

MODELIZACIÓN DE LA ADSORCIÓN – DESORCIÓN DE HIDROCARBUROS EN CARBÓN ACTIVO. UNA APLICACIÓN PRÁCTICA EN LA AUTOMOCIÓN.

Agustí Pérez Foguet * y Vanessa Baena López

* Laboratori de Càlcul Numèric,
Departament de Matemàtica Aplicada III,
Universitat Politècnica de Catalunya,
Mòdul C2, Jordi Girona 1-3, E-08034 Barcelona, España
e-mail: agusti.perez@upc.es, web: <http://www-lacan.upc.es>

Palabras clave: filtros de carbón activo, convección – difusión – reacción, ondas de choque, análisis adimensional, simulación, calibración

Resumen. *En este estudio se presenta la modelización matemática de los procesos de adsorción – desorción de hidrocarburos en carbón activo. Se define un modelo de trabajo que permite la simulación a tiempo real de complejas geometrías 3D, isoterma y de flujo casi incompresible. Esta opción permite realizar un análisis detallado de los procesos de transporte de hidrocarburos tanto a nivel interparticular como intraparticular. Se desarrollan diversos modelos con diferente grado de aplicabilidad y se concreta una propuesta para la modelización del ensayo de capacidad de trabajo al que se someten los filtros de carbón activo utilizados en automoción. Por último, se plantea el problema de la calibración del modelo al que se propone una solución general, que se particulariza posteriormente a un caso concreto. La bondad de los resultados obtenidos avala el uso del modelo para la simulación numérica de dicho ensayo.*

1. INTRODUCCIÓN

En la industria de automoción se utilizan filtros de carbón activo, *canisters*, para reducir la emisión de hidrocarburos (HC) procedentes del depósito de combustible a la atmósfera. Cuando el vehículo está parado el combustible del depósito se evapora liberando HC. Para evitar sobrepresiones el depósito está conectado a la atmósfera, por lo que los HC evaporados fluyen hacia ella. El objetivo del canister es evitar que los HC lleguen libremente a la atmósfera y contamine por lo que se coloca entre la abertura del depósito y la conexión con el exterior. El carbón activo del canister adsorbe los HC en un proceso que se denomina *carga*. En este proceso las moléculas de HC en fase gaseosa pasan a estar en fase sólida y se depositan en la superficie exterior de las partículas de carbón activo.

La capacidad de adsorción del carbón activo es elevada, aunque limitada. Para evitar tener que renovar el canister una vez que el carbón activo llega a su máxima capacidad de adsorción, se desorben el HC del carbón activo haciendo circular aire limpio a través de él. Este proceso se denomina *purga* o *descarga*. En este caso las moléculas de HC en fase sólida pasan a fase gaseosa y pueden ser transportadas fuera del canister. Así pues, cuando el vehículo está en funcionamiento se obliga a circular aire limpio de la atmósfera hacia el motor pasando por el canister. El aire arrastra el HC liberado del canister hasta al motor donde es utilizado en la combustión. De esta forma, el carbón activo del canister se limpia y se evita que los HC lleguen a la atmósfera.

El proceso de fabricación de estos canisters exige que cumplan determinados estándares de calidad. Entre ellos destaca el test de *capacidad de trabajo*, que mide la cantidad de butano (un hidrocarburo ligero) que es capaz de adsorber un filtro ante una determinada secuencia de ciclos de carga – descarga. Dado que la realización de este test es costosa y que debe efectuarse para los distintos prototipos que se construyen a lo largo de la fase de diseño de los filtros, se plantea la posibilidad de complementar los ensayos experimentales con simulaciones numéricas.

Para ello, es necesario plantear y calibrar un modelo que sea capaz de reproducir los principales procesos físicos que intervienen en el ensayo, con un grado de precisión suficiente como para predecir los resultados principales del test: las masas de HC adsorbido máxima y residual. Este es el objetivo de este trabajo y su desarrollo se describe con detalle a continuación. En la sección 2 se presentan las ecuaciones que describen el proceso de adsorción – desorción de HC en carbón activo. En la sección 3 se analiza la influencia de los distintos parámetros materiales en dichas ecuaciones así como las principales características matemáticas de las mismas. A continuación, en la sección 4, se concreta el modelo matemático a utilizar en la simulación del ensayo de capacidad de trabajo y se presenta el proceso de calibración de un determinado carbón a partir de los datos experimentales de un caso real. Por último, en la sección 5 se presentan las principales conclusiones del trabajo.

2. MODELIZACIÓN

Los procesos de adsorción – desorción de HC en filtros de carbón activo están gobernados por dos procesos que tienen lugar a escalas muy diferentes: el transporte de los hidrocarburos a

través del canister (macroescala, con longitudes del orden de decímetros) y la difusión de éstos dentro de cada partícula de carbón (microescala, con longitudes del orden de milímetros, 100 veces menor que la macroescala) [1, 5]. Para abordar la modelización de este comportamiento se homogeniza el comportamiento en la microescala, de forma que la influencia del efecto de la difusión intraparticular sobre el proceso general de adsorción – desorción sea adecuadamente recogido en la macroescala.

Se considera un modelo de dos porosidades (ver figura 1): la porosidad interparticular (entre partículas) y la porosidad intraparticular (en el interior de una partícula). De esta forma se tiene en cuenta que los hidrocarburos pueden encontrarse en el fluido interparticular, en los poros intraparticulares o adsorbidos en el carbón activo. Los dos primeros casos en fase gaseosa y en el tercero en fase sólida.

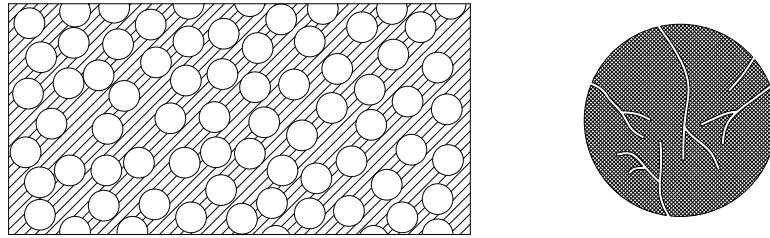


Figura 1. Porosidades inter e intraparticular.

Las ecuaciones generales que gobiernan el proceso de flujo y transporte están acopladas, aunque en múltiples situaciones se modelizan de forma desacoplada [7]: se resuelve en primer lugar el problema de flujo, y en segundo lugar, con el campo de velocidades dado, se resuelve el problema de transporte. La modelización desacoplada es correcta cuando el transporte no tiene influencia sobre el flujo. Es decir, si la distribución de la variable a transportar no afecta a los parámetros relevantes del flujo, por ejemplo, las propiedades físicas del fluido y, entre ellas, la más importante: la densidad. El problema desacoplado asume que la densidad del fluido es poco variable (fluido incompresible o casi incompresible). En este estudio se supone válida esta hipótesis, y, por tanto, el campo de velocidades se considera conocido para la modelización del fenómeno de transporte.

A continuación se presentan las ecuaciones que gobiernan el transporte interparticular, subapartado 2.1, y el intraparticular, 2.2. Por último, en el subapartado 2.3, se presenta el efecto de la temperatura y como se incorpora para modelizar el ensayo de capacidad de trabajo.

2.1. Transporte interparticular

La ecuación de balance de masa viene dada por

$$\frac{1}{\varepsilon_e} \frac{\partial m}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla c) - \mathbf{v} \cdot \nabla c \quad (1)$$

con

$$m = \rho_s (1 - \varepsilon_e) (1 - \varepsilon_p) \bar{q} + (1 - \varepsilon_e) \varepsilon_p \bar{c}_p + \varepsilon_e c, \quad (2)$$

donde $m(\mathbf{x}, t)$ es la masa de soluto por unidad de volumen, $c(\mathbf{x}, t)$ la concentración de soluto en el fluido interparticular, $\bar{q}(\mathbf{x}, t)$ la masa media de soluto adsorbido por unidad de masa sólida de carbón, $\bar{c}_p(\mathbf{x}, t)$ la concentración media en los poros intraparticulares, ∇ el operador gradiente respecto a las coordenadas espaciales \mathbf{x} y \mathbf{v} el vector velocidad interparticular obtenido a partir del problema de flujo, y en cuanto a los parámetros materiales, D es la difusión, ε_e es la porosidad interparticular, ε_p la porosidad intraparticular y ρ_s la densidad sólida del carbón.

En cada partícula de carbón, idealmente en cada \mathbf{x} , la masa media de soluto adsorbido por unidad de masa sólida, $\bar{q}(\mathbf{x}, t)$, se define como la media de la masa de soluto adsorbido dentro de la partícula, y, de forma análoga, $\bar{c}_p(\mathbf{x}, t)$, como la media de la concentración intraparticular. La partícula se supone esférica, con coordenada radial r , de forma que

$$\bar{q}(\mathbf{x}, t) = \frac{3}{R^3} \int_0^R r^2 q(\mathbf{x}, r, t) dr \quad (3)$$

y

$$\bar{c}_p(\mathbf{x}, t) = \frac{3}{R^3} \int_0^R r^2 c_p(\mathbf{x}, r, t) dr \quad (4)$$

donde $q(\mathbf{x}, r, t)$ es la masa de soluto adsorbido por unidad de masa sólida de carbón, $c_p(\mathbf{x}, r, t)$ la concentración media en los poros intraparticulares y R el radio de la partícula.

