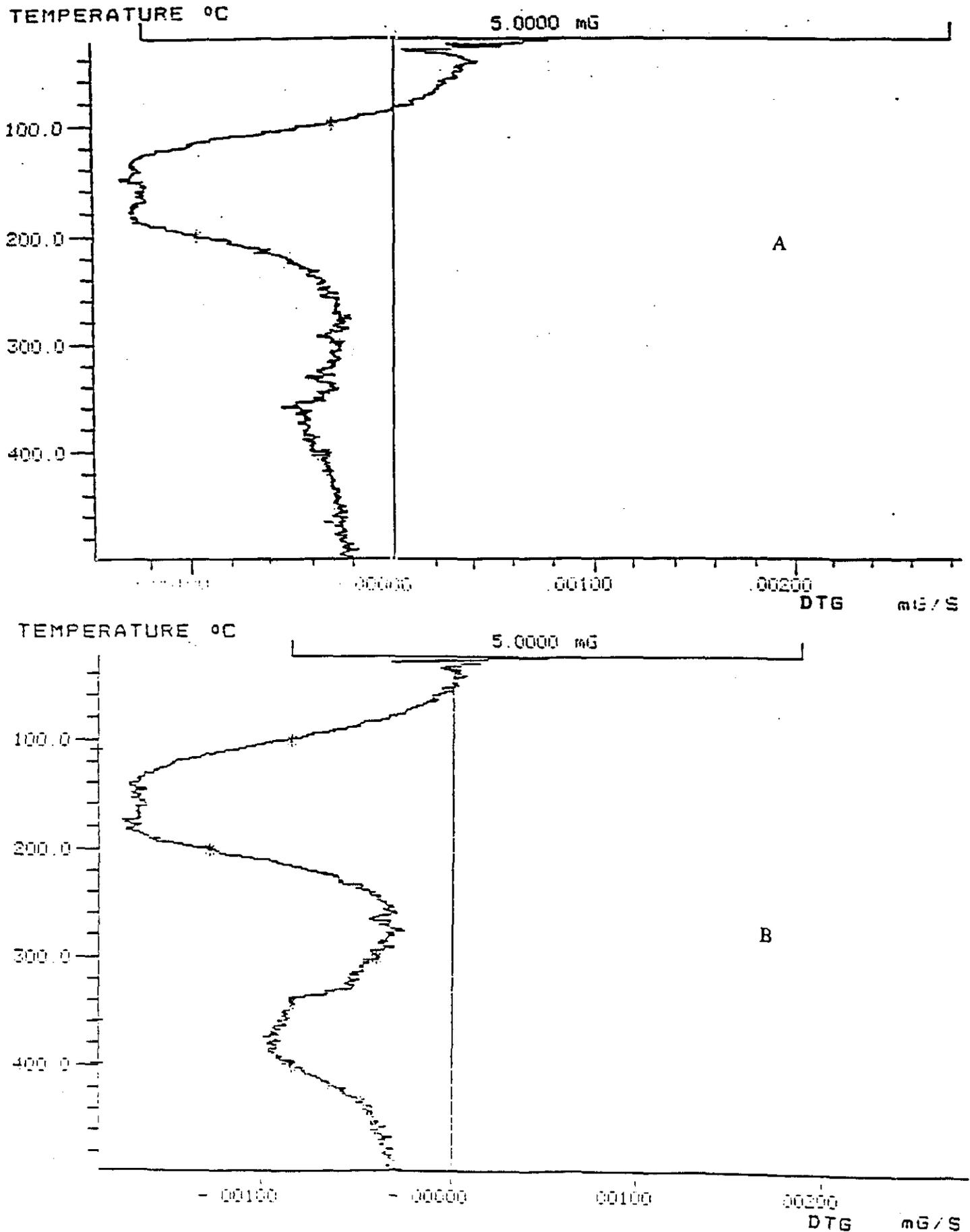


Figura 6.26 Influencia de la presión. Análisis termogravimétricos.

A) Tamiz molecular desactivado a 31 Kg/cm²

B) Tamiz molecular desactivado a 11 Kg/cm²

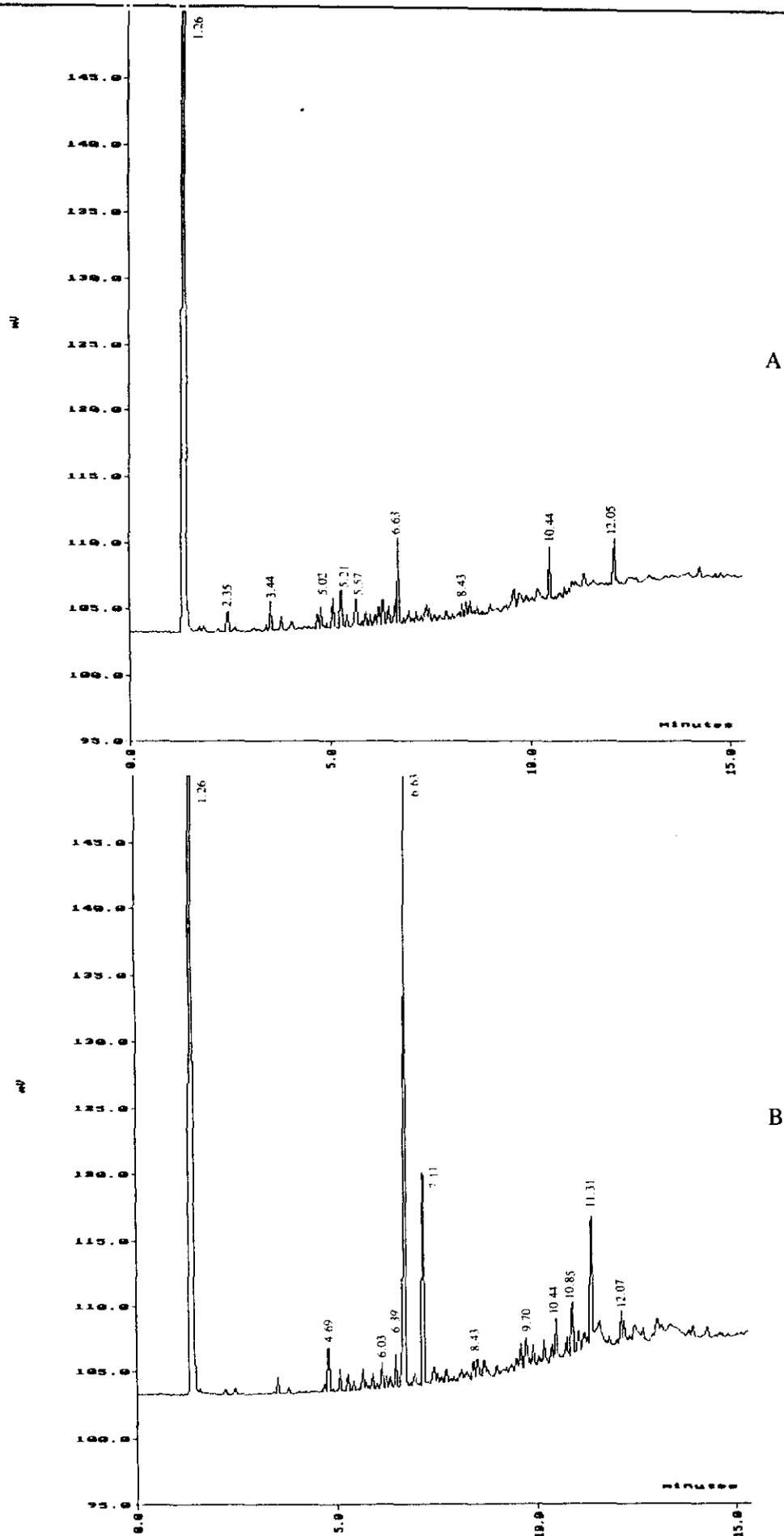


Figura 6.27 Influencia de la temperatura. Cromatogramas de los residuos solubles (ciclo 10)
 A) Tamiz molecular desactivado a 31 Kg/cm²
 B) Tamiz molecular desactivado a 11 Kg/cm²

Para poder explicar esta influencia sobre el grado de desactivación hay que tener en cuenta el esquema de reacciones que conduce a la formación de residuos carbonosos sobre la zeolita, a partir de la adsorción de n-parafinas (ver apartado 2.3.2). Básicamente consiste en reacciones de deshidrogenación, oligomerización, ciclación, condensación y alquilación en serie y en paralelo, que dan lugar a la deposición de alquilaromáticos y olefinas lineales sobre el tamiz molecular. En este complejo esquema, las reacciones de condensación, que englobarían las de oligomerización, dimerización e isomerización, se verían en su mayor parte favorecidas por la presión, de forma que en un número reducido de ciclos de adsorción/desorción, darían lugar a la deposición de moléculas grandes y poco evolucionadas, como olefinas y parafinas lineales de elevado número de carbonos. Contrariamente, las reacciones de deshidrogenación (principalmente aromatizaciones; Ono 1991a; Ono, 1991b) se verían muy desfavoradas por la presión, al tratarse de reacciones con aumento en el número de moles y ser precisos intermedios de reacción más complejos que en el caso anterior, cuya formación requiere un elevado número de ciclos.

Así pues, cuando el número de ciclos es pequeño, la cantidad y complejidad del residuo carbonoso es baja, predominando las reacciones de condensación que hacen que un aumento de la presión aumente los grados de desactivación; sin embargo, a medida que se incrementa el número de ciclos de operación, la cantidad y complejidad de los residuos aumenta favoreciéndose las aromatizaciones, con lo que la presión hace que disminuyan menos las pérdidas de capacidad de adsorción del tamiz, midiéndose menores grados de desactivación.

Por último, hay que destacar que este tipo de reacciones están mucho más influidas por la temperatura que por la presión, de acuerdo con lo observado en el apartado anterior.

iii) Influencia de la concentración de adsorbato en el alimento

La concentración máxima a la que se puede trabajar con el procedimiento seleccionado (adsorción simple, donde una molécula es retenida sin desplazar a ninguna otra preadsorbida) es del 10%, puesto que en caso contrario, el error cometido al considerar constante el caudal de alimentación en el cálculo de la masa de n-C₁₀ adsorbida por el tamiz molecular (ec[5.3]), sería superior al error medio detectado para todos los parámetros de adsorción medidos a partir de las curvas de rotura ($\pm 5.1\%$, apartado 6.1) (Díaz, 1990). Así, se ha estudiado la desactivación del tamiz molecular 5A adsorbiendo mezclas al 9.67 (%_{peso}) (E-14) y 5.01 (%_{peso}) (E-15) de n-C₁₀ en i-C₈, manteniendo el resto de las variables de operación idénticas a las del experimento E-9 (175°C y 21 kg/cm², alimentando una mezcla al 2,03 (%_{peso}) de n-C₁₀ en i-C₈).

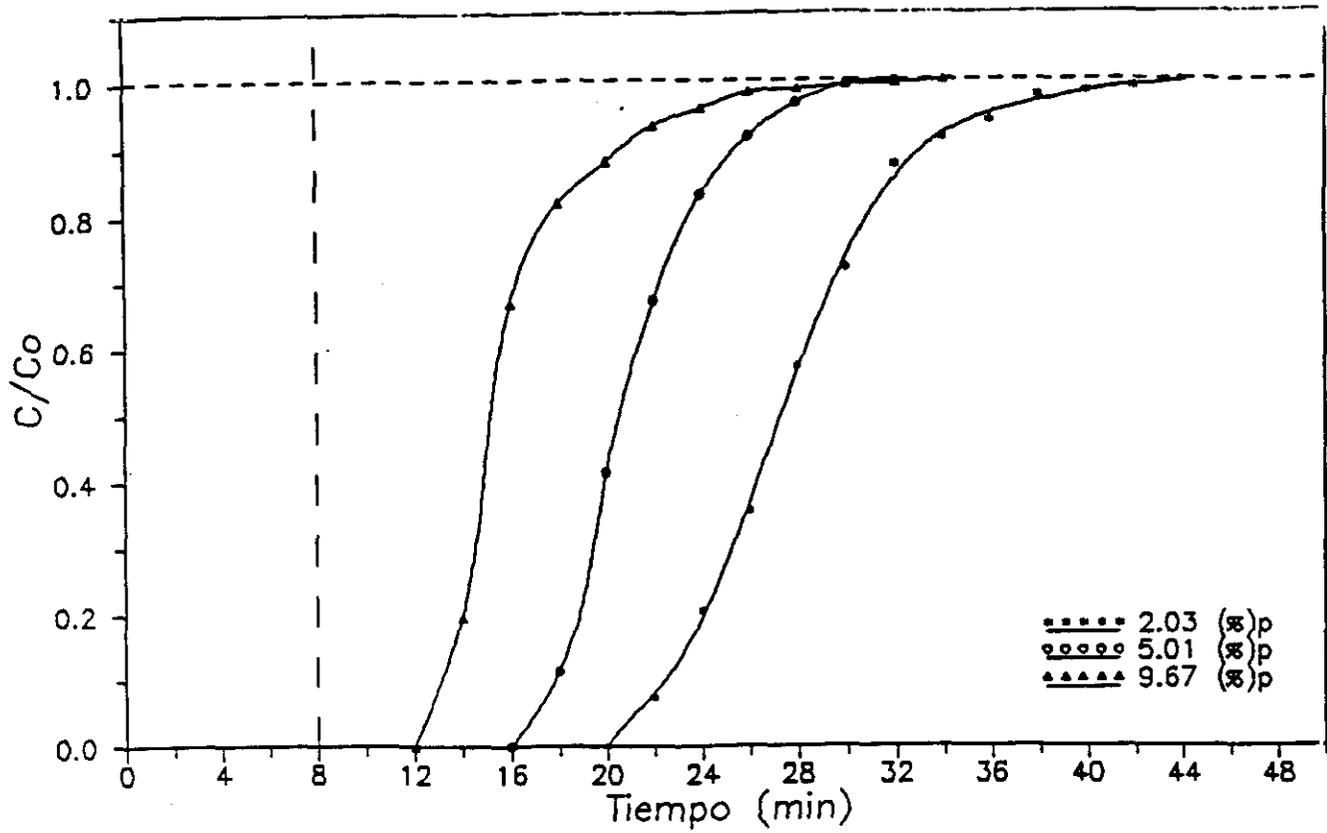
En las figuras 6.28 a) y b) se han representado las curvas de rotura de las etapas de adsorción a las tres concentraciones estudiadas, para el primer y décimo ciclo, respectivamente.

Observando los resultados correspondientes al primer ciclo, puede determinarse la influencia de la concentración de adsorbato sobre el proceso de adsorción de n-C₁₀ en zeolita 5A, sin mediar ningún estado de desactivación del tamiz. Puede observarse cómo al aumentar esta variable, lógicamente los tiempos de rotura disminuyen, ya que el lecho se satura antes, no apreciándose influencia alguna sobre la capacidad de adsorción del tamiz. Asimismo, se observa un aumento de las pendientes de las curvas de rotura ya que, por su definición (ec. [5.1]), son directamente proporcionales a la concentración de adsorbato en el alimento. Sin embargo, cuando los valores de las pendientes se dividen por la concentración del alimento para hacerlas independientes de esta variable, se llega a un mismo valor de 0.110 min⁻¹ para las concentraciones más altas (5.01 y 9.67 (%)_{peso}, respectivamente), y de 0.073 min⁻¹ en el caso de alimentarse un 2.03 (%)_{peso} de n-C₁₀. Es decir, existe un valor de la concentración, en el intervalo estudiado, a partir del cual la velocidad de adsorción medida es independiente de ésta.

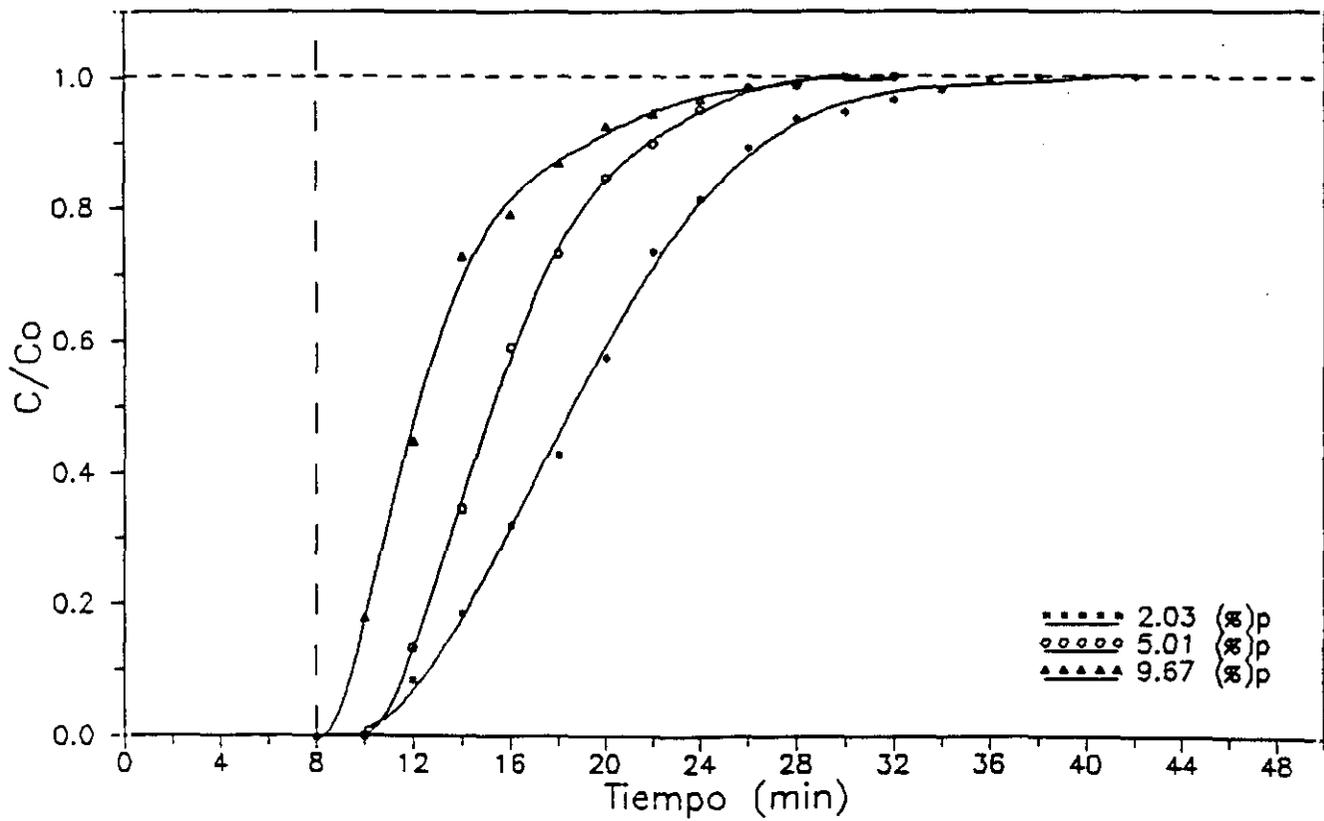
Si consideramos que el valor de la pendiente de la curva depende de dos fenómenos en serie: difusión del adsorbato en la película externa que rodea las partículas, y difusión efectiva (incluyendo macro y microporos) en el interior de las mismas; y si las capacidades de adsorción determinadas en los tres experimentos son idénticas, las diferencias observadas serán debidas a la difusión externa (Suzuki, 1978; Seidel, 1989). Puesto que esta última depende tanto de las características fluidodinámicas del sistema como de la diferencia de concentración existente entre el seno de la fase fluida y la superficie de la partícula (Karger, 1992), al aumentar la concentración de n-C₁₀ aumentará la velocidad de transferencia de materia en la película externa, y por tanto las pendientes de las curvas de rotura, hasta que se alcance un valor de la concentración a partir del cual controle exclusivamente la difusión interna.

Después de diez ciclos de adsorción/desorción, figura 6.28 b), se observa que la influencia de la concentración de adsorbato es análoga a la comentada para el primer ciclo, con la única diferencia de que las curvas se detectan antes en el tiempo por el proceso de desactivación.

En la figura 6.29 se ha representado la evolución de los distintos parámetros de adsorción con el número de ciclos. En la figura 6.29 a) se muestran las variaciones de la pendiente (una vez normalizada dividiendo por C₀, para poder comparar entre las distintas concentraciones) con el número de ciclos, destacándose los siguientes hechos:



A



B

Figura 6.28 Influencia de la concentración inicial. Curvas de rotura.

A) Ciclo Primero

B) Ciclo Décimo

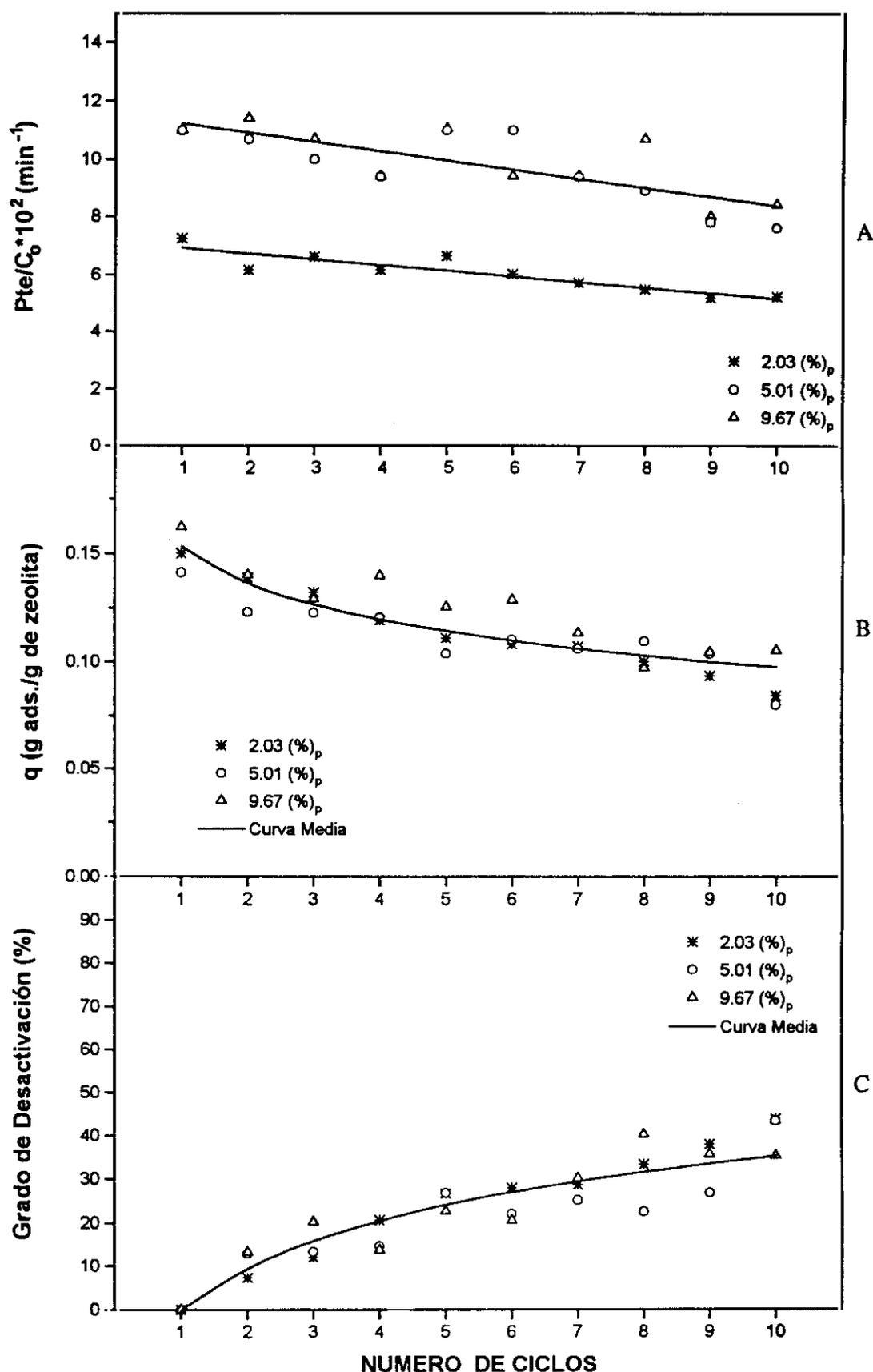


Figura 6.29 Influencia de la concentración inicial. Variación de los parámetros característicos de adsorción con el número de ciclos.

A) Evolución de la pendiente de las curvas de rotura

B) Evolución de la capacidad de adsorción

C) Evolución del grado de desactivación

- Mayor dispersión de los puntos experimentales a medida que aumenta la concentración de adsorbato, consecuencia de que el error cometido al considerar el caudal volumétrico constante en adsorción simple aumenta al hacerlo la concentración de adsorbato, como se comentó anteriormente.
- Las pendientes de las curvas de rotura obtenidas en cada ciclo a 9.67 y 5.01(%)_{peso} son prácticamente iguales, manteniéndose en todo momento las diferencias observadas con la pendiente medida a 2.03(%)_{peso} para el primer ciclo.
- Independientemente de la concentración utilizada, la variación de las pendientes pueden ajustarse a dos líneas rectas prácticamente paralelas, lo que indica un predominio de la desactivación superficial y una despreciable influencia de la concentración sobre la pérdida de velocidad difusional en los diez primeros ciclos de adsorción/desorción.

Respecto a los parámetros relacionados con la capacidad de adsorción, en la figura 6.29 b) y c) se han representado las variaciones de q_{10} y G_D con el número de ciclos para las tres concentraciones estudiadas. Se observa claramente que todos los puntos están dentro del error experimental ajustándose perfectamente a una curva media, por lo que la influencia de la concentración de adsorbato en el proceso de desactivación del tamiz molecular puede considerarse despreciable.

A esta misma conclusión se llega analizando los resultados de caracterización de las muestras desactivadas y del residuo carbonoso depositado sobre las mismas (tabla 6.17 y figuras 6.30 y 6.31).

TABLA 6.17
ANALISIS QUIMICO ELEMENTAL. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION

CONCENTRACION (%n-C ₁₀ en i-C ₈)	Nº de CICLOS	% C	% H
9.67	10	3.28	1.13
5.01	10	3.30	0.92
2.03	20	3.47	1.69

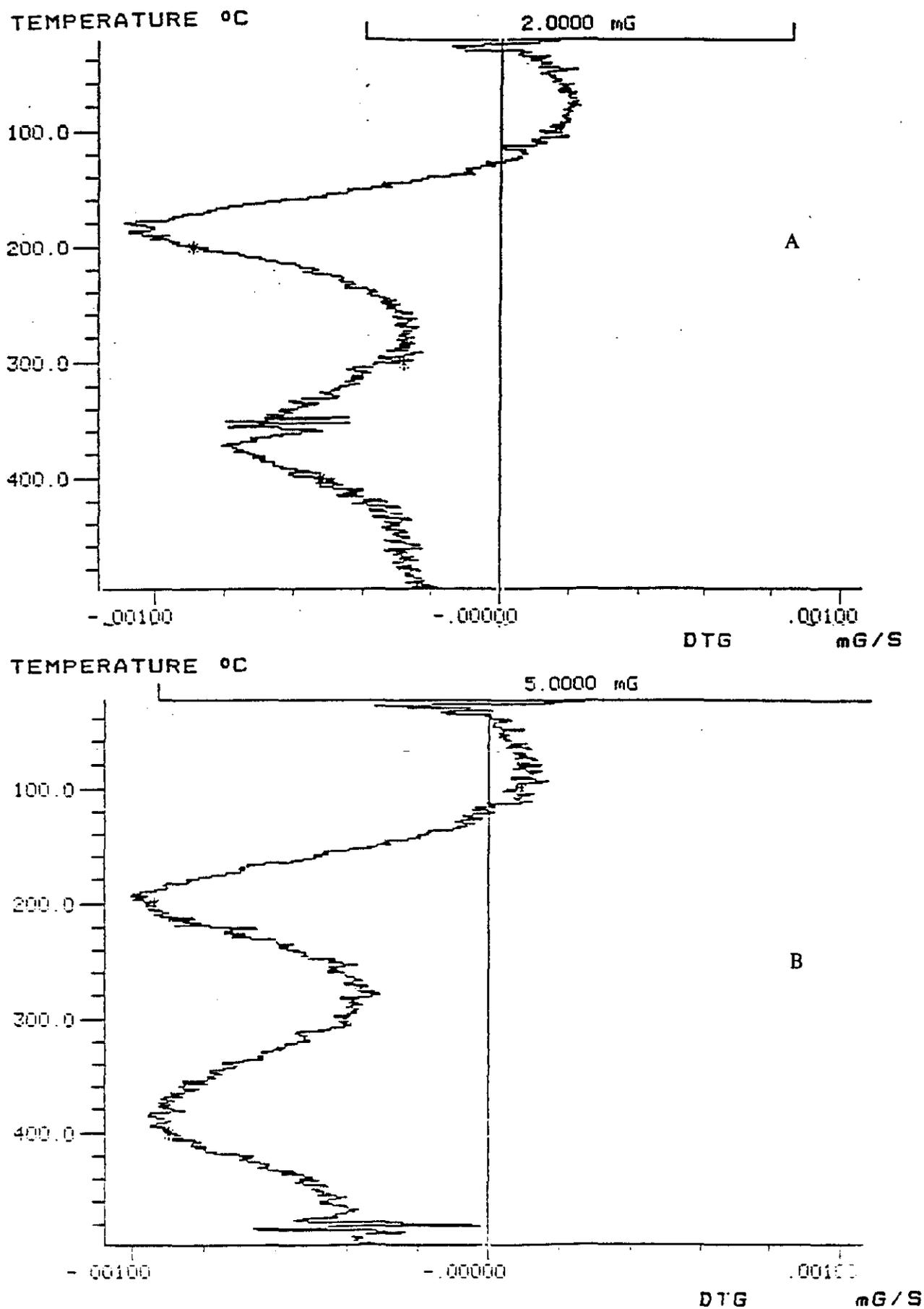


Figura 6.30 Influencia de la concentración inicial. Análisis termogravimétricos.
A) Tamiz molecular desactivado a 9.67 (%)_p de n-C₁₀ en i-C₈
B) Tamiz molecular desactivado a 5.01 (%)_p de n-C₁₀ en i-C₈

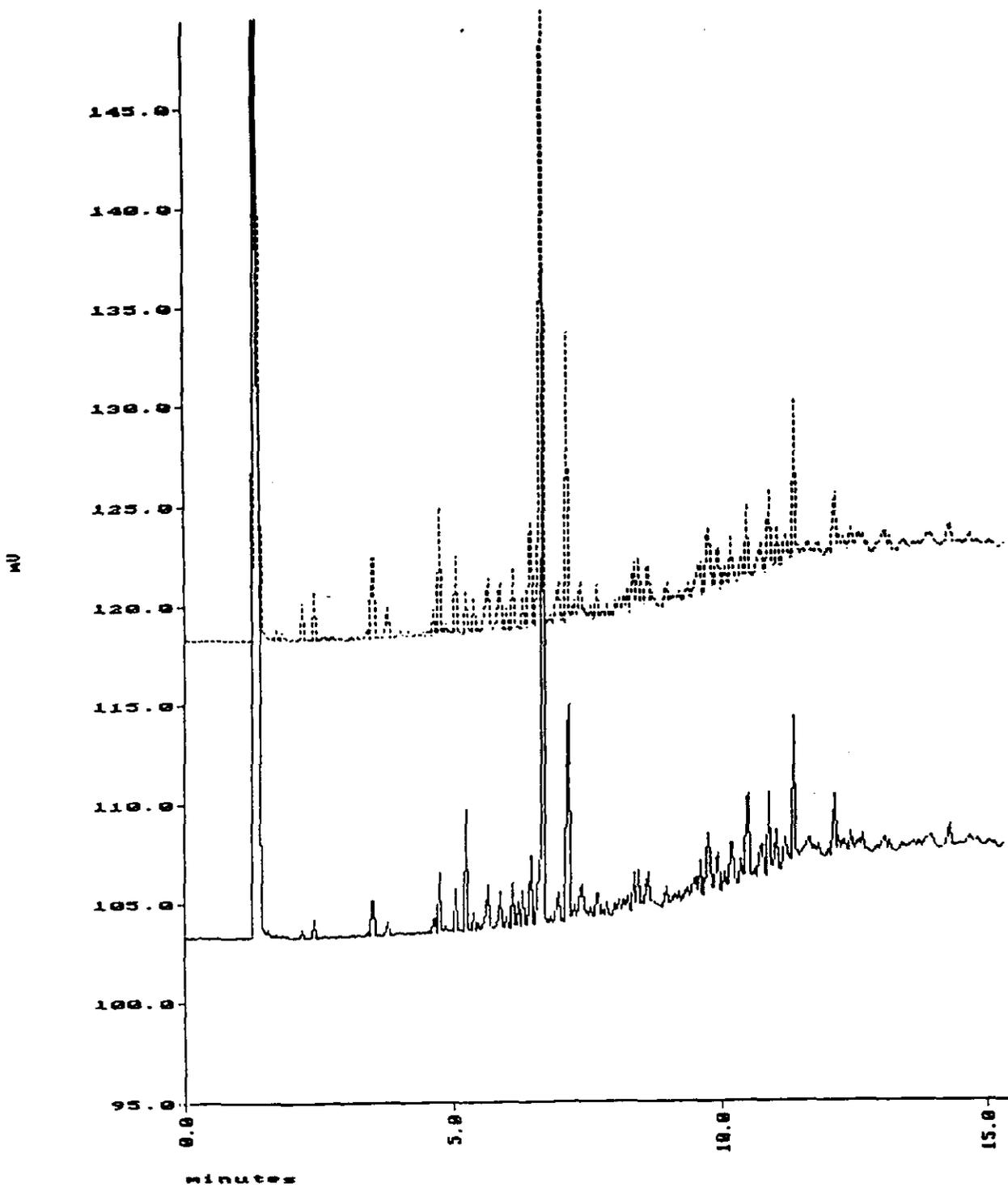


Figura 6.31 Influencia de la concentración inicial. Cromatogramas de los residuos solubles (ciclo 10)
Trazo continuo: 9.67 (%)_p de n-C₁₀ en i-C₈
Trazo discontinuo: 5.01 (%)_p de n-C₁₀ en i-C₈

Todo ello permite afirmar que, en el intervalo estudiado, la mayor o menor concentración de n-parafinas en la fase fluida externa no influye sobre la desactivación del tamiz molecular 5A, ya que la primera etapa en el mecanismo de desactivación es la adsorción de la parafina lineal, y la cantidad de n-C₁₀ adsorbida en el interior de la zeolita es independiente de la concentración en la fase fluida.

6.2.3. INFLUENCIA DEL TIPO DE ALIMENTO

Según la información suministrada por PETRESA y la bibliográfica (Broughton, 1968; Ruthven, 1989) la corriente alimento de una unidad MOLEX es una fracción petrolífera tipo queroseno de composición media (% en peso):

n-parafinas C₁₀-C₁₆ : 22%
olefinas lineales C₁₀-C₁₆ : 1-2%
alquilaromáticos : 22%
naftenos : 3%
isoparafinas : 51-52%

en la que los compuestos que la forman pueden interaccionar con el tamiz molecular y, por tanto, afectar al proceso de separación por adsorción de las n-parafinas.

En este trabajo, para estudiar la influencia de cada uno de estos grupos de compuestos sobre la desactivación del tamiz molecular 5A, así como sobre la capacidad y velocidad de adsorción de las n-parafinas, se ha simplificado el alimento seleccionándose los siguientes hidrocarburos como representativos de cada grupo:

n-parafinas : n-decano (n-C₁₀)
olefinas lineales : 1-dodeceno (α -C₁₂)
alquilaromáticos : etilbenceno (C₈H₁₀)
naftenos : ciclohexeno (C₆H₁₀)
isoparafinas : iso-octano (i-C₈)

Para estudiar la influencia del alimento se ha tomado como referencia el experimento de desactivación E-9, en el que se utilizó como alimento una mezcla de n-C₁₀ al 2(%)_{peso} en i-C₈, a 175°C y 21 kg/cm², variando en cada caso su naturaleza. Así, para cada compuesto se realizaron dos tipos de experimentos, uno donde se alimentaba sólo en mezcla con i-C₈, que se utilizó como

portador; y otro al que se añadía n-decano en igual proporción. Mediante el primer tipo de experimentos se estudió la adsorción y desactivación causada por cada uno de los compuestos representativos de la alimentación, y mediante el segundo tipo, se determinó su influencia sobre la adsorción de la parafina tipo durante los distintos ciclos de adsorción/desorción. Finalmente, se realizó un experimento en el que se alimentó una mezcla de todos los compuestos tipo seleccionados (parafina + olefina + alquilaromático + nafteno en $i\text{-C}_8$) con una relación en peso de cada compuesto, respecto de la parafina, semejante a la del alimento utilizado en una unidad MOLEX industrial. En la tabla 5.39 se recogen las condiciones de operación de cada experimento, incluyéndose el experimento E-9 como referencia. En las tablas 5.40 a 5.84 se presentan las curvas de rotura obtenidas así como los parámetros de adsorción medidos a partir de las mismas.

i) Desactivación con diferentes adsorbatos

- Olefina (1-Dodeceno)

Las olefinas presentes en el alimento, al ser lineales (diámetro cinético = 4.5\AA), pueden acceder a la estructura interna del tamiz molecular 5A y afectar, por tanto, a su actividad o comportamiento como adsorbente selectivo. Con el fin de estudiar esta influencia se realizó un experimento cíclico (E-16) utilizando como alimento una mezcla de 1-dodeceno al 2(%)_{peso} en $i\text{-C}_8$, en las condiciones referidas en la tabla 5.39.

En la figura 6.32 se han representado las curvas de rotura correspondientes a los ciclos 1,5 y 10 de este experimento (tablas 5.40 y 5.41), y en la 6.33 la evolución de los parámetros característicos de adsorción con el número de ciclos (tabla 5.42). En ellas se aprecia claramente como la olefina lineal, debido al doble enlace, interacciona fuertemente con el tamiz molecular provocando su rápida desactivación.

Así, la capacidad de adsorción disminuye bruscamente en los primeros ciclos de adsorción/desorción, alcanzándose un grado de desactivación en el ciclo quinto del 68%, mientras que en el caso de la parafina fueron necesarios 17 ciclos para conseguir una desactivación comparable. Las pendientes de las curvas apenas varían en los tres primeros ciclos, aumentando a continuación de forma lineal como consecuencia del fuerte bloqueo del tamiz, predominando la desactivación por bloqueo frente a la superficial, de acuerdo con lo comentado anteriormente.

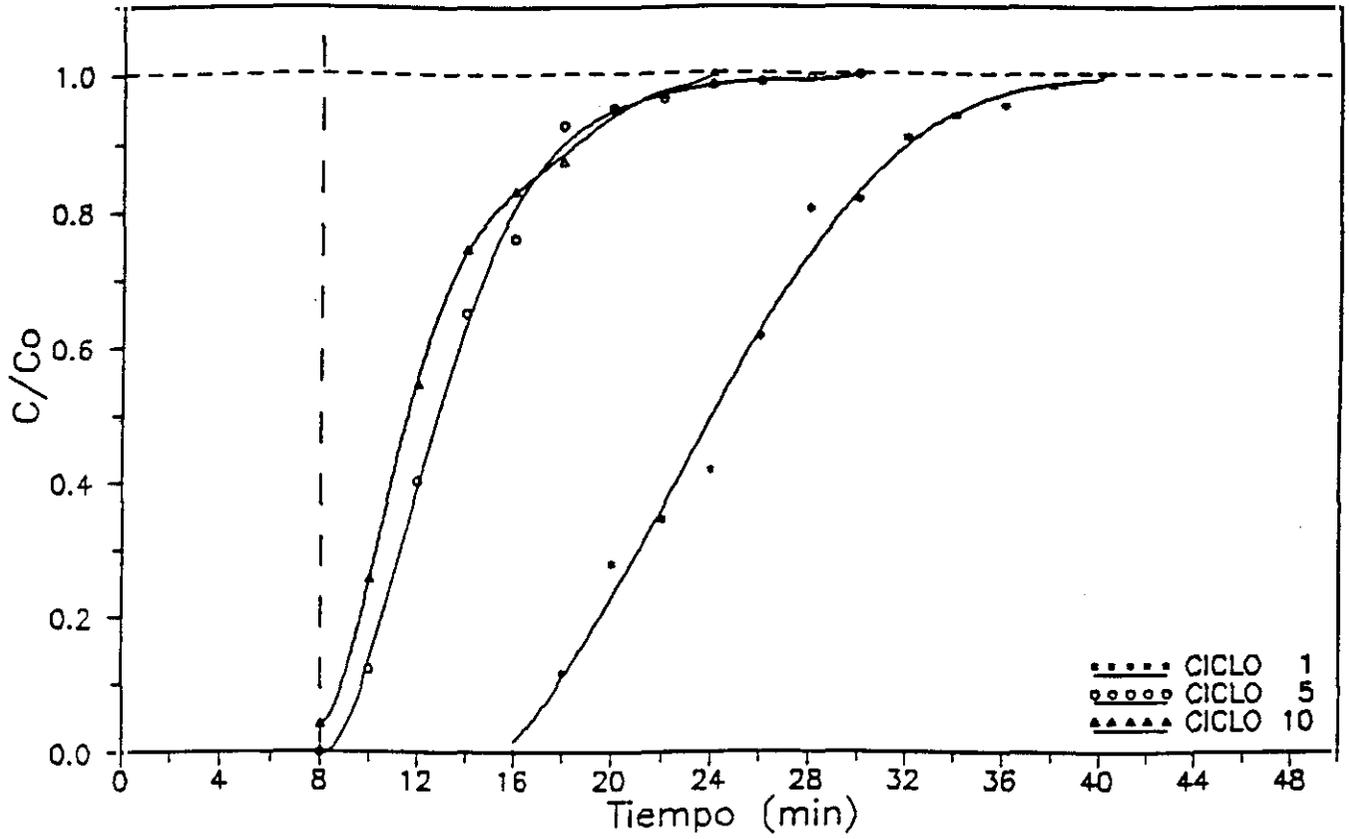


Figura 6.32 Desactivación con olefina (α -C₁₂). Variación de las curvas de rotura con el n° de ciclos.

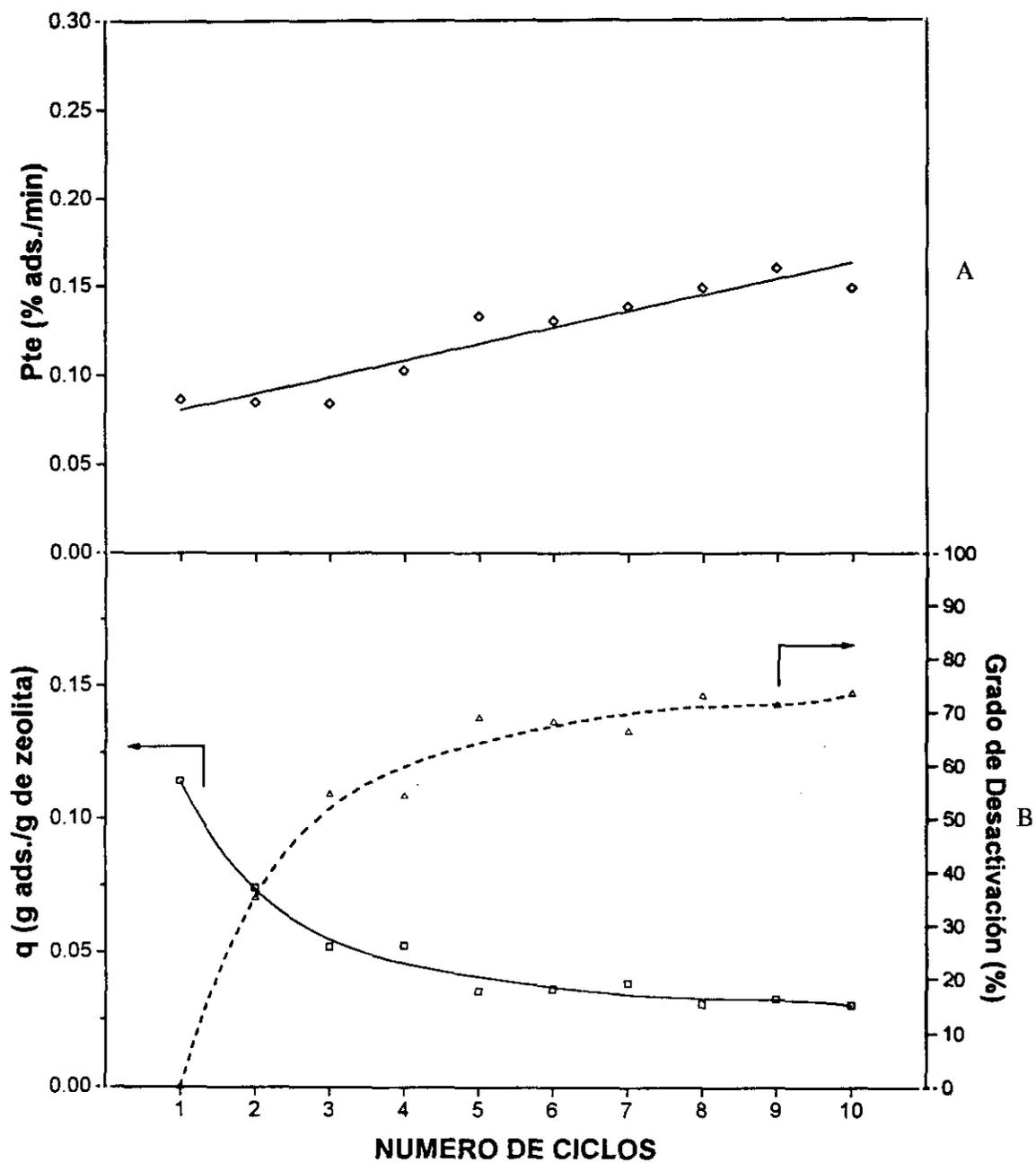


Figura 6.33 Desactivación con olefina (α -C₁₂). Variación de los parámetros característicos de adsorción con el número de ciclos.
 A) Pendiente de las curvas de rotura
 B) Capacidad de adsorción (q_{12}) y Grado de desactivación (G_D)

Finalmente, puede observarse que la capacidad de adsorción de 1-dodeceno en el ciclo primero, cuando no existe aún ningún proceso de desactivación ($q_{12}=0.114$ g α -C₁₂/g zeo.) es inferior a la del n-decano ($q_{10}=0.150$ g n-C₁₀/g zeo.), debido a que tiene una cadena con dos átomos más de carbono, lo que hace disminuir el número de moléculas adsorbidas por celda unidad, por efectos estéricos. En la bibliografía (Jasra, 1987) se han descrito datos para n-decano y n-dodecano (similar en longitud de cadena al 1-dodeceno), siendo 2.7 y 2.3 las moléculas adsorbidas por celda unidad, respectivamente. Asimismo, en primer ciclo, el 1-dodeceno presenta una menor pendiente de la curva de rotura (Pte=0.086 % α -C₁₂/min) como consecuencia de la presencia de la insaturación y el mayor número de átomos de carbono de la cadena, lo que provoca un aumento de la interacción adsorbato-adsorbente, así como de la energía de activación para la difusión, respectivamente (Vavlitis, 1981; Jasra, 1987). Todo ello provoca que el coeficiente de difusión efectivo sea menor que el de la parafina (n-C₁₀, Pte=0.148 % n-C₁₀/min).

