



Modelado de trampas de hidrocarburos aplicadas en el arranque en frío de vehículos de gasolina

Begoña Puértolas Lacambra

Directores:

Dr. Tomás García Martínez

Dra. María Victoria Navarro López

Ponente:

Dra. Inmaculada Arauzo Pelet

Máster Universitario en Energías Renovables y
Eficiencia Energética

Programa Oficial de Posgrado en
Ingeniería Eléctrica y Energética

Curso 2009/2010, Septiembre 2010

Modelado de trampas de hidrocarburos aplicadas en el arranque en frío de vehículos de gasolina

RESUMEN

En este trabajo, se ha profundizado en el conocimiento del proceso de adsorción de propano sobre zeolita ZSM-5 con el objetivo de establecer las bases para el desarrollo de trampas de hidrocarburos que presenten unas prestaciones adecuadas en la reducción de las emisiones de hidrocarburos durante el periodo de arranque en frío en vehículos de gasolina.

Para ello, se han llevado a cabo experimentos del proceso de adsorción-desorción así como de ciclos de encendido en frío en las diferentes condiciones de concentración, temperatura y flujo volumétrico que tienen lugar en las trampas de hidrocarburos. A continuación, y mediante comparación con los resultados experimentales, se han simulado estos procesos como primer paso para conocer los fenómenos de transferencia de materia y transferencia de energía que tienen lugar sobre la zeolita seleccionada. La herramienta seleccionada para llevar a cabo esta simulación dinámica ha sido el módulo *Adsorption* de AspenTech.

A través de los resultados obtenidos, se ha demostrado que el modelo de simulación es adecuado para representar el proceso de adsorción de hidrocarburos en zeolitas bajo diferentes condiciones de operación, lo que indica la versatilidad del modelo y su alto grado de precisión, que lo convierte en una herramienta muy útil para la optimización del proceso y su posible escalado a una trampa real.

TABLA DE CONTENIDOS

<i>TABLA DE CONTENIDOS</i>	5
<i>NOMENCLATURA</i>	6
<i>MEMORIA</i>	9
<i>1. INTRODUCCIÓN</i>	10
<i>2. OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DEL TRABAJO</i>	15
<i>3. EXPERIMENTAL</i>	16
3.1. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO	16
3.2. EXPERIMENTOS REALIZADOS EN EL SISTEMA DE ADSORCIÓN	17
3.2.1. EXPERIMENTOS PARA DETERMINAR LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	17
3.2.2. EXPERIMENTOS PARA ESTUDIAR EL COMPORTAMIENTO DEL SISTEMA EN CONDICIONES DE ENCENDIDO EN FRÍO	17
3.2.3. MODELADO DEL PROCESO	18
<i>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</i>	21
4.1. RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS	21
4.1.1. CURVAS DE RUPTURA	21
4.1.2. CURVAS DE DESORCIÓN	23
4.1.3. CICLOS DE ENCENDIDO EN FRÍO	24
4.1.4. MODELADO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN	27
<i>5. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO</i>	35

Nomenclatura

a_p	superficie específica de partícula por unidad de volumen de lecho (m^2/m^3)
B	constante de la isoterma de Dubinin-Radushkevich
c	parámetro de la isoterma BET
C	concentración del gas (mol/m^3)
C_0	concentración inicial del gas (mol/m^3)
C_{p_a}	calor específico del adsorbato ($J/mol\ K$)
C_{p_s}	calor específico del adsorbente ($J/mol\ K$)
C_{p_w}	calor específico de la pared ($J/g\ K$)
C_{v_g}	calor específico del gas a volumen constante ($J/g\ K$)
D_B	diámetro del lecho (m)
D_e	coeficiente de difusión efectiva (m^2/s)
D_k	coeficiente de difusión Knudsen (m^2/s)
D_m	difusividad molecular del compuesto i en j (m^2/s)
d_p	diámetro de partícula (m)
D_r	coeficiente de dispersión radial (m^2/s)
D_s	coeficiente de difusión superficial (m^2/s)
D_z	coeficiente de dispersión longitudinal (m^2/s)
E_a	energía de activación (J/mol)
H_{amb}	coeficiente de transferencia de la fase gas ambiente a la pared ($W/m^2\ K$)
H_r	entalpía de reacción (J/mol)
HTC	coeficiente de transferencia de la fase gas al sólido ($W/m^2\ K$)
H_w	coeficiente de transferencia de la fase gas a la pared ($W/m^2\ K$)
IP_1	parámetro de ajuste de la isoterma ($m^3/kg_{adsorbente}$)
IP_2	parámetro de ajuste de la isoterma (K)
IP_3	parámetro de ajuste de la isoterma ($m^3/kmol_{adsorbato}$)
IP_4	parámetro de ajuste de la isoterma (K)
J	término fuente del balance de materia al lecho de adsorbente ($mol/m^3\ s$)
K	constante de equilibrio de adsorción
k_f	constante de transferencia de materia externa (m/s)
K_f	constante de la isoterma de Freundlich ($m^3/g_{adsorbato}$)
k_{gr}	conductividad térmica efectiva del gas en dirección radial ($W/m\ K$)
k_{gz}	conductividad térmica efectiva del gas en dirección axial ($W/m\ K$)
K_L	constante de la isoterma de Langmuir (m^3/mol)
K_{Lf}	constante de la isoterma de Langmuir-Freundlich (m^3/mol)

k_p	coeficiente de transferencia de materia (s^{-1})
k_{p0}	factor preexponencial (s^{-1})
k_w	conductividad térmica de la pared ($W/m\ K$)
L	altura del lecho (m)
M	peso molecular (g/mol)
m	peso de adsorbente (g)
n_f	constante de la isoterma de Freundlich
n_{Lf}	constante de la isotema de Langmuir-Freundlich
Nu_w	número de Nusselt de transmisión de calor del gas a la pared
P	presión (Pa)
P^0	presión de vapor (Pa)
Pe_H	número de Peclet de transmisión de calor del gas a la pared
PM_i	peso molecular del adsorbato (g/mol)
PM_g	peso molecular del gas (g/mol)
Pr	número de Prandtl
Q	flujo volumétrico a la entrada del lecho (mlN/min)
Q_{Hx}	velocidad de transferencia de energía (W/m^2)
r	coordenada radial (m)
r_0	radio de poro medio (m)
Re	número de Reynolds
r_p	radio de partícula (m)
Sc	número de Schmidt
Sh	número de Sherwood
t	tiempo (s)
t_f	tiempo de saturación del lecho (min)
T	temperatura del horno (K)
T_c	temperatura crítica (K)
T_g	temperatura del gas (K)
T_s	temperatura del sólido (K)
T_w	temperatura de la pared (K)
V_c	volumen crítico (cm^3/mol)
v_g	velocidad lineal del gas (m/s)
w	cantidad de propano adsorbido en la fase sólida ($g_{\text{propano}}/g_{\text{adsorbente}}$)
W_i	capacidad de adsorción ($kmol_{\text{propano}}/kg_{\text{adsorbente}}$)
W_m	cantidad de gas adsorbida en una monocapa ($mol_{\text{propano}}/kg_{\text{adsorbente}}$)
W_0	volumen total de adsorbato que podría introducirse en los microporos (cm^3/g)
w^*	propano adsorbido por unidad de masa de zeolita cuando se alcanza el equilibrio con

	la concentración de propano en la fase gas ($\text{g/g}_{\text{adsorbente}}$)
x_{carac}	longitud característica (m)
z	coordenada axial (m)

Símbolos griegos

α_{Hx}	superficie efectiva de intercambio (m^2/m^3)
β	coeficiente de afinidad del adsorbato
ΔH_{ads}	calor de adsorción (J/mol)
ΔH_{L}	calor de licuefacción (J/mol)
ϵ_{B}	porosidad total (inter + intraparticular)
ϵ_{L}	porosidad interparticular del lecho
ϵ_{P}	porosidad de la partícula
μ	viscosidad dinámica del gas (Pa·s)
$\rho_{\text{ap,s}}$	densidad aparente del sólido (kg/m^3)
ρ_{g}	densidad del gas (g/m^3)
ρ_{w}	densidad de la pared (kg/m^3)
τ_{p}	tortuosidad de poro
τ_{s}	tortuosidad superficial
Φ	factor de esfericidad

Abreviaturas

CTV	catalizador de tres vías
FID	detector de ionización de llama
FR	Frequency-response
HC	hidrocarburos
	modelo cinético de adsorción de fuerza impulsora lineal (Linear Driving
LDF	Force)
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
	modelo cinético de adsorción de fuerza impulsora cuadrática (Quadratic
QDF	Driving Force)
QENS	Quasi-Elastic Neutron Scattering

MEMORIA

1. INTRODUCCIÓN

La sociedad actual ha experimentado un crecimiento en la actividad económica asociado a un aumento de la demanda y de la transformación de recursos, que ha desembocado en un incremento de las emisiones y residuos generados. Las principales fuentes de emisión de estos contaminantes atmosféricos son naturales como incendios forestales, erupciones volcánicas, etc y antropogénicas como los procesos de generación de energía para el transporte y la industria. Se ha demostrado, que el sector del transporte es el sector que más contribuye al calentamiento global en la actualidad y en el futuro próximo [1]. Las emisiones asociadas a la combustión de diésel o gasolina son junto con el CO₂, el monóxido de carbono, los hidrocarburos, la materia particulada, especialmente en motores diésel, y los óxidos de nitrógeno formados a partir del nitrógeno del aire. Las emisiones de este tipo de contaminantes tienen efectos negativos sobre la salud, además de empeorar la calidad del aire. El monóxido de carbono, es un gas que desplaza el oxígeno de la sangre por lo que en altas concentraciones puede resultar mortal; los hidrocarburos contribuyen al fenómeno del smog fotoquímico en la atmósfera y en algunos casos, como el del benceno, se ha demostrado que son carcinógenos; los NO_x reaccionan con los hidrocarburos generando ozono y smog fotoquímico; y en cuanto a la materia particulada existen evidencias de que produce la muerte prematura por enfermedades pulmonares o cardiovasculares.

Las emisiones de hidrocarburos (HC) en los vehículos de gasolina se producen principalmente durante el arranque en frío de sus motores de combustión. Esto es debido a que el catalizador empleado en los coches necesita entre 60 y 120 segundos para llegar a una temperatura de alrededor de 200 a 300 °C. Durante este período, el catalizador no está activo y la cantidad de HC liberados se ha estimado en el 50-80% del total [2]. Actualmente no existe en el mercado ninguna alternativa eficaz para la reducción de este tipo de emisiones, por lo que la comunidad científica está estudiando diferentes soluciones. Entre ellas, destacan el acercamiento del catalizador a la salida de los gases de escape del motor [3], los catalizadores calentados eléctricamente [4], la modificación técnica de los motores [5] y la incorporación de adsorbentes inorgánicos nanoporosos antes del catalizador de tres vías (CTV), lo que se conoce como trampas de HC [6]. Dentro de estas alternativas, son las trampas de HC las que presentan un mayor interés científico-tecnológico, debido a su alta eficiencia, bajo coste, facilidad de operación y requerimientos de espacio y energía menores que el resto de las soluciones mencionadas. Por el contrario, esta tecnología presenta la dificultad de encontrar un adsorbente que sea estable a altas temperaturas (hasta 800 °C), sea capaz de retener los HC a baja temperatura y liberarlos posteriormente y presente unas

prestaciones estables en presencia de otros contaminantes y contenidos de vapor de agua en torno al 10% v. Lamentablemente, hasta la fecha no se ha encontrado ningún adsorbente óptimo que sea capaz de cumplir todos los requisitos. Sin embargo, sí que existen en la literatura diversos materiales que presentan unas características potencialmente adecuadas para esta aplicación como son las zeolitas.

Las zeolitas son materiales ampliamente utilizados en procesos de separación en la industria. Las industrias petroquímicas fueron las primeras en sintetizar zeolitas debido a sus necesidades de craqueo del petróleo. Posteriormente, se ha extendido su uso en el campo de la catálisis en reacciones con moléculas orgánicas principalmente de craqueo, isomerización y síntesis de HC [7], adsorción [8] o intercambio iónico [9]. Se trata de aluminosilicatos cristalinos de composición variable cuya estructura primaria está compuesta por átomos de silicio y aluminio rodeados de átomos de oxígeno, formando tetraedros que comparten sus vértices. La presencia de átomos de aluminio hace que en la red haya un exceso de carga negativa que requiere la introducción de cationes en el espacio intracristalino para compensarla. En el caso de introducir cationes de intercambio para compensar el exceso de carga negativa en la estructura, se ha demostrado que éstos actúan como puntos activos para la adsorción de los HC durante el periodo de arranque en frío. Estos cationes pueden ser monovalentes, como el sodio, el litio, el potasio, la plata o el oro, o divalentes como el cobre, el hierro, el platino, paladio, níquel, zinc, cobalto, vanadio, titanio o manganeso [10].

