

ANEXOS

<u>ANEXOS.....</u>	1
<u>ANEXO 1. INFORMACIÓN GENERAL</u>	3
1.1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LA ADSORCIÓN.....	3
1.1.1. TIPOS DE ADSORCIÓN.....	3
1.1.2. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	4
1.1.3. CURVAS DE RUPTURA	6
1.1.4. TRANSFERENCIA DE MATERIA.....	7
1.2. LAS ZEOLITAS.....	8
1.3. DESCRIPCIÓN GENERAL DE TECNOLOGÍAS PARA EL CONTROL DE CONTAMINANTES DURANTE EL ARRANQUE EN FRÍO DE MOTORES DE GASOLINA.....	8
1.3.1. CATALIZADOR CERCANO AL MOTOR.....	8
1.3.2. CATALIZADOR CALENTADO ELÉCTRICAMENTE	9
1.4. EMISIONES Y LEGISLACIÓN.....	10
<u>ANEXO 2. EQUIPO EXPERIMENTAL</u>	13
2.1. INTEGRACIÓN EN EL COLECTOR DE ESCAPE DE UN AUTOMÓVIL DE LA TRAMPA DE HIDROCARBUROS.....	14
<u>ANEXO 3. MODELO DEL LECHO DE ADSORCIÓN.....</u>	17
3.1. BALANCE DE MOMENTO: ECUACIÓN DE ERGUN.....	17
3.2. BALANCE DE MATERIA AL LECHO DE ADSORBENTE.....	18
3.2.1. MODELO CINÉTICO DE ADSORCIÓN LDF	20
3.3. BALANCE DE ENERGÍA AL LECHO DE ADSORBENTE	1
3.3.1. BALANCE DE ENERGÍA A LA FASE GAS.....	1
3.3.2. BALANCE DE ENERGÍA A LA PARED DEL LECHO DE ADSORBENTE	4
3.3.3. BALANCE DE ENERGÍA A LA FASE SÓLIDA.....	5
<u>ANEXO 4. CÁLCULOS Y RESULTADOS.....</u>	6
4.1. MODELADO DEL SISTEMA DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN.....	9

Anexo 1. Información general

En este apartado se van a tratar aspectos generales relacionados con el proceso de adsorción. En primer lugar, se explicarán los fundamentos teóricos del proceso de adsorción incluyendo los tipos de adsorción y las ecuaciones que describen el equilibrio de adsorción así como se darán unas breves nociones de la transferencia de materia que acompaña a los procesos de adsorción. A continuación, se describirá brevemente la estructura del adsorbente utilizado en este trabajo: las zeolitas. Posteriormente, se describirán otras técnicas que junto con las trampas de HC se utilizan para el tratamiento de las emisiones de HC durante el periodo de arranque en frío de motores de gasolina. Finalmente, se expondrá la legislación aplicable en España a los contaminantes procedentes del sector de la automoción.

1.1. Fundamentos teóricos de la adsorción

La adsorción es un proceso por el cual una determinada especie química (adsorbato), interacciona con un sólido (adsorbente) y se concentra en una interfase situada en las proximidades del adsorbente.

Como regla general, los vapores y gases se adsorben más fácilmente cuanto mayor es su peso molecular y menor su presión de vapor. Además, todos los sistemas presentan una disminución de la cantidad adsorbida al aumentar la temperatura por tratarse de procesos exotérmicos; y al disminuir la presión porque se ve reducida la fuerza impulsora de transferencia de materia.

1.1.1. Tipos de adsorción

Se distinguen dos tipos de adsorción: la física o fisisorción, debida a fuerzas atractivas débiles, generalmente de Van der Waals; y la química o quimisorción que ocurre cuando el adsorbato sufre una interacción química con el adsorbente. En el caso de la adsorción física, la molécula de adsorbato no está fija en un lugar específico de la superficie sino que puede trasladarse dentro de la interfase, mientras que en el caso de la quimisorción, el adsorbato forma unos enlaces fuertemente localizados en los centros activos del adsorbente. En muchas ocasiones no predomina un tipo de interacción sobre el otro, y se producen ambos fenómenos conjuntamente.

1.1.2. Isotermas de adsorción

Para describir la relación que existe en el equilibrio entre la concentración de adsorbato en la fase fluida y la concentración en la partícula de adsorbente para unas condiciones determinadas de temperatura y concentración de adsorbato en la fase gas se definen las isotermas de adsorción. Éstas, representan la tendencia de los compuestos presentes en la fase fluida a adsorberse sobre la superficie de un sólido en el equilibrio a temperatura constante.

Existen distintos modelos matemáticos para interpretar la forma de las isotermas obtenidas para sólidos porosos y no porosos. Los más destacados son el modelo de Langmuir, el de Freundlich, el de Langmuir-Freundlich, la isoterma de BET o la de Dubinin-Radushkevich.

- *Isoterma de Langmuir*

Este modelo asume que no existe interacción entre adsorbente y adsorbato, la adsorción tiene lugar en monocapa y el valor del calor de adsorción es independiente de las características de la superficie. Se trata de una ecuación muy útil y gran número de isotermas se ajustan a ella.