- Alquilaromático (Etilbenceno)

Los hidrocarburos alquilaromáticos, por su tamaño molecular, son incapaces de acceder al interior de la estructura microporosa del tamiz molecular 5A. Sin embargo, los centros ácidos superficiales de la zeolita pueden interaccionar con el enlace Π del anillo aromático, favoreciéndose su retención sobre la superficie externa de la partícula de adsorbente, y contribuyendo, por tanto, a la desactivación (Jasra, 1987).

Con el fin de estudiar estos fenómenos, se realizó un experimento cíclico (E-17) en el que se alimentó al lecho una mezcla de etilbenceno (compuesto elegido como alquilaromático tipo) al 2(%)_{peso} en i-C₈. Las condiciones de operación utilizadas se presentan en la tabla 5.39, y en las tablas 5.43 a 5.45 se recogen las curvas de rotura obtenidas, así como los parámetros de adsorción medidos a partir de ellas.

En la figura 6.34 se han representado las curvas de rotura correspondientes a los ciclos 1, 5 y 10 a modo de ejemplo. Puede observarse que todos los puntos experimentales pueden ajustarse a una única curva, ya que las diferencias observadas quedan dentro del error experimental. Asimismo, se aprecia cómo desde el primer ciclo el tiempo de rotura coincide con el de residencia de la instalación, apareciendo etilbenceno en el efluente.

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, el etilbenceno, con un diámetro cinético de 6.7Å, se adsorbe únicamente en la superficie externa del tamiz, y en consecuencia las pendientes

de las curvas de rotura ($P_{te_{media}}=0.167\% C_8H_{10}/min$) son superiores a las de cualquier compuesto que pueda acceder al interior de la estructura microporosa de la zeolita ($n-C_{10}$ y $\alpha-C_{12}$), permaneciendo constantes a lo largo de los ciclos de adsorción/desorción. Asimismo, la cantidad de alquilaromático ($q_8=0.032\text{ g } C_8H_{10}/g\text{ zeo.}$) retenida por el tamiz molecular es un 79% inferior a la de la parafina, ya que ésta se adsorbe en el interior. Al ser retenido en los centros superficiales, más débiles y menos numerosos, y dada la estabilidad del anillo aromático, el tamiz se desactiva muy poco, manteniéndose prácticamente constante la cantidad de etilbenceno retenida a lo largo de los diez ciclos de adsorción/desorción, y por tanto, el grado de desactivación del mismo ($G_D=6.7\% \approx Cte$).

- Nafteno (Ciclohexeno)

El experimento E-18 se realizó para estudiar los efectos causados por un nafteno (ciclohexeno) en la desactivación del tamiz molecular. En las tablas 5.46 a 5.48 se presentan las curvas de rotura obtenidas y los parámetros de adsorción medidos a partir de las mismas.

Representando las curvas de rotura correspondientes a los ciclos 1, 5 y 10 (figura 6.35) se puede comprobar que el ciclohexeno por su diámetro cinético (7.4 \AA) se retiene únicamente en la superficie externa del tamiz, como consecuencia de la interacción entre los centros ácidos superficiales y la insaturación, así como por posibles impedimentos estéricos, quedando atrapado en la macro y mesoporosidad de la partícula. Por esta razón, se observan velocidades y capacidades de adsorción análogas a las del alquilaromático ($P_{te_{media}}=0.165\% C_6H_{10}/min$, $q_6=0.034\text{ g } C_6H_{10}/g\text{ zeo.}$) Asimismo, se aprecia una pequeña desactivación, la cual aumenta ligeramente con el número de ciclos, hecho que no se llegaba a observar en el caso del etilbenceno. Esto posiblemente sea debido a que el nafteno, al ser una olefina ciclada, interacciona más fuertemente con la superficie del tamiz molecular, siendo susceptible de descomponerse y de formar mayores cantidades de residuos carbonosos a lo largo de los ciclos de adsorción/desorción (Bhatia, 1989-90; Magnoux, 1993).

Como resumen final de la influencia de los diferentes compuestos alimentados, en la figura 6.36 se han representado las evoluciones de los parámetros de adsorción con el número de ciclos, observándose claramente todos los hechos comentados anteriormente en los diferentes apartados.

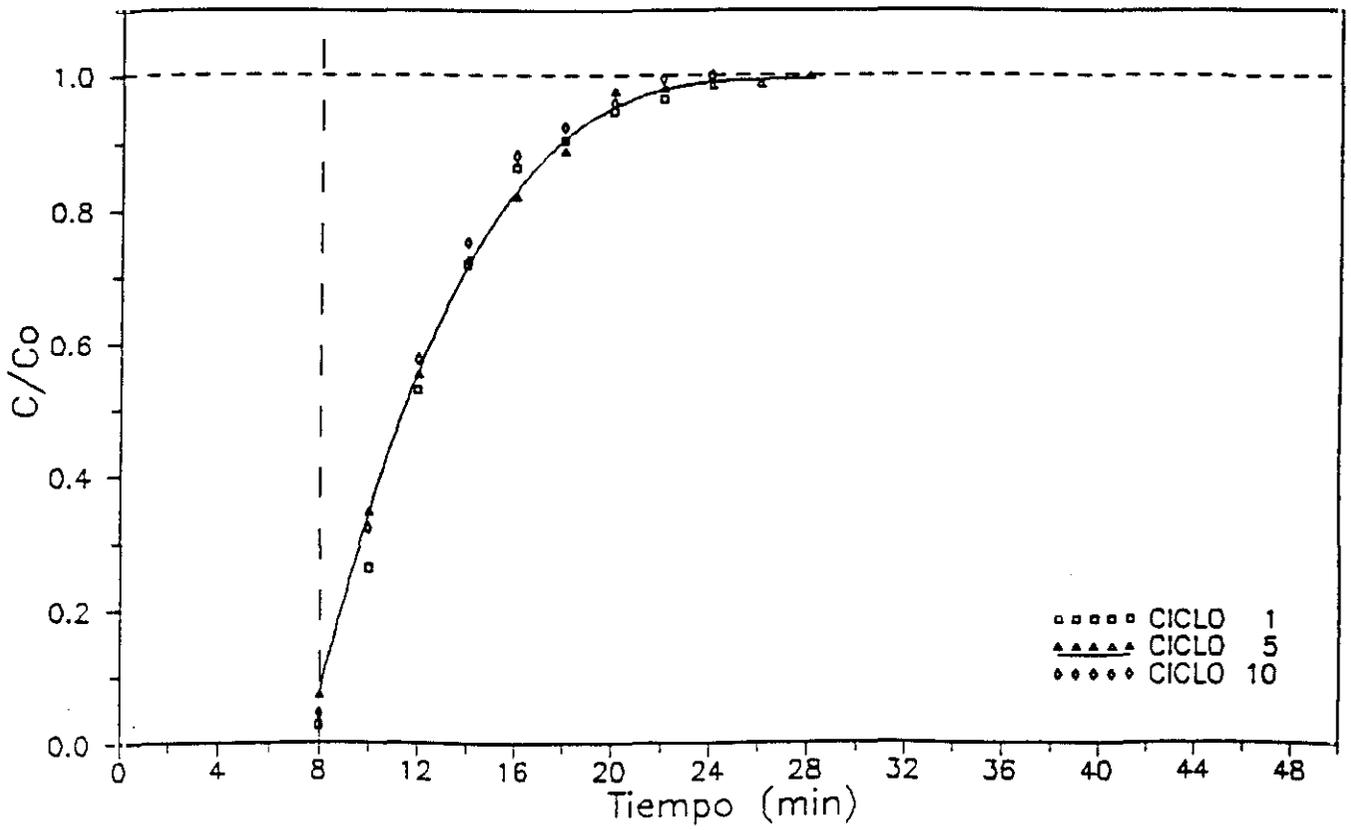


Figura 6.34 Desactivación con alquilaromático (etilbenceno, C_8H_{10}). Variación de las curvas de rotura con el n^o de ciclos.

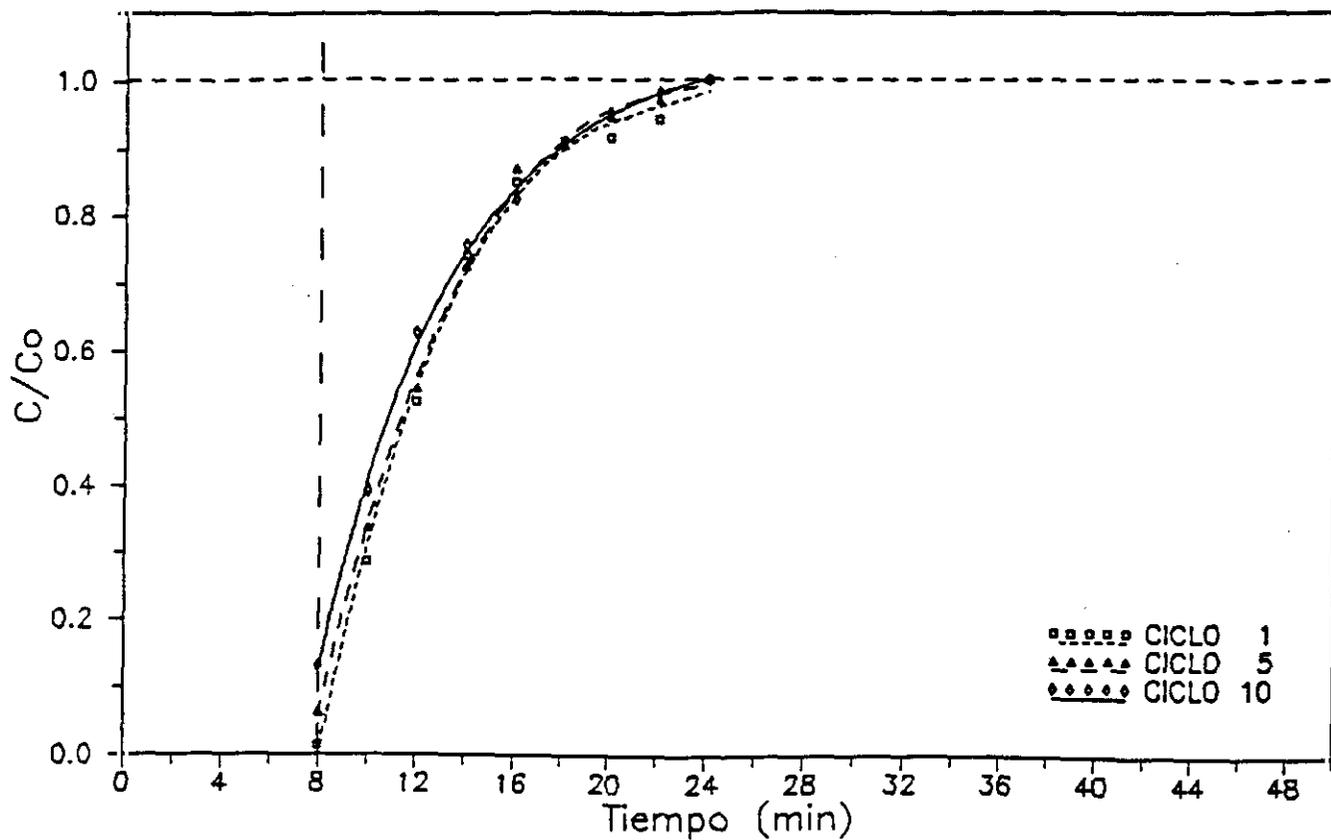


Figura 6.35 Desactivación con nafteno (ciclohexeno, C_6H_{10}). Variación de las curvas de rotura con el n° de ciclos.

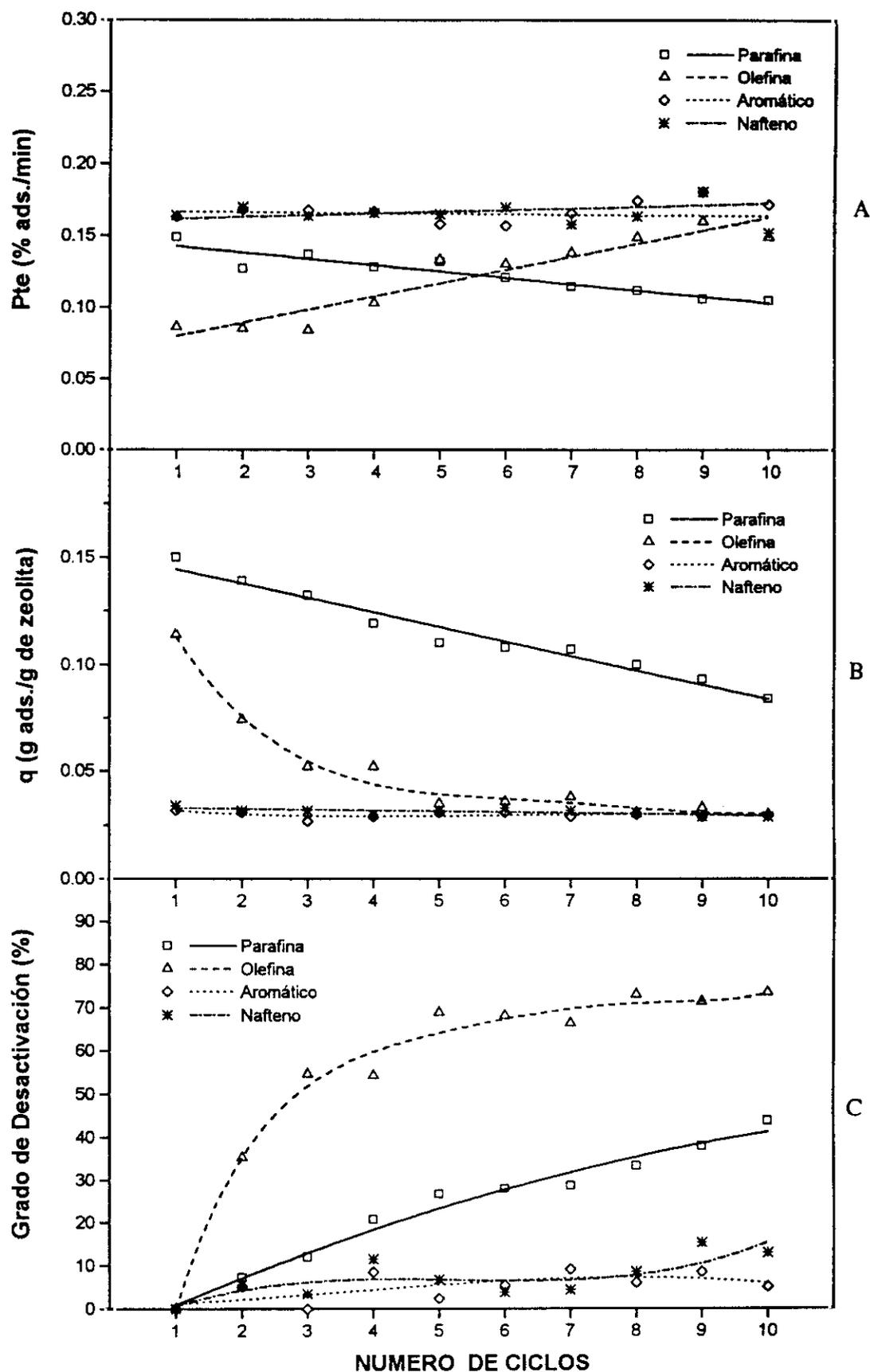


Figura 6.36 Desactivación con distintos adsorbatos. Variación de los parámetros característicos de adsorción con el nº de ciclos cuando se alimentan por separado $n\text{-C}_{10}$, $\alpha\text{-C}_{12}$, C_8H_{10} y C_6H_{10} . A) Pendiente de las curvas de rotura. B) Capacidad de adsorción. C) Grado de desactivación.

*ii) Influencia sobre la adsorción de n-parafinas***- Olefina/Parafina (1-Dodeceno/n-Decano)**

Para estudiar la influencia de la presencia de olefinas lineales en la adsorción de n-parafinas sobre el tamiz molecular 5A, se realizó un experimento cíclico de desactivación (E-19, tabla 5.39) en el que se alimentó una mezcla de 1-dodeceno y n-decano en $i\text{-C}_8$, en idéntica proporción (2 (%)_{peso}). En la figura 6.37 se presentan, a modo de ejemplo, las curvas de rotura de la olefina y la parafina correspondientes a los ciclos 1 y 10 de dicha mezcla (tablas 5.49 a 5.58)

Puede observarse cómo las curvas de rotura del n-decano aparecen antes en el tiempo y con mayores pendientes que las del 1-dodeceno, manteniéndose esta tendencia a lo largo de los diez ciclos de adsorción/desorción. Este comportamiento se explica teniendo en cuenta que el tamiz molecular adsorbe selectivamente los distintos compuestos en función de su tamaño molecular, y a igualdad de éste (ambas moléculas tiene un diámetro cinético de 4.5Å), en función de su polaridad, por lo que la adsorción de n-decano resulta desfavorecida en presencia de la olefina. Por otra parte, el doble enlace en la olefina explicaría la menor pendiente de sus curvas de rotura debido a una mayor interacción adsorbato-adsorbente, tal y como se observó en el experimento E-16, cuando se alimentaba sola.

Este fenómeno de adsorción competitiva puede apreciarse más claramente analizando la evolución de los parámetros de adsorción de n-decano y 1-dodeceno con el número de ciclos (tablas 5.59 y 5.60). Así, en la figura 6.38 a) se han representado las evoluciones, con el número de ciclos, de las pendientes de las curvas de rotura de ambos compuestos cuando se alimentaban sólo o en mezcla. Pueden destacarse los siguientes hechos:

- El n-decano, cuando se adsorbe en presencia de la olefina, presenta mayores pendientes de las curvas en todos los ciclos, que cuando se alimentaba sólo. Esto se explica teniendo en cuenta que la pendiente es proporcional a una pseudoconstante de tiempo difusional, definida anteriormente como la razón entre el coeficiente de difusión efectivo y el recorrido libre medio de la molécula de adsorbato desde la superficie de la partícula hasta el centro de adsorción donde es retenida. Al estar el tamiz molecular parcialmente acupado por la olefina, por la que es más afín, se reduce drásticamente el recorrido de las moléculas de n-decano, traduciéndose en mayores pendientes para todos los ciclos estudiados. Posteriormente, debido a la

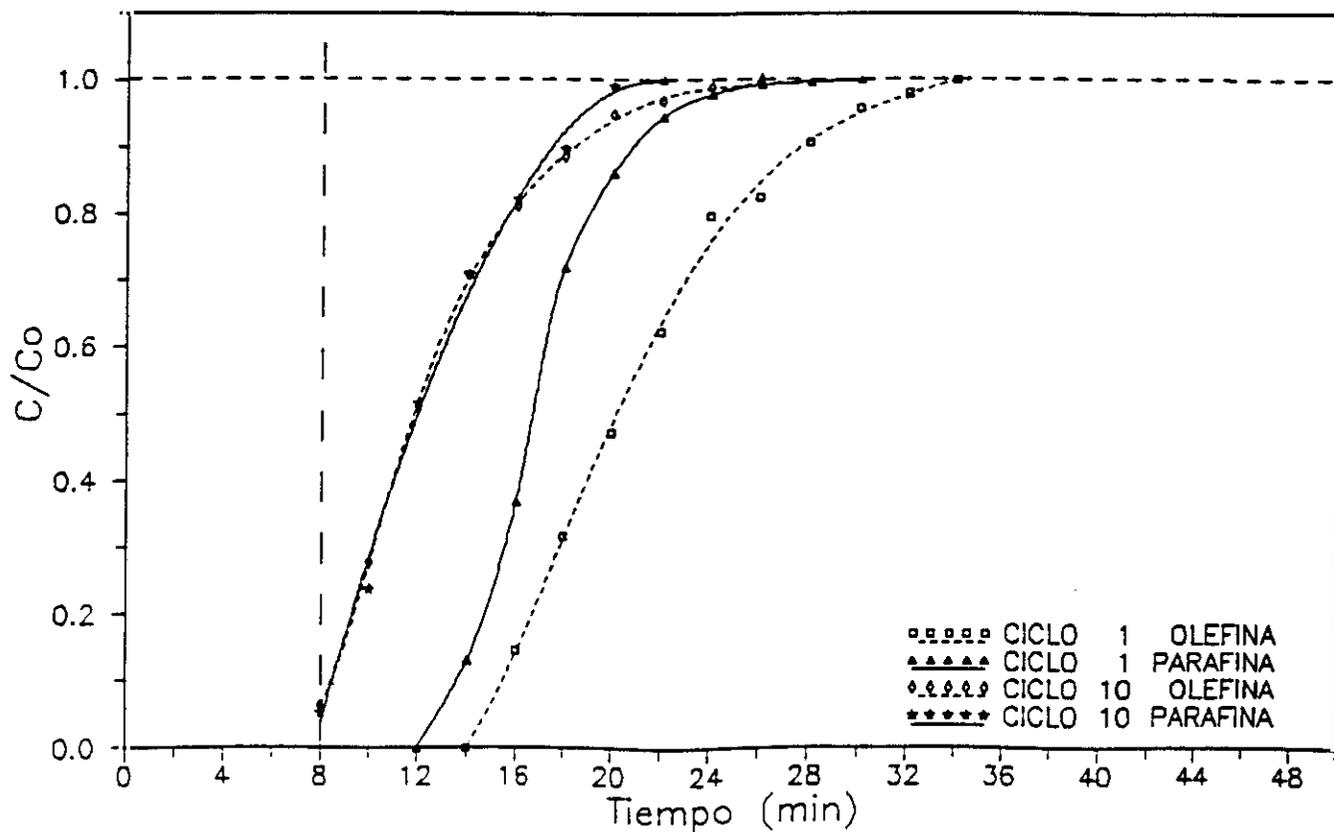


Figura 6.37 Desactivación con la mezcla $n\text{-C}_{10}/\alpha\text{-C}_{12}$. Variación de las curvas de rotura con el n° de ciclos.

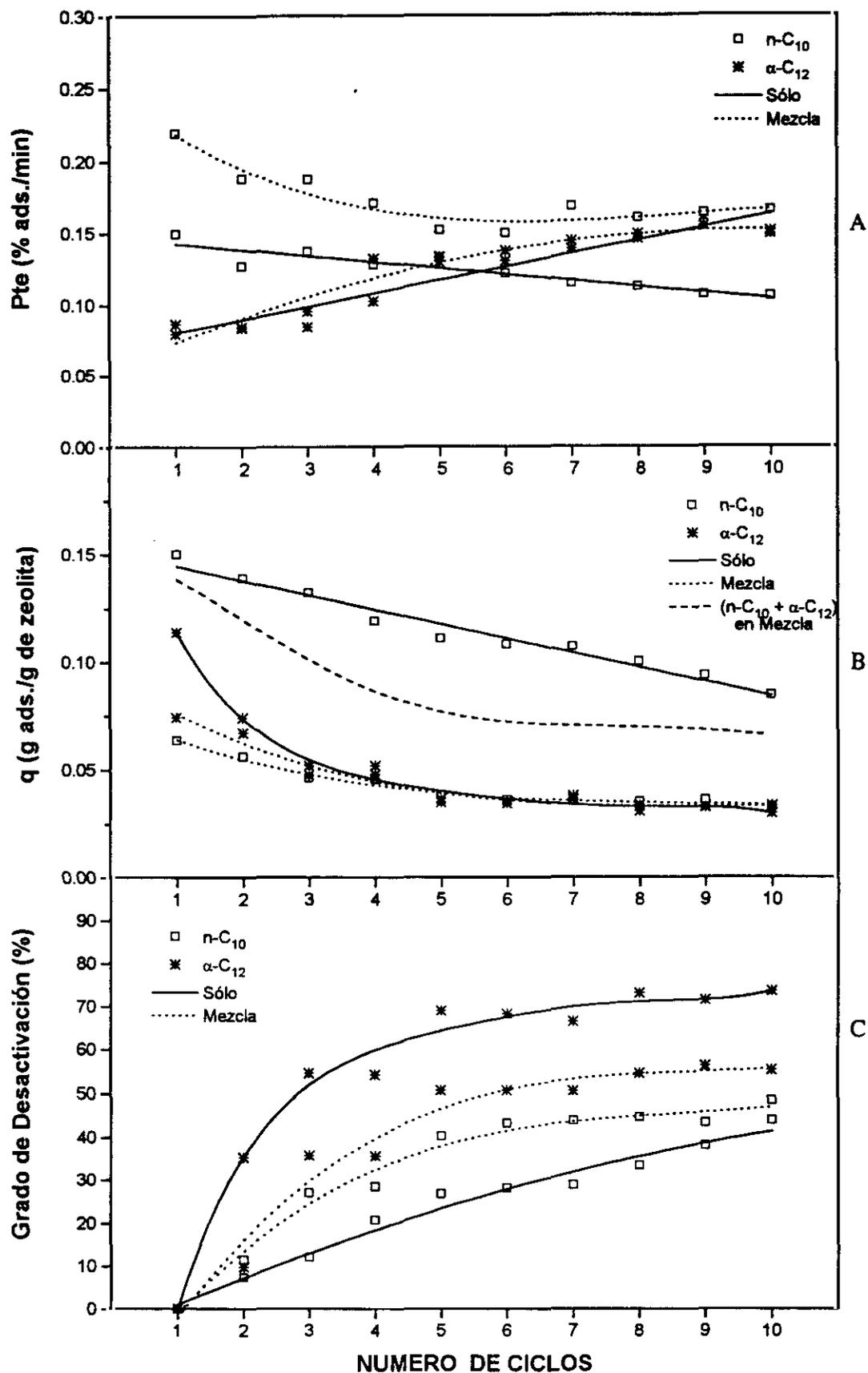


Figura 6.38 Desactivación con las mezclas olefina/parafina. Variación de los parámetros característicos de adsorción con el número de ciclos cuando se alimentan: n-C₁₀ y α-C₁₂ por separado y mezclados entre sí: A) Pendiente de las curvas de rotura. B) Capacidad de adsorción. C) Grado de desactivación.

fuerte desactivación, las pendientes disminuyen notablemente, tendiendo hacia los valores medidos para las curvas de la olefina.

- Las pendientes de las curvas de rotura de 1-dodeceno, como consecuencia de la fuerte avidez del tamiz por las olefinas lineales, parecen ser independientes de la presencia o no de n-decano; aumentando con el número de ciclos debido al predominio de la desactivación por bloqueo, tendiendo al valor final del 1-dodeceno cuando se alimentó sólo.

Respecto a los parámetros relacionados con la capacidad de adsorción, en las figuras 6.38 b) y c) se han representado las evoluciones de q y G_D con el número de ciclos. Pueden observarse los siguientes hechos:

- Contrariamente a cuando se alimentaban por separado, la capacidad de adsorción de n-decano en la mezcla es menor que la de la olefina en los primeros ciclos, y prácticamente coincidentes a partir del ciclo quinto. Dichas capacidades disminuyen de forma rápida durante los cinco primeros ciclos, permaneciendo prácticamente constante en los siguientes, de forma similar a lo observado para la olefina sólo.

La capacidad de adsorción total del tamiz será la suma de ambas capacidades, puesto que al ser lineales, las dos moléculas pueden acceder al interior de la estructura microporosa del tamiz molecular, quedando retenidas en los mismos centros. Lógicamente, dicha capacidad $((g \text{ n-C}_{10} + g \alpha\text{-C}_{12})/g \text{ zeo.})$ está comprendida entre las obtenidas al alimentar los compuestos por separado, debido a que la presencia del 1-dodeceno hace disminuir, globalmente, el número de moléculas retenidas por celda unidad.

- El grado de desactivación obtenido con la mezcla parafina/olefina está comprendido entre los alcanzados con estos compuestos cuando se alimentan por separado. Se observa claramente cómo a medida que aumenta la concentración de $\alpha\text{-C}_{12}$ en la fase adsorbida lo hace el grado de desactivación, al ser las olefinas más reactivas, presentando todas las curvas evoluciones similares.

Resumiendo, las olefinas lineales compiten selectivamente con la adsorción de las n-parafinas, al poder acceder por su tamaño al interior de la estructura microporosa del tamiz molecular y presentar mayor polaridad. Adicionalmente provocan una desactivación mayor, pues

la insaturación es más susceptible de formar residuos carbonosos no desorbibles.

- Alquilaromático/Parafina (Etilbenceno/n-Decano)

El experimento cíclico de desactivación E-20 (tabla 5.39) se realizó con el fin de estudiar la influencia, sobre la adsorción de n-parafinas ($n-C_{10}$), de la presencia de alquilaromáticos (etilbenceno) cuando se alimentan mezclados en idéntica proporción. En las tablas 5.61 a 5.70 se recogen las curvas de rotura obtenidas, y en las 5.71 y 5.72 los parámetros de adsorción medidos a partir de las mismas.

En la figura 6.39 se han representado las curvas de rotura de los ciclos 1 y 10 para ambos compuestos. Se observa cómo, lógicamente, el n-decano se adsorbe en mayor cantidad al poder acceder al interior de la estructura microporosa del tamiz, desactivándose rápidamente, de forma que en el ciclo décimo aparecen trazas del mismo en el efluente para el tiempo de residencia de la instalación. También es de destacar, el hecho de que los tiempos de rotura de las curvas de n-decano son inferiores a los del experimento en que se alimentó sólo. Todo ello permite considerar que la adsorción de $n-C_{10}$ se ve afectada por la retención externa del etilbenceno, la cual constituye una barrera que bloquea el acceso a la estructura microporosa del tamiz, inutilizando parte de los centros de adsorción, anteriormente accesibles para el n-decano. Este fenómeno, denominado efecto pantalla, ha sido observado por otros autores en estudios de cinética de adsorción de n-parafinas en el tamiz 5A (Jasra, 1987).

Respecto a las curvas de rotura del etilbenceno, y por las razones comentadas anteriormente, puede apreciarse que se adsorbe en muy pequeña cantidad, siendo las curvas prácticamente coincidentes durante los diez ciclos de adsorción/desorción realizados.

Análogamente al estudio de la mezcla olefina/parafina, en la figura 6.40 se han representado las variaciones de los parámetros característicos de adsorción de etilbenceno y n-decano cuando se alimentan sólo y mezclados entre sí con fines comparativos.

Respecto de la pendiente de las curvas de rotura, y por tanto, de la velocidad de adsorción (figura 6.40 a), se observa que la presencia del alquilaromático no afecta a la velocidad de difusión del n-decano, obteniéndose variaciones de tipo lineal con el número de ciclos, cuyas diferencias se encuentran dentro de los errores experimentales. Asimismo, la n-parafina tampoco parece afectar a la velocidad de adsorción del alquilaromático, tendiendo las evoluciones a los mismos valores al

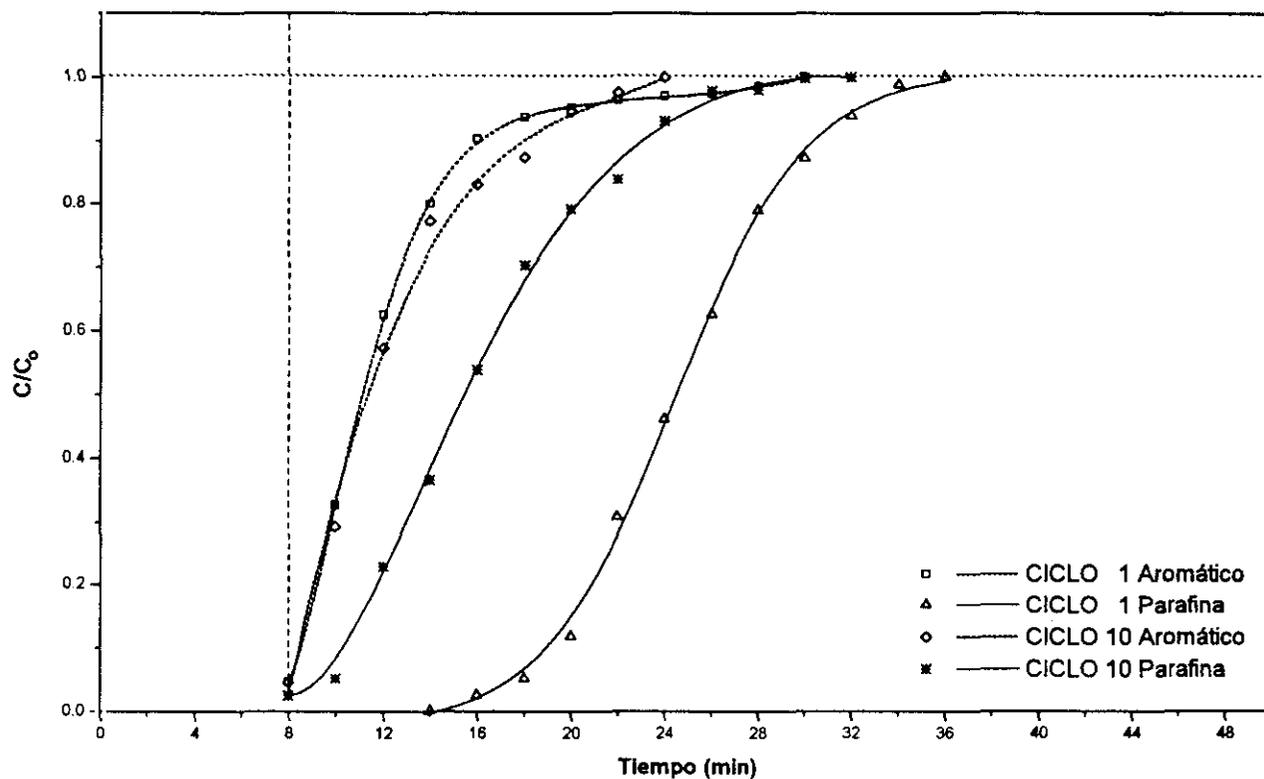


Figura 6.39 Desactivación con la mezcla $n\text{-C}_{10}/\text{C}_8\text{H}_{10}$. Variación de las curvas de rotura con el n° de ciclos.

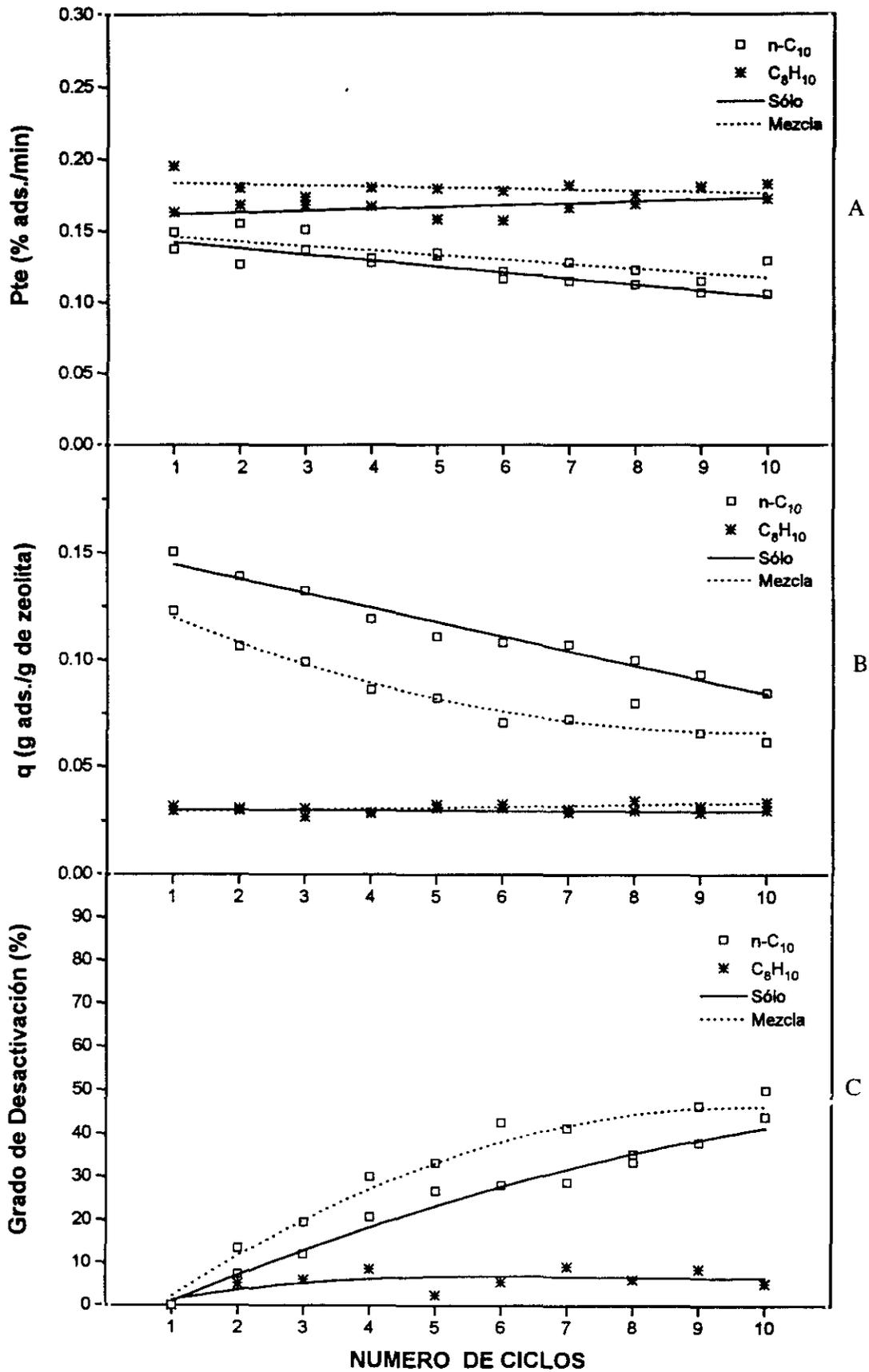


Figura 6.40 Desactivación con las mezclas alquilaromático/parafina. Variación de los parámetros característicos de adsorción con el número de ciclos cuando se alimentan $n\text{-C}_{10}$ y C_8H_{10} por separado y mezclados entre sí: A) Pendiente de las curvas de rotura. B) Capacidad de adsorción. C) Grado de desactivación.

cabo de diez ciclos de adsorción/desorción.

La retención superficial del etilbenceno añade una resistencia adicional al transporte de $n\text{-C}_{10}$ hacia el interior del tamiz molecular (efecto pantalla) por lo que, en las condiciones de operación utilizadas, el adsorbente no llega a los niveles de saturación anteriores. Por ello, la capacidad de adsorción de $n\text{-C}_{10}$ resulta un 20% inferior a la obtenida cuando se alimentaba la n -parafina sólo, y el grado de desactivación es superior en todos los ciclos (figura 6.40 b) y c)). Sin embargo, su evolución con el número de ciclos es semejante debido al efecto aditivo de las desactivaciones originadas por la adsorción de ambos compuestos.

Finalmente, la retención del alquilaromático parece ser independiente de que se alimente sólo o en mezcla con la n -parafina. La capacidad de adsorción media en ambos casos está entorno a $0.03 \text{ g C}_8\text{H}_{10}/\text{g zeo.}$ no apreciándose diferencias significativas. Por esta causa en la figura 6.40 c) se ha preferido representar la evolución del grado de desactivación del etilbenceno cuando se alimenta en disolución con $i\text{-C}_8$.

- Nafteno/Parafina (Ciclohexeno/ n -Decano)

De forma análoga a los casos anteriores, se estudió la influencia de un nafteno en la adsorción de n -parafinas, mediante la realización de un experimento en el que se alimentó n -decano y ciclohexeno en idéntica proporción (E-21, tablas 5.73 a 5.84).

En la figura 6.41 se presentan las curvas de rotura de los ciclos 1 y 10 del ciclohexeno y del n -decano cuando se alimentan juntos, y en la figura 6.42 la evolución con el número de ciclos de los parámetros de adsorción de estos compuestos cuando se alimentan sólo y mezclados entre sí, con fines comparativos.

Respecto al ciclohexeno, se aprecia claramente que la adsorción de la n -parafina no afecta ni a las pendientes de las curvas ni a la capacidad de adsorción del tamiz molecular, de forma que las cantidades adsorbidas siguen siendo muy pequeñas y semejantes a cuando se alimenta sólo, entorno a $0.03 \text{ g C}_6\text{H}_{10}/\text{g zeo.}$ Las curvas de los ciclos 1 y 10 son prácticamente coincidentes entre sí, y a su vez con las del etilbenceno, al estar ambos compuestos retenidos en los mismos centros, siendo incapaces de acceder al interior de la estructura microporosa del tamiz dado su tamaño molecular.

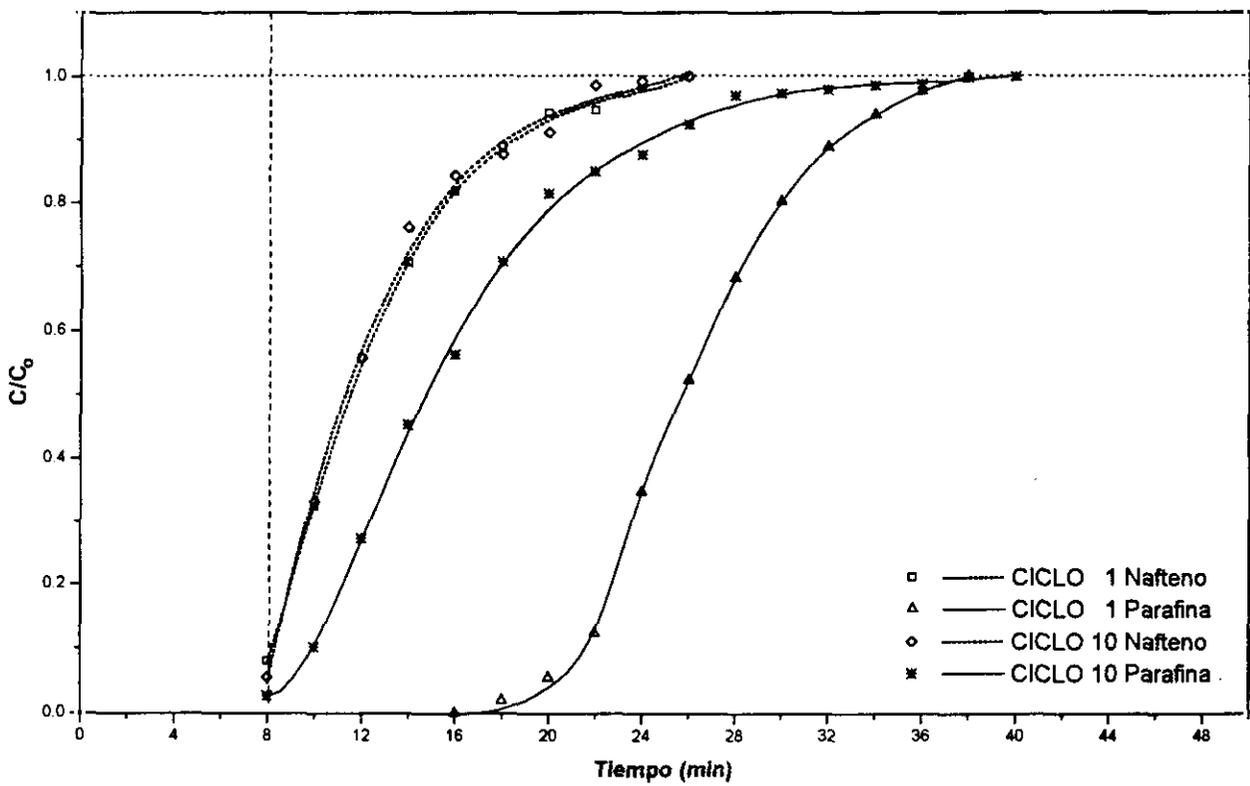


Figura 6.41 Desactivación con la mezcla $n\text{-C}_{10}/\text{C}_6\text{H}_{10}$. Variación de las curvas de rotura con el n° de ciclos.