Es habitual considerar que la cinética de la reacción de adsorción – desorción es mucho más rápida que los otros procesos físicos involucrados en el proceso. Se asume que, para cada \mathbf{x} y r , los valores de $q(\mathbf{x}, r, t)$ y $c_p(\mathbf{x}, r, t)$ están en equilibrio termodinámico, hipótesis que queda reflejada a través de la relación genérica

$$c_p = L(q) \quad (5)$$

donde $L(\cdot)$ es la isoterma que relaciona la concentración intraparticular con la masa de soluto adsorbida. Una de las expresiones más utilizadas es la isoterma de Freundlich

$$\begin{aligned} c_p = L(q) &= \frac{1}{A^{1/n}} q^{1/n}, \\ q = L^{-1}(c_p) &= A c_p^n \end{aligned} \quad (6)$$

donde A es la constante de equilibrio y n el grado de la isoterma.

Puede obtenerse una relación directa entre $\bar{q}(\mathbf{x}, t)$ y $\bar{c}_p(\mathbf{x}, t)$, a partir de la ecuación (5), desarrollando en serie de Taylor $L(q)$ entorno \bar{q} y aplicando el teorema del valor medio integral al residuo. El resultado es

$$\bar{c}_p = L(\bar{q}) + E \quad (7)$$

con

$$E = -\frac{3L(q^*)}{2R^3} \int_0^R r^2 (q - \bar{q})^2 dr \quad (8)$$

y q^* un valor entre 0 y el máximo de $q(\mathbf{x}, r, t)$ en la partícula, es decir, en r con \mathbf{x} y t fijos. Nótese que el término E puede interpretarse como el error asociado a utilizar la isoterma entre los valores medios, $\bar{c}_p = L(\bar{q})$, en lugar la relación punto a punto en el interior de las partículas

dada por la ecuación (5).

2.2. Difusión intraparticular

En cada partícula de carbón, idealmente en cada \mathbf{x} , el transporte de masa sucede debido a una combinación de la difusión de Fick y Knudsen en los poros, es decir, difusión de $c_p(\mathbf{x}, r, t)$ (solute en fase gaseosa); y debido a la difusión superficial del soluto en fase sólida, es decir, difusión de $q(\mathbf{x}, r, t)$.

Se pueden plantear modelos que combinan la difusión en los poros y la difusión superficial [4]. En este estudio se considera sólo el efecto de la difusión superficial, que para el caso de adsorción – desorción de gases con altas concentraciones de soluto representa aproximadamente el 80 % del transporte total [5]. Para una partícula esférica, la difusión se modeliza a través de la ecuación

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_s \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (9)$$

con D_s el coeficiente de difusión superficial, e imponiendo la condición de simetría

$$\left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (10)$$

y la condición de contorno tipo Robin

$$\left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=R} = \frac{k_f}{D_s \rho_s (1 - \varepsilon_p)} (c(\mathbf{x}, t) - L(q|_{r=R})) \quad (11)$$

con k_f el coeficiente de transferencia de masa [1].

2.3. Efecto de la temperatura

Es conocido que en los canisters se alcanzan temperaturas entre 0°C (en purga) y 60°C (en carga) debido al efecto del cambio de fase del carbón activo (libera energía al pasar de fase gaseosa a fase sólida). Por otro lado, los parámetros materiales del carbón activo pueden depender de la temperatura, T . En particular, la isoterma que relaciona la concentración intraparticular con la masa adsorbida presenta una elevada dependencia con ella. Así pues, se podría plantear un problema acoplado transporte de masa y de energía.

En este estudio se ha optado por trabajar bajo un planteamiento isotérmico, es decir, considerando la temperatura constante para cada tipología de uso del canister. Este planteamiento es una buena aproximación para simulación del ensayo de capacidad de trabajo, que presenta dos situaciones muy diferentes y predefinidas, carga – descarga, con unas condiciones de ensayo muy concretas y estándares.

La isoterma de Freundlich (6) varía con la temperatura, T , de forma que

$$q = A(T) c_p^n \quad (12)$$

con

$$A(T) = A_o e^{\frac{-\Delta H}{\mathcal{R}T}} \quad (13)$$

donde \mathcal{R} es la constante de los gases y, ΔH y A_o son el calor de adsorción y una constante propios de cada carbón e hidrocarburo [5]. Nótese que el grado de la isoterma, n , no depende de la temperatura.

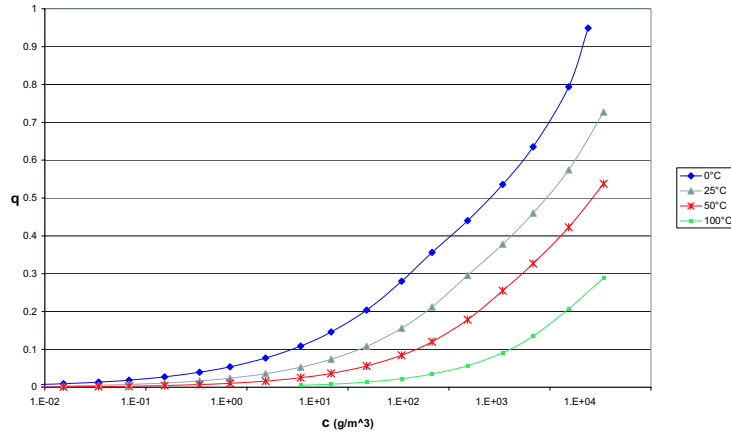


Figura 2. Isotermas para Butano en BAX1500

Se ha verificado la dependencia de la isoterma con la temperatura para los datos experimentales correspondientes a butano en un determinado carbón, BAX1500. En la figura 2 se muestran las isotermas experimentales a diversas temperaturas, cuyo ajuste por mínimos cuadrados da lugar a la expresión

$$q = 7.7 \cdot 10^{-4} e^{\frac{10678}{\mathcal{R}T}} C_p^{0.31} \quad (14)$$

con T en grados Kelvin y, por tanto, en el rango 270 – 340°K. El calor de adsorción obtenido a partir del ajuste, $\Delta H = -10678$ J/mol, es coherente con los valores que se encuentran en la bibliografía para metano, etano y propano en otros carbones, entorno los -10^4 J/mol [2].

3. ANÁLISIS

A continuación, en el subapartado 3.1, se presentan las ecuaciones adimensionales que gobiernan el problema y los números que las caracterizan. Junto con el proceso de adimensionalización se realiza el proceso de homogeneización del problema de difusión intraparticular, de forma que se transforma la ecuación parabólica en un sistema de dos ecuaciones diferenciales ordinarias.

Tras este proceso, en el subapartado 3.2, se presentan cuatro modelos matemáticos que permiten simular los procesos de adsorción – desorción en diversas situaciones. El análisis matemático del más sencillo de ellos muestra una característica esencial de la solución del problema de carga: la posibilidad de que se formen ondas de choque. Este aspecto es imprescindible para abordar la simulación del ensayo de capacidad de trabajo que se plantea en el apartado siguiente, 4.

3.1. Ecuaciones adimensionales

Las ecuaciones presentadas en el apartado anterior se pueden expresar en forma adimensional en función de las variables $\mathbf{x}' = \mathbf{x}/L$, $t' = Vt/L$, $\mathbf{v}' = \mathbf{v}/V$ and $r' = r/R$, con L , V y R valores de referencia de longitud, velocidad interparticular y radio de la partícula; y las incógnitas $c'(\mathbf{x}', t') = c(\mathbf{x}, t)/c_{\text{ref}}$, $\bar{q}'(\mathbf{x}', t') = \bar{q}(\mathbf{x}, t)/q_{\text{ref}}$, $\bar{c}'_p(\mathbf{x}', t') = \bar{c}_p(\mathbf{x}, t)/c_{\text{ref}}$, $c'_p(\mathbf{x}', r', t') = c_p(\mathbf{x}, r, t)/c_{\text{ref}}$ y $q'(\mathbf{x}', r', t') = q(\mathbf{x}, r, t)/q_{\text{ref}}$, donde q_{ref} es un valor de referencia de q y c_{ref} es un valor de referencia de c y c_p . La masa de soluto por unidad de volumen adimensionalizada es $m' = m/(\varepsilon_e c_{\text{ref}})$.

3.1.1. Transporte interparticular

La ecuación de balance de masa adimensional viene dada por

$$\frac{\partial m'}{\partial t'} = \nabla' \cdot (P_e^{-1} \nabla' c') - \mathbf{v}' \cdot \nabla' c' \quad (15)$$

con

$$\begin{aligned} m' &= \frac{S_t}{S_h E_d} \bar{q}' + r_{\varepsilon_p} \bar{c}'_p + c', \\ \bar{q}'(\mathbf{x}', t') &= 3 \int_0^1 r'^2 q'(\mathbf{x}', r', t') dr', \\ \bar{c}'_p(\mathbf{x}', t') &= 3 \int_0^1 r'^2 c'_p(\mathbf{x}', r', t') dr' \end{aligned} \quad (16)$$

donde ∇' es el operador gradiente respecto a \mathbf{x}' y los números adimensionales de Stanton, S_t , Sherwood, S_h y Peclet, P_e , el módulo de difusión superficial, E_d , y el ratio de porosidades interna – externa, r_{ε_p} , se definen como

$$\begin{aligned} P_e &= \frac{VL}{D}, \quad E_d = \frac{LD_s}{VR^2}, \quad S_h = \frac{Rk_f c_{\text{ref}}}{D_s \rho_s q_{\text{ref}} (1 - \varepsilon_p)} \\ S_t &= \frac{k_f L (1 - \varepsilon_e)}{VR \varepsilon_e}, \quad r_{\varepsilon_p} = \frac{(1 - \varepsilon_e) \varepsilon_p}{\varepsilon_e}. \end{aligned} \quad (17)$$

Nótese que la combinación

$$\frac{S_t}{S_h E_d} = \frac{\rho_s q_{\text{ref}} (1 - \varepsilon_e) (1 - \varepsilon_p)}{c_{\text{ref}} \varepsilon_e} \quad (18)$$

indica el ratio entre la masa de soluto adsorbido y la presente en el fluido interparticular para los valores de referencia q_{ref} y c_{ref} . Por tanto, indica la importancia relativa de la masa en fase sólida respecto a la masa en fase gaseosa del fluido interparticular.

