

**MODELAMIENTO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE  
METANOL EN UN LECHO DE CARBÓN ACTIVADO PARA LA APLICACIÓN  
EN SISTEMAS DE REFRIGERACIÓN SOLAR POR ADSORCIÓN  
INTERMITENTE**

**FARID BERNARDO CORTÉS CORREA**

**TESIS DE GRADO PRESENTADA COMO REQUISITO PARA OPTAR AL  
TÍTULO DE**

**MAGÍSTER EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**Director: FARID CHEJNE JANNA**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA**

**FACULTAD DE MINAS**

**MEDELLÍN**

**2006**

## **DEDICATORIA**

A mi papá, mamá y abuelos, que siempre estuvieron conmigo  
y son fuente de inspiración y ganas de seguir adelante.

A mi hermano, mis tíos (Daniel y Yesith Cortés) que nunca me dejaron decaer.

A mi maestro, mi amigo y el que ha sido como un padre para mi, Farid Chejne.

A mi novia, Catalina Pajón por su apoyo incondicional e incesante.

## **AGRADECIMIENTOS**

El autor quiere expresar sus más sinceros agradecimientos a COLCIENCIAS y por su apoyo económico y al Grupo de Estudios en Energía por sus valiosos aportes y acompañamiento durante la realización de éste proyecto.

A la familia de mi novia, amigos y profesores por su apoyo, en Especial al profesor Jorge Espinel, del cual no tengo palabras para expresar el inmenso agradecimiento.

## RESUMEN

Los sistemas de refrigeración por adsorción permiten aprovechar fuentes térmicas no convencionales como la energía solar y desechos de calor residual generados por el proceso industrial. En estos sistemas, no se utilizan equipos altamente consumidores de energía eléctrica como los compresores; sino que son remplazados por otros “*generador*”, que cumplen la misma función pero realizan procesos diferentes: Desorción (generación de gases) y Adsorción.

El generador es el equipo clave de un equipo de refrigeración de esta naturaleza, en él se realizan las operaciones físicas de adsorción y desorción de gases, la cual permite la generación de frío en el evaporador. También se presentan fenómenos de transporte y de transferencia de materia, energía y momentum simultáneos que le agregan complejidad en el momento de desarrollar un modelo matemático confiable.

En este proyecto se desarrollo un modelo matemático para dar cuenta del comportamiento del generador durante su etapa de adsorción y desorción la cual se realizan en condiciones no estacionarias en un medio no uniforme. Por lo tanto el modelo matemático planteado unidimensional, dependiente del tiempo, bifásico de carácter fenomenológico en el cual se encuentran acopladas las ecuaciones de balance de materia, energía y cantidad de movimiento en coordenadas cilíndricas variando la presión para el lecho de carbón activado contenido en el generador.

El modelo matemático de adsorción y desorción de metanol en carbón activado se discretizó en el espacio por el método de volúmenes finitos, utilizando la aproximación de un esquema de diferencia central para representar la conducción térmica del gas y del sólido, y para los términos convectivos masicos y energéticos se utilizó el esquema *upwind* de primer orden bajo la plataforma de Fortran 90, teniendo la ventaja de poder ser usado para diferentes parejas adsorbato/adsorbente, usando la misma estructura matemática y algorítmica.

Los resultados obtenidos de la simulación fueron validados satisfactoriamente con información experimental obtenida de datos de pruebas de campo y con datos reportados en la literatura. El modelo permite obtener los perfiles de temperatura, presión, densidad y velocidad del gas en dirección radial como también la temperatura del sólido y la cantidad adsorbida (o desorbida) de metanol en el lecho de carbón activado, durante las etapas de adsorción / evaporación y desorción / condensación.

Una de las cosas relevantes del trabajo se relaciona con la inclusión de términos adicionales en las ecuaciones de balance las cuales no han sido tenidas en cuenta por los modelos existentes en la literatura. Esto le da un carácter innovador y explicativo a la hora de analizar los comportamientos observados a partir de las pruebas experimentales en equipos de esta naturaleza.

Otro aspecto innovador del modelo desarrollado es que se puede construir el diagrama de Clapeyron real, en el cual se puede observar la variación de la presión y la temperatura del lecho, además prever y facilitar el entendimiento de los fenómenos adsorptivos, de transporte y de transferencia que se presenta fidedignamente mediante los datos experimentales.

El Diagrama Clapeyron real (variando la presión dentro del lecho) se construyó con los datos de simulación para las etapas de adsorción y desorción, el cual se validó con datos de campo reportados en la literatura, y se completa con el cálculo de COP para un ciclo de refrigeración ideal (presión constante). El diagrama Clapeyron construido es el pionero a nivel mundial según el estado del arte.

# TABLA DE CONTENIDO

<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>1. ASPECTOS TEÓRICOS.....</b>	<b>6</b>
1.1 ESTADO DEL ARTE .....	6
1.2 GENERALIDADES DE UNA MAQUINA TÉRMICA .....	12
1.3 CICLOS DE COMPRESIÓN DE VAPOR .....	13
<b>1.4 REFRIGERACIÓN POR ADSORCIÓN.....</b>	<b>15</b>
1.4.1 Ciclo teórico de refrigeración por adsorción .....	16
<b>1.5 ADSORCIÓN SÓLIDO-VAPOR.....</b>	<b>19</b>
1.5.1 Adsorción de gases y vapores sobre sólidos .....	20
1.5.2 Porosidad y área superficial en carbones activados .....	21
1.5.3 Adsorción física por carbones microporosos .....	23
<b>2. MODELO MATEMÁTICO DEL FENOMENO DE LA ADSORCIÓN- DESORCIÓN.....</b>	<b>27</b>
2.1 BALANCE DE MATERIA.....	27
2.2 BALANCES DE ENERGÍA .....	32
2.3 BALANCE DE MOMENTUM.....	33
2.4 CONDICIONES FRONTERA .....	35
2.4.1 Adsorción.....	35
2.4.2 Desorción.....	36
<b>3. SOLUCION NUMERICA DEL MODELO MATEMATICO .....</b>	<b>38</b>
3.1 ECUACIONES CONSTITUTIVAS .....	43
<b>4. RESULTADOS DEL MODELO MATEMATICO.....</b>	<b>46</b>
<b>4.1 RESULTADOS DE ADSORCIÓN .....</b>	<b>46</b>
4.1.1 Evolución de la densidad del gas en el tiempo y en el espacio.....	47
4.1.2 Evolución de la presión del lecho en el tiempo y en el espacio .....	50
4.1.3 Evolución de la temperatura de la fase gaseosa y de la fase sólida en el tiempo y en el espacio .....	52
4.1.4 Evolución de la velocidad del gas dentro del lecho en el tiempo .....	55
4.1.5 Evolución de la cantidad adsorbida en el tiempo y en el espacio .....	56

<b>4.2 VALIDACIÓN PARA LA ADSORCIÓN .....</b>	<b>58</b>
<b>4.3 INFLUENCIA DEL ESPESOR DEL LECHO .....</b>	<b>60</b>
4.3.1 <i>Influencia del espesor del lecho en la densidad del gas .....</i>	60
4.3.2 <i>Influencia del espesor del lecho en la cantidad adsorbida del gas .....</i>	61
4.3.3 <i>Influencia del espesor del lecho en la temperatura del carbón .....</i>	62
<b>4.4 DESORCIÓN.....</b>	<b>63</b>
4.4.1 <i>Evolución de la densidad del gas en el tiempo .....</i>	64
4.4.2 <i>Evolución de la presión del lecho en el tiempo y en el espacio .....</i>	66
4.4.3 <i>Evolución de la temperatura de la fase gaseosa y de la fase sólida en el tiempo y en el espacio .....</i>	68
4.4.4 <i>Evolución de la velocidad del gas dentro del lecho en el tiempo .....</i>	70
4.4.5 <i>Evolución de la cantidad adsorbida en el tiempo y en el espacio .....</i>	71
<b>4.5 VALIDACIÓN.....</b>	<b>73</b>
<b>5. RESULTADOS GENERALES DE CICLO .....</b>	<b>75</b>
<b>5.1 DIAGRAMA CLAPEYRON .....</b>	<b>75</b>
<b>5.2 DATOS DE ADSORCIÓN .....</b>	<b>78</b>
<b>5.3 DATOS DE DESORCIÓN.....</b>	<b>79</b>
<b>5.4 CALCULO DEL COP .....</b>	<b>79</b>
<b>6. CONCLUSIONES .....</b>	<b>84</b>
<b>RECOMENDACIÓN .....</b>	<b>86</b>
<b>NOMENCLATURA.....</b>	<b>87</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>89</b>
<b>ANEXO A.....</b>	<b>94</b>

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. ESQUEMAS DE FUNCIONAMIENTO DE LA MAQUINA TÉRMICA Y DEL CICLO DE REFRIGERACIÓN. ....	12
FIGURA 2. PRINCIPALES COMPONENTES DE UN CICLO SIMPLE DE COMPRESIÓN DE VAPOR	14
FIGURA 3. CICLO TERMODINÁMICO DE LA REFRIGERACIÓN POR COMPRESIÓN. ....	14
FIGURA 4. ESQUEMA DEL REFRIGERADOR POR ADSORCIÓN. ....	16
FIGURA 5. CICLO TERMODINÁMICO IDEAL DEL REFRIGERADOR POR ADSORCIÓN. ....	18
FIGURA 6. DIFERENTES TIPOS DE ISOTERMAS DE SORCIÓN [23]. ....	24
FIGURA 7. DIAGRAMA DEL GENERADOR. ....	28
FIGURA 8. ELEMENTO DIFERENCIAL EN EL GENERADOR. ....	29
FIGURA 9. ESQUEMA DE DISTRIBUCIÓN DE NODOS DEL VOLUMEN DE CONTROL .....	40
FIGURA 10. DETALLE DE LA EVOLUCIÓN DE LA DENSIDAD DEL GAS EN EL TIEMPO .....	47
FIGURA 11 . EVOLUCIÓN DE LA DENSIDAD DEL GAS EN EL TIEMPO.....	48
FIGURA 12. PERFIL DE LA DENSIDAD DEL GAS EN EL ESPACIO.....	49
FIGURA 13. DETALLE DE LA EVOLUCIÓN DE LA PRESIÓN DEL LECHO EN EL TIEMPO .....	50
FIGURA 14. EVOLUCIÓN DE LA PRESIÓN DEL LECHO EN EL TIEMPO .....	51
<b>FIGURA 15. PERFIL DE LA PRESIÓN DEL LECHO EN EL ESPACIO .....</b>	<b>52</b>
FIGURA 16. EVOLUCIÓN DE LA TEMPERATURA DE LAS DOS FASES EN EL TIEMPO.....	53
FIGURA 17. PERFIL DE LA TEMPERATURA EL ESPACIO.....	54
FIGURA 18. EVOLUCIÓN DE LA VELOCIDAD DEL GAS EN EL TIEMPO.....	55
FIGURA 19. EVOLUCIÓN DE LA CANTIDAD DE GAS ADSORBIDA ESPECIFICA EN EL TIEMPO. ....	56
FIGURA 20. PERFIL DE LA CANTIDAD ADSORBIDA ESPECIFICA EN EL ESPACIO .....	57
FIGURA 21. EVOLUCIÓN DE LA CANTIDAD DE GAS ADSORBIDO EN EL TIEMPO .....	58
FIGURA 22. VALIDACIÓN DEL MODELO TEÓRICO CON RESULTADOS EXPERIMENTALES .....	59
FIGURA 23. EVOLUCIÓN DE LA DENSIDAD DEL GAS EN EL TIEMPO PARAMETRIZADO POR EL ESPESOR DEL LECHO .....	60
FIGURA 24. EVOLUCIÓN DE LA CANTIDAD ADSORBIDA DEL GAS EN EL TIEMPO PARAMETRIZADO POR EL ESPESOR DEL LECHO .....	61
FIGURA 25. EVOLUCIÓN DE LA TEMPERATURA DEL CARBÓN EN EL TIEMPO.....	62
FIGURA 26. DETALLE DE LA EVOLUCIÓN DE LA DENSIDAD DEL GAS EN EL TIEMPO .....	64
FIGURA 27. EVOLUCIÓN DE LA DENSIDAD DEL GAS EN EL TIEMPO.....	65
FIGURA 28. PERFIL DE LA DENSIDAD DEL GAS EN EL ESPACIO.....	65
FIGURA 29. DETALLE DE LA EVOLUCIÓN DE LA PRESIÓN DEL LECHO EN EL TIEMPO.....	66
FIGURA 30. EVOLUCIÓN DE LA PRESIÓN DEL LECHO EN EL TIEMPO .....	67
FIGURA 31. PERFIL DE LA DENSIDAD DEL GAS EN EL ESPACIO.....	68
FIGURA 32. EVOLUCIÓN DE LA TEMPERATURA DE LAS DOS FASES EN EL TIEMPO.....	68
FIGURA 33. PERFIL DE LA TEMPERATURA EL ESPACIO.....	70
FIGURA 34. EVOLUCIÓN DE LA VELOCIDAD DEL GAS EN EL TIEMPO.....	71
FIGURA 35. EVOLUCIÓN DE LA CANTIDAD ADSORBIDA ESPECIFICA EN EL TIEMPO .....	72
FIGURA 36. EVOLUCIÓN DE LA CANTIDAD DE METANOL REMANENTE EN EL TIEMPO.....	73
FIGURA 37. VALIDACIÓN DEL MODELO TEÓRICO CON RESULTADOS EXPERIMENTALES .....	74
FIGURA 38. DIAGRAMA CLAPEYRON PARA EL CICLO DE REFRIGERACIÓN POR ADSORCIÓN	76

## LISTA DE TABLAS

TABLA 1. DESARROLLO DE LOS CICLOS SOLARES DE ADSORCIÓN PARA REFRIGERACIÓN [10].....	19
TABLA 2. PARÁMETROS PARA LA SIMULACIÓN DE LA ADSORCIÓN.....	47
TABLA 3. PARÁMETROS PARA LA SIMULACIÓN DE LA DESORCIÓN.....	63
TABLA 4. PARÁMETROS OBTENIDOS MEDIANTE SIMULACIÓN PARA EL PROCESO DE ADSORCIÓN .....	78
TABLA 5. PARÁMETROS OBTENIDOS MEDIANTE SIMULACIÓN PARA EL PROCESO DE ADSORCIÓN .....	79
TABLA 6. PUNTOS DEL CICLO IDEAL OBTENIDOS POR EL SIMULADOR.....	81

# INTRODUCCIÓN

Los sistemas de refrigeración se desarrollaron a partir del año 1798 para la preparación y conservación de alimentos, como carnes, bebidas y confituras; el almacenamiento y la distribución de alimentos; el uso en procesos industriales, como la separación y condensación de gases, el secado de aire, la medicina y la fabricación de hielo; el aire acondicionado industrial en laboratorios, la mecánica de precisión y fábricas textiles. El aire acondicionado para lograr una temperatura agradable en viviendas y locales públicos, almacenes, grandes edificios y transporte.

En Colombia, cerca del 70% (IPSE, 2000) de la población requiere de un sistema de refrigeración para lograr los niveles de confort adecuados, la conservación de los alimentos y el desarrollo económico de ciertas regiones que tienen necesidades de conservación en frío sus productos. Los estratos 1, 2, y 3 de las zonas urbanas y las zonas rurales de topografía especial son los menos favorecidos porque no tienen acceso a la tecnología.

Las necesidades de refrigeración se ven afectadas por diversos factores como el agotamiento de las energías convencionales (combustibles fósiles) y sus altos costos día a día, lo que imposibilita la aplicación de los sistemas comerciales tradicionales de refrigeración, en muchas zonas. Muchas regiones habitadas, pero alejadas de las grandes metrópolis, carecen de energía para suplir las necesidades básicas, esto hace que la conservación de los alimentos sea ineficiente y en algunos casos, ni siquiera exista.

La deficiencia en el suministro de la energía eléctrica se debe principalmente a la falta de infraestructura, como consecuencia de los altos costos de inversión y la dificultad para el acceso a ciertas zonas de topografía especial. Adicionalmente, los sistemas de refrigeración convencionales basados en ciclos por compresión,

que utilizan sustancias refrigerantes, demandan altos consumos de energía y generan un alto impacto ambiental, dado a que el fluido utilizado como refrigerante es altamente nocivo (CFC).

Para suplir las necesidades de refrigeración en zonas no energizadas se propone una tecnología limpia basada en el aprovechamiento de la energía solar y en la utilización de sustancias que no generan impacto ambiental. Se trata de la refrigeración por adsorción de metanol en carbón activado que utiliza como fuente de energía la radiación solar.

La refrigeración por adsorción es un tipo particular de refrigeración que presenta ciclos similares a los sistemas convencionales, siendo reemplazada la compresión por una etapa adicional de adsorción-desorción (generador), en donde se reemplazan las partes mecánicas (compresor) de los refrigeradores convencionales. Este tipo de refrigeración presenta ciertas ventajas con respecto a los sistemas convencionales, con respecto a la refrigeración por compresión, puesto que este tipo de tecnología no generan ruido, presenta larga vida de operación, poco costo de mantenimiento y utiliza energía térmica para su funcionamiento (energías alternativas), característica importante en el sector industrial para el aprovechamiento de calores residuales de proceso o en zonas no interconectadas (de alta radiación solar). Como desventajas se encuentran el elevado peso, el relativo alto costo de inversión y deficiencias en el entendimiento del proceso.

El término *adsorción* se deriva de un proceso general denominado *sorción*, que describe la transferencia periódica de energía en dos subprocesos, en los cuales un medio sólido adsorbente adsorbe y desorbe una materia en estado gaseoso.

La sorción es el fenómeno en el cual un cuerpo sólido, con la liberación de una determinada cantidad de energía en forma de calor, adsorbe o atrapa en su superficie una cantidad de materia gaseosa; el fenómeno contrario, o sea, la

separación de la materia gaseosa del cuerpo sólido mediante entrega de calor a dicho cuerpo, se reconoce como desorción.

En este trabajo se abordó el modelamiento y simulación del equipo fundamental del sistema de refrigeración por adsorción, el Generador, facilitando el entendimiento del proceso real (variando la presión dentro del lecho, trabajo novedoso e innovador respecto a la literatura especializada en este campo), diseño y construcción del prototipo que se desarrolló en la Universidad Nacional de Colombia con la ayuda del Grupo de Estudios en Energía (GEE).

Los objetivos propuestos en el Proyecto son:

#### *General*

Desarrollar y validar un modelo matemático no estacionario que permita predecir el comportamiento de la adsorción y desorción de metanol en un lecho de carbón activado.

#### *Específico*

- Definir el sistema de ecuaciones matemáticas que describan el proceso de adsorción y desorción de metanol en un lecho de carbón activado.
- Definir el método numérico de solución para el modelo matemático que describe el proceso de adsorción y desorción de metanol en un lecho de carbón activado.
- Realizar pruebas experimentales para validación del modelo matemático.
- Comparar el fenómeno de adsorción y desorción en carbones comerciales y carbones activados producidos en el laboratorio de carbones de la universidad

Nacional mediante fisorción.

Respecto a los objetivos propuestos en el anteproyecto se desarrollo la presente Tesis, la cual esta conformada por un primer capítulo, donde aparece el estado del arte y desarrollos realizados alrededor del mundo, además de especificar las innovaciones incluidas en el modelo matemático descrito en este trabajo (la variación de la presión dentro del lecho de carbón activado). Luego se presenta una explicación termodinámica de los ciclos de refrigeración, en donde se incluyen una breve exposición del significado de una máquina térmica, además de los ciclos típicos de refrigeración donde también se incluye el ciclo teórico de Carnot. Para terminar este capítulo se presenta la descripción del fenómeno de adsorción sobre sólidos y la teoría de Dubinin para el llenado de microporos que son las bases teóricas fundamentales de este trabajo.

En el capítulo dos se desarrolla un modelo sofisticado de base fenomenológico para el generador para la adsorción y desorción, donde se presentan los términos de transporte difusivos y convectivos másicos y térmicos, más el balance de cantidad de movimiento expresado por la ley de Darcy (función de presión). En el capítulo tres se presenta una alternativa de solución novedosa usando el método numérico "Volúmenes Finitos" bajo un esquema de diferencia central de primer orden para los términos difusivos de energía para las dos fases y un esquema *upwind* para los términos convectivos de transporte de materia y energía, además se encuentran todas la ecuaciones complementarias necesarias para la solución del modelo para el fenómeno de adsorción y desorción.

En el capítulo cuatro se presentan los resultados temperatura, presión, densidad y velocidad del gas en dirección radial como también la temperatura del sólido y la cantidad adsorbida (o desorbida) de metanol en el lecho de carbón activado entregado por el simulador para la etapa de adsorción y desorción, respectivamente, además del análisis de dichos resultados. En el último capítulo se presentan resultados extraídos de la simulación para la construcción del

diagrama del ciclo real, donde se presenta la variación de la temperatura y la presión del sistema para las etapas de adsorción- evaporación y desorción/condensación. En este capítulo se incluye el cálculo del COP para un ciclo ideal de Clapeyron construido a partir de datos arrojados por el modelo matemático. El diagrama de Clapeyron para el ciclo real que se presenta en esta tesis es el primer ciclo construido mediante datos simulados que se reporta a nivel mundial, dando explicación a la fenomenología presente en este tipo de proceso físico.

# 1. ASPECTOS TEÓRICOS

En este capítulo se presenta el estado del arte de los trabajos realizados en refrigeración por adsorción, además de la base teórica en la que se fundamenta esta tecnología. Es así como se describen los ciclos teóricos de refrigeración, ciclos de refrigeración por adsorción y la adsorción de gases en sólidos.

## 1.1 ESTADO DEL ARTE

A comienzos del siglo XX se desarrolló un dispositivo de refrigeración por adsorción. Este, debido al carácter intermitente de su funcionamiento, fue rápidamente desplazado por la aplicación de compuestos CFC (clorofluorcarbonado) descubiertos en aquella época y que son base de la refrigeración por compresión.

En 1927, la firma *Copeland* y la corporación americana *Silica-Gel Corp.* presentaron un dispositivo de refrigeración por adsorción con silicagel. Esta tecnología fue luego introducida por la firmas *Safety Car Heating y Lighting Co.* en el enfriamiento de vagones ferroviarios.

Después de numerosas pruebas bajo las distintas condiciones, el sistema desarrollado convenció y se comenzó a realizar su producción en serie para la construcción de 50 vagones ferroviarios con dicha tecnología de enfriamiento para el transporte de pescado. En este sistema fue utilizado  $\text{SO}_2$  (dióxido de azufre) como refrigerante. Este tipo de equipo no pudo mantenerse por mucho tiempo en operación porque la silicagel disminuía su capacidad de adsorción con el tiempo, lo cual repercutía directamente en la disminución del rendimiento.

El agua fue utilizada en muy pocas ocasiones como medio refrigerante; tal es el caso de la firma *Carrier Co.*, quien construyó sistemas de aire acondicionado en los cuales se utilizó la combinación silicagel-agua como medio de trabajo en el sistema [1].

Tchernev fue el primero en introducir la pareja zeolita-agua en sistemas cerrados de refrigeración por adsorción. Este sistema tenía la peculiaridad de ser funcionalmente discontinuo, porque de día se utilizaba la radiación solar para el secado de la zeolita y de noche se producía el deseado efecto frigorífico condicionado por la adsorción de los vapores de agua por la zeolita [1].

A finales del siglo XX, debido a la crisis energética mundial y los problemas causados por el uso de los compuestos CFC, se suscita un interés especial en la investigación y aplicación de los sistemas de refrigeración por adsorción y en las tecnologías alternativas de refrigeración.

Un aspecto fundamental en la estimulación al uso de la refrigeración alternativa ha sido su bajo impacto ambiental, al no contar los mismos con los CFC como medios refrigerantes para su funcionamiento. En ciertas partes del mundo se ha venido exigiendo a los principales productores de dichos compuestos la eliminación, en un tiempo limitado, de la producción de CFC, así como la búsqueda de compuestos sustitutos a dichas producciones, siendo muy evidente la necesidad de trabajar para disminuir la dependencia y el consumo de los combustibles fósiles, aumentar la eficiencia en el uso y generación de la energía y buscar refrigerantes ecológicos y de tecnologías limpias, seguras, basadas en el uso de las energías renovables.

En el departamento de física de la Universidad de Burgos (España) han trabajado en el diseño y optimización de un refrigerador basado en la adsorción de metanol por carbón activado alimentado mediante un sistema de captación solar de temperatura media [2].

Sobre este tema se han realizado distintas investigaciones en diferentes partes del mundo, en efecto, en las últimas dos décadas por Luo et. al. [3], Critoph y Vogel [4], apuntando a comportamientos globales promedio de las variables importantes del proceso de refrigeración. Sin embargo, como la operación de estas máquinas no es continúa, implica una óptima selección de la duración de estas etapas y para esto es fundamental un buen conocimiento del estado transitorio.