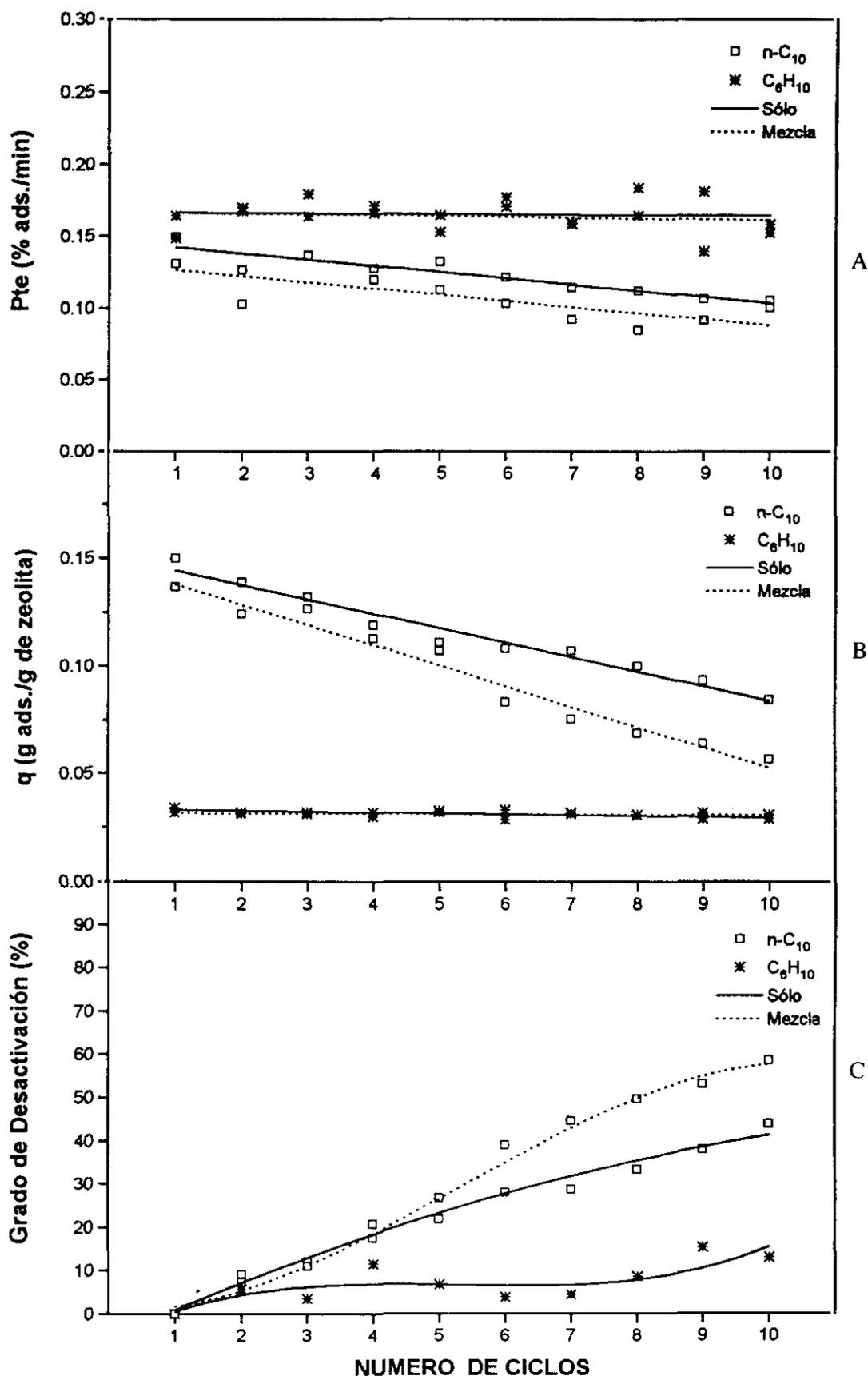


Figura 6.42 Desactivación con las mezclas nafteno/parafina. Variación de los parámetros característicos de adsorción con el número de ciclos cuando se alimentan $n\text{-C}_{10}$ y C_6H_{10} por separado y mezclados entre sí: A) Pendiente de las curvas de rotura. B) Capacidad de adsorción. C) Grado de desactivación.

Sin embargo, la adsorción superficial del ciclohexeno sí parece afectar a la velocidad de difusión del *n*-decano, tal y como se aprecia en la figura 6.42 a). Las pendientes de las curvas de rotura disminuyen por el efecto pantalla a lo largo de los diez ciclos de adsorción, obteniéndose una evolución lineal, paralela a cuando se alimentaba sólo.

En cuanto a los parámetros de adsorción del *n*-decano se observan efectos similares a los producidos por la presencia del alquilaromático, aunque la capacidad de adsorción de *n*-C₁₀ disminuye más rápidamente, y a partir del ciclo cuarto el valor del grado de desactivación del tamiz es mayor al obtenido cuando el *n*-decano se alimentaba sólo, debido al mayor efecto desactivante del ciclohexeno.

- Mezcla Tipo MOLEX

A fin de estudiar la influencia conjunta de los distintos adsorbatos, se realizó un experimento alimentando una mezcla con una composición relativa de éstos respecto de la *n*-parafina similar a la de una unidad MOLEX (experimento E-22, tablas 5.85 a 5.96). La concentración de *n*-decano se mantuvo al 2(%)_{peso} con el fin de poder comparar los resultados obtenidos con las mezclas anteriores, de esta forma la concentración total de los compuestos retenidos por el tamiz molecular no supera el 10(%)_{peso} (condición indispensable para poder operar con adsorción simple, apartado 6.2.2.). La composición de la mezcla tipo MOLEX fué la siguiente:

n-parafina (*n*-decano) : 2(%)_{peso}
olefina lineal (1-dodeceno) : 0.18(%)_{peso}
alquilaromático (etilbenceno) : 2(%)_{peso}
nafteno (ciclohexeno) : 0.27(%)_{peso}
i-parafina (iso-octano) : 95.55(%)_{peso}

Dada la baja concentración en que se encuentran el ciclohexeno y el 1-dodeceno, no pudieron determinarse sus curvas de rotura, y por lo tanto deducir sus parámetros característicos de adsorción. En la figura 6.43 a) y b) se comparan las curvas de rotura de los ciclos 1 y 10 para el *n*-decano y etilbenceno, respectivamente, habiéndose incluido las correspondientes a los experimentos en que estos compuestos se alimentaron sólo (experimentos E-9 y E-20).

Como se aprecia, el *n*-decano presenta una menor capacidad de adsorción ya desde el primer ciclo, debido a la presencia de los otros compuestos que afectan al equilibrio en las

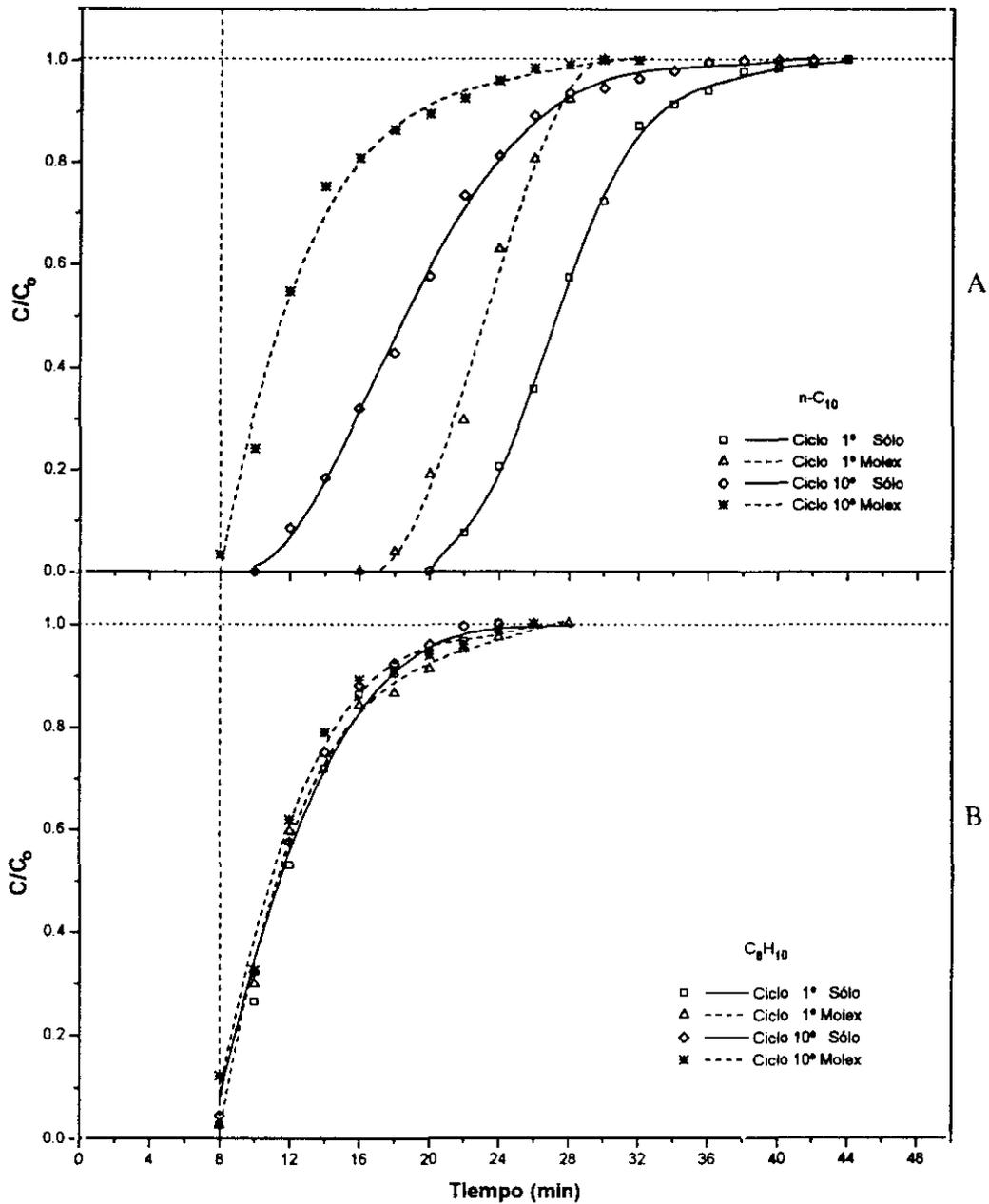


Figura 6.43 Desactivación con una mezcla tipo MOLEX. Variación de las curvas de rotura con el n^o de ciclos: A) n-C₁₀ cuando se alimenta solo y en mezcla. B) C₈H₁₀ cuando se alimenta solo y en mezcla.

condiciones de operación utilizadas. Así, sus curvas aparecen antes en el tiempo y con mayor pendiente. Por el contrario, las diferencias observadas para el etilbenceno son despreciables, posiblemente como consecuencia de que el nafteno, su competidor por la superficie externa del tamiz, se encuentra en una concentración casi diez veces inferior a la suya.

Para analizar mejor el efecto conjunto de los distintos hidrocarburos del alimento tipo MOLEX sobre la adsorción de n-decano, en la figura 6.44 se han representado las variaciones de los parámetros característicos de sus curvas de rotura frente al número de ciclos. Se han incluido también las evoluciones correspondientes a los experimentos en los que el n-decano se alimentó sólo y en mezcla con la olefina lineal, el alquiaromático y el nafteno por separado (experimentos E-19, E-20 y E-21), para comparar los efectos producidos por cada uno de ellos.

Respecto de la velocidad de adsorción (figura 6.44 a)), la adsorción competitiva de la olefina lineal parece ser el efecto predominante, puesto que a pesar de estar en muy pequeña proporción, es el único de los hidrocarburos alimentado que puede acceder al interior de la estructura microporosa del tamiz, al igual que la n-parafina. Así, la pendiente de la curva de rotura del ciclo primero es mayor en el caso de la alimentación tipo MOLEX que cuando el n-decano se alimentó sólo, midiéndose valores similares al experimento con mezcla n-C₁₀/α-C₁₂. Por otra parte, el efecto aditivo sobre la desactivación del tamiz de todos los hidrocarburos alimentados explica la fuerte disminución del valor de la pendiente, apareciendo un mínimo hacia el ciclo octavo. Este hecho, que supone el tránsito entre la desactivación superficial y la desactivación por bloqueo o embolismo, es debido a la fuerte desactivación del tamiz molecular. El grado de desactivación en este ciclo fué del 54%, idéntico al medido en el ciclo 15 cuando se alimentó n-decano sólo. En dicho ciclo, se producía el cambio en el predominio del tipo de desactivación, apareciendo el correspondiente mínimo en la pendiente de las curvas, como ya se comentó con anterioridad.

La capacidad de adsorción de n-decano está comprendida, lógicamente, entre la correspondiente al experimento en el que se alimentó sólo y en mezcla con la olefina en idéntica proporción. En este caso la presencia de pequeñas trazas de nafteno y olefina lineal, además de la presencia del aromático, hacen menos accesible la estructura microporosa del adsorbente y contribuyen a su desactivación, aunque no compiten tanto por los centros de adsorción situados en el interior de la zeolita como ocurría en el caso en el que n-decano y olefina se alimentaron en igual proporción, tal y como se comentó anteriormente.

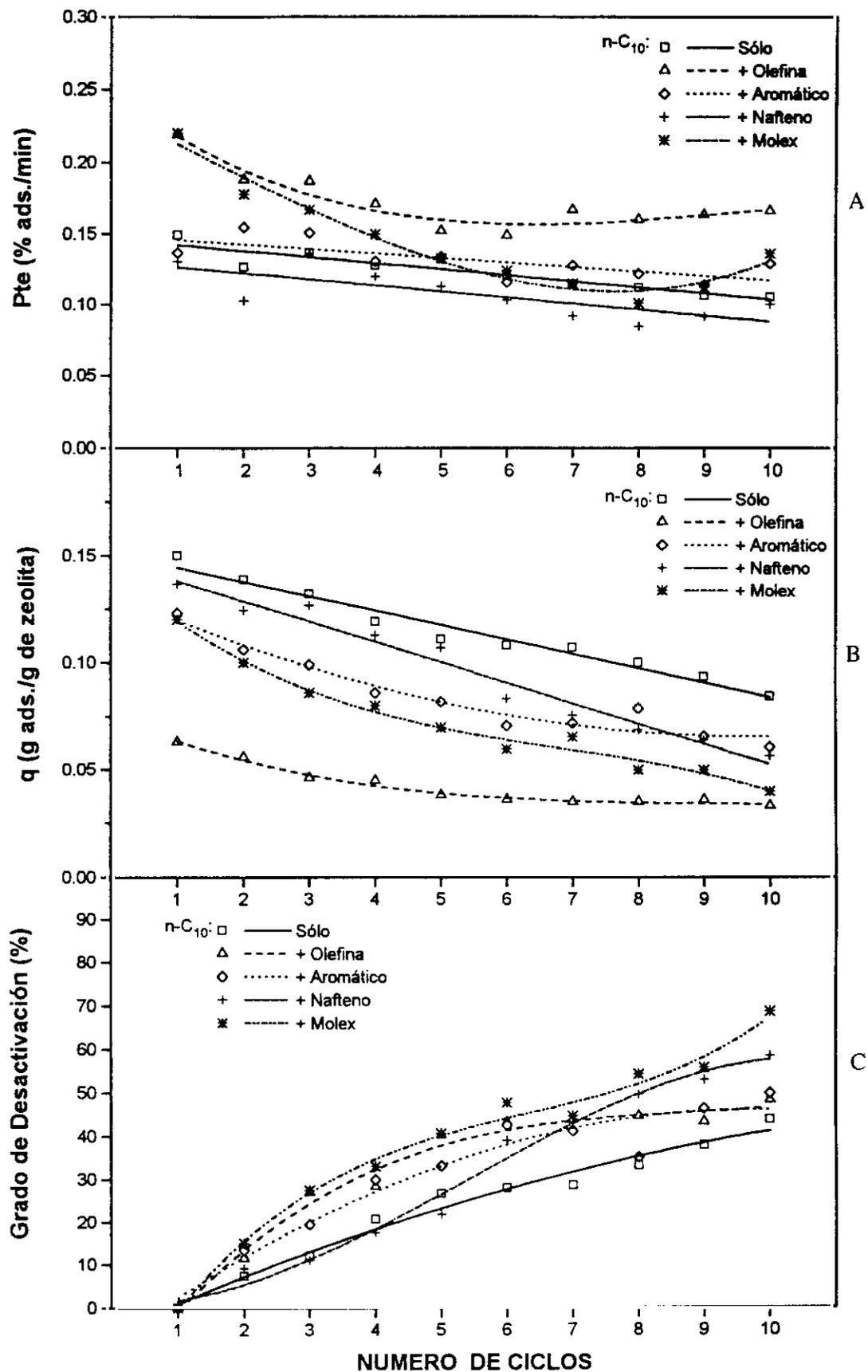


Figura 6.44 Variación de los parámetros característicos de adsorción de $n\text{-C}_{10}$ con el número de ciclos cuando se alimenta por separado, en mezcla tipo MOLEX y en mezcla con olefina, aromático y nafteno: A) Pendiente de las curvas de rotura. B) Capacidad de adsorción. C) Grado de desactivación.

Finalmente, el grado de desactivación obtenido en cada ciclo es mayor con la alimentación tipo MOLEX que en cualquiera de las mezclas anteriores. La presencia de la olefina explicaría la mayor velocidad de desactivación de los primeros ciclos y la suma de los efectos producidos por la olefina y el nafteno, el aumento observado en los últimos. El alquilaromático contribuiría por igual en todos los ciclos de desactivación del tamiz molecular, como se comentó en el experimento en que se alimentó sólo.

iii) Caracterización del residuo carbonoso

Para completar el estudio de la influencia del tipo de alimento sobre la desactivación del tamiz molecular 5A, se procedió a la caracterización del residuo carbonoso depositado en el mismo tras los sucesivos ciclos de adsorción/desorción con los distintos tipos de alimentos ensayados. La caracterización consistió en: determinación del contenido en carbono e hidrógeno mediante el análisis químico elemental (CHN); la realización de análisis termogravimétricos en atmósfera inerte (N_2); y la posible identificación de los compuestos que constituyen mayoritariamente los residuos carbonosos mediante el ataque ácido del tamiz molecular, y la posterior extracción y análisis cromatográfico de la disolución orgánica resultante. Todas estas técnicas siempre se utilizaron en las condiciones ensayadas anteriormente para la caracterización de cualquier zeólita desactivada (apartados 6.1 y 6.2).

En la tabla 6.18 se recogen los resultados del análisis elemental así como los porcentajes de pérdida de cada uno de los picos determinados por termogravimetría (figuras 6.45 a 6.51), respecto de la pérdida total de peso, para todas las muestras. En esta tabla también se incluyen con fines comparativos los datos pertenecientes al tamiz molecular desactivado con mezcla $n-C_{10}/i-C_8$.

Finalmente, en las figuras 6.52 a 6.59 se presentan los cromatogramas de los residuos solubles en diclorometano después del ataque ácido, indicándose los tiempos de retención de los compuestos mayoritarios que se identificaron de acuerdo con la tabla de patrones de cromatografía presentada en el apartado 9.1.7.

De los resultados obtenidos pueden destacarse los siguientes hechos:

Contenido en Carbono

Lógicamente, cuando la parafina, la olefina, el aromático y el nafteno se alimentan solos

en mezcla con $i\text{-C}_8$, la mayor cantidad de carbono depositado corresponde a los tamices moleculares desactivados con moléculas accesibles al interior del adsorbente, y a igual grado de accesibilidad, a la presencia de insaturaciones. Así, el valor obtenido para el tamiz molecular desactivado con la olefina y 10 ciclos de adsorción/desorción (5.47%) resulta incluso superior al de la parafina y 20 ciclos (3.47%). En el caso de los compuestos ciclados, el nafteno presenta un mayor contenido en carbono que el aromático por las mismas razones expuestas al comentar su desactivación.

La acentuada actividad catalítica de la superficie externa de la zeolita se pone de manifiesto no sólo alimentando moléculas de fácil coquización como las olefinas, sino también al alimentar el disolvente puro, una parafina ramificada. Así, en una muestra de tamiz molecular sometida a un ciclo de adsorción/desorción bombeando sólo $i\text{-C}_8$ (diámetro cinético $\approx 6.2\text{\AA}$; Wei, 1994), se midieron contenidos en carbono del 0.70%, cuando el de la zeolita virgen resultó del 0.21% (apartado 6.1). Este hecho supone una cierta retención de disolvente en la superficie externa del adsorbente que lógicamente contribuirá a la desactivación del mismo, aunque en niveles mucho menos significativos que los del resto de hidrocarburos alimentados.

La incorporación de n -decano en la alimentación hace aumentar el contenido en carbono de todas las muestras, excepto en el caso de la mezcla $n\text{-C}_{10}/\alpha\text{-C}_{12}$ que, a pesar de seguir teniendo los contenidos más altos, son inferiores a los correspondientes a la alimentación de la olefina pura. Este hecho se debe a que la adsorción competitiva entre los dos compuestos hace disminuir la concentración de $\alpha\text{-C}_{12}$ en la fase adsorbida, lo que equivale a disminuir la capacidad desactivante de la mezcla alimentada, puesto que la n -parafina requiere un mayor número de ciclos para formar residuos carbonosos (Guisnet, 1989; Menon, 1990). Por otra parte, el bajo valor medido para la mezcla n -parafina/nafteno, en comparación con los resultados de desactivación comentados anteriormente, sólo encuentra justificación en un mayor bloqueo producido por el ciclohexeno que dificulte la difusión del n -decano, haciendo disminuir la cantidad de residuo depositado en el interior del tamiz molecular respecto de cuando se alimenta la mezcla n -parafina/alquilaromático.

Los datos obtenidos revelan que la alimentación tipo MOLEX es la que provoca la deposición de las mayores cantidades de carbono, como consecuencia de la suma de los efectos desactivantes de todos los hidrocarburos alimentados.

Termogravimetrías

Todas las termogravimetrías de las muestras desactivadas en el laboratorio con las distintas mezclas son similares entre sí y, a su vez, a las que se obtuvieron con anterioridad para el tamiz

molecular 5A desactivado en planta. Independientemente de la mezcla alimentada, se aprecian dos picos a temperaturas máximas de 190 y 380°C respectivamente, correspondiendo el primero de ellos a un residuo carbonoso depositado principalmente en la superficie externa del adsorbente, mientras que el segundo correspondería al depositado en su estructura interna, posiblemente más evolucionado, y que, por consiguiente, necesita de una mayor temperatura para ser eliminado por pirólisis tal y como se comentó en el apartado 6.1.3 (Jasra, 1987). Esta suposición se confirma al analizar los termogramas de los tamices moleculares desactivados con las mezclas etilbenceno/*i*-C₈, nafteno/*i*-C₈ y olefina/*i*-C₈. Así, en el caso del etilbenceno (figura 6.47) prácticamente sólo aparece el pico de 190°C debido a que por su tamaño la molécula queda retenida en la superficie externa del tamiz molecular y dada su estabilidad, tampoco es capaz de craquearse y provocar la desactivación de su interior. En el caso del nafteno, aunque por su tamaño molecular tampoco accede al interior de la zeolita, su mayor reactividad hace que se originen residuos carbonosos que accedan al interior; y en el caso de la olefina éstos están en una mayor proporción localizados en el interior de la zeolita, siendo el porcentaje relativo también mayor.

Al incorporarse *n*-decano a la alimentación, en todas las muestras se observan incrementos apreciables en el segundo pico como consecuencia de la accesibilidad de la *n*-parafina hacia la estructura interna del tamiz molecular. Sin embargo, en la mezcla *n*-C₁₀/C₆H₁₀ aumenta la cantidad de residuo depositado en el exterior, hecho que corrobora un mayor bloqueo del acceso del *n*-decano al interior del adsorbente, lo que provoca una menor deposición global de residuo, tal y como se detectó mediante el análisis elemental.

Por último, es destacable la similitud existente entre los tamices desactivado en planta y el desactivado en el laboratorio con la mezcla tipo MOLEX, como se observa al comparar los correspondientes porcentajes de carbono depositados en el exterior e interior del adsorbente.

Naturaleza y Composición (Ataque Acido)

El análisis cromatográfico del extracto soluble de todas las muestras, indica que el residuo carbonoso parece estar constituido principalmente por hidrocarburos alquilaromáticos, más o menos complejos, de peso molecular medio y con puntos de ebullición comprendidos entre los del tolueno y el *n*-decilbenceno (111-307°C). Adicionalmente, se han detectado trazas de *n*-parafinas, parafinas cicladas, olefinas lineales y naftenos, lo que pone de manifiesto la complejidad del fenómeno de desactivación que tiene lugar tanto en la superficie interna como externa del tamiz molecular.

Estos resultados obtenidos sirven para sustentar aún más todas las consideraciones

anteriores:

- Las insaturaciones (dobles enlaces) en la molécula alimentada, así como una mayor accesibilidad a la estructura microporosa del tamiz molecular, dan lugar a distribuciones de productos más complejas, con un mayor número de compuestos significativos. Así, mientras en la muestra desactivada con la mezcla α -C₁₂/i-C₈ los hidrocarburos mayoritarios que constituyen el residuo carbonoso se han identificado como: seudocumeno (1,2,4-trimetilbenceno), dureno (1,2,4,5-tetrametilbenceno), n-hexilbenceno y β -tetradeceno; para la desactivada con C₆H₁₀/i-C₈ sólo aparecen: dureno, pentametilbenceno y β -undeceno; y por último para la desactivada con C₈H₁₀/i-C₈, dureno y pentametilbenceno, aunque en menor proporción que con la mezcla anterior.

- El residuo carbonoso originado cuando sólo se alimentó i-C₈ está constituido mayoritariamente por una olefina ramificada de 9 o 10 átomos de carbono, con un punto de ebullición comprendido entre 165-175°C; adicionalmente se aprecian trazas de ciclohexeno, n-butilbenceno, bifenilo y olefinas lineales de peso medio (figura 6.59). El hecho de que este compuesto mayoritario no aparezca de forma significativa en las distintas muestras, hace suponer que el disolvente (i-C₈) contribuye comparativamente poco a la desactivación, dada la competencia existente entre los diferentes adsorbatos por la superficie del tamiz molecular, y la manifiesta avidez de éste por otros tipos de hidrocarburos.

- La presencia de n-decano (que puede acceder al interior de la zeolita) hace que se incremente la complejidad de los residuos carbonosos, excepto en el caso de la mezcla n-C₁₀/ α -C₁₂/i-C₈, cuyo análisis es muy similar al obtenido para el tamiz molecular desactivado con α -C₁₂/i-C₈, aunque con una ligera disminución en el área de los compuestos detectados. Estos hechos confirman, por un lado, la adsorción competitiva entre ambos compuestos, con una mayor afinidad hacia la olefina, lo que hace que predomine el tipo de residuo originado por ésta; y por otro, la disminución del poder desactivante de la mezcla alimentada por la presencia de la n-parafina.

Por otra parte, se confirma definitivamente el bloqueo del tamiz molecular por los residuos originados a partir del nafteno, pues con residuos menos pesados y en menor cantidad se alcanzan grados de desactivación mayores al cabo de diez

ciclos de adsorción/desorción.

- Los residuos más complejos son los obtenidos cuando se desactiva el tamiz molecular con la mezcla tipo MOLEX, siendo destacables las grandes cantidades de seudocumeno, dureno, bifenilo y n-octilbenceno detectadas.

Por último, es destacable que sólo en las muestras desactivadas con n-C₁₀/i-C₈ y α-C₁₂/i-C₈, después de 20 y 10 ciclos de adsorción/desorción, respectivamente, se apreciaron residuos carbonosos insolubles, por tanto, la existencia de poliaromáticos de tres o más anillos que justifican los elevadísimos grados de desactivación alcanzados por el tamiz molecular 5A en ambos experimentos.

TABLA 6.18
ANALISIS ELEMENTAL Y TERMOGRAVIMETRICO

ALIMENTO ^a	Nº de CICLOS	(%) _{peso} C	(%) _{peso} H	P ₁ (%) ^b	P ₂ (%) ^c
n-C ₁₀	20	3.47	1.69	60.6	39.4
α-C ₁₂	10	5.47	1.42	46.1	53.9
C ₆ H ₁₀	10	2.48	0.58	51.5	48.5
C ₈ H ₁₀	10	1.22	0.59	67.5	32.5
n-C ₁₀ /α-C ₁₂	10	4.85	1.31	34.5	65.5
n-C ₁₀ /C ₆ H ₁₀	10	2.64	0.56	46.3	53.7
n-C ₁₀ /C ₈ H ₁₀	10	4.09	0.97	42.0	58.0
n-C ₁₀ /α-C ₁₂ /C ₆ H ₁₀ /C ₈ H ₁₀	10	5.59	0.87	24.1	75.9
QUEROSENO PLANTA	-----	3.22	2.44	26.9	73.1

a: en mezcla con i-C_x

b: % de pérdida de peso a 190°C, respecto de la pérdida total. Primer pico termogravimetrías

c: % de pérdida de peso a 390°C, respecto de la pérdida total. Segundo pico termogravimetrías

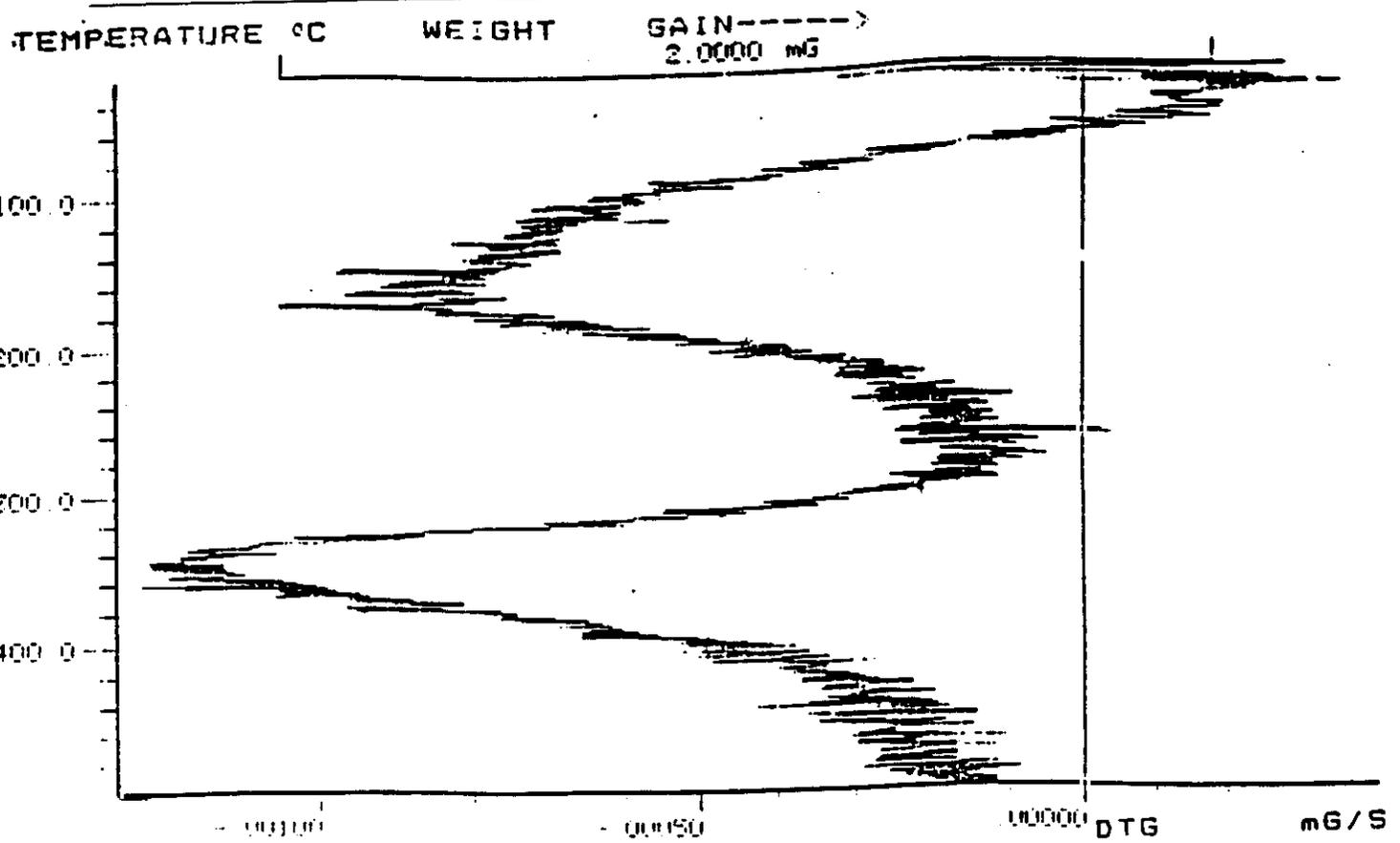


Figura 6.45 Análisis termogravimétrico del residuo carbonoso del tamiz molecular desactivado en laboratorio con mezcla α -C₁₂/i-C₈.

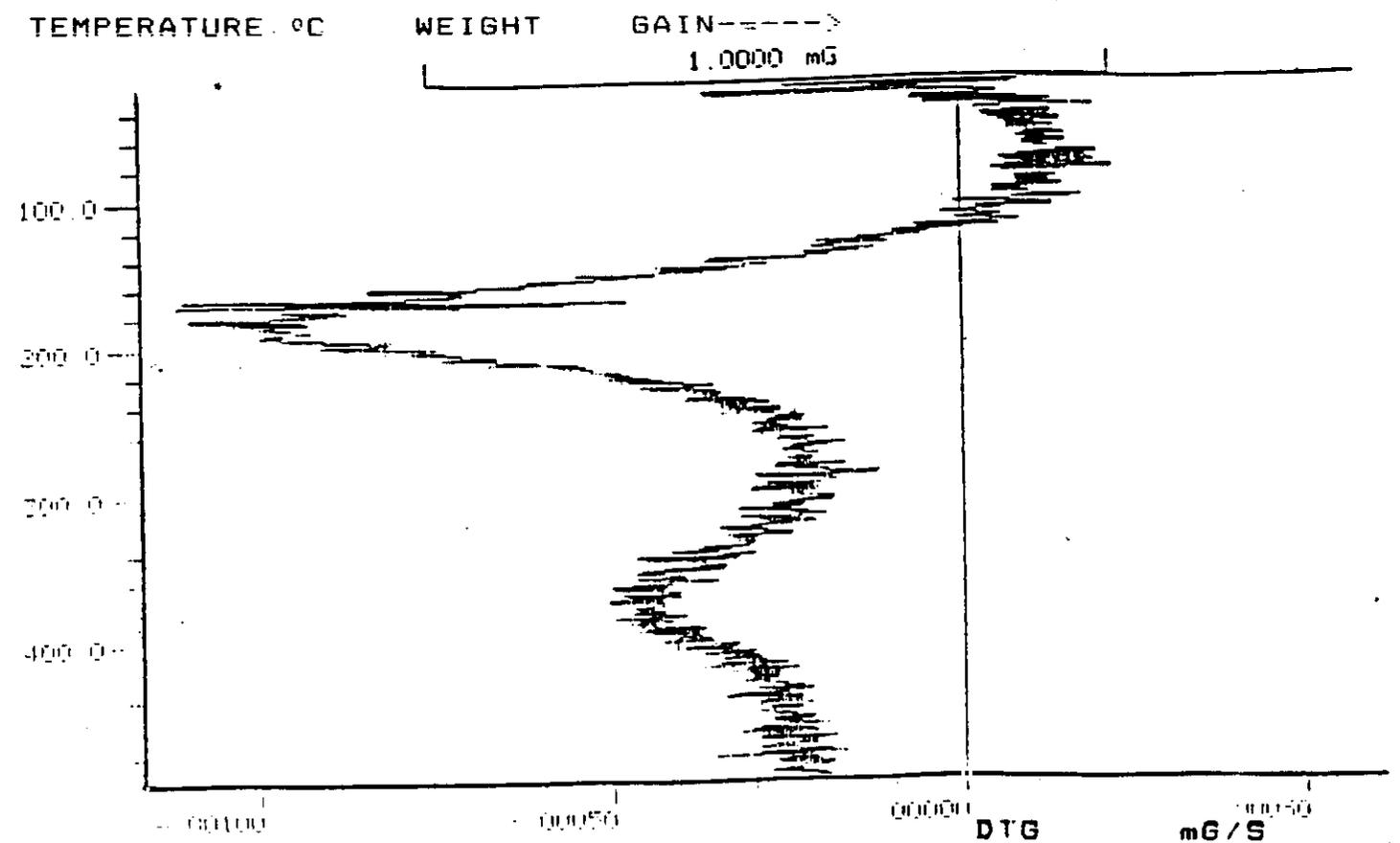


Figura 6.46 Análisis termogravimétrico del residuo carbonoso del tamiz molecular desactivado en laboratorio con mezcla C₆H₁₀/i-C₈.

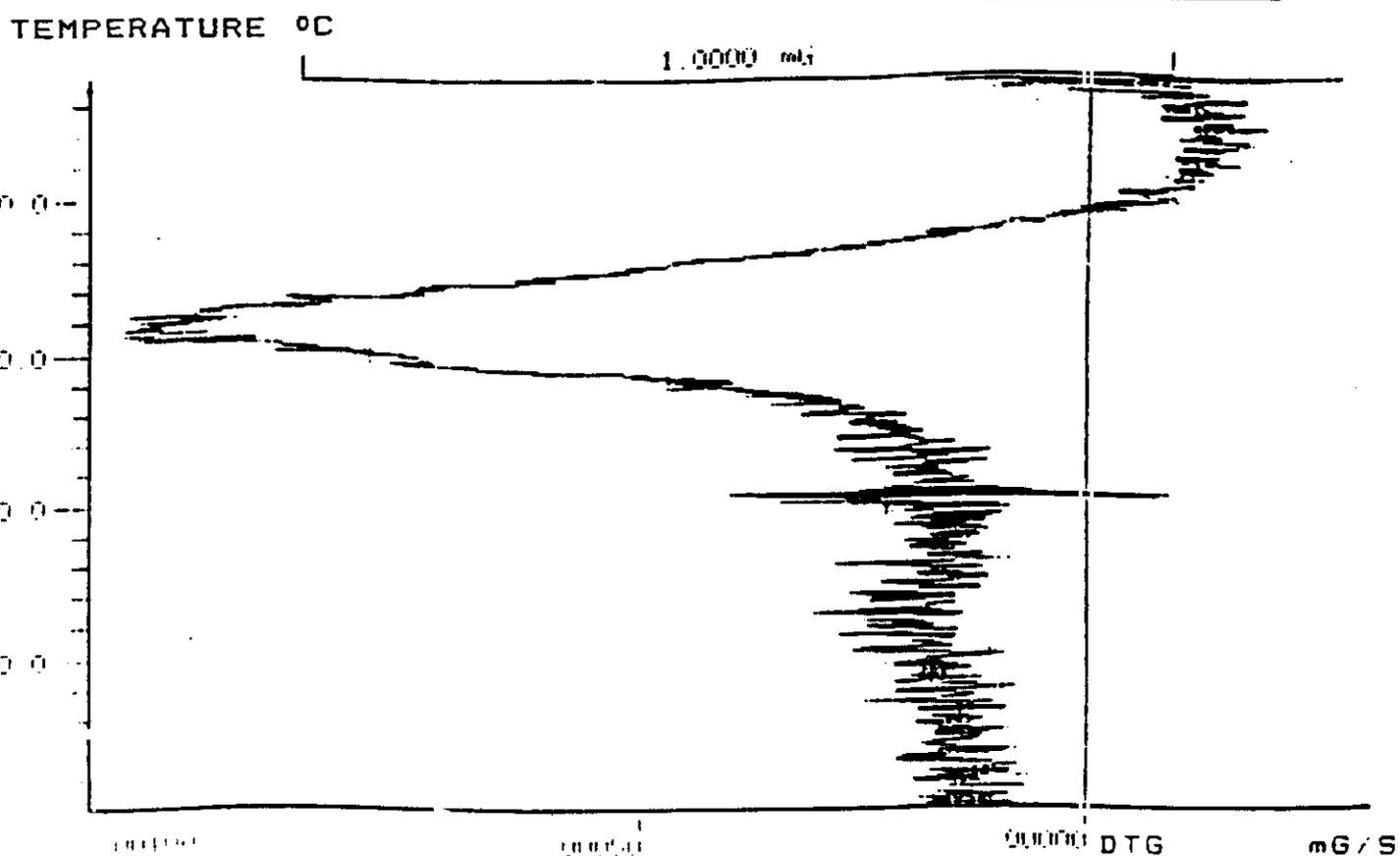


Figura 6.47 Análisis termogravimétrico del residuo carbonoso del tamiz molecular desactivado en laboratorio con mezcla $C_8H_{10}/i-C_8$.

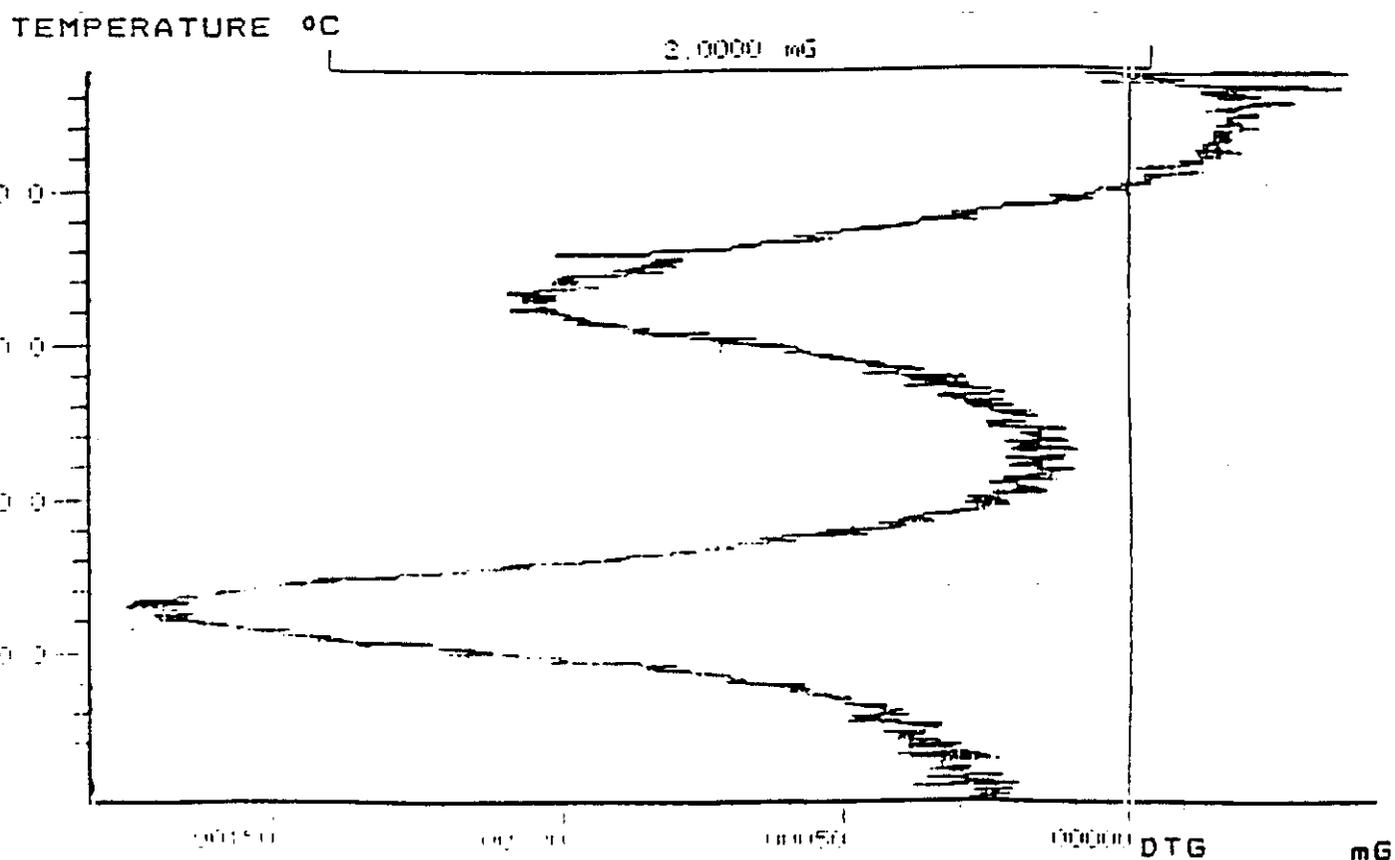


Figura 6.48 Análisis termogravimétrico del residuo carbonoso del tamiz molecular desactivado en laboratorio con mezcla $n-C_{10}/\alpha-C_{12}/i-C_{10}$.

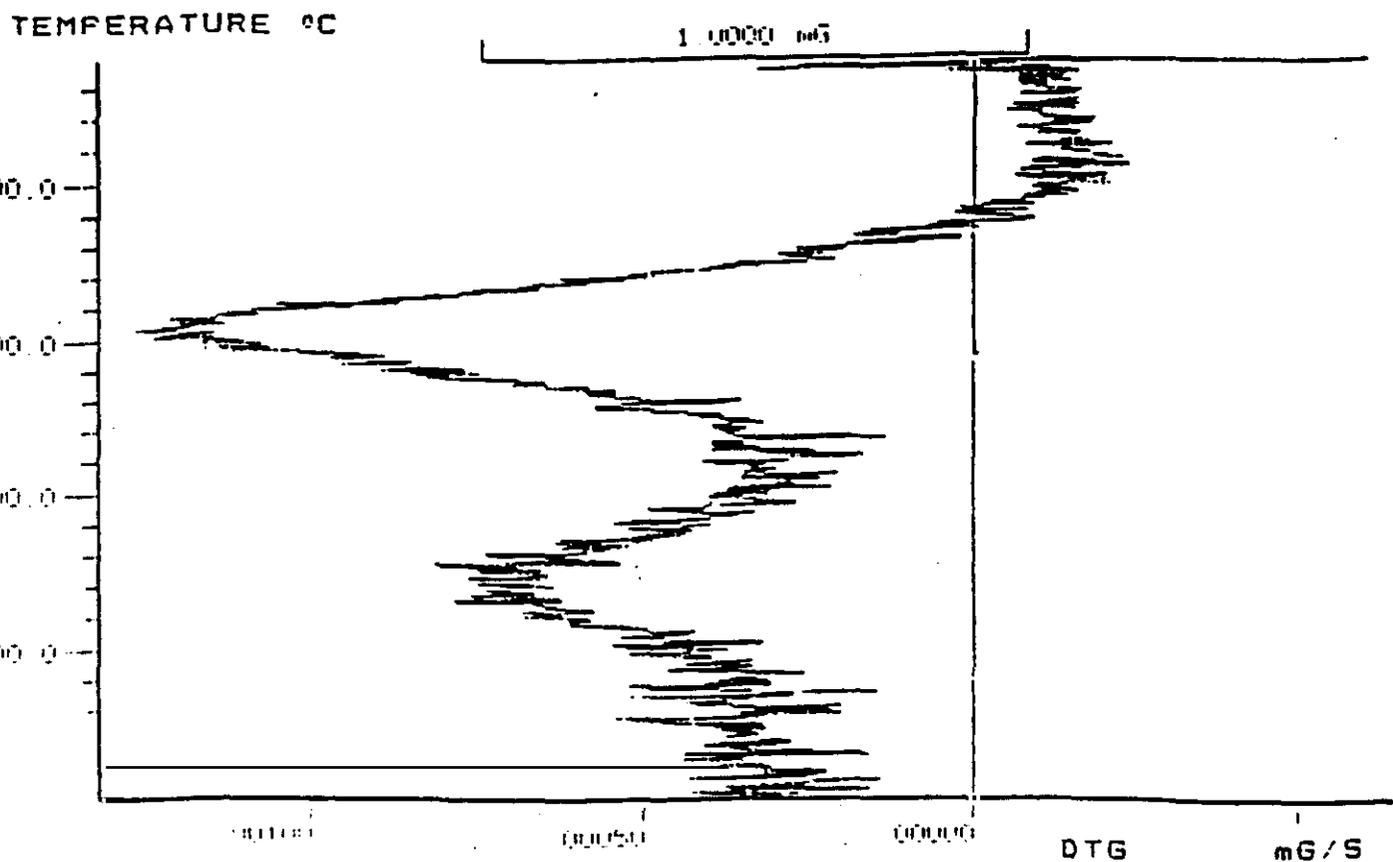


Figura 6.49 Análisis termogravimétrico del residuo carbonoso del tamiz molecular desactivado en laboratorio con mezcla $n\text{-C}_{10}/\text{C}_6\text{H}_{10}/i\text{-C}_8$.