Además, según la secuencia en que se disponen los tetraedros que conforman la estructura, existen una gran variedad de zeolitas con estructuras diferentes (mono, di y tridimensionales y diferentes tamaños de poro que le confieren a estos sólidos una gran área superficial además de permitir la transferencia de materia entre el interior de la zeolita y el medio que la rodea. Las más usadas en esta aplicación son aquellas con estructura unidimensional como la mordenita [14] y las que presentan una estructura tri-dimensional como la MFI o la BETA [13, 16]. En zeolitas 1-D se ha observado el fenómeno del *single-file diffusion* que parece ser beneficioso para la adsorción de los HC durante los primeros instantes de funcionamiento del motor. Se trata de conseguir que los HC ligeros, que son los más difíciles de retener, difundan a través de los canales de la zeolita a mayor velocidad que los HC pesados de manera que estos últimos impidan la salida de los primeros al exterior antes de que el CTV alcance su temperatura óptima de trabajo [11, 17]. Por otro lado, las zeolitas 3-D presentan la ventaja de tener canales de diferentes tamaños que permiten la difusión de los HC ligeros y los pesados por canales diferentes ofreciendo así una mayor selectividad [12].

En relación a su aplicación como trampas de HC, las principales zeolitas utilizadas en ensayos a escala de laboratorio como trampa de HC son H-ZSM-5 [13, 14], H-Beta [13, 14], La-(o Cu-)ZSM-5 [15], Ag-ZSM-5 [16], EUO [17], mordenita [17], Na-BEA [18], SSZ-33 [19], tamices moleculares de silicoaluminofosfato [20], MCM-68 [21], ZSM-12 [22], Ferrierita [2], materiales estructurados AFI y ATS y Beta intercambiada con Li, K o plata, aunque también existen algunos estudios basados en la adsorción sobre materiales de carbono [23].

Con respecto a la disposición de la trampa de HC en el colector de escape del automóvil han sido propuestas diferentes configuraciones. Lo más habitual es soportar el adsorbente y el CTV sobre el mismo monolito. En este caso, el material de la trampa debe ser estable a severas condiciones hidrotérmicas además de presentar una alta selectividad a los HC frente a contenidos de vapor de agua de hasta el 10% v[24]. Otra posible configuración para evitar la pérdida de actividad del adsorbente, es aquella en la que los gases de escape sólo pasan a través de la trampa de HC cuando están a baja temperatura mientras que son desviados en parte por otro conducto al aumentar su temperatura con el fin de elevar la temperatura del CTV. En este caso, es importante controlar el flujo de gases de escape en uno y otro conducto para conseguir tanto la desorción de HC y regeneración del adsorbente como que el CTV no disminuya su temperatura por debajo de su temperatura óptima de trabajo de manera que los HC que son liberados del adsorbente sean oxidados en el CTV [25]. Además, debido a la competencia que se establece entre los HC y el agua por adsorberse sobre la trampa, Yeon et al. [24] propusieron la adición de un adsorbente para el agua al adsorbente para HC convencional de manera que aumente la cantidad de HC retenidos durante el arranque en frío además de retrasar su desorción debido al calor latente asociado a la desorción del agua.

Existen numerosos estudios en la literatura acerca de la adsorción de HC en zeolitas tanto experimentales [26, 27] como computacionales [28, 29]. Durante la última década, las simulaciones han sido ampliamente utilizadas para examinar los procesos de adsorción y difusión de diferentes moléculas en zeolitas [30, 31], con el fin de conocer los fenómenos de separación y procesos catalíticos envueltos en numerosos procesos en la industria química. En muchos procesos, la transferencia de materia a través de los poros del adsorbente suele ser la etapa controlante de todo el proceso por lo que un conocimiento extenso de las propiedades de transporte de las moléculas en partículas porosas es indispensable para entender el mecanismo por el que transcurren los procesos así como para ser capaz de modelarlos [32]. La técnica FR (Frequency-Response) ha sido ampliamente utilizada, tanto experimental como teóricamente para conocer los

mecanismos de transferencia de materia de diferentes moléculas en zeolitas [33, 34]. Además, otras técnicas como NMR (*Nuclear Magnetic Resonance*), QENS (*Quasi-Elastic Neutron Scattering*) y métodos de simulación computacional, han sido capaces de medir la movilidad de las moléculas a través de los poros [32]. En general, los estudios de adsorción se limitan a la etapa de adsorción, que puede ser considerada isoterma con buenas predicciones de los modelos de simulación desarrollados según esa hipótesis. Existen estudios de modelado del proceso de adsorción de HC sobre catalizadores de reformado basados en métodos de simulación computacional [35] y de fenoles y compuestos orgánicos volátiles sobre carbones activados [36, 37]. En lo que respecta a la adsorción de HC en zeolitas, existen estudios de modelado del proceso de adsorción y difusión de ciclopropano en zeolita X [38], de modelado de curvas de ruptura de acetato de butilo en zeolitas Y y ZSM-5 intercambiadas con plata [39], de adsorción de n-butano y 1-buteno como componentes puros o mezcla binaria en zeolita ZSM-5 con diferentes relaciones Si/Al [40], de alcanos en zeolita ZSM-22 [41] o de modelado del proceso de adsorción-desorción de NO_x sobre zeolita Y [42]. Además, también se han encontrado estudios de modelado de curvas de desorción de mezclas binarias de propano-tolueno en zeolitas UEO basados en métodos Monte Carlo de simulación dinámica [43]. Sin embargo, no existe ningún estudio de modelado del proceso cíclico de adsorción-desorción de HC en zeolitas y el ciclo de encendido en frío que se dará en la aplicación real con incremento de temperatura. Por ello, se considera relevante profundizar en el conocimiento del proceso de adsorción cíclica de HC en zeolitas y el comportamiento del sistema en el ciclo de encendido en frío, que permitan tanto la optimización del proceso como el posterior escalado a una trampa real.

En concreto, el presente trabajo ha sido realizado en el grupo de Investigación Medioambiental del Instituto de Carboquímica (C.S.I.C). En él, se plantea llevar a cabo el modelado del proceso de adsorción de propano sobre una zeolita ZSM-5. Se ha escogido el propano como compuesto modelo de los gases de escape de un automóvil durante el periodo de arranque en frío pues de acuerdo con Heck et al. [23], las parafinas comprenden alrededor de un 30 % en volumen del total de los gases de escape durante los primeros instantes tras la puesta en marcha del motor. Además, mientras que los HC pesados son atrapados adecuadamente por diferentes zeolitas incluso en presencia de vapor de agua, los HC más volátiles normalmente se liberan de la trampa antes de que el CTV alcance la temperatura óptima de trabajo [18, 22, 44]. Por ello, se considera adecuado optimizar las características del adsorbente para que sea capaz de retener los HC ligeros durante el periodo de arranque en frío.

Para ello, en primer lugar, se llevarán a cabo experimentos del proceso de adsorción-desorción de propano sobre una zeolita ZSM-5. Se trata de un proceso TSA (Temperature Swing Adsorption) en el que la adsorción ocurre a temperatura constante y la desorción al aumentar la temperatura. A continuación, y mediante comparación con los resultados experimentales, se simulará este proceso como primer paso para conocer los fenómenos que tienen lugar durante el proceso de adsorción-desorción sobre la zeolita seleccionada. Estos fenómenos incluyen tanto la transferencia de materia del componente de interés, propano en este caso, asociada a los procesos de difusión en la interfase sólido-fluido y dentro de los poros del adsorbente como la transferencia de calor, asociada a variaciones de temperatura en el sistema debidas al carácter exotérmico de la adsorción y al endotérmico de la desorción así como al aporte externo de energía al sistema. Se trata de un proceso complejo, que requiere un amplio conocimiento de los procesos de adsorción físico-químicos que tienen lugar sobre la superficie de la zeolita, así como del adsorbente y la heterogeneidad energética de los centros de adsorción que posee la zeolita. La herramienta seleccionada para llevar a cabo esta simulación dinámica del proceso cíclico de adsorción-desorción de HC en zeolitas ha sido el módulo *Adsorption* de AspenTech. Se trata de un simulador comercial que permite tratar con los fenómenos más relevantes en los procesos de adsorción, tales como el equilibrio, o la transferencia de calor y de materia siendo responsabilidad del usuario el medir o estimar parámetros de entrada como los de la isoterma de adsorción o las propiedades físicas del adsorbente y del adsorbato. Las ecuaciones diferenciales que relacionan la longitud del lecho, la masa de adsorbente y las variables del proceso son altamente no lineales por lo que este modelo se va a resolver numéricamente mediante la teoría de elementos finitos.

Por último, se llevará a cabo la simulación del proceso complejo de ciclo de encendido en frío con incremento de temperatura que tiene lugar en las trampas de HC y se validará mediante la comparación con datos experimentales obtenidos con distintas rampas de calentamiento.

2. OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DEL TRABAJO

En este trabajo fin de máster se plantea llevar a cabo el modelado del proceso de adsorción de propano sobre una zeolita ZSM-5 con el objetivo de profundizar en el conocimiento de los procesos de adsorción de HC sobre zeolitas y así establecer una base sobre la que desarrollar “trampas” de HC que presenten unas prestaciones adecuadas en la reducción de las emisiones de estos compuestos durante el arranque en frío.

Por tanto, los objetivos parciales de este trabajo fin de máster son:

- Determinar el comportamiento de la zeolita ZSM-5 seleccionada en el proceso de adsorción cíclica de propano.
- Desarrollar un modelo de simulación del sistema real en el ciclo de encendido en frío con incremento de temperatura y validarlo con datos experimentales.

Este trabajo, se va a estructurar en dos partes principales: la memoria y los anexos. La memoria se ha dividido en cinco apartados: introducción, objetivos del trabajo, descripción del equipo experimental y de los experimentos realizados, resultados obtenidos y discusión de los mismos y conclusiones a las que se ha llegado en el estudio. La segunda parte, se ha estructurado en cuatro anexos que complementan la información aportada en la memoria. En el primero de ellos, se explican los fundamentos teóricos del proceso de adsorción incluyendo las ecuaciones que describen el equilibrio de adsorción así como la transferencia de materia; en el segundo se explica en detalle el equipo experimental utilizado así como la posible integración de las trampas de hidrocarburos en el colector de escape de un automóvil. En el tercer anexo, se describe el modelo del lecho de adsorbente utilizado para representar el equipo experimental así como las simplificaciones adoptadas. Por último, en el cuarto anexo, se detallan los resultados obtenidos de la simulación del proceso de adsorción-desorción de propano en ZSM-5.

3. EXPERIMENTAL

3.1. Descripción del equipo

La Figura 1, muestra un esquema del sistema experimental a escala de laboratorio utilizado para el estudio de la adsorción de propano sobre la zeolita ZSM-5.