La expresión adimensional de la isoterma de Freundlich (6) es

$$\begin{aligned} c'_p &= L'(q') = \frac{1}{A^{1/n}} q'^{1/n}, \\ q' &= L'^{-1}(c'_p) = A' c_p'^n \end{aligned} \quad (19)$$

con

$$A' = A \frac{c_{\text{ref}}^n}{q_{\text{ref}}} . \quad (20)$$

Usualmente c_{ref} se toma como la concentración de entrada en carga, c_{ext} . En ese caso, \bar{c}'_p y c'_p están restringidas al intervalo $[0,1]$, mientras que \bar{q}' y q' lo están al intervalo $[0,A']$. Si, además, q_{ref} se fija igual a $L^{-1}(c_{\text{ext}})$, entonces $A' = 1$ y, por tanto, \bar{q}' y q' están restringidas al intervalo $[0,1]$.

La relación entre $\bar{q}'(\mathbf{x}', t')$ y $\bar{c}'_p(\mathbf{x}', t')$ equivalente a la planteada en (7–8) es

$$\bar{c}'_p = L'(\bar{q}') + E' = \frac{1}{c_{\text{ref}}} L(q_{\text{ref}} \bar{q}') + E' \quad (21)$$

con $L'(\cdot)$ la isoterma adimensional y

$$E' = -\frac{3 L'(q'^*)}{2} \int_0^1 r'^2 (q' - \bar{q}')^2 dr' \quad (22)$$

para q'^* un cierto valor entre 0 y el máximo valor de q' en la partícula, es decir, en r' con \mathbf{x}' y t' fijos.

3.1.2. Difusión intraparticular

La forma adimensional de la ecuación (9) es

$$\frac{\partial q'}{\partial t'} = E_d \frac{1}{r'^2} \frac{\partial}{\partial r'} \left(r'^2 \frac{\partial q'}{\partial r'} \right) \quad (23)$$

con las condiciones de contorno

$$\begin{aligned} \frac{\partial q'}{\partial r'} \Big|_{r'=0} &= 0, \\ \frac{\partial q'}{\partial r'} \Big|_{r'=1} &= S_h (c'(\mathbf{x}', t') - L'(q'|_{r'=1})) . \end{aligned} \quad (24)$$

La ecuación en derivadas parciales (23) se transforma en un sistema de dos ecuaciones diferenciales ordinarias. Para ello, se aplica el método de Galerkin a la forma débil del problema (23) asociado al producto escalar estándar en coordenadas esféricas [8]. Se supone que

$$q'(\mathbf{x}', r', t') = \bar{q}'(\mathbf{x}', t') \frac{5}{2}(1 - r'^2) + q'_{\text{R}}(\mathbf{x}', t') \frac{1}{2}(5r'^2 - 3), \quad (25)$$

donde los dos polinomios en r' se escogen tales que $q'_{\text{R}} = q'|_{r'=1}$ y $\frac{\partial q'}{\partial r'} \Big|_{r'=0} = 0$; y de forma que \bar{q}' mantiene su significado original, dado por la ecuación (16).

Tras algunas manipulaciones, se encuentra el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{q}'}{\partial t'} &= 3 S_h E_d (c' - L'(q'_{\text{R}})) \\ \frac{\partial q'_{\text{R}}}{\partial t'} &= 10 S_h E_d (c' - L'(q'_{\text{R}})) + 35 E_d (\bar{q}' - q'_{\text{R}}) . \end{aligned} \quad (26)$$

En primer lugar, cabe destacar que el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (26) es equivalente a

$$\begin{aligned}\frac{\partial \bar{q}'}{\partial t''} &= 3 S_h (c' - L'(q'_R)) \\ \frac{\partial q'_R}{\partial t''} &= 10 S_h (c' - L'(q'_R)) + 35 (\bar{q}' - q'_R).\end{aligned}\quad (27)$$

donde t'' es una variable adimensional que se define como $t'' = E_d t'$ o, equivalentemente, $t'' = D_s t/R^2$. Nótese que esta expresión es una adimensionalización de la variable tiempo a nivel de la microescala, es decir, centrando la atención únicamente en el proceso de difusión intraparticular. De hecho, el módulo de difusión superficial, E_d , es un ratio entre la escala de tiempo del proceso de transporte interparticular y la escala de tiempo del proceso de difusión intraparticular.

En segundo lugar, nótese que q' , por su significado físico, debe ser siempre positiva. En cambio, en algunos casos esto podría no suceder. Por ejemplo, para q'_R mucho mayor que \bar{q}' y r' suficientemente pequeña, ver ecuación (25). Para analizar si q' se mantiene siempre positiva al resolver el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (26) tanto en carga como en descarga, se ha considerado un caso simplificado. Para carga, se resuelve el sistema considerando $c'(\mathbf{x}', t') = 1$, es decir, la concentración en el fluido interparticular es máxima en todos los instantes de tiempo. Además, se supone que inicialmente \bar{q}' y q'_R son nulas, es decir, el carbón esta limpio. Se puede concluir que q' es positivo para t' mayor a $0.1 E_d$ para un amplio rango de S_h . Cabe destacar que la magnitud de los valores negativos de q' dependen de S_h de forma que, para S_h menor a 0.1 éstos son despreciables. Para descarga, se resuelve (26) considerando $c'(\mathbf{x}', t') = 0$. Además se supone que inicialmente $\bar{q}' = q'_R = 1$, es decir, el carbón está saturado. Se ha verificado que en este caso q' es siempre positivo.

Por último, considerando la expresión de q' dada por la ecuación (25) y la definición de la isoterma de Freundlich (19), el error cometido al considerar $\bar{c}'_p = L'(\bar{q}')$, ecuación (22), es

$$E' = -\frac{3(1-n)}{14n^2} \frac{1}{A'^{\frac{1}{n}}} q'^{* (\frac{1}{n}-2)} (\bar{q}' - q'_R)^2 \quad (28)$$

para q'^* un cierto valor de q' entre 0 y A' . Dado que el grado de la isoterma n es menor a 0.5 y A' es de orden 1 en el rango de este estudio (ver tablas 2 y 3), el error relativo, e' , está acotado por la expresión

$$|e'| = \frac{|E'|}{L'(\bar{q}')} \leq \frac{3(1-n)A'^{\frac{1}{n}-2}}{14n^2} \frac{(\bar{q}' - q'_R)^2}{\bar{q}'^{\frac{1}{n}}}, \quad (29)$$

que se puede considerar despreciable si $|\bar{q}' - q'_R| \ll \bar{q}'^{\frac{1}{2n}}$. Para analizar si se cumple esta hipótesis, se considera el caso simplificado del sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (27) expuesto anteriormente, donde para carga $c' = 1$ y para descarga $c' = 0$. Se concluye que en purga se verifica siempre $|\bar{q}' - q'_R| \ll \bar{q}'^{\frac{1}{2n}}$ y en carga también, excepto para tiempos pequeños y valores de S_h suficientemente grandes.

3.2. Modelos

En este subapartado se muestran cuatro modelos matemáticos adecuados para simular los procesos adsorción – desorción en diversas situaciones. El primero de ellos corresponde al caso general, en el que simplemente se particularizan las ecuaciones mostradas anteriormente. Los tres modelos restantes se pueden considerar simplificaciones del primero obtenidas a partir de diversas hipótesis.

Para el último modelo, subapartado 3.2.4, se realiza un análisis de detalle de la ecuación diferencial obtenida. Este análisis conduce a la aplicación de este modelo en la simulación del ensayo de capacidad de trabajo que se presenta en el apartado siguiente.

3.2.1. Modelo de tres variables

Utilizando la regla de la cadena y la definición de la isoterma de Freundlich (19), la ecuación (15) se puede expresar como

$$\frac{\partial c'}{\partial t'} = \nabla' \cdot (P_e^{-1} \nabla' c') - \mathbf{v}' \cdot \nabla' (c') - \left(\frac{S_t}{S_h E_d} + r_{\varepsilon_p} \frac{\bar{q}'^{1/n-1}}{n A'^{1/n}} \right) \frac{\partial \bar{q}'}{\partial t'}, \quad (30)$$

y junto con la expresión de la ecuación de difusión intraparticular homogeneizada, ecuación (26), el modelo matemático resultante es

$$\begin{aligned} \frac{\partial c'}{\partial t'} &= \nabla' \cdot (P_e^{-1} \nabla' c') - \mathbf{v}' \cdot \nabla' (c') - 3 \left(S_t + S_h E_d r_{\varepsilon_p} \frac{\bar{q}'^{1/n-1}}{n A'^{1/n}} \right) (c' - L'(q'_R)) \\ \frac{\partial \bar{q}'}{\partial t'} &= 3 S_h E_d (c' - L'(q'_R)) \\ \frac{\partial q'_R}{\partial t'} &= 10 S_h E_d (c' - L'(q'_R)) + 35 E_d (\bar{q}' - q'_R). \end{aligned} \quad (31)$$

Este sistema de ecuaciones diferenciales consta de una ecuación en derivadas parciales de convección – difusión – reacción, donde el término de reacción es no lineal, y un sistema de dos ecuaciones diferenciales ordinarias acoplado.

Cabe destacar que en el rango de valores de los parámetros adimensionales de este estudio (ver tablas 2 y 3), se verifica

$$\frac{S_t}{S_h E_d} \gg r_{\varepsilon_p} \frac{\bar{q}'^{1/n-1}}{n A'^{1/n}}, \quad (32)$$

lo que permite simplificar la ecuación en derivadas parciales, aunque el término reactivo sigue siendo no lineal por el acoplamiento con las ecuaciones diferenciales ordinarias.