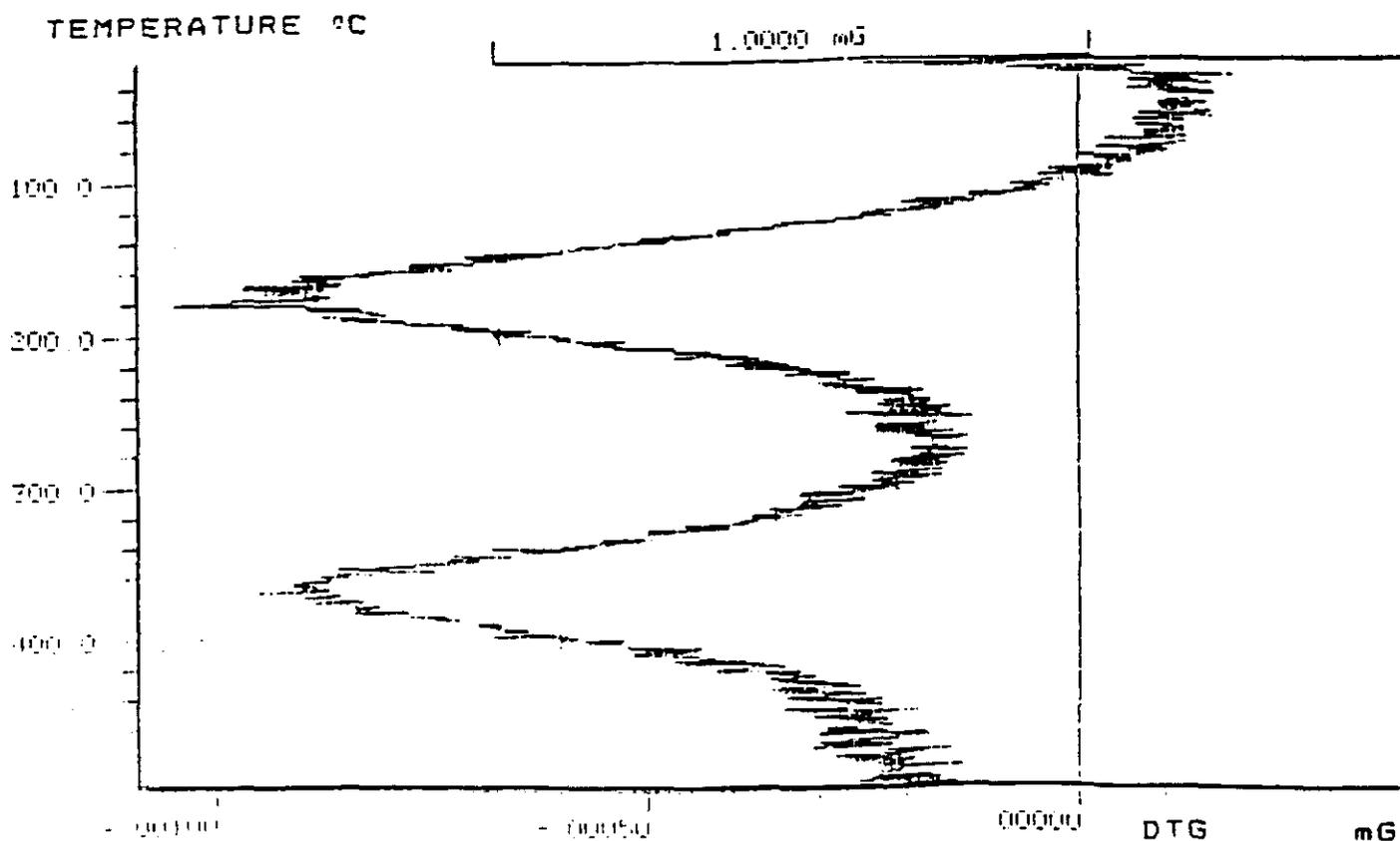


Figura 6.50 Análisis termogravimétrico del residuo carbonoso del tamiz molecular desactivado en laboratorio con mezcla $n\text{-C}_{10}/\text{C}_8\text{H}_{10}/i\text{-C}_8$.

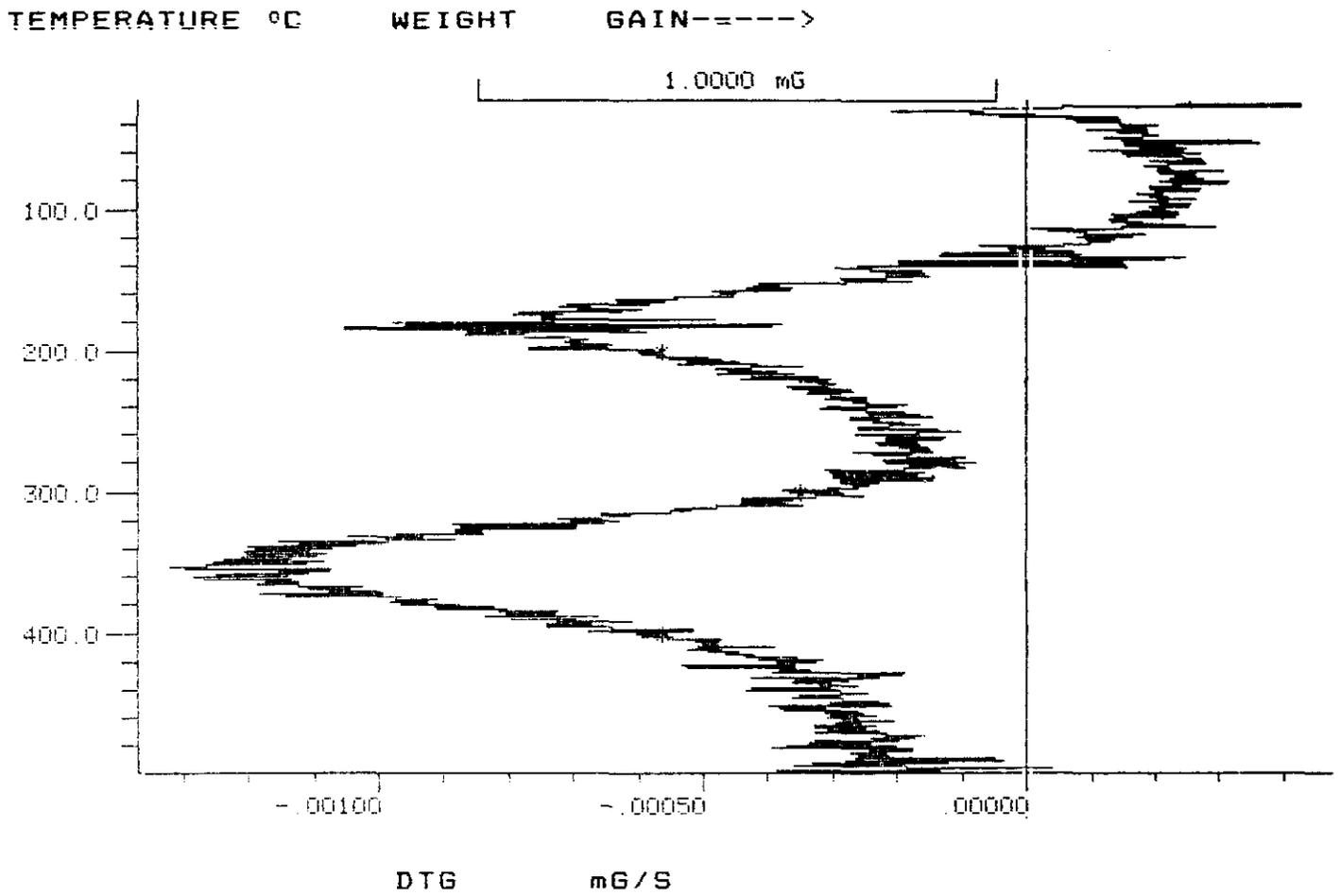


Figura 6.51 Análisis termogravimétrico del residuo carbonoso del tamiz molecular desactivado en laboratorio con mezcla tipo MOLEX.

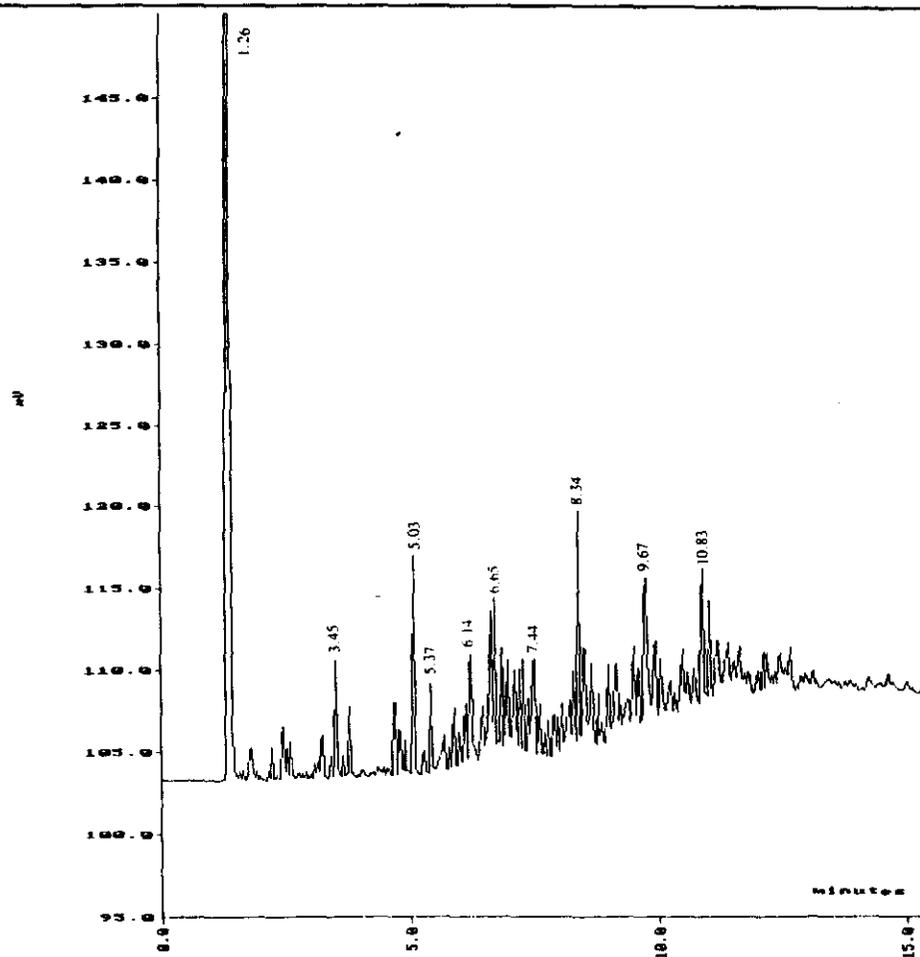


Figura 6.52 Análisis cromatográfico del residuo soluble. Tamiz desactivado con mezcla α -C₁₂/i-C₈.

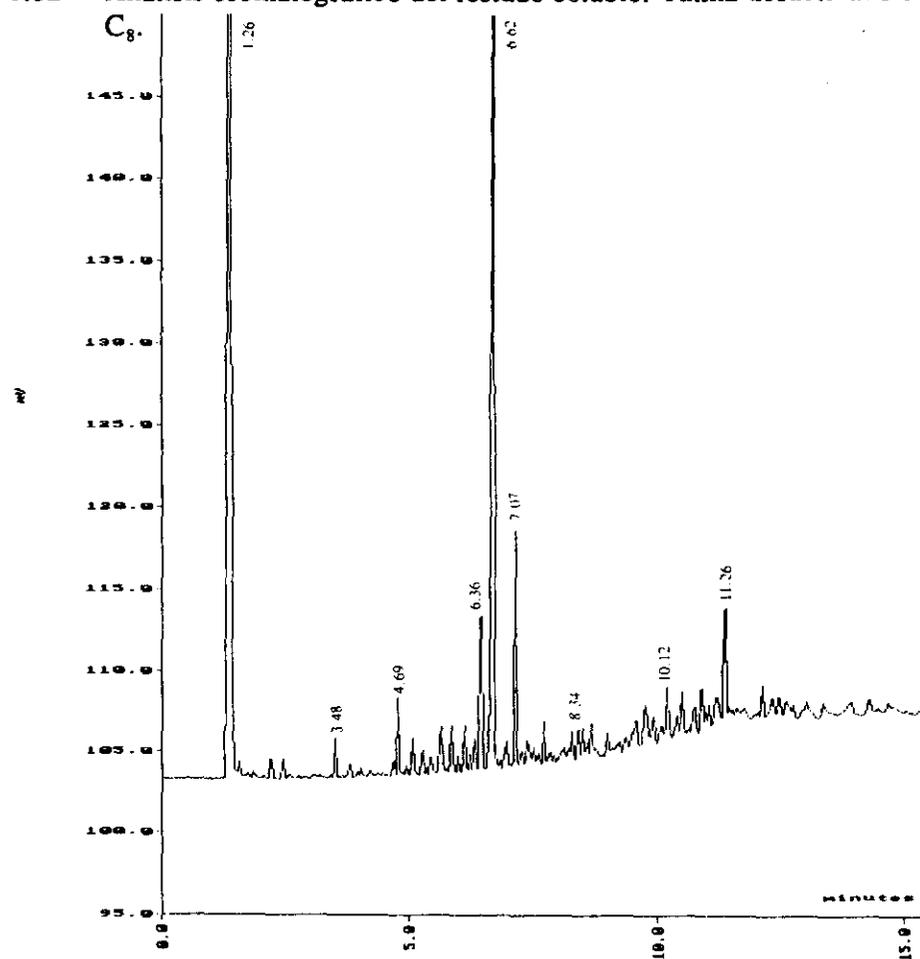


Figura 6.53 Análisis cromatográfico del residuo soluble. Tamiz desactivado con mezcla C₆H₁₀/i-C₈.

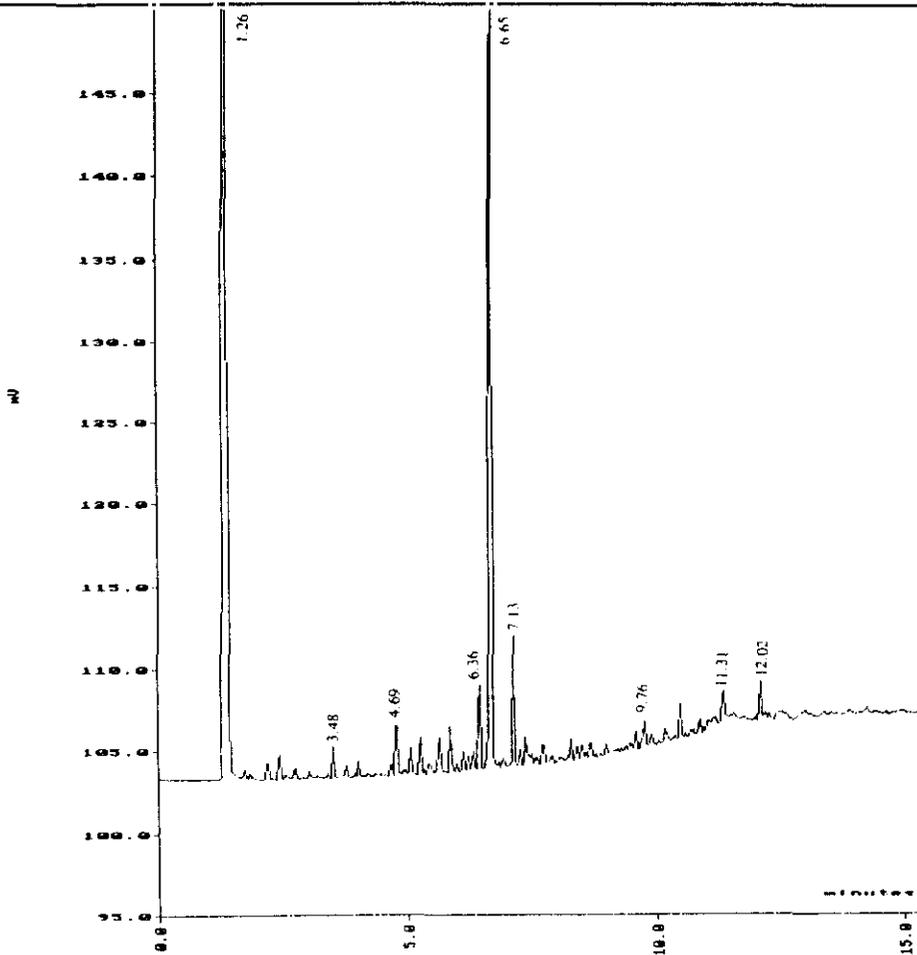


Figura 6.54 Análisis cromatográfico del residuo soluble. Tamiz desactivado con mezcla $C_8H_{10}/i-C_8$.

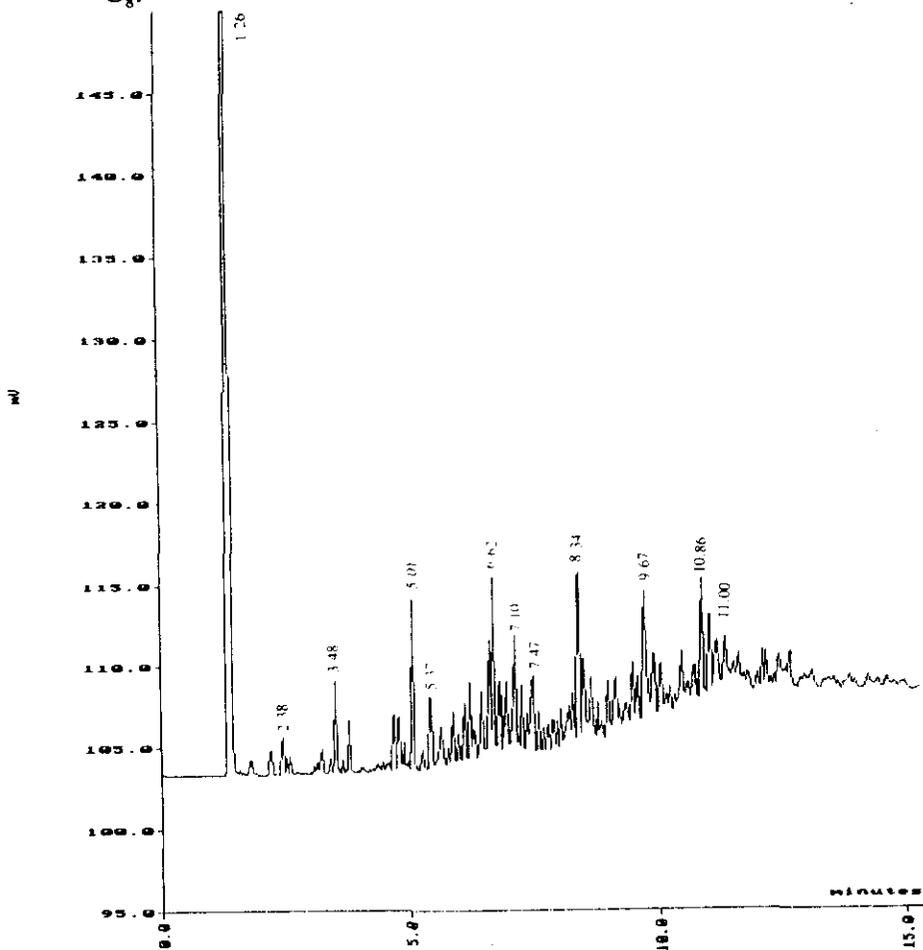


Figura 6.55 Análisis cromatográfico del residuo soluble. Tamiz desactivado con mezcla $n-C_{10}/\alpha-C_{10}$.

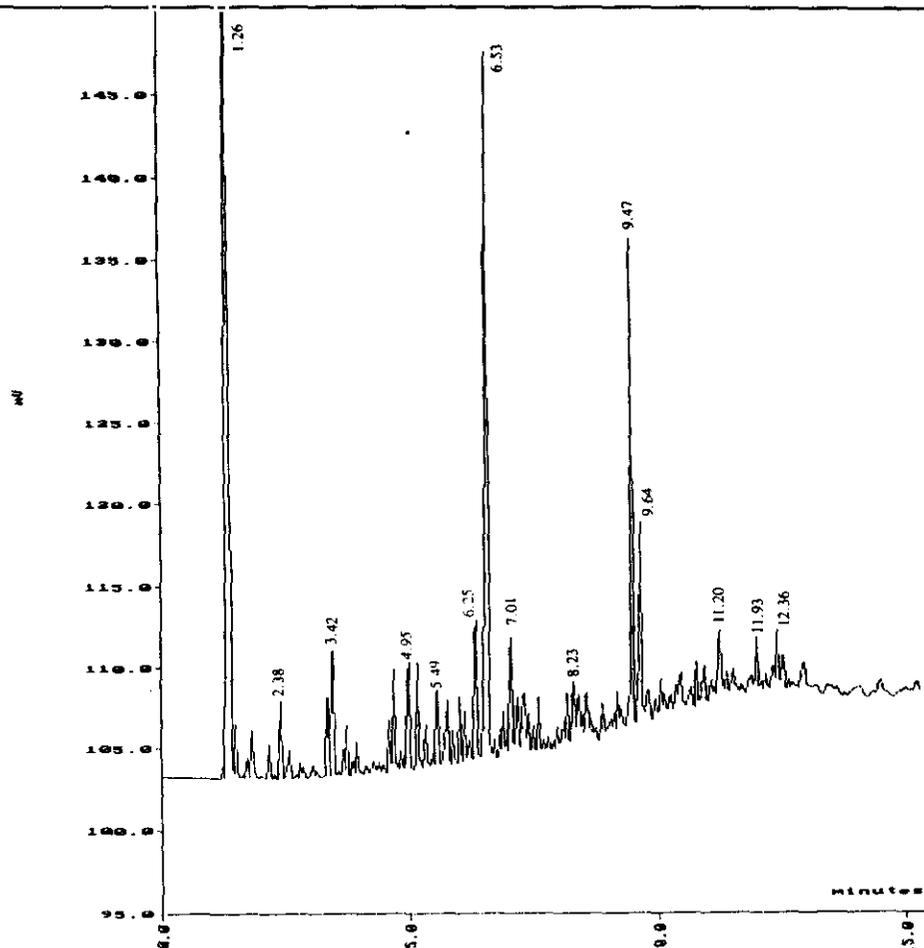


Figura 6.56 Análisis cromatográfico del residuo soluble. Tamiz desactivado con mezcla $n\text{-C}_{10}/\text{C}_6\text{H}_{10}/i\text{-C}_8$.

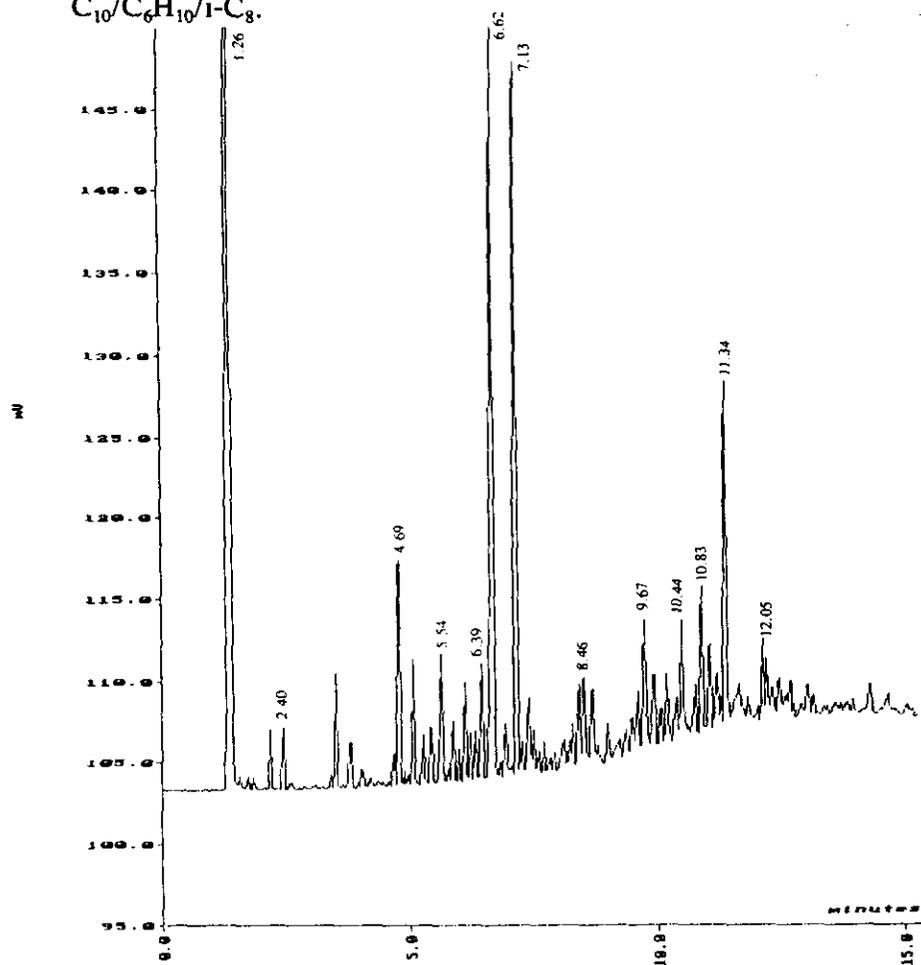


Figura 6.57 Análisis cromatográfico del residuo soluble. Tamiz desactivado con mezcla $n\text{-C}_{10}/\text{C}_6\text{H}_{10}/i\text{-C}_8$.

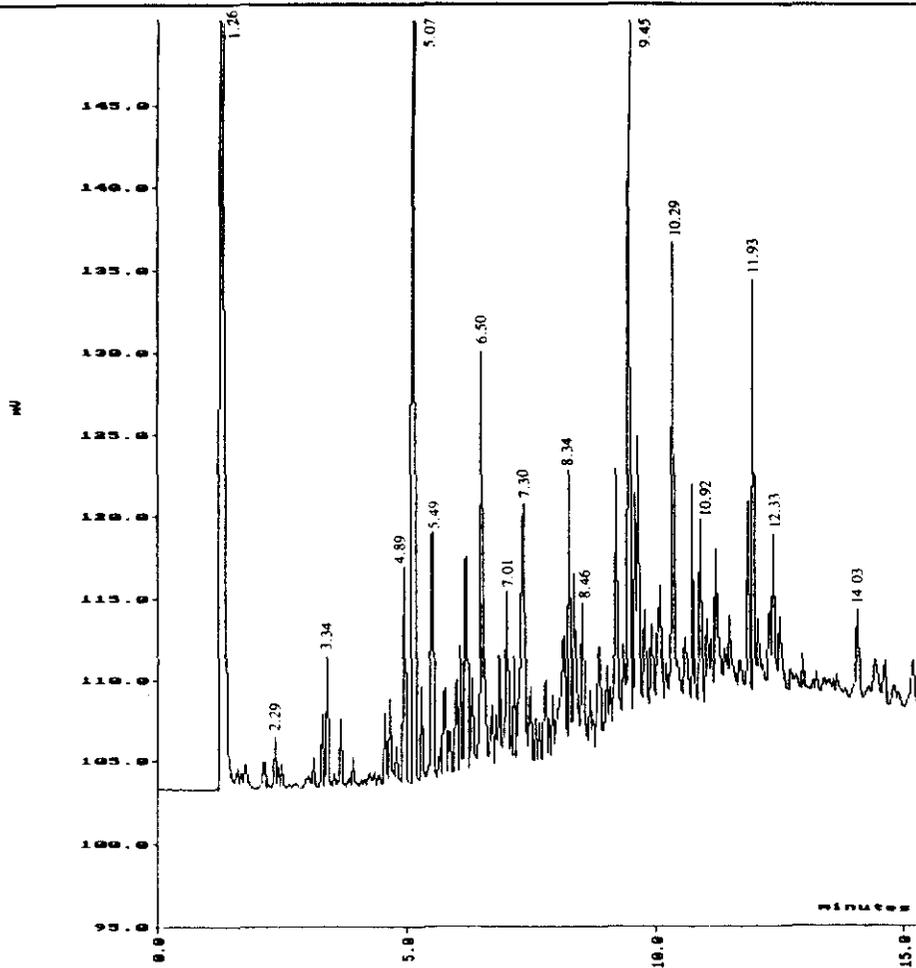


Figura 6.58 Análisis cromatográfico del residuo soluble. Tamiz desactivado con mezcla tipo MOLEX.

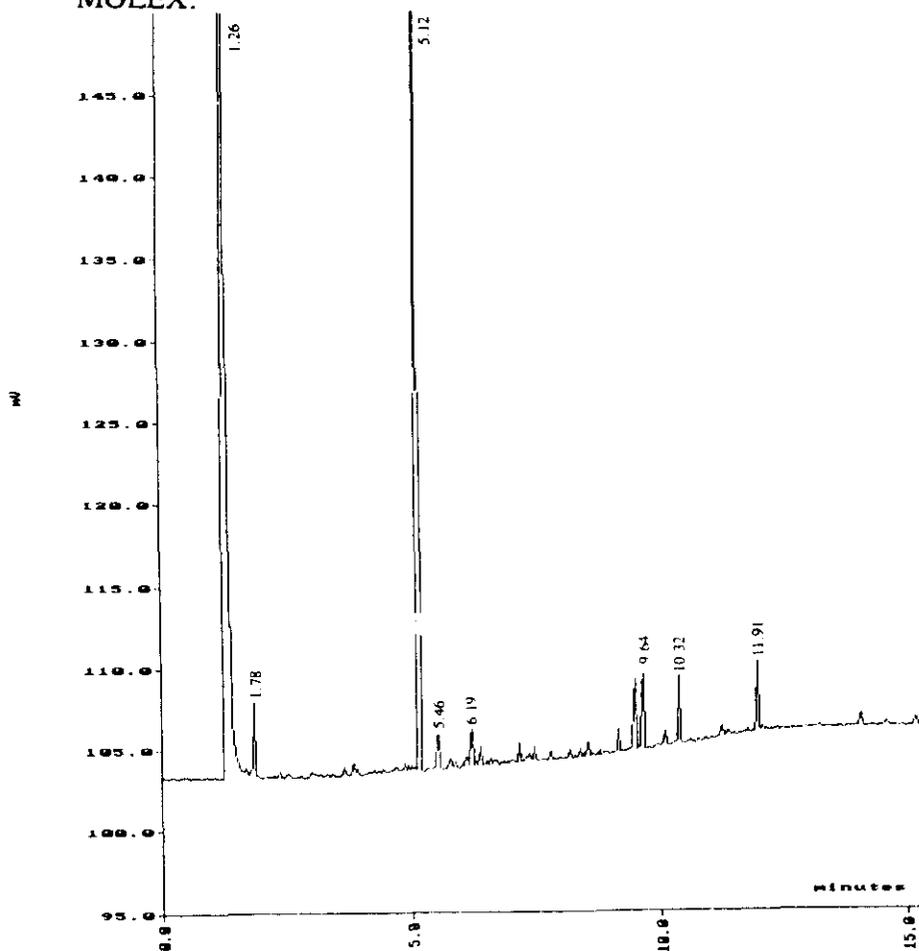


Figura 6.59 Análisis cromatográfico del residuo soluble. Tamiz desactivado con $i\text{-C}_8$.

6.2.4. SIMULACION

Uno de los objetivos de este trabajo fué la reproducción de las curvas de rotura de n-C₁₀ obtenidas durante la desactivación cíclica del tamiz molecular en el laboratorio (experimento E-9, apartado 6.2.1.), mediante la aplicación del modelo matemático de adsorción en lecho fijo, descrito en el apartado 2.4.3. Dicho modelo necesita de los parámetros de equilibrio y cinéticos que caracterizan al proceso de transferencia de materia que tiene lugar en el sistema, que suelen determinarse experimentalmente. En éste caso, dada la elevada presión (21 kg/cm²) y temperatura (175°C) de operación, la construcción de una instalación experimental adecuada hubiera sido muy costosa y compleja, por lo que se optó por calcular dichos parámetros analíticamente a partir de los momentos 1º y 2º de las curvas de rotura, utilizando para ello el modelo lineal de adsorción, apartado 2.4.2.

i) Determinación de los parámetros de equilibrio y cinéticos (Modelo Lineal de Adsorción)

El Modelo Lineal de Adsorción, descrito en el apartado 2.4.2, permite relacionar el tiempo medio de las curvas de n-C₁₀ con una constante, K (constante de equilibrio lineal de adsorción), directamente relacionada con la capacidad de adsorción del tamiz molecular; y la velocidad de cambio de la concentración de salida del lecho del adsorbato, o pendiente de las curvas de rotura - que depende de la velocidad de adsorción (por lo que está íntimamente relacionada con todos los fenómenos que configuran la cinética del proceso)-, con el coeficiente de difusión efectivo del adsorbato en el tamiz molecular, D_{ef}.

Este modelo toma como origen de tiempos el momento en el que la instalación está totalmente llena de la mezcla n-C₁₀/i-C₈, por lo que a las curvas experimentales presentadas en el apartado 5.2.1 (tablas 5.15 a 5.18) se les restó el tiempo de residencia de la instalación (8 min para un caudal de 6 cm³/min). Asimismo, es necesario conocer las propiedades físicas de la mezcla alimentada y los parámetros del lecho de adsorción. Para el sistema y las condiciones de operación utilizadas en este experimento de desactivación (P=21 kg/cm², T=175°C, 2(%)_{peso} de n-C₁₀ en i-C₈, Q_v=6 cm³/min) en la tabla 6.19 se recogen los parámetros necesarios para la resolución del Modelo Lineal de Adsorción, y en el apartado 9.4 se detallan los métodos de estimación utilizados.

TABLA 6.19
MODELO LINEAL DE ADSORCION
CARACTERISTICAS Y PROPIEDADES FISICAS DEL SISTEMA DE ADSORCION

Porosidad del Lecho (cm ³ /cm ³)	0.420
Porosidad de Partícula (cm ³ /cm ³)	0.296
Radio de Partícula (cm)	3.75*10 ⁻²
Radio de Cristal (cm)	1.36*10 ⁻⁴
VISCOSIDAD (g/cm.s)	
n-C ₁₀	0.2040*10 ⁻²
i-C ₈	0.1097*10 ⁻²
Mezcla	0.1108*10 ⁻²
DENSIDAD (g/cm³)	
n-C ₁₀	0.6129
i-C ₈	0.5558
Mezcla	0.5569
Difusividad de n-C ₁₀ en i-C ₈ (cm ² /s)	1.225*10 ⁻⁴
Velocidad Intersticial (cm/s)	1.26
NUMEROS ADIMENSIONALES	
Re	311.23
Sc	16.24
Sh	89.21
Coefficiente de Dispersión Axial (cm ² /s)	7.423*10 ⁻¹
Coefficiente Global de Transferencia de Materia Externa (cm/s)	2.23*10 ⁻²

- Cálculo del Coeficiente de Difusión Efectivo

De acuerdo con el Modelo Lineal de Adsorción, la expresión de la constante de equilibrio lineal de adsorción es función del primer momento de la curva de rotura (apartado 2.4.2) mediante la siguiente expresión:

$$K = \left[\frac{\mu v}{L} - 1 \right] \left(\frac{\varepsilon_L}{1 - \varepsilon_L} \right) \quad [6.1]$$

Sin embargo, para poder calcular un coeficiente de difusión efectivo utilizando sólo el primer y segundo momentos de las curvas de rotura experimentales, es necesario englobar en un único término los sumandos correspondientes a la resistencia en macroporos y microporos, es decir, añadir al modelo una expresión de la forma:

$$\frac{R_p^2}{\varepsilon_p D_p} + \frac{r_c^2}{K D_c} \approx f \left(\frac{1}{D_{ef}} \right) \quad [6.2]$$

con las condiciones de que:

$$f \left(\frac{1}{D_{ef}} \right) \geq \frac{R_p^2}{\varepsilon_p D_p} \quad [6.3]$$

$$f \left(\frac{1}{D_{ef}} \right) \geq \frac{r_c^2}{K D_c} \quad [6.4]$$

Analizando el fenómeno de adsorción que se pretende describir, se llegó a la conclusión de que la función del coeficiente de difusión debería incluir tanto el radio de la partícula (R_p) como la constante de equilibrio lineal de adsorción (K), proponiéndose la siguiente expresión para la ecuación [6.2]:

$$\frac{R_p^2}{\varepsilon_p D_p} + \frac{r_c^2}{K D_c} \approx \frac{R_p^2}{K D_1} \quad [6.5]$$

donde D_1 representa el coeficiente de difusión efectivo.

Sustituyendo en la ecuación [2.5] del Modelo Lineal de Adsorción se tiene:

$$\frac{\sigma^2}{2\mu^2} = \frac{D_L}{vL} + \frac{v}{L} \left(\frac{\varepsilon_L}{1-\varepsilon_L} \right) \left(\frac{R_p}{3k_f} + \frac{R_p^2}{15KD_1} \right) \left(1 + \frac{\varepsilon_L}{(1-\varepsilon_L)K} \right)^{-2} \quad [6.6]$$

y despejando de [6.6]:

$$D_1 = \frac{R_p^2}{15K} \left[\left(\frac{\sigma^2}{2\mu^2} - \frac{D_L}{vL} \right) \frac{L(1-\varepsilon_L)}{v\varepsilon_L} \left(1 + \frac{\varepsilon_L}{(1-\varepsilon_L)K} \right)^2 - \frac{R_p}{3k_f} \right]^{-1} \quad [6.7]$$

Por otra parte, para especies fuertemente adsorbidas se puede despreciar, en la ecuación [2.5], el término $\varepsilon_L/(1-\varepsilon_L)K$ (Ruthven, 1984). Haciendo esta simplificación en la expresión [6.7] se tiene otra forma del coeficiente de difusión efectivo:

$$D_2 = \frac{R_p^2}{15K} \left[\left(\frac{\sigma^2}{2\mu^2} - \frac{D_L}{vL} \right) \frac{L(1-\varepsilon_L)}{v\varepsilon_L} - \frac{R_p}{3k_f} \right]^{-1} \quad [6.8]$$

Para la resolución del Modelo Lineal de Adsorción se utilizó la longitud total de la columna, (altura de sólido más volúmenes vacíos, 150 cm) pues el coeficiente de dispersión axial se calculó considerando la misma (apartado 9.4). Los resultados obtenidos de esta forma se resumen en la tabla 6.20.

De un primer análisis de los datos de la tabla 6.20 se observa que la constante de equilibrio lineal de adsorción, K , disminuye progresivamente a medida que se realizan ciclos de adsorción/desorción, poniendo de manifiesto la pérdida de capacidad de adsorción que experimenta el tamiz molecular. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos experimentalmente para la capacidad de adsorción, como consecuencia de la desactivación del adsorbente por deposición de residuos carbonosos no desorbibles.

Asímismo, el coeficiente de difusión efectivo disminuye a medida que aumenta el grado de desactivación del tamiz molecular, aunque a partir del ciclo 18 experimenta un ligero aumento. Este comportamiento es similar al que presentan los valores experimentales de las pendientes de las curvas de rotura, según lo observado en el apartado 6.2.1, donde se estudió la influencia del número de ciclos sobre la desactivación del tamiz molecular 5A virgen.

La diferencia entre los valores de ambos coeficientes (D_1 y D_2) es pequeña, lo cual confirma que la adsorción de $n\text{-C}_{10}$ en zeolita 5A es lo suficientemente fuerte para que el término $\epsilon_L/(1-\epsilon_L)K$ sea despreciable. Los datos encontrados en la bibliografía para el coeficiente de difusión efectivo son muy dispares debido a la diferencia en los métodos de determinación aplicados, condiciones de experimentación, producto portador del adsorbato, etc. (Wolf, 1971; Vavlitis, 1981; Eic, 1988; Karger, 1988 y 1992). No se obtiene, pues, información valiosa para discernir si el orden de magnitud medido es el correcto para el caso que se estudia en el presente trabajo.

Por ello, se hace necesario obtener la solución del Modelo de Adsorción en Lecho Fijo, que toma este coeficiente y la constante de equilibrio lineal de adsorción como datos de partida para el cálculo del perfil de concentración frente al tiempo, a la salida de la columna de adsorción. El análisis comparativo de los tiempos medios y de las pendientes de las curvas experimentales y calculadas permitirá saber si dichos valores son adecuados para la reproducción de las curvas de rotura.

TABLA 6.20
RESULTADOS DEL MODELO LINEAL DE ADSORCION

CICLO	K (m ³ /m ³)	D ₁ 10 ¹⁰ (m ² /s)	D ₂ 10 ¹⁰ (m ² /s)
1	9.2692	4.004	4.828
2	8.5443	3.150	3.815
3	8.4734	3.145	3.814
4	8.0887	2.265	2.744
5	7.6476	2.528	3.100
6	7.1606	2.594	3.221
7	7.4990	2.119	2.597
8	7.6408	1.579	1.919
9	7.4469	1.334	1.626
10	6.9414	1.369	1.690
11	6.5269	1.474	1.844
12	6.7481	1.157	1.434
13	6.5361	1.026	1.277
14	7.0509	1.001	1.229
15	6.9451	0.957	1.177
16	6.7265	0.875	1.082
17	6.5625	0.799	0.992
18	4.4189	1.056	1.445
19	4.0048	1.133	1.596
20	3.9486	1.109	1.569

- Modificación del Modelo Lineal de Adsorción

El Modelo de Adsorción en Lecho Fijo se ha resuelto mediante colocación ortogonal (Ruthven, 1988), como se detalla en el apartado 9.5 y mediante el programa de simulación que se incluye en el 9.6. Dicha resolución consiste en calcular perfiles de concentración de $n\text{-C}_{10}$ en distintos puntos del interior de una partícula y a distintas alturas del lecho. Utilizando 6 puntos de colocación para el cálculo del perfil de $n\text{-C}_{10}$ a lo largo del lecho ($M=6$) y 4 para el perfil en la partícula ($N=4$), se comprobó como las curvas reproducidas partiendo de los coeficientes D_1 y D_2 eran coincidentes, pudiendo asumir, definitivamente, que el $n\text{-C}_{10}$ es una especie fuertemente adsorbida, en concordancia con lo expuesto con anterioridad. Así, a modo de ejemplo, en la figura 6.60 a) y b), se presentan las curvas de rotura de los ciclos 1 y 14, respectivamente, utilizando el coeficiente seleccionado D_2 .

Como puede apreciarse, la curva de rotura calculada para el primer ciclo presenta un valor de la pendiente muy próximo a la experimental, pero aparece antes en el tiempo, resultando, por tanto, una capacidad de adsorción para el tamiz molecular virgen muy inferior a la experimental. Para el tamiz molecular desactivado, la curva de rotura calculada aparece prácticamente al mismo tiempo que la experimental y con una pendiente ligeramente superior a ésta.

Comparando el procedimiento utilizado en este trabajo y el cromatográfico, para el que originariamente se desarrolló el Modelo Lineal de Adsorción, se deduce que la diferencia funcional más importante entre ambos es la concentración de adsorbato en la fase fluida. Así, mientras en la columna cromatográfica se produce un pulso de adsorbato, en el lecho de adsorción lo que se da es un escalón, siendo comparativamente mayor la concentración de adsorbato. Este hecho, unido a que, con toda seguridad, la isoterma de adsorción de $n\text{-C}_{10}$ a 175°C y 21 kg/cm^2 será muy favorable (Vavlitis, 1981; Gupta, 1981; Jasra, 1987; pero a presión y temperatura ambiente), hace que al aplicar el Modelo Lineal de Adsorción se consideren por defecto las concentraciones de adsorbato en la fase adsorbida, y por tanto, se estime una menor constante lineal de adsorción, obteniendo antes en el tiempo las curvas de rotura calculadas. Por otra parte, a medida que aumenta el número de ciclos (ciclo 14, figura 6.60 b)), y por tanto la desactivación del tamiz, la proximidad entre las curvas calculada y experimental se hace mayor, ya que disminuye la concentración de $n\text{-decano}$ en la fase adsorbida, compensándose las diferencias observadas al considerar el sistema lineal. Por todo esto, se decidió modificar el Modelo Lineal de Adsorción multiplicando la constante de equilibrio por un factor de corrección, manteniendo el coeficiente de difusión efectivo D_2 (aunque se probaron otras formas para el término de resistencia a la transferencia de materia, y por

tanto para el coeficiente de difusión efectivo, no se obtuvieron resultados satisfactorios; Serven, 1994).

En una primera aproximación, los factores de corrección se determinaron por tanteos, buscando el valor que proporcionaba el mejor ajuste entre las curvas calculada y experimental para cada ciclo. En la tabla 6.21 se resumen los valores del factor de corrección, F_c , encontrado para cada ciclo. Puede observarse que dichos valores son muy pequeños, disminuyen con el número de ciclos, y en el caso del ciclo 14, el mejor ajuste es precisamente el que corresponde a la constante de equilibrio calculada sin modificar el Modelo Lineal de Adsorción.