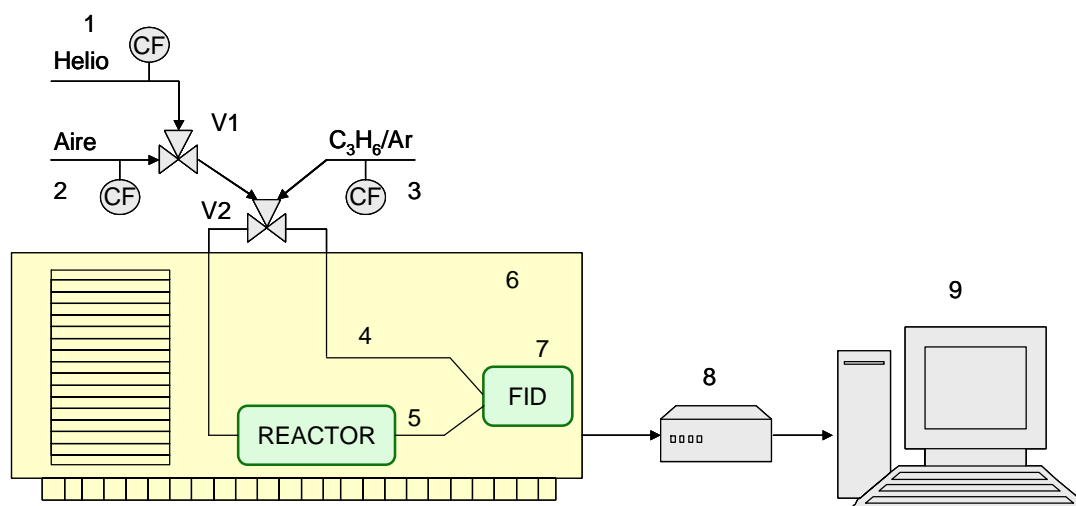


Figura 1. Diagrama del sistema experimental utilizado

En este sistema se utilizaron dos gases: helio, para el proceso de adsorción y el ciclo de encendido en frío, y aire para el proceso de desorción. El flujo de ambos gases, se controla mediante controladores Bronkhorst Hi-Tec, cuyo caudal máximo es 50 mL/min para el flujo de helio (1) y 400 mL/min para el de aire (2). La válvula V1, determina si se habilita una u otra corriente. En la etapa de adsorción y en los ciclos de encendido en frío, el flujo de propano se regula mediante un controlador Bronkhorst Hi-Tec, cuyo caudal máximo es de 10 mL/min (3). La corriente de helio, se mezcla con el flujo de propano antes de atravesar el adsorbente. La instalación consta de una segunda válvula V2, que determina si el helio o el aire se dirigen hacia el lazo de estabilización (4) o al lecho de adsorbente (5). El lecho de adsorbente, cuya masa es de 200 mg, se sitúa en el centro de un tubo de acero inoxidable, con un diámetro interno de 4.5 mm y una longitud de 12 cm. Los 200 mg de sólido utilizados fueron empaquetados para obtener una velocidad espacial de 1200 h⁻¹. Ambas líneas se encuentran en el interior de un cromatógrafo de gases (Varian Star 3400), equipado con un regulador de temperatura adaptado para esta aplicación (6). Las corrientes de salida se dirigen al FID (7), que detecta la cantidad de propano, la tarjeta de adquisición de datos (8) capta la señal eléctrica generada y ésta se registra en el ordenador

(9). Una descripción más detallada del equipo experimental así como su posible integración en el colector de escape de un automóvil se muestra en el Anexo 2.

Por tanto, las posiciones de trabajo son:

Estabilización: paso de helio y propano por el lazo de estabilización y al FID

Adsorción: paso de helio y propano por el lecho de adsorción y al FID. Temperatura del lecho constante.

Desorción: paso de aire por el lecho de adsorción y al FID. Temperatura del lecho determinada por la rampa de temperatura en el horno.

Ciclo de encendido en frío: paso de helio y propano por el lecho de adsorción y al FID. Temperatura del lecho determinada por la rampa de temperatura en el horno.

3.2. Experimentos realizados en el sistema de adsorción

3.2.1. Experimentos para determinar las isotermas de adsorción

En primer lugar, se llevó a cabo la calibración del equipo con el fin de obtener la relación señal en voltios/masa de propano para las distintas condiciones experimentales.

A continuación, se llevaron a cabo experimentos de adsorción a varias temperaturas (30 °C, 50 °C, 70 °C, 100 °C, 150 °C) y varias concentraciones (100 ppmv, 250 ppmv, 500 ppmv, 750 ppmv y 1000 ppmv) con un flujo volumétrico constante de 30 mlN/min. Para alcanzar dichas concentraciones, se regula el flujo de propano y se añade el caudal necesario de helio hasta llegar a 30 mlN/min.

A cada uno de los experimentos de adsorción siguió una etapa de desorción con 30 mlN/min de aire en la que se calculó la cantidad de propano desorbido a partir de la integración del pico de desorción y el factor masa/área obtenido de la calibración del equipo. En cada uno de los experimentos de desorción, se determinó experimentalmente la rampa real de temperatura que se alcanzaba en el interior del horno.

3.2.2. Experimentos para estudiar el comportamiento del sistema en condiciones de encendido en frío

Posteriormente, se llevaron a cabo experimentos para determinar el comportamiento del sistema experimental en condiciones próximas a las reales y observar el efecto de diferentes variables en el proceso de encendido en frío. En este caso se obtuvo la evolución de la concentración de propano a la salida del adsorbente para diferentes concentraciones

de entrada de propano: 100, 250, 500, 750 y 1000 ppmv, para diferentes rampas de calentamiento: 5, 10, 20, 30, 40 y 50 °C/min con una concentración constante de propano a la entrada de 500 ppmv y para diferentes flujos volumétricos: 10, 20, 30, 40 y 50 mlN/min con una rampa de calentamiento de 50 °C/min y una concentración de propano a la entrada del lecho de 500 ppmv. Nuevamente, en cada uno de los experimentos se determinó experimentalmente la rampa real de temperatura que se alcanzaba en el interior del horno cromatográfico.

3.2.3. Modelado del proceso

Para modelar el sistema experimental de adsorción/desorción, se utilizó el módulo *Adsorption* del programa informático AspenTech. En este programa, es posible crear un sistema de equipos conectados entre sí (reactores, conducciones, intercambiadores de calor, válvulas, etc.) que representan el sistema experimental real que queremos modelar y cuyo comportamiento se pretende simular bajo distintas condiciones de trabajo. En cada equipo, el programa permite escoger los modelos y submodelos matemáticos que mejor representan el sistema real bajo estudio. Por otro lado, es necesario introducir todos los datos experimentales imprescindibles para que el programa resuelva las ecuaciones matemáticas del modelo que se ha construido.

Las hipótesis globales que se aplicaron en este modelo son las siguientes:

- Reactor de lecho fijo con flujo pistón en su interior
- Presión variable según la ecuación de Ergun
- Temperatura variable con transmisión de calor a través de las paredes del reactor
- Dispersión axial y radial despreciables

Los balances de momento, materia y energía al lecho de adsorbente son los siguientes:

Balance de momento:

$$\frac{\partial P}{\partial z} = - \left(\frac{1.5 \cdot 10^{-3} (1 - \varepsilon_L)^2}{(2r_p \Phi)^2 \varepsilon_L^3} \mu v_g + 1.75 \cdot 10^{-5} \rho_g \frac{(1 - \varepsilon_L)}{2r_p \Phi \varepsilon_L^3} v_g^2 \right) \quad \text{Ec. (1)}$$

Balance de materia:

$$\varepsilon_B \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial (v_g C)}{\partial z} + J = 0 \quad \text{Ec. (2)}$$

$$J = \rho_{ap,s} k_p (w^* - w) \frac{1}{PM_i} \quad \text{Ec. (3)}$$

Balance de energía:

A la fase gas:

$$C_{vg} v_g \frac{\rho_g}{PM_g} \frac{\partial T_g}{\partial z} + \varepsilon_B C_{vg} \frac{\rho_g}{PM_g} \frac{\partial T_g}{\partial t} + P \frac{\partial v_g}{\partial z} + HTCa_p (T_g - T_s) + \frac{4H_w}{D_B} (T_g - T_0) + \frac{\rho_{ap,s}}{PM_s} C_{ps} \frac{\partial T_g}{\partial t} = 0$$

Ec. (4)

A la fase sólida:

$$C_{ps} \frac{\rho_{ap,s}}{PM_s} \frac{\partial T_s}{\partial t} + \rho_{ap,s} C_{pa} \frac{w}{PM_a} \frac{\partial T_s}{\partial t} + \frac{\rho_{ap,s}}{PM_a} \Delta H_{ads} \frac{\partial w}{\partial t} - HTCa_p (T_g - T_s) = 0 \quad \text{Ec. (5)}$$

A la pared del lecho de adsorbente:

$$-k_w \frac{\partial T_w}{\partial z^2} + \rho_w C_{pw} \frac{\partial T_w}{\partial t} - H_w \frac{4D_B}{(D_B + W_T)^2 - D_B^2} (T_g - T_w) + H_{amb} \frac{4(D_B + W_T)^2}{(D_B + W_T)^2 - D_B^2} (T_w - T_{amb}) = 0$$

Ec. (6)

En el Anexo 3, se explican en detalle las hipótesis consideradas para resolver el modelo y los balances de momento, materia y energía al lecho de adsorción. Para la resolución del balance de materia, se ha considerado que el flujo del gas fluye a través del lecho de adsorbente como flujo pistón. La velocidad de adsorción del propano sobre la zeolita ZSM-5 se ha representado mediante el modelo de Fuerza Impulsora Lineal ('Linear Driving Force'). Para resolver el balance de energía, el lecho de adsorbente se ha considerado no isoterma y no adiabático, con transmisión de calor entre las fases gas y sólida, entre la pared interna del lecho de adsorbente y la zeolita, conducción en la pared y transmisión de calor entre la pared externa y la atmósfera exterior (ya que el sistema experimental era un horno cromatográfico modificado, con calentamiento mediante resistencias y con ventilador para circular el aire caliente alrededor del lecho de adsorbente). Para simplificar el modelo, estos mecanismos de transferencia de calor se han supuesto instantáneos de manera que el sólido adquiere de manera casi inmediata la temperatura de la atmósfera del horno circundante.

La Figura 2 muestra una vista del programa con el diagrama de bloques que se construyó para representar el sistema de adsorción de estudio:

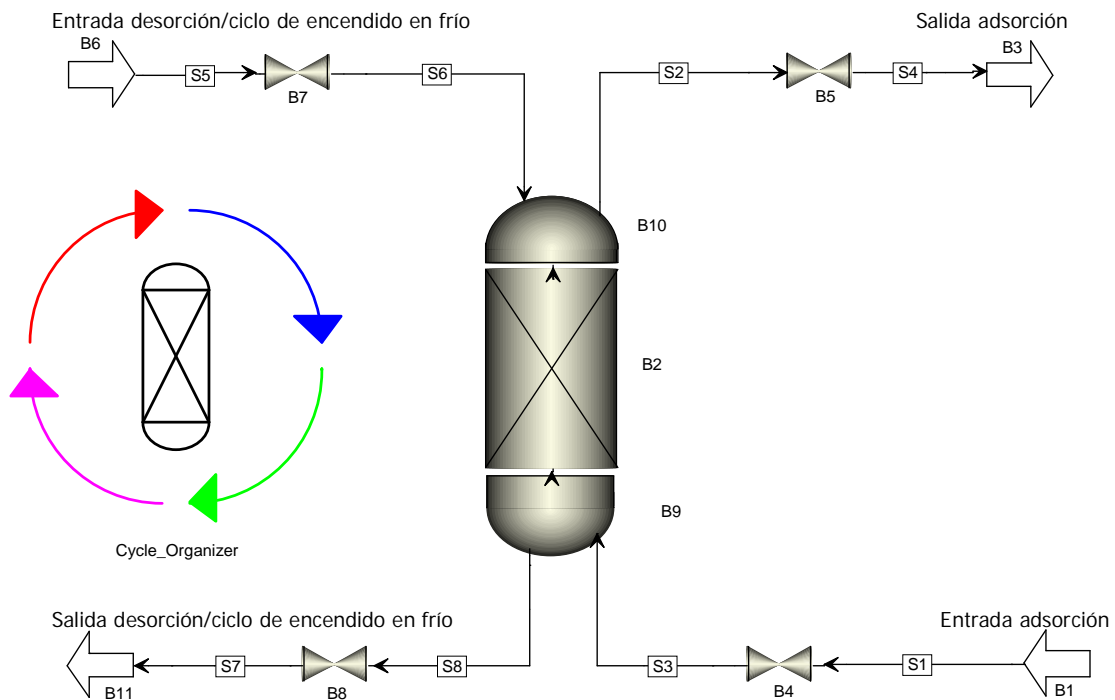


Figura 2. Vista del programa con el diagrama de bloques que representa el sistema de adsorción

Tal como puede observarse, el modelo del sistema de adsorción incluye:

- Corriente de entrada de adsorción (con especificaciones de la composición, flujo, temperatura y presión).
- Corriente de entrada de desorción o ciclo de encendido en frío (con especificaciones del flujo, temperatura y presión de la corriente de aire o propano/helio utilizada en esta etapa).
- Corrientes de salida del lecho de adsorbente (correspondientes a las etapas de adsorción, desorción o ciclo de encendido en frío y cuyas variables calcula el programa tras resolver los balances de momento, materia y energía del adsorbente).
- Sistema de válvulas (que permite cambiar de una etapa del ciclo a otra ofreciendo la posibilidad de programar ciclos consecutivos).
- Módulo de ciclos, que permite programar ciclos de funcionamiento del sistema, cambiando las condiciones de entrada, las rampas de temperatura o actuando sobre las válvulas para cambiar de una etapa de adsorción a otra de desorción, etc.
- Lecho de adsorbente (cuyo modelo se detalla en el Anexo 3)

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Resultados experimentales obtenidos

4.1.1. Curvas de ruptura

En la Figura 3, se muestran las curvas de ruptura obtenidas para las diferentes concentraciones de trabajo a una temperatura del lecho de adsorbente de 30 °C (a) y 70 °C (b).