Los modelos globales y detallados para describir el proceso de adsorción cíclica son numerosos y pueden ser encontrados en libros como Ruthven (1984), Yang (1987) y Suzuki (1990). Más específicamente modelos de refrigeración por sorción fueron desarrollados por Sakoda y Suzuki (1984), Sun y Meunier (1987), Spinner et al. (1996); además diversos grupos de investigación, los trabajos de Critoph (1989), Ferreira y Daguinet (2000), Guilleminot y Meunier (1981), Marmottant y col. (1992), Sumathy y Zhongfu (1999) vienen desarrollando sistemas experimentales de refrigeración por adsorción alimentados por energía solar [5].

Las investigaciones de Vasiliev y otros sobre adsorción física y reacción química simultáneamente, en la que usan carbón activado con distintas sales y amoníaco como fluido de trabajo [6].

K. Sumathy del Departamento de ingeniería mecánica en la universidad de Hong Kong, ha desarrollado un sistema que suple dos necesidades de calentamiento y refrigeración utilizando ACF (Carbón activado fibroso) [7].

Como parte del desarrollo logrado a nivel mundial en este campo, se han realizado muchos estudios en busca de mejorar estos sistemas y permitir que sean económicamente viables. Un listado acerca de algunas máquinas refrigerantes por adsorción desarrolladas es presentado por Luo [8], además de presentar los resultados de un equipo de refrigeración por adsorción desarrollado donde se

evalúan las parejas adsorbato/adsorbente, metanol/carbón activado y etanol/carbón activado.

Para alcanzar una verdadera aplicabilidad de los sistemas de refrigeración tanto por lo tecnológico como por costos, es necesario completar algunos trabajos claves en el desarrollo de simuladores para el generador (corazón de la refrigeración por adsorción)

Anyanwu, desarrolló y modeló un sistema de refrigeración solar usando metanol-carbón activado como la pareja adsorbato-adsorbente en la universidad de Nigeria. El modelo que sirvió para la predicción y escalamiento del sistema [9]. Él mismo, realizó una revisión acerca del desarrollo de dicha tecnología a nivel mundial [1, 10] y presenta allí algunas conclusiones acerca de las mejores parejas a utilizar en estos sistemas de refrigeración. Anyanwu, también presenta el diseño, construcción y evaluación experimental de un prototipo de refrigeración que usa carbón activado y metanol como pareja refrigerante, partir de un modelo matemático desarrollado en la población de Nsukka, Nigeria [11].

De igual manera, gran parte de los estudios que se desarrollan actualmente pretenden la mejora de estos sistemas realizando innovaciones ya sea en el tipo de material adsorbente, en mejorar la transferencia de calor o de masa, en disminuir el tiempo del ciclo o hacer un mayor aprovechamiento de la energía que se utiliza, entre otros a partir de un buena formulación del modelo. Es así como Zhu y Wang [12] en la Universidad politécnica de Hong Kong, utilizaron polianilina para mejorar la transferencia de calor en el lecho adsorbente y estudiar los efectos de un adsorbente granular o en bloque con superficie rugosa.

En Colombia la refrigeración solar da su primer paso mediante un proyecto aprobado por Colciencias, el cual pretende incentivar la innovación tecnológica del país en el campo de las energías alternas a partir de la construcción de un prototipo de refrigeración solar por adsorción. Cortés et al [13] encaminados por este tipo de tecnologías, desarrollaron un simulador para el generador. El modelo

matemático presentado por estos autores [13] se basó en las ecuaciones de continuidad de materia y energía, donde se tienen en cuenta los fenómenos difusivos en una sola dimensión y se desprecia el efecto de la presión en el sistema. El modelo basado en las ecuaciones de continuidad y en la teoría de adsorción descrita por la ecuación de Dubinin- Radushkevich fue confrontado con relativo éxito con el trabajo teórico y experimental presentado por Wang et al [14]. De este trabajo se concluyó que es necesario desarrollar un nuevo modelo que considere además del fenómeno difusivo, el convectivo (másico y térmico) y que tenga presente las caídas de presión en el lecho de carbón activado para una descripción más completa para los fenómenos de adsorción y desorción en el generador, además de poder superar el umbral impuesto por el estado del arte.

Briand K. Sward et al [15] presenta un modelo para describir el fenómeno de adsorción y desorción en el generador. El modelo matemático descrito por los autores se basa en las ecuaciones de continuidad de materia y energía, en estado transitorio, donde se incluye el efecto convectivo en una sola dimensión, ignorando los efectos de presión en el sistema. Debido a que el proceso de adsorción y desorción es isobarico, la velocidad no varía dentro del lecho ni en el tiempo (los autores no plantean un balance de cantidad de movimiento, toman una velocidad constante en el tiempo y en el espacio durante las diferentes etapas del proceso).

Luo et al [3] desarrollo un modelo para predecir el fenómeno de la adsorción, acoplado el balance de materia y energía, en una dimensión, estado transitorio, gobernado por la difusión y despreciando el efecto de la presión en el sistema. Los resultados obtenidos por el modelo fueron validados con éxito para el proceso de evaporación-adsorción, para el proceso de desorción-condensación la validación presentó errores superiores al 50%.

Li et al [16] en su modelo solo considera el efecto térmico del generador en estado transitorio, gobernado por la difusión térmica. Este modelo desprecia el cambio de la presión en el tiempo y tampoco considera las caídas a través del lecho.

De igual forma, Y.J Dai et al [17] en su trabajo presentó un modelo para la descripción del proceso de adsorción, el cual está conformado por el balance de materia en estado transitorio, en tres dimensiones y gobernado por el fenómeno convectivo. Acoplado con el balance de energía en estado transitorio para el sistema, donde se consideran los efectos difusivos y convectivos en tres dimensiones, despreciando los efectos de la presión. Se utiliza la ley de Darcy para lechos porosos con el objetivo de obtener los perfiles de velocidad en función de la presión del sistema. En la formulación del modelo el autor presenta problemas en el balance de energía, ya que incluye la generación o el consumo de energía debido al proceso de adsorción-desorción por duplicado, respectivamente. Como es notorio, este trabajo presenta un modelo muy robusto para describir los procesos de adsorción y desorción de metanol en carbón activado, pero presenta problemas en su formulación.

En la presente Tesis se realiza un modelo matemático no estacionario bifásico de carácter fenomenológico en dirección radial, en el cual se encuentran acopladas las ecuaciones de balance de materia, energía y cantidad de movimiento en coordenadas cilíndricas variando la presión para el lecho de carbón activado contenido en el generador (en las otras direcciones experimentalmente se ha observado que no varían).

Algo muy importante que resaltar en este trabajo es que se pudo validar los resultados teóricos obtenidos con el modelo matemático respecto a los datos experimentales para la adsorción [3] y desorción [29] satisfactoriamente, presentando errores menores al 1.5% en cada una de las etapas del ciclo.

La variación de la presión dentro del lecho es una característica fundamental e innovadora para crear el diagrama Clapeyron real para las etapas de adsorción y desorción de metanol en carbón activado, el cual fue validado con relativo éxito con los datos experimentales reportados por Luo et al [3]. El diagrama Clapeyron real construido con los datos teóricos obtenidos con el modelo, es el primero construido a nivel mundial. Con el cual se puede explicar correctamente los

fenómenos de transporte y de transferencia que ocurren al interior del lecho (fenómenos de reabsorción que con procesos isobaricos son imposibles de detectar, que en realidad existen y se presentan cuando se construyen estos diagramas con datos experimentales).

## 1.2 GENERALIDADES DE UNA MAQUINA TÉRMICA

El fundamento de los ciclos de refrigeración es la máquina térmica, la cual debe recibir continuamente energía térmica para convertirla en trabajo, sin embargo los ciclos de refrigeración operan en forma inversa a la máquina térmica, ya que estos necesitan recibir energía mecánica para absorber calor de un foco de baja temperatura y llevarlo a uno de mayor temperatura. Las diferencias esquemáticas entre la máquina térmica y una máquina operando en un ciclo de refrigeración la podemos observar en la Figura 1.

Para mantener una temperatura inferior a la del ambiente, se requiere una absorción continua de calor a un bajo nivel de temperatura, a menudo logrado por la evaporación de un líquido en un proceso de flujo continuo y en estado uniforme. El vapor que se forma puede regresar a su estado líquido original para su posterior reevaporación.

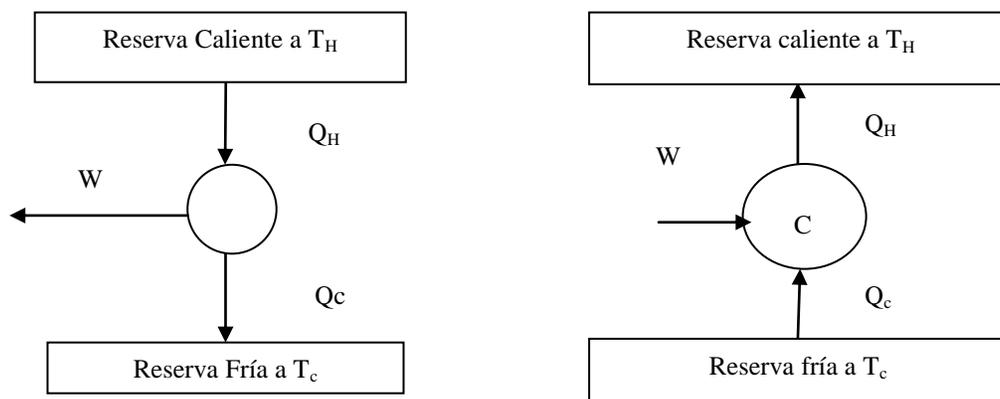


Figura 1. Esquemas de funcionamiento de la máquina térmica y del ciclo de refrigeración.

En un proceso de refrigeración continua, el calor absorbido a una temperatura baja es desechado ininterrumpidamente hacia el ambiente, que se encuentra a temperatura más elevada.

El refrigerador ideal, opera en un ciclo de Carnot, que en este caso consiste en dos etapas isotérmicas, en las cuales  $/Q_c/$  es absorbido a la temperatura baja  $T_c$  y el calor  $/Q_H/$  es desechado a una temperatura más elevada  $T_H$ , y en dos etapas adiabáticas y reversibles.

El ciclo requiere la adición de trabajo neto al sistema,  $/W/$  normalmente es aportado por un compresor, donde  $/W/$  se puede definir a partir de un balance como:

$$/W/ = /Q_H/ - /Q_c/$$

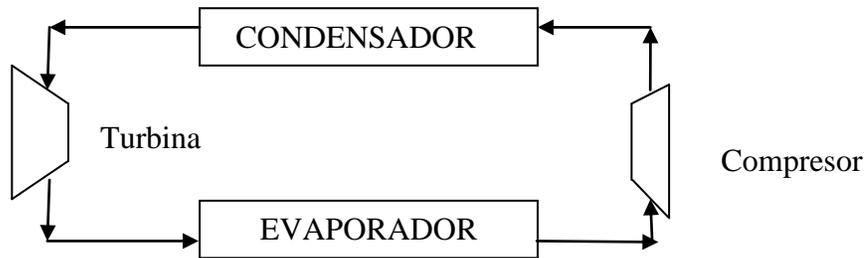
Se observa que es necesaria la aplicación del trabajo al sistema, para que sea posible llevar calor de  $T_c$  a  $T_H$  [18].

### **1.3 CICLOS DE COMPRESIÓN DE VAPOR**

Un ciclo de refrigeración por compresión de vapor consta de cuatro elementos básicos: el compresor, el condensador, el expansor y el evaporador (ver Figura 2).

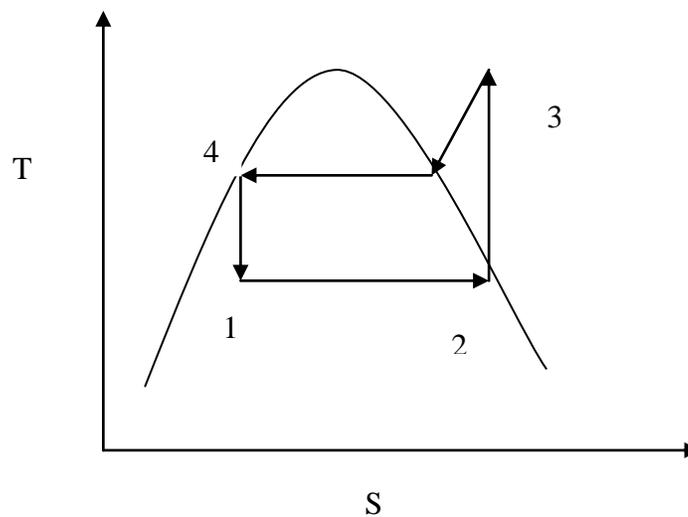
La fuente de trabajo es suministrada al compresor por su motor eléctrico, o un motor de combustión a gas, o una turbina. El compresor es usado para comprimir el vapor del refrigerante a una presión mayor. Al incrementarse la presión del refrigerante se incrementará, además, la temperatura de condensación. El vapor del refrigerante se condensa a una alta presión y temperatura. Debido a que la temperatura de condensación es mayor que la temperatura ambiente, el calor es removido del condensador hacia el aire del ambiente y es liberado o reinyectado. El líquido a una alta presión pasa a través de un expansor que reduce la presión del líquido. Reduciendo esta presión se disminuye además la temperatura en aproximadamente 30° C en condiciones de diseño. La baja presión del líquido en

esta fase pasa dentro del evaporador a ebullición a una baja temperatura y presión. Debido a que la temperatura de evaporación es ahora más baja que la del ambiente circundante, el calor es removido del ambiente acondicionado hacia el interior del evaporador y directa o indirectamente causa que el líquido se evapore.



**Figura 2. Principales componentes de un ciclo simple de compresión de vapor**

Un líquido evaporándose a presión constante proporciona un medio para la absorción de calor a temperatura constante. Así mismo, la condensación del vapor, después de la compresión a una presión más elevada, proporciona lo necesario para la disipación de calor a presión constante. El líquido del condensador es regresado a su estado original por un proceso de expansión. Cuando la compresión y la expansión son isoentrópicas, corresponde a un ciclo de Carnot, solo que el vapor sobrecalentado que viene del compresor se debe enfriar a su temperatura de saturación para su posterior condensación (ver Figura 3).



**Figura 3. Ciclo termodinámico de la refrigeración por compresión.**

En la Figura 3 se puede ver que del estado 1 al 2 ocurre la evaporación (isotérmica), del estado 2 al 3 la compresión isoentrópica, de 3 a 4 primero un enfriamiento hasta la temperatura de saturación y luego la condensación y por último de 4 a 1 la expansión también isentrópica.

## **1.4 REFRIGERACIÓN POR ADSORCIÓN**

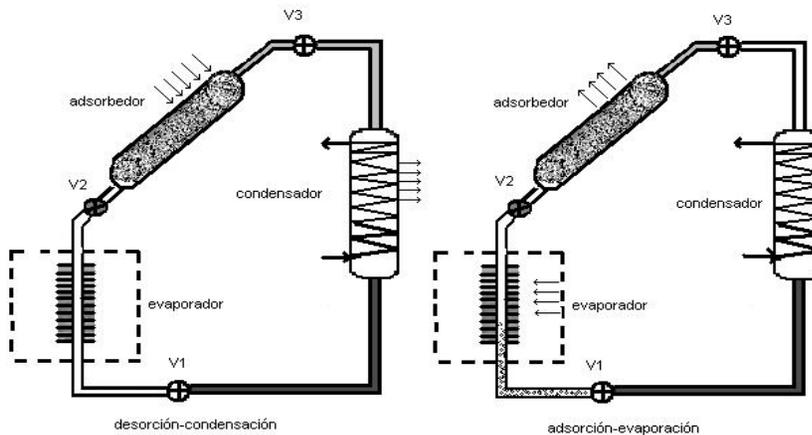
El ciclo de refrigeración más común es el ciclo de compresión de vapor (refrigeración tradicional) [18]. Además de este ciclo de refrigeración por compresión tradicional, existen otros ciclos que son no convencionales entre los cuales numeramos el ciclo de refrigeración por adsorción [1,10,11], el ciclo de las máquinas frigoríficas de eyector [19] y uno de los más utilizados recientemente que es el ciclo de refrigeración por absorción [19,20], sin embargo en la literatura se ha encontrado que este sistema de refrigeración presenta algunos inconvenientes [1] que incrementan el costo del equipo y disminuye su posibilidad de uso.

Los refrigeradores basados en la adsorción sólido-gas, representan una alternativa interesante, debido a la reversibilidad del mecanismo de adsorción y por la relativa facilidad y simplicidad en la tecnología y en su forma de operación; su única diferencia con los refrigeradores convencionales, es que el compresor es sustituido por el generador, diferencia que tiene importantes implicaciones que no están presentes en los ciclos convencionales de refrigeración, tales como:

- El fluido circulante no tiene solo cambios convencionales en P, V, T, evaporación–condensación; adicionalmente sufre adsorción-desorción y por este motivo no se pueden representar en diagramas P vs. V y T vs. S.
- El lecho de adsorbente fijo en el generador, necesariamente opera en forma discontinua, por lo tanto el ciclo completo del refrigerador será discontinuo.
- La energía auxiliar para la operación del dispositivo, no es ni mecánica ni eléctrica para la operación del compresor; es térmica, usada para el

calentamiento del generador. La energía solar puede ser usada para estos propósitos [3].

En la figura 5 se presenta un esquema teórico del refrigerador por adsorción, el cual se compone de una válvula de estrangulamiento (V1), un evaporador, un condensador, dos válvulas convencionales (V2 y V3) y lo más importante, un generador.



**Figura 4. Esquema del refrigerador por adsorción.**

#### **1.4.1 Ciclo teórico de refrigeración por adsorción**

Un ciclo teórico típico de refrigeración por adsorción, comprende cuatro pasos distintos:

1. Un estrangulamiento- evaporación- adsorción, paso en el cual se obtiene el efecto refrigerante.
2. Una etapa de calentamiento isostérico (cantidad adsorbida constante) en el generador.
3. Un paso de desorción- condensación.
4. Una etapa de enfriamiento isostérico en el generador.

*Etapa 1*, comportamiento isobárico, la cantidad adsorbida aumenta mientras la temperatura del sistema disminuye, el paso representa la adsorción del metanol en el carbón activado.

*Etapa 2*, existe un calentamiento isostérico con aumento en la presión del sistema, este es el fenómeno transitorio para llegar al punto de desorción del adsorbato.

*Etapa 3*, este fenómeno es la desorción del adsorbato, en este paso se observa el calentamiento isobárico del sistema, propiciando un cambio de cantidad adsorbida.

*Etapa 4*, existe un enfriamiento isostérico del sistema con disminución de la presión.

Este ciclo teórico puede ser representado esquemáticamente en un diagrama P, T, combinado con un diagrama de contenido de adsorbato adsorbido “ $q$ ” (ver Figura 5). Las cantidades graficadas en la Figura 5 son relativas al generador y la numeración de los pasos corresponde a las definiciones de las diferentes etapas mencionadas.

El correspondiente ciclo termodinámico ideal se presenta en la Figura 5 en un diagrama de Clapeyron, en el que la curva de saturación del refrigerante-adsorbato, en este caso el metanol, es aproximadamente recta, como también lo son las isósteras “líneas de cantidad adsorbida constante de metanol en carbón activado”. Las etapas del ciclo son las siguientes:

- Al principio de la mañana, el generador se encuentra a baja temperatura y presión, y su contenido en adsorbato es elevado (punto 1-2). La concentración en este punto es  $q_{max}$ . Conforme se aporta calor, se incrementan la temperatura y la presión, aunque inicialmente la concentración de adsorbato permanece constante (etapa 2).
- Cuando la presión se iguala a la presión de saturación del metanol a la temperatura del condensador (punto 2-3), comienza la condensación. La

fase de condensación (etapa 3) tiene lugar a presión constante y dura mientras el calentamiento sobre el generador es suficiente.

- Al finalizar el día (punto 3-4), el generador comienza a enfriarse y a reducirse la presión en el circuito. En principio el enfriamiento es a concentración constante (etapa 4), pero cuando la presión cae hasta el valor de la presión de saturación a la temperatura del evaporador, comienza la evaporación (etapa 1) en el cual el calor necesario para su evaporación es obtenido del recinto que busca ser enfriado y durante la cual el refrigerante vuelve a ser adsorbido y tiene lugar la producción de frío. El proceso dura hasta que la concentración sea máxima en el generador.

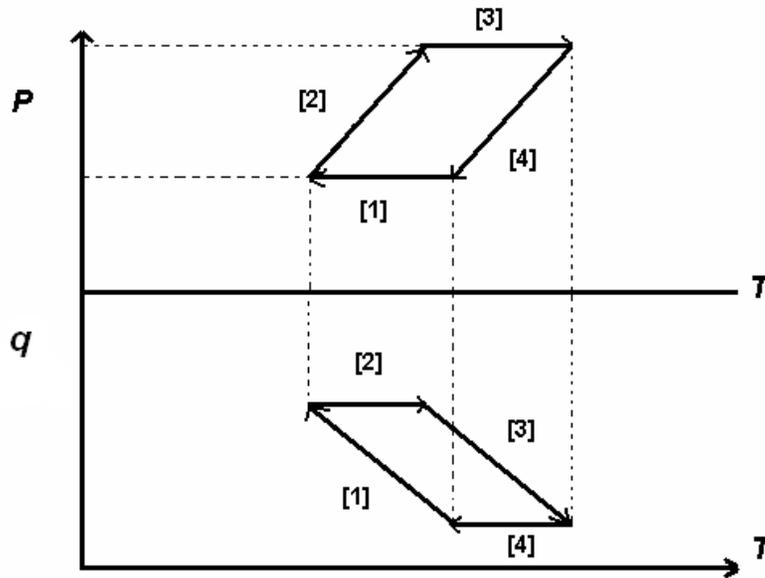


Figura 5. Ciclo termodinámico ideal del refrigerador por adsorción.

En la refrigeración por adsorción se pueden usar diversas parejas adsorbato – adsorbente, a continuación se presenta un listado de algunas parejas adsorbivas con sus respectivos coeficientes de operación (COP) reportados en la bibliografía (ver Tabla 1).

Algunas parejas adsorptivas presentan ventajas y desventajas de las distintas parejas con respecto a otras que han sido estudiadas y discutidas por diversos autores. En el trabajo se decidió optar por la pareja Carbón Activado – Metanol (CA-M) teniendo en cuenta los COP logrados, la disponibilidad y la capacidad de regeneración del carbón activado, además que en la literatura para el CA-M se presentan datos experimentales para las etapas de adsorción y desorción con los cuales se logro validar los resultados obtenidos por la simulación.

Tabla 1. Desarrollo de los ciclos solares de adsorción para refrigeración [10].

Refrigerante	Adsorbente	COP* (rango)
Agua	Zeolita Natural	0,15
	Zeolita 13X	0,04 - 0,14
	Silica Gel	0,055 - 0,077
Fluorocarbon (R22,R114)	Zeolita 13X	-
	Carbón Activado	0,2
Amoniaco	Carbón Activado	0,04
Alcohol (metanol -etanol)	Carbón Activado	0,02 - 0,123
* Este valor de COP es de red solar		

## 1.5 ADSORCIÓN SÓLIDO-VAPOR

La adsorción de una sustancia en solución se conoce por lo menos desde 1785, por los trabajos de T. Lowitz (Glasstone, 1968). Durante la adsorción de un gas o de un soluto en disolución, sus partículas se acumulan sobre la superficie de otro material. La sustancia que se adsorbe se denomina adsorbato y el material sobre el que lo hace es el adsorbente (el proceso inverso a la adsorción se conoce como desorción). La adsorción se distingue de la absorción en que ésta última implica la acumulación de la sustancia absorbida en todo el volumen del absorbente, no solamente en su superficie [21].

El uso de sólidos para separar sustancias de soluciones gaseosas o líquidas, se ha usado ampliamente desde tiempos bíblicos. Este proceso, conocido como

adsorción, no es nada más que separar solutos preferencialmente de sustancias de una fase gaseosa o líquida hacia la superficie de un adsorbente sólido. Una primera aplicación de esto fue carbón activado para evitar los gases que atacan el sistema nervioso en el campo de batalla, hasta las miles de aplicaciones en las que hoy es utilizada. El fenómeno de adsorción se ha vuelto una herramienta útil para una gran cantidad de procesos industriales, de carácter biológico, químico, físico y biológico entre los cuales se tienen algunos como:

- El secado de gases (la desecación e paquete es un caso especial)
- La purificación del aire de entrada, circulación o salida para la eliminación de gases tóxicos, olores, aerosoles, etc.
- La recuperación de disolventes en el aire de salida de una cámara de evaporación (rocío de pinturas, lavado en seco de ropa, procesamiento de un polímero).
- El fraccionamiento de gases: hidrocarburos de bajo peso molecular, gases raros e industriales.

La teoría sobre el fenómeno de adsorción fue desarrollado por Langmuir quien consideraba que la superficie del adsorbente contiene un número fijo de lugares de adsorción y cada lugar puede adsorber una sola molécula. No hay interacción entre las moléculas adsorbidas y el calor de adsorción es igual para todos los lugares independientemente de la fracción de la superficie cubierta.