Nótese que el sistema de ecuaciones (31) depende de S_t , S_h y E_d , además de P_e , r_{ε_p} y la isoterma, n y A' . En cuanto a los parámetros dimensionales, cabe destacar la dependencia directa de este modelo con D_s , a través de E_d , y con k_f , a través de $S_h E_d$.

3.2.2. Modelo de dos variables – A

Una simplificación del modelo anterior surge al realizar la hipótesis de que la masa de soluto adsorbida en la superficie de la partícula está en equilibrio con la concentración en el fluido in-

terparticular de forma que $q'_R = L'^{-1}(c')$. En este caso, la condición de contorno Robin, ecuación (24), puede ser reemplazada por una condición de contorno Dirichlet. Así pues, la ecuación adimensional de difusión intraparticular se expresa como

$$\frac{\partial q'}{\partial t'} = E_d \frac{1}{r'^2} \frac{\partial}{\partial r'} \left(r'^2 \frac{\partial q'}{\partial r'} \right) \quad (33)$$

con las condiciones de contorno

$$\begin{aligned} \frac{\partial q'}{\partial r'} \Big|_{r'=0} &= 0, \\ q' \Big|_{r'=1} &= L'^{-1}(c'). \end{aligned} \quad (34)$$

La ecuación en derivadas parciales (33) se pueden transformar en la ecuación diferencial ordinaria

$$\frac{\partial \bar{q}'}{\partial t'} = 15 E_d (L'^{-1}(c') - \bar{q}') \quad (35)$$

siguiendo el mismo proceso utilizado para hallar el sistema de ecuaciones (26).

El modelo matemático resultante es

$$\begin{aligned} \frac{\partial c'}{\partial t'} &= \nabla' \cdot (P_e^{-1} \nabla' c') - \mathbf{v}' \cdot \nabla' (c') - 15 \left(\frac{S_t}{S_h} + E_d r_{\varepsilon_p} \frac{\bar{q}'^{1/n-1}}{n A^{1/n}} \right) (L'^{-1}(c') - \bar{q}') \\ \frac{\partial \bar{q}'}{\partial t'} &= 15 E_d (L'^{-1}(c') - \bar{q}'), \end{aligned} \quad (36)$$

formado por una ecuación en derivadas parciales análoga a la presentada para el modelo de tres variables (subapartado 3.2.1) y una única ecuación diferencial ordinaria acoplada.

Nótese que el sistema de ecuaciones (36) depende de S_t/S_h y E_d , además de P_e , r_{ε_p} y la isoterma. En cuanto a los parámetros dimensionales, cabe destacar que, como se puede suponer, este modelo es independiente de k_f , ya que,

$$\frac{S_t}{S_h} = \frac{LD_s}{VR^2} \frac{\rho_s q_{\text{ref}}}{c_{\text{ref}}} \frac{(1 - \varepsilon_e)(1 - \varepsilon_p)}{\varepsilon_e}. \quad (37)$$

De hecho, se puede interpretar físicamente como si el coeficiente de transferencia de masa, k_f , fuera suficientemente grande como para considerar la hipótesis $q'_R = L'^{-1}(c')$ y, por tanto, el proceso de transporte de masa en la microescala estuviera gobernado únicamente por el coeficiente de difusión superficial, D_s .

3.2.3. Modelo de dos variables – B

Una simplificación alternativa del modelo de tres variables surge al plantear que la difusión en el interior de las partículas se produce de forma inmediata, es decir, tal que $\bar{q}' = q'_R = q'$.

En este caso, en lugar de plantear el modelo de difusión intraparticular dado por las ecuaciones (23–24), se considera que la evolución temporal de la masa media de soluto adsorbido es igual al flujo de masa a través del contorno de la partícula. Concretamente, se considera que el

transporte de masa en la microescala está gobernado por la ecuación adimensional

$$\frac{\partial \bar{q}'}{\partial t'} = 3 S_h E_d (c' - L'(\bar{q}')). \quad (38)$$

Por tanto, el modelo matemático resultante es

$$\begin{aligned} \frac{\partial c'}{\partial t'} &= \nabla' \cdot (P_e^{-1} \nabla' c') - \mathbf{v}' \cdot \nabla' (c') - 3 \left(S_t + S_h E_d r_{\varepsilon_p} \frac{\bar{q}'^{1/n-1}}{n A^{1/n}} \right) (c' - L'(\bar{q}')) \\ \frac{\partial \bar{q}'}{\partial t'} &= 3 S_h E_d (c' - L'(\bar{q}')), \end{aligned} \quad (39)$$

formado por una ecuación en derivadas parciales y una ecuación diferencial ordinaria acoplada idénticas a las del modelo de tres variables salvo por el hecho que, en este caso, $q'_R = \bar{q}'$.

Nótese que el sistema de ecuaciones (39) depende de S_t y $S_h E_d$, además de P_e , r_{ε_p} y la isoterma. En cuanto a los parámetros dimensionales, se puede verificar que este modelo es independiente de D_s , ya que,

$$S_h E_d = \frac{L}{VR} \frac{c_{\text{ref}}}{\rho_s q_{\text{ref}}} \frac{k_f}{(1 - \varepsilon_p)}. \quad (40)$$

De hecho, se puede interpretar físicamente como si el coeficiente de difusión superficial, D_s , fuera suficientemente grande como para considerar la hipótesis $\bar{q}' = q'_R = q'$ y, por tanto, el proceso de transporte de masa en la microescala está gobernado únicamente por el coeficiente de transferencia de masa, k_f .

3.2.4. Modelo de una variable

Un modelo de una variable surge al considerar tanto la hipótesis simplificativa del modelo de dos variables A como la del modelo de dos variables B. Es decir, se considera que la masa de soluto adsorbida en la superficie de la partícula está en equilibrio con la concentración en el fluido interparticular y, además, que la difusión en el interior de la partícula se produce de forma inmediata. De esta forma, $\bar{q}' = q'_R = L'^{-1}(c')$.

En este caso, no es necesario plantear el modelo de difusión intraparticular, ecuaciones (23–24). La masa adimensional m' puede ser expresada indistintamente en términos de \bar{q}' o c' por las ecuaciones en derivadas parciales

$$\left(1 + r_{\varepsilon_p} + \frac{S_t}{S_h E_d} \frac{\partial L'^{-1}(c')}{\partial c'} \right) \frac{\partial c'}{\partial t'} = \nabla' \cdot (P_e^{-1} \nabla' c') - \mathbf{v}' \cdot \nabla' (c') \quad (41)$$

y

$$\left(\frac{S_t}{S_h E_d} + (1 + r_{\varepsilon_p}) \frac{\partial L'(\bar{q}')}{\partial \bar{q}'} \right) \frac{\partial \bar{q}'}{\partial t'} = \nabla' \cdot (P_e^{-1} \nabla' L'(\bar{q}')) - \mathbf{v}' \cdot \nabla' (L'(\bar{q}')). \quad (42)$$

Nótese que ambas ecuaciones dependen de $S_t/(S_h E_d)$, además de P_e , r_{ε_p} y la isoterma. En cuanto a los parámetros dimensionales, cabe destacar que son independientes de k_f y D_s , ver ecuación (18). De hecho, se puede interpretar físicamente como si el coeficiente de difusión

superficial, D_s , y el coeficiente de transferencia de masa, k_f , fueran suficientemente grandes como para considerar la hipótesis $\bar{q}' = q'_r = L'^{-1}(c')$.

A continuación se determina la expresión más conveniente para modelizar los procesos físicos involucrados. Los desarrollos se presentan particularizados al caso de la isoterma de Freundlich. Por simplicidad, se desprecia en término difusivo, es decir, se supone que P_c^{-1} es mucho menor que el resto de términos. Esta hipótesis es razonable para los valores de trabajo, tal y como se observa en las tablas 2 y 3. Además, se pueden simplificar ambas expresiones ya que, se verifica

$$\frac{S_t}{S_h E_d} \gg (1 + r_{\varepsilon_p}) \frac{c'^{1-n}}{n A'} \quad \text{y} \quad \frac{S_t}{S_h E_d} \gg (1 + r_{\varepsilon_p}) \frac{\bar{q}'^{\frac{1}{n}-1}}{n A'^{\frac{1}{n}}}, \quad (43)$$

y, por lo tanto, las ecuaciones (41) y (42) pueden reescribirse como

$$\frac{\partial c'}{\partial t'} = -\mathbf{v}' \cdot \nabla' \left(\frac{S_h E_d}{S_t} \frac{c'^{2-n}}{A' n(2-n)} \right) \quad (44)$$

y

$$\frac{\partial \bar{q}'}{\partial t'} = -\mathbf{v}' \cdot \nabla' \left(\frac{S_h E_d}{S_t} \frac{\bar{q}'^{\frac{1}{n}}}{A'^{\frac{1}{n}}} \right). \quad (45)$$

Ambos problemas, ecuaciones (44) y (45), corresponden a ecuaciones hiperbólicas no lineales de primer orden de la forma

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\mathbf{v} \cdot \nabla (F(u)) \quad (46)$$

donde $F(\cdot)$ recibe el nombre de función de flujo [6]. Ambos casos verifican la condición de entropía y generan un choque si un fluido concentrado desplaza a un fluido con concentración menor.