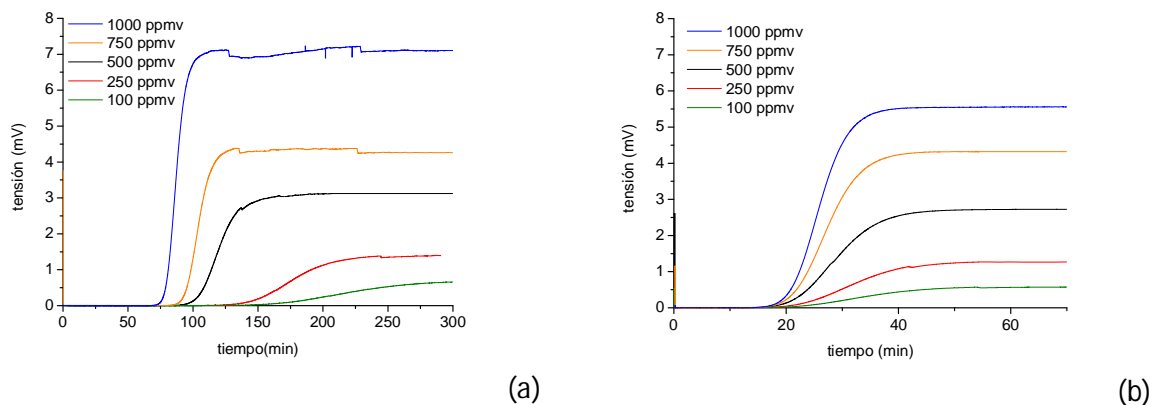


Figura 3. Curvas de ruptura obtenidas para $T = 30\text{ °C}$ (a) y $T = 70\text{ °C}$ (b)

Para la Figura 3 (a), que se corresponde con una temperatura de trabajo de 30 °C, se observa una disminución del tiempo de ruptura al aumentar la concentración de entrada de propano. Sin embargo, para temperaturas mayores, el efecto de la concentración en el tiempo de ruptura va siendo cada vez menos relevante y la ruptura se produce para tiempos similares independientemente de la concentración de entrada de propano. El tiempo de ruptura determina el momento en el que la cantidad de propano adsorbido en la zeolita, se corresponde con la cantidad de propano que se puede adsorber en el equilibrio a una temperatura dada. En este caso, este instante de tiempo es similar al aumentar la concentración de trabajo. Así mismo, se observa que para una misma temperatura, la forma de la curva se hace más abrupta al aumentar la concentración debido al aumento de la velocidad de adsorción de propano con la concentración.

De la integración de las curvas de ruptura obtenidas para las diferentes concentraciones y a una temperatura de trabajo determinada, se han obtenido las capacidades de adsorción de la zeolita que determinan la isoterma de adsorción. Este procedimiento se ha repetido para las cinco temperaturas de trabajo de manera que se obtienen las cinco isotermas de adsorción mostradas en la Figura 4. En todos los casos, la cantidad de propano adsorbido se calcula mediante la siguiente expresión:

$$W = \frac{Q \cdot \left(C_0 \cdot t_f - \int_0^{t_f} C(t) dt \right)}{m} \quad \text{Ec. 7}$$

donde Q es el flujo volumétrico a la entrada del lecho (mlN/min), m es el peso de adsorbente (g), C_0 es la concentración de adsorbato en el gas de entrada (mol/mlN), $C(t)$ es la concentración del gas a la salida del lecho (mol/mlN) y t_f es el tiempo de saturación del lecho (min).

Se observa que para una misma concentración inicial, la capacidad de adsorción es mayor cuanto menor es la temperatura, es decir, la adsorción está favorecida a bajas temperaturas, lo que se justifica mediante la exotermicidad del proceso de fisisorción.

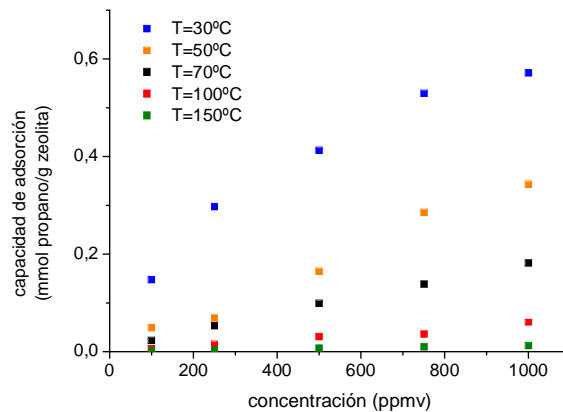


Figura 4. Isotermas de adsorción obtenidas experimentalmente

Estas isotermas de adsorción, se han ajustado a diferentes modelos disponibles en la literatura y recogidos en el Anexo 1. Para ello, se utilizó el módulo *Adsorption* de AspenTech, en el que introduciendo los datos de capacidad de adsorción obtenidos en los experimentos y especificando el modelo de isoterma al que se desean ajustar, el programa calcula los parámetros de ajuste a los modelos de isoterma. Dicho módulo, incorpora más de veinte modelos de isotermas de adsorción distintos. De entre todas las opciones, se seleccionó el modelo de Langmuir para representar el sistema propano-ZSM-5, pues se comprobó que era con el que se obtenían mejores regresiones así como era el que mejor ajustaba los datos experimentales de acuerdo con estudios anteriores [15]. La expresión matemática que considera el programa es capaz de considerar la influencia de la temperatura de acuerdo con la siguiente expresión:

$$W_i = \frac{IP_1 e^{IP_2/T} C_i}{1 + IP_3 e^{IP_4/T} C_i} \quad \text{Ec. 8}$$

donde IP_1 , IP_2 , IP_3 e IP_4 son los parámetros de ajuste, C_i es la concentración en kmol/m^3 , T es la temperatura del horno cromatográfico en K y W_i es la capacidad de adsorción en $\text{kmol propano/kg zeolita}$.

Los parámetros de ajuste obtenidos son los siguientes:

$$\begin{aligned} IP_1 &= 3.81\text{E-}06 \text{ m}^3/\text{kg adsorbente} & IP_2 &= 4929.51 \text{ K} \\ IP_3 &= 0.0214269 \text{ m}^3/\text{kmol adsorbato} & IP_4 &= 4454.13 \text{ K} \end{aligned}$$

A partir de los parámetros anteriores, se calcula la capacidad de adsorción de la zeolita ZSM-5 para las diferentes temperaturas y concentraciones estudiadas y se compara con los valores experimentales. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.1 del Anexo 4. Se observa que en la mayoría de los casos, el error relativo es inferior al 5%.

A partir de las isothermas de adsorción, se calcula el calor de adsorción, que servirá como parámetro de entrada para las simulaciones del proceso de adsorción. Este valor se obtiene de aplicar la ecuación de Clausius-Clapeyron mediante el procedimiento descrito en el Anexo 4 para una capacidad de adsorción constante. Así, la energía liberada cuando un mol de propano se adsorbe sobre la superficie de la zeolita ZSM-5 es de 44 kJ/mol. Este valor está de acuerdo con la bibliografía. Doelle et al. [45] obtuvieron un valor del calor de adsorción de 44.5 kJ/mol para una zeolita ZSM-5 intercambiada con sodio con una relación Si/Al de 34 y Yoda et al. obtuvieron un valor de 45 kJ/mol para una zeolita H-ZSM-5 con relación Si/Al de 50 [46].

4.1.2. Curvas de desorción

A cada uno de los experimentos de adsorción siguió una etapa de desorción en la que se observó que la cantidad liberada de propano del adsorbente coincidía con la cantidad retenida en los experimentos de adsorción tal como se observa en la Tabla 4.2 del Anexo 4. De este modo, se observa que la regeneración de adsorbente es completa a temperaturas de 350 °C. Esta es una propiedad deseable que tienen que cumplir los materiales utilizados como trampas de HC pues deben mantener la capacidad de adsorción con el número de ciclos. A modo ilustrativo, en la Figura 5 se muestran los resultados obtenidos de la desorción cuando la curva de ruptura ha sido llevada a cabo a una temperatura de 70 °C para las cinco concentraciones de trabajo.

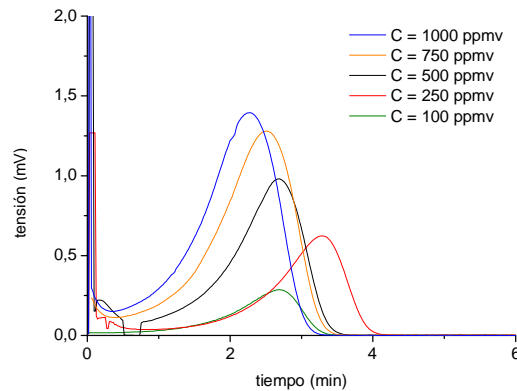


Figura 5. Curvas de desorción obtenidas cuando la curva de ruptura ha sido realizada a una temperatura de 70 °C para las cinco concentraciones de trabajo

4.1.3. Ciclos de encendido en frío

A continuación, se llevaron a cabo ciclos de encendido en frío en condiciones próximas a las reales y se estudió la influencia de la concentración de entrada de propano, la rampa de temperatura en el horno cromatográfico y el flujo volumétrico de entrada en el comportamiento del sistema. Los resultados se muestran a continuación:

Influencia de la concentración

Dado que la concentración de salida de HC del motor durante el periodo de arranque en frío varía en función del tiempo de acuerdo con el régimen de funcionamiento del motor, se ha estudiado cómo afecta esta variable al comportamiento de la trampa en condiciones reales de funcionamiento. Para ello, se ha seleccionado un flujo volumétrico de entrada al lecho de adsorbente de 30 mlN/min, compuesto por la corriente de helio y la de propano y una rampa de temperatura de 50 °C/min pues se considera una rampa representativa del calentamiento del CTV tras el encendido del motor. En estas condiciones, se ha variado la concentración de entrada al lecho de adsorbente de propano entre 100 y 1000 ppmv. Los resultados se muestran en la Figura 6. Se observa que el comportamiento de la trampa es similar independientemente de la concentración de entrada de propano, es decir, el tiempo y la temperatura a la que comienza la desorción son similares para las cinco concentraciones de trabajo. Este hecho se debe a que la cantidad de propano a la que se alcanza el equilibrio a una temperatura dada y la cantidad de propano adsorbido en la zeolita se igualan en el mismo instante de tiempo independientemente de la concentración de entrada de propano al lecho de adsorbente. Esta observación está de acuerdo con lo visto anteriormente para las curvas de adsorción, en las que se ha visto que el tiempo de ruptura apenas varía al modificarse la concentración de entrada de propano.

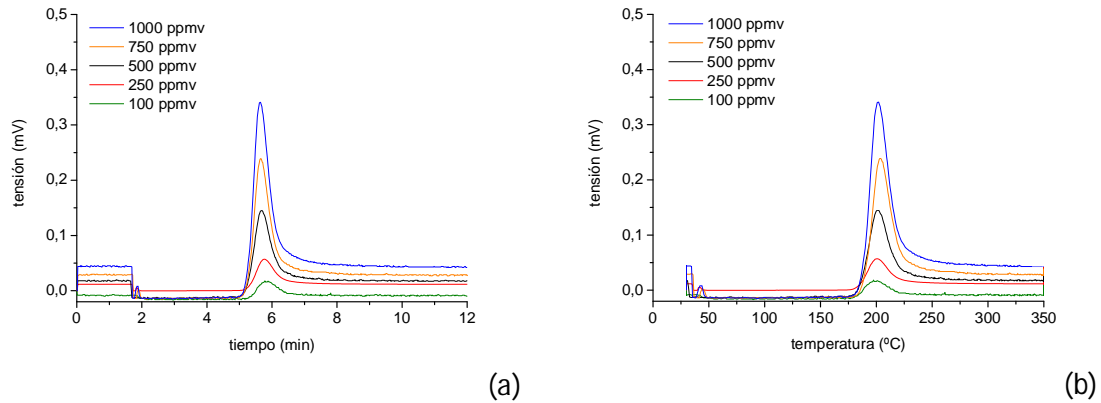


Figura 6. Resultados experimentales de los ciclos de encendido en frío al variar la concentración de entrada de propano. En (a) se representa la evolución de la tensión con el tiempo y en (b) se representa la evolución de la tensión con la temperatura. En todos los casos, el flujo de entrada de propano es de 30 mlN/min y la rampa de calentamiento de 50 °C/min

En relación al gráfico en el que se muestra la evolución de la concentración con la temperatura (Figura 6 (b)), se observa que la ruptura se produce en todos los casos a una temperatura en torno a 180 °C, inferior a la temperatura óptima de trabajo del CTV por lo que los HC sólo se oxidarían parcialmente saliendo por el tubo de escape sin reaccionar y liberándose a la atmósfera.