La adsorción puede ser física, cuando los enlaces entre la molécula adsorbida y la superficie sólida son débiles (fuerzas de Vander Waals y dipolares) y puede ser química cuando los enlaces de adsorción son iónicos o covalentes [22].

### ***1.5.1 Adsorción de gases y vapores sobre sólidos***

Cuando un gas o vapor entra en contacto con una superficie sólida limpia, parte del mismo se une a la superficie en forma de una capa adsorbida. También puede

ocurrir que tenga lugar una absorción uniforme al seno del sólido y como no siempre se puede distinguir experimentalmente la absorción y la adsorción, se utiliza en muchos casos el término genérico sorción para describir el fenómeno general de la toma de gases por sólidos.

Cualquier sólido es capaz de adsorber una cierta cantidad de gas; la magnitud de la adsorción en el equilibrio depende de la temperatura, presión del gas y del área eficaz de la superficie del sólido.

Un área superficial específica grande es preferible para obtener una capacidad de adsorción mayor. La creación de un área superficial interior grande en un volumen limitado da lugar inevitablemente a un gran número de poros clasificados según su tamaño. El tamaño de los poros determina la accesibilidad de moléculas del adsorbato a la superficie interior. Por lo tanto, la distribución de tamaño de poros es otra propiedad importante para caracterizar la adsorbibilidad de adsorbentes. Los mejores adsorbentes son, por consiguiente, sólidos muy porosos, tales como carbón activado y silica gel (que tienen superficies internas grandes, de hasta  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y los polvos muy finos.

La adsorción reduce el desequilibrio de fuerzas atractivas que existe en una superficie y por lo tanto, la energía libre superficial de un sistema heterogéneo.

El proceso de adsorción está acompañado de liberación de energía en forma de calor, mientras que su inverso, desorción, requiere de un suministro de energía en forma de calor.

### ***1.5.2 Porosidad y área superficial en carbones activados***

Los carbones activados, se caracterizan por su alta capacidad de adsorción, las cuales pueden llegar a ser tan altas como  $600\text{-}1000 \text{ m}^2/\text{g}$ , y la cual ocurre especialmente en los microporos.

Dependiendo de su preparación, los carbones activados contienen distribuciones del tamaño de los poros donde se encuentran poros de tamaño superior a los microporos y se denominan mesoporos y macroporos.

La definición de los diferentes tipos de poros, está basada en el ancho de los mismos, el cual representa el radio de un poro cilíndrico. La distinción entre los poros se da de acuerdo a su ancho, mientras los microporos no exceden los 2nm, los macroporos son superiores a los 50 nm y en un tamaño intermedio de 2nm – 50 nm se encuentran los mesoporos.

Esta clasificación no es arbitraria y se deriva del comportamiento de las moléculas adsorbidas en los microporos y los mesoporos. Se presenta que para los poros con tamaños superiores a 1.5 y 2 nm, el adsorbato se condensa en una fase líquida formando un menisco (condensación capilar).

Como consecuencia de esto aparece una histéresis durante la etapa de desorción, debido a las irreversibilidades del proceso (la generación de entropía), tanto para los mesoporos como para los microporos que presentan condensación capilar (aunque en principio se piensa en la reversibilidad del proceso de adsorción para los microporos).

La histéresis resulta de una progresiva condensación del adsorbato en el poro durante la adsorción, con la formación de un menisco en el poro. La presión de vapor encima del menisco decrece con el tamaño del poro. Debido al pequeño radio de curvatura, los poros más pequeños son desorbidos tarde.

El límite de 50 nm entre mesoporos y macroporos, es un poco más artificial y corresponde a un límite práctico del método usado para obtener la distribución de poros basado en la histéresis.

En los carbones activados, es posible distinguir dos tipos de áreas superficiales, la primera y más importante, es el área de los microporos formada por las paredes interiores de los mismos y puede llegar a ser del orden de cientos de  $\text{m}^2/\text{g}$ , y la cual es conocida como superficie interna. La segunda es el área conformada por las paredes de los mesoporos y macroporos y es llamada superficie exterior. Cabe anotar que la superficie interna es superior en magnitud a la exterior, donde esta última en algunos carbones activados con un orden de magnitud de 10-200  $\text{m}^2/\text{g}$ , puede llegar a ser despreciable comparada con la superficie interior.

Desde un punto de vista físico, la diferencia entre la superficie interna y externa de un carbón activado radica en la energía de adsorción, donde para la superficie interna puede llegar a ser dos veces mayor a la de la superficie exterior, debido a la superposición de fuerzas de paredes opuestas del microporo, efecto que se ve disminuido rápidamente con aumentos en el ancho del poro. Como consecuencia de estas altas energías de adsorción, los microporos se llenan antes que comience la adsorción sobre las superficies exteriores.

Otra diferencia esencial entre la adsorción en los microporos y poros más grandes, radica en el mecanismo de adsorción. La primera corresponde al llenado de un volumen y la segunda corresponde a un proceso de adsorción en multicapas descrita por la teoría clásica de BET.

### ***1.5.3 Adsorción física por carbones microporosos***

La relación existente, a una temperatura dada, entre la cantidad de gas adsorbido en el equilibrio y la presión del mismo, es lo que se conoce como isoterma de adsorción. Si un gas permanente (adsorbato) es adsorbido continuamente sobre un sólido (adsorbato), el cual previamente se ha puesto en condiciones de vacío, y la presión absoluta del adsorbato es medida desde el vacío hasta la presión de vapor saturado  $P_0$ , un gráfico de la cantidad adsorbida contra la presión correspondiente  $P_i$  ó  $(P/P_0)_i$  forma la rama de adsorción de una isoterma de adsorción [23]. La adsorción reduce el desequilibrio de fuerzas atractivas que

existe en una superficie y por lo tanto, la energía libre superficial de un sistema heterogéneo.

Las isothermas de adsorción pueden ser de varias formas tal como se presenta en la Figura 6 , dependiendo de esta forma se puede inferir acerca de la distribución de poros del material, por medio de estas curvas se puede hacer la siguiente clasificación [23].

Tipo I: Materiales puramente microporosos (zeolitas, Carbón activado).

Tipo II: Materiales no porosos

Tipo III: Materiales no porosos, en los cuales existe muy poca interacción entre el adsorbato y el adsorbente, tales isothermas son raras e indeseables.

Tipo IV: (tipo más común). Mesoporos; con una pendiente y una división final fuertemente pronunciada, un material mezclado (microporos-mesoporos).

Tipo V: Material Mesoporoso.

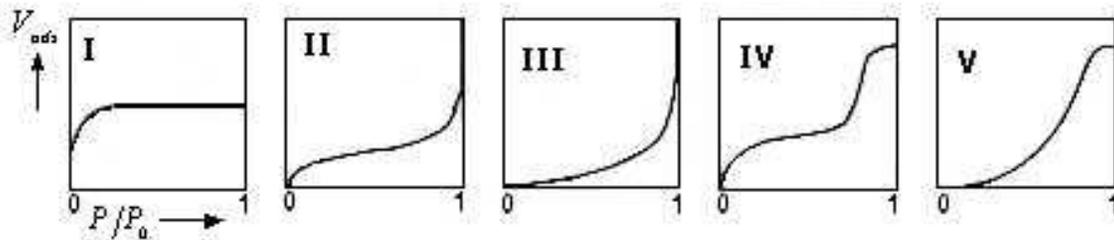


Figura 6. Diferentes tipos de isothermas de sorción [23].

Las curvas mostradas en la Figura 6 y que hacen referencia a un proceso de quimisorción, sirven para la identificación del tipo de material con que se cuenta, vale la pena diferenciar estas de las curvas de fisisorción, las cuales sirven por ejemplo para conocer la cantidad de adsorbato que un adsorbente puede aceptar. La porosidad de los materiales es indicativo del área superficial interna, la cual es una característica importante para definir la capacidad de adsorción. Adicionalmente la distribución del tamaño de poro puede definir la especie a adsorber con mayor facilidad. Debido a esto, una de las características importantes al momento del análisis de la adsorción física, es la estructura de

poros del sólido adsorbente, esta se puede categorizar en tres grupos, microporos, mesoporos y macroporos. Para aplicaciones de refrigeración el grupo de interés se encierra en los microporos [10].

La adsorción física de gases y vapores por sólidos microporosos en general, y por carbón activado en particular, es descrita por la teoría de Dubinin. La formulación de esta “teoría del volumen lleno en el microporo” es expresada por la ecuación de Dubinin y Astakhov [10,24, 25, 26].

$$q = q_{\max} \exp\left(-\left(\frac{f}{\omega E_0}\right)^n\right) \quad (1)$$

Donde  $q_{\max}$  representa la concentración adsorbida a una temperatura T y presión relativa  $\frac{p}{p_0}$ ,  $q_{\max}$  es la concentración máxima adsorbida en los microporos (kg/kg)

y la cantidad f es igual a:

$$f = -RT \ln \frac{p}{p_0} \quad (2)$$

n,  $\omega$  y  $E_0$  son parámetros específicos del sólido (carbón activado).

La ecuación de Dubinin-Asthakhov se aplica para la adsorción de una variedad de vapores orgánicos a presiones relativas de  $\frac{p}{p_0} < (0.05 - 0.1)$ , y donde la influencia del área superficial de los macroporos y mesoporos es despreciable.

Para carbones activados típicos, el exponente n es igual a 2, donde dicho exponente refleja el grado de homogeneidad de los microporos en el sólido, y corresponde a la ecuación original postulada por Dubinin- Raduskevitch en 1947 [24].

$$q = q_{\max} \exp \left[ -B \left( \frac{T}{\omega} \right)^2 \log^2 \left( \frac{p}{p_0} \right) \right] \quad (3)$$

El parámetro B, que tiene unidades de K<sup>-2</sup>, es llamado constante estructural del carbón activado y es afín a la energía característica E<sub>0</sub>, donde:

$$E_0 = \frac{0.01914}{B^{0.5}} \quad (4)$$

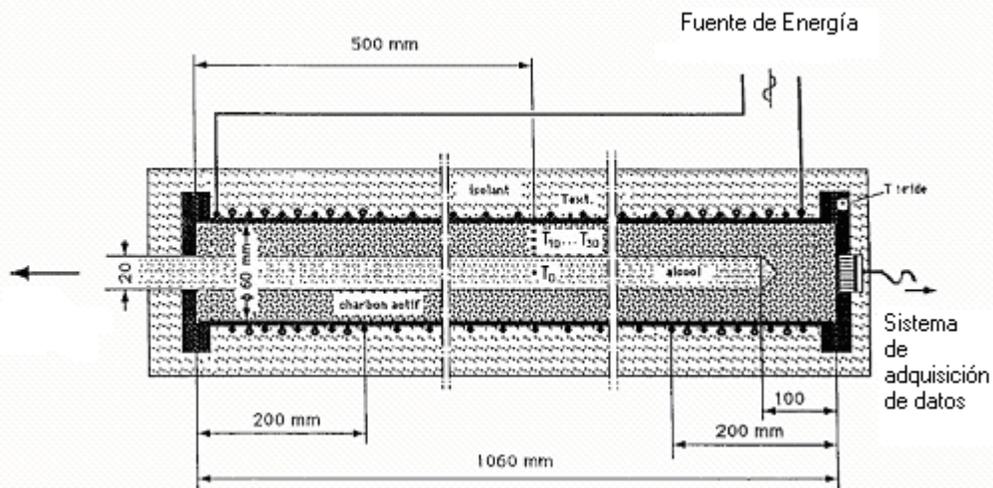
Las ecuaciones de Dubinin-Raduskevitch y Dubinin-Astakhov son basadas en gráficos de  $q$  vs  $\left( \frac{T}{\omega} \right)^2 \log^2 \left( \frac{p}{p_0} \right)$ , con la ventaja de presentar una interacción única y por lo tanto unos parámetros únicos para una pareja adsorbato/adsorbente dado.

## **2. MODELO MATEMÁTICO DEL FENOMENO DE LA ADSORCIÓN-DESORCIÓN**

En esta sección se presenta el desarrollo de un modelo matemático unidimensional en estado no estacionario constituido por balances de materia y energía para las fases sólida y gaseosa, acompañado por el balance de cantidad de movimiento para el lecho de carbón activado, los cuales permiten describir el proceso de adsorción y desorción en el refrigerador. Los resultados logrados por el modelo matemático son validados satisfactoriamente con datos experimentales obtenidos por Luo et al [3] en su equipo de refrigeración por adsorción de metanol y carbón activado operado con energía solar con errores menores al 1.5 %. Para la desorción, se valida el modelo, con los datos experimentales obtenidos en un equipo de curvas de adsorción reportado por Ochoa en su trabajo dirigido de grado [29], con errores menores al 0.5%.

### **2.1 BALANCE DE MATERIA**

El modelo matemático desarrollado para predecir el comportamiento de la adsorción de metanol en un lecho de carbón activado se realizó en una configuración de tubos concéntricos (ver Figura 7) el cual es denominado generador para un sistema de refrigeración por adsorción. El tubo interior de diámetro de 0.02 m y longitud de 0.95 m construido en acero inoxidable es el distribuidor de metanol el cual está conectado con el resto de los componentes del refrigerador [3], de acuerdo con la etapa del ciclo de refrigeración en que se encuentra funcionando (en adsorción está operando con el evaporador y en desorción está funcionando con el condensador). Entre el distribuidor y el cilindro externo se encuentra empacado el lecho de carbón activado, allí es donde ocurren los fenómenos de transferencia y de transporte tanto de masa como de energía (procesos de adsorción y desorción de metanol).



**Figura 7. Diagrama del generador.**

Dada la naturaleza transitoria del ciclo, el modelo fenomenológico ha de ser formulado en estado no estacionario para lograr una adecuada representación del comportamiento.

Para la formulación del modelo matemático se tomó un elemento diferencial para el generador con un espesor de tamaño  $dr$  (ver Figura 8) y se tuvieron en cuenta las siguientes suposiciones:

- El transporte de materia en la fase vapor es debido a la convección.
- El vapor está distribuido uniformemente a lo largo del generador
- El adsorbato se comporta idealmente en la fase gaseosa.
- La conductividad térmica del adsorbato y del adsorbente son constantes en el intervalo de temperaturas de operación.
- El equilibrio térmico es asumido entre la fase adsorbida y el adsorbente (no hay resistencia a la transferencia de calor entre las dos fases) “esta fase es llamada fase sólida”.
- La energía cinética y potencial son despreciables.
- El adsorbente tiene un tamaño de partícula definido y uniforme para el lecho.

Para realizar el balance de materia en lecho de adsorbente se tomó un diferencial “dr” (ver Figura 8) al cual se le aplicó la ley de conservación de masa [36]:

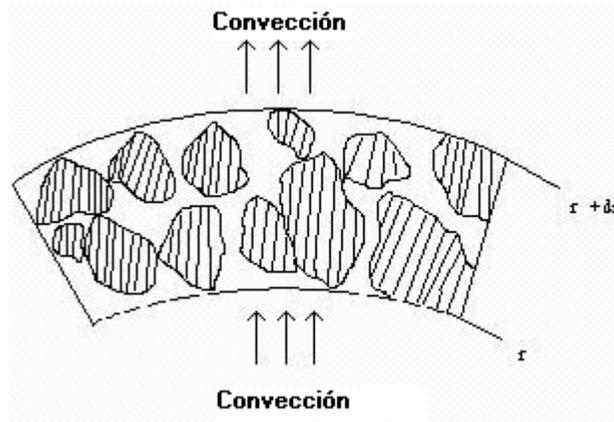


Figura 8. Elemento diferencial en el generador.

Para que haya el fenómeno de adsorción y desorción deben coexistir el adsorbato y el adsorbente, para lo cual se ha tomado como pareja adsortiva el metanol y el carbón activado. Según las etapas de adsorción y desorción con las que se entra constituido el ciclo de refrigeración, tiene que existir un transporte de metanol, el cual es ocasionado por una diferencia de presión entre las equipos (generador, evaporador y condensador) regido por términos convectivos dada a la pureza del adsorbato (metanol).

De acuerdo con la ecuación de balance:

Acumulación = Entradas - salidas + generación - consumo.

La acumulación en la fase gaseosa para el volumen de control analizado esta expresado mediante el siguiente el término:

$$\varepsilon dV_T \frac{\partial C_g}{\partial t} \quad (5)$$

El término de generación o consumo se puede asimilar como un término físico donde ocurre una pérdida o aumento de la densidad debido al proceso de adsorción y desorción respectivamente:

$$1-\varepsilon \rho_s dV_T \frac{\partial q}{\partial t} \quad (6)$$

El término de entrada por convección al diferencial volumen de control en  $r$ :

$$C_g v A_r \quad (7)$$

El término de salida en el casquete " $r+dr$ "

$$C_g v A_{r+dr} \quad (8)$$

Aplicando una expansión en serie de Taylor de primer orden de la ecuación (8) y reorganizando las entradas menos las salidas según ley de la conservación, se obtiene el término de convección.

$$-\frac{\partial}{\partial r} C_g v A dr \quad (9)$$

Siguiendo el tratamiento matemático adecuado se llega a la siguiente expresión continua para la conservación de materia:

$$\varepsilon \frac{\partial C_g}{\partial t} + 1-\varepsilon \rho_s \frac{\partial q}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} C_g v r = 0 \quad (10)$$

En la ecuación (10) se establece el balance de materia de metanol en el lecho de carbón activado, el cual funciona para predecir el comportamiento de la densidad del gas en dirección radial y en el tiempo para el fenómeno de adsorción y de desorción.

Los dos primeros términos del lado izquierdo de la ecuación (10) representa la acumulación del gas tanto en los espacios porosos del lecho de carbón activado como en la fase condensada (cantidad adsorbida de metanol en el carbón activado) y el tercer término representa el flujo neto convectivo del gas a través del espacio poroso. El término convectivo de transporte de metanol a través del

lecho poroso es un término innovador dentro de la bibliografía especializada en este campo, debido a las condiciones de variación de velocidad en el tiempo y en dirección radial, sin presentar ningún problema de formulación (existe un único trabajo donde se plantea la variación de velocidad en tiempo y espacio pero presenta errores en la formulación del moldeo matemático [17]).

Dado a que en el balance de materia se ve involucrada la cantidad de materia adsorbida o desorbida en cada instante “ $q$ ” para la sorción, se debe involucrar la dinámica para la pareja adsorbato/adsorbente. Para esto se plantea una cinética de adsorción [27] gobernada por una fuerza impulsora entre la cantidad adsorbida en el equilibrio (ecuación de Dubinin-Asthakov) a temperatura, presión del sistema y cantidad de la fase adsorbida:

$$\frac{dq}{dt} = \left[ 15D_0 / r^2 \exp -E_a / RT \right] C_{geq}^* - q \quad (11)$$

Los términos que aparecen en la ecuación (11) son llamados coeficientes de transferencia de masa, alguno parámetros tales como  $15D_0 / r^2$ ,  $-E_a / RT$  son obtenidos por validación experimental [27]. La relación existente a una temperatura y presión dada y entre la cantidad de gas adsorbido  $C_{geq}^*$  es la cantidad adsorbida en equilibrio y se obtiene por medio de la ecuación Dubinin-Asthakov (D-A), además de ser función de la presión de saturación, y temperatura del carbón e implícitamente del tiempo puesto que la temperatura es una función del tiempo.

El fenómeno de adsorción física de vapores en sólidos microporosos fue descrito por Dubinin, quien consideraba que la superficie del adsorbente contiene un número fijo de lugares de adsorción y cada lugar puede adsorber una sola molécula. No existe interacción entre las moléculas adsorbidas y el calor de adsorción es igual para todos los lugares independientemente de la fracción de superficie cubierta [24-26]. La formulación de esta “teoría del volumen lleno en el

microporo” es expresada por la ecuación de Dubinin y Astakhov, la cual está definida de la siguiente forma:

$$C_{geq}^* = C_{g\max}^* \exp \left[ b_1 \left( \frac{T_c}{T_{sat}} - 1 \right)^a \right] \quad (12)$$

Donde  $C_{g\max}$  es la cantidad máxima adsorbida por el carbón a unas condiciones de presión y temperatura del sistema,  $b_1$  y  $a$  son parámetros dados por propiedades intrínsecas del carbón del carbón llamadas constantes estructurales del carbón activado junto con su pareja adsorptiva.

Con las líneas isósteras obtenidas para cada prueba y teniendo la relación de Antoine para la presión de saturación del metanol, se procede a obtener los parámetros de la ecuación de Dubinin para la pareja de trabajo. Tomando puntos conocidos mediante las mediciones realizadas de cantidad adsorbida “ $q$ ”, temperatura “ $T$ ” y Presión “ $P$ ”, se traza la curva que mejor regresión lineal presente.

## **2.2 BALANCES DE ENERGÍA**

El planteamiento del balance de energía como un sistema heterogéneo es una propuesta innovadora de un carácter analítico muy importante en sistemas donde se vean involucrados este tipo de procesos, en especial sistemas adsorptivos de refrigeración solar.

Para el balance de energía en la fase sólida se supone que la energía es transportada por conducción y para la fase de vapor se transporta por conducción y convección, además de tener en consideración las suposiciones planteadas para los balances. De esta forma y realizando un procedimiento similar al desarrollado para el balance de materia se formulan los balances de la siguiente forma:

Los balances de energía resultantes para cada una de las fases son:

El balance de energía en la fase de vapor esta constituido por los siguientes términos: El primer término de la ecuación (13) representa la acumulación de energía en la fase vapor, el segundo, el transporte convectivo de energía por flujo de metanol dentro del lecho de carbón activado en dirección radial. En el lado derecho se presenta el transporte de energía por conducción de la fase analizada en dirección radial, más la transferencia de calor existente entre las fases sólida y vapor, respectivamente. Se completa el balance de energía con el término de expansión de la fase de vapor, el cual en ningún trabajo de modelado del generador se ha considerado.

$$\varepsilon \frac{\partial}{\partial t} C_g u_g + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r C_g v h_g = \frac{\varepsilon}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( K_1 r \frac{\partial T_g}{\partial r} \right) + 1 - \varepsilon h a T_c - T_g + \frac{v}{r} \frac{\partial}{\partial r} r P \quad (13)$$

El balance de energía en la fase sólida esta constituido por los siguientes términos: En la ecuación (14) se presenta el balance de energía de la fase sólida. El primer término del lado derecho representa la acumulación de energía de la fase sólida la cual esta constituida por el carbón activado y por la fase condensada de metanol, respectivamente. Los términos del lado derecho presentan el transporte de calor por conducción en dirección radial y la transferencia de calor entre las dos fases coexistentes dentro del lecho, respectivamente.

$$1 - \varepsilon \rho_s \frac{\partial}{\partial t} (u_c + q u_{ga}) = \frac{1 - \varepsilon}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( K_2 r \frac{\partial T_c}{\partial r} \right) - 1 - \varepsilon h a T_c - T_g \quad (14)$$

### **2.3 BALANCE DE MOMENTUM**

El balance de cantidad de movimiento utilizado es una ecuación adicional que solo un trabajo en a nivel mundial según el estado del arte lo ha implementado [17], el cual presenta problemas de formulación. La presente tesis plantea el balance de

cantidad de movimiento importante para el entendimiento fenomenológico del proceso adsorptivo y un modelado más real del generador, impartiendo rigurosidad, complejidad a la hora de la solución del modelo matemático.

El transporte de gas al interior del lecho se origina por gradientes de presión [30] durante las etapas de adsorción y desorción. Por lo tanto este transporte convectivo puede ser descrito por la ley de Darcy. El lecho de carbón activado es un medio poroso de baja porosidad [31], para el cual la ley de Darcy es aplicable:

$$v = -\frac{K_D}{\mu} \left( \frac{\partial P}{\partial r} - \rho g \right) \quad (15)$$

Donde  $K_D$  es la constante de permeabilidad del lecho y esta definida mediante una relación entre la porosidad y diámetro medio de los poros, para lo cual se hace necesario utilizar ecuaciones empíricas o basadas en modelos estructurales simples de medios porosos [32], tal como la ecuación de Carman-Kozeny, la cual es deducida para medios porosos con partículas esféricas de diámetro uniforme. La permeabilidad está dada por la siguiente expresión [17]:

$$K_D = \frac{\varepsilon_p^2 d_p^2}{150 (1-\varepsilon)^2} \quad (16)$$

Despreciando el campo gravitacional en la ecuación (16) con respecto al diferencial de caída de presión en el lecho, se obtiene la siguiente expresión

$$v = -\frac{K_D}{\mu} \left( \frac{\partial P}{\partial r} \right) \quad (17)$$

El signo negativo de la ley de Darcy se compensa con el diferencial de caída de presión en el lecho ya que este término es negativo, debido a que con un aumento en el espesor produce una disminución de la presión del sistema.

## 2.4 CONDICIONES FRONTERA

A continuación se presentan las condiciones fronteras para el fenómeno de adsorción y desorción respectivamente.