Para determinar que modelo es el más conveniente para simular la carga en un canister, se comparan, para una geometría unidimensional, las velocidades de la onda de choque de ambas ecuaciones con el criterio de balance de masa: *en un cualquier instante de tiempo, t , la masa en el interior de un canister inicialmente limpio debe ser igual al flujo entrante impuesto en la condición de contorno:*

$$S v_{sh} t m = S v \varepsilon_e c_{ext} t, \quad (47)$$

siendo S el área de la sección normal al flujo, c_{ext} la concentración de entrada en carga, v_{sh} la velocidad de avance del choque y v la velocidad interparticular correspondiente al caudal constante impuesto. Considerando $v = V$ (valor de referencia para la velocidad) y las definiciones de masa adimensional $m' = m/(\varepsilon_e c_{ref})$, concentración de entrada en carga adimensional $\bar{c}_{ext} = c_{ext}/c_{ref}$ y velocidad adimensional de choque $\bar{v}_{sh} = v_{sh}/V$ la expresión anterior puede reescribirse como

$$\bar{v}_{sh} m' \frac{1}{\bar{c}_{ext}} = 1. \quad (48)$$

Para la ecuación (44) con una carga c'^{in} en un canister limpio la velocidad de choque adi-

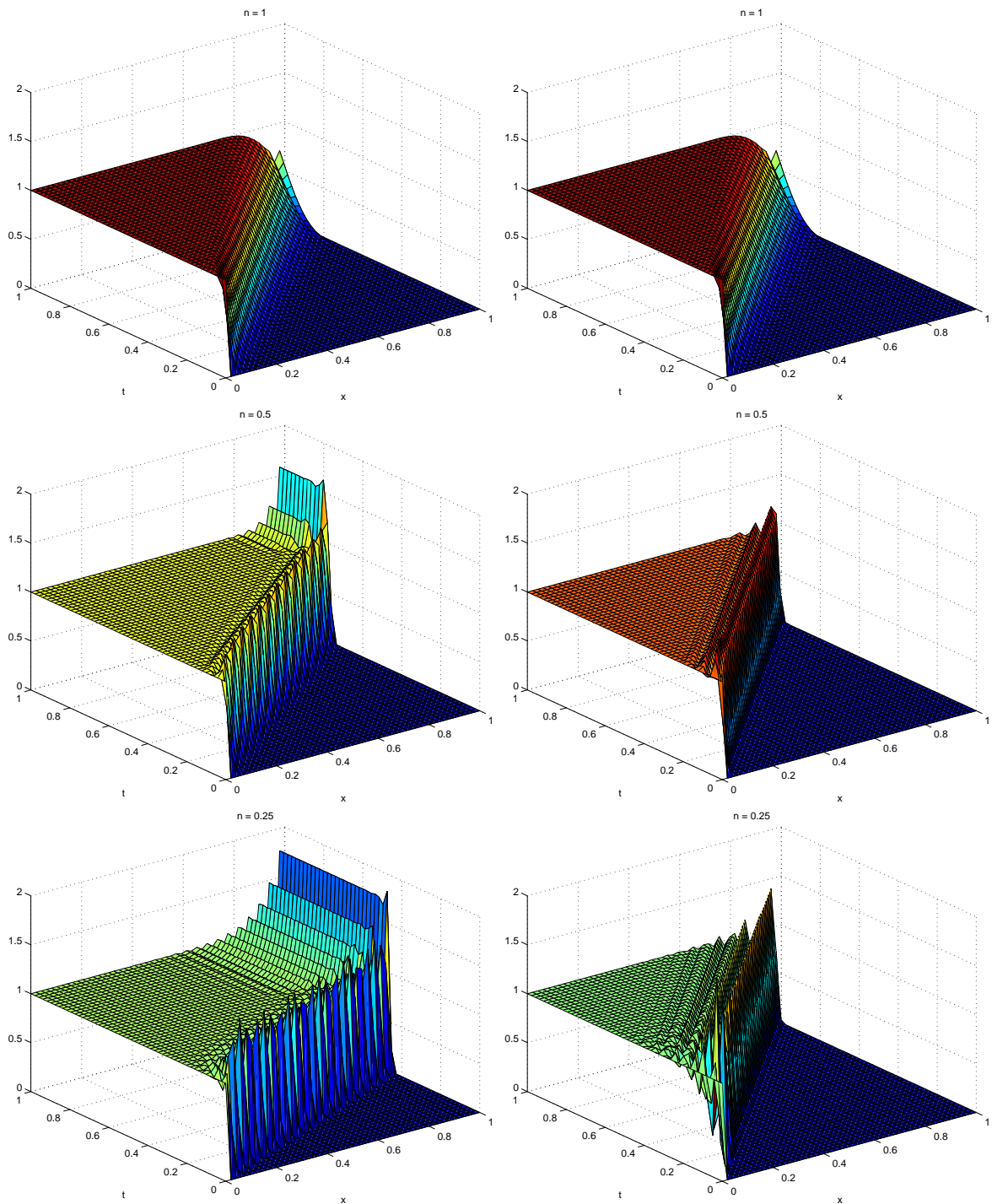


Figura 3. Solución de la ecuación $\frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{\partial u}{\partial x}(F(u))$ para las funciones de flujo $F_1(u) = \frac{u^{2-n}}{n(2-n)}$ (izquierda) y $F_2(u) = u^{\frac{1}{n}}$ (derecha) y los valores $n = 1, 0.5$ y 0.25 (de arriba a abajo)

mensional es

$$\bar{v}_{\text{sh}}^{c'} = \frac{F(c'^{\text{in}})}{c'^{\text{in}}} = \frac{S_{\text{h}}E_{\text{d}}}{S_{\text{t}}} \frac{(c'^{\text{in}})^{1-n}}{A' n(2-n)}. \quad (49)$$

Por tanto, se verifica

$$\bar{v}_{\text{sh}}^{c'} m' \frac{1}{\bar{c}_{\text{ext}}} = \frac{S_{\text{h}}E_{\text{d}}}{S_{\text{t}}} \frac{(c'^{\text{in}})^{1-n}}{A' n(2-n)} \frac{S_{\text{t}}}{S_{\text{h}}E_{\text{d}}} A' (c'^{\text{in}})^n \frac{1}{\bar{c}_{\text{ext}}} = \frac{c'^{\text{in}}}{n(2-n)} \frac{1}{\bar{c}_{\text{ext}}}, \quad (50)$$

y dado que $c'^{\text{in}} = \bar{c}_{\text{ext}}$, el balance de masa será correcto sólo para $n = 1$ (isoterma lineal). En cambio, para la ecuación (45) con una carga de \bar{q}'^{in} en un canister limpio se verifica

$$\bar{v}_{\text{sh}}^{\bar{q}'} = \frac{F(\bar{q}'^{\text{in}})}{\bar{q}'^{\text{in}}} = \frac{S_{\text{h}}E_{\text{d}}}{S_{\text{t}}} \frac{(\bar{q}'^{\text{in}})^{\frac{1}{n}-1}}{A'^{\frac{1}{n}}}, \quad (51)$$

y, por tanto,

$$\bar{v}_{\text{sh}}^{\bar{q}'} m' \frac{1}{\bar{c}_{\text{ext}}} = \frac{S_{\text{h}}E_{\text{d}}}{S_{\text{t}}} \frac{(\bar{q}'^{\text{in}})^{\frac{1}{n}-1}}{A'^{\frac{1}{n}}} \frac{S_{\text{t}}}{S_{\text{h}}E_{\text{d}}} \bar{q}'^{\text{in}} \frac{1}{\bar{c}_{\text{ext}}} = \frac{(\bar{q}'^{\text{in}})^{\frac{1}{n}}}{A'^{\frac{1}{n}}} \frac{1}{\bar{c}_{\text{ext}}} \quad (52)$$

que, para $\bar{q}'^{\text{in}} = A' (\bar{c}_{\text{ext}})^n$, es igual a 1 independientemente del grado de la isoterma, n .

Para ilustrar la distinta dependencia de n de las ecuaciones (44) y (45), se ha resuelto

$$\frac{\partial u}{\partial t} = - \frac{\partial u}{\partial x} (F(u)) \quad (53)$$

en $(x, t) \in [0, 1] \times [0, 1]$ para las funciones de flujo

$$F_1(u) = \frac{u^{2-n}}{n(2-n)} - 5 \cdot 10^{-3} \frac{\partial u}{\partial x} \quad \text{y} \quad F_2(u) = u^{\frac{1}{n}} - 5 \cdot 10^{-3} \frac{\partial u}{\partial x} \quad (54)$$

con la condición inicial $u(x, 0) = 0$ y la condición de contorno $u(0, t) = 1$. Se ha incluido el término difusivo en ambos problemas para facilitar su resolución numérica. En la figura 3 se muestran las soluciones $u(x, t)$ obtenidas. Cabe destacar que este tipo de ecuaciones, que generan un choque, son difíciles de resolver numéricamente. Prueba de ello son las oscilaciones que presentan las soluciones obtenidas. Puede observarse que para la función de flujo F_2 la velocidad de choque es independiente del grado de la isoterma, $v_{\text{sh}} = 1$ para $n = 1, 0.5$ y 0.25 . En cambio para la función de flujo F_1 , $v_{\text{sh}} = 1$ sólo para $n = 1$; y para $n = 0.5$ y 0.25 , $v_{\text{sh}} = 0.75^{-1}$ y 0.43^{-1} respectivamente.

Así pues, únicamente el modelo (42), que depende de \bar{q}' , es adecuado para simular la carga en un canister.

4. APLICACIÓN: ENSAYO DE CAPACIDAD DE TRABAJO

A continuación se describe la aplicación de la modelización matemática realizada en los apartados anteriores a la simulación del ensayo de capacidad de trabajo. En primer lugar, se enumeran las principales características del ensayo y se describe la modelización del mismo en base a los modelos desarrollados en el apartado anterior. Posteriormente, se plantea la calibración de los parámetros materiales, que caracterizan el comportamiento del carbón en butano, requeridos por los modelos y no siempre disponibles. Y, se realiza el proceso de calibración

con los datos de un ensayo experimental concreto. Cabe destacar que los resultados obtenidos justifican la modelización propuesta para la simulación numérica de este ensayo.