Influencia de la rampa de temperatura

Otro parámetro a estudiar en los ciclos de encendido en frío en condiciones próximas a las reales es la rampa de temperatura en el horno cromatográfico. Para ello, se introduce una concentración constante de 500 ppmv de propano a la entrada del lecho en un flujo volumétrico de 30 mlN/min y se varía la rampa de temperatura en el interior del horno. Su efecto sobre el comportamiento del sistema se muestra en la Figura 7. En la Figura 7 (a), se observa que el inicio de la desorción ocurre para tiempos y temperaturas similares en el caso de las rampas de 40 y 50 °C/min; mientras que para rampas de temperatura menores, el tiempo de ruptura va aumentando cuando ésta disminuye puesto que el calentamiento del horno y por lo tanto del adsorbente, es más lento. Sin embargo, si se observa la evolución con la temperatura (Figura 7 (b)), se observa que menores rampas se corresponden con menores temperaturas de inicio de la desorción. Esto es debido a que para la misma evolución de la cantidad de propano adsorbido en la zeolita, la evolución de la cantidad este compuesto a la que se alcanza el equilibrio, que depende de la temperatura, sigue diferente tendencia según la rampa de temperatura a la que se trabaja. En concreto, la evolución de la cantidad de equilibrio, crece a mayor velocidad para rampas de calentamiento mayores por lo que el tiempo de ruptura se alcanza antes en este caso.

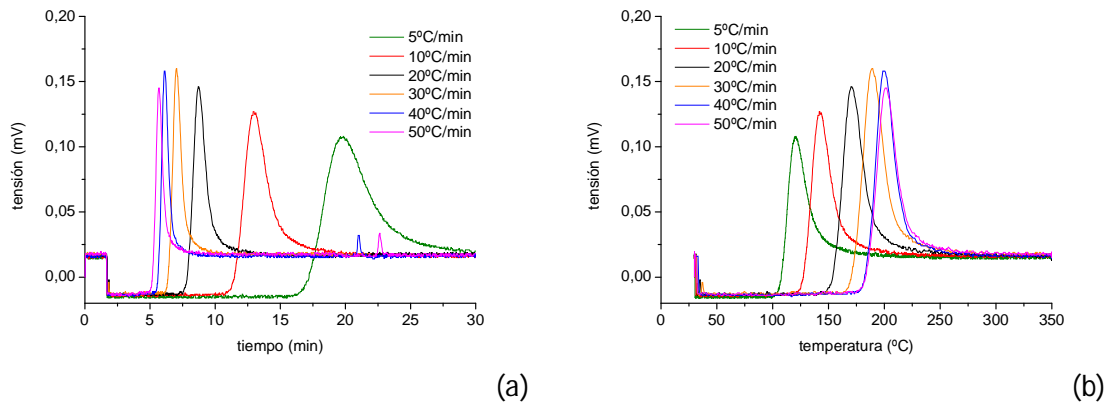


Figura 7. Influencia de la rampa de temperatura en el horno cromatográfico en el comportamiento del sistema frente a los ciclos de encendido en frío. En (a) se representa la evolución de la tensión con el tiempo y en (b) se representa la evolución de la tensión con la temperatura. En todos los casos, la concentración de entrada de propano es de 500 ppmv y el flujo volumétrico de 30 mlN/min

Influencia del flujo volumétrico

A continuación, se estudia el efecto del flujo volumétrico de entrada sobre el comportamiento del sistema en condiciones próximas a las reales. Para ello, se parte de una concentración de entrada constante de propano al sistema (500 ppmv) y se aplica una rampa de temperatura en el horno de 50 °C/min, variando el flujo volumétrico de entrada al lecho de adsorbente entre 10 y 50 mlN/min. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 8.

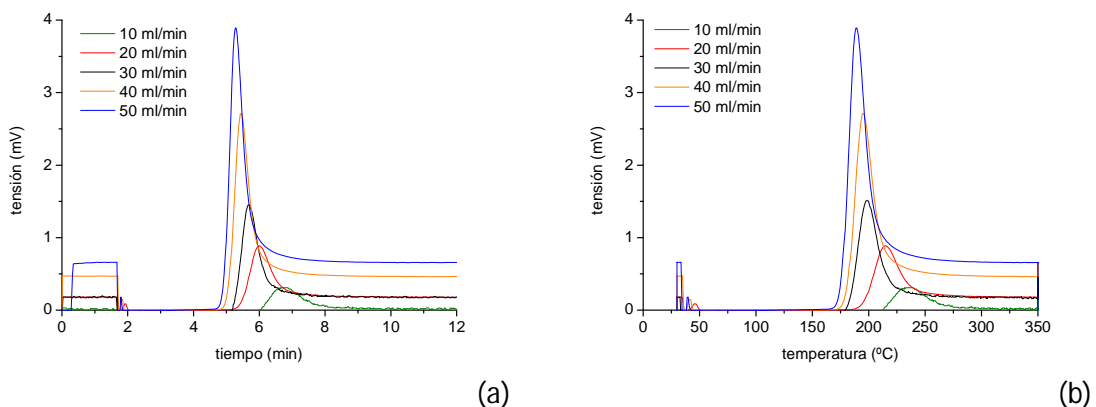


Figura 8. Influencia del flujo volumétrico de entrada al lecho de adsorbente en el comportamiento del sistema. En (a) se representa la evolución de la tensión con el tiempo y en (b) se representa la evolución de la tensión con la temperatura. En todos los casos la concentración de entrada de propano es de 500 ppmv y la rampa de calentamiento de 50 °C/min

Al aumentar el flujo volumétrico de entrada al lecho de adsorbente, para una concentración constante de propano a la entrada, se observa que la desorción de propano de la zeolita tiene lugar a menores tiempos (y temperaturas). Este hecho se debe, a que para una misma rampa de calentamiento en todos los casos, la evolución de la cantidad de propano a la que se alcanza el equilibrio sigue la misma tendencia en todos los

experimentos. Sin embargo, la cantidad de propano adsorbido en la zeolita es mayor al aumentar el flujo volumétrico de entrada, y por tanto el de propano. Por ello, el tiempo al que se alcanza la saturación es inferior en este último caso.

4.1.4. Modelado del proceso de adsorción

Para el modelado del sistema de adsorción-desorción se utilizó de nuevo el módulo *Adsorption* de AspenTech.

La simulación del proceso de adsorción-desorción conllevó el cálculo de varios parámetros, así como la utilización de datos recopilados de la bibliografía, la utilización de las isotermas de adsorción obtenidas experimentalmente y la determinación de las rampas reales de temperatura en el interior del horno. Algunos de los parámetros más relevantes que necesita el programa para la resolución de los balances de materia, momento y energía se muestran en la Tabla 1:

Parámetro		Fuente
Porosidad de partícula, %	43.7	(1)
Porosidad del lecho, %	60	(1)
Densidad aparente, kg/m ³	603.6	(1)
ΔH_{ads} , kJ/mol	-44	(1)
C_p (C ₃ H ₈), J/(molK)	74.89	[47]
C_p (ZSM-5), J/(kgK)	850	[47]
C_p (pared), J/(kgK)	500	[47]
Conductividad pared, W/(mK)	20	[48]
H_w , W/(m ² K)	1000	[49]
HTC, W/(m ² K)	647.9	[50]
H_{amb} , W/(m ² K)	1000	[48]

Tabla 1. Datos de entrada del programa de simulación más relevantes para el modelado del proceso de adsorción-desorción. (1). Determinado experimentalmente

Tal como puede observarse a partir de los parámetros de la Tabla 1, el modelo de lecho de adsorbente considerado en relación con la transferencia de energía, implica un alto coeficiente de transferencia de calor del gas a la pared (H_w) así como un alto coeficiente de transferencia de calor del gas al ambiente (H_{amb}) por lo que la energía que transporta el gas de entrada al lecho se transmite inmediatamente al ambiente y de allí a la pared disminuyendo tanto los gradientes de temperatura radiales como longitudinales. Si se observa el coeficiente de transferencia de calor del gas al sólido (HTC), éste toma un valor bastante elevado por lo que el intercambio de calor entre el gas de entrada y el adsorbente

es inmediata y el sólido es capaz de alcanzar la temperatura del gas de manera casi instantánea.

Conocidos estos parámetros el sistema es capaz de simular curvas de ruptura, curvas de desorción y ciclos de encendido en frío.

Modelado de las curvas de ruptura

En la Figura 9, se muestran los resultados obtenidos del ajuste de las curvas de ruptura experimentales para las temperaturas de 30 y 70 °C. La línea continua representa los resultados experimentales; la punteada los resultados de la simulación. Los ajustes obtenidos para 50 °C y 100 °C se muestran en la Figura 4.4 del Anexo 4.

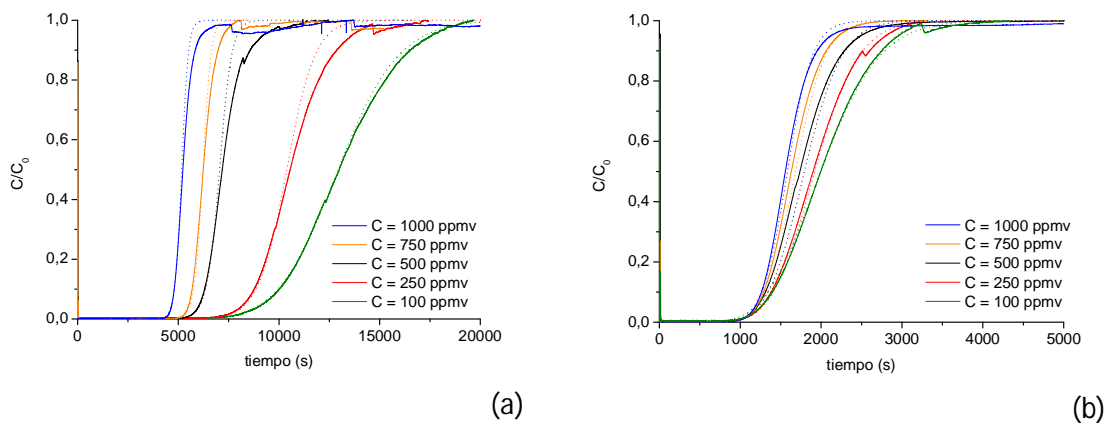


Figura 9. Resultados del ajuste de las curvas de ruptura experimentales obtenidas para las cinco concentraciones de trabajo a 30 °C (a) y 70 °C (b). La línea continua representa los resultados experimentales; la punteada los resultados de la simulación

A la vista de la Figura 9, se observa que las isotermas simuladas son capaces de describir fielmente el comportamiento real del sistema ante la adsorción de propano a temperaturas entre 30 y 100 °C. A la mayor temperatura estudiada (150 °C), no se obtienen buenos ajustes debido a que la curva teórica obtenida no depende del coeficiente de transferencia de materia, porque la velocidad de adsorción no es la etapa controlante del proceso. Para el resto de temperaturas, el modelo simula con un buen ajuste el tiempo de ruptura, por lo que es capaz de predecir no sólo la cantidad adsorbida, sino la velocidad a la que se satura el lecho. Esto significa que el modelo cinético asumido (LDF) y el modelo global del lecho de adsorbente es adecuado para simular este proceso. Del ajuste de las curvas de ruptura a las cuatro temperaturas (30, 50, 70 y 100 °C) y las cinco concentraciones de trabajo, se ha estimado el valor del coeficiente de transferencia de materia del LDF, k_p , que controla la velocidad de adsorción de propano sobre la zeolita. Los resultados se muestran en la Tabla 4.3 del Anexo 4. Se ha observado que este

coeficiente, y por tanto la velocidad del proceso de adsorción, aumenta al aumentar la temperatura, así como y casi de manera general, al aumentar la concentración. Este hecho está de acuerdo con las curvas de ruptura obtenidas, ya que un aumento de la concentración conlleva una disminución de la longitud de la zona de transferencia de materia y en consecuencia la ruptura tiene una pendiente más acusada. Además, el hecho de que la constante de transferencia de materia aumente con la temperatura, permite concluir que la velocidad del proceso de adsorción de propano sobre la zeolita aumenta al aumentar la temperatura y en consecuencia la resistencia a la transferencia de materia de este compuesto disminuye y por tanto también lo hace la zona de transferencia de materia. Para relacionar esta variación del coeficiente k_p con la temperatura, se establece una expresión de tipo Arrhenius ($k_p = k_{p0} e^{-E_a/RT}$) para cada una de las concentraciones de trabajo cuyos parámetros k_{p0} y E_a se detallan en la Tabla 4.4 del Anexo 4. Fijada la dependencia entre k_p y la T , esta expresión nos servirá para modelar los posteriores procesos de desorción y ciclos de encendido en frío en los que se produce un aumento de la temperatura del sistema.