### 2.4.1 Adsorción

La concentración y presión del metanol en la alimentación es constante y están dadas por las condiciones a las cuales se encuentra el evaporador:

$$C_g \Big|_{r=r_a} = C_{g\text{evap}} \quad (18)$$

$$T_g \Big|_{r=r_a} = T_{g\text{evap}} \quad (19)$$

$$-K_2 \frac{\partial T_c}{\partial r} \Big|_{r=r_a} = h_r T_c \Big|_{r=r_a} - T_{g\text{evap}} \quad (20)$$

$$P \Big|_{r=r_a} = P_{\text{evap}} \quad (21)$$

Las condiciones fronteras para la superficie del lecho de carbón activado que se encuentra en contacto con el ambiente son las siguientes:

$$C_g y \Big|_{r=r_b} = 0 \quad (22)$$

$$-K_1 \frac{\partial T_g}{\partial r} \Big|_{r=r_b} = U_g T_g \Big|_{r=r_b} - T_\infty \quad (23)$$

$$-K_2 \frac{\partial T_c}{\partial r} \Big|_{r=r_b} = U_c T_c \Big|_{r=r_b} - T_\infty \quad (24)$$

$$V|_{r=r_b} = 0 \quad (25)$$

### 2.4.2 Desorción

La concentración y presión del metanol son constantes y están dadas por las condiciones a las cuales se encuentra el condensador:

Condiciones frontera para la desorción en  $r = r_a$

$$C_g|_{r=r_a} = C_{con} \quad (26)$$

$$-K_1 \frac{\partial T_g}{\partial r} \Big|_{r=r_a} = 0 \quad (27)$$

$$-K_2 \frac{\partial T_c}{\partial r} \Big|_{r=r_a} = 0 \quad (28)$$

En la superficie " $r = r_b$ " está aislada para el transporte de materia además se encuentra en contacto con el aceite térmico, el cual entrega energía al sistema para permitir la desorción del metanol,

$$C_g v|_{r=r_b} = 0 \quad (29)$$

$$-K_1 \frac{\partial T_g}{\partial r} \Big|_{r=r_b} = U_g (T_a - T_g) \Big|_{r=r_b} \quad (30)$$

$$-K_2 \frac{\partial T_c}{\partial r} \Big|_{r=r_b} = U_c (T_a - T_c) \Big|_{r=r_b} \quad (31)$$

La cantidad adsorbida que se encuentra explícitamente en los balances de materia y energía se obtiene por medio de la ecuación Dubinin-Asthakov (ver ecuación 12) la cual determina en todo instante la cantidad de material adherido al adsorbente para unas condiciones de presión y temperatura determinadas en el equilibrio.

En la etapa de adsorción, la cinética tiene explícito el término de cambio de cantidad adsorbida en el tiempo (ver ecuación 11) La etapa de desorción está regida por la condición de equilibrio (D-A). Según esta isoterma la cantidad de metanol en el adsorbente “ $q$ ” es función de la temperatura de saturación del metanol y de la temperatura del carbón, y como la temperatura de saturación es función de la presión del sistema y todas estas variables a su vez son funciones del tiempo, la cantidad de material es implícitamente función del tiempo.

Por lo tanto, en la ecuación (10) donde aparece el término de cambio de la cantidad del gas adsorbido con el tiempo, se hace uso de la regla de la cadena para que la función quede expresada en función de la temperatura evitando el uso de más ecuaciones diferenciales, facilitando así la programación del modelo matemático, de lo que se obtiene lo siguiente:

$$1 - \varepsilon \rho_s \frac{\partial C_g^*}{\partial t} = 1 - \varepsilon \rho_s \frac{\partial C_g^*}{\partial T_c} \frac{\partial T_c}{\partial t} \quad (32)$$

Donde el término de cambio de cantidad adsorbida en función de la temperatura de carbón “ $\partial C_g^* / \partial T_c$ ” se obtiene derivando con respecto a la temperatura la isoterma de Dubinin-Asthakov.

### 3. SOLUCION NUMERICA DEL MODELO MATEMATICO

En esta sección se presenta la estrategia de solución del modelo matemático que describe el comportamiento de la adsorción-desorción de metanol en carbón activado.

Existen tres corrientes diferentes de técnicas de solución numérica: diferencias finitas, elementos finitos y métodos espectrales. A grandes rasgos estos métodos numéricos llevan a cabo los siguientes pasos:

- Aproximación de las variables de flujo por medio de funciones simples.
- Discretización por sustitución de las aproximaciones en las ecuaciones de flujo gobernantes y subsiguientes manipulaciones matemáticas.
- Solución de las ecuaciones algebraicas resultantes.

Las principales diferencias entre las tres distintas corrientes están asociadas con la forma en que las variables de flujo son aproximadas y con el proceso de discretización.

El método de los volúmenes finitos fue desarrollado originalmente como una formulación especial de las diferencias finitas [33], El algoritmo numérico consta de los siguientes pasos:

- Integración de las ecuaciones gobernantes sobre todos los volúmenes (finitos) de control del dominio de solución.
- Discretización por sustitución de una variedad de aproximaciones del tipo de diferencias finitas, para los términos en la ecuación integrada que representan procesos de flujo tales como la convección, la difusión y los términos fuente o de generación. Esto convierte las ecuaciones integrales en un sistema de ecuaciones algebraicas.
- Solución de las ecuaciones algebraicas por un método iterativo.

El primer paso, la integración en los volúmenes de control, distingue el método de los volúmenes finitos de las otras técnicas numéricas de solución. Las ecuaciones resultantes expresan las leyes de conservación para cada volumen de control. Esta clara relación entre el algoritmo numérico y los principios físicos de conservación forman uno de los principales atractivos del método de los volúmenes finitos, y lo hacen mucho más simple de entender por ingenieros que los métodos espectrales y de elementos finitos [33].

La conservación de una variable de flujo general  $\Phi$ , por ejemplo un componente de velocidad o una entalpía, en un volumen finito de control puede ser expresado como un balance entre varios procesos tendientes a incrementarla o decrecerla. En palabras se tiene:

$$\begin{aligned}
 \left( \begin{array}{c} \text{Velocidad de cambio} \\ \text{de } \Phi \text{ en el volumen} \\ \text{de control} \end{array} \right) &= \left( \begin{array}{c} \text{Flujo neto de } \Phi \text{ por} \\ \text{Convección en el} \\ \text{Volumen de control} \end{array} \right) \\
 &+ \left( \begin{array}{c} \text{Flujo neto de } \Phi \text{ por} \\ \text{Difusión en el} \\ \text{Volumen de control} \end{array} \right) \\
 &+ \left( \begin{array}{c} \text{Generación neta de } \Phi \\ \text{dentro del volumen de} \\ \text{control} \end{array} \right)
 \end{aligned}$$

Un buen entendimiento de los algoritmos numéricos de solución es también crucial. Tres conceptos matemáticos son útiles en la determinación del éxito o fracaso de tales algoritmos: consistencia, convergencia y estabilidad:

- **Consistencia:** Una ecuación discreta se dice consistente con la ecuación diferencial que le da origen si el error tiende a cero cuando los incrementos

del tiempo y el espacio tienden a cero independientemente del modo como lo hacen.

- Convergencia: La solución de una ecuación discreta es convergente si tiende a la solución del sistema diferencial en cada nodo de la malla cuando los incrementos del tiempo y el espacio tienden a cero.
- Estabilidad: Un esquema numérico es estable si los errores introducidos en una iteración no se amplifican según va transcurriendo el cálculo.

El primer paso en el método de los volúmenes finitos es dividir el dominio en volúmenes de control. Se tomará un número  $n$  de nodos en el espacio comprendido entre  $r_a$  y  $r_b$ . Las fronteras o caras de los volúmenes de control están en el punto medio entre nodos adyacentes, así cada nodo está rodeado por un volumen de control.

Es una práctica común colocar los volúmenes de control exteriores cerca del borde del dominio (ver Figura 9), en cuyo caso las fronteras físicas coinciden con las fronteras del volumen de control [33].

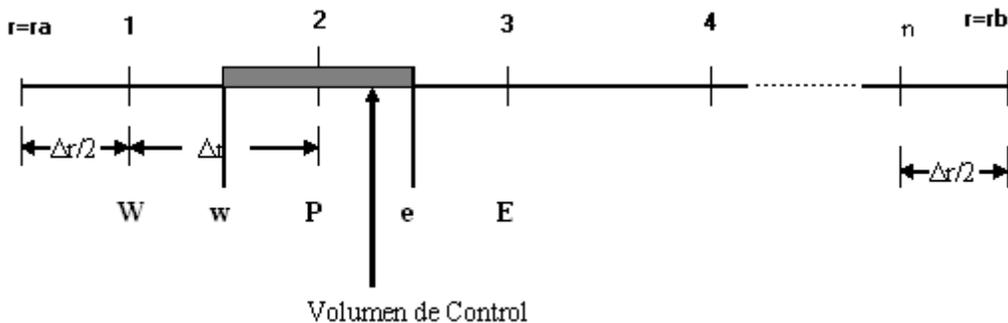


Figura 9. Esquema de distribución de nodos del volumen de control

Al tener dentro de los balances de materia y energía términos convectivos y difusivos se utilizó el método numérico de volúmenes finitos con un esquema "Upwind" que es adecuado para este tipo de ecuaciones.

$$\int \varepsilon \frac{\partial C_g}{\partial t} dV + \int (1-\varepsilon) \rho_s \frac{\partial C_g^*}{\partial t} dV + \int \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} C_g v r dV = 0 \quad (33)$$

Los dos primeros términos se consideran constantes para el volumen de control definido. El tercer término se discretizó utilizando el esquema de *Upwind* utilizado en volúmenes finitos para términos convectivos. Aplicando este esquema el balance de materia discretizado es de la siguiente forma:

$$\varepsilon \frac{\partial C_g}{\partial t} \Big|_p + (1-\varepsilon) \rho_s \frac{\partial C_g^*}{\partial t} \Big|_p + \frac{F_e \phi_e r_e - F_w \phi_w r_w}{r_p \Delta r} = 0 \quad (34)$$

En los balances de materia  $\phi=1$ , en cualquiera de las caras este u oeste. El primer término es el de acumulación de materia discreto en unidad del volumen de control "P", seguido de la cantidad de metanol condensado en el lecho de carbón activado en el volumen de control analizado "P". Por ultimo se presenta la diferencia del flujo de materia entre la cara *East* "e" y *West* "w" del volumen de control "P", en otras palabras la cantidad de metanol que entra y sale por efecto convectivo al volumen de control en la cara este "e" y oeste "w", respectivamente.

En el balance de energía para la fase gaseosa se realizó un procedimiento similar para el término convectivo tal como se hizo en el balance de materia. Los términos convectivos se discretizan por el esquema upwind de primer orden y los términos difusivos térmicos se procede diferente, se discretizan mediante un esquema de diferencia central.

$$\int \varepsilon \frac{\partial}{\partial t} C_g u_g dV + \int \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r C_g v h_g dV = \int \frac{\varepsilon}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( K_1 r \frac{\partial T_g}{\partial r} \right) dV + \int (1-\varepsilon) h_a T_c - T_g dV + \int \frac{v}{r} \frac{\partial r P}{\partial r} dV \quad (35)$$

El primer término del lado izquierdo y el segundo del lado derecho se toman constante para el volumen de control analizado “P”, el segundo término se aplica el esquema Upwind de primer orden. El primer término del lado derecho se aplica la divergencia de gauss, quedando la integral de volumen en una integral de superficie, y se aproxima en un esquema de diferencia central de segundo orden, el balance discretizado queda como se muestra a continuación:

$$\varepsilon \frac{\partial}{\partial t} C_g u_g \Big|_p + F_e r_e u_{ge} - F_w r_w u_{gw} / r_p \Delta r = \frac{\varepsilon}{r_p \Delta r} \left[ \frac{K_{1e} r_e T_E - T_p}{\Delta r} - \frac{K_{1w} r_w T_p - T_W}{\Delta r} \right] + \quad (36)$$

$$1 - \varepsilon \text{ ha } T_c - T_g \Big|_p + \frac{v_p}{r_p \Delta r} P_e r_e - P_w r_w$$

Donde  $u_g$  es la energía interna de la fase gaseosa. El primer término representa el la acumulación de energía interna del metanol en la fase gaseosa, para el nodo “P”, el segundo término es el transporte de energía por convección de entrada en el volumen de control en la cara este menos la salida de energía por convección en la cara oeste. En el lado derecho se representa la entrada y la salida del flujo de energía por conducción para la cara este y oeste, respectivamente, más el término de transferencia entre la fase sólida y gaseosa para el nodo “P”. Para completar se presenta el término de expansión discretizado por el esquema upwind para las caras este y oeste respectivamente. Estas propiedades son evaluadas acorde a la dirección de flujo, dado por el esquema Upwind. Los términos de flujo son aproximados a una extrapolación con los nodos vecinos y el nodo de interés.

Para el balance de energía de la fase sólida (ver ecuación 14) se procede de una forma muy similar que en el balance de energía para la fase gaseosa (ver ecuación 13), omitiendo algunos términos (los convectivos), debido a que la fase sólida es un lecho fijo de carbón activado.

La ecuación de Darcy (ver ecuación 17) quedó discretizada bajo el esquema *upwind* de la siguiente forma:

$$v = -\frac{K_D}{\mu} \left( \frac{P_e - P_p}{\Delta r} \right) \quad (37)$$

Las ecuaciones discretizadas se analizaron solamente para los nodos internos. Los nodos inicial y final se le aplican las condiciones fronteras correspondientes.

### 3.1 ECUACIONES CONSTITUTIVAS

Además para la solución del modelo se utilizan una serie de ecuaciones complementarias para el cálculo de propiedades físicas.

Para el cálculo de las propiedades físicas del metanol se usaron las siguientes ecuaciones [37], [38]:

$$Cp_{gas} = 21.13673 + 7.084 \cdot 10^{-2} T + 2.585 \cdot 10^{-5} T^2 - 2.849 \cdot 10^{-8} T^3 \quad (38)$$

$$Cp_{liq} = 74.86274 - 0.102315T + 4.066 \cdot 10^{-4} T^2 \quad (39)$$

$$Cp_{car} = 1020 + 3.286 * T_c - 303.15 \quad (40)$$

$$K_1 = C_p - R + 4.47 \frac{\mu}{M} \quad (41)$$

$$\ln P_{sat} = 18.5875 - \frac{3626.55}{T - 34.29} \quad (42)$$

Para el cálculo de la conductividad térmica del carbón activado (en W/m\*K) se utilizaron las siguientes ecuaciones en función de la presión de vapor del metanol (en unidad de presión Pa), esto debido al cambio en la conductividad térmica del carbón activado como consecuencia de la adsorción de metanol [3], se realizó una

interpolación lineal para obtener la conductividad térmica dentro de este rango de temperaturas.

$$K_{2(27^{\circ}C)} = 0.0972 + 0.08 \ln P_{sat} + 7.122E - 4 \ln^2 P_{sat} - 7.49E - 5 \ln^3 P_{sat} - 5.822E - 6 \ln^4 P_{sat} \quad (43)$$

$$K_{2(60^{\circ}C)} = 0.1156 + 0.0089 \ln P_{sat} - 1.257E - 4 \ln^2 P_{sat} - 1.013E - 4 \ln^3 P_{sat} + 5.671E - 6 \ln^4 P_{sat} \quad (44)$$

El calor de adsorción es calculado por medio de la combinación de la ecuación de Gibbs-Helmholtz con la isoterma de Dubinin-Raduschkevith [3]:

$$Q_{ads} = RT + Q_{vap} + 0.00938 \left[ \ln^{1/2} \left[ \frac{q_{max}}{q} \right] + \frac{\alpha T}{2} \ln^{-1/2} \left[ \frac{q_{max}}{q} \right] \right] \quad (45)$$

Para el calor de vaporización del metanol se utilizó la siguiente ecuación [5]:

$$Q_{vap} = 35254 \left( \frac{513 - T}{175.23} \right)^{0.38} \quad (46)$$

En las condiciones fronteras para las ecuaciones de energía, tanto para la fase gaseosa como para la fase sólida, se tienen unos coeficientes globales de transferencia de calor. Los coeficientes globales de energía se calculan a partir de los coeficientes de transferencia de calor por convección, despreciando mecanismos de transferencia como la radiación y la conducción a través del tubo.

Para el cálculo de los coeficientes convectivos en el cilindro exterior (convección natural) se utilizó la correlación de Churchill y Chu, que es usada para un amplio margen del número de Rayleigh [3534]:

$$\overline{N}_{uD} = \left\{ 0.6 + \frac{0.387 R_a^{1/6}}{(1 + (0.559/Pr)^{9/16})^{8/27}} \right\}^2, R_a \leq 10^{12} \quad (47)$$

Para el cálculo de los coeficientes convectivos en el cilindro interior, una correlación usada ampliamente y que se atribuye a Petukhov, es de la forma [35]:

$$\overline{N_{uD}} = \frac{(f/8)(R_{eD} - 1000)P_r}{1 + 12.7(f/8)^{0.5}(P_r^{2/3} - 1)} \quad (48)$$

Donde:

$$\overline{N_{uD}} = \frac{\bar{h}D}{k} \quad (49)$$

La correlación anterior es válida para  $0.5 < Pr < 2000$  y  $3000 < R_{eD} < 5 \times 10^6$ . Al usar la correlación anterior, que se aplican para flujo de calor y temperaturas superficiales uniformes, las propiedades se deben evaluar a la temperatura del medio. El factor de fricción, para tubos lisos, esta dado por la ecuación [35]:

$$f = (0.79 \ln(R_{eD}) - 1.64)^{-2}, \quad 3000 \leq R_{eD} \leq 5 \times 10^6 \quad (50)$$

La ecuación (47) y (48) proporcionan el número de Nusselt promedio sobre toda la circunferencia de un cilindro isotérmico.

La presión se correlaciona mediante la ley de gases ideales.

$$P = C_g \bar{R} T_g \quad (51)$$

$\bar{R}$  es la constante universal de los gases en relación con el peso molecular de metanol.

## **4. RESULTADOS DEL MODELO MATEMATICO**

El modelo matemático de adsorción y desorción de metanol en carbón activado se discretizó en el espacio por el método de volúmenes finitos [33], utilizando la aproximación de un esquema de diferencia central para representar la conducción térmica del gas y del sólido, y para los términos convectivos masicos y energéticos se utilizó el esquema *upwind* de primer orden para computar los valores para cada una de las caras para el volumen de control analizado.

Al discretizar los balances de materia y energía en el espacio, se origina un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias altamente no lineales. Este conjunto de ecuaciones diferenciales se solucionaron usando la subrutina "DIVPAG". Esta subrutina utiliza el método de Adams–Moulton o el método de Gear, para solucionar problemas de valores iniciales para ecuaciones diferenciales ordinarias.

Para tener un sistema totalmente definido se hace uso de una serie de ecuaciones complementarias para el cálculo de propiedades físicas del material adsorbente y del adsorbato, isoterma de adsorción, entre otros.

### **4.1 RESULTADOS DE ADSORCIÓN**

A continuación se presentan los resultados de simulación obtenidos por el programa para el fenómeno de adsorción. En la Tabla 2. se presentan los parámetros con los cuales se simuló la adsorción[3].

Tabla 2. Parámetros para la simulación de la adsorción

PARAMETRO	VALOR	PARAMETRO	VALOR
$r_a$ (m)	0,01	$r_b$ (m)	0.03
$\mu$ (Kg/m*s)	1,0E-4	Tevap(K)	265
Tamb(K)	300	Cpgas (kJ/kgK)	1430
qmax	0.238	Cpliq(kJ/kgK)	2632
ha(W/m3K)	20000	M(g/mol)	32
b1(k-2)	13.289	K1(W/mK)	0.0164
$a$	1.33	R(J/molK)	8314
$\epsilon$	0,7		
hr(W/m2K)	0.5		

#### 4.1.1 Evolución de la densidad del gas en el tiempo y en el espacio

En la Figura 10 y Figura 11 se observa la evolución de la densidad del gas en el tiempo.

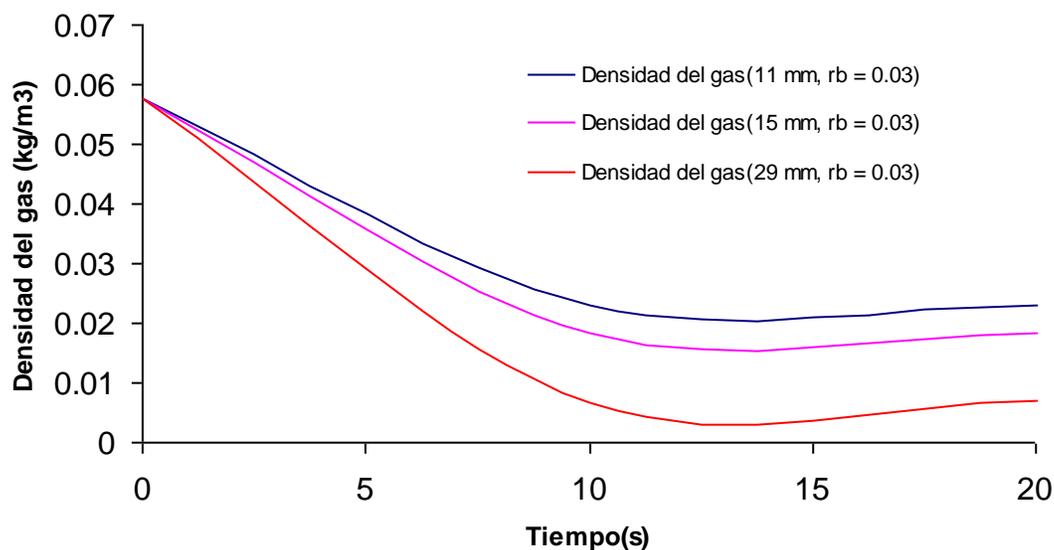
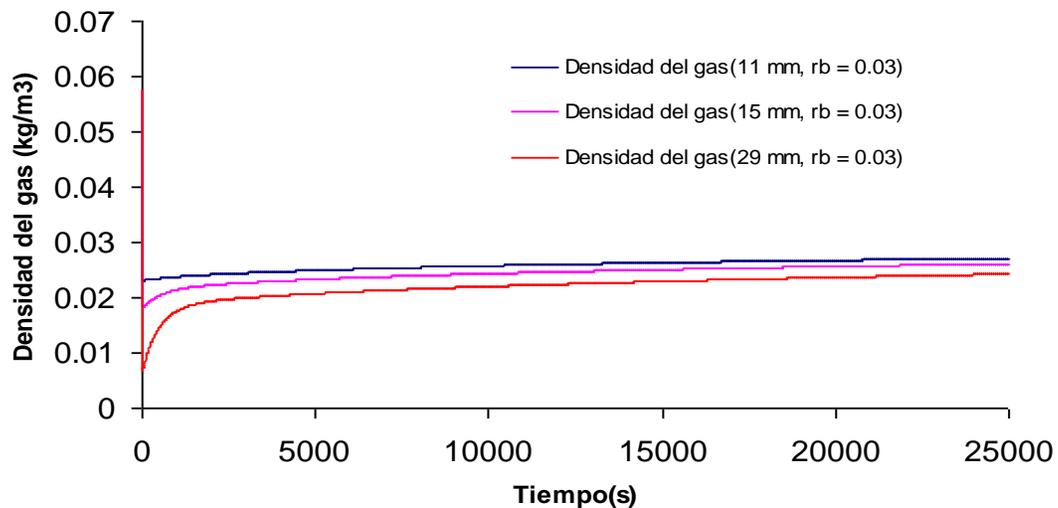


Figura 10. Detalle de la evolución de la Densidad del gas en el tiempo

La densidad del gas en el lecho disminuye rápidamente debido a que la velocidad de adsorción es mucho mayor que el flujo de metanol que entra al lecho de carbón activado precedente del evaporador (Ver Figura 10). A medida que transcurre el tiempo, el carbón va perdiendo la capacidad de adsorción, (ver Figura 11), por lo

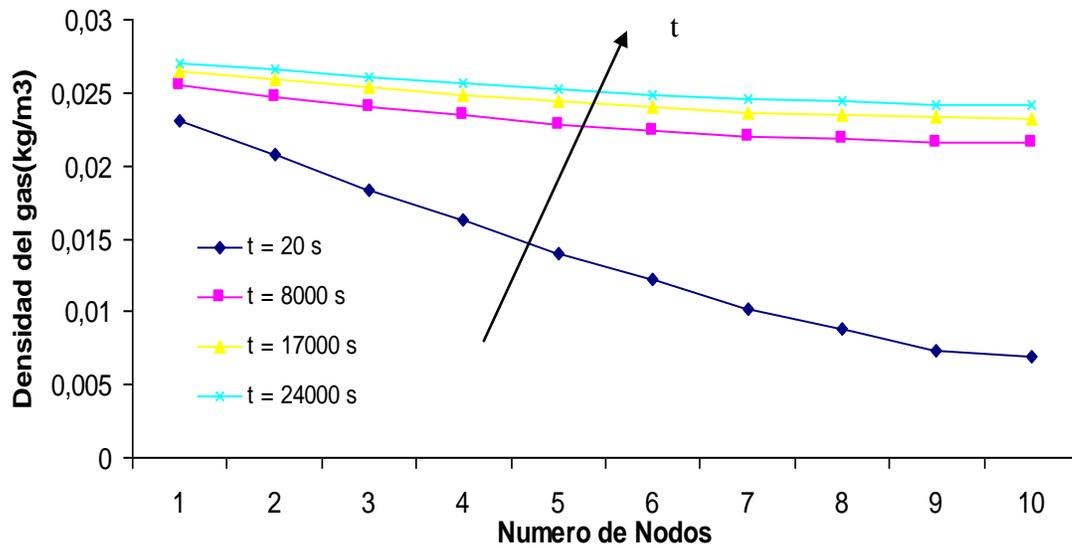
tanto la densidad del gas en el lecho va incrementando, tendiendo a la densidad del gas a las condiciones del evaporador. Este fenómeno se puede explicar puesto que la alimentación de metanol al lecho desde el evaporador es más importante que la capacidad de adsorción del carbón activado.