4.1. Modelización

El ensayo de capacidad de trabajo consiste en 15 ciclos de carga – descarga. Para cada ciclo se calcula la diferencia entre la masa de HC al final de carga y de la purga. La capacidad de trabajo de un canister es el promedio de las diferencias entre los últimos 5 ciclos. Habitualmente, tanto la masa a final de carga como la de purga pueden considerarse constantes durante los primeros 15 ciclos, y, por tanto, los resultados directos del ensayo consisten únicamente en esos dos valores. En la figura 4 se muestra una evolución típica de la masa de HC en un canister durante un ensayo de capacidad de trabajo.

Figura 4. Ensayo de capacidad de trabajo

La modelización de los procesos de carga y descarga debe realizarse de forma independiente debido a las diferencias que separan ambos casos y que se enumeran a continuación:

- (i) En el proceso de carga se parte de un canister limpio (o casi limpio) y se impone una concentración de entrada de 1294.5 g/m^3 . En el proceso de purga se parte de un canister sucio y se impone una concentración de entrada de 0 g/m^3 .
- (ii) El caudal en carga es 0.193 l/min lo cual supone una velocidad media en carga $V_c \approx 0.001 \text{ m/s}$ para los canisters habituales. El caudal en purga es 22.65 l/min lo cual supone una velocidad media en carga unas 100 veces mayor, $V_c \approx 0.1 \text{ m/s}$.
- (iii) El proceso de carga es exotérmico por lo que el canister se calienta, con una temperatura media de todo el proceso, T_c , entre 40°C y 60°C . En cambio, el proceso de purga es endo-

térmico, por lo que el canister se enfría, con una temperatura media del proceso, T_p , entre 20°C y 30°C.

En carga, el hecho de que un fluido concentrado desplace a un fluido diluido y que este proceso se realice a una velocidad baja, provoca la formación de una onda de choque. Desde el punto de vista de la modelización matemática, esto se traduce en el carácter fundamentalmente convectivo de las ecuaciones de carga, mientras que la purga presenta un comportamiento principalmente difusivo. Este hecho, junto con el enfoque isoterma de la modelización descrito en el subapartado 2.3, para el cual se considera el valor medio de la temperatura de cada proceso, justifican la modelización independiente de carga y purga que se describe a continuación.

4.1.1. Modelización del proceso de carga

En general, el proceso de carga puede producir un choque debido a que se verifican dos condiciones: primero, un fluido concentrado desplaza a otro con concentración menor; y segundo, la velocidad media del fluido concentrado es muy baja, por lo que el efecto de la difusión interparticular puede ser despreciable, es decir P_c^{-1} mucho menor que los otros términos.

En este contexto es razonable suponer que q' tiende a $L^{-1}(c')$ muy rápido, y que por tanto se verifica $\bar{q}' = q'_R = L^{-1}(c')$, hipótesis del *modelo de una variable*. Con el objetivo de justificar esta elección, a continuación se comparan los resultados de los modelos de una y tres variables para velocidades bajas.

En la figura 5 se muestran los resultados de la simulación de un proceso de carga en un problema unidimensional con el modelo de tres variables y los parámetros materiales de la tabla 1. Se presenta la evolución temporal de los perfiles de c' , \bar{q}' y q'_R para $V_c = 0.027, 0.0135, 0.0027$ y 0.00135 m/s.

Puede observarse que al disminuir la velocidad el frente de avance es cada vez más vertical. Además, la ecuación es más difícil de resolver numéricamente conforme el frente de avance que se genera es más vertical. Prueba de ello son las oscilaciones que presentan las soluciones obtenidas para velocidades bajas.

Así pues, en el proceso de carga se produce un choque ya que, la velocidad media para este proceso es $V_c \approx 0.001$ m/s. Cabe destacar que ante velocidades mayores este efecto se mitiga y la solución se comporta transportando una onda suavizada a velocidad constante.

4.1.2. Modelización del proceso de purga

En el proceso de purga un fluido limpio desplaza a un fluido de concentración mayor, por tanto no se produce transporte de una onda de choque. Por otro lado, la velocidad del fluido es 100 veces mayor que en el proceso de carga, por lo que la reacción de desorción durante la purga no se produce de forma tan rápida (en sentido relativo) como la de adsorción durante la carga. Así pues, para modelizar este proceso es necesario utilizar un modelo que incluya la ecuación de difusión intraparticular, *modelos de dos o tres variables*.

A continuación, se comparan cualitativamente los resultados obtenidos con cada uno de los tres modelos (de tres variables, dos variables A y dos variables B) para los parámetros materiales

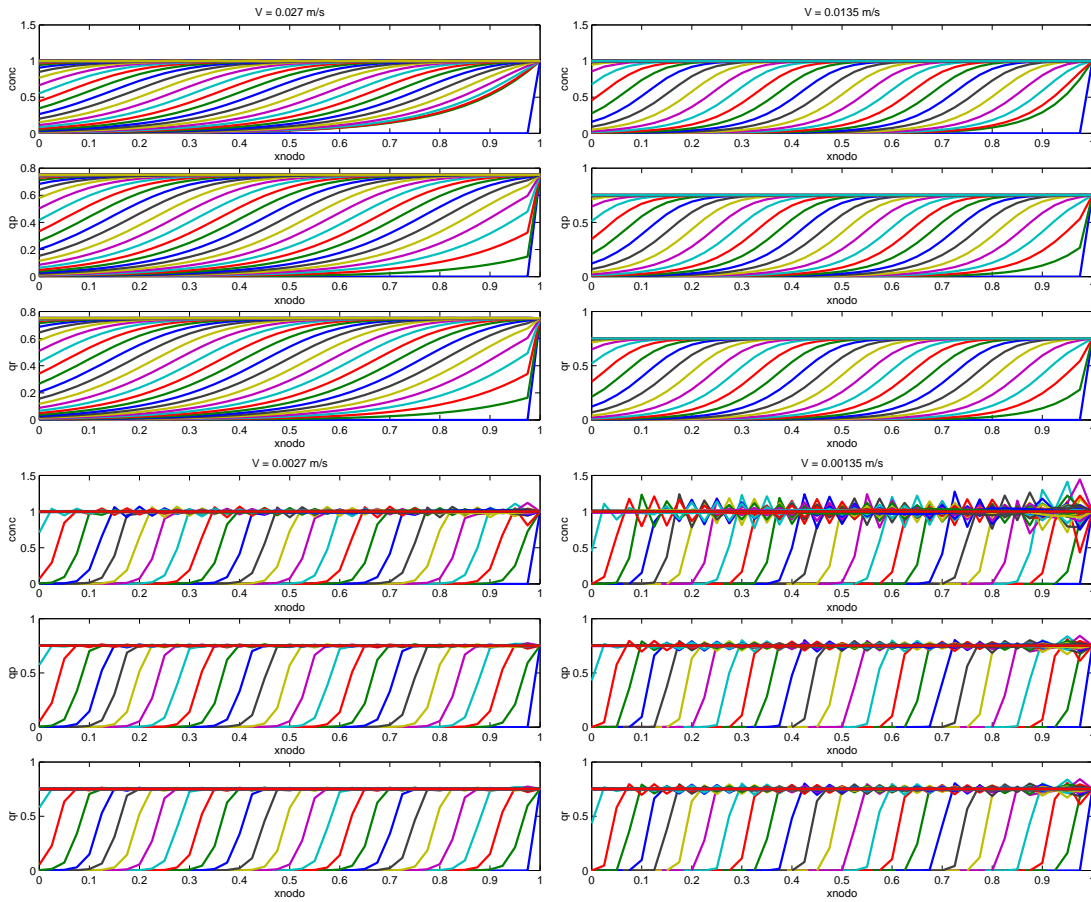


Figura 5. Evolución temporal de los perfiles de c' , \bar{q}' y q'_R en un proceso de carga con $V_c = 0.027$ m/s (izquierda arriba), $V_c = 0.0135$ m/s (derecha arriba), $V_c = 0.0027$ m/s (izquierda abajo) y $V_c = 0.00135$ m/s (derecha abajo).

de la tabla 1. En la figura 6 se muestran los resultados de la simulación de un proceso de purga en un problema unidimensional. Se presenta la evolución temporal de los perfiles de c' , \bar{q}' y q'_R . Se observa que el modelo de tres variables y dos variables B se comportan cualitativamente igual. En cambio, el modelo de dos variables A no tiene un comportamiento similar y, por tanto, no sería adecuado para la simulación del proceso de purga.

El coste computacional del modelo de tres variables y de dos variables B es equivalente. Además, se ha comprobado que para un amplio rango de los parámetros adimensionales E_d , S_t y S_h , que cubre los valores de trabajo, estos dos modelos obtienen el mismo valor de masa final de purga en el canister y de otras posibles magnitudes de interés como la distribución geométrica de ésta y la concentración saliente. Por tanto, es indiferente utilizar uno u otro modelo. Cabe destacar que el proceso de calibración que se presenta a continuación se realiza con el modelo de tres variables para mantener la generalidad del planteamiento.