Lógicamente, éste factor tendría que ser función de los parámetros que se ven afectados por el flujo neto de materia de la fase fluida al sólido adsorbente, causa del desajuste entre las concentraciones calculadas y las experimentales. Por tanto, se pensó que dicho factor debería estar relacionado con el parámetro adimensional de resistencia a la transferencia de materia en la película líquida, ξ , del Modelo de Adsorción en Lecho Fijo, puesto que incluye la constante de equilibrio y los coeficientes de transferencia de materia y de difusión efectivo:

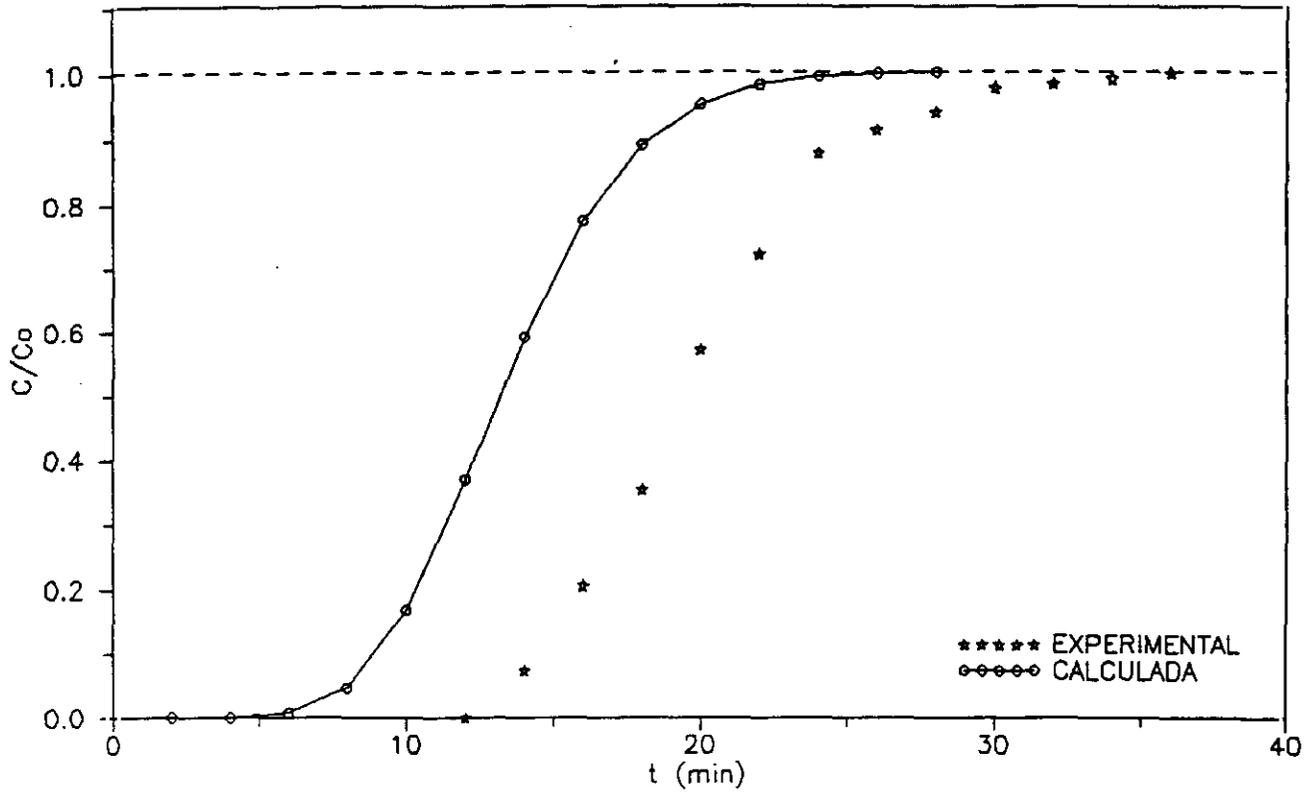
$$\xi = \frac{k_f \cdot R_p}{D_{ef} \cdot K} \quad [6.9]$$

encontrándose una variación de tipo lineal entre el factor de corrección y el número de ciclos, cuya expresión es:

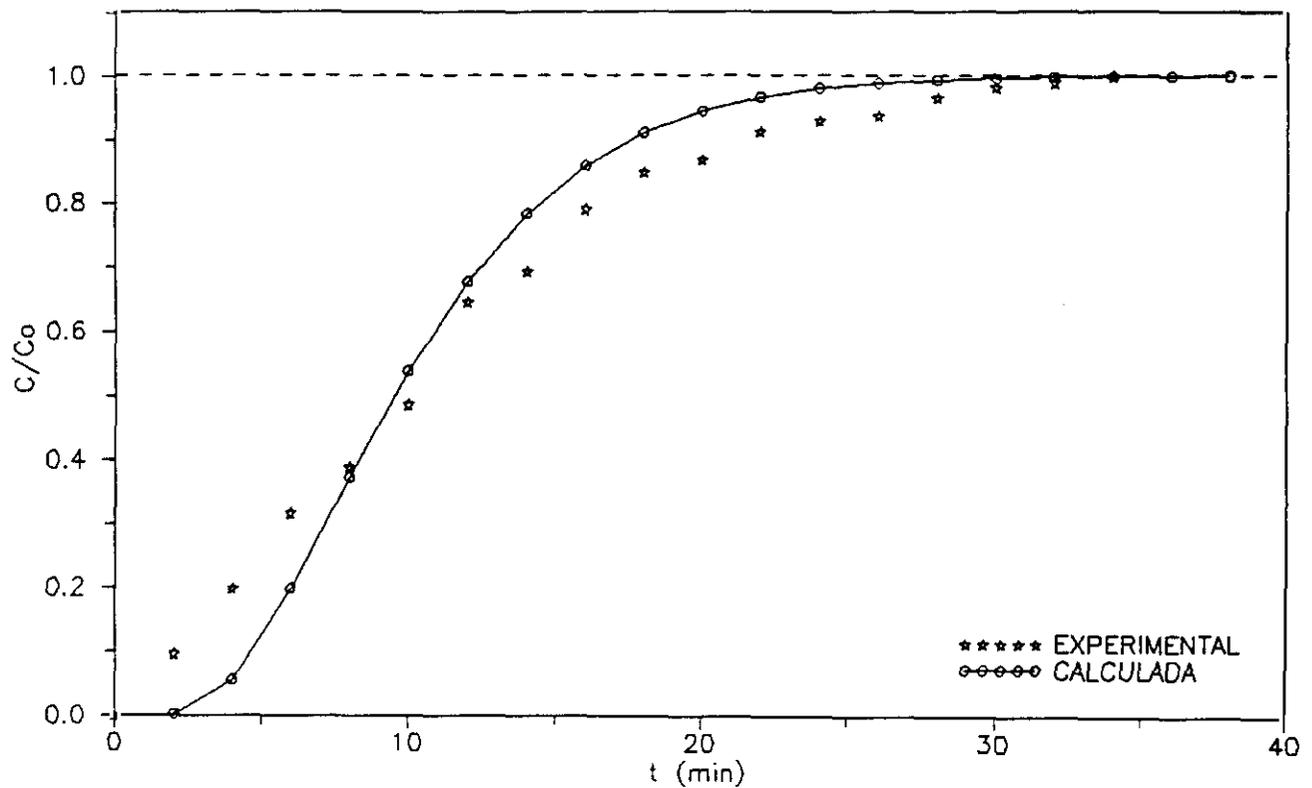
$$F(\xi) = 1.579 - 0.006 \cdot \xi \quad [6.10]$$

con un error medio del 2.54%.

En la tabla 6.21 se recogen también los valores de ξ y $F(\xi)$ calculados para los 20 ciclos de adsorción/desorción. Puede apreciarse cómo disminuyen continuamente con el número de ciclos de forma similar a la capacidad de adsorción del tamiz molecular (experimento E-9, efecto meseta), lo cual corrobora la compensación que ejerce la desactivación al efecto de considerar el sistema lineal, tal y como se comentó anteriormente.



A



B

Figura 6.60 Reproducción de las curvas de rotura con el Modelo Lineal de Adsorción. $M=6$, $N=4$. A) Ciclo 1. B) Ciclo 14.

TABLA 6.21
PARAMETROS PARA LA MODIFICACION DEL MODELO LINEAL DE ADSORCION

CICLO	F_o	ξ	F_t
1	1.50	18.686	1.467
2	1.49	25.655	1.426
3	1.46	25.876	1.424
4	1.34	37.677	1.354
5	1.33	35.274	1.368
6	1.32	36.257	1.362
7	1.28	42.940	1.322
8	1.20	57.033	1.238
9	1.16	69.062	1.166
10	1.15	71.286	1.153
11	1.14	69.481	1.164
12	1.13	86.418	1.062
13	1.02	100.19	0.980
14	1.00	96.503	1.000
15	0.95	102.30	0.967
16	0.85	114.90	0.892
17	0.83	128.46	0.811
18	0.82	130.97	0.796
19	0.80	130.84	0.797
20	0.75	134.98	0.772

Así pues, las ecuaciones definitivas del Modelo Lineal de Adsorción (ecuaciones [2.1] a [2.6] del apartado 2.4.2, con [6.5] y [6.10]) son las siguientes:

Primer momento:

$$\mu = \frac{\int_{t_R}^{t_F} c \, t \, dt}{\int_{t_R}^{t_F} c \, dt} \quad [6.11]$$

Segundo momento:

$$\sigma^2 = \frac{\int_{t_R}^{t_F} c \, (t-\mu)^2 \, dt}{\int_{t_R}^{t_F} c \, dt} \quad [6.12]$$

Constante lineal de equilibrio de adsorción:

$$K = \left[\frac{\mu \, v}{L} - 1 \right] \left(\frac{\varepsilon_L}{1-\varepsilon_L} \right) \quad [6.13]$$

Coefficiente de difusión efectivo:

$$D_{ef} = \frac{R_P^2}{15 \, K} \left[\left(\frac{\sigma^2}{2 \, \mu^2} - \frac{D_L}{v \, L} \right) \frac{L}{v} \left(\frac{1-\varepsilon_L}{\varepsilon_L} \right) - \frac{R_P}{3 \, k_f} \right]^{-1} \quad [6.14]$$

Constante de equilibrio de adsorción corregida ($K_c = K \cdot F(\xi)$):

$$K_c = 1.579 \, K - 0.006 \left(\frac{k_f \, R_P}{D_{ef}} \right) \quad [6.15]$$

En la tabla 6.22 se presentan los resultados del Modelo Lineal de Adsorción modificado para los veinte ciclos de adsorción/desorción correspondientes al experimento E-9. Además de la constante de equilibrio corregida y el coeficiente de difusión efectivo, se incluyen el primero (μ) y segundo (σ^2) momentos de las curvas de rotura experimentales.

TABLA 6.22
RESULTADOS DEL MODELO LINEAL DE ADSORCION MODIFICADO

CICLO	μ (min)	σ^2 (min²)	K_c (m³/m³)	$D_{ef} \cdot 10^{10}$ (m²/s)
1	27.325	30.026	13.601	4.828
2	25.343	31.941	12.181	3.815
3	25.149	31.648	12.069	3.814
4	24.097	38.416	10.950	2.744
5	22.891	32.949	10.463	3.100
6	21.559	29.851	9.755	3.221
7	22.485	37.082	9.916	2.597
8	22.873	48.442	9.460	1.920
9	22.342	54.450	8.683	1.626
10	20.960	49.246	8.002	1.690
11	19.827	43.094	7.595	1.844
12	20.432	55.427	7.169	1.434
13	19.852	59.735	6.406	1.277
14	21.259	66.247	7.064	1.229
15	20.970	67.915	6.720	1.177
16	20.373	71.235	6.002	1.082
17	19.924	75.505	5.323	0.992
18	14.063	38.306	3.517	1.445
19	12.930	32.341	3.188	1.596
20	12.777	32.513	3.048	1.569

Como puede apreciarse, el coeficiente de difusión efectivo disminuye con el número de ciclos de adsorción/desorción, cada vez más suavemente, hasta llegar al 17, donde se produce un aumento de su valor. Esto indica que la desactivación del tamiz molecular y la pérdida de velocidad de adsorción es más importante en los primeros diez ciclos de operación, habiéndose llegado hacia el 12-13 a un estado en el que la situación cambia muy lentamente.

El aumento del valor del coeficiente de difusión efectivo calculado, se debe a que, en la expresión utilizada en su determinación, ec. [6.14], aparece el segundo momento de las curvas de rotura, σ^2 , que se calcula a partir de la pendiente de las mismas. Experimentalmente se comprobó que dicha pendiente (proporcional a una pseudoconstante de tiempo difusional D_{ef}/r^2 , ec.[5.2]) disminuía hasta el ciclo 14 y luego aumentaba, primero suavemente y luego de forma más acentuada. Este comportamiento se explicaba en función del tipo de desactivación predominante (superficial o por bloqueo), y es el que provoca el aumento del coeficiente de difusión efectivo calculado en este trabajo, al no haberse considerado en la ecuación [6.14] un recorrido medio de la molécula de adsorbato variable con el número de ciclos a causa de la desactivación.

La constante de equilibrio de adsorción disminuye de forma aproximadamente lineal hasta el ciclo 17, a partir del cual, coincidiendo con el cambio observado para el coeficiente de difusión efectivo, se produce un descenso más brusco, indicativo de una mayor pérdida de capacidad de adsorción debido a la desactivación por bloqueo. En este sentido, la evolución de K_c es análoga a la observada experimentalmente para el parámetro q_{10} .

ii) Reproducción de las curvas de rotura de n-C₁₀ (Modelo de Adsorción en Lecho Fijo)

Las curvas de rotura de n-C₁₀ sobre el tamiz molecular 5A para los veinte ciclos de adsorción/desorción (experimento E-9), se han reproducido resolviendo, mediante el método de colocación ortogonal, el Modelo de Adsorción en Lecho Fijo descrito en el apartado 2.4.2. Los pasos seguidos en dicha resolución, así como los programas utilizados se detallan, respectivamente, en el apéndice (apartado 9.5 y 9.6). Las ecuaciones del modelo son:

$$\frac{\partial Q}{\partial \tau} = \nabla^2 Q \quad [6.16]$$

$$Q(\eta, \tau=0) = 0 \quad [6.17]$$

$$\left. \frac{\partial Q}{\partial \eta} \right|_{\eta=0} = 0 \quad [6.18]$$

$$\frac{1}{K} \left. \frac{\partial Q}{\partial \eta} \right|_{\eta=1} = \xi \left[U - \frac{Q_{\eta=1}}{K} \right] \quad [6.19]$$

$$\frac{\partial U}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe} \psi \theta \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} - \psi \theta \frac{\partial U}{\partial x} - 3\psi \xi \left[U - \frac{Q_{\eta=1}}{K} \right] \quad [6.20]$$

$$\left. \frac{\partial U}{\partial x} \right|_{x=0} = -Pe(U_{x=0-} - U_{x=0+}) \quad [6.21]$$

$$\left. \frac{\partial U}{\partial x} \right|_{x=1} = 0 \quad [6.22]$$

siendo:

$$\theta = \frac{\nu R_p^2 \varepsilon_L}{L D_{ef} K (1 - \varepsilon_L)} \quad [6.23]$$

$$\xi = \frac{k_f R_p}{D_{ef} K} \quad [6.24]$$

$$\psi = K \frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L} \quad [6.25]$$

El error medio en la reproducción de todas las curvas de rotura fue 10.3%, obteniéndose errores por debajo del 10% hasta el ciclo 8 (salvo el ciclo 2) y por debajo del 20% en todos los casos. En la figura 6.61 se han representado a modo de ejemplo, las curvas experimentales y calculadas correspondientes a los ciclos 1, 5, 10, y 20.

Se aprecia que la precisión en la reproducción de las curvas es menor a medida que se va desactivando el tamiz; aunque los tiempos medios de las curvas experimentales y calculadas de los ciclos de mayor error (11 a 17) son muy aproximados, no ocurre así con las pendientes. A medida que se pierden centros activos para la adsorción, por deposición de residuos carbonosos, la pendiente de las curvas experimentales disminuye más que la de las calculadas por el Modelo de Adsorción en Lecho Fijo, de lo que se deduce que no se evalúa la pérdida de superficie del tamiz en la medida en que se produce en realidad.

La resolución por colocación ortogonal del Modelo de Adsorción en Lecho Fijo permite conocer la evolución de la zona de adsorción a diferentes alturas del lecho. Así, en la figura 6.62, a modo de ejemplo, se han representado las curvas concentración-tiempo correspondientes al ciclo 1 para los diferentes puntos de colocación en el lecho, es decir, a diferentes alturas de la columna.

Se observa perfectamente cómo se satura el lecho de adsorbato, expandiéndose la zona de adsorción a medida que progresa el frente de concentración a lo largo del mismo hasta los 0.93m, a partir de donde puede considerarse totalmente desarrollada, progresando sin cambios posteriores en su forma (coincidiendo el perfil de concentración con la curva de rotura propiamente dicha).

A continuación se presenta la tabla resumen de los resultados de la reproducción de las curvas de rotura correspondientes a los veinte ciclos de adsorción/desorción (tabla 6.23), indicándose el error medio de la curva calculada respecto de la experimental.

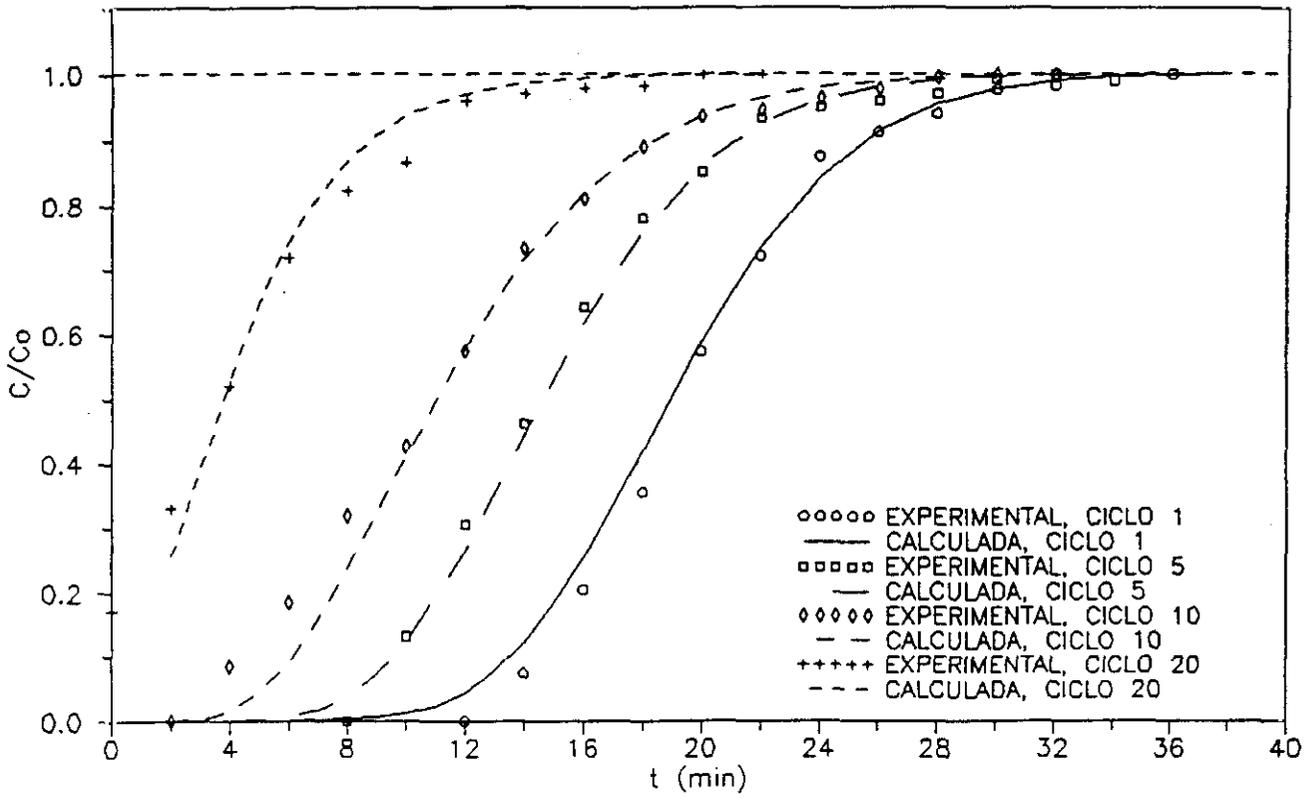


Figura 6.61 Reproducción de las curvas de rotura con el Modelo de adsorción en Lecho Fijo. Comparación de los ciclos 1, 5, 10 y 20.

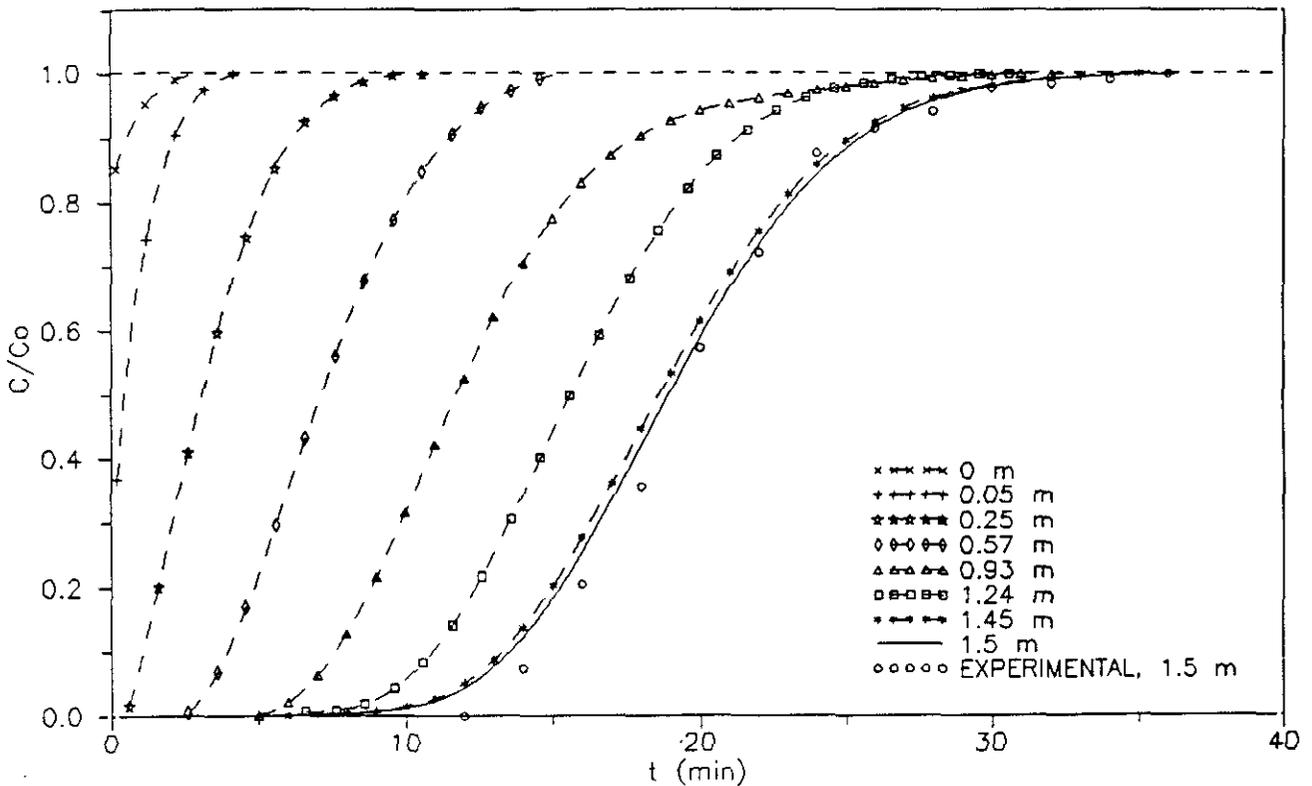


Figura 6.62 Predicción de las curvas de concentración-tiempo con el Modelo de Adsorción en Lecho Fijo a distintas alturas del lecho, medidas desde la parte superior. (Ciclo 1).

TABLA 6.23
RESULTADOS DE LA REPRODUCCION DE LAS CURVAS DE ROTURA
CON EL MODELO DE ADSORCION EN LECHO FIJO

CICLO 1			CICLO 2		
<u>Tiempo</u> (min)	<u>Experimental</u> C/Co (-)	<u>Calculada</u> C/Co (-)	<u>Tiempo</u> (min)	<u>Experimental</u> C/Co (-)	<u>Calculada</u> C/Co (-)
12	.0000	.0439	8	.0000	.0092
14	.0739	.1231	10	.0588	.0381
16	.2051	.2547	12	.0966	.1147
18	.3556	.4202	14	.1994	.2466
20	.5733	.5892	16	.3352	.4146
22	.7218	.7351	18	.4898	.5861
24	.8762	.8439	20	.6713	.7329
26	.9143	.9152	22	.8038	.8418
28	.9404	.9570	24	.8812	.9132
30	.9776	.9795	26	.9269	.9555
32	.9834	.9910	28	.9486	.9787
34	.9900	.9969	30	.9831	.9908
36	1.0000	1.0000	32	.9946	.9968
			34	1.0000	.9997
ERROR MEDIO = 10.06 %			ERROR MEDIO = 11.21 %		
CICLO 3			CICLO 4		
<u>Tiempo</u> (min)	<u>Experimental</u> C/Co (-)	<u>Calculada</u> C/Co (-)	<u>Tiempo</u> (min)	<u>Experimental</u> C/Co (-)	<u>Calculada</u> C/Co (-)
8	.0000	.0098	8	.0000	.0324
10	.0486	.0407	10	.1109	.1057
12	.1022	.1210	12	.2904	.2333
14	.2043	.2569	14	.4119	.3963
16	.3581	.4273	16	.5992	.5633
18	.5857	.5988	18	.7389	.7083
20	.7777	.7437	20	.8699	.8188
22	.8760	.8497	22	.8962	.8946
24	.9261	.9183	24	.9336	.9422
26	.9562	.9586	26	.9566	.9701
28	.9773	.9804	28	.9644	.9856
30	.9838	.9917	30	.9764	.9937
32	.9970	.9973	32	.9882	.9977
34	1.0000	.9999	34	1.0000	.9996
ERROR MEDIO = 7.07 %			ERROR MEDIO = 3.97 %		

TABLA 6.23 Cont.
RESULTADOS DE LA REPRODUCCION DE LAS CURVAS DE ROTURA

CICLO 5			CICLO 6		
<u>Tiempo</u> (min)	<u>Experimental</u> C/Co (-)	<u>Calculada</u> C/Co (-)	<u>Tiempo</u> (min)	<u>Experimental</u> C/Co (-)	<u>Calculada</u> C/Co (-)
8	.0000	.0366	6	.0000	.0099
10	.1317	.1209	8	.0752	.0544
12	.3054	.2656	10	.1942	.1660
14	.4637	.4441	12	.3294	.3379
16	.6421	.6183	14	.4729	.5298
18	.7815	.7606	16	.6464	.6996
20	.8529	.8616	18	.7824	.8256
22	.9335	.9257	20	.8751	.9070
24	.9501	.9627	22	.9298	.9541
26	.9609	.9827	24	.9553	.9791
28	.9706	.9928	26	.9860	.9915
30	.9938	.9976	28	.9929	.9972
32	1.0000	1.0000	30	1.0000	.9996
ERROR MEDIO = 3.33 %			ERROR MEDIO = 6.70 %		
CICLO 7			CICLO 8		
<u>Tiempo</u> (min)	<u>Experimental</u> C/Co (-)	<u>Calculada</u> C/Co (-)	<u>Tiempo</u> (min)	<u>Experimental</u> C/Co (-)	<u>Calculada</u> C/Co (-)
4	.0000	.0010	4	.0000	.0034
6	.0249	.0132	6	.0664	.0318
8	.0946	.0644	8	.1721	.1143
10	.1995	.1764	10	.3150	.2500
12	.3446	.3386	12	.4380	.4132
14	.4999	.5156	14	.6000	.5731
16	.6633	.6747	16	.7443	.7090
18	.7769	.7980	18	.8441	.8127
20	.8778	.8830	20	.8754	.8853
22	.9198	.9363	22	.9148	.9330
24	.9491	.9674	24	.9586	.9625
26	.9687	.9844	26	.9658	.9799
28	.9757	.9932	28	.9730	.9898
30	.9991	.9974	30	.9829	.9951
32	1.0000	.9994	32	.9990	.9979
			34	1.0000	.9993
ERROR MEDIO = 7.68 %			ERROR MEDIO = 8.87 %		

TABLA 6.23 Cont.
RESULTADOS DE LA REPRODUCCION DE LAS CURVAS DE ROTURA

CICLO 9			CICLO 10		
<u>Tiempo</u> (min)	<u>Experimental</u> C/Co (-)	<u>Calculada</u> C/Co (-)	<u>Tiempo</u> (min)	<u>Experimental</u> C/Co (-)	<u>Calculada</u> C/Co (-)
2	.0000	.0000	2	.0000	.0000
4	.0640	.0095	4	.0848	.0149
6	.1482	.0661	6	.1845	.0916
8	.2862	.1850	8	.3193	.2357
10	.3617	.3429	10	.4276	.4108
12	.4873	.5068	12	.5751	.5791
14	.6539	.6521	14	.7339	.7182
16	.7435	.7674	16	.8121	.8215
18	.8453	.8515	18	.8909	.8922
20	.8993	.9091	20	.9361	.9376
22	.9383	.9464	22	.9461	.9653
24	.9543	.9695	24	.9646	.9814
26	.9706	.9832	26	.9794	.9905
28	.9751	.9911	28	.9959	.9954
30	.9845	.9956	30	.9999	.9980
32	.9990	.9980	32	1.0000	.9993
34	1.0000	.9993			
ERROR MEDIO = 3.33 %			ERROR MEDIO = 11.50 %		
CICLO 11			CICLO 12		
<u>Tiempo</u> (min)	<u>Experimental</u> C/Co (-)	<u>Calculada</u> C/Co (-)	<u>Tiempo</u> (min)	<u>Experimental</u> C/Co (-)	<u>Calculada</u> C/Co (-)
2	.0000	.0001	0	.0000	.0000
4	.0860	.0170	2	.0721	.0009
6	.1822	.1037	4	.1592	.0394
8	.3282	.2630	6	.2763	.1659
10	.4888	.4507	8	.3586	.3410
12	.5595	.6237	10	.4551	.5175
14	.6595	.7601	12	.5816	.6679
16	.7895	.8561	14	.7241	.7828
18	.8636	.9181	16	.8049	.8639
20	.9227	.9555	18	.8584	.9179
22	.9293	.9770	20	.8979	.9520
24	.9418	.9886	22	.9188	.9729
26	.9655	.9947	24	.9335	.9851
28	.9963	.9978	26	.9482	.9921
30	1.0000	.9993	28	.9877	.9961
			30	.9929	.9982
			32	1.0000	.9993
ERROR MEDIO = 14.96 %			ERROR MEDIO = 18.33 %		

TABLA 6.23 Cont.
RESULTADOS DE LA REPRODUCCION DE LAS CURVAS DE ROTURA

CICLO 13			CICLO 14		
<u>Tiempo</u> (min)	<u>Experimental</u> C/Co (-)	<u>Calculada</u> C/Co (-)	<u>Tiempo</u> (min)	<u>Experimental</u> C/Co (-)	<u>Calculada</u> C/Co (-)
0	.0000	.0000	0	.0000	.0000
2	.1064	.0026	2	.0949	.0016
4	.2750	.0800	4	.1979	.0555
6	.3416	.2513	6	.3172	.1977
8	.4397	.4406	8	.3903	.3721
10	.5454	.6076	10	.4863	.5380
12	.6706	.7381	12	.6469	.6764
14	.7757	.8323	14	.6937	.7824
16	.8322	.8962	16	.7902	.8586
18	.8878	.9376	18	.8483	.9108
20	.8895	.9636	20	.8692	.9452
22	.9443	.9792	22	.9136	.9671
24	.9531	.9885	24	.9291	.9807
26	.9911	.9939	26	.9373	.9890
28	.9878	.9969	28	.9672	.9939
30	.9974	.9986	30	.9824	.9968
32	1.0000	.9995	32	.9900	.9985
			34	1.0000	.9994
ERROR MEDIO = 15.89 %			ERROR MEDIO = 16.91 %		
CICLO 15			CICLO 16		
<u>Tiempo</u> (min)	<u>Experimental</u> C/Co (-)	<u>Calculada</u> C/Co (-)	<u>Tiempo</u> (min)	<u>Experimental</u> C/Co (-)	<u>Calculada</u> C/Co (-)
0	.0000	.0000	0	.0000	.0000
2	.0981	.0024	2	.1233	.0062
4	.2788	.0740	4	.3196	.1264
6	.3309	.2344	6	.4134	.3200
8	.4579	.4143	8	.5331	.5032
10	.5119	.5766	10	.6735	.6531
12	.6358	.7075	12	.7679	.7664
14	.7618	.8052	14	.8433	.8473
16	.8226	.8743	16	.8751	.9027
18	.8622	.9210	18	.8874	.9394
20	.9034	.9516	20	.9074	.9630
22	.9413	.9710	22	.9137	.9779
24	.9521	.9830	24	.9265	.9870
26	.9588	.9903	26	.9379	.9926
28	.9662	.9946	28	.9542	.9959
30	.9793	.9972	30	.9783	.9979
32	.9828	.9986	32	.9850	.9990
34	1.0000	.9995	34	1.0000	.9997
ERROR MEDIO = 16.11 %			ERROR MEDIO = 13.51 %		

TABLA 6.23 Cont.
RESULTADOS DE LA REPRODUCCION DE LAS CURVAS DE ROTURA

CICLO 17			CICLO 18		
<u>Tiempo</u> (min)	<u>Experimental</u> C/Co (-)	<u>Calculada</u> C/Co (-)	<u>Tiempo</u> (min)	<u>Experimental</u> C/Co (-)	<u>Calculada</u> C/Co (-)
0	.0000	.0000	0	.1458	.1458
2	.1961	.0000	2	.3091	.2183
4	.3517	.0516	4	.4405	.4577
6	.5097	.1974	6	.6384	.6754
8	.6152	.4113	8	.7576	.8191
10	.6882	.5867	10	.8464	.9045
12	.7913	.7192	12	.8875	.9517
14	.8674	.8144	14	.9337	.9765
16	.8813	.8801	16	.9585	.9890
18	.9279	.9241	18	.9708	.9951
20	.9376	.9529	20	.9725	.9980
22	.9487	.9712	22	.9994	.9994
24	.9519	.9827	24	1.0000	1.000
26	.9601	.9898			
28	.9715	.9941			
30	.9850	.9968			
32	.9961	.9983			
34	1.0000	.9992			
ERROR MEDIO = 11.48 %			ERROR MEDIO = 6.18 %		
CICLO 19			CICLO 20		
<u>Tiempo</u> (min)	<u>Experimental</u> C/Co (-)	<u>Calculada</u> C/Co (-)	<u>Tiempo</u> (min)	<u>Experimental</u> C/Co (-)	<u>Calculada</u> C/Co (-)
0	.1689	.1689	0	.1705	.1705
2	.3113	.2395	2	.3302	.2561
4	.4772	.5030	4	.5207	.5303
6	.6842	.7226	6	.7179	.7431
8	.7912	.8573	8	.8230	.8696
10	.8386	.9309	10	.8671	.9375
12	.9161	.9682	12	.9596	.9714
14	.9713	.9860	14	.9711	.9875
16	.9884	.9942	16	.9790	.9949
18	.9898	.9978	18	.9828	.9981
20	.9950	.9994	20	.9990	.9995
22	1.0000	1.0001	22	1.0000	1.0001
ERROR MEDIO = 5.68 %			ERROR MEDIO = 4.34 %		

7. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en la presente investigación sobre la desactivación de Tamices Moleculares 5A en procesos de separación de hidrocarburos se deducen las siguientes conclusiones:

- 1.- El procedimiento experimental seleccionado (con una etapa de adsorción en fase líquida similar a la operación industrial, y otra de desorción térmica con He a 300°C durante 16h) permite analizar la desactivación que sufren los tamices mediante los parámetros de adsorción (pendiente de la curva, capacidad de adsorción y grado de desactivación) deducidos a partir de las curvas de rotura obtenidas en la etapa de adsorción de cada ciclo.
- 2.- Las técnicas analíticas aplicadas en esta investigación (difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X, análisis térmico-diferencial, microscopía electrónica de barrido, adsorción de n-C₁₀, termodesorción programada de NH₃, medida de superficie BET, y análisis del residuo carbonoso mediante ataque ácido) han permitido la caracterización completa de los tamices moleculares 5A, tanto virgen como desactivado en planta utilizados como referencia en este estudio.
- 3.- La desactivación del tamiz molecular 5A en el proceso Molex® se traduce en la pérdida progresiva de sus propiedades adsorbentes reduciéndose la capacidad de adsorción y la velocidad de difusión de las n-parafinas en los poros, asimismo, no se producen pérdidas de cristalinidad ni cambios estructurales en el sólido. Dicha desactivación es consecuencia de la deposición de residuos carbonosos no desorbibles sobre el tamiz molecular (coque) que está constituido principalmente por olefinas lineales y alquilaromáticos no muy complejos, con puntos de ebullición entre 175 y 280°C.

- 4.- Cuando se alimenta una mezcla de n-decano al 2% en peso en iso-octano, diez ciclos de adsorción/desorción con el procedimiento experimental seleccionado son suficientes para alcanzar grados de desactivación (33 %) y residuos carbonosos similares a los encontrados en el tamiz desactivado en planta. El procedimiento de desactivación seleccionado constituye un test de desactivación rápida en el que se alcanzan grados de desactivación del 70-80 % con 20 ciclos de adsorción/desorción.
- 5.- La capacidad de adsorción de n-C₁₀ del tamiz molecular 5A virgen es de 0.15 g/g adsorbente y la desactivación producida por la n-parafina (alimentada al 2% en peso con i-C₈) es consecuencia de la alternancia de dos mecanismos: Desactivación Superficial y Desactivación por Bloqueo de la estructura microporosa del adsorbente, siendo superior el efecto desactivante de éste último mecanismo. Ambos mecanismos se dan simultáneamente, aunque el número de ciclos de operación y por tanto el aumento del grado de desactivación, determina el predominio del segundo sobre el primero.
- 6.- En el intervalo de temperaturas estudiado (100-250°C) la capacidad de adsorción del tamiz 5A virgen disminuye al aumentar la temperatura. Asimismo el mecanismo de desactivación superficial se ve favorecido a elevadas temperaturas, mientras que a bajos valores de esta variable predomina la desactivación por bloqueo. Como consecuencia a 175°C se aprecian los menores grados de desactivación del tamiz molecular 5A.
- 7.- La capacidad de adsorción de n-decano del tamiz es independiente de la presión de trabajo (11-21 kg/cm²), apreciándose, sin embargo, diferencias significativas en su desactivación con el número de ciclos de adsorción/desorción: a bajos números de ciclos predominan las reacciones de condensación de las moléculas retenidas en el adsorbato con lo que el aumento de la presión favorece la formación de residuos no desorbibles aumentando el grado de desactivación del tamiz; contrariamente, a medida que aumenta el número de ciclos, la cantidad y complejidad de los residuos se incrementa, favoreciéndose las reacciones de aromatización de forma que un aumento en esta variable conduce a menores grados de desactivación.
- 8.- En el intervalo estudiado (2, 5 y 10 (%)_{peso} de n-C₁₀ en i-C_R) la mayor o menor concentración de n-parafinas en el alimento no influye sobre la desactivación del

tamiz molecular 5A, ya que la primera etapa de éste fenómeno es la adsorción de una parafina lineal, y la cantidad adsorbida en el interior de la zeolita es independiente de su concentración en la fase fluida.

- 9.- Las olefinas lineales compiten selectivamente con la adsorción de las n-parafinas, al acceder por su tamaño a la estructura microporosa del tamiz y presentar mayor polaridad. Su elevada reactividad provoca una velocidad de desactivación mayor que la de las n-parafinas, al ser más susceptibles de formar residuos carbonosos no desorbibles por la insaturación.
- 10.- Los compuestos cíclicos (alquilaromáticos y naftenos) debido a su tamaño molecular sólo se adsorben en muy pequeña cantidad sobre la superficie externa del tamiz. Esta retención provoca la deposición de una pequeña deposición de residuo carbonoso no desorbible, algo mayor en el caso del nafteno, y una disminución de la capacidad de adsorción de n-parafina del tamiz debido a un efecto pantalla.
- 11.- La desactivación observada al alimentar la mezcla tipo Molex es consecuencia del efecto aditivo de los hidrocarburos que la forman. La presencia de la olefina hace que la desactivación sea más rápida en los primeros ciclos, mientras que es el efecto causado por esta última y el nafteno los que provocan el aumento del grado de desactivación observado en los últimos ciclos.
- 12.- El modelo Lineal de adsorción permite determinar a partir del 1º y 2º momentos de las curvas de rotura experimentales, un coeficiente de difusión efectivo y una constante de equilibrio de adsorción características del proceso, que sustituidos en el modelo de Adsorción en Lecho Fijo permiten reproducir las curvas de rotura de n-C₁₀ sobre el tamiz molecular 5A con un error medio del 10%. Los valores de los tiempos medios de las curvas de rotura calculadas son muy próximos a los experimentales, pero no así los de las pendientes, cuyo error crece con el número de ciclos al no evaluarse la pérdida de superficie activa del tamiz. Por otra parte, el análisis de la distribución de errores de cada curva de rotura muestra que el error máximo se produce a bajas concentraciones de adsorbato, cerca del tiempo de rotura de las curvas, coincidiendo con el máximo error experimental.

8. RECOMENDACIONES

- 1.- Completar el estudio de la desactivación del tamiz molecular 5A realizado determinando la desactivación producida por el mismo queroseno empleado en la unidad Molex[®] industrial a fin de compararla con la producida por las mezclas utilizadas en este trabajo. Asimismo sería interesante modificar los modelos de adsorción de forma que tengan en cuenta la pérdida de superficie activa del tamiz con el número de ciclos.
- 2.- Estudiar la influencia de las variables propias del tamiz como son tamaño de partícula, temperatura de calcinación, grado de intercambio, proporción y tipo de aglomerante, y procedimiento de aglomeración, sobre la desactivación y la adsorción selectiva de las n-parafinas.

9. APENDICES

9.1. TECNICAS DE CARACTERIZACION DE LOS TAMICES MOLECULARES 5A

9.1.1. DIFRACCION DE RAYOS X

Para la determinación del grado de cristalinidad de los distintos tamices moleculares 5A se utilizó un difractor de polvo Siemens Kristalloflex D500, provisto de contador de centelleo y cristal analizador de FNa. La radiación utilizada fué de $\text{CuK}\alpha$ con filtro de Ni, en el que se fijaron los siguientes parámetros (Dwyer, 1984):

- Voltaje : 40 Kv; Intensidad : 19.1 mA
- Rendijas : I, II, III : 1° ; IV : 0.15°
- Escala de Intensidad : $2 \cdot 10^3$ imp/s
- Constante de tiempo : 1s
- Velocidad del goniómetro : $10^\circ/\text{min}$
- Velocidad del registro : 5 cm/min

9.1.2. ANALISIS ELEMENTAL (CHN)

La determinación del contenido en carbono, hidrógeno y nitrógeno de los tamices desactivados se realizó empleando un Leco CHN-600. Es un instrumento basado en microprocesador que sirve para medir el contenido en C-H-N de carbonos, coque, aceites y otros compuestos orgánicos. El sistema consiste en una unidad compacta cuyo esquema de instalación se recoge en la figura 9.1. Consta de dos zonas de calefacción: Primaria, en la que se emplea Oxígeno como comburente a 950°C (puede alcanzar los 1100°C como máximo); y la Secundaria, sobre CaO para eliminar los óxidos de azufre. Mediante dos células de infrarojo se mide el contenido en carbono (incluyendo carbonatos) y en hidrógeno (que incluirá el procedente de la humedad pre-adsorbida

por el sólido y el agua de hidratación de los silicatos). Una segunda corriente de 10 cm^3 , pasa a través de un N-catalizador, convirtiendo los óxidos de nitrógeno en N_2 . Posteriormente, el oxígeno se recupera con Cu, y se eliminan el CO_2 y el H_2O formados en la zona de combustión primaria, empleando NaOH y MgClO_4 . Finalmente, el contenido en nitrógeno se mide mediante un detector de conductividad térmica.

Seguidamente se resumen las especificaciones más importantes del aparato, así como los márgenes de confianza medidos con los tamices moleculares 5A virgen y desactivado en planta objeto de este trabajo:

- Rango:	<u>Carbono</u>	<u>Hidrógeno</u>	<u>Nitrógeno</u>
	$\pm 0.01 \%$ Mín.	$\pm 0.01 \%$ Mín.	$\pm 0.01 \%$ Mín.
	100.0 % Máx.	100.0 % Máx.	50.0 % Máx.

- Sensibilidad: 0.01 % para C, H y N

- Método de Detección: Absorción de Infrarrojo (C,H)
Conductividad Térmica (N)

- Tiempo de Análisis: 5 minutos, incluyendo carga

- Temperaturas:

<u>Cámara de Combustión</u>	<u>Elemento Resistivo</u>
Zona Primaria	950°C (1100°C Máx.)
Zona Secundaria	950°C (1100°C Máx.)
Calentador Catalizador	760°C $\pm 25^\circ\text{C}$

- Márgenes de Confianza:

<u>Elemento</u>	<u>Error medio (%)</u>	<u>Desviaciones Típicas</u>
C	2.68	± 0.13
H	5.79	± 0.12
N	- No detectado en ninguna de las muestras	

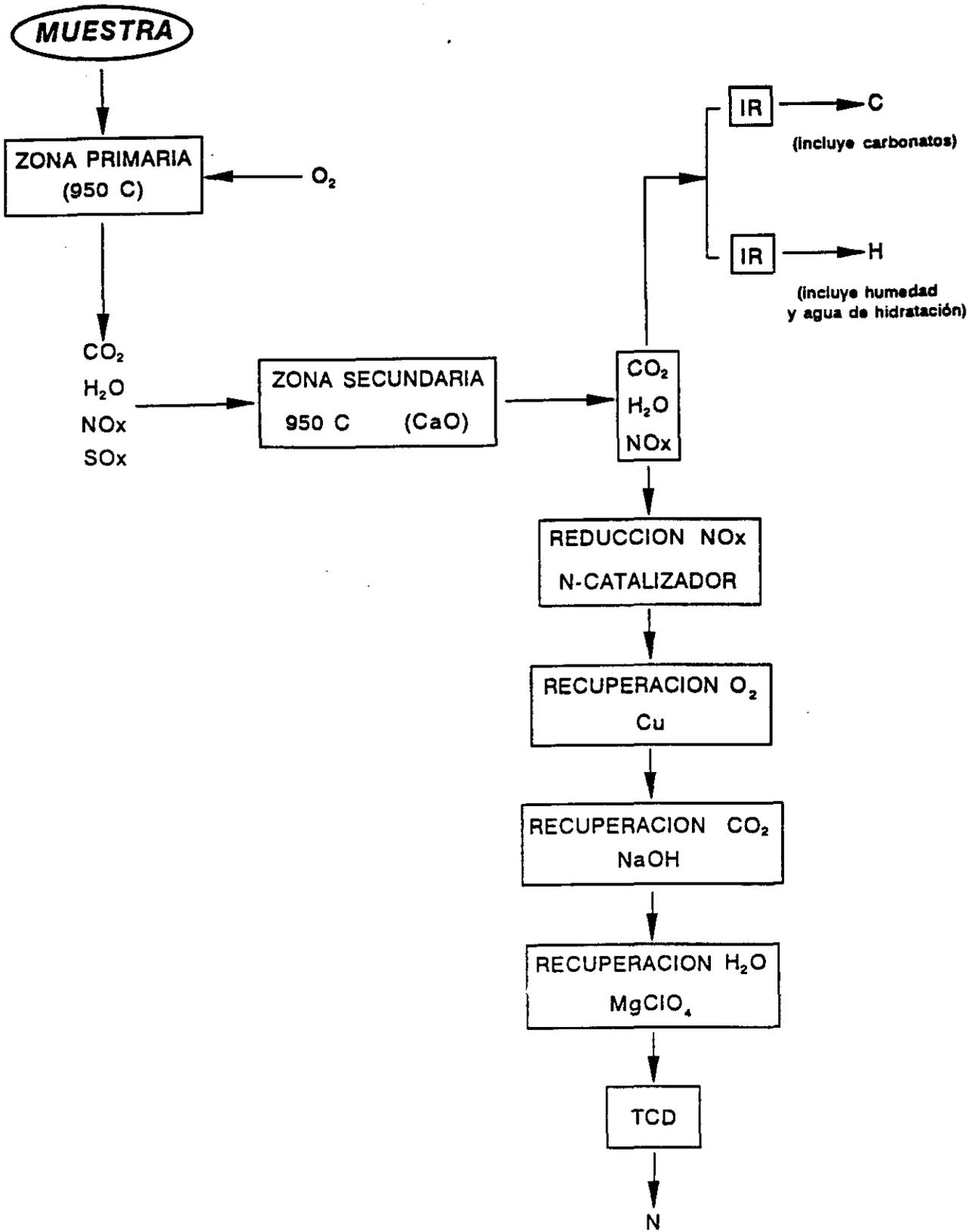


Figura 9.1 Diagrama de bloques del análisis químico elemental.