**Figura 11 . Evolución de la Densidad del gas en el tiempo**

Adicional a esto, se puede observar que la densidad del gas para un radio de  $r=11mm$  según la configuración del generador es siempre mayor que la densidad para el resto del lecho (ver Figura 11), puesto que este nodo se encuentra mas próximo a la alimentación de metanol procedente del evaporador.

En la Figura 12 se ilustra el perfil de la densidad del metanol dentro del generador, en el cual se observa que para tiempos relativamente cortos de iniciado el proceso de adsorción la densidad del gas para la posición radial mas se cercana al distribuidor de metanol (nodo 1) es mucho mayor que para posiciones radiales mas distantes al distribuidor, presentándose una tendencia decreciente de la densidad en función del radio, lo que quiere decir es que a medida que aumenta la posición radial dentro del lecho la densidad del metanol disminuye.



**Figura 12. Perfil de la Densidad del gas en el espacio**

Para tiempos mayores a 8000 segundos la diferencia de densidades entre el nodo 1 (radio de 11 mm) y el nodo 10 (radio de 29 mm) no es muy marcada, reduciendo la pendiente negativa que se puede observar para tiempos inferiores a este.

#### 4.1.2 Evolución de la presión del lecho en el tiempo y en el espacio

La Figura 13 y Figura 14 se observa el comportamiento de la presión dentro del lecho en el tiempo

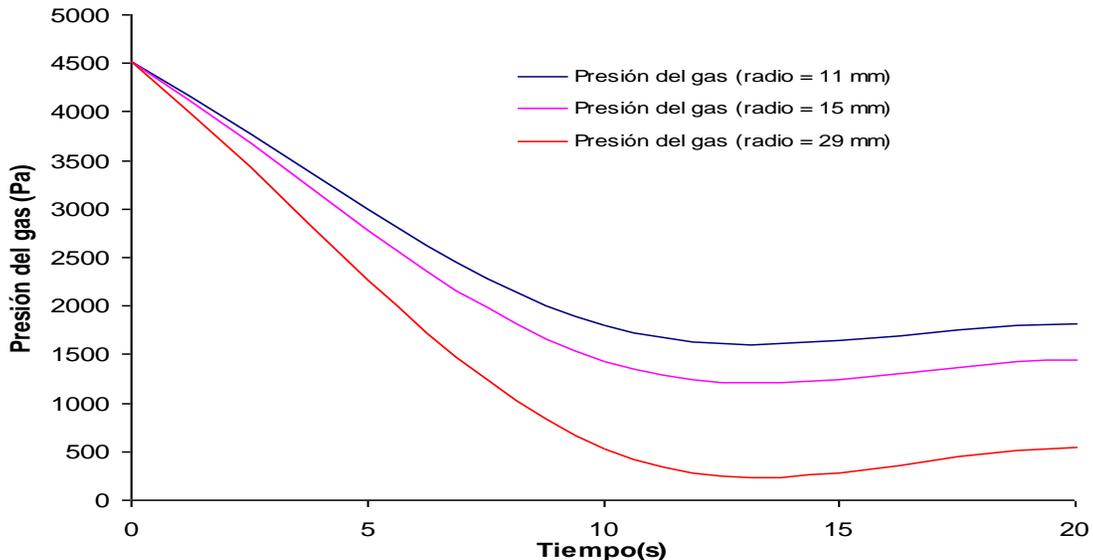


Figura 13. Detalle de la evolución de la Presión del lecho en el tiempo

En la Figura 13 se puede observar el comportamiento de la presión dentro del lecho en función del tiempo. La presión decrece súbitamente al inicio del proceso (tiempos inferiores a 15 segundos), dado a que el fenómeno de la adsorción de metanol en carbón activado que ocurre dentro del lecho es más relevante que el transporte de material a través del mismo. Superior a un tiempo de 15 segundos el transporte de metanol toma relevancia dentro del proceso, debido a que la capacidad de adsorción del adsorbente se ve cada vez mas afectada por la falta de superficie libre para la deposición de metanol, además la adsorción es un proceso exotérmico debido a la condensación capilar, aumentando progresivamente la temperatura y la presión al interior del lecho.

La Figura 13 presenta una gran similitud con el descrito en la Figura 10 donde se muestra la tendencia de la densidad del gas, debido a que la presión es una función directamente proporcional de la densidad y la temperatura del gas.

Como se indica en la Figura 14 la presión del último nodo del generador (radio de 29 mm) disminuye mucho más que los otros nodos evaluados en la simulación, puesto que esta posición radial se ve más afectada para recibir material (metanol) debido a la tortuosidad y las restricciones que presenta el material poroso para el transporte. Adicional a esto la adsorción es un proceso espontáneo e inmediato para esta pareja adsorbato-adsorbente, lo que permite que la densidad del material en este punto se disminuya drásticamente y por ende la presión.

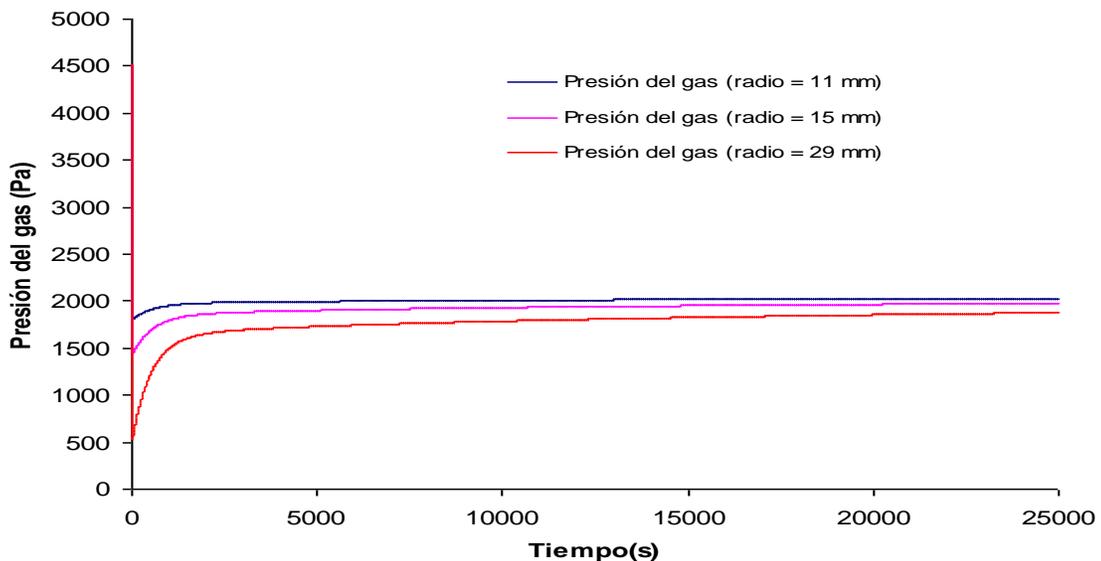


Figura 14. Evolución de la Presión del lecho en el tiempo

En la Figura 15 se ilustra el perfil de la presión en dirección radial, de la cual se puede observar una tendencia muy similar a la que presenta la densidad del gas (ver Figura 12), debido a que la presión es función de la densidad y la temperatura. Además se puede afirmar que la presión es inversamente proporcional a la distancia, es decir a medida que aumenta la distancia radial la presión disminuye. Esto se ve claramente iniciando el proceso (tiempos menores 7000 segundos), después del tiempo 8000 segundos el perfil trata de ser más homogéneo y tender a la presión del evaporador.

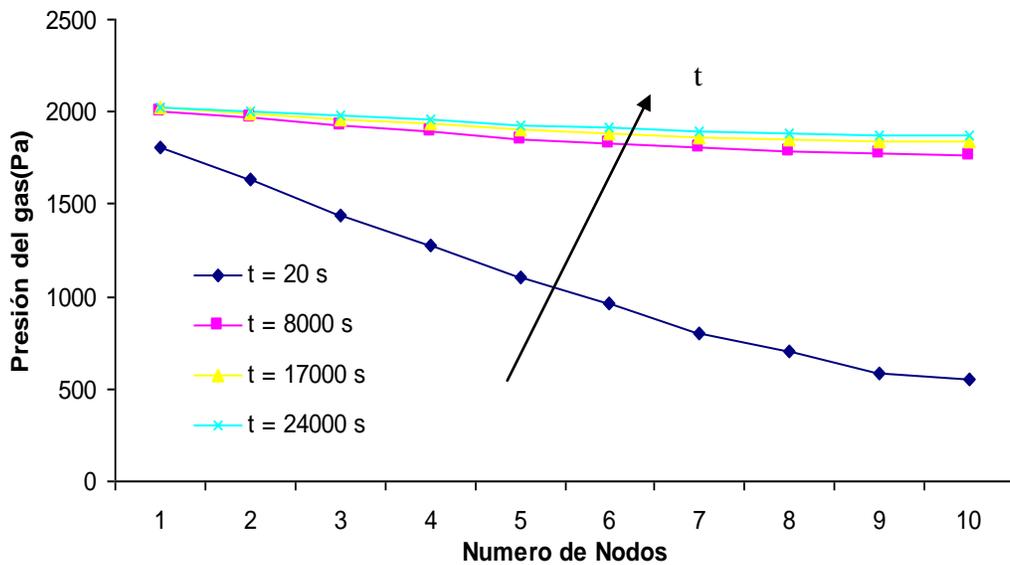


Figura 15. Perfil de la Presión del lecho en el espacio

#### 4.1.3 Evolución de la temperatura de la fase gaseosa y de la fase sólida en el tiempo y en el espacio

En la Figura 16. se comparan las temperaturas para las dos fases que coexisten dentro del lecho evaluadas a la misma posición radial. El nodo inicial (radio 11 mm) para la fase gaseosa presenta un temperatura menor, debido a que este nodo esta en contacto directo con el vapor de metanol procedente del evaporador, el cual se encuentra a una temperatura mucho menor que el ambiente (temperatura de saturación a la presión del evaporador), esto se puede extrapolar para describir el comportamiento de la fase sólida.

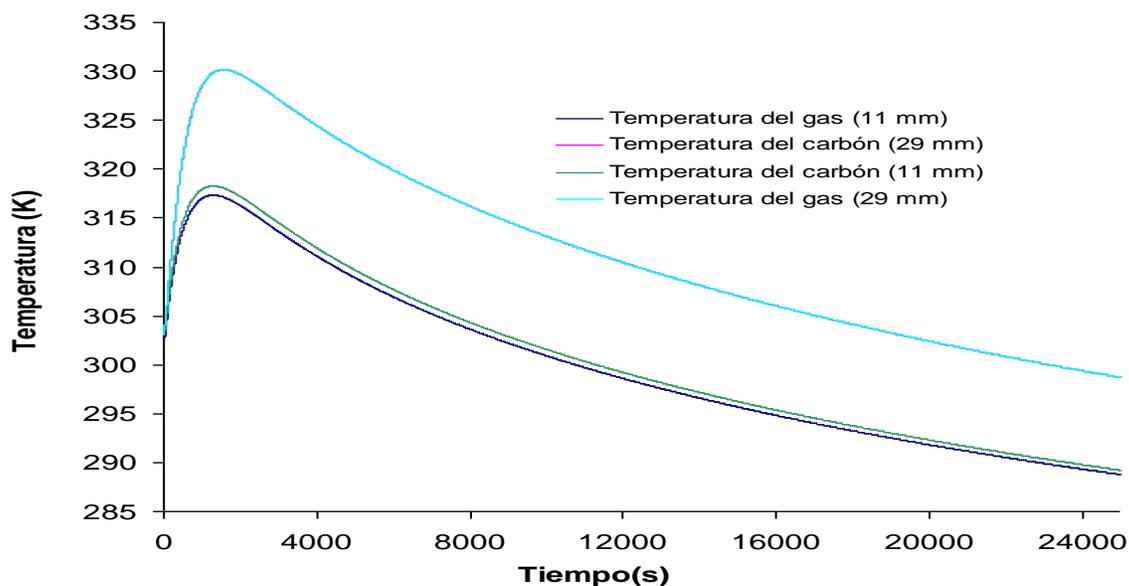


Figura 16. Evolución de la Temperatura de las dos fases en el tiempo

Además de presentarse un incremento en la temperatura inicialmente, debido a que la velocidad de adsorción es mayor que la transferencia de calor o pérdidas de energía del sistema, por lo tanto la temperatura aumenta, pero a medida que transcurre el tiempo los mecanismos involucrados en el transporte y transferencia de energía en cada una de las fases van tomando un papel importante, dejando en un segundo plano a la velocidad de adsorción, debido a que el carbón activado va perdiendo la capacidad de adsorción, por lo tanto la temperatura decrece de forma sustancial.

La temperatura de la fase sólida es siempre mayor comparada con la de la fase de vapor evaluadas para un misma posición radial dentro del lecho, esto es claro, puesto que en el carbón es donde se genera el calor de adsorción, y de allí se transfiere energía a la fase de vapor. La diferencia de temperaturas tan marcadas entre las posiciones radiales (radio = 11 mm y radio = 29 mm) se puede evidenciar debido a la baja conductividad térmica del carbón activado.

En la Figura 17 se ilustra el perfil de temperatura en función de la dirección radial. El comportamiento de la temperatura de la fase vapor en función del radio está

descrito por una parábola negativa. Este comportamiento se debe a que los nodos tanto inicial como final están expuestos a focos de baja temperatura (metanol procedente del evaporador y el ambiente, respectivamente), por lo cual siempre están mas fríos que los nodos internos. De lo que se puede concluir es que el transporte y la transferencia de energía dentro del lecho es menor que la transferencia al ambiente. Además recién iniciado el proceso de adsorción para un tiempo inferior a 60 segundos la temperatura dentro del generador es casi homogénea, no presenta la tendencia antes descrita (parábola), porque la cantidad adsorbida de metanol es relativamente despreciable.

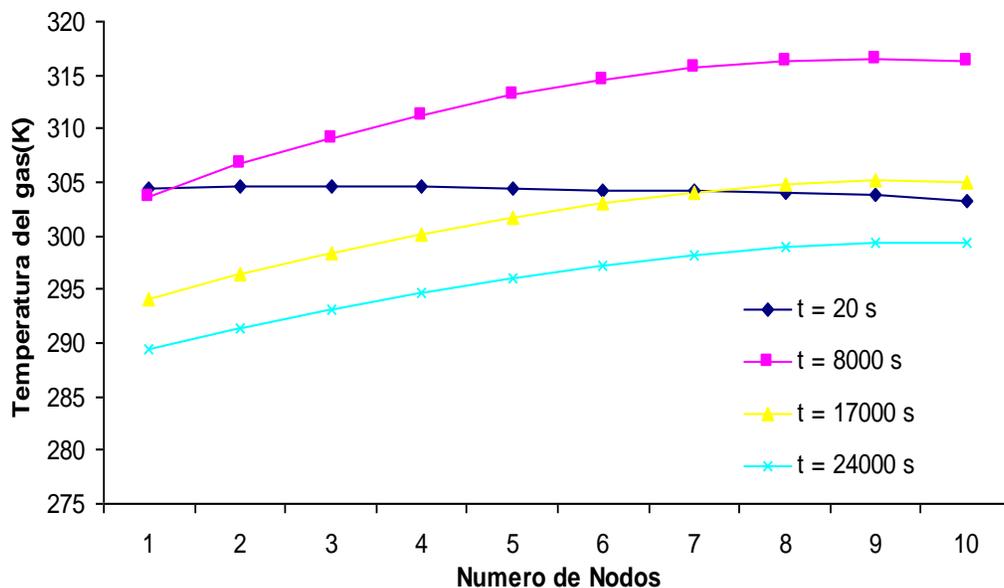


Figura 17. Perfil de la temperatura el espacio

La fase sólida describe una tendencia muy similar a la fase gaseosa para el perfil de temperatura, siendo siempre mayor la temperatura del sólido que la del metanol. Adicional a esto se ve claramente como los perfiles de temperatura en función de la posición radial se ven cada vez mas marcados, aunque la temperatura para el nodo inicial para tiempos mayores tiende a la temperatura del vapor a las condiciones del evaporador y los demás nodos siguen está tendencia, pero como el lecho presenta deficiencias para el transporte de metanol frío

(metanol de evaporador) los últimos nodos presentan una mayor temperatura que este.

#### 4.1.4 Evolución de la velocidad del gas dentro del lecho en el tiempo

En la Figura 18 se presenta la evolución de la velocidad del metanol dentro del lecho de carbón activado. Según la Figura 18 la velocidad del gas dentro del lecho disminuye conforme avanza la posición radial, dado a la dependencia del perfil de presión dentro del lecho. La velocidad inicialmente es mayor debido a que el gradiente de presión es muy elevado (fuerza impulsora para el transporte de masa), a medida que transcurre el tiempo dentro del proceso de adsorción los gradientes de presión van disminuyendo, para lo cual el transporte o la velocidad dentro del lecho se ve afectada. La velocidad se estabiliza más rápido cuanto más pequeña sea su posición radial.

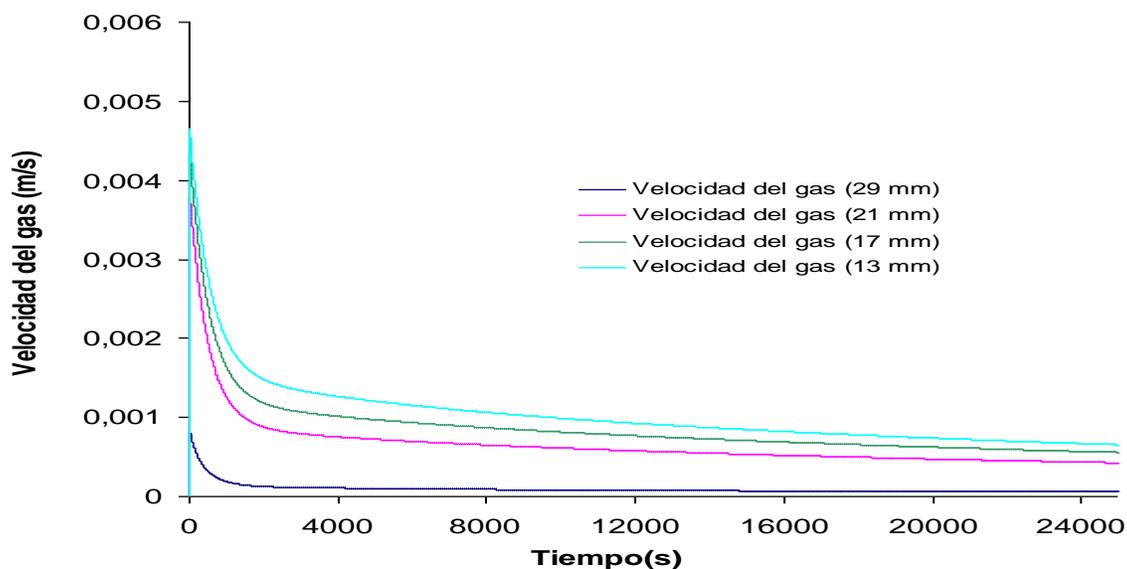


Figura 18. Evolución de la Velocidad del gas en el tiempo

#### 4.1.5 Evolución de la cantidad adsorbida en el tiempo y en el espacio

En la Figura 19 se presenta la evolución de la cantidad adsorbida de metanol en el lecho de carbón activado en el tiempo y en el espacio.

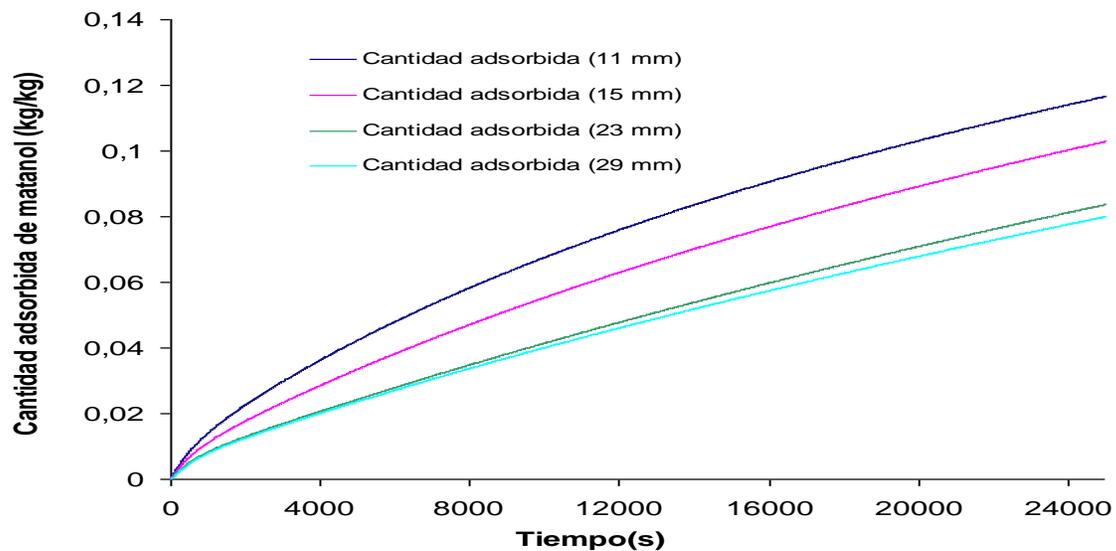


Figura 19. Evolución de la Cantidad de gas adsorbida específica en el tiempo.

En la Figura 19 se observa como varía la cantidad de metanol adsorbida específica en el carbón activado en función del tiempo. Se evidencia una mayor cantidad adsorbida específica de metanol en carbón activado a unas condiciones de temperatura y presión definidas para el nodo inicial (radio 11 mm) que para el nodo final (radio 29 mm), puesto que para la posición radial de 11 mm la temperatura es menor que el resto del generador.