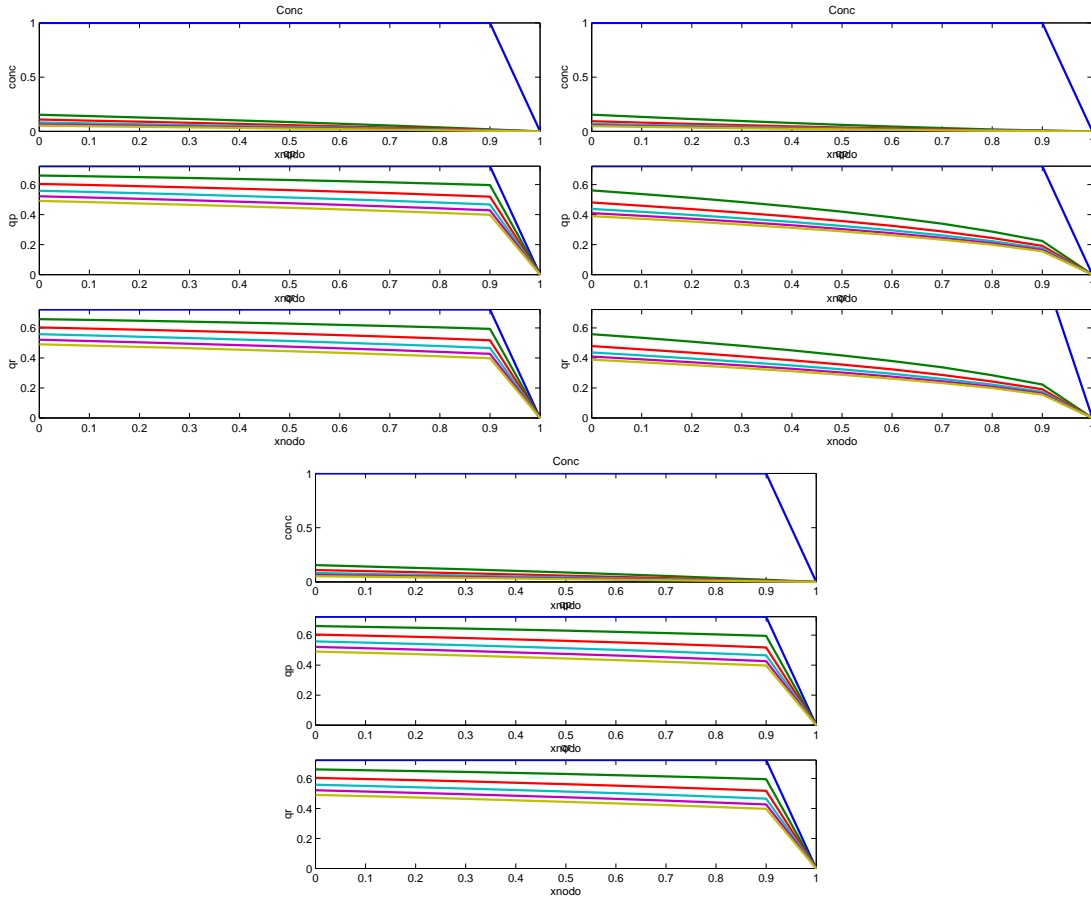


Figura 6. Evolución temporal de los perfiles de c' , q' y q'_R en un proceso de purga para el modelo de tres variables, (izquierda arriba), modelo de dos variables A (derecha arriba) y modelo de dos variables B (centro abajo).

4.2. Calibración

En base a los resultados del subapartado anterior, que establecen la modelización de la carga mediante el modelo de una variable y de la purga mediante el de tres, y a la información que caracteriza el problema habitualmente disponible, los parámetros del modelo pueden clasificarse en tres grupos:

- Valores de referencia: L , V_c , V_p , c_{ref} , q_{ref}
- Parámetros materiales conocidos: D , R , ε_c , ε_p , ρ_s , n , A_o y ΔH .
- Parámetros desconocidos: temperaturas medias del canister en carga y purga, T_c y T_p respectivamente, y los parámetros de la difusión intraparticula, k_f y D_s , para las condiciones de purga.

Cada uno de los parámetros desconocidos corresponde a un número adimensional concreto:

$$A'_c = \frac{A_o c_{ref}^n}{q_{ref}} e^{\frac{-\Delta H}{RT_c}}, \quad A'_p = \frac{A_o c_{ref}^n}{q_{ref}} e^{\frac{-\Delta H}{RT_p}}, \quad (55)$$

S_t y E_d , ver ecuaciones (17) y la dependencia de la isoterma con la temperatura, subapartado 2.3.

Las tablas 1, 2 y 3 muestran los parámetros dimensionales del modelo para carbón BAX1500, los adimensionales para carga y purga respectivamente. Los valores de las temperaturas medias en carga y purga, 45°C y 26°C respectivamente, corresponden a un ensayo con el canister de referencia, el valor de D_s es coherente con los valores hallados en la bibliografía para otros hidrocarburos ligeros [2], y el valor de k_f es el calibrado en el apartado 4.3 para el ensayo con el canister de referencia.

Los parámetros desconocidos deben ser calibrados con resultados experimentales de ensayos de capacidad de trabajo. Pueden, además, ser validados con datos procedentes de otras fuentes, como la medición de temperaturas mediante sondas o las curvas de pérdida de peso en el ensayo *ASTM*.

El proceso de calibración requiere disponer de cuatro magnitudes sobre la solución del problema tales que permitan la caracterización unívoca de los cuatro parámetros. Las magnitudes de interés del ensayo son las masas finales de carga y purga, M_{FC} y M_{FP} respectivamente. Con ellas puede caracterizarse el valor de T_c y se tiene una condición para determinar los parámetros de purga.

Son necesarias dos condiciones adicionales para caracterizar los tres parámetros de purga. Por ejemplo, se pueden considerar las siguientes: centro de gravedad de la masa de HC al final de la purga, CG , y la concentración saliente al final de purga, c_{out} . Intuitivamente M_{FP} y estos dos datos adicionales parecen adecuados para determinar la solución del problema: M_{FP} y CG fijan dos medidas de las variables que describen la masa de soluto adsorbida, el valor total y su distribución geométrica; y c_{out} fija un valor de la variable concentración interparticular. Esta apreciación se confirma posteriormente en el subapartado 4.2.2.

Cabe destacar que una vez calibrados los valores D_s y k_f , propios del carbón y el hidrocarburo, toda la variabilidad de la purga queda reducida a la temperatura media del proceso, T_p , valor directamente relacionado con la geometría del canister y que puede presentar ligeras variaciones entre tipologías de canisters distintas.

L m	V_c m/s	V_p m/s	c_{ref} g/m ³	q_{ref}
0.1	10 ⁻³	10 ⁻¹	1294.5	0.5
R m	D m/s	ε_e	ε_p	ρ_s g/m ³
$2.2 \cdot 10^{-3}$	10 ⁻⁹	0.37	0.8	$2.22 \cdot 10^6$
n	A_0	$-\Delta H$	D_s m ² /s	k_f m/s
0.31	$7.7 \cdot 10^{-4}$	10678	10 ⁻⁷	$6.5 \cdot 10^{-4}$

Tabla 1. Parámetros materiales para BAX1500

4.2.1. Calibración de los parámetros de carga

La calibración del parámetro de carga se basa en suponer que todo el canister está inicialmente limpio y que al final de la carga se encuentra completamente sucio, es decir, con la máxima

P_e	E_d	A'_c	n	S_t
10^5	2.1	0.8	0.31	50.3
S_h	r_{ε_p}	S_t/S_h	$S_h E_d$	$S_t/(S_h E_d)$
0.083	1.36	603.3	0.17	292

Tabla 2. Parámetros adimensionales en carga

P_e	E_d	A'_p	n	S_t
10^7	0.021	1.04	0.31	0.51
S_h	r_{ε_p}	S_t/S_h	$S_h E_d$	$S_t/(S_h E_d)$
0.084	1.36	6.03	0.002	292

Tabla 3. Parámetros adimensionales en purga

cantidad de masa de HC adsorbida. Dada la formación de una onda de choque, esta situación es cierta si la geometría del canister determina un flujo uniforme entre la entrada y la salida de la carga. Así pues, para determinar A'_c a partir del dato experimental M_{FC} (masa de HC a final de carga) sólo hay que despejarlo de la fórmula

$$M_{FC} = \rho_s (1 - \varepsilon_e) (1 - \varepsilon_p) A'_c q_{ref} \text{Vol} \quad (56)$$

donde Vol es el volumen de carbón activo del canister.

En el caso de disponer de datos sobre la distribución de temperatura durante la carga, puede validarse el valor de A'_c obtenido mediante la ecuación (56) comparándolo con el que se obtiene con la ecuación (55) para la temperatura media de carga, T_c , disponible.

4.2.2. Calibración de los parámetros de purga

En el proceso de calibración de la purga se deben determinar tres parámetros: A'_p , k_f y D_s . Para ello se consideran los tres datos experimentales M_{FP} , CG y c_{out} como funciones de A'_p , E_d y S_t y se obtienen los valores de los parámetros como solución del sistema no lineal resultante. La figura 7 muestra las tres funciones igualadas a determinados valores de referencia y la existencia de la solución del sistema no lineal (punto de corte de las tres isosuperficies).

En caso de disponer de valores de la distribución de temperatura o de resultados de otros ensayos que se realicen en condiciones de parecidas a las de este problema (velocidades y temperaturas, como el ensayo *ASTM*), estos datos adicionales pueden utilizarse para validar los resultados obtenidos mediante la calibración antes descrita, o substituir alguna de las funciones objetivo planteadas en primera instancia, M_{FP} , CG o c_{out} .