9.1.3. TERMOGRAVIMETRIAS

A fin de estudiar la desorción térmica del n-C₁₀ así como los fenómenos que tienen lugar en el tamiz molecular 5A desactivado al calentarlo en atmósfera controlada, se realizaron análisis termogravimétricos, utilizando un sistema Mettler TA3000 con programación de temperatura. Las condiciones en que se realizaron los análisis fueron las siguientes (Jasra, 1987):

Temperatura inicial : 25°C
Temperatura final : 475°C
Velocidad de calefacción : 5°C/min
Atmósfera : N₂ - Aire
Caudal : 60 ml/min (a 25°C)

9.1.4. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)

La morfología de las partículas aglomeradas así como los cristales de zeolitas se estudiaron mediante observación por microscopía electrónica de barrido (SEM). Se utilizó un microscopio modelo JEOL JSM-505, con resolución teórica de 20Å.

Las muestras fueron previamente metalizadas con polvo de oro en un metalizador BALZER SCD004 SPATTER COATE, durante 3 minutos, con una corriente de 20mA, y una presión de 0.08 bar. Las condiciones en las que se tomaron las fotografías fueron las siguientes:

Corriente de Emisión : Wolframio 100µA
Apertura : 150 µm
Potencial Acelerador : 10 - 25 KV
Incidencia normal a la muestra

9.1.5. TERMODESORCION PROGRAMADA DE NH₃

La desorción térmica programada permite determinar el número, tipo y fuerza de los centros activos presentes en la superficie de un catalizador por medida de la cantidad de gas desorbido a diferentes temperaturas (Karge, 1990; Hedge, 1980).

Una vez la muestra ha sido desgasificada se hace pasar a través de la misma una corriente

de amoníaco que interacciona con los centros ácidos. La desorción térmica programada se inicia elevando la temperatura linealmente con el tiempo, mientras una corriente de gas inerte (He) fluye a través de la muestra.

A una determinada temperatura se sobrepasa la energía de activación, de forma que el enlace entre el adsorbato y el adsorbente se rompe, desorbiéndose las especies adsorbidas. Las moléculas desorbidas se incorporan a la corriente de gas inerte y son conducidas al detector que mide la concentración de gas. El volumen de especies desorbidas combinado con el factor estequiométrico y la temperatura a la que se desorben permite obtener el número y la fuerza de los centros ácidos.

Para la realización del análisis del tamiz molecular 5A virgen se utilizó un TPD/TPR 2900 Analyzer de Micromeritis. El equipo consta de un sistema de control de temperaturas de las líneas de gases y un detector de conductividad térmica; un sistema de control de temperatura para el horno, que permite la realización de rampas de temperatura; medidores de flujo; panel de control de la presión y flujo de gas, y de las correspondientes entradas y salidas para gases y vapor. Las condiciones de operación se resumen a continuación:

Peso de la muestra : 200 - 500 mg

1- Desgasificación con He

Tambiente ----- > 250°C, a una velocidad de 15°C/min

Isotermo a 25°C durante 30 minutos

250°C ----- > 180°C, a una velocidad de 21.8°C/min

2- Saturación con NH₃ (L-38)

Isotermo a 180°C durante 30 minutos

3- Fisidesorción de NH₃

Isotermo a 180°C durante 1h 30min

4- Quimidesorción de NH₃

180°C ----- calefacción ----- > 550°C, a una velocidad de 15°C/min

Isotermo a 550°C durante 20 minutos

550°C ----- enfriamiento ----- > 10°C, a una velocidad de 20°C/min

9.1.6. POROSIMETRIA Y SUPERFICIE ESPECIFICA

La determinación de la superficie específica (BET) se llevó a cabo en un equipo de adsorción de N₂ (Micromeritics Gemini 2360), a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N₂.

9.1.7. ATAQUE ACIDO

Para estudiar la naturaleza y composición de los hidrocarburos que constituyen el residuo carbonoso depositado sobre los tamices desactivados se utilizó el método propuesto por Magnoux y col. (Magnoux, 1987; Guisnet, 1989). Este método consiste, básicamente, en disolver 3g de tamiz molecular en 15ml de ácido fluorhídrico al 40% a presión y temperatura ambiente, y extraer con 15ml de diclorometano (o cualquier otro disolvente orgánico, como tetracloruro de carbono, etc.) los residuos depositados tanto en la superficie interna como externa del tamiz. Una vez separadas ambas fases, mediante cromatografía de gases se determinan los distintos hidrocarburos que constituyen la denominada fracción soluble de los residuos depositados.

En la tabla 9.1 se presentan los patrones de cromatografía, con sus tiempos de retención y puntos de ebullición, utilizados para la identificación de los compuestos mayoritarios que constituyen el coque soluble de las muestras caracterizadas en este estudio (Apartado 6.2).

TABLA 9.1
PATRONES DE CROMATOGRAFIA PARA LOS ANALISIS DEL RESIDUO SOLUBLE

COMPUESTO	t. RETENCION (min)	T.EBULLICION(°C)
Diclorometano	1.270	40
Benceno	1.658	80
Ciclohexeno	1.865	83
Tolueno	2.340	111
p-Xileno	3.327	138
m-Xileno	3.470	139
Etilbenceno	3.512	136
o-Xileno	3.680	144
β -, γ -Noneno	3.935	151
n-Propilbenceno	4.167	159
iso-Propilbenceno	4.538	152
1,2,3-Trimetilbenceno (Hemimeliteno)	4.755	176
1,2,4-Trimetilbenceno (Seudocumeno)	5.072	169
β -, γ -Deceno	5.230	171
1,3,5-Trimetilbenceno (Mesityleno)	5.428	165
n-Butilbenceno	6.115	183

**TABLA 9.1 (Cont.)
PATRONES DE CROMATOGRAFIA PARA LOS ANALISIS DEL RESIDUO SOLUBLE**

COMPUESTO	t. RETENCION (min)	T.EBULLICION(°C)
β -, γ -Undeceno	6.445	196
1,2,4,5-Tetrametilbenceno (Dureno)	6.547	195
iso-Dureno	6.802	197
Pentametilbenceno	7.110	205
Naftaleno	7.408	218
β -, γ -Dodeceno	7.557	213
n-Hexilbenceno	8.280	229
Bifenilo	9.435	255
β -, γ -Tetradeceno	9.683	252
Difenilmetano	10.163	263
β -, γ -Pentadeceno	10.410	266
n-Octilbenceno	10.407	270
β -, γ -Hexadeceno	11.325	280
n-Decilbenceno	12.442	307
β -, γ -Octadeceno	13.570	308

9.2. CALIBRADOS Y CONDICIONES DE ANALISIS

La instalación experimental, descrita en el apartado 3, está provista de tres rotámetros para la medida de caudales en las líneas de alimentación y descarga. Para su calibrado, así como el de los cabezales de la bomba de alimentación, se midieron caudales de descarga de la instalación para diferentes aperturas de los cabezales, correlacionándolos también con las alturas alcanzadas por los flotadores en los diferentes rotámetros.

En la tabla 9.2 se presentan los resultados de todos los calibrados ajustados por ordenador, con errores de ajuste inferiores al 5%.

TABLA 9.2
CALIBRADOS DE CABEZALES Y ROTAMETROS CON i-C₈ A 21 Kg/cm²

CABEZAL	ELEMENTO	ECUACION DEL CALIBRADO
M1	BOMBA	$R_p = 0.921 + 12.673*Q$
	RT-4	$Q = 0.016 + 0.004*H + 0.21*H^2 - 0.002*H^3$
	RT-6	$Q = 0.024 + 0.021*H + 0.010*H^2 + 0.013*H^3$
M2	BOMBA	$R_p = 2.553 + 12.703*Q$
	RT-5	$Q = 0.039 - 0.090*H + 0.263*H^2 - 0.005*H^3$
	RT-6	$Q = 0.027 + 0.156*H + 0.136*H^2 + 0.009*H^3$

R_p : apertura del cabezal en %
 H : altura alcanzada por el flotador del rotámetro
 Q : caudal volumétrico en cm³/min

El análisis de las muestras de los diferentes adsorbatos ensayados se realizó por cromatografía de gases mediante un cromatógrafo Perkin-Elmer 8310, en las siguientes condiciones:

Columna : metil-silicona. Capilar L=7m

Inyector : Split. Razón = 1/100

Detector : Ionización. Presión de alimentación (KPa):

Aire : 240

H₂ : 120

He : 60

Condiciones :

Programación de Temperatura :

Isotermo : 60°C durante 2 min.

Rampa de Temperatura : 15°C/min hasta 180°C

Temperatura del Inyector : 180°C

Temperatura del detector : 180°C

Caudal de Portador (He L-40) : 120 cm³/min con split abierto

Muestras : 0.1 μl

En estas condiciones se consiguen separar los componentes de una mezcla en tiempos de análisis suficientemente cortos para el estudio del proceso en discontinuo, excepto el ciclohexeno y el iso-octano que aparecen en el mismo tiempo de análisis. Para salvar este inconveniente, las mezclas que contenían ciclohexeno se analizaron con la siguiente programación de temperaturas:

Isotermo : 30°C durante 4 minutos.

Rampa de Temperatura : 25°C/min hasta 180°C.

Se realizaron los correspondientes calibrados para determinar la composición cuantitativa de las mezclas analizadas, relacionando el porcentaje en área de las señales con el porcentaje en peso de los distintos componentes. Las ecuaciones de calibrado para los distintos compuestos se recogen en la figura 9.2. El porcentaje en peso de iso-octano se calcula por diferencia.

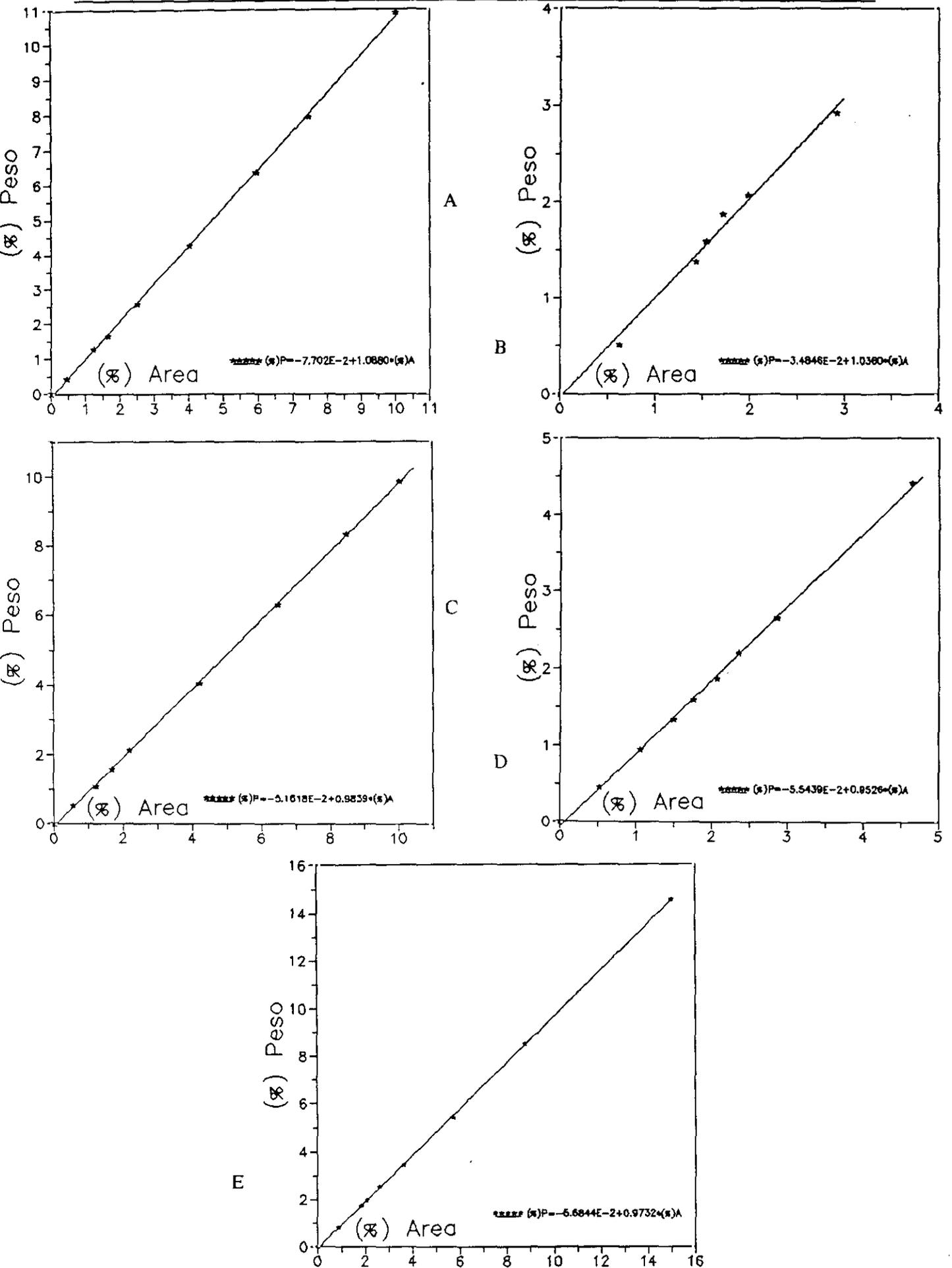


Figura 9.2 Calibrados cromatográficos: A) n-C₁₀. B) α -C₁₂. C) C₈H₁₀. D) C₆H₁₀. E) n-C₅.

9.3. CALCULO DE UN EXPERIMENTO COMPLETO

Según se define en el capítulo quinto, la masa total de n-decano adsorbida se calcula mediante la ecuación

$$m_{ads} = \rho_m Q_v \left[X_0(t_F - t_{RE}) - \int_{t_R}^{t_F} X_j(t) dt \right]$$

donde:

- m_{ads} : masa total de n-C₁₀ adsorbido (g)
- ρ_m : densidad de la mezcla alimentada (g/cm³)
- Q_v : caudal de la mezcla alimentada (cm³/min).
- X_0 : fracción másica de n-C₁₀ en el alimento.
- $X_j(t)$: fracción másica de n-C₁₀ a la salida del lecho.
- t_F : tiempo final de saturación (min).
- t_{RE} : tiempo de residencia (f(Q), min).
- t_R : tiempo de rotura (min).

En el segundo miembro, el primer término evalúa la masa total de adsorbato bombeado hasta la saturación del lecho, y el segundo la masa de n-decano no adsorbida y, por tanto, presente en el efluente.

La capacidad de adsorción es el cociente entre la masa calculada por la ecuación anterior y la masa total de tamiz utilizada.

La pendiente de la curva de rotura se calcula según la ecuación:

$$Pte = \frac{\text{concentración 90\% de } C_0 - \text{concentración 10\% de } C_0}{\text{tiempo del 90\% de } C_0 - \text{tiempo del 10\% de } C_0}$$

Y el grado de desactivación del tamiz después de un determinado ciclo:

$$G_D = \frac{(q_{10})_1 - (q_{10})_i}{(q_{10})_1}$$

donde:

- $(q_{10})_1$: capacidad de adsorción en el primer ciclo.
- $(q_{10})_i$: capacidad de adsorción en cualquier ciclo i.

Si se toma como ejemplo la curva de rotura correspondiente al segundo ciclo del experimento E-9 (tabla 5.15), se tienen los siguientes parámetros característicos:

$$\begin{aligned} t_R &= 16 \text{ min} & C_0 &= 2.0566 \text{ \% peso} \\ t_F &= 42 \text{ min} & \rho_m &= 0.6909 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

Se calcula, por el algoritmo de Simpson, la integral numérica de la curva desde el tiempo de rotura hasta el tiempo final. Teniendo además en cuenta que el tiempo de residencia es de 8 min y la masa de zeolita 11.15 g, se calculan:

$$\text{Integral} = 32.45$$

$$m_{\text{ads}} = 1.55 \text{ g n-C}_{10}$$

$$q_{10} = \frac{1.55}{11.15} = 0.139 \frac{\text{g n-C}_{10}}{\text{g zeo}}$$

$$\text{Pte.} = \frac{1.851 - 0.206}{33 - 20} = 0.127 \frac{\text{\% n-C}_{10}}{\text{min}}$$

Y siendo la capacidad de adsorción para el primer ciclo del experimento E-9 : 0.15 g n-C₁₀/g zeo.:

$$G_D = \frac{0.150 - 0.139}{0.150} \cdot 100 = 7.33\%$$

9.4.EVALUACION DE LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE LA MEZCLA n-C₁₀/i-C₈

En este apartado se hace referencia a los métodos utilizados para la evaluación de las propiedades de transporte de la mezcla líquida empleada: densidad, viscosidad, difusividad, coeficiente de dispersión axial y coeficiente global de transferencia de materia externa.

La mezcla líquida está constituida por n-decano, componente adsorbible, e iso-octano, utilizado como portador con una concentración media del 2% en peso del primero.

9.4.1. DENSIDAD

La mayor parte de los métodos de estimación de densidades de líquidos se basan en la ley de los estados correspondientes; según esta ley, las propiedades que dependen de las fuerzas intermoleculares son función de las propiedades críticas: temperatura (T_c), presión (P_c) y, a veces, factor de compresibilidad (Z_c).

Existen aproximadamente veinte métodos para estimar la densidad de un líquido, y en general, se puede afirmar que depende de las siguientes variables:

Temperatura: la densidad disminuye al aumentar ésta, salvo en algunos casos anómalos como el del agua entre 0 y 4°C.

Polaridad de la molécula e interacciones moleculares: en la mayoría de los métodos la precisión aumenta al hacerlo la polaridad de la molécula considerada.

Factor de compresibilidad crítico y factor acéntrico: se supone que en algunos casos sus valores pueden justificar las desviaciones respecto del comportamiento teórico.

Presión: las densidades de los líquidos aumentan con la presión, pero sólo ligeramente.

Para elegir un método de estimación se tiene en cuenta la facilidad de su aplicación, los datos que requiere y la precisión que ofrece. Con estos criterios se seleccionó el Método de Bhirud (Bhirud, 1978). Se basa en la ecuación:

$$\rho_L = \frac{P_M P_c}{R T e^{a+\omega b}} \quad [9.1]$$

donde:

P_M : Peso molecular (g/mol)

P_c : Presión crítica (atm)

R : Constante de los gases (82.04 cm³ atm/molK)

T : Temperatura (K)

a : Constante del método, función de la temperatura reducida, T_r :

$$a = 1.39644 - 24.076 T_r + 102.615 T_r^2 - 255.719 T_r^3 + \\ + 355.805 T_r^4 - 256.671 T_r^5 + 75.1088 T_r^6$$

b : Constante del método, función de la temperatura reducida, T_r :

$$b = 13.4412 - 135.7437 T_r + 533.380 T_r^2 - 1091.453 T_r^3 + \\ + 1231.43 T_r^4 - 728.227 T_r^5 + 176.737 T_r^6$$

ω : Factor acéntrico de Pitzer (adim.). Es una medida de la esfericidad de la molécula y depende del peso molecular y de la polaridad.

En la tabla 9.3 se recogen los datos encontrados en la bibliografía para los hidrocarburos utilizados en este investigación (Reid, 1988).

TABLA 9.3
PROPIEDADES DE n-C₁₀ e i-C₈ a 175°C

PROPIEDAD	n-C ₁₀	i-C ₈
T_c (K)	617.6	543.9
P_c (atm)	20.80	25.30
ω (-)	0.490	0.303
P_M (g/mol)	142.3	114.2
T_r (-)	0.726	0.824

Con estos datos se calcularon las densidades de los dos compuestos a la temperatura de operación (175°C):

$$\rho_{n-C_{10}} (175^\circ C) = 0.6129 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{i-C_8} (175^\circ C) = 0.5558 \text{ g/cm}^3$$

La densidad de la mezcla se calcula aplicando la condición de aditividad, es decir, para una mezcla al 2% en peso de n-decano:

$$\rho_m = (\rho_{n-C_{10}} \cdot 0.02) + (\rho_{i-C_8} \cdot 0.98) = 0.5569 \text{ g/cm}^3$$

9.4.2. VISCOSIDAD

Las viscosidades de los líquidos son numéricamente mayores que las de los gases, y disminuyen bruscamente al aumentar la temperatura. En general, los métodos para la estimación de viscosidades de líquidos son de dos tipos: los basados en analogías con gases y los basados en analogías con sólidos.

Las variables que influyen son las siguientes:

Presión: por debajo de la temperatura de ebullición, la viscosidad no se ve afectada a presiones moderadas, pero si la presión es elevada se produce un importante aumento. Parece que, por lo general, cuanto más compleja es la estructura molecular más afecta esta variable.

Temperatura: un aumento de la misma hace disminuir la viscosidad de los líquidos; en un amplio intervalo de temperatura, desde algo por encima de la temperatura de ebullición hasta cerca de la de fusión, se cumple la ecuación de Andrade:

$$\eta_L = A e^{B/T} \quad [9.2]$$

Posteriormente se han propuesto otras correlaciones que, de forma general, se pueden escribir:

$$\eta_L f_1(V) = A e^{\frac{B f_2(V)}{T}} \quad [9.3]$$

donde las funciones f_1 y f_2 pueden adoptar distintas formas.

El método a utilizar en cada caso depende de la magnitud de la temperatura reducida. Cuando ésta es menor de 0.75-0.80, como es el caso del n-decano a la temperatura de operación ($T_r = 0.7256$), puede aplicarse satisfactoriamente el Método de Thomas (Thomas, 1946), basado en la ecuación:

$$\log \left(8.569 \frac{\eta_L}{\rho_L^{1/2}} \right) = \vartheta \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right) \quad [9.4]$$

donde:

- η_L : viscosidad del líquido (cP)
 ρ_L : densidad del líquido (g/cm³)
 ϑ : constante de viscosidad que se calcula por contribución de grupos estructurales:
 por cada C restar 0.462
 por cada H sumar 0.249
 Para n-C₁₀ : $\vartheta = 10 (-0.462) + 22 (0.249) = 0.858$
 T_r : Temperatura reducida, T/T_c .

El error en la aplicación de este método es variable, pero se puede considerar que para n-parafinas de alto peso molecular es menor del 15%. Para n-decano, el resultado es:

$$\log \left(8.569 \frac{\eta_{n-C_{10}}}{(0.6129)^{1/2}} \right) = 0.858 \left(\frac{1}{0.7256} - 1 \right) \Rightarrow \eta_{n-C_{10}} = 0.1929 \text{ cP}$$

Para estimar la viscosidad del i-octano no se puede utilizar el método anterior, ya que a 175°C su temperatura reducida ($T_r = 0.8239$) está fuera del intervalo de validez. En este caso, el mejor método de que se dispone es el de Letsou y Stiel (Letsou y Stiel, 1973), válido para temperatura reducida entre 0.76 y 0.98.

Se considera una relación del tipo:

$$\eta_L = f(T_r, \zeta, \omega) \quad [9.5]$$

donde:

$$\zeta = \frac{T_c^{1/6}}{P_M^{1/2} P_c^{2/3}} \quad [9.6]$$

siendo:

- T_c : Temperatura crítica (K)
 P_c : Presión crítica (atm)
 P_M : Peso molecular (g/mol)

Se introduce el factor acéntrico en una expresión del tipo:

$$\eta_L \zeta = (\eta_L \zeta)^{(0)} + \omega(\eta_L \zeta)^{(1)} \quad [9.7]$$

donde los parámetros $(\eta_L \zeta)^{(0)}$ y $(\eta_L \zeta)^{(1)}$ son sólo función de la temperatura reducida:

$$(\eta_L \zeta)^{(0)} = 0.015174 - 0.02135 T_r + 0.0075 T_r^2$$

$$(\eta_L \zeta)^{(1)} = 0.042552 - 0.07674 T_r + 0.0340 T_r^2$$

Sustituyendo las propiedades de i-octano, recogidas en la tabla 9.3, en la ecuación [9.6] y luego despejando de [9.7] se tiene:

$$\eta_{i-C8} = 0.1097 \text{ cP}$$

Viscosidad de una mezcla líquida.

Las ecuaciones para el cálculo de la viscosidad de una mezcla líquida son de dos tipos:

$$f(\eta_m)_L = \sum_i \sum_j x_i x_j f(\eta_{ij})_L \quad [9.8]$$

$$f(\eta_m)_L = \sum_i x_i f(\eta_i)_L \quad [9.9]$$

donde las relaciones $f(\eta)_L$ pueden ser de distintas formas (η_L , $\ln \eta_L$, etc) y x_i puede ser fracción molar, másica o en volumen.

Las ecuaciones del tipo [9.9] dan buenos resultados en muchos casos y son más fáciles de aplicar que las del tipo [9.8]; al no disponer de datos de viscosidad para la mezcla, en este trabajo se usará una ecuación del tipo [9.9] con:

$$f(\eta) = \ln \eta$$

x_i = fracción molar.

El error en el método es variable, pero se puede suponer menor del 15%. Siendo las fracciones molares de los dos componentes:

$$x(n-C_{10}) = 0.0161$$

$$x(i-C_8) = 0.9839$$

Se calcula la viscosidad de la mezcla, resultando:

$$\eta_m = 0.1108 \text{ cP}$$

9.4.3. DIFUSIVIDAD DE n-C₁₀ EN i-C₈

Las teorías del estado líquido para el cálculo de coeficientes de difusión están muy idealizadas, y no proporcionan relaciones satisfactorias para el cálculo de D_{AB} . Sin embargo, se han desarrollado a partir de ellas métodos de predicción útiles.

A partir de la ecuación de Stokes-Einstein, ecuación [9.10]:

$$D_{AB} = \frac{R T}{6 \pi \eta_B r_A} \quad [9.10]$$

desarrollada para un caso muy específico, muchos autores han propuesto correlaciones utilizando, como punto de partida, una función:

$$D_{AB} \frac{\eta_B}{T} = f(\text{tamaño de soluto})$$

Estimación de coeficientes de difusión binarios a dilución infinita.

Cuando un soluto, A, se difunde en una solución infinitamente diluida de A en su disolvente, B, cada molécula de A está rodeada esencialmente por B puro. A efectos prácticos, se puede asumir esta suposición para disoluciones al 5 y hasta el 10% en moles. La mezcla que se utiliza en este trabajo es una disolución de n-C₁₀ en i-C₈ al 1.6% en moles, por lo que se puede considerar válido el coeficiente a dilución infinita.

Se utilizó para su estimación el Método de Wilke-Chang (Reid, 1988), que constituye una modificación empírica de la ecuación [9.10]:

$$D_{AB}^{\circ} = 7.4 \cdot 10^{-8} \frac{(\varphi P_{MB})^{1/2} T}{\eta_B V_A^{0.6}} \quad [9.11]$$

donde:

D_{AB}° : Coeficiente de difusión de A en una disolución de A en B de baja concentración (cm²/s)

P_{MB} : Peso molecular de B (g/mol)

T : Temperatura (K)

η_B : Viscosidad de B (cP)

V_A : Volumen molar de A en el punto de ebullición (cm³/mol)

φ : Factor de asociación del disolvente; se recomienda 1 para disolventes no asociados.

Estimación del volumen molar a la temperatura de ebullición.

Para la estimación del volumen molar de un líquido en su temperatura de ebullición se recomienda el Método de Tyn y Calus, que habiéndose probado con 32 compuestos, presenta un error medio del 2%. Se basa en la relación:

$$V_A = 0.285 V_c^{1.048} \quad [9.12]$$

donde V_c representa el volumen crítico (cm³/mol).

Es ésta una expresión simple que solo presenta errores mayores del 3% para el caso de gases permanentes y algunos compuestos polares de N y S.

Para n-decano, con un volumen crítico de 603 cm³/mol, aplicando la ecuación [9.12], resulta:

$$V_A = 233.68 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Conocido el volumen molar, y con los datos de la tabla 9.2, se puede estimar el coeficiente de difusión a dilución infinita mediante la ecuación [9.11]:

$$D_{AB}^{\circ} = 1.2251 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s} < > 1.2251 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$$

9.4.4. COEFICIENTE DE DISPERSION AXIAL

De acuerdo con el trabajo de Wakao y Funazkri (1978), en lechos empaquetados, donde la transferencia de materia tiene lugar en la superficie de la partícula se puede calcular el coeficiente de dispersión axial efectivo como:

$$\frac{\varepsilon_L D_L}{D_{AB}} = 20 + 0.5 Sc Re \quad [9.13]$$

donde:

- ε_L : porosidad del lecho, ($0.42 \text{ m}^3/\text{m}^3$)
- D_L : coeficiente de dispersión axial, (m^2/s)
- D_{AB} : coeficiente de difusión de A en B, (m^2/s)
- Re : Número de Reynolds: $v D \rho / \eta$, (-)
- Sc : Número de Schmidt: $\eta / \rho D_{AB}$, (-).

Se conocen todos los datos para sustituir en la ecuación [9.13] y despejar D_L , de lo que resulta:

$$D_L = 7.423 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

9.4.5. COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MATERIA EXTERNO

Siguiendo el mismo trabajo de Wakao y Funazkri, para lechos fijos puede emplearse una expresión empírica del tipo:

$$Sh = 2 + \alpha Sc^{1/3} Re^\beta \quad [9.14]$$

donde Sh representa el número de Sherwood: ($D k_f / D_{AB}$), siendo k_f el coeficiente a calcular.

Los valores de los parámetros α y β se determinaron experimentalmente para un sistema en fase líquida, con un número de Reynolds superior a tres:

$$\alpha = 1.1 \qquad \beta = 0.6$$

Mediante la ecuación [9.14] se puede conocer en número de Sherwood y , a partir de éste,

el coeficiente k_f , que resulta ser:

$$k_f = 2.23 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$$

9.5. RESOLUCION NUMERICA DEL MODELO DE ADSORCION EN LECHO FIJO

9.5.1. COLOCACION ORTOGONAL

El método de colocación ortogonal se desarrolló hace más de dos décadas para la resolución de ecuaciones diferenciales parciales (Villadsen, 1969; Finlayson, 1972; Birnbaum, 1978). Es especialmente útil para problemas con valores límite, habiendo sido aplicado satisfactoriamente para la resolución de modelos de adsorción (Liapis, 1978; Raghavan, 1983) ya que requiere menos tiempo de computación que el de incrementos finitos para lograr la misma precisión.

Se basa en buscar una solución que satisfaga la ecuación a resolver en N puntos predeterminados dentro del intervalo de variación de la variable independiente. A estos puntos se les llama puntos de colocación. El método presenta tres características importantes:

- Se toman como funciones de prueba polinomios ortogonales,
- Se toman como puntos de colocación las raíces de uno de esos polinomios,
- Se adopta como variable dependiente valores de la solución en los puntos de colocación.

Los pasos a seguir en la resolución del problema son los siguientes:

1) Se escribe la solución como:

$$y(x) = \sum_{i=1}^N a_i y_i(x) \quad [9.15]$$

donde las funciones $y_i(x)$ son conocidas.

2) Se evalúa [9.15] en una serie de N puntos:

$$y(x_j) = \sum_{i=1}^N a_i y_i(x_j) \quad [9.16]$$

siendo de nuevo $y_i(x_j)$ conocidas. Reordenando [9.16] se tiene:

$$a_i = \sum_{j=1}^N [y_i(x_j)]^{-1} [y(x_j)] \quad [9.17]$$

lo que significa que, si se conoce el valor de la solución en N puntos, se puede conocer la serie de valores a_i o $y(x_i)$ en los puntos de colocación.

3) Para resolver ecuaciones que contengan derivadas de las funciones:

$$y'(x_j) = \sum_{i=1}^N a_i y_i'(x_j) \quad [9.18]$$

$$y''(x_j) = \sum_{i=1}^N a_i y_i''(x_j) \quad [9.19]$$

dado que los coeficientes a_i pueden ser expresados en términos de $y(x_i)$, también pueden serlo las derivadas; basta con sustituir [9.17] en [9.18] y [9.19]. Así, las derivadas en un punto se expresan como funciones de la solución en todos los puntos, lo que diferencia a este método del de incrementos finitos, en el que solo se expresan en función de la solución en los nudos inmediatamente adyacentes.

$$y'(x_j) = \sum_{i,k=1}^N [y_i(x_k)]^{-1} [y(x_k)] y_i'(x_j) \quad [9.20]$$

$$y''(x_j) = \sum_{i,k=1}^N [y_i(x_k)]^{-1} [y(x_k)] y_i''(x_j) \quad [9.21]$$

4) Se escribe el resultado en forma matricial:

$$y'(x_j) = \sum_{i=1}^N A_{j,k} y(x_k) \quad [9.22]$$

$$y''(x_j) = \sum_{i=1}^N B_{i,j} y(x_k) \quad [9.23]$$

5) Determinación de las funciones de prueba: Se definen los polinomios ortogonales como:

$$P_m(x) = \sum_{j=0}^m C_j x^j \quad [9.24]$$

y se dice que ese polinomio es de grado m y orden $(m+1)$.

Los coeficientes se determinan imponiendo la condición de ortogonalidad: P_m ortogonal a todo P_k si $k < m$. La condición de ortogonalidad puede incluir una función de peso, $W(x) \geq 0$:

$$\int_a^b W(x) P_k(x) P_m(x) dx = 0, \quad k=0,1,\dots,(m-1) \quad [9.25]$$

El polinomio $P_m(x)$ tiene m raíces en el intervalo $[a,b]$ que se utilizan como puntos de colocación.

6) Se expande la función a calcular en función de los polinomios ortogonales calculados, por ejemplo se puede escribir:

$$y = x + x(1-x) \sum_{i=1}^N a_i P_{i-1}(x) \quad [9.26]$$

7) Se calculan las derivadas que sean necesarias y se sustituyen las expresiones resultantes en el sistema de ecuaciones que se desea resolver.

De esta forma se consigue expresar el problema como un sistema de ecuaciones algebraicas. El procedimiento es inmediato una vez que se han elegido las funciones $W(x)$.

En los casos en que se sabe que la solución será una función simétrica de x , se puede utilizar esta información para la elección de las funciones de prueba, construyendo polinomios ortogonales en función de x^2 .

9.5.2. SOLUCION DEL MODELO DE ADSORCION EN LECHO FIJO

Para la transformación del sistema de ecuaciones diferenciales parciales que constituye el Modelo de Adsorción en Lecho Fijo, descrito en el apartado 2.4.3 (ec. [2.14] a [2.20]), en un sistema de ecuaciones algebraicas, es preciso deducir ecuaciones de dos tipos: la correspondiente a la concentración de adsorbato en las partículas y la correspondiente a la concentración en la fase fluida.

Se hace la deducción por separado, utilizando un número de puntos de colocación N para el primer tipo y M para el segundo.

A. Concentración de adsorbato en las partículas.

Siguiendo el esquema del apartado anterior, la función "y" es ahora la concentración adimensional en el interior de las partículas, Q , y la variable independiente en función de la cual se deriva es la distancia radial adimensional, η .

En este caso existe condición de simetría, por lo que se toman como funciones de prueba polinomios ortogonales en función de η^2 , definidos como:

$$\int_0^1 P_n(\eta^2) P_m(\eta^2) (1-\eta^2) \eta^2 d\eta = 0 \quad [9.27]$$

Siguiendo la ecuación [9.26] se puede escribir:

$$Q(\eta, \tau) = Q(1, \tau) + (1-\eta^2) \sum_{i=1}^N a_i(\tau) P_{i-1}(\eta^2) \quad [9.28]$$

La ecuación [9.28], aplicada a un instante τ , puede transformarse en:

$$Q(\eta) = \sum_{i=1}^{N+1} b_i P_{i-1}(\eta^2) = \sum_{i=1}^{N+1} d_i \eta^{2i-2} \quad [9.29]$$

Derivando [9.29] se obtiene:

$$\frac{dQ(\eta)}{d\eta} = \sum_{i=1}^{N+1} d_i (2i-2) \eta^{2i-3} \quad [9.30]$$

$$\nabla^2 Q(\eta) = \sum_{i=1}^{N+1} d_i (2i-2) (2i-1) \eta^{2i-4} \quad [9.31]$$

En forma matricial, las tres expresiones anteriores se transforman en:

$$Q = E d \quad \frac{dQ}{d\eta} = C d \quad \nabla^2 Q = D d \quad [9.32]$$

donde E, C y D son matrices $(N+1) \times (N+1)$ definidas de la siguiente forma:

$$E_{j,i} = \eta_j^{2i-2} \quad [9.33]$$

$$C_{j,i} = (2i-2) \eta_j^{2i-3} \quad [9.34]$$

$$D_{j,i} = (2i-2) (2i-1) \eta_j^{2i-4} \quad [9.35]$$

que se pueden evaluar una vez conocidos los puntos de colocación η_j .

Análogamente a como se hizo en las ecuaciones [9.20] y [9.21], de [9.32] se puede escribir:

$$\frac{dQ}{d\eta} = E^{-1} C Q \quad [9.36]$$

$$\nabla^2 Q = E^{-1} D Q \quad [9.37]$$

o, de forma más sencilla:

$$\frac{dQ_k}{d\eta} = \sum_{i=1}^{N+1} A_{k,i} Q_i \quad [9.38]$$

$$\nabla^2 Q_k = \sum_{i=1}^{N+1} B_{k,i} Q_i \quad [9.39]$$

donde cada valor de k indica un punto de colocación; quedan así definidas dos nuevas matrices, A y B , también de $(N+1) \times (N+1)$.

Basta con sustituir las expresiones [9.38] y [9.39] en las [2.14] a [2.17] y resulta:

$$\frac{\partial Q_k(j)}{\partial \tau} = \sum_{i=1}^{N+1} B_{k,i} Q_i(j) \quad [9.40]$$

$$Q(\eta, \tau=0) = 0 \quad [9.41]$$

$$\sum_{i=1}^{N+1} A_{0,i} Q_i(j) = 0 \quad [9.42]$$

$$\frac{1}{K} \sum_{i=1}^{N+1} A_{N+1,i} Q_i(j) = \xi \left[U(j) - \frac{Q_{N+1}(j)}{K} \right] \quad [9.43]$$

Despejando $Q_{N+1}(j)$ de [9.43], sustituyendo en [9.38] y reordenando:

$$\frac{1}{K} \frac{\partial Q_k(j)}{\partial \tau} = \frac{\xi B_{k,N+1}}{\xi + A_{N+1,N+1}} U(j) + \sum_{i=1}^N \left(B_{k,i} - \frac{B_{k,N+1} A_{N+1,i}}{A_{N+1,N+1} + \xi} \right) \frac{Q_i(j)}{K} \quad [9.44]$$

con: $j = 2, 3, \dots, M+1$

$k = 1, 2, \dots, N$.

Se tendrán $(M \cdot N)$ ecuaciones de este tipo en el sistema algebraico a resolver.

B. Concentración de adsorbible en la fase fluida.

El proceso es análogo al anterior, salvo que en este caso la solución no es una función simétrica respecto de la variable independiente, x , distancia adimensional en la dirección axial. La función a calcular ahora es U , concentración adimensional de n -decano en la fase fluida.

Por no existir la condición de simetría, se definen los polinomios ortogonales como:

$$\int_0^1 P_n(x) P_m(x) dx = 0 \quad [9.45]$$

y, análogamente a [9.28]:

$$U(x, \tau) = (1-x) U(0, \tau) + xU(1, \tau) + x(1-x) \sum_{i=1}^M a_i(\tau) P_{i-1}(x) \quad [9.46]$$

$$U(x_j) = \sum_{i=1}^{M+2} d_i^* x_j^{i-1} \quad [9.47]$$

y las derivadas:

$$\frac{dU(x_j)}{dx} = \sum_{i=1}^{M+2} d_i^* (i-1) x_j^{i-2} \quad [9.48]$$

$$\frac{d^2U(x_j)}{dx^2} = \sum_{i=1}^{M+2} d_i^* (i-1) (i-2) x_j^{i-3} \quad [9.49]$$

En forma matricial:

$$U = E^* d^* \quad \frac{dU}{dx} = C^* d^* \quad \frac{d^2U}{dx^2} = D^* d^* \quad [9.50]$$

definiéndose las matrices:

$$E_{j,i}^* = x_j^{i-1} \quad [9.51]$$

$$C_{j,i}^* = (i-1) x_j^{i-2} \quad [9.52]$$

$$D_{j,i}^* = (i-1) (i-2) x_j^{i-3} \quad [9.53]$$

Sustituyendo en las ecuaciones [2.18] a [2.20] y reordenando se llega a:

$$\begin{aligned}
\frac{dU(j)}{d\tau} = & \sum_{i=2}^{M+1} \left[\frac{1}{Pe} \theta \psi B_{j,i}^* - \theta \psi A_{j,i}^* + \left(\frac{1}{Pe} \theta \psi B_{j,1} - \theta \psi A_{j,1}^* \right) \cdot \right] \\
& \left[\cdot (-R_4 A_{1,i}^* + R_3 A_{M+2,i}^*) + \left(\frac{1}{Pe} \theta \psi B_{j,M+2}^* - \theta \psi A_{j,M+2}^* \right) (A_{1,i}^* R_1 - R_2 A_{M+2,i}^*) \right] U(i) - \\
& - Pe U_{x=0} \left[R_4 \left(\frac{1}{Pe} \theta \psi B_{j,1}^* - \theta \psi A_{j,1}^* \right) - R_1 \left(\frac{1}{Pe} \theta \psi B_{j,M+2}^* - \theta \psi A_{j,M+2}^* \right) \right] - \\
& - \frac{3\psi\xi \sum_{i=1}^N A_{N+1,i} Q_i(j)/K}{A_{N+1,N+1} + \xi} + 3\psi\xi \left[\frac{\xi}{A_{N+1,N+1} + \xi} - 1 \right] U(j) \quad [9.54]
\end{aligned}$$

donde se definen:

$$\phi = A_{M+2,M+2}^* (A_{1,1}^* - Pe) - (A_{1,M+2}^* A_{M+2,1}^*) \quad [9.55]$$

$$R_1 = \frac{A_{M+2,1}^*}{\phi} \quad R_2 = \frac{A_{1,1}^* - Pe}{\phi} \quad R_3 = \frac{A_{1,M+2}^*}{\phi} \quad [9.56]$$

Se tendrán M ecuaciones del tipo de [9.54]. La concentración a la entrada y a la salida del lecho se calcula:

$$U_1 = -R_4 Pe U_{x=0} - \sum_{i=2}^{M+1} [R_4 A_{1,i}^* - R_3 A_{M+2,i}^*] U_i \quad [9.57]$$

$$U_{M+2} = Pe U_{x=0} R_1 + \sum_{i=2}^{M+1} [A_{1,i}^* R_1 - R_2 A_{M+2,i}^*] U_i \quad [9.58]$$

i) Polinomios de colocación

En este trabajo de investigación se utilizaron números de colocación entre 2 y 8, tanto para el cálculo de concentración en las partículas como en la fase fluida. Esto implica conocer los coeficientes y raíces de los polinomios ortogonales correspondientes entre P_1 y P_8 .

Polinomios para la partícula.

Son los que se definen por la ecuación [9.27]; sus coeficientes se calculan imponiendo la condición de ortogonalidad de cada P_n con todo P_m siendo $m = 0, 1 \dots n-1$. De esto resulta un sistema con n ecuaciones y n incógnitas, los coeficientes de P_n , siendo necesario conocer previamente los de todos los P_m .

Los coeficientes de los polinomios calculados de esta forma son los que se recogen en la tabla 9.4.

Al tratarse de polinomios $P_n(\eta^2)$, cada uno tiene $2n$ raíces en el intervalo $[0,1]$, que son iguales dos a dos pero de signo contrario; evidentemente se toman los valores positivos para utilizarlos como puntos de colocación internos en la dirección radial de una partícula de zeolita. Estas raíces son las que se presentan en la tabla 9.5.

TABLA 9.4
COEFICIENTES DE LOS POLINOMIOS ORTOGONALES PARA EL CALCULO
DE LA CONCENTRACION EN LA PARTICULA

n	a_{n1}	a_{n2}	a_{n3}	a_{n4}	a_{n5}	a_{n6}	a_{n7}	a_{n8}
1	-2.33							
2	-6.00	6.600						
3	-11.0	28.60	-20.430					
4	-17.3	78.00	-126.28	66.6507				
5	-25.0	140.0	-461.43	538.300	-225.121			
6	-34.0	323.0	-1292.0	2476.30	-2251.12	779.265		
7	-44.3	558.6	-3059.0	8497.22	-12514.0	9305.34	-2747.29	
8	-56.0	901.6	-6440.0	24150.0	-50934.5	60729.6	-38172.9	9823.91

TABLA 9.5
PUNTOS DE COLOCACION EN LA PARTICULA

N	η_1	η_2	η_3	η_4	η_5	η_6	η_7	η_8
1	0.65465							
2	0.46885	0.83022						
3	0.36312	0.67718	0.89976					
4	0.29576	0.56522	0.78452	0.93397				
5	0.24929	0.48291	0.68620	0.84632	0.95333			
6	0.21535	0.42064	0.60624	0.76359	0.88498	0.96530		
7	0.18951	0.37217	0.54145	0.69040	0.81799	0.90763	0.97465	
8	0.16919	0.33350	0.48824	0.62881	0.75186	0.85180	0.92952	0.97838

Polinomios para la fase fluida.