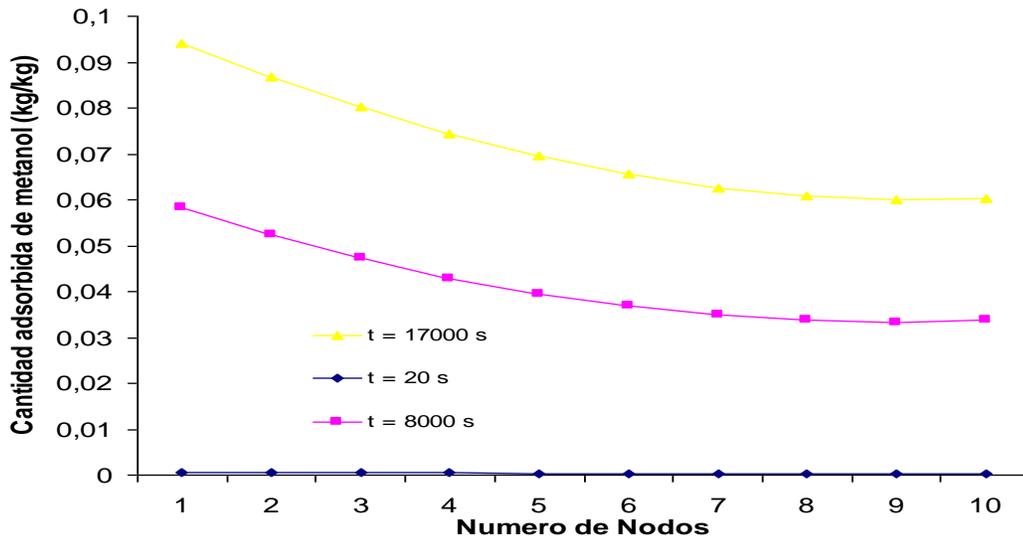


Figura 20. Perfil de la Cantidad adsorbida específica en el espacio

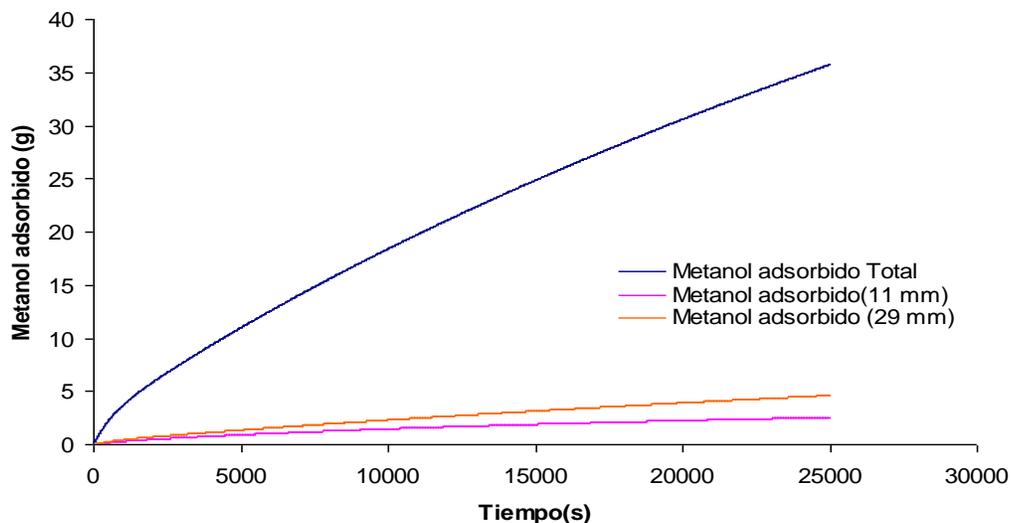
En la Figura 20 se observa como la cantidad adsorbida específica es una función decreciente con respecto a la posición radial, es decir, a medida que incrementa la posición radial la cantidad adsorbida de metanol disminuye. Además se puede pensar que a medida que el tiempo transcurre la cantidad adsorbida incrementa tratando de llegar a la cantidad adsorbida máxima dada por las propiedades físicas del carbón activado (según los parámetros obtenidos para la isoterma de D-A).

Debido a que los resultados de simulación para la cantidad adsorbida fueron por unidad de masa de adsorbente y no son muy explicativos, se propone la siguiente ecuación en forma discreta (ver ecuación 52), para obtener la cantidad adsorbida total de metanol en el lecho de carbón activado para el tiempo "t".

$$Met \text{ Kg} = \sum_{i=1}^{10} (1 - \varepsilon) \rho_s q_i A_i \Delta r_i \quad (52)$$

Donde  $q_i, A_i, \Delta r_i$  son cantidad adsorbida remanente en el carbón activado para el nodo  $i$ , área del nodo  $i$  y espesor del volumen de control para el nodo  $i$ , respectivamente.

En la Figura 21 se presenta la cantidad de metanol adsorbido en el tiempo. Se observa que la cantidad adsorbida de metanol es una función directamente proporcional al tiempo, a medida que el tiempo transcurre la cantidad de metanol adsorbido se incrementa. Además se puede observar que la cantidad de metanol adsorbido es mucho mayor (4.56 gramos) para el nodo final (29 mm) que para el nodo inicial (11 mm) que fue de 2.6 gramos, debido a que la cantidad de carbón activado presente en el volumen de control para el nodo final es mucho mayor. En el lecho de carbón activado al final de la etapa de adsorción se logró adsorber aproximadamente 35.7 gramos de metanol en total.



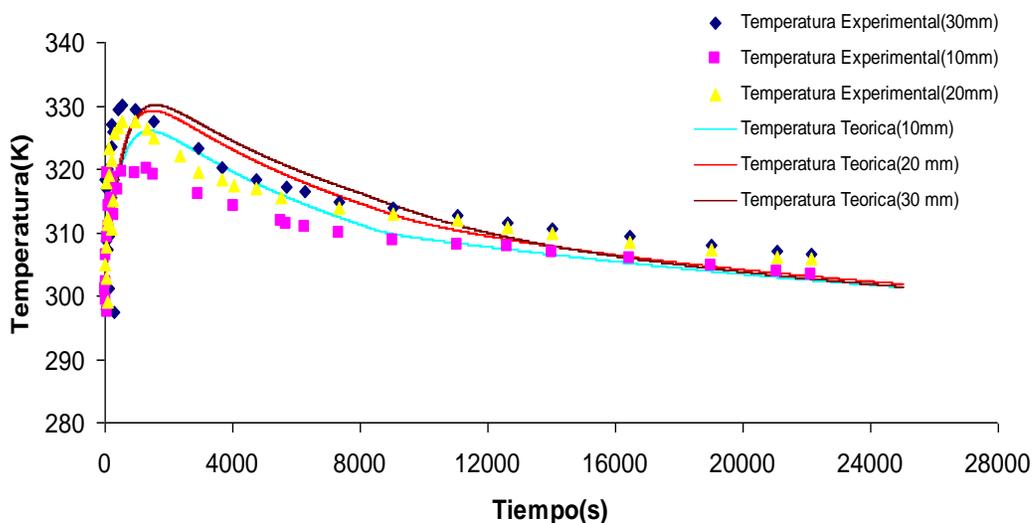
**Figura 21. Evolución de la Cantidad de gas adsorbido en el tiempo**

Algo interesante que resaltar es la importancia de poder predecir la cantidad de metanol evaporado y adsorbido en la etapa de adsorción-evaporación.

## **4.2 VALIDACIÓN PARA LA ADSORCIÓN**

En la Figura 22 se ilustra una comparación entre los datos de temperatura obtenida teóricamente por medio del modelo matemático desarrollado para el proceso de adsorción y los datos experimentales reportados por Luo [3].

Los datos de entrada que requiere el simulador parten explícitamente de los reportados por los autores [3], aunque la información es muy restringida. Para ser efectiva la simulación se utilizó propiedades físicas del carbón activado y metanol puro, además de información obtenida acerca de los parámetros de la isoterma Dubinnin-Ashtakov por Ceballos [28].



**Figura 22. Validación del modelo teórico con resultados experimentales**

En la Figura 22 se observa como la temperatura teórica promedio obtenida mediante el modelo matemático se ajusta bastante bien a los datos experimentales, presentando errores menores al 1.5%. La temperatura teórica y experimental del sistema presenta un comportamiento muy similar al reportado en la Figura 16.

### 4.3 INFLUENCIA DEL ESPESOR DEL LECHO

#### 4.3.1 Influencia del espesor del lecho en la densidad del gas

Se realizaron una serie de simulaciones en el programa para varios espesores del lecho de carbón activado y de está forma observar la influencia de está variable en el comportamiento del generador.

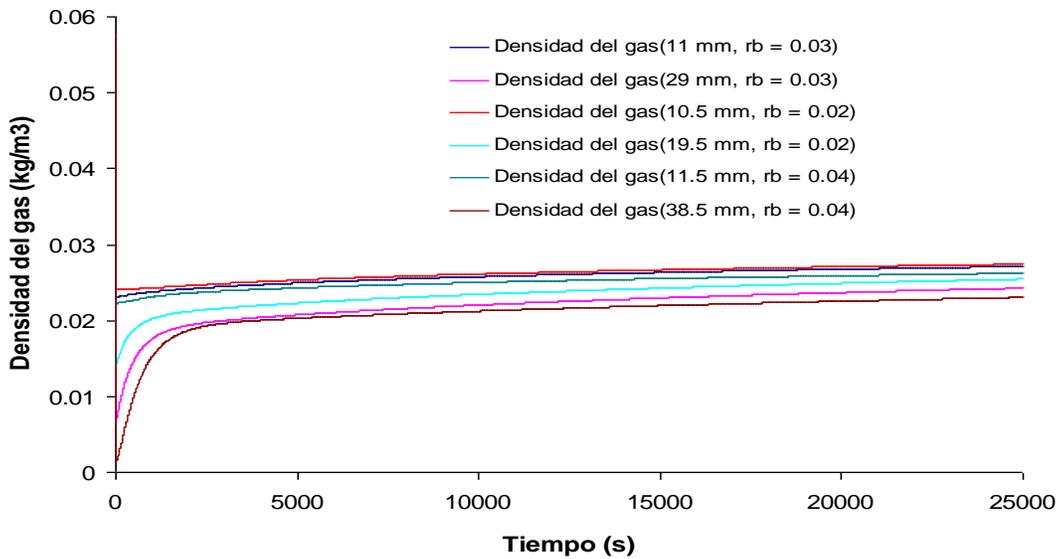


Figura 23. Evolución de la densidad del gas en el tiempo parametrizado por el espesor del lecho

El comportamiento de la densidad en el tiempo es explicado tal cual como se realizó para la Figura 10 La densidad del gas para cualquier tiempo evaluada para una misma posición radial es mayor para un espesor menor del lecho ( $rb=0.02$  m) que para lechos de espesores mayores evaluados ( $rb=0.03$ m y  $rb=0.04$ m).

### 4.3.2 Influencia del espesor del lecho en la cantidad adsorbida del gas

En la Figura 24 se observa el comportamiento de la cantidad adsorbida en función del tiempo, parametrizado por el espesor del lecho.

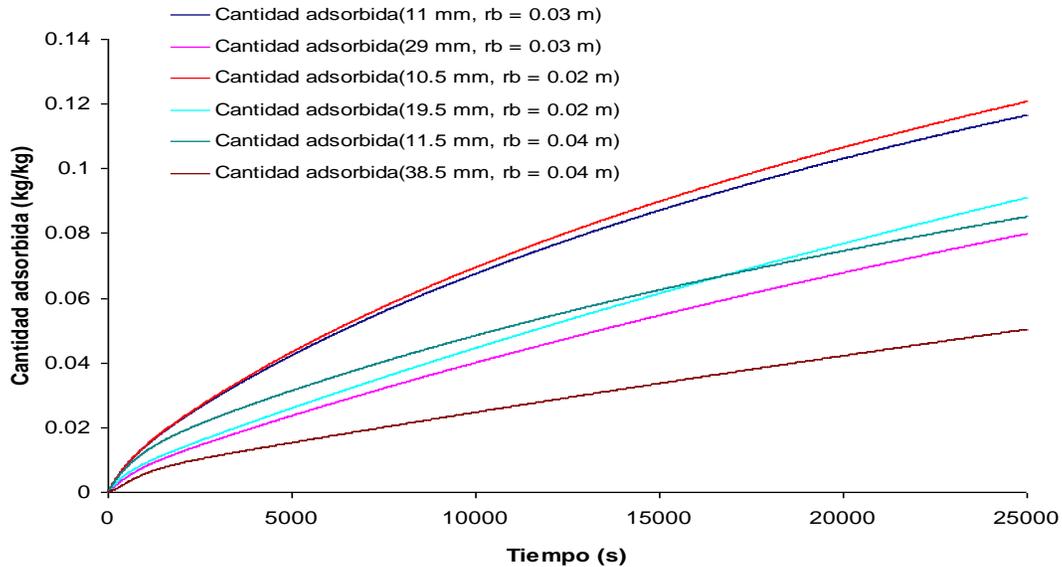


Figura 24. Evolución de la cantidad adsorbida del gas en el tiempo parametrizado por el espesor del lecho

En la Figura 24 se evidencia que la cantidad específica adsorbida se ve favorecida cuando el espesor de lecho se disminuye, ya que las variables mencionadas son de un carácter inversamente proporcional, de otra forma, la cantidad adsorbida aumenta cuando el espesor del lecho disminuye. El comportamiento de la cantidad adsorbida en el tiempo es explicado como se realizó en la Figura 19.

### 4.3.3 Influencia del espesor del lecho en la temperatura del carbón

La Figura 25. se ilustra el comportamiento de la temperatura del carbón en función del tiempo, parametrizado por el espesor del lecho.

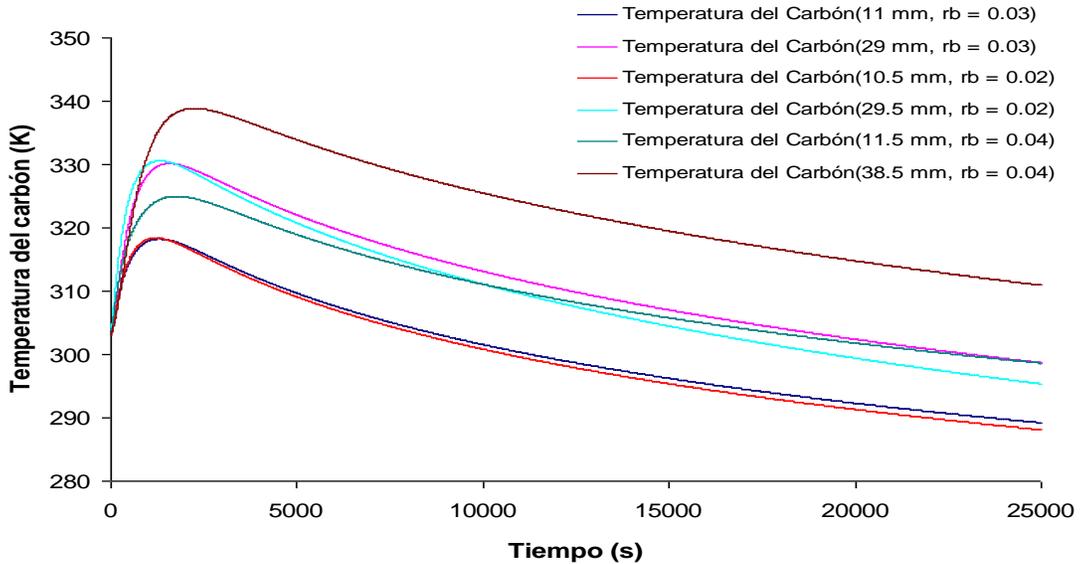


Figura 25. Evolución de la Temperatura del carbón en el tiempo

La temperatura del carbón se incrementa a medida que el espesor de lecho aumenta. Esto se muestra claramente mediante una dependencia inversamente proporcional entre las dos variables temperatura y espesor del lecho. El comportamiento de esta figura en función del tiempo se puede explicar con base en el análisis que se realizó en la Figura 16. dado a su gran similitud.

#### 4.4 DESORCIÓN

A continuación se presentan los resultados de simulación obtenidos por el programa para el fenómeno de desorción. En la Tabla 3. se presentan los parámetros con los cuales se simuló el fenómeno de desorción para el equipo presentado en la Figura 7.

Tabla 3. Parámetros para la simulación de la desorción

PARAMETRO	VALOR	PARAMETRO	VALOR
$r_a$ (m)	0.003175	$r_b$ (m)	0.0115
$\mu$ (Kg/m*s)	1,0E-4	Tcon(K)	295
Lv(J/kg)	1135937	Cpgas (kJ/kgK)	1430
qmax	0.238	Cpliq(kJ/kgK)	2632
ha(W/m3K)	20000	M(g/mol)	32
b1(k-2)	13.289	K1(W/mK)	0.0164
$a$	1.33	Tamb(K)	300
$\varepsilon$	0,4	R(J/molK)	8314
hr(W/m2K)	0.5	Ta(K)	343

El modelo matemático se formuló con la geometría planteada por Ceballos [27] en su Trabajo dirigido de grado. El cual consta de tres cilindros concéntricos, los cuales están organizados de la siguiente forma:

Tubo interno de radio  $r = r_a$ , por donde se va a circular el metanol para distribuirlo al lecho de carbón activado.

Tubo intermedio: donde se encuentra confinado el carbón activado, el cual es objeto de interés en este estudio.  $r_b < r < r_a$ .

Tubo externo: En el anulo formado entre el tubo intermedio y el tubo externo fluye el aceite térmico con una temperatura “ $T_a$ ”, el cual proporciona la energía necesaria para la desorción.

#### 4.4.1 Evolución de la densidad del gas en el tiempo

En la Figura 26 y Figura 27 se observa la evolución de la densidad del gas en el tiempo.

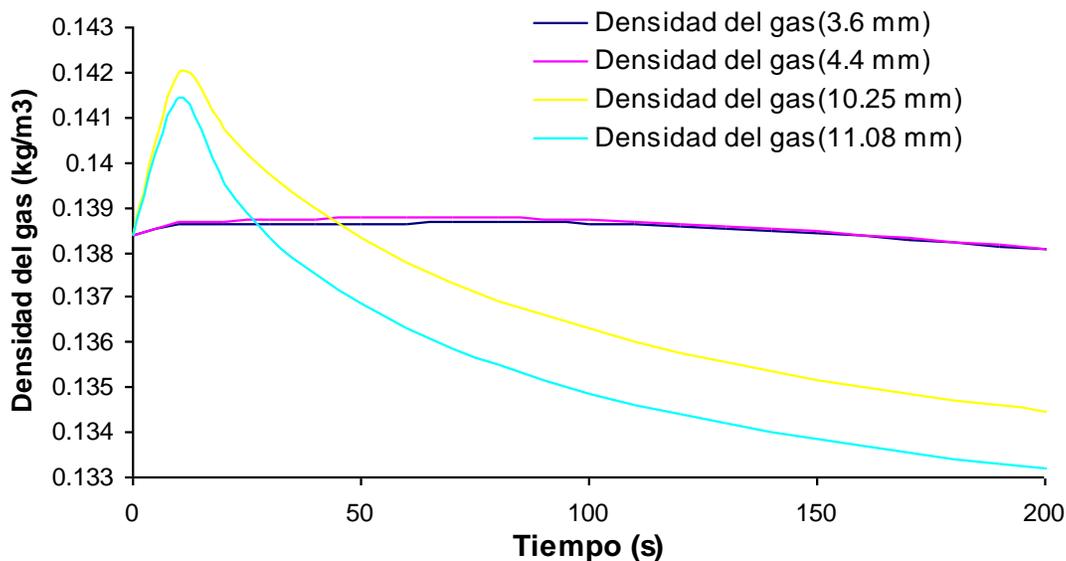


Figura 26. Detalle de la evolución de la Densidad del gas en el tiempo

Como se observa en la Figura 26 la densidad del gas para los nodos que se encuentran más próximos a la fuente de energía (aceite térmico) al iniciar el proceso de desorción (tiempos inferiores a 50 segundos) presentan una densidad mayor que el resto de lecho de carbón activado, ya que estos puntos se encuentran a una temperatura mayor y por ende la velocidad de desorción de metanol se ve favorecida, incrementando de esta forma la densidad del gas para dicho punto.

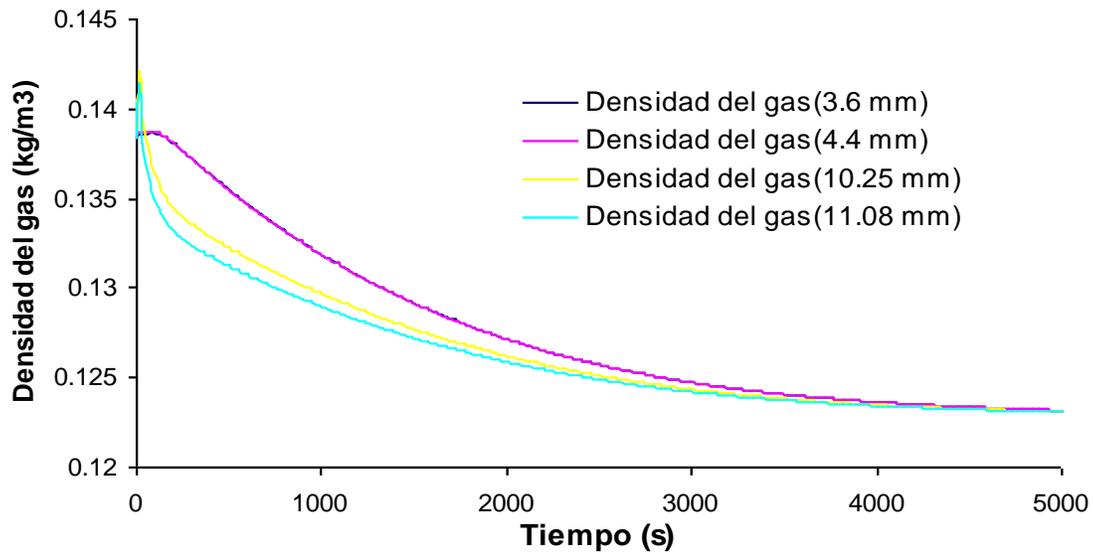


Figura 27. Evolución de la Densidad del gas en el tiempo

A medida que transcurre el tiempo la densidad del gas es menor en estos puntos (ver Figura 27), dado a que los carbones activados ubicados allí han desorbido gran cantidad del material que tenían adsorbido y esta masa desorbida empieza a transportarse hacia el condensador. La densidad del gas llega a un estado cuasi estacionario aproximadamente en los 3500 segundos tratando de alcanzar la densidad del gas a las condiciones del condensador.

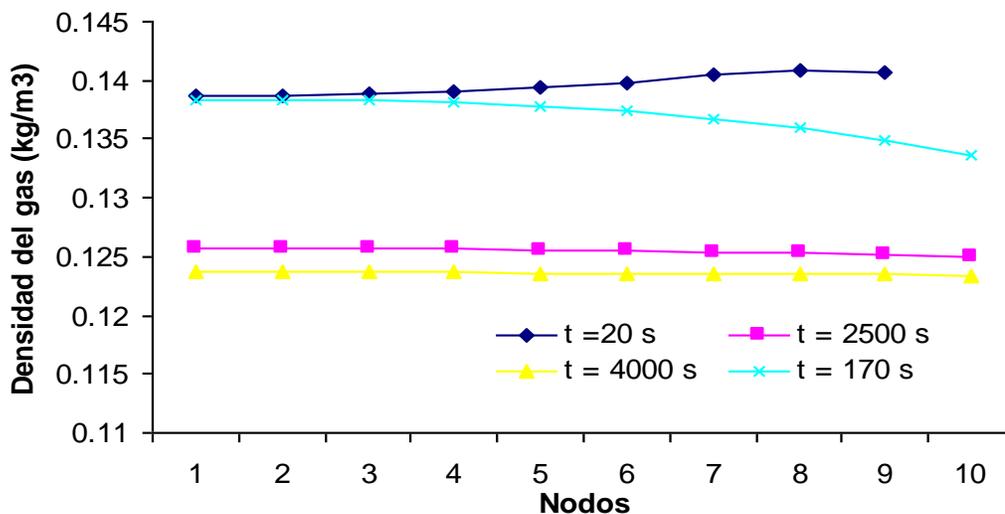


Figura 28. Perfil de la Densidad del gas en el espacio

En la Figura 28 se reporta el comportamiento de la densidad del gas en el espacio parametrizado en el tiempo. Al iniciar el proceso de desorción la densidad en el espacio obedece a una función monótonamente creciente en función del espesor del lecho, al cabo de un tiempo (tiempo inferiores 170 s) el comportamiento de la densidad del gas es inversamente proporcional al radio, debido a que la capacidad de desorción de metanol de los carbones ubicados en los últimos nodos (los que están en contacto directo con la fuente de calor) se reduce y el transporte de material toma un papel importante dentro del proceso.

#### 4.4.2 Evolución de la presión del lecho en el tiempo y en el espacio

En la Figura 29 y Figura 30 se ilustra el comportamiento de la presión dentro del lecho de carbón activado para la desorción.

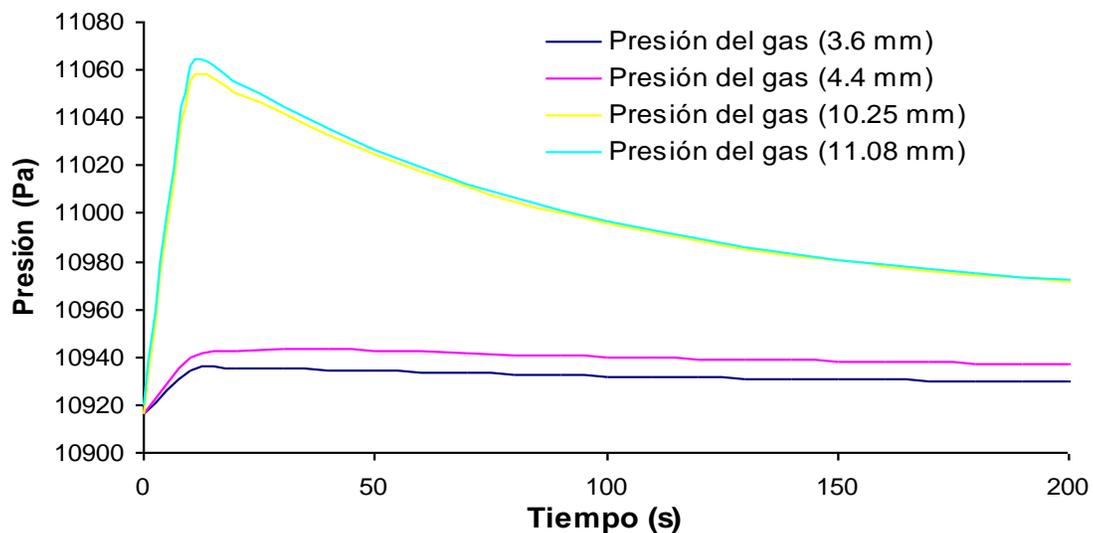


Figura 29. Detalle de la evolución de la Presión del lecho en el tiempo

La presión dentro del lecho para los últimos nodos se incrementa notoriamente dado a que el material adsorbido se desorbe por las altas temperaturas presentes en el sistema, aumentando la densidad del gas y por ende la presión. Para los nodos iniciales los cuales se encuentran más cercanos al distribuidor de metanol,

la presión presenta un leve incremento por el aumento de temperatura, pero al paso del tiempo, la presión empieza a disminuir tendiendo a la presión del condensador, debido a que el término de transporte toma importancia comparado con la cantidad de metanol desorbida.