Este coeficiente de transferencia de materia engloba las resistencias individuales a la transferencia de materia interna y externa cuyo valor se detalla en la Tabla 2. Por tanto, una vez estimado el valor de dicho coeficiente, es posible conocer el valor de los coeficientes de difusión efectivo y superficial mediante las ecuaciones 3.8 y 3.12 del Anexo 3 así como las resistencias a la transferencia de materia interna y externa. Los resultados obtenidos de resistencias a la transferencia de materia interna y externa se muestran en la Tabla 2. El resto de coeficientes de difusión se recogen en la Tabla 4.5 del Anexo 4.

	C = 100 ppm	C = 250 ppm	C = 500 ppm	C = 750 ppm	C = 1000 ppm
T (°C)	Resistencia externa (s)				
30	4.491E-04	2.473E-03	4.489E-04	3.210E-03	4.489E-04
50	4.016E-04	4.784E-03	4.015E-04	1.290E-03	4.014E-04
70	3.616E-04	3.004E-03	3.615E-04	3.423E-03	3.614E-04
100	3.123E-04	2.792E-03	3.122E-04	2.180E-03	3.121E-04
	Resistencia interna (s)				
30	4.310E-03	4.491E-04	2.473E-03	4.490E-04	5.764E-03
50	2.246E-03	4.016E-04	4.784E-03	4.016E-04	2.569E-03
70	1.269E-03	3.616E-04	3.004E-03	3.615E-04	3.441E-03
100	1.838E-04	3.123E-04	2.792E-03	3.122E-04	2.223E-03

Tabla 2. Valores de las resistencias a la transferencia de materia interna y externa

A la vista de los resultados de la tabla 4.5 del Anexo 4, se observa que los coeficientes de difusión asociados a la difusión en los poros y la difusión superficial en general aumentan al aumentar la temperatura de operación. Para el caso de los coeficientes de Knudsen y molecular, no afecta un cambio en la concentración de entrada de propano para una temperatura de trabajo constante. Por el contrario, para los coeficientes de difusión efectivo y superficial no se observa una tendencia clara con la concentración sino que su valor oscila entorno a un valor medio. Por ello, no se puede establecer una tendencia de su variación con la concentración que dependerá de cada caso concreto.

En relación a las resistencias a la difusión interna y externa (Tabla 2), se observa que la temperatura disminuye la resistencia a la transferencia de materia externa mientras que la concentración no tiene un efecto apreciable sobre esta magnitud. Con respecto a la resistencia a la transferencia de materia interna, la temperatura y la concentración no tienen un efecto apreciable sobre esta resistencia.

A partir de esta información, se puede deducir que la velocidad de adsorción es la etapa controlante del proceso en el rango de temperaturas de trabajo estudiado (30 -100 °C). Este hecho va a tener importancia en el proceso de desorción y en los ciclos de encendido en frío llevados a cabo en condiciones próximas a las reales en los que la temperatura juega un papel importante tal como se verá a continuación.

Puesto que el modelo desarrollado es capaz de simular las curvas de ruptura a diferentes temperaturas y a distintas concentraciones de entrada con un alto grado de ajuste, se pasó al estudio de las curvas de desorción.

Modelado de las curvas de desorción

A continuación, se pasó a modelar las curvas de desorción que siguieron a cada uno de los experimentos de adsorción analizados anteriormente. Para ello, se hizo uso del modelo de simulación desarrollado en el que aplicando un flujo volumétrico de aire conocido (30 mlN/min) y una rampa de temperatura en el horno de 50 °C/min se observa la evolución de la concentración de propano a la salida del lecho de adsorbente con el tiempo. En cada caso, con el programa se simulaba el ciclo completo de adsorción isoterma y su desorción correspondiente mediante rampa de temperatura.

A modo ilustrativo, se muestran en la Figura 10 algunos de los resultados obtenidos de la simulación. El resto de resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.5 del Anexo 4.

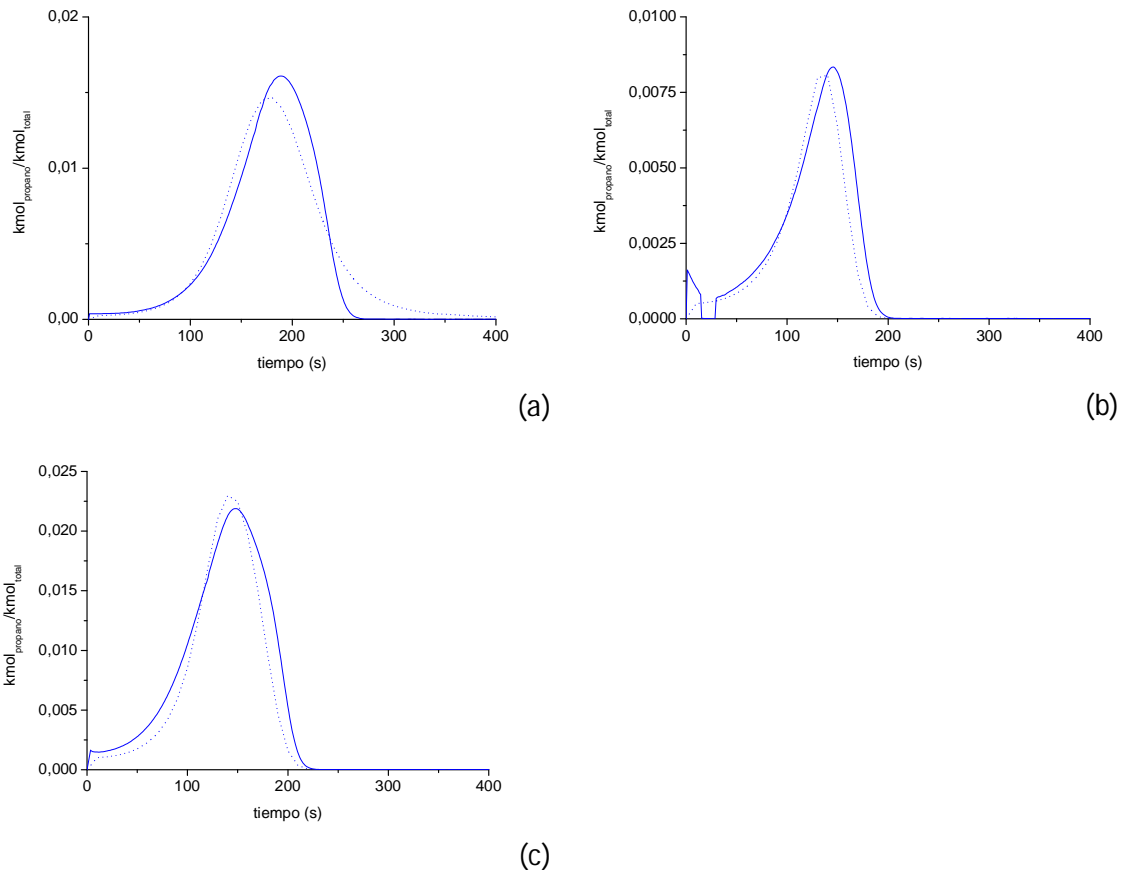


Figura 10. Resultados del modelado de las curvas de desorción. La línea continua muestra los resultados experimentales; la punteada los de la simulación. (a) y (b) se corresponden con la desorción cuando la curva de ruptura se ha realizado con una concentración de 250 ppmv (a) y 500 ppmv (b) de propano y una temperatura de 30 °C (a) y 70 °C (b). (c) se corresponde con la curva de desorción cuando la curva de ruptura se ha obtenido con una concentración de 1000 ppmv y 50 °C

En la Figura 10 (a), se muestran los resultados obtenidos de la desorción cuando la curva de ruptura ha sido realizada con un flujo de propano/helio de 30 mlN/min, con una concentración de propano de 250 ppmv y una temperatura de 30 °C. Se observa, que si bien las áreas de los dos picos son similares, lo que se corresponde con cantidad de propano desorbida similar en los dos casos, ambas curvas se diferencian en la forma. Si comparamos el tramo inicial de las curvas, la pendiente de la curva simulada es más pronunciada que la de la curva experimental. Este hecho puede deberse a que, como se ha despreciado el régimen transitorio de calentamiento del sólido, para la misma rampa de temperatura, el aumento de temperatura del sólido es más lento en el caso de la curva experimental. En el modelo desarrollado, se ha supuesto que sólido se calienta a la misma velocidad que el gas de entrada mientras que experimentalmente es posible que el calentamiento del horno, que se corresponde con la temperatura medida experimentalmente, no se corresponda con el calentamiento del sólido, es decir, exista un cierto desfase entre el calentamiento de uno y otro sistema. Además, si se observa la curva teórica, se ve que existe cierta simetría entre ambos tramos de la curva por lo que la

velocidad de desorción no varía apreciablemente con el tiempo (y la temperatura) pese a haber considerado una dependencia exponencial de la constante de transferencia de materia (k_p) con la temperatura. Sin embargo, si se observa la curva experimental, la dependencia de la velocidad de desorción con la temperatura es más acusada especialmente en el segundo tramo de la curva.

A continuación, en la Figura 10 (b), se presentan los resultados de la curva de desorción obtenida cuando la zeolita se ha saturado con una concentración de propano de entrada de 500 ppmv, un flujo de propano/helio de 30 mlN/min y una temperatura de 70 °C. En este caso, se obtiene un mejor ajuste entre la curva experimental y la teórica, si bien se observa nuevamente que la velocidad de desorción es ligeramente superior en el caso de la curva experimental que en la teórica, especialmente en el segundo tramo de la curva. Así mismo, se observa que la cantidad de propano desorbida es superior en el caso de la curva experimental. Este hecho podría atribuirse al error asociado a la determinación de los parámetros de la isoterma, que conducirían a una menor capacidad de adsorción del adsorbente, comparado con el experimental, y por tanto a menores áreas de desorción.

En la Figura 10 (c), se muestran los resultados de la curva de desorción obtenida cuando la curva de ruptura ha sido realizada con un flujo de propano/helio de 30 mlN/min, una concentración de propano de 1000 ppmv y una temperatura de 50 °C. En este caso, se observa que el área de la curva experimental es superior al de la curva teórica por el motivo expuesto anteriormente así como que el aumento de la constante de transferencia de materia es más acusado que el supuesto para la obtención de la curva simulada, especialmente para temperaturas superiores a 150 °C.

A la vista de los resultados obtenidos, tanto en curvas de ruptura como en curvas de desorción, queda demostrada la robustez del modelo y su aplicabilidad para la simulación del proceso cíclico de adsorción-desorción de HC.

A continuación, se lleva a cabo el modelado de los ciclos de encendido en frío que representan el comportamiento del sistema en condiciones próximas a las reales.

Modelado de los ciclos de encendido en frío

Los resultados obtenidos del ajuste se muestran en la Figura 11. A modo de ejemplo, se ha seleccionado uno de los experimentos llevados a cabo para cada una de las variables estudiadas: la concentración de entrada de propano, la rampa de temperatura en el horno y

el flujo volumétrico de entrada al lecho de adsorción. El resto de los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.6 del Anexo 4.