Los polinomios definidos por la ecuación [9.45] son un tipo de polinomios de Jacobi; pueden calcularse mediante el mismo procedimiento del caso anterior, pero también puede hacerse más fácilmente utilizando la ley de recurrencia dada por la ecuación de Rodrigues (Holland, 1983):

$$P_n(x) = \frac{(-1)^n}{n!} \cdot \frac{d^n[(1-x)^n x^n]}{dx^n} \quad [9.59]$$

Los coeficientes de estos polinomios son los que se resumen en la tabla 9.6, y sus raíces se encuentran en la tabla 9.7.

TABLA 9.6
COEFICIENTES DE LOS POLINOMIOS ORTOGONALES PARA EL CALCULO
DE LA CONCENTRACION EN LA FASE FLUIDA

n	a _{n1}	a _{n2}	a _{n3}	a _{n4}	a _{n5}	a _{n6}	a _{n7}	a _{n8}
1	-2							
2	-6	6						
3	-12	30	-20					
4	-20	90	-140	70				
5	-30	210	-560	630	-252			
6	-42	420	-1680	3150	-2772	924		
7	-56	756	-4200	11550	-16632	12012	-3432	
8	-72	1260	-9240	34650	-72072	84084	-51480	12870

TABLA 9.7
PUNTOS DE COLOCACION EN EL LECHO

M	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	x ₅	x ₆	x ₇	x ₈
1	0.50000							
2	0.21132	0.78868						
3	0.11270	0.50000	0.88730					
4	0.06943	0.33001	0.66999	0.93057				
5	0.04691	0.23076	0.50000	0.76924	0.95309			
6	0.03377	0.16940	0.38069	0.61931	0.83061	0.96624		
7	0.02545	0.12923	0.29708	0.50000	0.70292	0.87077	0.97455	
8	0.01986	0.10167	0.23723	0.40828	0.59172	0.76277	0.89833	0.98015

9.5.3. METODO DE EULER DE INTEGRACION

El método de Euler es uno de los más sencillos para la integración de sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias y también de los menos precisos. Se basa en la ecuación:

$$y_{ij} = y_{i,j-1} + h F_{i,j-1} (x, y_1, y_2, \dots, y_n) \quad [9.60]$$

Se parte de un punto de la curva integral, dado por la condición inicial $(x_0, y_{i,0})$. Como se tienen las ecuaciones diferenciales:

$$F_i = f(x_1, y_1, x_2, y_2, \dots, y_n) \quad [9.61]$$

mediante la ecuación [9.60], aplicada a las n F_i , se puede calcular un segundo punto $(x_1, y_{i,1})$ para cada i . A partir de éste se calcula un tercero y así sucesivamente hasta el valor final (x_f, y_f) .

Gráficamente, el método consiste en aproximar la curva integral en el intervalo $[x_0, x_1]$ por

una recta de pendiente igual a la de la curva en el punto (x_0, y_0) . La aproximación de la curva por rectas será mejor cuanto menor sea el intervalo $[x_j, x_{j+1}]$ considerado, es decir, cuanto menor sea h .

El problema que se plantea en el presente trabajo consiste en un sistema de $M*(N+1)$ ecuaciones; las funciones F son:

$$\text{desde } F_1 \text{ a } F_{M*N} \text{ del tipo } \frac{dQ}{K d\tau} \quad [9.62]$$

$$\text{desde } F_{MN+1} \text{ a } F_{MN+M} \text{ del tipo } \frac{dU}{d\tau} \quad [9.63]$$

9.6. PROGRAMAS DE CALCULO

A continuación se presentan los listados de los programas en Fortran 77 que se desarrollaron para la resolución del Modelo Lineal de Adsorción, y del Modelo de Adsorción en Lecho Fijo, incluyéndose para este último la puesta a punto y la determinación del número óptimo de puntos de colocación.

9.6.1. MODELO LINEAL DE ADSORCION

C PRIMER PROGRAMA PARA LAS CURVAS DE ROTURA.
C MODELO PARA EL CALCULO DE K Y D.

C ESTE PROGRAMA PERMITE UTILIZAR DOS LONGITUDES PARA EL CALCULO:
C DOS CRITERIOS DISTINTOS. SE ELIGE UNA OPCION POR TECLADO.
C ADEMAS SE PUEDE CALCULAR K DE DOS FORMAS: O BIEN DIRECTAMENTE
C MEDIANTE LAS ECUACIONES CORRESPONDIENTES AL MODELO DE COLUMNA
C CROMATOGRAFICA O BIEN INTRODUCIENDO UN FACTOR DE CORRECCION.

```
PROGRAM MODELO1
REAL L,MIC8,MNC10,KF
CHARACTER*30 FICHERO
CHARACTER*1 OP
DOUBLE PRECISION MOMEN1,MOMEN2,K,K0,D,INT1,INT2,INT3,DD
DIMENSION CONC(25),TIEMPO(25),Y(25),D(4)
```

C FUNCIONES QUE SE UTILIZARAN EN EL CALCULO DE DENSIDADES

```
ABHIRUD(TR)=1.39644-24.076*TR+102.615*TR**2-255.719*TR**3+355.805*
```

CTR**4-256.671*TR**5+75.1088*TR**6

BBHIRUD(TR)=13.4412-135.7437*TR+533.38*TR**2-1091.453*TR**3
C+1231.43*TR**4-728.227*TR**5+176.737*TR**6

C CONSTANTES NECESARIAS. TEMPERATURAS EN K. PRESION EN ATM

R=82.04
MIC8=114.232
MNC10=142.286
TCIC8=543.9
TCNC10=617.6
PCIC8=25.3
PCNC10=20.8
VCNC10=603
ACEIC8=0.303
ACENC10=0.49
CTEVIS=0.858
T=175+273.1
DINT=0.49
ELECHO=0.42
EPELLET=0.2961
RP=0.0375
RC=1.3617E-4
MZ=11.15
DENZ=0.8
PI=ACOS(-1.)

C AMBOS RADIOS EN CM AL IGUAL QUE L Y DINT. Q EN ML/MIN.

Q=6

```
WRITE(*,10)
10  FORMAT(T10,'¿QUE LONGITUD DESEA UTILIZAR?')
WRITE(*,*)
WRITE(*,11)
11  FORMAT(T15,'(1)..L = LONGITUD TOTAL DE COLUMNA')
WRITE(*,*)
WRITE(*,12)
12  FORMAT(T15,'(2)..L = LONGITUD DE ADSORBENTE')
WRITE(*,*)
13  WRITE(*,14)
14  FORMAT(T10,'ELIJA UNA OPCION: ',\))
READ(*,'(A)')OP

IF (OP.EQ.'1') THEN
  L=150
  ELSEIF (OP.EQ.'2') THEN
    L=MZ*4/DINT**2/PI/DENZ
  ELSE
    WRITE(*,*)
    WRITE(*,17)
```

```

15     FORMAT(T10,'OPCION INCORRECTA....')
      GOTO 13
END IF

C   ELECCION DEL COEFICIENTE DE DIFUSION

WRITE(*,16)
16  FORMAT(T10,'¿QUE COEFICIENTE DESEA IMPRIMIR?')
WRITE(*,*)
WRITE(*,17)
17  FORMAT(T15,'(1)..D1 (2)..D2 (3)..D3 (4)..D4')
WRITE(*,*)
18  WRITE(*,19)
19  FORMAT(T10,'ELIJA UNA OPCION: ',\))
READ(*,'(A)')OP

IF (OP.EQ.'1') THEN
  DD=D(1)
  ELSEIF (OP.EQ.'2') THEN
    DD=D(2)
  ELSEIF (OP.EQ.'3') THEN
    DD=D(3)
  ELSEIF (OP.EQ.'4') THEN
    DD=D(4)
  ELSE
    WRITE(*,17)
20  FORMAT(T10,'OPCION INCORRECTA....')
    GOTO 18
END IF

C   CALCULO DE VELOCIDAD INTERSTICIAL (CM/S) Y FRACCIONES MOLARES

VELIN=Q*4/3.1416/DINT**2/ELECHO/60

C   LECTURA DEL NOMBRE DEL FICHERO QUE CONTIENE LA CURVA DE ROTURA

WRITE(*,*)
21  WRITE(*,30)
30  FORMAT(T10,'NOMBRE DEL FICHERO DE DATOS: '\))
READ(*,'(A)')FICHERO
OPEN(1,FILE=FICHERO)

READ(1,*)NEX
READ(1,*)PIC8,PNC10
XIC8= PIC8/MIC8/(PIC8/MIC8 + PNC10/MNC10)
XNC10=1-XIC8

C   ESTIMACION DE DENSIDADES POR BHIRUD (GR/ML)

TRIC8=T/TCIC8
TRC10=T/TCNC10

```

```
DENIC8=MIC8*PCIC8/R/T/EXP(ABHIRUD(TRIC8)+ACEIC8*BBHIRUD(TRIC8))
DENC10=MNC10*PCNC10/R/T/EXP(ABHIRUD(TRC10)+ACENC10*BBHIRUD(TRC10))
```

```
C DENSIDAD DE LA MEZCLA (GR/ML)
DENMEZ=DENC10*PNC10/100+DENIC8*PIC8/100
```

```
C VISCOSIDAD DE NC10 POR THOMAS (CP). SE CAMBIA A (GR/CM S)
C MULTIPLICANDO POR 1E-2
```

```
A=CTEVIS*(1/TRC10-1)
VISNC10=10**A/8.569*DENC10**0.5*1E-2
```

```
C VISCOSIDAD DE IC8 POR LETSOU Y STIEL (UNIDADES COMO ANTES)
```

```
PSI=(TCIC8**(1./6.))/(MIC8**0.5)/(PCIC8**(2./3.))
FATOR0=0.015174-0.02135*TRIC8+0.0075*TRIC8**2
FATOR1=0.042552-0.07674*TRIC8+0.034*TRIC8**2
VISIC8=(FATOR0+ACEIC8*FATOR1)/PSI*1E-2
```

```
C VISCOSIDAD DE LA MEZCLA (GR/CM S)
```

```
VISMEZ=EXP(XNC10*ALOG(VISNC10)+XIC8*ALOG(VISIC8))
```

```
C CALCULO DEL COEFICIENTE DE DIFUSION MOLECULAR (CM2/S).
C LA VISCOSIDAD VA EN CP.
```

```
VMNC10=0.285*VCNC10**1.048
DAB=7.4E-8*MIC8**(0.5)*T/VISIC8/VMNC10**(0.6)*1E-2
```

```
C NUMEROS ADIMENSIONALES
```

```
RE=VELIN*DINT*DENMEZ/VISMEZ
SC=VISMEZ/DENMEZ/DAB
SH=2+1.1*SC**(1./3.)*RE**(0.6)
```

```
C COEFICIENTE DE DISPERSION AXIAL (CM2/S)
```

```
DAX=(20+0.5*RE*SC)*DAB/ELECHO
```

```
C COEFICIENTE DE DIFUSION EXTERNO (CM/S)
```

```
KF=SH*DAB/DINT
```

```
C LECTURA DE LA CURVA DE ROTURA
```

```
READ(1,*)NDAT
DO 40 I=1,NDAT
    READ(1,*)CONC(I),TIEMPO(I)
    Y(I)=CONC(I)*TIEMPO(I)
```

```
40 CONTINUE
```

```
CLOSE(1)
```

```
CALL INTEGRAL(CONC, TIEMPO, NDAT, INT1)
CALL INTEGRAL(Y, TIEMPO, NDAT, INT2)
```

C MOMEN1 TIENE UNIDADES DE TIEMPO (MIN).

```
MOMEN1=INT2/INT1
DO 50 I=1,NDAT
    Y(I)=CONC(I)*(TIEMPO(I)-MOMEN1)**2
50 CONTINUE
CALL INTEGRAL(Y, TIEMPO, NDAT, INT3)
```

C MOMEN2 EN MIN**2

```
MOMEN2=INT3/INT1
```

C CALCULO DE LA CONSTANTE DE ADSORCION INICIAL K0. SE UTILIZA VELIN
C EN CM/MIN. K0 ES ADIMENSIONAL.

```
K0=ELECHO/(1-ELECHO)*(MOMEN1*VELIN*60/L-1)
```

C CALCULO DEL COEFICIENTE DE DIFUSION EFECTIVO (CM**2/S).
C SE UTILIZAN CUATRO ECUACIONES DISTINTAS. EN TODAS ELLAS APARECE
C UN FACTOR COMUN QUE LLAMO DENOM Y CALCULO APARTE.

```
DENOM=(MOMEN2/MOMEN1**2/2-DAX/VELIN/L)*L*(1-ELECHO)/VELIN/ELECHO
D(1)=RP**2/15/K0/(DENOM*(1+ELECHO/(1-ELECHO)/K0)**2-RP/3/KF)
D(2)=RP**2/15/K0/(DENOM-RP/3/KF)
D(3)=RC**2/15/EPELLET/(DENOM-RP/3/KF)
D(4)=RC**2/15/K0/(DENOM-RP/3/KF)
```

```
WRITE(*,*)
WRITE(*,60)
```

60 FORMAT(T10, '¿ DESEA MODIFICAR K (S/N) ? ', \)
READ(*, '(A)')OP

```
IF ((OP.EQ.'S').OR.(OP.EQ.'s')) THEN
```

C CALCULO DEL FACTOR DE CORRECCION F.

```
F=1.579041-5.98E-3*(KF*RP/D(2)/K0)
K=K0*F
ELSE
    K=K0
END IF
```

C LLAMADA A SUBROUTINA DE SALIDA DE RESULTADOS

```
CALL SALIDA(NEX, Q, T, DENMEZ, VISMEZ, DAB, RE, SC, SH, DAX, KF, MOMEN1,
+MOMEN2, K, DD, PIC8, PNC10)
```

```
WRITE(*,70)
```

70 FORMAT(T10, '¿ TRABAJAR CON OTRO FICHERO DE DATOS (S/N)? ', \)

```

READ(*,'(A)') OP
IF ((OP.EQ.'S').OR.(OP.EQ.'s')) GOTO 20
END

```

```

C *****
C * SUBROUTINA DE INTEGRACION POR EL METODO DE LOS TRAPECIOS *
C *****

```

```

SUBROUTINE INTEGRAL(Y,X,N,INT)
DOUBLE PRECISION INT
DIMENSION Y(25),X(25)
INT=0.
DO 120 I=1,N-1
    INT=INT+.5*(Y(I+1)+Y(I))*(X(I+1)-X(I))
120 CONTINUE
RETURN
END

```

```

C *****
C * SUBROUTINA DE SALIDA DE LOS RESULTADOS *
C *****

```

```

SUBROUTINE SALIDA(N,Q,T,DEN,VIS,DAB,RE,SC,SH,DAX,KF,M1,M2,K,D,IC8,
+NC10)
DOUBLE PRECISION M1,M2,K,D
REAL MZ,KF,IC8,NC10
CHARACTER*30 FICHERO
C DIMENSION D(4)

MZ=11.15
P=21.
WRITE(*,1)
1 FORMAT(T10,'NOMBRE DEL FICHERO DE RESULTADOS: ',\ )
READ(*,'(A)')FICHERO
OPEN(2,FILE=FICHERO)
WRITE(2,2)
2 FORMAT(T23,'DESACTIVACION DEL TAMIZ VIRGEN')
WRITE(2,*)
WRITE(2,3)N
3 FORMAT(T33,'CICLO N° ',I2)
WRITE(2,*)
WRITE(2,4)
4 FORMAT(T28,' |—————| ')
WRITE(2,*)
WRITE(2,*)
WRITE(2,5)
5 FORMAT(T10,'CONDICIONES DE OPERACION:')
WRITE(2,6)

```

```

6  FORMAT(T10,'—————')
   WRITE(2,*)
   WRITE(2,7)NC10
7  FORMAT(T13,'COMPOSICION (% peso)',T43,'N-C10:',T61,F6.3)
   WRITE(2,*)
   WRITE(2,8)IC8
8  FORMAT(T43,'I-C8:',T60,F7.3)
   WRITE(2,*)
   WRITE(2,9)MZ,T
9  FORMAT(T13,'MASA DE TAMIZ(gr):',F7.3,T43,'TEMPERATURA(K):',F8.2)
   WRITE(2,*)
   WRITE(2,10)Q,P
10 FORMAT(T13,'CAUDAL(ml/min):',5X,F4.2,T43,'PRESION(kg/cm²): ',G8.2)
   WRITE(2,*)
   WRITE(2,*)
   WRITE(2,11)
11 FORMAT(T10,'PROPIEDADES ESTIMADAS:')
   WRITE(2,12)
12 FORMAT(T10,'—————')
   WRITE(2,*)
   WRITE(2,13)DEN
13 FORMAT(T13,'DENSIDAD DE MEZCLA (gr/cm3):',15X,G10.4)
   WRITE(2,*)
   WRITE(2,14)VIS
14 FORMAT(T13,'VISCOSIDAD DE MEZCLA (gr/cm3s):',12X,E10.4)
   WRITE(2,*)
   WRITE(2,15)DAB
15 FORMAT(T13,'COEFICIENTE DE DIFUSION MOLECULAR (cm²/s): ',G10.4)
   WRITE(2,*)
   WRITE(2,*)
   WRITE(2,16)
16 FORMAT(T10,'NUMEROS ADIMENSIONALES:')
   WRITE(2,17)
17 FORMAT(T10,'—————')
   WRITE(2,*)
   WRITE(2,18)RE,SC,SH
18 FORMAT(T13,'RE:',G11.4,T33,'SC:',G11.4,T53,'SH:',G11.4)
   WRITE(2,*)
   WRITE(2,*)
   WRITE(2,19)
19 FORMAT(T10,'COEFICIENTES:')
   WRITE(2,20)
20 FORMAT(T10,'—————')
   WRITE(2,*)
   WRITE(2,21) DAX
21 FORMAT(T13,'DISPERSION AXIAL (cm²/s):',15X,F7.4)
   WRITE(2,*)
   WRITE(2,22)KF
22 FORMAT(T13,'TRANSFERENCIA DE MATERIA EXTERNO (cm/s):',F7.4)
   WRITE(2,*)
   WRITE(2,*)
   WRITE(2,23)

```

```

23  FORMAT(T10,'ANALISIS DE LAS CURVAS:')
    WRITE(2,24)
24  FORMAT(T10,'-----')
    WRITE(2,*)
    WRITE(2,25)M1,M2
25  FORMAT(T13,'1º MOMENTO  $\mu(\text{min})$ :',F8.4,T45,'2º MOMENTO  $\sigma^2(\text{min}^2)$ :',F8
    +.4)
    WRITE(2,*)
    WRITE(2,*)
    WRITE(2,26)
26  FORMAT(T12,'
+=====')
    WRITE(2,27)
27  FORMAT(T12,' || ',T70,' || ')
    WRITE(2,28)K
28  FORMAT(T12,' ||   CONSTANTE LINEAL DE ADSORCION, K (-):',F8.4,T70,
    +' || ')
    WRITE(2,29)
29  FORMAT(T12,' || ',T70,' || ')
    WRITE(2,30)D
30  FORMAT(T12,' ||   COEFICIENTE DE DIFUSION EFECTIVO( $\text{cm}^2/\text{s}$ ):',E11.4,T7
    +0,' || ')
    WRITE(2,31)
31  FORMAT(T12,' || ',T70,' || ')
    WRITE(2,32)
32  FORMAT(T12,'
+=====')
    CLOSE(2)

C   CREACION DE UN FICHERO DE RESULTADOS QUE SERA BASE DE DATOS
C   PARA EL PROGRAMA MODELO2. EN ESTE FICHERO SE ALMACENAN EL
C   NUMERO DE CICLO, K Y D.

WRITE(*,33)
33  FORMAT(T10,'NOMBRE DEL FICHERO DE DATOS PARA MODELO2: ',\ )
    READ(*,'(A)')FICHERO
    OPEN(3,FILE=FICHERO)
    WRITE(3,*)N
    WRITE(3,*)K,D

RETURN
END

```

9.6.2. MODELO DE ADSORCION EN LECHO FIJO

i) Puesta a punto del programa de simulación

Antes de aplicar el programa a las condiciones de la instalación experimental utilizada en el presente estudio, se reprodujeron algunas de las curvas de rotura que se recogen en el trabajo "Numerical Simulation of a Fixed-Bed Adsorption Column by the Method of Orthogonal Collocation", de Raghavan y Ruthven, 1983.

Siguiendo el formato del mencionado trabajo, se ha representado la concentración en la fase líquida de forma adimensional (C_i/C_o) frente al tiempo modificado, también en forma adimensional:

$$\tau = \frac{D_{ef} \cdot t}{R_p^2} \quad [9.64]$$

En las tres curvas de rotura bibliográficas que se reproducen a continuación (tablas 9.8 a 9.10, y figuras 9.3 a 9.5), se han considerado distintas combinaciones del número de Peclet (Pe) y del parámetro de resistencia externa (ξ), permaneciendo invariables los demás parámetros adimensionales.

Por otra parte, la observación de las gráficas revela un buen ajuste entre las curvas de rotura calculadas y las bibliográficas, lo que permite dar como válida la utilización del método de Euler para la resolución del modelo que se estudia y, en definitiva, todo el programa utilizado.

TABLA 9.8
REPRODUCCION DE CURVAS BIBLIOGRAFICAS. B-1 ($\theta=3$)

Pe = 5 $\xi = 1000$ $\psi = 10000$		
BIBLIOGRAFICA		CALCULADA
TIEMPO (-)	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)
0.06	0.115	0.117
0.12	0.263	0.254
0.20	0.416	0.403
0.25	0.502	0.488
0.30	0.576	0.564
0.35	0.645	0.630
0.40	0.702	0.687
0.50	0.792	0.780
0.60	0.857	0.846
0.70	0.902	0.894
0.80	0.933	0.928
0.90	0.955	0.951
1.00	0.969	0.967

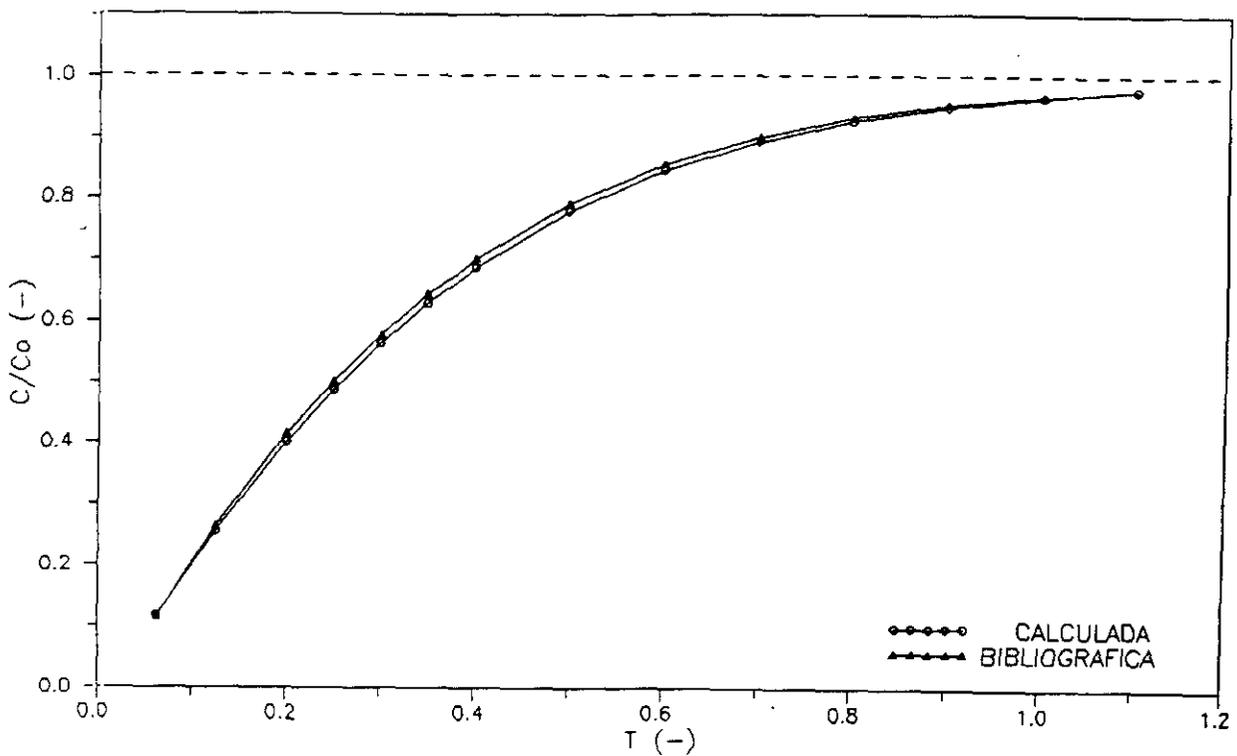


Figura 9.3 Reproducción de curvas bibliográficas.

TABLA 9.9
REPRODUCCION DE CURVAS BIBLIOGRAFICAS. B-2 ($\theta=3$)

Pe = 10 $\xi = 9.9$ $\psi = 10000$		
BIBLIOGRAFICA		CALCULADA
TIEMPO (-)	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)
0.06	0.155	0.157
0.12	0.287	0.282
0.20	0.424	0.414
0.25	0.504	0.492
0.30	0.575	0.562
0.35	0.638	0.624
0.40	0.693	0.678
0.50	0.782	0.768
0.60	0.847	0.835

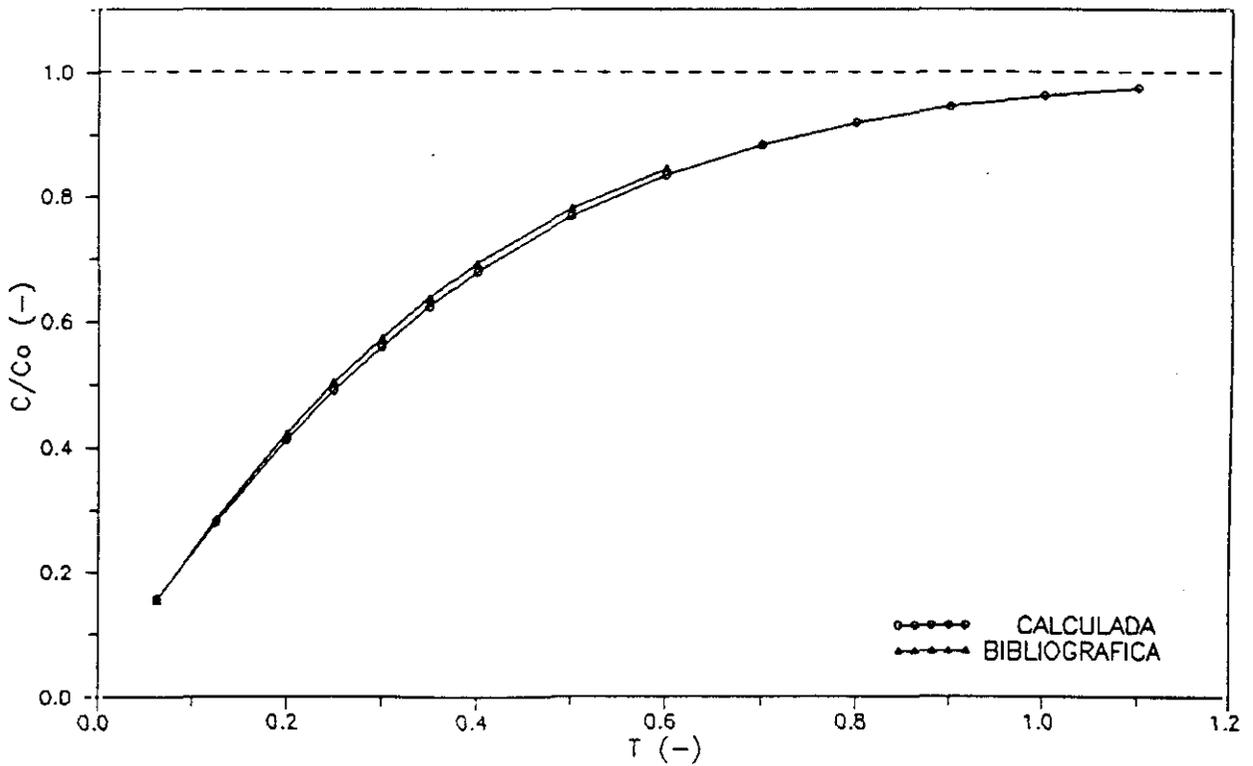


Figura 9.4 Reproducción de curvas bibliográficas.

TABLA 9.10
REPRODUCCION DE CURVAS BIBLIOGRAFICAS. B-3 ($\theta=3$)

Pe = 200 $\xi = 5.1.$ $\psi = 10000$		
BIBLIOGRAFICA		CALCULADA
TIEMPO (-)	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)
0.06	0.169	0.175
0.12	0.296	0.295
0.20	0.427	0.420
0.25	0.504	0.493
0.30	0.635	0.560
0.35	0.689	0.620
0.40	0.778	0.673
0.50	0.844	0.761
0.60	0.891	0.828
0.70	0.925	0.879
0.80	0.950	0.916
0.90	0.966	0.943
1.00	0.969	0.962

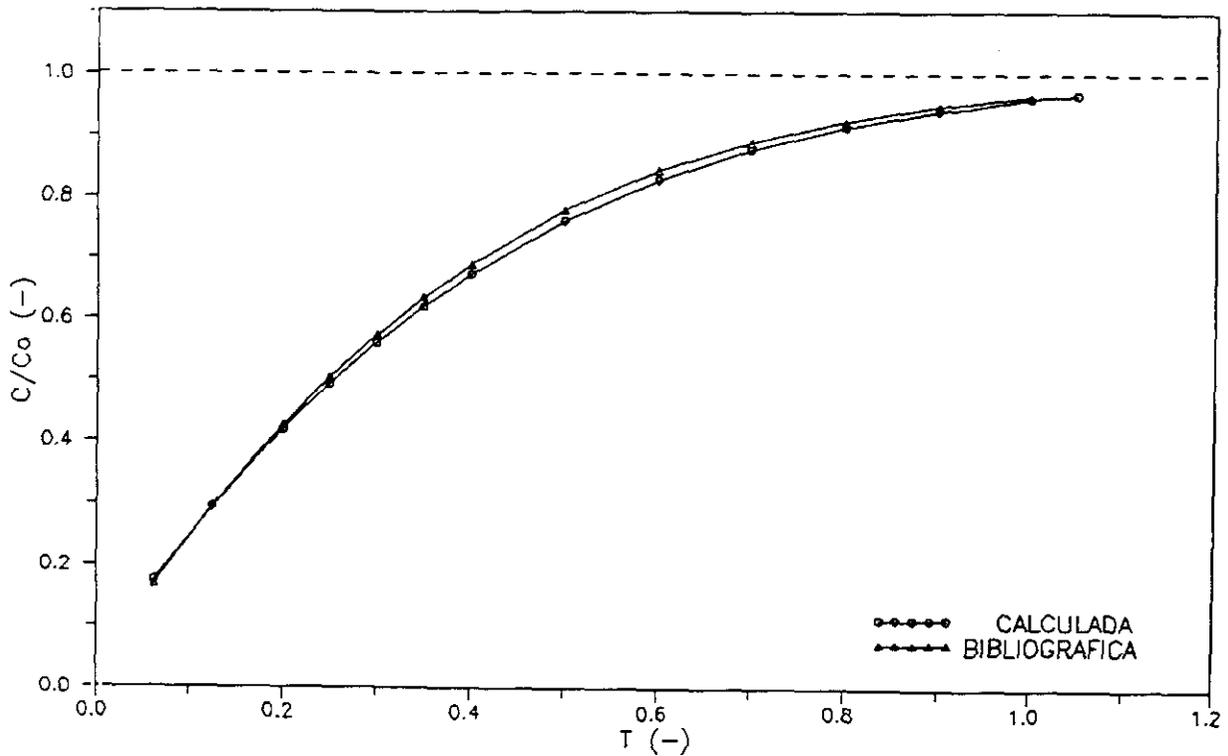


Figura 9.5 Reproducción de curvas bibliográficas.

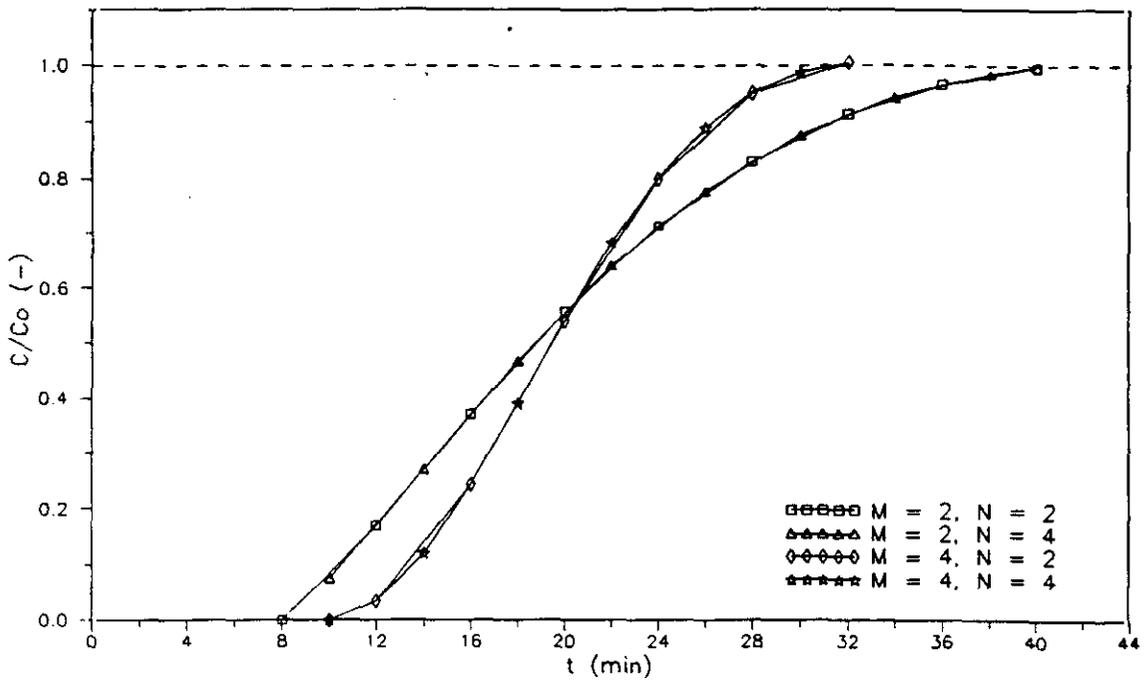
ii) Determinación del número óptimo de puntos de colocación

Utilizar un determinado número de puntos de colocación para el cálculo del perfil en el lecho (M) significa calcular la concentración del adsorbato en cada momento en ese número de puntos distribuidos a distintas alturas a lo largo del lecho, cuya posición viene dada por las raíces de un polinomio ortogonal de grado M ; análogamente para la partícula en dirección radial (N). La precisión en el cálculo y la pendiente de las curvas calculadas aumenta al aumentar el número de puntos de colocación solo hasta alcanzar un cierto valor de los mismos, por encima del cual el resultado de la simulación es independiente de esa variable (Finlayson, 1980).

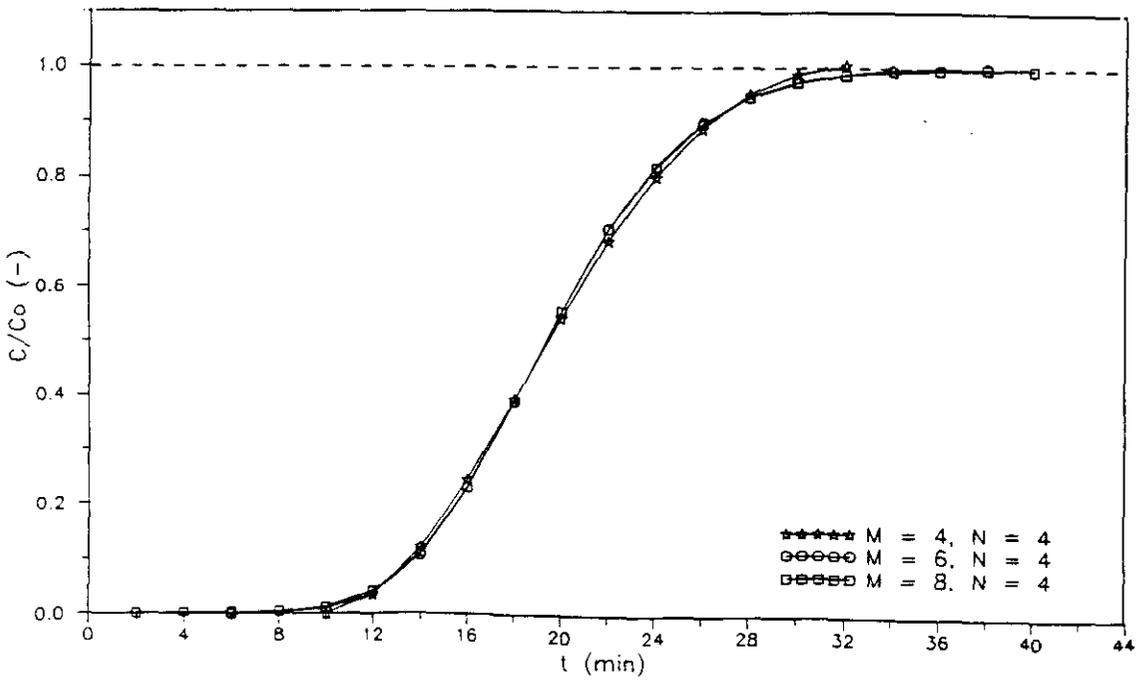
Para determinar el valor óptimo de dichas variables, se procedió al cálculo de varias curvas de rotura variando los números de puntos de colocación tanto en el lecho (M) como en la partícula (N). En la figura 9.6 a) y b) se representan algunas de las curvas calculadas de este modo.

De la figura 9.6 a) se deduce que, mientras que pasar de 2 a 4 puntos de colocación en el lecho hace variar extraordinariamente la pendiente de la curva calculada, el mismo aumento en el número de puntos de colocación en la partícula ejerce un efecto mucho menor. En consecuencia, se considera innecesario utilizar más de 4 puntos de colocación en la partícula. Asimismo, en la figura 9.6 b) se pone de manifiesto que el aumento de 4 a 6 puntos de colocación para el cálculo del perfil de concentración en el lecho produce un cambio apreciable en las concentraciones calculadas, no siendo así al pasar de 6 a 8. Utilizando $M=5$ se calcula una curva de rotura cuyo error medio respecto de la calculada con $M=8$ es aproximadamente del 8%, mientras que con $M=6$ este error es poco mayor del 2%, menor que el error experimental.

Por todo ello se decidió dar por válida la utilización de 6 puntos de colocación para el perfil de concentración en el lecho (M) y 4 para el de la partícula (N), número de puntos que se utilizaron para la reproducción de las curvas de rotura.



A



B

Figura 9.6 Influencia del número de puntos de colocación.

iii) Listado del programa de simulación

C PROGRAMA MODELO2: REPRODUCCION DE LAS CURVAS DE ROTURA
 C EXPERIMENTALES UTILIZANDO EL METODO DE COLOCACION
 C ORTOGONAL PARA RESOLVER EL SISTEMA DE ECUACIONES DIFERENCIALES.

```
PROGRAM MODELO2
COMMON/LECH/M,AL(12,12),BL(12,12)
COMMON/PART/N,AP(12,12),BP(12,12)
COMMON/PARAM/FRP,PE,DR,BLP
COMMON/COEF/C(100,100),CC(2,10)
COMMON/RES/U(500),T(500),NPC
COMMON/SAL/NPT,TE(50),UE(50),UC(50),ERM
COMMON/KDN/K,D,NCICLO
DOUBLE PRECISION C,CC,U,UE,UC
REAL K
INTEGER TE
```

C EL PROGRAMA SE PUEDE EJECUTAR UTILIZANDO UN NUMERO DE PUNTOS DE
 C COLOCACION EN EL LECHO ENTRE 1 Y 8 Y EN LA PARTICULA ENTRE 1 Y 9.
 C ESTE DATO SE INTRODUCE POR TECLADO.

```
M=0
DO WHILE((M.LT.1).OR.(M.GT.8))
  WRITE(*,1)
1  FORMAT(T12,'Nº COLOCACION EN EL LECHO, M, (1-8)? ',\ )
  READ(*,*)M
```

```
  IF (M.LT.1.OR.M.GT.8) THEN
    WRITE(*,*)
    WRITE(*,2)
2  FORMAT(T12,'M DEBE ESTAR ENTRE 1 Y 8,')
  END IF
END DO
```

```
N=0
DO WHILE((N.LT.1).OR.(N.GT.9))
  WRITE(*,3)
3  FORMAT(T12,'Nº COLOCACION EN LA PARTICULA, N, (1-9)? ',\ )
  READ(*,*)N
```

```
  IF ((N.LT.1).OR.(N.GT.9)) THEN
    WRITE(*,*)
    WRITE(*,4)
4  FORMAT(T12,'N DEBE ESTAR ENTRE 1 Y 9,')
  END IF
END DO
```

C LLAMADA A LA SUBROUTINA MATLECHO QUE CALCULA LAS MATRICES

C AL Y BL, CORRESPONDIENTES A LAS ECUACIONES DEL LECHO.

CALL MATLECHO

C LLAMADA A LA SUBROUTINA MATPART, QUE CALCULA LAS MATRICES
C AP Y BP CORRESPONDIENTES A LA PARTICULA.

CALL MATPART

C LLAMADA A LA SUBROUTINA PARAMET QUE CALCULA LOS NUMEROS
C ADIMENSIONALES

CALL PARAMET(R)

C LLAMADA A COEFIC, QUE CALCULA LOS COEFICIENTES DE LAS ECUACIONES
C QUE FORMAN EL SISTEMA A RESOLVER.

CALL COEFIC

CALL EULER(R,D,M,N)

CALL ERROR

CALL SALIDA

END

C *****
C * SUBROUTINA PARA CALCULAR MATRICES AL Y BL. *
C *****

SUBROUTINE MATLECHO

COMMON/LECH/M,AL(12,12),BL(12,12)

DIMENSION Q(12,12),C(12,12),D(12,12),QI(12,24),XL(10),XLT(8,10)

DO 10 I=1,8

DO 10 J=1,9

XLT(I,J)=0

10 CONTINUE

C XL(M+2) ES SIEMPRE 1.

DO 12 I=1,8

XLT(I,I+2)=1

12 CONTINUE

C RAICES DE LOS POLINOMIOS ORTOGONALES PARA EL LECHO:
C EL PRIMER SUBINDICE DE LA MATRIZ CORRESPONDE AL NUMERO DE
C PUNTOS DE COLOCACION UTILIZADOS (ENTRE 1 Y 9). EL SEGUNDO
C ES EL PUNTO CONSIDERADO (ENTRE 1 Y M+2).

C PARA EL LECHO, EL PUNTO X1 ES SIEMPRE 0.