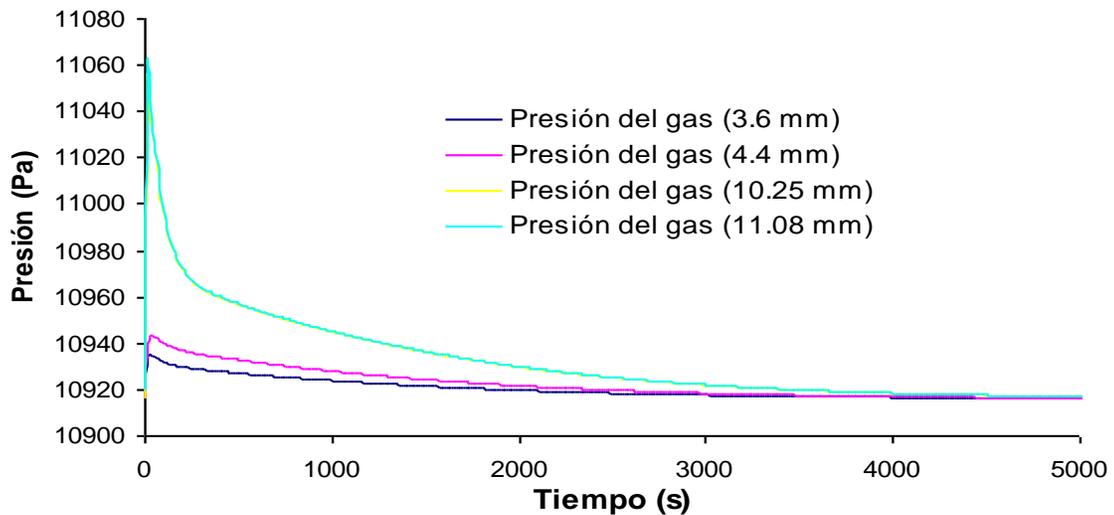


Figura 30. Evolución de la Presión del lecho en el tiempo

La presión dentro del lecho en el proceso de desorción no varía sustancialmente como en el proceso de adsorción, prácticamente se puede tomar una presión constante dentro del lecho.

En la Figura 31 se evidencia una función monótonamente creciente de la presión en función del espesor del lecho, aunque es mucho más marcado para tiempos relativamente cortos de iniciado el proceso de desorción (tiempos menores 50 segundos). Para tiempos sustancialmente mayores a los 170 segundos la pendiente de la presión en dirección radial disminuye para todos los tiempos dado a que el transporte de material es más importante que la velocidad de desorción.

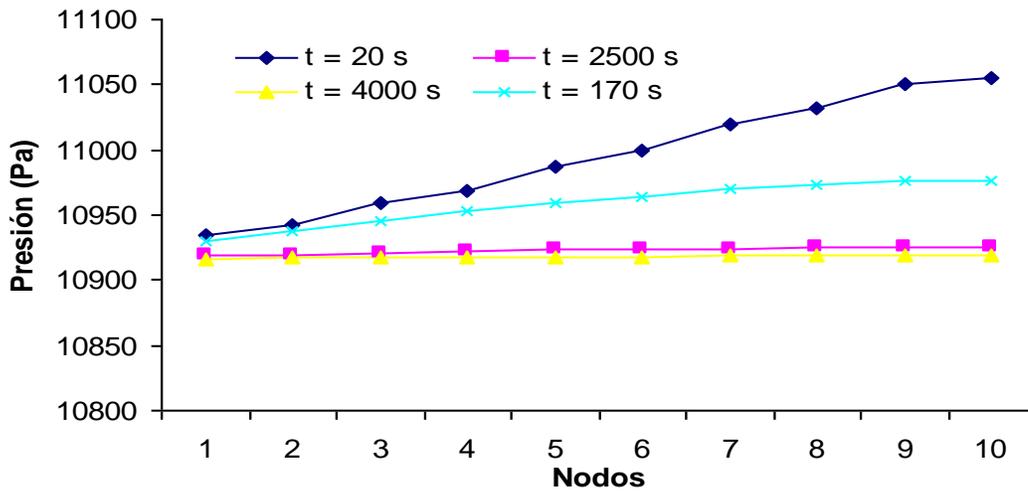


Figura 31. Perfil de la Densidad del gas en el espacio

Para tiempos superiores a los 7000 segundos se observa que la presión alcanza un estado cuasi estacionario, tendiendo a una presión regida con las condiciones del condensador.

#### 4.4.3 Evolución de la temperatura de la fase gaseosa y de la fase sólida en el tiempo y en el espacio

En la Figura 32 se ilustra el comportamiento de la temperatura de las fases sólida y gaseosa en el tiempo.

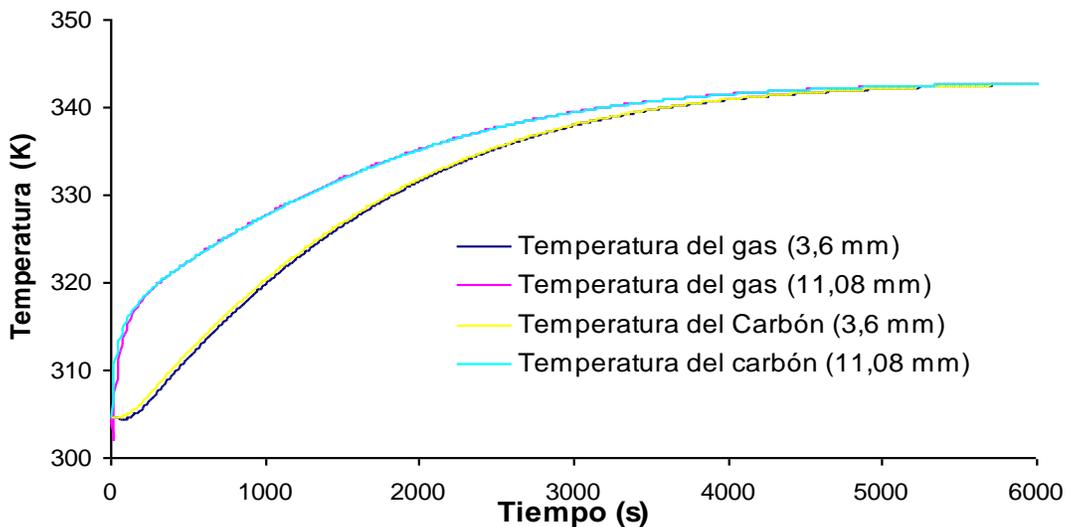


Figura 32. Evolución de la Temperatura de las dos fases en el tiempo

En la Figura 32 se evidencia el comportamiento de la temperatura para la fase sólida y la fase gaseosa evaluada en el tiempo. Al comparar los perfiles de temperatura en tiempo para las dos fases coexistentes dentro del lecho, se muestra claramente una tendencia similar en las curvas. Aunque cabe aclarar que la temperatura de la fase sólida es ligeramente superior dentro de todo el intervalo de simulación que la temperatura de la fase gaseosa. Este hecho muestra que la resistencia a la transferencia de calor entre la fase sólida y la fase gas es despreciable, por lo tanto es posible desarrollar un modelo fenomenológico planteando tan solo un balance de energía sin separación entre las fases.

La diferencia de temperaturas tan marcadas entre las posiciones radiales (radio = 11 mm y radio = 3.6 mm) se puede evidenciar debido a la baja conductividad térmica del carbón activado.

La pendiente para los nodos mas calientes es mucho mayor al inicio de la desorción (tiempo inferior a 500 segundos), después del tiempo 2000 segundos, estos presentan un decaimiento en la rapidez de calentamiento, dado a que la cantidad de energía suministrada a estos nodos es utilizada prácticamente para un calentamiento de las fases gaseosa y sólida.

Al cabo de los 3500 segundos se puede decir que el sistema alcanza un estado cuasi estacionario, la temperatura de todos los nodos en los cuales se realizó la partición del volumen de control tienden a la temperatura del aceite térmico.

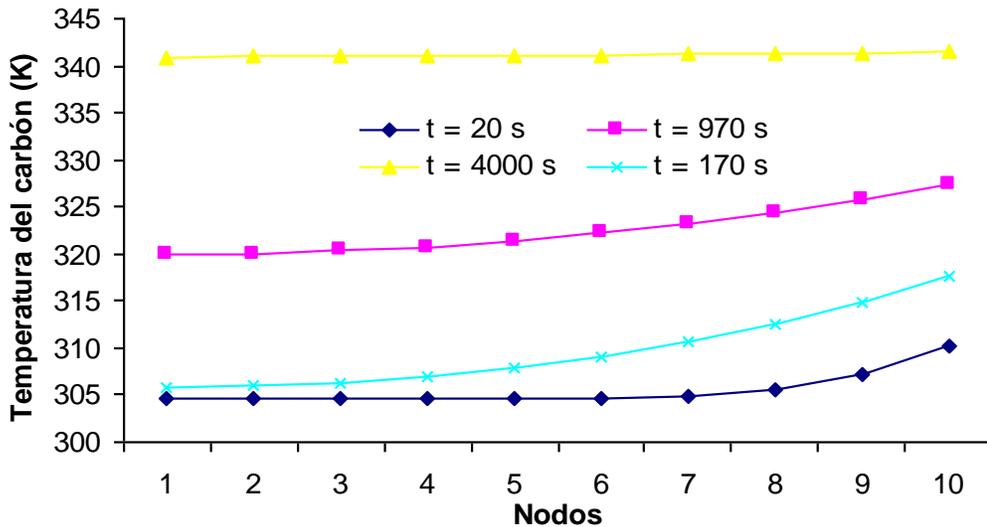


Figura 33. Perfil de la temperatura el espacio

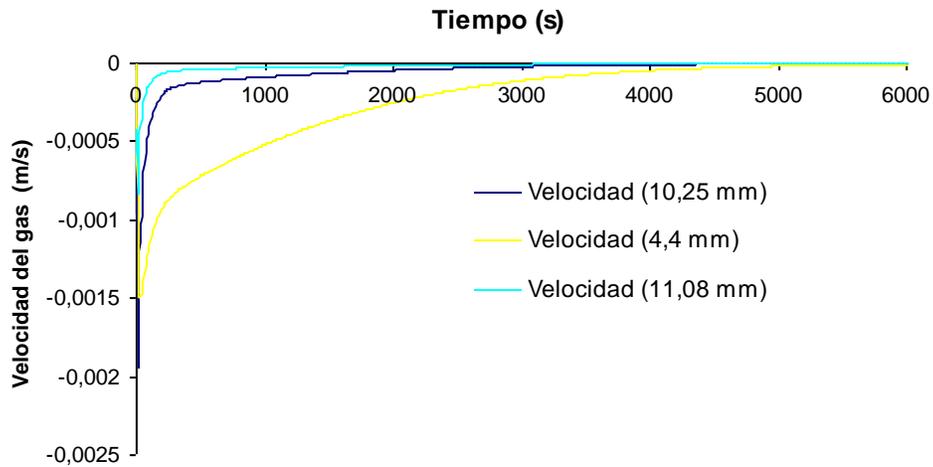
En la Figura 33 se observan los perfiles de temperatura del carbón activado para diferentes tiempos. Como se esperaba, la temperatura del carbón crece con el aumento de la distancia radial, además, para tiempos grandes (tiempos 1000 segundos) la temperatura en el lecho tiende a la temperatura de la fuente de calor (aceite térmico). Para una misma posición radial (nodo), la temperatura aumenta con el aumento del tiempo.

Para tiempos inferiores 200 segundos se observa un marcado gradiente de temperaturas en dirección radial, que con el transcurso del tiempo se ve disminuido (tiempo 3500). También se observa que iniciado el proceso de desorción los gradientes de temperatura en los nodos alejados de la fuente da calor es nula debido a la alta resistividad térmica del carbón.

#### 4.4.4 Evolución de la velocidad del gas dentro del lecho en el tiempo

Según la Figura 34 la velocidad del gas dentro del lecho disminuye conforme avanza la posición radial, dado a la dependencia del perfil de presión dentro del lecho. La velocidad inicialmente se incrementa debido a que el gradiente de presión es muy elevado (fuerza impulsora para el transporte de material), a medida que transcurre el tiempo dentro del proceso de adsorción los gradientes de

presión entre nodos van disminuyendo, para lo cual el transporte o la velocidad dentro del lecho se afecta.

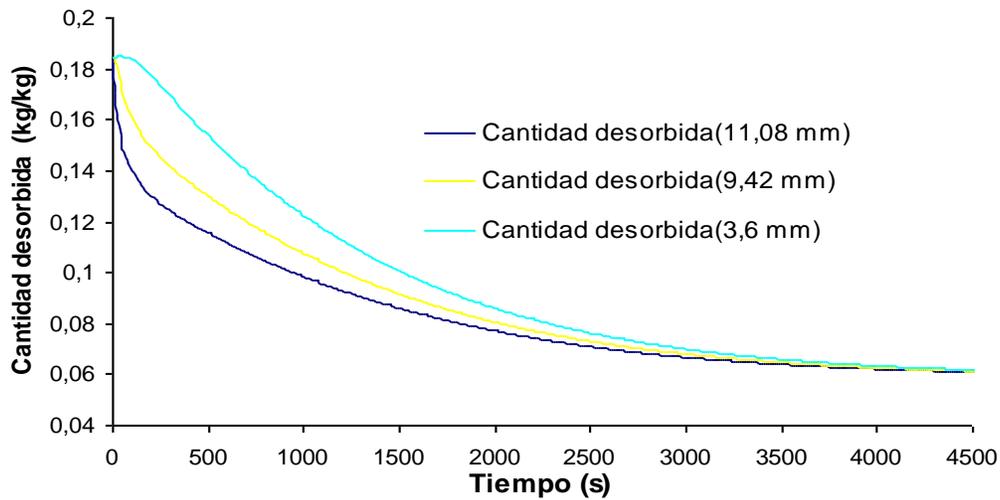


**Figura 34. Evolución de la Velocidad del gas en el tiempo**

Los valores negativos de velocidad son representativos para este proceso de desorción puesto que en este el metanol desorbido dentro del lecho de carbón activado se lleva al condensador, por ende es una salida del volumen de control analizado y según la convención de signos para la ley de conservación los términos de salidas deben ser negativos.

#### **4.4.5 Evolución de la cantidad adsorbida en el tiempo y en el espacio**

En la Figura 35 se describe como varía la cantidad de metanol adsorbida específica disminuye en el carbón activado en función del tiempo. Se evidencia una mayor cantidad adsorbida de metanol en para el nodo inicial (radio 3.6 mm) que para el nodo final (radio 11.08 mm), puesto que para la posición radial de 11,08 mm la temperatura es mayor (mas próximo a la fuente de calor) que el resto del generador.

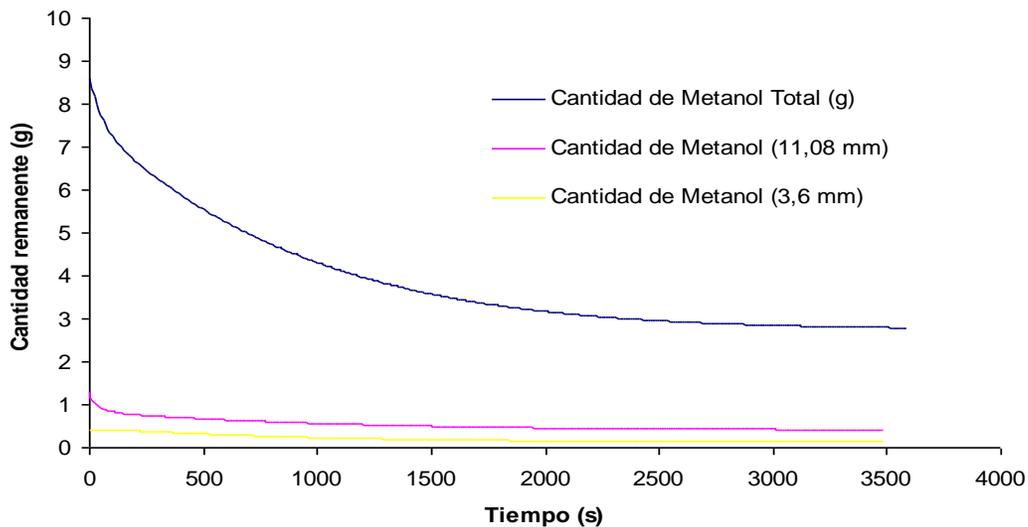


**Figura 35. Evolución de la cantidad adsorbida específica en el tiempo**

La cantidad adsorbida remanente en el carbón tiende a llegar a un estado cuasi estacionario alrededor de los 3500 segundos y tiende a una cantidad definida por las condiciones de presión del condensador y temperatura del aceite térmico.

De igual forma a lo realizado para la adsorción (ver ecuación 52), se construye una figura donde se reporte la cantidad de metanol remanente no específica en el carbón activado para cada tiempo "t" para el fenómeno de desorción.

La Figura 36 describe el comportamiento de la cantidad de metanol remanente en el lecho en función del tiempo. Se evidencia una mayor desorción de metanol de 0.88 gramos para el nodo final (11.08 mm) el cual se encuentra más cerca de la fuente de energía (aceite térmico) que para el resto de los nodos en los cuales fue dividido el volumen de control. Para el lecho de carbón activado se desorbió una cantidad de 5.8 gramos de metanol bajo las condiciones de operación.

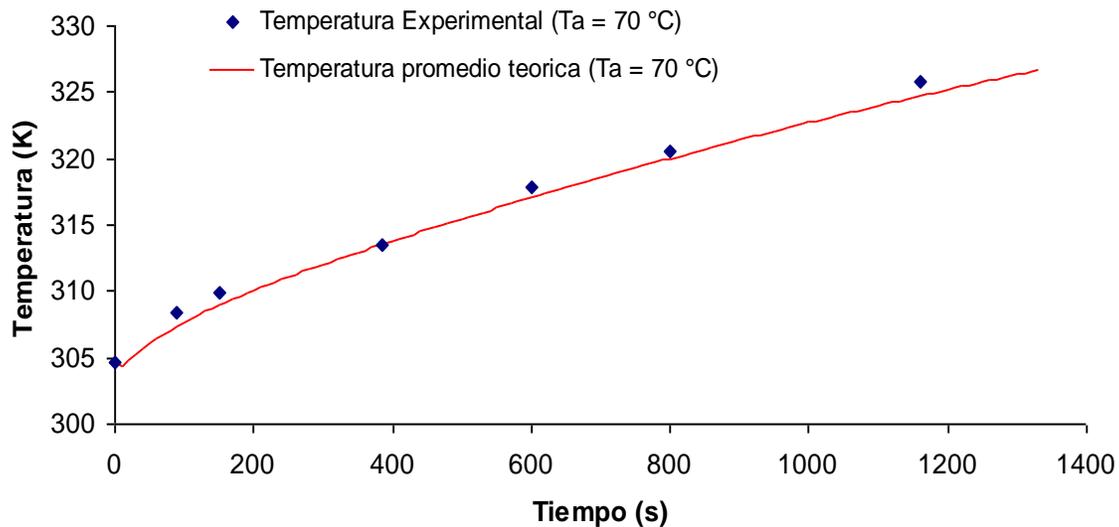


**Figura 36. Evolución de la cantidad de metanol remanente en el tiempo**

Realmente es interesante presentar resultados de cantidad de metanol desorbida obtenidos mediante la simulación numérica, puesto que son una base para saber cuales deben ser las condiciones de operación adecuadas a la hora de diseñar los equipos de refrigeración por adsorción.

#### **4.5 VALIDACIÓN**

En la Figura 37 se ilustra el comportamiento de la temperatura promedio teórica y de la temperatura promedio experimental obtenida mediante el trabajo dirigido de grado realizado por Ochoa para el proceso de desorción de metanol en carbón activado, en el equipo de medición de curvas de adsorción del laboratorio de operaciones unitarias de la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín [29].



**Figura 37. Validación del modelo teórico con resultados experimentales**

Claramente se observa una tendencia muy similar entre el comportamiento descrito por los datos experimentales y por los resultados arrojados por el modelo matemático para la desorción de metanol en un lecho de carbón activado, presentando errores menores al 0.5%. Aunque el tiempo de experimentación utilizado para la validación es un poco corto, se sabe que el proceso de desorción llega a un estado cuasi estacionario en un tiempo relativamente corto (3500 segundos).

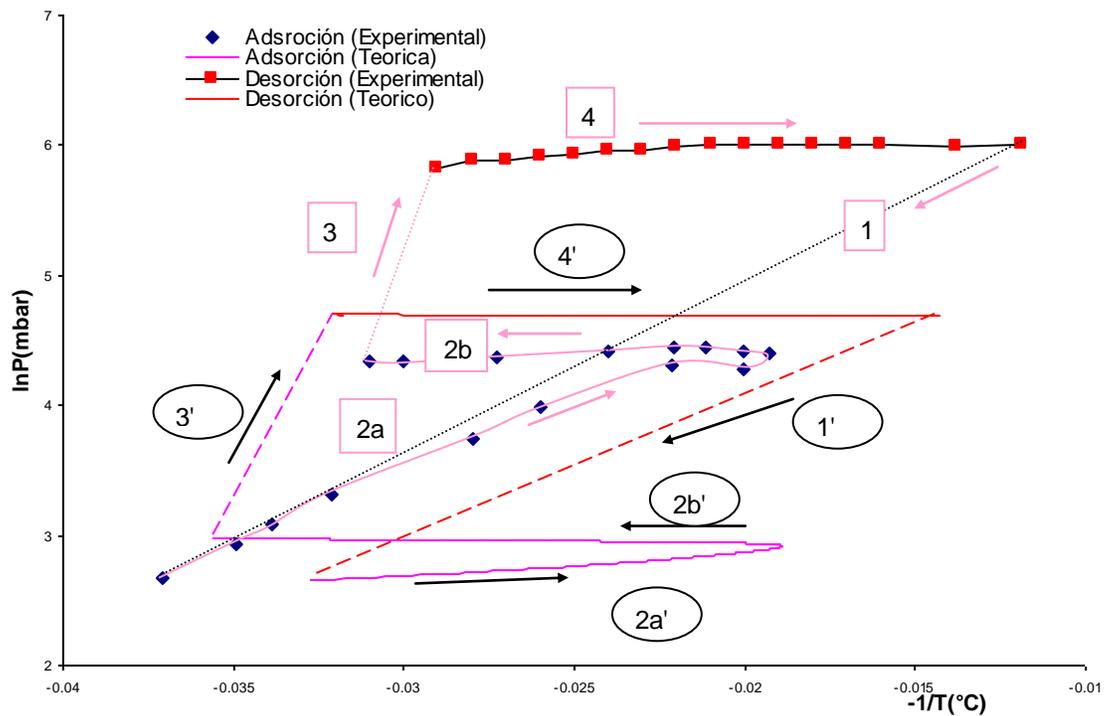
## **5. RESULTADOS GENERALES DE CICLO**

### **5.1 DIAGRAMA CLAPEYRON**

En la literatura han presentado el comportamiento de los sistemas de refrigeración por adsorción mediante el diagrama ideal de Clapeyron, el cual está conformado por cuatro etapas: una de evaporación-adsorción, dos etapas isostéricas (cantidad adsorbida constante) y una de desorción condensación (ver Figura 5 ). En este trabajo se presentará el primer diagrama Clapeyron real construido mediante datos obtenidos por el modelo matemático,

En la Figura 38 se representa cuantitativamente las etapas de adsorción – desorción (noche-día respectivamente) para un refrigerador por adsorción de metanol en un lecho de carbón activado mediante el diagrama Clapeyron real para datos experimentales [3] y datos teóricos obtenidos mediante el simulador. Como se ilustra en la Figura 38 los datos experimentales para las etapas de adsorción y desorción respectivamente difieren cuantitativamente de los datos teóricos, debido a que dentro de las pruebas de campo realizadas, el generador está conectado con el evaporador y el condensador para las etapas evaporación-adsorción y desorción–condensación, respectivamente. De esta forma el comportamiento del generador se ve influenciado por la presencia de estos dos equipos que modifican la presión dentro del sistema “generador”. Al contrario de las condiciones con las cuales fue elaborado el modelo matemático para el fenómeno de sorción, en él se supone una presión constante para la operación del evaporador y el condensador (se toman como sumideros). De esta forma la presión dentro del generador cambia por los fenómenos de transporte que suceden dentro del volumen de control, no por efectos externos ocasionados por la conexión con otros equipos.