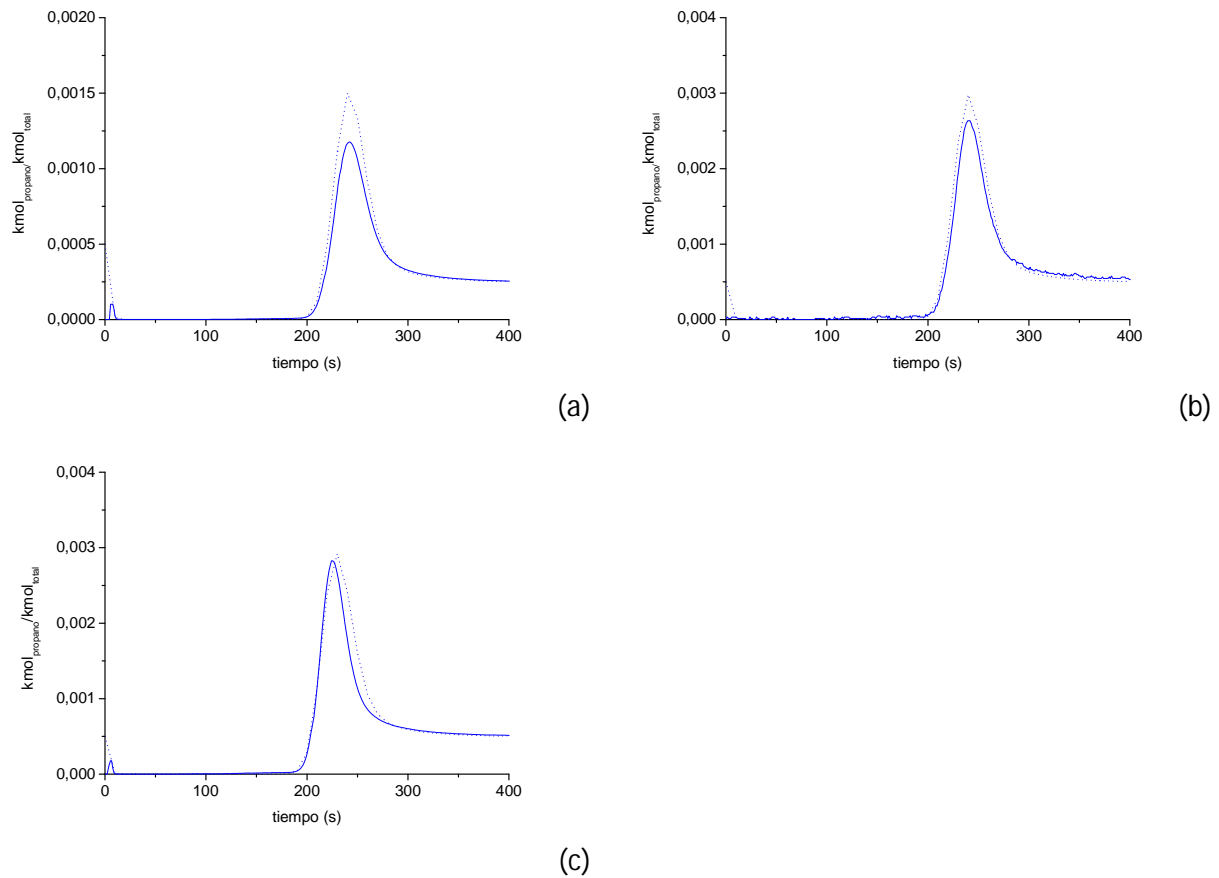


Figura 11. Resultados del modelado de los ciclos de encendido en frío. La línea continua muestra los resultados experimentales; la punteada los resultados de la simulación. En (a) se observan los resultados del ciclo de encendido en frío para una concentración de 250 ppmv, una rampa de calentamiento de 50 °C/min y un flujo volumétrico de 30 mlN/min. En (b) las condiciones de trabajo son rampa de calentamiento 30 °C/min, flujo volumétrico de 30 mlN/min y concentración de 500 ppmv. En (c) flujo volumétrico de 40 mlN/min, rampa de 50 °C/min y concentración de propano de 500 ppmv

En la Figura 11 (a), se observan los resultados obtenidos del ajuste entre el ciclo de encendido en frío experimental y el teórico para una concentración de 250 ppmv, una rampa de calentamiento de 50 °C/min y un flujo volumétrico de 30 mlN/min. Se observa que el modelo de simulación es capaz de predecir el tiempo de ruptura experimental pero no el área de desorción debido principalmente al error asociado a la determinación de los parámetros de la isoterma.

En la Figura 11 (b), se muestra el ajuste obtenido entre el ciclo de encendido en frío experimental y el teórico para una rampa de calentamiento de 30 °C/min. A la vista de la figura, se observa nuevamente el buen ajuste entre ambas curvas tanto en el tiempo de ruptura como en la forma de la curva de desorción. El área de desorción es ligeramente superior en el caso de la curva teórica debido al motivo expuesto anteriormente.

En la Figura 11 (c), se muestran los resultados obtenidos del ajuste para una concentración de 500 ppmv, una rampa de temperatura de 50 °C/min y un flujo volumétrico de 40 mlN/min. A la vista de la figura, se observa el buen ajuste obtenido entre la curva experimental y la teórica al variar el flujo volumétrico de entrada al lecho de adsorbente en cuanto a tiempo de ruptura y forma y área de la curva de desorción.

En los estudios de modelado expuestos es evidente el buen grado de ajuste obtenido con el modelo de simulación en las distintas condiciones de trabajo: las diferentes concentraciones de adsorción y condiciones de desorción y ciclos de encendido en frío estudiados. Ello indica la versatilidad del modelo y su alto grado de precisión, lo que lo convierte en una herramienta muy útil para la optimización del proceso y su posible escalado a una trampa real.

5. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

En este trabajo fin de máster, se ha profundizado en el conocimiento de los procesos de adsorción de HC sobre zeolitas con el fin de establecer una base sobre la que desarrollar trampas de HC que presenten unas prestaciones adecuadas en la reducción de las emisiones de HC durante el arranque en frío. Se ha escogido el propano como compuesto modelo de los gases de escape de un vehículo de gasolina durante los primeros instantes tras el encendido del motor el propano, ya que se trata de un hidrocarburo ligero de la familia de los alifáticos presentes hasta en un 30% en esta corriente. HC más pesados y con una menor volatilidad son atrapados adecuadamente en diferentes tipos de zeolitas incluso en presencia de un contenido en vapor de agua del 10% v del total de los gases de escape.

En primer lugar, y a partir de los experimentos de curvas de ruptura realizados, se concluye que el efecto de la concentración en el tiempo de ruptura va siendo cada vez menos relevante al aumentar la temperatura de trabajo. Además, para una temperatura de operación dada, la pendiente de la curva es más pronunciada al aumentar la concentración de entrada de propano, lo que se traduce en una mayor velocidad del proceso de adsorción de propano sobre la zeolita. Este hecho hace que la zona de transferencia de materia sea cada vez más estrecha tendiendo al caso ideal en el que la curva de ruptura sería una línea vertical de 0 a 1 en concentración normalizada. Dicha velocidad de adsorción, viene determinada por el coeficiente de transferencia de materia k_p , que engloba las resistencias a la transferencia de materia interna y externa. Mientras que el coeficiente de transferencia de materia aumenta con la temperatura y en general con la concentración de entrada de propano, se observa que la temperatura disminuye la resistencia a la transferencia de materia externa mientras que la concentración no tiene un efecto apreciable sobre esta magnitud. Con respecto a la resistencia a la transferencia de materia interna, un aumento de la temperatura o de la concentración parecen no tener un efecto notable sobre esta resistencia. A partir de esta información, se puede deducir que la velocidad de adsorción es la etapa controlante del proceso en el rango de temperaturas de trabajo estudiado (30 -100 °C).

A partir de los experimentos de ciclos de encendido en frío realizados, se concluye que de las variables estudiadas, la concentración de entrada de propano no es determinante del comportamiento de la trampa, es decir, el sólido muestra un comportamiento similar independientemente del valor que tome esta variables en el intervalo estudiado. Las variables que sí que afectan a las prestaciones de la trampa son el flujo volumétrico y la rampa de temperatura en el horno cromatográfico. Se ha observado, que al aumentar

ambas variables el tiempo de ruptura disminuye puesto que el momento en el que se igualan la cantidad de propano adsorbido en la zeolita y la de propano a la que se alcanza el equilibrio se produce a tiempo de experimento menores. Se ha observado que en los ciclos de encendido en frío en condiciones próximas a las reales, la temperatura a la que empieza a desorber el propano es de 180 °C. Se trata de una temperatura inferior a la temperatura óptima de trabajo de los CTV por lo que el propano sólo sería oxidado parcialmente. Sin embargo, el objetivo de este trabajo no es la evaluación de esta zeolita en su aplicación como trampa de HC sino que el objetivo es obtener un modelo que permita simular el comportamiento del sistema en condiciones próximas a las reales para profundizar en el conocimiento del proceso de adsorción de HC en zeolitas.

En relación con la simulación del proceso de encendido en frío, se ha demostrado que, en general, el modelo desarrollado de simulación del sistema de adsorción de HC, validado experimentalmente, permite simular este proceso bajo diferentes condiciones de operación mostrando un alto grado de ajuste. En la simulación de las curvas de desorción y de los ciclos de encendido en frío en condiciones próximas a las de operación, se ha puesto de manifiesto la importancia de las hipótesis consideradas para la resolución del balance de energía. Las diferencias observadas en estos casos entre las curvas experimentales y las teóricas se han asociado por un lado con el error en la determinación de los parámetros de la isoterma de adsorción, pero también a la dependencia de la velocidad de adsorción con la temperatura que parece ser más acusada que la determinada experimentalmente, especialmente para temperaturas superiores a los 150 °C.

En resumen, el conocimiento detallado del proceso y la obtención de un modelo de simulación suponen una herramienta muy útil para el diseño y optimización del proceso de adsorción-desorción en una trampa real, con la posibilidad de simular escenarios con diferentes condiciones de trabajo con bajo coste y alta exactitud.

TRABAJO FUTURO

A la vista de las conclusiones a las que se ha llegado en este estudio se plantea como trabajo futuro:

En primer lugar, estudiar el comportamiento de diferentes sólidos, con diferentes estructuras y tamaños de poro así como cationes de intercambio ante la adsorción de propano. También se plantea el estudio de la respuesta de la zeolita ZSM-5 y de nuevos sólidos sintetizados ante otros hidrocarburos ligeros de la familia de las olefinas o los hidrocarburos aromáticos, que tal como se ha visto, se corresponden con alrededor de un

55 % del total de hidrocarburos presentes en los gases de escape de un automóvil durante los primeros segundos después del arranque en frío. Además, se plantea estudiar el efecto del agua, presente en un 10% v en los gases de escape en el comportamiento de la trampa frente a la adsorción. Así pues, la simulación de estas mezclas de compuestos sería otra de las etapas de un estudio posterior, que junto con otras herramientas disponibles permitieran predecir cuál va a ser el comportamiento del sólido en cuestión en determinadas condiciones de operación.

Por tanto, y dada la versatilidad de la herramienta informática utilizada en este trabajo fin de máster, una vez establecido el modelo que describe el lecho de adsorbente, es posible conocer de manera bastante precisa, los fenómenos de transferencia de materia y energía que gobiernan el proceso de adsorción para los diferentes sólidos sintetizados de manera que se dispone de una herramienta muy útil para la optimización del proceso y su posible escalado a una trampa real.

6. REFERENCIAS

- [1]. Unger, N., Bond, T.C., Wang, J.S., Koch, D.M., Menon, S., Shindell, D.T., Bauer, S., Attribution of climate forcing to economic sectors, Proceedings of the National Academy of Sciences, in press, DOI: 10.1073, 1-6
- [2]. Park, J., Park, S.J., Nam, I., Yeo, G. K., Kil, J. K., Youn, Y. K., A fast and quantitative assay for developing zeolite-type hydrocarbon trap catalyst, Micropor. Mesopor. Mater. 101 (2007) 264–270
- [3]. Lu, G., Gou, Y., Zhang Z., Close couples catalyst for purification of exhaust gas and the preparation thereof, US Patent 0048383 A1, 2010
- [4]. Dornseiffer, J., Hackfort, H., Electrically heated catalytic converter, US Patent 6613293 B2, 2003
- [5]. Brehof, D. D., Anderson, R. W., Yang, J., Whiteaker, R. M., Reduction of cold-start emissions and catalyst warm-up time with direct fuel injection, US Patent 5482017 A, 1996
- [6]. Ballinger, T.H., Andersen, P.J., Hydrocarbon trap/catalyst for reducing cold-start emissions from internal combustion engines, US Patent 6617276 B1, 2003
- [7]. Weitkamp, J. Zeolites and catalysis, Solid State Ionics 131 (2000), 175-188
- [8]. Stach, H., Lohse, U., Thamm, H., Schirmer, W. Adsorption equilibria of hydrocarbons on highly dealuminated zeolites, Zeolites, Volume 6, Issue 2 (1986), 74-90
- [9]. Calvo, B., Canoira, L., Morante, F., Martínez-Bedia, J.M., Vinagre, C., García-González, J-E, Elsen, J., Alcantara, R. Continuous elimination of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , H^+ and NH_4^+ from acidic waters by ionic exchange on natural zeolites, Journal of Hazardous Materials, Volume 166, Issues 2-3 (2009), 619-627
- [10]. Liu, X., Wel, X., Hydrothermally stable Ag-zeolite traps for small olefin hydrocarbon molecules, US Patent 129236 A1, 2007
- [11]. Chatterjee, S., Schütz, G. M., Diffusion of a hydrocarbon mixture in a one-dimensional zeolite channel: An exclusion model approach, Microporous and Mesoporous Materials 125 (2009) 143–148
- [12]. J. S. Foong, J. Hoke, Method of Treating Volatile Hydrocarbons, US Patent 95146, 2004
- [13]. Lafyatis, D. S., Ansell, G. P., Bennett, S.C., Frost, J.C., Millington, P.J., Rajaram, R.R., Walker, A.P., Ballinger, T.H., Ambient temperature light-off for automobile emission control, Appl. Catal. B 18 (1998) 123-135
- [14]. Li, H.-X., Donohue, J.M., Chrmier, W.E., Chu, Y.F., Application of zeolites as hydrocarbon traps in automotive emission controls, Stud. Surf. Sci. Catal. 158 (2) (2005) 1375-1382