4.3. Ejemplo de calibración

Se dispone de la masa de HC a final de carga, $M_{FC} = 75.9$ g, y a final de purga, $M_{FP} = 33.3$ g, para el canister de referencia con carbón BAX1500. Este canister, presentado en la figura 8, está formado por una única cámara de carbón y tiene una geometría casi cilíndrica, por lo que es adecuado para realizar la calibración del carbón. Se dispone también de los parámetros

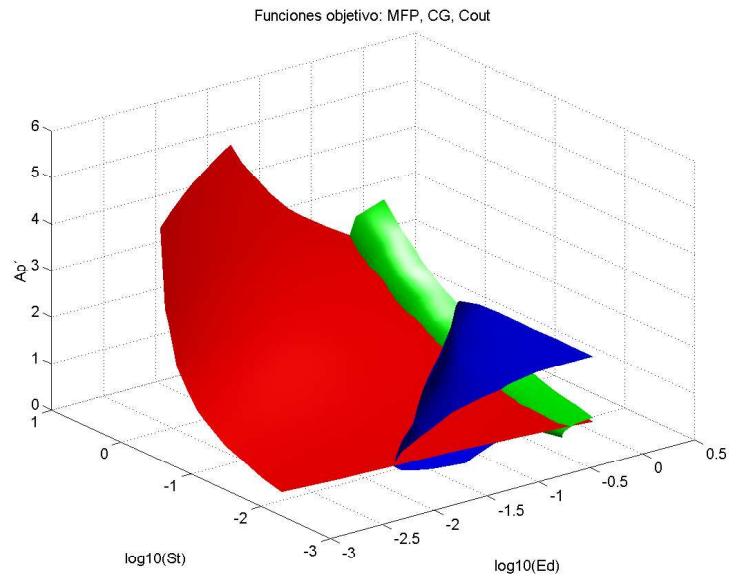


Figura 7. Isosuperficies de M_{FP} , CG y c_{out} cruzándose en un único valor de los parámetros A_p' , E_d y S_t .

Figura 8. Croquis del canister de referencia

.

materiales conocidos definidos anteriormente, incluyendo la isoterma del carbón BAX1500 para el rango de temperaturas 0 – 100°C, ver figura 2, y de las temperaturas medias en el carbón durante la carga, $T_c = 45^\circ\text{C}$, y durante la purga, $T_p = 26^\circ\text{C}$.

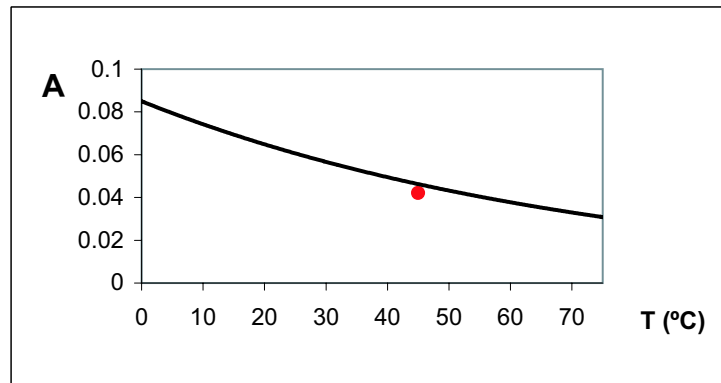


Figura 9. Validación del parámetro A_c

4.3.1. Calibración de los parámetros de carga

Se determina el único parámetro desconocido de carga, A'_c , a partir de la ecuación (56). El valor obtenido es $A'_c = 0.74$ y, por tanto, la temperatura de referencia para el proceso de carga es 52°C . Este valor es coherente con la información referente a la temperatura disponible, que da un valor medio para todo el canister y todo el proceso de 45°C . En la figura 9 se presenta la variación del parámetro $A(T)$ de la isoterma y el valor calibrado en función de M_{FC} . Nótese que la validación es adecuada.

4.3.2. Calibración de los parámetros de purga

En el proceso de calibración de purga se deben determinar tres parámetros materiales desconocidos: A'_p , k_f y D_s . Pero únicamente se dispone de un dato experimental de los tres necesarios: M_{FP} . Se opta por fijar el parámetro $D_s = 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ y utilizar el valor de la temperatura media en purga para complementar la calibración en base a M_{FP} . La hipótesis sobre D_s se basa en observaciones halladas en la bibliografía sobre el menor impacto de las variaciones del coeficiente de difusión superficial que las del coeficiente de transferencia de masa para problemas de adsorción de contaminantes orgánicos del agua líquida [1]; así como en la similitud de los resultados obtenidos con el modelo de tres variables y el modelo de dos variables B, mostrada en el subapartado 4.1.2.

Fijado D_s , se obtienen parejas de valores $k_f - A'_p$ que verifican el valor de M_{FP} , ver la figura 10 con los valores de este caso. Para cualquiera de estas parejas de valores, la capacidad de trabajo del carbón es la obtenida experimentalmente pero, pueden existir grandes diferencias entre ellas a nivel de uniformidad en la distribución espacial final de masa de HC adsorbido o de concentración de HC en el fluido intraparticular.

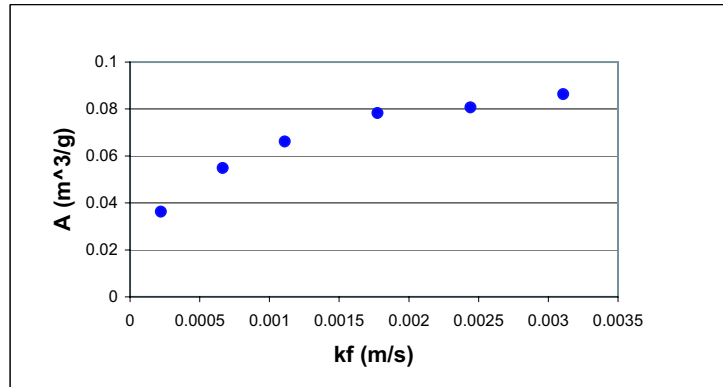


Figura 10. Parejas $k_f - A_p$

Para escoger la pareja de valores $k_f - A'_p$ adecuada se puede utilizar la información de temperatura disponible. En la figura 11 se muestra la curva de variación del parámetro $A(T)$ de la isoterma y el rango de variación de A'_p . Se observa que el valor de A'_p adecuado para esa temperatura es $A'_p = 1.04$, y, por tanto, $k_f = 6.5 \cdot 10^{-4}$ m/s.

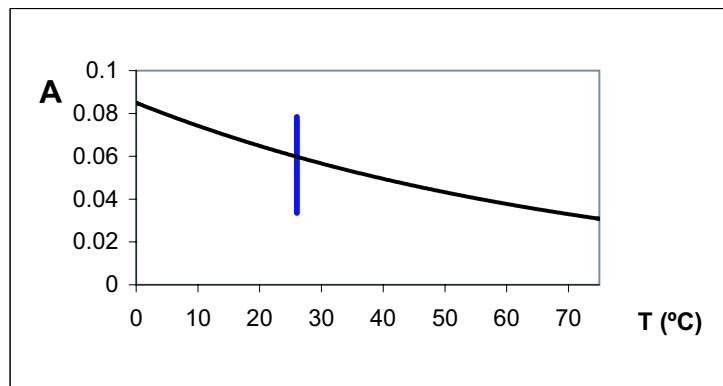


Figura 11. Variación del parámetro A_p

Por último, se considera una simplificación 1D del canister de referencia y se calcula el centro de gravedad, CG, y la concentración saliente, c_{out} , ambos al final de la purga, para los valores calibrados anteriormente. De la simulación se obtiene que el CG se halla desplazado un 3 % de la longitud del canister hacia la boquilla del motor y la c_{out} es un 5 % de la concentración de entrada en carga. Ambos resultados son factibles, por lo que la calibración parece adecuada.

5. CONCLUSIONES

Se ha presentado la modelización matemática de los procesos de adsorción – desorción de hidrocarburos en carbón activo, y se ha concretado en cuatro modelos isotermos que cubren la simulación numérica de un amplio rango de situaciones de trabajo de dicho carbón (caudales, concentraciones y procedimientos de ensayo). Se ha mostrado, por ejemplo, que cuando un

fluido concentrado desplaza a uno diluido a velocidades bajas, se forma una onda de choque, lo que debe ser tenido en cuenta para abordar su resolución numérica.

La propuesta se ha particularizado a la modelización del ensayo de capacidad de trabajo de los canisters, unos filtros utilizados en la industria de la automoción. Se ha planteado la simulación numérica de este ensayo y la calibración del modelo utilizado con datos experimentales. Aunque el comportamiento real del carbón activo en este ensayo es más complejo de lo considerado por el modelo utilizado, los resultados son adecuados y, gracias al enfoque planteado, se han podido abordar complejas geometrías 3D.

REFERENCIAS

- [1] M. A. Hossain and D. R. Yonge. Finite Element Modeling of Single-Solute Activated-Carbon Adsorption. *Journal of Environmental Engineering*, **118**(2), 238–252, (1992).
- [2] A. Malek and S. Farooq. Kinetics of Hydrocarbon Adsorption on Activated Carbon and Silica Gel. *AIChE Journal*, **43**(3), 761–776, (1997).
- [3] C. E. Holland, S. A. Al-Muhtaseb and J. A. Ritter. Adsorption of C₁–C₇ Normal Alkanes on BAX Activated Carbon. 1. Potential Theory Correlation and Adsorbent Characterization. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 338–346, (2001).
- [4] Z. Ma, R. D. Whitley and N. H. L. Wang. Pore and Surface Diffusion in Multicomponent Adsorption and Liquid Chromatography Systems. *AIChE Journal*, **42**(5), 1244–1262, (1996).
- [5] P. C. Wankat. *Rate-Controlled Separations*. Blackie Academic and Professional, Glasgow, (1994).
- [6] J. Donea and A. Huerta. *Finite element methods for flow problems*. Wiley, (2003).
- [7] E. O. Holzbecher. *Modeling Density-Driven Flow in Porous Media*. Springer, (1998).
- [8] LaCaN-UPC. Modelización del proceso de adsorción. Report interno, (Jul. 2000).