Algo importante por destacar en este trabajo es que dentro de literatura especializada en este campo no se hacen reportes acerca de diagramas Clapeyron con datos obtenidos por medio de la simulación numérica, solo han sido contruidos mediante datos experimentales.



**Figura 38. Diagrama Clapeyron para el ciclo de refrigeración por adsorción**

Al realizar una confrontación de los datos experimentales y teóricos para las etapas de adsorción y desorción, se puede observar en la Figura 38 un comportamiento cualitativamente muy similar descrito por ellas.

Además, cabe resaltar que en el modelo matemático construido para el fenómeno de sorción en el presente trabajo es pionero e innovador, puesto que la presión

dentro del lecho y en el tiempo varía para las etapas evaporación-adsorción y desorción–condensación, al contrario de los modelos matemáticos que se reportan en la literatura especializada. Por tal motivo fue posible construir el diagrama Clapeyron real.

En la Figura 38 se presenta cuatro etapas, las cuales se describen a continuación para los datos experimentales y teóricos con los cuales fue construida.

Las etapas 1, 1', 3, 3' no son datos colectados, solo son una representación gráfica para completar el ciclo (imaginaria). Las etapas restantes son datos tanto teóricos como experimentales par representar los fenómenos de adsorción y desorción presentes en el generador.

Las etapas 1 y 1' representadas por líneas punteadas dan cuenta acerca de la disipación de energía del generador a cantidad adsorbida constante para los datos experimentales y teóricos respectivamente, variando de está forma la presión y la temperatura del sistema. Está fase es la inicial de la etapa adsorción-evaporación la cual ocurre en la noche.

La etapa 2a y 2a' representan el comportamiento de la de adsorción, en su fase inicial. Al iniciar el proceso de adsorción, el carbón tiene un capacidad de adsorción mayor, de está forma incrementa la temperatura con un leve cambio en la presión, a medida que transcurre el tiempo el carbón pierde la capacidad de adsorción y la energía generada durante el proceso de adsorción se disipa al ambiente a presión constante, de está forma se observa una disminución en la temperatura (línea 2b y 2b').

Las etapas 3 y 3' representadas por líneas punteadas dan cuenta acerca del aumento de temperatura del generador a cantidad adsorbida constante para los datos experimentales y teóricos, respectivamente. Está fase hace parte de la etapa desorción – condensación la cual ocurre en el día.

Las etapas 4 y 4' representan el comportamiento de la desorción de metanol en carbón activado para datos experimentales y teóricos, respectivamente. Aunque numéricamente no son muy similares presentan una tendencia similar. La presión permanece cuasi-constante dentro del proceso, tal cual se había mencionado en los resultados obtenidos por la simulación (ver Figura 30). Con esta fase se culmina la etapa de desorción – condensación, finalizando así el día.

## **5.2 DATOS DE ADSORCIÓN**

Bajo las condiciones de simulación (ver Tabla 2) para el proceso de adsorción se obtienen los siguientes parámetros importantes para el diseño del sistema de refrigeración por adsorción los cuales se listan en la Tabla 4.

Tabla 4. Parámetros obtenidos mediante simulación para el proceso de adsorción

Tiempo necesario para terminar la etapa	5.6 h
Densidad del gas al iniciar el proceso de adsorción	0.058 kg/m <sup>3</sup>
Densidad de gas al final de la etapa de adsorción	0.025 kg/m <sup>3</sup>
Presión del lecho al iniciar el proceso de adsorción	4500 Pa
Presión del lecho al final de la etapa de adsorción	2000 Pa
Velocidad del gas en el lecho al final del ciclo	0.001 m/s
Velocidad máxima alcanzada en el lecho	0.0048 m/s
Cantidad adsorbida en el lecho al final del ciclo	35.7 g
Temperatura máxima alcanzada en el lecho	330K
Temperatura al final del ciclo	305 K
El generador con espesores de lecho menores al seleccionado para la simulación se puede lograr un tiempo menor para culminar la etapa de adsorción.	

La cantidad de carbón activado presente en el lecho es de 400 gramos aproximadamente. La cantidad de metanol adsorbida al final del proceso de

adsorción para el carbón activado empacado es de 35.7 gramos aproximadamente.

### **5.3 DATOS DE DESORCIÓN**

Bajo las condiciones de simulación (ver Tabla 3) para el proceso de adsorción se obtiene los siguientes parámetros importantes para el diseño del sistema de refrigeración por adsorción los cuales se listan en la Tabla 5.

Tabla 5. Parámetros obtenidos mediante simulación para el proceso de adsorción

Tiempo necesario para terminar la etapa	0.97 h
Densidad del gas al iniciar el proceso de desorción	0.1385 kg/m <sup>3</sup>
Densidad de gas al final de la etapa de desorción	0.124 kg/m <sup>3</sup>
Presión del lecho al iniciar el proceso de desorción	10920 Pa
Presión del lecho al final de la etapa de desorción	10920 Pa
Velocidad del gas en el lecho al final del ciclo	0.0018 m/s
Velocidad máxima alcanzada en el lecho	0.0001 m/s
Cantidad Adsorbida remanente en el lecho al final del ciclo	2.75 g
Temperatura máxima alcanzada en el lecho	340 K
Temperatura al final del ciclo	340 K
El generador con espesores de lecho menores al seleccionado para la simulación se puede lograr un tiempo menor para culminar la etapa de desorción.	

La cantidad de carbón activado presente en el lecho es de 46 gramos aproximadamente. La cantidad de metanol desorbida al final del proceso de desorción para el carbón activado empacado es 5.8 ml aproximadamente. Este dato fue corroborado con datos experimentales reportados por Ceballos et al [28].

### **5.4 CALCULO DEL COP**

El ciclo ideal de refrigeración consiste de dos isósteras y dos isobaras. El calentamiento y el enfriamiento siguen las isósteras mientras que los procesos de adsorción de metanol y la regeneración siguen las isobaras.

Para la obtención del ciclo ideal se debe tener en cuenta que la curva isótera de metanol puro corresponde a la línea de presión de saturación y que se deben fijar como condiciones de diseño la temperatura de evaporación y la temperatura máxima alcanzada en el generador. La temperatura en el evaporador depende básicamente del fin con el que se quiere construir el refrigerador, por ejemplo para producción de hielo se fija la temperatura de diseño entre 0°C y -10°C, para conserva de vacunas la temperatura debe ser de 5°C aproximadamente y para acondicionamiento de ambientes 15°C. La temperatura de condensación debiera estar lo mas cerca posible de la temperatura ambiente, mientras que T1 debiera ser lo mas baja posible para permitir que la concentración  $X_{MÁX}$  sea lo mas alta posible. Esto maximiza el cambio en concentración minimizando la cantidad de C.A.

Para ilustrar la construcción del ciclo ideal, se utilizaron las condiciones de diseño  $T1 = 27,7 \text{ °C}$  y  $T3 = 70\text{°C}$  y un requerimiento en el evaporador de  $-10\text{°C}$ . T1 depende de la temperatura media nocturna del lugar donde se piensa instalar el equipo, para los datos de simulación se presenta una temperatura ambiente de  $27,7 \text{ °C}$ , lo cual es una temperatura normal para zonas no muy frías. La temperatura T1 junto con los  $-10\text{°C}$  en el evaporador fijan el punto 1 ya que P1 debe ser igual a  $P_{\text{evap}} = P_{\text{sat}}$  a la  $T_{\text{evap}}$ ,  $P1 = 15.38 \text{ mm Hg}$  (calculada por ecuación de Antoine), este dato también se obtuvo por simulación (ver en la Figura 38) el cual es aproximadamente de  $15 \text{ mmHg}$ , lo cual corrobora la veracidad de los datos reportados por el modelo matemático. Con la datos arrojados por el simulador para la etapa de adsorción la cantidad adsorbida  $X1=0.10$ . El refrigerador tendrá un sistema de condensación refrigerado por agua que se supondrá a  $17\text{°C}$  (condiciones de simulación), y una condición de presión para el sistema en la etapa de desorción de  $P2 = P3= 91.14 \text{ mmHg}$  y  $T2 = 30.7 \text{ °C}$ . Con  $T3 = 70\text{°C}$  y  $P2 = P3$  se fija el punto 3 y se obtiene la concentración mínima alcanzada en el ciclo por medio de los resultados de simulación  $X3 = 0.06$ , además se corrobora con la ecuación D-R y se logro obtener un dato muy

aproximado. Luego se produce el proceso de enfriamiento del generador hasta el punto 4 que también queda determinado con  $P_4 = P_1$  y con  $X_3 = X_4$ , se obtiene  $T_4 = 56^\circ\text{C}$  de la Figura 38. En la Tabla 6 se reportan todos los puntos del ciclo.

Tabla 6. Puntos del ciclo ideal obtenidos por el simulador.

PUNTO	P (mmHg)	T(°C)	X(kg/kg)
1	15.38	27.7	0,10
2	91.15	30.7	0,10
3	91.15	70	0,06
4	15.38	56	0,06

Con el ciclo ideal completamente determinado, se procede a determinar el coeficiente de refrigeración COP. Como se pudo observar se trata de un ciclo intermitente: condensación diurna, evaporación (producción de frío) nocturna. El aporte de calor tiene lugar en las etapas 1-2, 2-3 del ciclo. Las contribuciones son las siguientes:

- a. Calentamiento sensible. El proceso comienza en el punto 1, donde el carbón adsorbe la máxima cantidad de adsorbato  $X_{MÁX}$  a la temperatura  $T_1$ . Este carbón es calentado desde  $T_1$  hasta que llega a  $P_2$  (presión del condensador). Luego el calor sensible durante el proceso 1-2 (ver Figura 5 ) es:

$$Q_S^{1-2} = C_{pc} + C_{pm} * X_{máx} (T_2 - T_1)$$

donde  $C_{pc}$  y  $C_{pm}$  son los calores específicos del C.A. y el metanol respectivamente.

- b. Calor sensible durante la fase 2-3 (ver Figura 5 ). En el punto 2 comienza el proceso de desorción, pero al mismo tiempo se sigue recibiendo calor del colector por lo que la temperatura sigue incrementando, este proceso dura hasta que se llega a  $T_3$ , el calor suministrado durante este proceso es:

$$Q_s^{2-3} = C_{pc} * (T_3 - T_2) + C_{pm} * \int_{T_2}^{T_3} X(T) * dT$$

- c. Calor de desorción: El proceso de desorción se lleva a cabo en la fase 2-3 (ver Figura 5), esta desorción requiere de energía, aparte de la usada para el calentamiento.

$$Q_{des}^{2-3} = (X_{m\acute{a}x} - X_{m\acute{i}n}) * H_{des};$$

El enfriamiento producido, suponiendo que el refrigerante se enfría primero desde T1 hasta T<sub>evap</sub> y que luego se evapora, y que el calor latente de evaporación L es constante, es:

$$Q_f = (X_{m\acute{a}x} - X_{m\acute{i}n}) * (C_{pm} * (T_1 - T_{evap}) + L)$$

y el coeficiente de enfriamiento COP es,

$$COP = \frac{Q_f}{Q_s^{1-2} + Q_s^{2-3} + Q_{des}^{2-3}}$$

Para el cálculo del COP se usaron los datos presentados en la Tabla 6.

Para el ciclo ideal determinado, se calcula el COP de acuerdo con lo descrito en los procesos anteriores:

El calor sensible de 1 a 2:

$$Q_s^{1-2} = C_{pc} + C_{pm} * X_{m\acute{a}x} * (T_2 - T_1) = 2.95 KJ / Kg$$

El calor sensible de 2 a 3: obtenido mediante simulación

$$Q_s^{2-3} = 37.44 kJ / kg$$

El calor de desorción:

$$H_{des} = 3828.9 kJ / kg$$

$$Q_{des}^{2-3} = 153.16 kJ / kg$$

El calor extraído en el evaporador:

$$Q_f = 43.93 \text{ kJ / kg}$$

Con los calores reportados el COP se puede calcular:

$$COP = \frac{Q_f}{Q_s^{1-2} + Q_s^{2-3} + Q_{des}^{2-3}} = 0.23$$

El valor del COP se encuentra dentro de los rangos reportados de COP para el ciclo ideal entre 0.2 y 0.6 [1]. El COP hallado es para el ciclo teórico reportado en la Figura 38.

## 6. CONCLUSIONES

Se ha desarrollado un innovador modelo matemático no estacionario bifásico de carácter fenomenológico en el cual se encuentran acopladas las ecuaciones de balance de materia, energía y cantidad de movimiento en coordenadas cilíndricas para el lecho de carbón activado contenido en el generador, que utiliza como pareja adsorptiva el par metanol/carbón activado.

Los resultados obtenidos mediante el modelo matemático se han podido validar con gran satisfacción para el fenómeno de adsorción y desorción con datos experimentales, consiguiendo errores menores al 1.5 %. Algo que cabe mencionar es que en la bibliografía nunca se presentan en un mismo artículo la validación de las etapas de adsorción y desorción con aceptables resultados ingenieriles, tal como se ha realizado en el presente trabajo.

El modelo al ser de base fenomenológica permite analizar diferentes parejas adsorptivas, configuraciones y formas de operación bajo la misma estructura matemática y algorítmica, lo que imparte características de robustez y versatilidad.

Se desarrolló un programa de simulación que permite analizar el comportamiento dinámico del proceso de adsorción y desorción de metanol sobre carbón activado, utilizando una combinación adecuada de métodos numéricos para la solución del modelo fenomenológico (método de los volúmenes finitos en combinación con el método de Gear). Este programa de simulación fue construido bajo la plataforma de Fortran 90, que ha demostrado ser una herramienta muy útil en la solución de este tipo de problemas.

Con los datos arrojados por el programa de simulación se ha logrado construir el primer Diagrama Clapeyron real para las etapas de adsorción y desorción, el cual se ha validado con datos de campo reportados en la literatura con una relativa

satisfacción debido a que presentan un comportamiento similar cualitativamente y dan cuenta de fenómenos adsorptivos, de transporte y de transferencia que se presentan en este proceso en particular.

Este programa de simulación se constituye en una ayuda para posteriores estudios, diseño y construcción de refrigeradores por adsorción, ya que permitiría predecir el comportamiento del generador y así determinar los tiempos de ciclo y las cargas de metanol óptimas para unas necesidades dadas de enfriamiento.

De otro lado, la combinación de las bajas conductividades del gas y del carbón activado y del estrecho rango de temperaturas de operación, ocasionan bajos rendimientos del ciclo de adsorción y desorción debido a la pobre transferencia de calor. Por lo tanto, para mejorar la transferencia de calor, es aconsejable reducir el espesor del lecho ya que para el espesor trabajado se observa que el calentamiento de los últimos nodos es pobre.

## RECOMENDACIÓN

- Realizar el modelo matemático para el condensador y el evaporador, acoplándolo con el modelo construido para el generador, de esta forma poder simular el comportamiento de un refrigerador completo por adsorción y de esta forma identificar las condiciones óptimas de operación a partir del cálculo del coeficiente de operación (COP).
- Seguir ahondando en como mejorar la transferencia de calor en el lecho de carbón activado, disminuyendo tiempos de ciclo.
- Realizar estudios para determinar la pareja óptima adsorbato-adsorbente para la refrigeración y acondicionamiento de aire.
- Realizar un análisis comparativo entre la refrigeración por adsorción y la refrigeración convencional para evaluar fortalezas, debilidades y oportunidades de mercado para ZNI.

## NOMENCLATURA

$A$	Área transversal
$C_g$	Densidad del gas (kg/m <sup>3</sup> )
$C_{gevap}$	Densidad del gas a las condiciones del evaporador (kg/m <sup>3</sup> )
$C_{con}$	Densidad del gas a las condiciones del condensador (kg/m <sup>3</sup> )
$C_{pliq}$	Capacidad calorífica del metanol condensado (kJ/kgK)
$C_{pgas}$	Capacidad calorífica del metanol en fase gaseosa (kJ/kgK)
$C_{pc}$	Capacidad calorífica del carbón (kJ/kgK)
$dV_T$	Diferencial de volumen de control (m <sup>3</sup> )
$f$	Factor de fricción
$h$	Coefficiente convectivo de transferencia de calor (kW/ m <sup>2</sup> K)
$ha$	Coefficiente de transferencia de calor entre las dos fases (kW/m <sup>3</sup> K)
$h_g$	Entalpía del gas (kJ/kg)
$h_r$	Coefficiente de transferencia del gas (kW/ m <sup>2</sup> K)
$K_1$	Conductividad térmica de la fase gaseosa (kW/m <sup>2</sup> K)
$K_2$	Conductividad térmica de la fase sólida (kW/m <sup>2</sup> K)
$M$	Peso molecular del adsorbato (kg/kmol)
$\overline{Nu_D}$	Número de Nusselt
$P$	Presión del gas (Pa)
$P_{evap}$	Presión del gas a las condiciones del evaporador (Pa)
$Pr$	Numero de Prandtl
$P_{sat}$	Presión de saturación (Pa)
$Q_{ads}$	Calor de sorción (kJ/mol)
$Q_{vap}$	Calor latente de vaporización del metanol (kJ/mol)
$r$	Posición radial del lecho (m)
$R$	Constante universal de los gases (KJ/molK)
$R_a$	Número de rayleigh
$Re$	Número de reynolds
$t$	Tiempo (s)
$T_g$	Temperatura de la fase gaseosa (K)
$T_{gevap}$	Temperatura del gas a las condiciones del evaporador (K)
$T_c$	Temperatura de la fase sólida (K)

$q$	Cantidad de gas adsorbido (kg/kg)
$u_g$	Energía interna del gas (kJ/kg)
$U_g$	Coeficiente de transferencia de energía de la fase gaseosa al amb.(kW/ m2K)
$U_c$	Coeficiente de transferencia de energía de la fase sólida al amb. (kW/ m2K)
$v$	Velocidad del gas (m/s)

### Letras Griegas

$\alpha$	Coeficiente de expansión termica del metanol liquido
$\varepsilon$	Porosidad (m3/m3)
$\rho_s$	Densidad del sólido (Kg/m3)
$\mu$	Viscosidad del adsorbato (kg/ms)

## BIBLIOGRAFÍA

1. ANYANWU E. E. (2003) Review of solid adsorption solar refrigerator I: an overview of the refrigeration cycle. *Energy Conversion and Management* 44 301-312.
2. GONZALEZ M. I., RODRÍGUEZ L. R., SERNA A., GARCIA F.(2002). Cálculo del rendimiento teórico de un máquina de refrigeración por adsorción de metanol en carbón activo. Segundo taller de refrigeración y aire acondicionado solar. Guadalajara, Mexico. Octubre 15-16.
3. LUO L. AND TONDEUR D. (2000) Transient thermal study of an adsorption refrigerator machine. *Adsorption*. Vol.6 pp.93-104.
4. CRITOPH R. E., TAMAINOT-TELTO Z. AND DAVIES G. N. L. A. (2000) prototype of a fast cycle adsorption refrigerator utilizing a novel carbon-aluminium laminate. *Proc. Instn. Mech Engrs*. Vol. 214 pp.439-448.
5. DIENG A. O. AND WANG R.Z. (2001). Literature review on solar adsorption technologies for ice-making and air-conditioning purposes and recent developments in solar technology. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. Vol. 5 313-342.
6. VASILIEV L. L., MISHKINIS D. A. ANTUKH A. A. AND VASILIEV L. L. JR. (2001) Solar-Gas Solid Sorption Refrigerator. *Adsorption*. Vol. 7. pp 149-161.
7. SUMATHY K. Energy Efficient Solar Ice-Maker. Department of Mechanical Engineering, University of Hong Kong.

8. LUO L. FEIDT M. (1997). Comportement transitoire d'une machine frigorifique à adsorption. Étude expérimentale du système alcool/charbon actif. Rev Gen Therm. 36. 159-169.
9. ANYANWU E.E. OTEH. U.U. OGUEKE N.V. (2001). Simulation of a solid adsorption solar refrigerator using activated carbon/methanol adsorbent/refrigerant pair. Energy Conversion & Management 42. 899-915.
10. ANYANWU E.E. (2003). Review of solid adsorption solar refrigerator II: An overview of the principles and theory. Energy Conversion & Management. Nigeria. August 301-312.
11. ANYANWU E.E. EZEKWE C.I. (2003). Design, construction and test run of a solid adsorption solar refrigerator using activated carbon/methanol, as adsorbent/adsorbate pair. Energy Conversion & Management 44. 2879-2892.
12. ZHU D. WANG. S. (2002). Experimental investigation of contact resistance in adsorber of solar adsorption refrigeration. Solar Energy Vol. 73 N° 3. 177-185.
13. CORTES F.B. GALLON D.A. JURADO W.J. (2004). Modelamiento de un sistema de refrigeración mediante adsorción intermitente en carbón activado utilizando como fuente de energía radiación solar. Trabajo Dirigido de Grado. Universidad Nacional de Colombia.
14. WANG R.Z. (2001). Adsorption refrigeration research in Shanghai Jiao Tong University. Renewable & Sustainable Energy Reviews 5. 1-37.
15. SWARD B.K. LEVAN M.D. MEUNIER F. (2000). Adsorption heat pump modeling: The thermal wave process with local equilibrium. Applied Thermal Engineering Vol. 20. 759-780.

16. LIN G. YUAN X., MEI Z.(1993). Solar-powered solid adsorption ice maker, Acta Energiae Solaris Sin. 14 (2).
17. DAI Y.J. SUMATHY K. (2003). Heat and mass transfer in adsorbent of a solar adsorption cooling with glass tube insulation. Energy 28. 1511-1527.
18. SMITH J. M., VAN NESS H. C. AND ABBOTT M. M.(1997) Introducción a la Termodinámica en ingeniería Química. McGraw-Hill.
19. FERNANDEZ, P.D. Termodinámica Técnica. Departamento de Ingeniería Eléctrica y Energética. Universidad de Cantabria. España.
20. GAIA, R.E. BESSONE, H. CORTES A. (2000). Energía solar para refrigeración doméstica, Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura. U.N. Rosario. Rosario (Argentina).
21. TUBERT, I. TALANQUER, V. (1997) Sobre Adsorción. Revista Educación Química. Facultad de Química de la UNAM. México D.F.
22. TREYBAL R. E. Operaciones de transferencia de masa. McGraw-Hill. 1988.
23. SEIFERT, J. EMIG, G. (1991).Studies of the microstructure of porous solids by physisorption measurements. International Chemical Engineering V.31 N° 1. Federal Republic of Germany.
24. NGUYEN C., DO D. D. The Dubinin-Radushkevitch equation and underlying microscopic adsorption description. Carbon 39 (2001) 1327-1336.

25. STOECKLI F., GUILLOT A., HUGI-CLEARY D. AND SLASLI A. M. (2000) Pore size distribution on active carbons assessed by different techniques. Carbon. 38 929-941.
26. STOECKLI F., LOPEZ-RAMON M. V., GUILLOT A. AND HUGI-CLEARY D. (2001) Micropore sizes in activated carbons determined from the Dubinin-Radushkevitch equation. Carbon. 39 1103-1116.
27. LI M. ET AL. (2004). Development of no valve solar ice maker. Applied Thermal Engineering Vol. 24 N° 5. 865-872.
28. CEBALLOS, C.M., VELEZ J.F. (2004) Diseño De Preliminar De Un Sistema De Refrigeración Por Adsorción De Metanol Sobre Carbón Activado Utilizando Como Fuente Energía Como Radiación Solar. TDG
29. OCHOA, E.M, REYES, J. (2005). Obtención Experimental Y Teórica De Curvas De Porción Para La Pareja Metanol Carbón Activado. TDG
30. KASTA, W., HOHENTHANNER, C-R. (2000) Mass Transfer Within the Gas-Phase of Porous Media. International Journal of Heat and Mass Transfer, 43, 807-823
31. YANG, R.T. (1987) Gas Separation by Adsorption Processes. London: Butterworths.
32. SINGH, M., MOHANTY, K.K. (2000) Permeability of spatially correlated porous media. Chemical Engineering Science, 55 , 5393 -5403.
33. VERSTEEG, H. K., MALALASEKERA, W. (1995) An Introduction to Computational Fluid Dynamics, The Finite Volume Method. 1st edition. New York : Longman Scientific & Technical, 1995

34. VISUAL NUMERICS. IMSL Computational Technology Toolkit, Vol. 1
35. INCROPERA F. P., DEWITT D. P.(1999) Fundamentos de transferencia de calor. Prentice May
36. CHEJNE F., VELASQUEZ J.E. (2004). Fenómenos de transporte y transferencia un enfoque termodinámico. Universidad Nacional de Colombia.
37. HIMMELBLAU D. M. (1997) Principios básicos y cálculos en ingeniería química. Prentice Hall.
38. PERRY R. H. (1992) Manual del ingeniero químico. Tomos I y IV. McGraw-Hill.

## ANEXO A