XLT(1,2)=0.5

XLT(2,2)=0.211324
XLT(2,3)=0.788675

XLT(3,2)=0.5
XLT(3,3)=0.112701
XLT(3,4)=0.887298

XLT(4,2)=0.0694318
XLT(4,3)=0.330008
XLT(4,4)=0.669990
XLT(4,5)=0.930568

XLT(5,2)=0.0469101
XLT(5,3)=0.230764
XLT(5,4)=0.5
XLT(5,5)=0.769235
XLT(5,6)=0.953089

XLT(6,2)=0.0337652
XLT(6,3)=0.169395
XLT(6,4)=0.380691
XLT(6,5)=0.619309
XLT(6,6)=0.830605
XLT(6,7)=0.966235

XLT(7,2)=0.0254460
XLT(7,3)=0.129234
XLT(7,4)=0.297077
XLT(7,5)=0.5
XLT(7,6)=0.702923
XLT(7,7)=0.870766
XLT(7,8)=0.974554

XLT(8,2)=0.0198551
XLT(8,3)=0.101667
XLT(8,4)=0.237234
XLT(8,5)=0.408283
XLT(8,6)=0.591717
XLT(8,7)=0.762766
XLT(8,8)=0.898333
XLT(8,9)=0.980145

```
I=0
DO WHILE(I.LT.M)
  I=I+1
  IF(I.EQ.M) THEN
    DO 13 J=1,M+2
      XL(J)=XLT(I,J)
13    CONTINUE
  END IF
END DO
```

C LECTURA DE TECLADO DE LAS RAICES DEL POLINOMIO ORTOGONAL
 C PARA EL LECHO DE GRADO M:

C CALCULO DE LAS MATRICES C, D Y Q

```
DO 14 J=1,M+2
  Q(J,1)=1
  C(J,1)=0
  D(J,1)=0
  DO 14 I=2,M+2
    Q(J,I)=XL(J)**(I-1.)
    C(J,I)=(I-1.)*XL(J)**(I-2.)
    IF (I.NE.2) THEN
      D(J,I)=(I-1)*(I-2)*XL(J)**(I-3.)
    ELSE
      D(J,I)=0
    END IF
```

14 CONTINUE

C LA SUBROUTINA INVERS CALCULA LA INVERSA DE LA MATRIZ Q

```
CALL INVERS(M+2,Q,QI)
```

C LA SUBROUTINA PRODUC CALCULA LAS MATRICES AL Y BL COMO
 C PRODUCTOS DE C*QI Y D*QI RESPECTIVAMENTE.

```
CALL PRODUC(M+2,C,QI,AL)
CALL PRODUC(M+2,D,QI,BL)
RETURN
END
```

```
C *****
C *      SUBROUTINA PARA CALCULAR MATRICES AP Y BP      *
C *****
```

```
SUBROUTINE MATPART
COMMON/PART/N,AP(12,12),BP(12,12)
DIMENSION Q(12,12),C(12,12),D(12,12),QI(12,24),XP(10),XPT(9,10)
```

C LOS SUBINDICES DE XPT SON COMO XLT
 C INICIALIZAR LA MATRIZ:

```
DO 20 I=1,9
  DO 20 J=1,9
    XPT(I,J)=0
20 CONTINUE
```

```
DO 21 I=1,9
  XPT(I,I+1)=1
```

21 CONTINUE

C RAICES DE LOS POLINOMIOS PARA LA PARTICULA.

$$\text{XPT}(1,1)=0.65465367$$

$$\text{XPT}(2,1)=0.46884879$$

$$\text{XPT}(2,2)=0.83022390$$

$$\text{XPT}(3,1)=0.36311751$$

$$\text{XPT}(3,2)=0.67718411$$

$$\text{XPT}(3,3)=0.89976233$$

$$\text{XPT}(4,1)=0.29575903$$

$$\text{XPT}(4,2)=0.5652238$$

$$\text{XPT}(4,3)=0.78452483$$

$$\text{XPT}(4,4)=0.93396908$$

$$\text{XPT}(5,1)=0.24928696$$

$$\text{XPT}(5,2)=0.48290760$$

$$\text{XPT}(5,3)=0.68620341$$

$$\text{XPT}(5,4)=0.84631905$$

$$\text{XPT}(5,5)=0.95332593$$

$$\text{XPT}(6,1)=0.21535395$$

$$\text{XPT}(6,2)=0.42063902$$

$$\text{XPT}(6,3)=0.60623665$$

$$\text{XPT}(6,4)=0.76358915$$

$$\text{XPT}(6,5)=0.88497718$$

$$\text{XPT}(6,6)=0.96529710$$

$$\text{XPT}(7,1)=0.18951219$$

$$\text{XPT}(7,2)=0.37217185$$

$$\text{XPT}(7,3)=0.54145027$$

$$\text{XPT}(7,4)=0.69040022$$

$$\text{XPT}(7,5)=0.81799141$$

$$\text{XPT}(7,6)=0.90763108$$

$$\text{XPT}(7,7)=0.97465178$$

$$\text{XPT}(8,1)=0.16918602$$

$$\text{XPT}(8,2)=0.33350465$$

$$\text{XPT}(8,3)=0.48823857$$

$$\text{XPT}(8,4)=0.62881445$$

$$\text{XPT}(8,5)=0.75185671$$

$$\text{XPT}(8,6)=0.85179569$$

$$\text{XPT}(8,7)=0.92951787$$

$$\text{XPT}(8,8)=0.97838227$$

$$\text{XPT}(9,1)=0.15278552$$

$$\text{XPT}(9,2)=0.30198977$$

$$\text{XPT}(9,3)=0.44401292$$

$$\text{XPT}(9,4)=0.57576195$$

```

XPT(9,5)=0.69447160
XPT(9,6)=0.79459103
XPT(9,7)=0.88240673
XPT(9,8)=0.93404537
XPT(9,9)=0.98404537

```

```

I=0
DO WHILE(I.LT.N)
  I=I+1
  IF(I.EQ.N) THEN
    DO 22 J=1,N+1
      XP(J)=XPT(I,J)
22  CONTINUE
  END IF
END DO

```

C CALCULO DE LAS MATRICES Q, C Y D.

```

DO 23 J=1,N+1
  C(J,1)=0
  D(J,1)=0
  Q(J,1)=1
  DO 23 I=2,N+1
    Q(J,I)=XP(J)**(2*I-2)
    C(J,I)=(2*I-2)*XP(J)**(2*I-3)
    D(J,I)=(2*I-2)*(2*I-1)*XP(J)**(2*I-4)
23 CONTINUE

```

C INVERS CALCULA LA INVERSA DE Q.

```
CALL INVERS(N+1,Q,QI)
```

C PRODUC CALCULA AP Y BP COMO PRODUCTO DE C*QI Y D*QI

```
CALL PRODUC(N+1,C,QI,AP)
CALL PRODUC(N+1,D,QI,BP)
```

```
RETURN
END
```

```

C *****
C *      SUBROUTINE DE INVERSION DE MATRICES      *
C *****

```

```

SUBROUTINE INVERS(L,Q,QI)
INTEGER H,R
DIMENSION Q(12,12),QI(12,24)

```

C SE CALCULA LA MATRIZ INVERSA DE Q POR UN METODO QUE ES UNA

C UNA APLICACION DEL METODO DE GAUSS PARA RESOLUCION DE SISTEMAS
 C DE ECUACIONES: CON OPERACIONES ELEMENTALES CON LAS FILAS Y
 C COLUMNAS DE LA MATRIZ.

C VARIABLES AUXILIARES PARA EL METODO:

```
AUX=0.
FIJO=0.
D=0.
```

C SE CONSTRUYE UNA MATRIZ AMPLIADA. LA PRIMERA PARTE ES LA
 C MATRIZ ORIGINAL.

```
DO 30 I=1,L
  DO 30 K=1,L
    QI(I,K)=Q(I,K)
30 CONTINUE
```

C LA AMPLIACION ES LA MATRIZ IDENTIDAD:

```
DO 31 I=1,L
  DO 31 K=L+1,L*2
    IF (I.EQ.(K-L)) THEN
      QI(I,K)=1.
    ELSE
      QI(I,K)=0.
    END IF
31 CONTINUE
```

C MEDIANTE OPERACIONES ELEMENTALES CON LAS FILAS Y COLUMNAS DE LA
 C MATRIZ, SE CONSIGUE DEJAR LA MATRIZ IDENTIDAD EN LA PARTE QUE
 C ANTES OCUPABA LA MATRIZ ORIGINAL. LO QUE QUEDA EN LA PARTE QUE
 C ANTES OCUPABA LA MATRIZ IDENTIDAD ES LA INVERSA.

```
DO 32 I=1,L
33 IF (QI(I,I).EQ.0) THEN
  DO 34 H=I+1,L
    IF (QI(H,I).NE.0) THEN
      DO 35 K=1,L*2
        AUX=QI(H,K)
        QI(H,K)=QI(I,K)
        QI(I,K)=AUX
35 CONTINUE
      END IF
34 CONTINUE
    GO TO 33
  END IF
  D=QI(I,I)
  DO 36 K=1,L*2
    QI(I,K)=QI(I,K)/D
36 CONTINUE
  DO 32 R=1,L
```

```

      IF (I.NE.R) THEN
        FIJO=QI(R,I)
        DO 37 K=I,L*2
          QI(R,K)=QI(R,K)-FIJO*QI(I,K)
37      CONTINUE
      END IF
32  CONTINUE

C   AHORA PASO LA MATRIZ INVERSA A LA PRIMERA PARTE DE QI

      DO 38 I=1,L
        DO 38 J=1,L
          QI(I,J)=QI(I,J+L)
38  CONTINUE
      RETURN
      END

```

```

C   *****
C   *   SUBROUTINA DE PRODUCTO DE MATRICES   *
C   *****

```

```

SUBROUTINE PRODUC(L,C,QI,A)
DIMENSION C(12,12),QI(12,24),A(12,12)

      DO 40 I=1,L
        DO 40 J=1,L
          A(I,J)=0
          DO 40 K=1,L
            A(I,J)=A(I,J)+C(I,K)*QI(K,J)
40  CONTINUE

      RETURN
      END

```

```

C   *****
C   *   CALCULO DE LOS PARAMETROS ADIMENSIONALES   *
C   *****

```

```

SUBROUTINE PARAMET(R)
COMMON/PARAM/FRP,PE,DR,BLP
COMMON/KDN/K,D,NCICLO
REAL KF,L,K
CHARACTER*30 FICHERO

C   CONSTANTES PARA NUESTRAS CONDICIONES DE OPERACION; LAS UNIDADES
C   SON, POR ORDEN DE LAS CONSTANTES: m/s,m,m/s,m,m2/s,-.

```

```

KF=2.23E-4
R=3.75E-4

```

```
V=1.2626E-2
L=73.9099E-2
DAX=0.7424E-4
EL=0.42
```

```
C  LECTURA DE LAS VARIABLES: EL COEFICIENTE DE DIFUSION EFECTIVO (D)
C  Y LA CONSTANTE VOLUMETRICA DE ADSORCION (K) SE LEEN DE UN FICHERO
C  QUE FUE CREADO PREVIAMENTE POR EL PROGRAMA MODELO1 EL EL QUE SE
C  CALCULARON. TAMBIEN SE LEE EL NUMERO DE CICLO.
```

```
WRITE(*,*)
WRITE(*,45)
45  FORMAT(T10,'NOMBRE DEL FICHERO QUE CONTIENE K Y D: ',\ )
    READ(*,'(A)')FICHERO
    OPEN(1,FILE=FICHERO)
    READ(1,*)NCICLO
    READ(1,*)K,D
```

```
D=D*1E-4
```

```
C  CALCULO DE LOS PARAMETROS:
```

```
FRP=KF*R/D/K
PE=V*L/DAX
DR=K*(1-EL)/EL
BLP=V*R**2*EL/L/D/K/(1-EL)
RETURN
END
```

```
C  *****
C  *    SUBROUTINA DE CALCULO DE LA MATRIZ DE COEFICIENTES    *
C  *****
```

```
SUBROUTINE COEFIC
COMMON/PARAM/FRP,PE,DR,BLP
COMMON/LECH/M,AL(12,12),BL(12,12)
COMMON/PART/N,AP(12,12),BP(12,12)
COMMON/COEF/C(100,100),CC(2,10)
DOUBLE PRECISION C,CC
```

```
C  CALCULO DE ALGUNOS FACTORES QUE APARECEN EN LAS ECUACIONES
```

```
I=M+2
FI=AL(I,I)*(AL(1,1)-PE)-(AL(1,I)*AL(I,1))
R1=AL(M+2,1)/FI
R2=(AL(1,1)-PE)/FI
R3=AL(1,M+2)/FI
R4=AL(I,I)/FI
F1=1/PE*BLP*DR
F2=DR*BLP
F3=FRP*DR*3
```

C NUMERO DE FILAS Y COLUMNAS DE LA MATRIZ

FIL=M*(N+1)

COL=FIL+1

C INICIALIZACION DE LA MATRIZ DE COEFICIENTES

DO 50 I=1,FIL

DO 50 J=1,COL

C(I,J)=0

50 CONTINUE

C LA MATRIZ SE PUEDE CONSIDERAR EN DOS PARTES; LAS (M*N) PRIMERAS
C FILAS ESTARAN OCUPADAS POR ECUACIONES CORRESPONDIENTES A LA
C CONCENTRACION EN LA PARTICULA, LAS M RESTANTES CORRESPONDEN A
C LA CONCENTRACION EN EL LECHO.

C EL PRIMER BUCLE ENGLOBA LOS CALCULOS DE TODA LA MATRIZ; EL
C SEGUNDO ENCIERRA SOLO LOS DE LAS ECUACIONES DE LA PARTICULA.

DO 51 J=2,M+1

DO 52 K=1,N

IF=(J-2)*N+K

I=0

DO 53 IC=(J-2)*N+1,(J-1)*N

I=I+1

C(IF,IC)=BP(K,I)-BP(K,N+1)*AP(N+1,I)/(AP(N+1,N+1)+FRP)

53 CONTINUE

IC=M*N+(J-1)

C(IF,IC)=FRP*BP(K,N+1)/(FRP+AP(N+1,N+1))

52 CONTINUE

C A PARTIR DE AQUI SE CALCULAN LOS COEFICIENTES DE LAS ECUACIONES
C DEL LECHO, PRIMERO LOS CORRESPONDIENTES A LAS FUNCIONES DE
C CONCENTRACION EN EL LECHO (DO 64) Y LUEGO LOS DE LAS
C CONCENTRACIONES EN LOS DISTINTOS PUNTOS DE LA PARTICULA (DO 65).

IF=(J-1)+M*N

I=1

DO 54 IC=M*N+1,M*(N+1)

I=I+1

S1=F1*BL(J,I)-F2*AL(J,I)

S2=(F1*BL(J,1)-F2*AL(J,1))*(-R4*AL(1,I)+R3*AL(M+2,I))

S3=(F1*BL(J,M+2)-F2*AL(J,M+2))*(AL(1,I)*R1-R2*AL(M+2,I))

C(IF,IC)=S1+S2+S3

54 CONTINUE

C SE SUMA UN TERMINO MAS AL COEFICIENTE CORRESPONDIENTE A LA
C FUNCION

C U(J) CUYA DERIVADA ES LA ECUACION (FILA) QUE SE ESTA TRATANDO.

IC=M*N+(J-1)

$$C(IF,IC)=C(IF,IC)+F3*(FRP/(AP(N+1,N+1)+FRP)-1)$$

$$I=0$$

$$DO 55 IC=(J-2)*N+1,(J-1)*N$$

$$I=I+1$$

$$C(IF,IC)=-F3/(AP(N+1,N+1)+FRP)*AP(N+1,I)$$

55 CONTINUE

C CALCULO DEL TERMINO INDEPENDIENTE DE ESTAS ULTIMAS ECUACIONES
 C ESTE TERMINO OCUPARA LA ULTIMA COLUMNA

$$IC=M*(N+1)+1$$

$$S1=R4*(F1*BL(J,1)-F2*AL(J,1))$$

$$S2=-R1*(F1*BL(J,M+2)-F2*AL(J,M+2))$$

$$C(IF,IC)=-PE*(S1+S2)$$

51 CONTINUE

C CALCULO DE LOS COEFICIENTES DE LAS FUNCIONES U(1) Y U(M+2).
 C SOLO APARECEN COEFICIENTES PARA LAS U(J) Y UN TERMINO
 C INDEPENDIENTE

$$CC(1,M+1)=-R4*PE$$

$$CC(2,M+1)=R1*PE$$

$$DO 56 IC=1,M$$

$$CC(1,IC)=-R4*AL(1,IC+1)+R3*AL(M+2,IC+1)$$

$$CC(2,IC)=R1*AL(1,IC+1)-R2*AL(M+2,IC+1)$$

56 CONTINUE

RETURN

END

C *****
 C * SUBRRUTINA METODO DE EULER *
 C *****

SUBROUTINE EULER(R,D,M,N)

COMMON/COEF/C(100,100),CC(2,10)

COMMON/RES/U(500),T(500),NPC

DOUBLE PRECISION C,CC,YA(2,100),F(100),U,U0,Y0,DEN

CHARACTER*30 FICHERO

CHARACTER*1 OP,OF

CHARACTER*5 UNI

$$NF=M*(N+1)$$

WRITE(*,*)D

C HT REPRESENTA LA LONGITUD DE INTERVALO CON EL QUE SE IMPRIME
 C LA CONCENTRACION CALCULADA, PERO NO ES EL INTERVALO CON EL
 C QUE SE REALIZA EL CALCULO.

```

HT=2*60*D/R**2
WRITE(*,60)HT
60  FORMAT(20X,'HT = ',G10.2)
WRITE(*,*)
WRITE(*,61)
61  FORMAT(12X,'¿MENOR LONGITUD DE INTERVALO DE IMPRESION (S/N)? ',\ )
READ(*,'(A)') OP

IF (OP.EQ.'S'.OR.OP.EQ.'s') THEN
    WRITE(*,*)
    WRITE(*,62)
62  FORMAT(20X,'DIVIDIRLO ENTRE? ',\ )
    READ(*,*)K
HT=HT/K
END IF
OP='N'

WRITE(*,*)
WRITE(*,63)
63  FORMAT(12X,'¿SUBDIVISIONES DEL INTERVALO PARA EL CALCULO:? ',\ )
READ(*,*)NPAS
H=HT/NPAS

C  ESTE H SI REPRESENTA EL INTERVALO DE CALCULO UTILIZADO
C  EN EL METODO NUMERICO DE RESOLUCION DEL SISTEMA.

WRITE(*,*)
WRITE(*,64)
64  FORMAT(12X,'TIEMPO ADIM. FINAL DE CALCULO: ',\ )
READ(*,*)TF

C  LECTURA DE LA CONCENTRACION EN EL LECHO AL TIEMPO DE
C  RESIDENCIA DE LA INSTALACION, QUE SERA LA CONDICION
C  INICIAL EL LAS COLUMNAS CORRESPONDIENTES A LAS FUNCIONES
C  U(2) A U(M+1)

WRITE(*,65)
65  FORMAT(12X,'CONCENTRACION INICIAL EN EL LECHO (C/Co): ',\ )
READ(*,*)U0

C  ABRIR EL FICHERO DE RESULTADOS: ESTE FICHERO ES SOLO UN LISTADO
C  DE LOS DATOS DE CONCENTRACION TIEMPO RESULTADO DEL CALCULO,
C  PERO LOS DATOS SE ALMACENAN SIN FORMATO.

WRITE(*,*)
WRITE(*,66)
66  FORMAT(T12,'¿CREAR UN FICHERO DE DATOS SIN FORMATO (S/N)? ',\ )
READ(*,'(A)')OF

IF ((OF.EQ.'S').OR.(OF.EQ.'s')) THEN
    WRITE(*,*)
    WRITE(*,67)

```

```

67   FORMAT(12X,'NOMBRE DEL FICHERO DE DATOS: ',\ )
      READ(*,'(A)')FICHERO
      OPEN(2,FILE=FICHERO)
      OF='S'
      ENDIF

```

C INICIALIZAR LAS MATRICES

```

      DO 68 I=1,M*N
          YA(1,I)=0
68   CONTINUE

```

```

      DO 69 I=1,M
          YA(1,M*N+I)=U0
69   CONTINUE

```

YA(1,NF+1)=1.

K=0

```

70   DO 71 I=1,NPAS
          DO 72 IF=1,NF
              F(IF)=0
              DO 73 IC=1,NF+1
                  F(IF)=F(IF)+C(IF,IC)*YA(1,IC)
73   CONTINUE

```

YA(2,IF)=YA(1,IF)+H*F(IF)

```

72   CONTINUE
      DO 71 IC=1,NF
          YA(1,IC)=YA(2,IC)
          YA(2,IC)=0
71   CONTINUE

```

K=K+1
U(K)=0

```

      DO 74 IC=1,M
          U(K)=U(K)+CC(2,IC)*YA(1,M*N+IC)
74   CONTINUE

```

U(K)=U(K)+CC(2,M+1)

T(K)=K*HT*R**2/60/D
UNI='MIN'

C CONDICION PARA EVITAR LA IMPRESION DE VALORES
C NEGATIVOS DE CONCENTRACION

```

IF (U(K).LT.0) U(K)=1E-9

C   IMPRESION DE LOS RESULTADOS EN PANTALLA

WRITE(*,75)T(K),UNI,U(K)
75  FORMAT(12X,'T= ',D15.4,1X,A3,5X,'U= ',D15.4)

C   IMPRESION DE LOS RESULTADOS EN EL FICHERO DE DATOS

IF (OF.EQ.'S') WRITE(2,*)T(K),U(K)

IF ((U(K).GT.1).OR.(T(K).GT.TF)) THEN
    WRITE(*,76)
76  FORMAT(12X,'¿DESEA CONTINUAR (S/N)? '\)
    READ(*,'(A)')OP
    IF (OP.EQ.'S'.OR.OP.EQ.'s') GO TO 70
ELSE
    GO TO 70
END IF

IF (OF.EQ.'S') CLOSE(2)

C   NPC ES EL NUMERO DE POSICIONES OCUPADAS EN LAS MATRICES
C   U, T.

NPC=K

RETURN
END

C   *****
C   *           SUBROUTINA DE CALCULO DE ERRORES           *
C   *****

SUBROUTINE ERROR
COMMON/RES/U(500),T(500),NPC
COMMON/SAL/NPT,TE(50),UE(50),UC(50),ERM
INTEGER TE
DOUBLE PRECISION U,ER(50),UC,UE
CHARACTER*30 CURVAEX

C   LECTURA DEL FICHERO DE DATOS QUE CONTIENE EL NUMERO
C   DE PUNTOS EXPERIMENTALES (NPT) Y DICHOS PUNTOS, QUE
C   SE GUARDAN EN LAS MATRICES TE Y UE.

WRITE(*,90)
90  FORMAT(12X,'NOMBRE DEL FICHERO DE DATOS EXPERIMENTALES: ',\)
    READ(*,'(A)')CURVAEX
    OPEN(3,FILE=CURVAEX)

```

```

READ(3,*)NPT

DO 91 I=1,NPT
  READ(3,*)TE(I),UE(I)
91  CONTINUE

CLOSE(3)

C  REDONDEO DE LOS TIEMPOS CALCULADOS Y PASO DE LOS MISMOS
C  A FORMA ENTERA.

DO 92 I=1,NPC
  T(I)=NINT(T(I))
92  CONTINUE

C  LOCALIZACION DE LA PRIMERA POSICION DE LA MATRIZ UC QUE
C  CONTIENE UN DATO DE CONCENTRACION COMPARABLE AL PRIMER DATO
C  DE LA EXPERIMENTAL PARA CALCULKAR EL ERROR.

I=1
DO WHILE (T(I).LE.TE(1))
  I=I+1
END DO
UC(1)=U(I)

C  A CONTINUACION SE COPIAN EN LA MATRIZ UC LAS CONCENTRACIONES
C  DE LA MATRIZ U CORRESPONDIENTES A LOS TIEMPOS DE LA MATRIZ TE,
C  ES DECIR, SOLO AQUELLAS QUE CORRESPONDEN A TIEMPOS EXPERIMEN-
C  TALES
C  Y QUE SERAN LAS QUE SE UTILICEN PARA CALCULAR LOS ERRORES.

K=2
DO 93 J=I+1,NPC
  UC(K)=U(J)
  K=K+1
93  CONTINUE

C  SE HAN LLENADO (K-1) POSICIONES DE ESTA MATRIZ UC

ERM=0

DO 94 I=1,NPT-1
  ER(I)=(UC(I)-UE(I+1))/UE(I+1)*100
  ERM=ERM+DABS(ER(I))
  WRITE(*,95)TE(I+1),ER(I)
95  FORMAT(12X,'T= ',12,5X,'ERROR RELATIVO= ',D12.4)
94  CONTINUE

ERM=ERM/(NPT-1)
WRITE(*,96)ERM
96  FORMAT(12X,'ERROR MEDIO (%): ',D12.4)

```

```
RETURN
END
```

```
C *****
C *      SUBROUTINA DE SALIDA DE RESULTADOS      *
C *****

SUBROUTINE SALIDA
COMMON/KDN/K,D,NCICLO
COMMON/SAL/NPT,TE(50),UE(50),UC(50),ERM
INTEGER TE
REAL K
DOUBLE PRECISION UE,UC
CHARACTER*30 FICHERO

WRITE(*,*)
WRITE(*,101)
101  FORMAT(T10,'NOMBRE PARA EL FICHERO DE RESULTADOS: ',\ )
READ(*,'(A)')FICHERO
OPEN(4,FILE=FICHERO)
WRITE(4,102)
102  FORMAT(T15,' ┌───────────────────────────────────────────┐
+───────────────────────────────────────────┐ ')
WRITE(4,104)
WRITE(4,103)NCICLO
103  FORMAT(T15,' ┃  CURVAS DE ROTURA',T51,'CICLO: ',I2,T63,' ┃ ')
WRITE(4,104)
104  FORMAT(T15,' ┃ ',T63,' ┃ ')
WRITE(4,105)
105  FORMAT(T15,' └───────────────────────────────────────────┘
+───────────────────────────────────────────┘ ')
WRITE(4,*)
WRITE(4,106)K,D
106  FORMAT(T20,'K =',F6.3,' (-)',T42,'D =',E9.3,' m2/s')
WRITE(4,*)
WRITE(4,112)
WRITE(4,115)
WRITE(4,107)
107  FORMAT(T18,' | ',T34,'EXPERIMENTAL',T50,'CALCULADA',T60,' | ')
WRITE(4,115)
WRITE(4,108)
108  FORMAT(T18,' | ',T20,'TIEMPO (MIN)',T36,'C/Co (-)',T51,'C/Co (-)',
+T60,' | ')
WRITE(4,115)
WRITE(4,113)
WRITE(4,115)

DO 109 I=1,NPT
WRITE(4,110)TE(I),UE(I),UC(I)
110  FORMAT(T18,' | ',T25,I2,T35,F7.4,T50,F7.4,T60,' | ')
C    WRITE(4,115)
```

109 CONTINUE

WRITE(4,113)

WRITE(4,115)

WRITE(4,111)ERM

111 FORMAT(T18,' | ',T28,'ERROR MEDIO: ',F6.2,' %',T60,' | ')

WRITE(4,115)

WRITE(4,114)

112 FORMAT(T18,' | _____

+ _____ | ')

113 FORMAT(T18,' | _____

+ _____ | ')

114 FORMAT(T18,' | _____

+ _____ | ')

115 FORMAT(T18,' | ',T60,' | ')

RETURN

END

9.7. NOMENCLATURA

- C_0 Concentración de n-C₁₀ en el alimento líquido, (% peso).
- c Concentración de n-C₁₀ en la fase fluida en el modelo de Adsorción en Lecho Fijo, (mol/m³).
- c_0 Concentración de n-C₁₀ en la fase fluida a la entrada de la columna, condición inicial para la resolución del Modelo de Adsorción en Lecho Fijo, (mol/m³).
- D Diámetro interno de la columna de adsorción, (cm).
- D_{AB} Difusividad de A en B en fase líquida, (m²/s).
- D_{AB}° Difusividad de A en B en fase líquida y a dilución infinita, (m²/s).
- D_c Coeficiente de difusión en los microporos, (m²/s).
- D_{ef} Coeficiente de difusión efectivo, (m²/s).
- D_L Coeficiente de dispersión axial, (m²/s).
- D_p Coeficiente de difusión en los macroporos, (m²/s).
- $F(\xi)$ Factor de corrección para la constante de equilibrio de adsorción calculado como función de ξ , (adim.).
- F_0 Factor de corrección para la constante volumétrica de adsorción calculado por tanteos, (adim.).
- G_D Grado de desactivación del tamiz molecular después de un determinado número de ciclos, (%).
- K Constante volumétrica de equilibrio de adsorción calculada por el Modelo Lineal de Adsorción, (m³/m³).
- K_c Constante volumétrica de equilibrio de adsorción corregida, calculada por el Modelo Lineal de Adsorción modificado, (m³/m³).
- k_f Coeficiente global de Transferencia de materia externa, (m/s).
- L Longitud de columna de adsorción, (m).
- l Longitud de lecho adsorbente, (m).
- M Número de puntos de colocación para el cálculo de la concentración de n-C₁₀ a distintas alturas del lecho.
- Mz Masa de zeolita utilizada en la experimentación, (g).
- m_{ads} Masa total de n-C₁₀ adsorbido por la zeolita en un ciclo de adsorción, (g).
- N Número de puntos de colocación para el cálculo de la concentración de n-C₁₀ en distintas posiciones de la partícula.
- P_c Presión crítica, (atm).
- Pe Número de Peclet: vL/D_L , (adim.).

P_M	Peso molecular, (g/mol).
Pte.	Pendiente de las curvas de rotura, (%n-C ₁₀ /min).
Q	Concentración adimensional en el interior de las partículas: q/c_0 .
Q_v	Caudal volumétrico, (ml/min).
q	Concentración en el interior de las partículas, (mol/m ³).
q_{10}	Capacidad de adsorción de n-C ₁₀ por la zeolita 5A, (g n-C ₁₀ /g zeo).
R	Constante de los gases, (cm ³ atm / mol K).
R_p	Radio de la partícula de adsorbente, (m).
r	Distancia radial, medida desde el centro, en una partícula esférica, (m); recorrido medio de una molécula de adsorbato en la partícula de zeolita hasta que queda retenida (cm), en la definición de la pseudoconstante de tiempo difusional, ec. [5.2].
r_c	Radio del cristal de zeolita, (m).
Sc	Número de Schmidt: $\mu/\rho D_{AB}$, (adim.).
Sh	Número de Sherwood: $D k_f/D_{AB}$, (adim.).
T_c	Temperatura crítica, (K).
T_r	Temperatura reducida, (adim.).
t_c	Tiempo de contacto, (min).
t_F	Tiempo final de las curvas de rotura, (min).
t_R	Tiempo de rotura de las curvas, (min).
t_{RE}	Tiempo de residencia de la instalación, (min).
U	Concentración adimensional de n-C ₁₀ en la fase fluida: c/c_0 .
V_A	Volumen molar de A a su temperatura de ebullición, (cm ³ /mol).
V_c	Volumen molar crítico, (cm ³ /mol).
v_s	Velocidad superficial, definida como: $Q_v/((\pi/4)D^2)$, (cm/min).
v	Velocidad intersticial definida como: $Q_v/((\pi/4)D^2\epsilon_L)$, (cm/min).
X_0	Fracción másica de n-C ₁₀ en el alimento.
X_1	Fracción másica de adsorbato a la salida del lecho.
x	Distancia axial adimensional: z/L .
Z_c	Factor de compresibilidad crítico, (adim.).
z	Distancia en dirección axial de la columna, medida desde arriba, (m).

LETRAS GRIEGAS

ζ	Parámetro del método de Letsou y Stiel para el cálculo de la viscosidad.
η	Distancia radial adimensional: r/R_p .

η_L	Viscosidad de un líquido, (cP).
η_m	Viscosidad de la mezcla líquida alimentada, (cP).
θ	Parámetro de Longitud de Lecho en el Modelo de Adsorción en Lecho Fijo, (adim.).
ε_L	Porosidad del lecho, (m^3/m^3).
ε_p	Porosidad del pellet de zeolita, (m^3/m^3).
μ	Primer momento de las curvas de rotura, (min).
ξ	Parámetro de Resistencia en la película en Modelo de Adsorción en Lecho Fijo, (adim.).
ϑ	Parámetro del método de Thomas para la estimación de la viscosidad, (adim.).
ρ_L	Densidad de un líquido, (g/cm^3).
ρ_m	Densidad de la mezcla líquida alimentada, (g/cm^3).
σ^2	Segundo momento de las curvas de rotura, (min^2).
τ	Tiempo adimensional en el Modelo de Adsorción en Lecho Fijo: $D_{ef} t/R_p^2$, (adim.).
φ	Parámetro del Método de Wilke-Chang para la estimación de la difusividad, (adim.).
ψ	Parámetro de distribución en el Modelo de Adsorción en Lecho Fijo, (adim.).
ω	Factor acéntrico de Pitzer, utilizado en el Método de Bhirud para la estimación de densidades, (adim.).

10. BIBLIOGRAFIA

- AGUDO, L.; *Química e Industria*, **1976**, 22, 2.
- AL-ALMEERI, R. S.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1989**, 28, 809.
- ALVAREZ, F.; "*Adsorción de Compuestos Fenólicos en Fase Líquida sobre Carbón Activado: Equilibrio de Mezclas Multicomponente*", **1989**. Tesis doctoral. U.C.M.
- ALVAREZ, J. R., CUELLAR, J., MARQUEZ, M. C.; *Anales de Química*, **1984**, 80(3), 732.
- APPLEBY, W. G., GIBSON, W., GOOD, G.; *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **1962**, 1, 102.
- BARRER, R. M.; "*Molecular Sieves*", **1969**, Society of Chemical Industry, London.
- BATT, J. B., PETERSEN, E. E.; "*Activation, Deactivation and Poisoning of Catalysts*", **1988**, Ed. Academic, Press, London.
- BEYNE, A. O., FROMENT, G. F.; *Chem. Eng. Sci.*, **1990**, 45, 183.
- BHATIA, S., BELTRAMINI, J.; *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1989-90**, 31(4), 431.
- BHIRUD, V. L.; *AIChE Journal*, **1978**, 24, 1127.
- BIBBY, D. M. et al.; *Appl. Catal.*, **1992**, 93, 1.
- BILBAO, J.; *Ind. Eng. Chem. (Proc. Des. Dev.)*, **1985**, 24, 531.
- BIRNBAUM, J., LAPIDUS, L.; *Chem. Eng. Sci.*, **1978**, 33, 455.
- BLASCO, V. C.; "*Catalyst Deactivation*", **1991**, C.Bartholomew and J.Batts eds., Elsevier, Amsterdam.
- BONILLA, M.; "*Regeneración y Caracterización de Tamices Moleculares 5A*". **1992**. Tesis Doctoral. U.C.M.
- BRECK, D. M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78, 2338.
- BRECK, D.M.; *J. Chem. Educ.*, **1964**, 41, 678.
- BRECK, D. M.; "*Molecular Sieve Zeolites*", **1968**, Society of Chemical Industry, London.
- BRECK, D. M.; "*Zeolite Molecular Sieve-structure, Chemistry and Use*", **1974**, J.Wiley and Sons, New York.
- BRECKMAN, F.; *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **1979**, 18, 23.
- BRIDGER, G. W.; "*Industrial Catalyst Handbook*", **1970**, Wolfe Scientific Books.
- BROUGHTON, D. B.; *Chem. Eng. Prog.*, **1968**, 64, 8.

- BROUSSARD, L.; *J. Amer. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 1041.
- CALLEJA, G., SERNA, J., RODRIGUEZ, J.; *Carbon*, **1993**, 31(5), 691.
- CHATZOPOULOS, D., VARMA, A.; *AIChE J.*, **1993**, 39(12), 2027.
- CHEN, N. Y., DEGMAN, T. F.; *Chem. Eng. Pro.*, **1988**, 84, 32.
- COLLINS, J., SACRAMENTO, P.; *Surf. Sci.*, **1989**, 221(1-2), 277.
- CONLEY, R. T.; *"Espectroscopía Infrarroja"*, **1979**, Alhambra, S.A.
- COONEY, D. O.; *Chem. Eng. Comm.*, **1990**, 91, 1.
- CORELLA, J., ASUA, J.; *Can. J. Chem. Eng.*, **1981**, 59, 506.
- CORELLA, J., ASUA, J.; *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **1982a**, 21, 55.
- CORELLA, J., ASUA, J.; *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **1982b**, 21, 551.
- CORELLA, J., MENENDEZ, M.; *Chem. Eng. Sci.*, **1986**, 41, 1817.
- CORNEL, P., SOVTHEINER, H., SUMMERS, R.S., ROBERTS, P.V.; *Chem. Eng. Sci.*, **1986**, 41(7), 1801.
- COSTA, E., et al.; *"Ingeniería Química 6. Transferencia de Materia 2ª Parte. Pendiente de Publicación.*
- DEJAIFRE, P., AUROUX, A., GRAVELLE, P.C., VÉDRINE, J.C.; *J. Catal.*, **1981**, 70, 123.
- DEROUANE, E.G., GILSON, J.P., NAGY, J.B.; *Zeolites*, **1982**, 2, 42.
- DEROUANE, E.G.; *"Factors Affecting the Deactivation of Zeolites by Coking. Catalysis by Acids and Bases"*, **1985**, Elsevier, Amsterdam.
- DIAZ, J. A.; *"Caracterización de Tamices Moleculares 5A, Test Dinámico de Adsorción"*, **1990**, Tesina de Licenciatura, U.C.M..
- DWYER, J.; *"Zeolite Structure, Composition and Catalysis"*, presentado en el simposio "Zeolites for Industry", **1984**, Manchester, 3 - 5 Abril.
- DYER, A.; *Separation Science and Technology*, **1978**, 13(6), 501.
- EIC, M., RUTHVEN, D.M.; *Zeolites*, **1988**, 8(11), 472.
- ELDRIDGE, R.B.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1993**, 32, 2208.
- ENGELHARDT, J., et al.; *Zeolites*, **1992**, 12, 916.
- FICHTNER-SCHMITTLER, H.; HUTZ, W.; *Zeolites*, **1992**, 12, 750.
- FINLAYSON, B.A.; *"The Method of Weighted Residuals and Variational Principles"*. **1972**, Academic Press, New York.
- FINLAYSON, B.A.; *"NonLinear Analysis in Chemical Engineering"*, **1980**, McGraw-Hill Book Co., USA.
- FLYNN, P.C., WANKE, S.E.; *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1975**, 12, 93.
- FROMENT, G.F., DE MEIJER, J., DEROUANE, E.G.; *J. Catal.*, **1990**, 124, 391.

- FROMENT, G.F., BISCHOFF, K.B.; *"Chemical Reactor Analysis and Design"*, 1990, 2ª Ed., John Wiley, New York.
- FURIMSKY, E.; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1983**, 22, 34.
- GALLEZOT, P., BERGERET, G.; *Proc. 7th Int. Congr. on Catalysis*, 1984, Berlín, Dechema, Frankfurt, 5, 659.
- GALLEZOT, P., GUISET, M., MAGNOUX, P.; *J. Catal.*, **1988**, 114, 100.
- GARG, D.R., RUTHVEN, D.M.; *Chem. Eng. Sci.*, **1973**, 28, 791.
- GUISET, M., MAGNOUX, P.; *Applied Catal.*, **1989**, 54, 1.
- GUPTA, R.K., KUNZRU, D., SURUF, D.; *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **1981**, 21, 28.
- HEDGE, S.G., RUTNASAMY, P.; *Zeolites*, **1988**, 8(3), 137.
- HEGEDUS, L.; *Ind. Eng. Chem. (Fundam.)*, **1974**, 13, 190.
- HEGEDUS, L., McCABE, R.W.; *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1981**, 23, 377.
- HILLMAN, S.H., GERMAN, R.; *J. Mater. Sci.*, **1992**, 27(10), 2641.
- HOLLAND, D., LIAPIS, A.; *"Computer Methods for Solving Dynamic Separation Problems"*, **1983**, Chemical Engineering Series, McGraw-Hill, New York.
- HUGHES, T.R.; *"Deactivation of Catalysts"*, **1984**, Ed. Academic Press Inc., Londres.
- JARVELIN, H., FAIR, J.R.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1993**, 32, 2210.
- JASRA, R.V., BHAT, S.G.T.; *Ind. Eng. Chem.*, **1987**, 26, 2544.
- JASRA, R.V., BHAT, S.G.T.; *Zeolites*, **1987**, 7(3), 127.
- KARGE, H.G., BOLDINGH, E.P.; *Catal. Today*, **1988**, 3, 379.
- KARGE, H.G., SEIDEL, R.; *AIChE J.*, **1988**, 34(7), 1185.
- KARGE, H.G., et al.; *J. Catal.*, **1988**, 114, 144.
- KARGE, H.G., DONDUR, V.; *The Journal of Physical Chemistry*, **1990**, 94(2), 765.
- KARGER, H.G., RUTHVEN, D.M.; *"Diffusion in Zeolites, and other Microporous Solids"*, **1992**, Wiley Interscience Publication, USA.
- KAWAZOE, K., TAKEUCHI, Y.; *J. Chem. Eng. Japan*, **1974**, 7, 431.
- KISSINGER, D., KHANG, A.; *Chem. Eng. Sci.*, **1989**, 44, 55.
- KLINKENBERG, A.; *Ind. Eng. Chem.*, **1954**, 46, 2285.
- KOH, H.P., HUDGES, R.; *AIChE J.*, **1974**, 20, 395.
- KRISHNA, A.S.; *Cat. Rev. - Sci. Eng.*, **1991**, 32, 279.
- KULPRATHIPANJA, S.; *"Separating Normal Paraffins Using Silicate Adsorbent"*, **1983**, U.S. Patent, 4,367,364.
- KUMAR, R., DUNCAN, R.C., RUTHVEN, D.M.; *Can. J. Chem. Eng.*, **1982**, 60(8), 493.
- KYTE, H.S.; *Chem. Eng. Sci.*, **1973**, 28, 1853.

- LANGE, J.P., GUTSZE, A., ALLGCIER, J.; *Appl. Catal.*, **1988**, 45, 345.
- LANGNER, B.E.; *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **1981**, 20, 326.
- LAPIDUS, L., AMUNDSON, N.R.; *J. Phys. Chem.*, **1952**, 56, 984.
- LEE, H.H.; *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1983**, 25, 475.
- LETSOU, A., STIEL, L.I.; *AIChE J.*, **1973**, 19, 409.
- LEVENSPIEL, O., BISCHOFF, K.B.; "*Advances in Chemical Engineering*". **1963**, 4, Academic Press, New York.
- LEVENSPIEL, O.; "*Ingeniería de las Reacciones Químicas*", **1981**, Ed. Reverté (Edición Especial), España.
- LIAPIS, A., RIPPIN, D.; *Chem. Eng. Sci.*, **1977**, 32, 619.
- LIAPIS, A., RIPPIN, D.; *Chem. Eng. Sci.*, **1978**, 33, 593.
- MAGNOUX, P., ROGER, P., GUISET, M.; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1987**, 34, 317.
- MAGNOUX, P., CARTROUD, P., MIGNARD, S., GUISET, M.; *J. Catal.*, **1987**, 106, 242.
- MAGNOUX, P., GUISET, M.; *Zeolites*, **1989**, 9, 329.
- MAGNOUX, P., MACHADO, F., GUISET, M.; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1993**, 75, 435.
- MARCUSSEN, L.; *Chem. Eng. Sci.*, **1982**, 37, 299.
- McBAIN, J.N.; "*The Sorption of Gases and Vapors by Solids*", **1932**, Cap. 5, Rutledge and Sons, Ltd., London.
- McLAUGHLIN, K.W., ANTHONY, R.G.; *AIChE J.*, **1985**, 31, 927.
- MENON, P.; *J. of Molecular Catal.*, **1990**, 59, 207.
- MILTON, R.M.; *U.S. PATENT 2882243 and 2882244*, **1959**, 14 Abril.
- MYERS, A., BELFORD, G.; "*Fundamentals of Adsorption*", **1983**, Engineering Foundation.
- NUM, I., ELDRIDGE, J.W.; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1985**, 24, 55.
- OCHOA, F., SANTOS, A.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1993**, 32, 2626.
- ONO, Y., KANNE, K.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1991**, 87(4), 663.
- ONO, Y., KANNE, K.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1991**, 87(4), 669.
- OSCIK, J.; "*Adsorption*", **1982**, Ellis Horwood Limited, Chichester (G.B.).
- PERRY, H.; "*Manual de Ingeniería Química*", **1985**.
- RAGHAVAN, N.S., RUTHVEN, D.M.; *AIChE J.*, **1983**, 29(6), 922.
- RANDOLPH, A.D., LARSON, M.A.; "*Theory of Particulate Processes*", **1971**, Academic Press, New York.
- RASMUSON, A., NERETNIEKS, J.; *AIChE J.*, **1980**, 26(4), 686.
- RASMUSON, A.; *Chem. Eng. Sci.*, **1982**, 37, 787.
- REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M., POLING, B.E.; "*The Properties of Gases and Liquids*", **1988**,

McGraw-Hill Book Co., New York.

- RESCHKE, A., RADEKE, H., GELBIN, D.; *Chem. Eng. Sci.*, **1986**, 41(3), 549.
- RODRIGUES, A.E. et al.; *"Adsorption: science and Technology"*, **1989**, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- ROLLMAN, L.D., WALSH, D.E.; *J. Catal.*, **1979**, 56, 139.
- ROSEN, J.B.; *Ind. Eng. Chem.*, **1954**, 46, 1590.
- RUCKENSTEIN, E.; *"Catalyst Deactivation"*, **1991**, C.Bartolomew and J.Batts editores, Elsevier, Amsterdam.
- RUTHVEN, D.M.; *"Principles of Adsorption Processes"*, **1984**, Wiley-Interscience.
- RUTHVEN, D.M.; *Chem. Eng. Prog.*, **1988**, 84, 42.
- RUTHVEN, D.M., CHING, C.B.; *Chem. Eng. Sci.*, **1989**, 44, 1011.
- SAMOILOV, N.A.; *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1982**, 19 (1-2), 5.
- SATTERFIELD, C.D.; *"Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis"*, **1977**, Dpto. de Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Massachusetts.
- SATTERFIELD, C.D.; *"Heterogeneous Catalysis in Practice"*, **1980**, McGraw Hill, New York.
- SCOTT, J.; *"Zeolite Technology and Applications. Recent Advances"*, **1980**, Noges Data Corporation, Park Ridge (New Jersey).
- SEIDEL, A., GELBIN, D.; *Chem. Eng. Sci.*, **1986**, 41(3), 541.
- SEIDEL, A., CATL, P.S.; *Chem. Eng. Sci.*, **1989**, 44(1), 189.
- SERVEN, M.L.; *"Reproducción de Curvas de Rotura en la Desactivación del Tamiz Molecular 5A"*. **1994**, Tesina de Licenciatura, U.C.M.
- SHAH, O.; *Chem. Eng. Sci.*, **1987**, 42, 17.
- SIE, S.T.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1992**, 31, 1881.
- SIE, S.T.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1993**, 32, 397.
- SIE, S.T.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1993**, 32, 403.
- SIEGEL, H., SCHOLLNER, R.; *Zeolites*, **1987**, 7(3), 148.
- SIEGEL, H., SCHOLLNER, R.; *Zeolites*, **1987**, 7(7), 372.
- SING, K.S.W., EVERETT, D.H., HAUL, R.A.; *Pure and Applied Chem.*, **1985**, 57(4), 603.
- SILVERSTEIN, R., BASSIER, G., MORRIL, T.; *"Identificación Espectrométrica de Compuestos Orgánicos"*, **1980**, Ed. Diana, México.
- SONNEMAS, M.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1993**, 32, 2512.
- SORENSEN, J.P., STEWART, W.E.; *Chem. Eng. Sci.*, **1982**, 37(7), 1103.
- SUSHUMMA, J.; *J. Catal.*, **1987**, 108, 77.
- STEIGEL, G., POLINSKI, L.M., TACHER, R.; *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **1982**, 21,

477.

- SUZUKI, M., SUDO, Y.; *Chem. Eng. Sci.*, **1978**, 33(9), 1287.
- SUZUKI, M.; *"Adsorption Engineering"*, **1990**, Elseiver, New York.
- THOMAS, L.H.; *J. Chem. Soc.*, **1946**, 14, 573.
- VALDES, P., RODRIGUEZ, V.; *J. Mater. Sci. lett.*, **1992**, 11(10), 678.
- VAN BEKKUM, H., FLANIGEN, E.M., JANSEN, J.C. EDITORS; *"Introduction to Zeolite Science and Practice"*, **1990**, Cap. 1º, Elseiver, New York.
- VAVLITIS, A.P., RUTHVEN, D.M., LOUGHLIN, K.F.; *J. Colloid Interf. Sci.*, **1981**, 84(2), 526.
- VILLADSEN, J., SORENSEN, J.P.; *Chem. Eng. Sci.*, **1969**, 24, 1337.
- VOORHIES, A.; *Ind. Eng. Chem.*, **1945**, 37, 318.
- WAKAO, N., FUNAZKRI, T.; *Chem. Eng. Sci.*, **1978**, 33, 1375.
- WALSH, D.E., ROLLMAN, L.D.; *J. Catal.*, **1979**, 56, 195.
- WEBER, T.W., CHAKRAVORTI, R.K.; *AIChE J.*, **1974**, 20, 228.
- WEI, J.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1994**, 33, 2467.
- WEITKAMP, J., MAIXNER, S.; *Zeolites*, **1987**, 7, 6.
- WISE, H.; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1991**, 68, 497.
- WOJCIECHOWSKI, B.W., JHON, T., PACHOVSKY, R.; *Adv. Chem. Ser.*, **1974**, 133, 422.
- WOLF, F., DANES, F., PILCHOWSKI, K.; *Adv. Chem.*, **1971**, 102, 229.
- WOLF, E., ALFANI, F.; *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, **1982**, 24, 329.