-
- [15]. Ivanov, A.V., Graham, G.W., Shelef, M., Adsorption of hydrocarbons by ZSM-5 zeolites with different SiO₂/Al₂O₃ ratios: A combined FTIR and gravimetric study, *Appl. Catal. B* 21 (1999) 243-258
- [16]. Liu, X., Lampert, J.K., Arendarskii, D.A., Farrauto, R.J., FT-IR spectroscopic studies of hydrocarbon trapping in Ag⁺-ZSM-5 for gasoline engines under cold-start conditions, *Appl. Catal. B* 35 (2001) 125-136
- [17]. Czaplewski, K.F., Reitz, T.L., Kim, Y.J., Snurr, R.Q., One-dimensional zeolites as hydrocarbon traps, *Micropor. Mesopor. Mater.* 56 (2002) 55-64
- [18]. Burke, N.R., Trimm, D.L., Howe, R.F., The effect of silica:alumina ratio and hydrothermal ageing on the adsorption characteristics of BEA zeolites for cold start emission control *Appl. Catal. B* 46 (2003) 97104
- [19]. Elangovan, S.P., Ogura, M., Davis, M.E., Okubo, T., SSZ-33: A promising material for use as a hydrocarbon trap, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 13059-13061
- [20]. Elangovan, S.P., Ogura, M., Zhang, Y., Chino, N., Okubo, T., Silicoaluminophosphate molecular sieves as a hydrocarbon trap, *Appl. Catal. B* 57 (2005) 31-36
- [21]. Elangovan, S.P., Ogura, M., Ernst, S., Hartmann, M., Tontisirin, S., Davis, M.E., Okubo, T., A comparative study of zeolites SSZ.33 and MCM-68 for hydrocarbon trap applications, *Micropor. Mesopor. Mater.* 96 (2006) 210-215
- [22]. A. Ilyas, M.H. Zahedi-Niaki, M. Eic, S. Kaliaguine, Control of hydrocarbon cold-start emissions: a search for potential adsorbents, *Micropor. Mesopor. Mater.* 102 (2007) 171-177
- [23]. Heck, R.M., Farrauto, R.J., *Catalytic Air Pollution Control. Commercial Technology*, Wiley-Interscience, 2^a Edición, Nueva York 2002
- [24]. Yeon, T. H, Han, H-S, Park, E. D, Yie, J. E., *Microporous and Mesoporous Materials* 119 (2009) 349-355
- [25]. Williams, J. L., Patil, M. D., Hertl, W., By-Pass Hydrocarbon Adsorber System for ULEV. SAE paper 960343 (1996)
- [26]. Pereira, C., Kokotailo, G.T., Gorte, R.J., Acetylene polymerization in a H-ZSM-5 zeolite, *J. Phys. Chem* 95 (1991) 705-709
- [27]. Cant, N.W., Hall, W. K., Studies of the hydrogen held by solids. XXI. The interaction between ethylene and hydroxyl groups of a Y-zeolite at elevated temperatures, *J. Catal* 25 (1972) 161-172
- [28]. Kanzanski, V.B., Adsorbed carbocations as transition states in heterogeneous acid catalyzed transformations of hydrocarbons, *Catalyst Today* 51 (1999) 419-434

-
- [29]. Beran, S., Quantum Chemical Study of the interaction of ethylene with hydroxyl groups of H-ZSM-5 zeolites, *Mol. Catal.* 30 (1985) 95-99
- [30]. Szczygiel, J., Szyja, B., Diffusion of hydrocarbons in the reforming catalyst: Molecular modelling, *J. Mol. Graph. and Model.* 22 (2004) 231-239
- [31]. Hussain, I., Titiloye, J. O., Molecular dynamics simulations of the adsorption and diffusion behaviour of pure and mixed alkanes in silicalite, *Micropor. Mesopor. Mater.* 85 (2005) 143-156
- [32]. Song, L., Rees, L.V.C., Adsorption and diffusion of cyclic hydrocarbon in MFI-type zeolites studied by gravimetric and frequency response techniques, *Microporous and Mesoporous Materials* 35–36 (2000) 301–314
- [33]. Song, L., Sun, Z.-L., Ban, H.-Y., Dai, M., Rees, L.V.C., Studies of unusual adsorption and diffusion behaviour of benzene in silicalite-1, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 4722-4731
- [34]. Sun, L.M., Bourdin, V., Measurement of intracrystalline diffusion by the frequency response method: analysis and interpretation of bimodal response curves, *Chem. Eng. Sci.* 48 (1993) 3783-3793
- [35]. Szczygiel, J., Szyja, B., Adsorption equilibria of hydrocarbons in the structure of the reforming catalyst: Molecular modeling *Journal of Molecular Graphics and Modelling* 25 (2006) 116–125
- [36]. Hamdaouia, O., Naffrechoux, E., Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters *Journal of Hazardous Materials* 147 (2007) 381–394
- [37]. Ko, D., Kim, M., Choi, D-k. Analysis of purge gas temperature in cyclic TSA process. *Chemical Engineering Science* 57, 2002, 179–195
- [38]. Krishnan, V.V., Bennett, C.O., Suib, S.L. Mathematical modeling of transient diffusion and adsorption of cyclopropane in NaX, Ni/NaX and Eu/NaX zeolites *Applied Catalysis A: General* 151 (1997) 267-287
- [39]. Bhatia, S., Abdullah, A.Z., Wong, C.T., Adsorption of butyl acetate in air over silver-loaded Y and ZSM-5 zeolites: Experimental and modelling studies, *Journal of Hazardous Materials* 163 (2009) 73–81
- [40]. Fei, W., Wenchuan, W., Shiping, H., Jiawei, T., Zaiku, X., Experiment and Modeling of Pure and Binary Adsorption of n-Butane and Butene-1 on ZSM-5 Zeolites with Different Si/Al Ratios, *Chin. J. Chem. Eng.*, 15(3) (2007) 376-386

-
- [41]. Denayer, J.F., Baron, G.V., Vanbutsele, G., Jacobs, P.A., Martens, J.A., Modeling of adsorption and bifunctional conversion of n-alkanes on Pt/H-ZSM-22 zeolite catalyst, *Chemical Engineering Science* 54 (1999) 3553-3561
- [42]. Labaki, M., Issa, M., Smeekens, S., Heylen, S., Kirschhock, C.E.A. Villani, K., Jeguirima, M., Habermachera, D., Brilhaca, J.F., Martens, J.A., Modeling of NOx adsorption-desorption-reduction cycles on a ruthenium loaded Na-Y zeolite, *Applied Catalysis B: Environmental* 97 (2010) 13-20
- [43]. Chatterjee, S., Schütz, G. M., Diffusion in a One-Dimensional Zeolite Channel: An Analytical and Numerical Study, *diffusion-fundamentals.org* 11 (2009) 17, pp 1-13
- [44]. Baek, S.W., Kim, J.R., Ihm, S.K., Design of dual functional adsorbent/catalyst system for the control of VOC's by using metal-loaded hydrophobic Y-zeolites, *Catal. Today* 93-95 (2004) 575-581
- [45]. Doelle, H.-J.; Heering, J.; Rieker, L.; Marosi, L. , Sorption and catalytic reaction in Pentasil zeolites. Influence of preparation and crystal size on equilibria and kinetics, *J. Catal.* 1981, 71, 27-40
- [46]. Yoda, E., Kondo, J.N., Domen, K., Detailed Process of Adsorption of Alkanes and Alkenes on Zeolites, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 1464-1472
- [47]. Perry, R.H., Green, D.W., Maloney, J.A., *Perry's Chemical Engineers Handbook*, McGraw-Hill, Nueva York, 1984
- [48]. Marín, J.M., Monné, C., *Transferencia de calor*, Kronos, Zaragoza, 1998
- [49]. Kast, W., *Adsorption aus der Gasphase*, VCH, Weinheim, 1988
- [50]. Patnaik, K.S.K.R, Heat Transfer Mechanisms in a Gas – Liquid-Solid Fluidized Beds, *Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science 2007 WCECS 2007*, October 24-26, 2007, San Francisco, USA
- [51]. Brosillon, S., Manero, M.H., Foussard, J.N., Mass transfer in VOC adsorption on Zeolite: experimental and theoretical Breakthrough curves, *Env. Sci. Tech.* 35 (2001) 3571-3575
- [52]. Sircar, S., J.R. Hufton, Why does the linear driving force model for adsorption kinetics work?, *Adsorption*, 6 (2000) 137-147
- [53]. Vermeulen, T., Theory for Irreversible and Constant-Pattern Solid Diffusion, *Ind. Eng. Chem.* 1953, 45 (E), 1664-1670
- [54]. Hu, Z. y Heck, R. M., High Temperature Ultra Stable Close-Coupled Catalysts. SAE paper 950254 (1995)
- [55]. Grigorios C., Koltzakis, A., Stamatelos, M., Catalytic Automotive Exhaust Aftertreatment, *Prog. Energy Combust. Sci.* 23 (1997) 1-39

-
- [56]. Heck, R. M. y Farrauto, R. J., Automobile Exhaust Catalysts, Applied Catalysis A: General 221 (2001) 443–457
- [57]. Oser, P., Mueller, E. Hartel, G., Schurfeld, A., Novel Emission Technologies with Emphasis on Catalyst Cold Start Improvements Status Report on VW-Pierburg Burner/Catalyst Systems, SAE 940474 (1994)
- [58]. Eade, D., Hurley, R., Rulter, B., Inman, G., Bakshi, R., Exhaust Gas Igniter, Automot. Eng. (1996) 70-73
- [59]. Ma, T., Collins, N., Hands, T., Exhaust Gas Ignition (EGI)--a New Concept for Rapid Light-Off of Automotive Exhaust Catalyst. SAE 920400 (1992)
- [60]. Kamada, Y., Hayashi, M., Akaki, M., Tsuchikawa, S., Isomura, A., Hydrogen Added After-Burner System, SAE 960346 (1996)
- [61]. Langren, P., Theissen, M., Malloy, J., Zielinski, R., Heated Catalytic Converter, Automot. Eng. 31-35 (1994)
- [62]. Kumitake, K., Wanatanbe, T., Uchida, K., Yaegashi, T., Ito, H., Analysis of exhaust Hydrocarbon Compositions and Ozone Forming Potential during Cold Start, SAE 961954 (1996)
- [63]. Searles, R.A., Car exhaust pollution: the role of precious metal catalysts in its control, Endeavour, Volume 13, Issue 1 (1989) 2-7
- [64]. Burk, P. L., Hochmuth, J. K., Anderson, D. R., Sung, S., Tauster, S. J., Tolentino, C. O., Regale, J., Miles, G., Niejako, M., Punke, A., Dahle, U., Cold Start Hydrocarbon Emissions Control. SAE paper 950410 (1995)
- [65]. Williams, J. L., Patil, M. D., Hertl, W., By-Pass Hydrocarbon Adsorber System for ULEV. SAE paper 960343 (1996)
- [66]. Hertl, W., Patil, M. D., Williams, J. L., Hydrocarbon Adsorber System for Cold Start Emissions. SAE paper 960347 (1996)
- [67]. Patil, M. D., Hetl, W., Williams, J. L., Nagel, J. N., In-Line Hydrocarbon Adsorber System for ULEV. SAE paper 960348 (1996)
- [68]. Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N., Transport Phenomena, John Wiley and Sons, New York, 1960
- [69]. Levenspiel, O., Ingeniería de las reacciones químicas, Ed. Reverté, Méjico, 1996
- [70]. Babcock, R.E., Green, D.W., Perry, R.H., A.Z.Ch.E. J. 12, 1966, 922
- [71]. María Rosario López Laplaza, Adsorción de propeno sobre sólidos inorgánicos porosos. Modelado de curvas de ruptura, Proyecto Fin de Carrera, Septiembre 2009
- [72]. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 5ª Ed, Weinheim: VCH Publishers 1996

-
- [73]. McCabe, Smith and Harriot, Operaciones básicas de ingeniería química, 4ª Ed, McGraw-Hill, 1991
- [74]. A.Malek and S.Farooq, AIChE Journal 43 (3) (1997) 761-776
- [75]. Suzuki, M., Adsorption Engineering, Elsevier Science, Tokio, 1990
- [76]. T.L. Hill. Statistical mechanics of adsorption. V. Thermodynamics and heat of adsorption. Journal of Chemical Physics, 17 (1949) 520-535

REFERENCIAS WEB

europa.eu/legislation_summaries/environment/air_pollution/l28186_es.htm
[20/05/2010]