Su expresión matemática es la siguiente:

$$\frac{W}{W_m} = \frac{K_L C}{1 + K_L C} \quad \text{Ec. (1.1)}$$

donde W es la cantidad de gas adsorbida por unidad de masa de adsorbente (mol/kg) a una concentración C determinada, W_m es la cantidad de gas adsorbida en una monocapa (mol/kg) y K_L es una constante que depende de la temperatura pero independiente de la superficie del sólido.

- *Isoterma de Freundlich*

Freundlich amplía el modelo de Langmuir considerando la adsorción multicapa, una distribución exponencial de energías de adsorción, así como la existencia de interacciones entre el adsorbato y el adsorbente. Esta ecuación es muy útil en el caso de adsorción de vapores de HC sobre carbón activo. Su expresión es la siguiente:

$$W = K_f C^{n_f} \quad \text{Ec. (1.2)}$$

donde W es la carga de adsorbato, C es la concentración de adsorbato en el fluido y K_f y n_f constantes características de cada sistema.

- *Isoterma de Langmuir-Freundlich*

La ecuación de Langmuir no siempre consigue describir con éxito los diferentes procesos de adsorción, por ello diversos autores la han modificado introduciendo la expresión potencial de la ecuación de Freundlich. El resultado de esta combinación es la denominada isoterma de Langmuir-Freundlich, cuya expresión es la que aparece a continuación:

$$\frac{W}{W_m} = \frac{K_{Lf} C^{nLf}}{1 + K_{Lf} C^{nLf}} \quad \text{Ec. (1.3)}$$

- *Isoterma de BET*

La ecuación de Brunauer, Emmett y Teller completa el modelo de Langmuir al considerar adsorción multicapa. Su expresión matemática es la siguiente:

$$\frac{P}{W(P^0 - P)} = \frac{1}{W_m c} + \frac{c-1}{W_m c} \frac{P}{P^0} \quad \text{Ec. (1.4)}$$

siendo P^0 la presión de vapor y $c = \exp[(\Delta H_{ads} - \Delta H_L)/RT]$, donde ΔH_{ads} y ΔH_L son los calores de adsorción y licuefacción respectivamente.

- *Isoterma de Dubinin-Radushkevich (DR)*

Esta ecuación difiere de la de Langmuir y BET en que no está basada en un modelo para describir la adsorción física de los gases, sino que se basa en consideraciones sobre las energías de adsorción. Dubinin encontró empíricamente que las curvas características de adsorción de muchos carbones microporosos podían linealizarse según la siguiente ecuación:

$$W = W_0 \exp\left(-\frac{BT}{\beta} \log^2\left(\frac{P^0}{P}\right)\right) \quad \text{Ec. (1.5)}$$

donde W es el volumen de adsorbato en el interior de los microporos (mol/kg) para una determinada presión y temperatura, W_0 es el volumen de total de adsorbato que podría

introducirse en los microporos (cm^3/g), β es el coeficiente de afinidad del adsorbato y B es una constante relacionada con el potencial de adsorción de los microporos.

1.1.3. Curvas de ruptura

En la adsorción en lecho fijo las concentraciones en la fase fluida y en la fase sólida varían con el tiempo y con la posición en el lecho. Al principio la mayor parte de la transferencia de materia tiene lugar cerca de la entrada del lecho, donde el fluido se pone en contacto con adsorbente fresco, pero pasado un tiempo determinado el sólido próximo a la entrada se encuentra prácticamente saturado, y la mayor parte de la transferencia de materia tiene lugar lejos de la entrada.

En la Figura 1.1 se puede observar la evolución de la concentración de soluto en el efluente y el desplazamiento de la zona de adsorción a lo largo del lecho. Supongamos que se parte de una corriente de fluido con una concentración inicial C_0 que se hace pasar a través de un lecho de adsorbente que al principio está libre de adsorbato. El sólido fresco entra en contacto con la disolución entrante, adsorbiendo al principio el soluto rápida y efectivamente, de manera que el efluente del fondo del lecho está prácticamente libre de soluto. Mientras continúa fluyendo la disolución, el sólido que se encuentra a la entrada del lecho se satura, y la zona de adsorción se mueve hacia abajo como una onda. Después de cierto tiempo, como en b, aproximadamente la mitad del lecho está saturado con soluto, pero la concentración del efluente C_b es aún básicamente cero. En c, la parte inferior de la zona de adsorción ha alcanzado el fondo del lecho y la concentración del soluto en el efluente ha aumentado bruscamente hasta un valor apreciable C_c por primera vez. Se dice que el sistema ha alcanzado el punto de ruptura. Ahora la concentración de soluto en el efluente aumenta con rapidez hasta que en d ha alcanzado básicamente el valor final C_0 .

La parte de curva de concentración del efluente entre las posiciones c y d se conoce como curva de ruptura. Si el flujo de gas continúa, se produce poca adsorción adicional, ya que el lecho está completamente en equilibrio con la alimentación, es decir, está saturado.

El tiempo de ruptura del lecho variará dependiendo de las condiciones de operación. En concreto el tiempo de ruptura decrece al decrecer la altura del lecho, al aumentar el tamaño de partícula del adsorbente, al incrementarse el flujo de fluido a través del lecho y al crecer el contenido inicial de soluto de la alimentación.

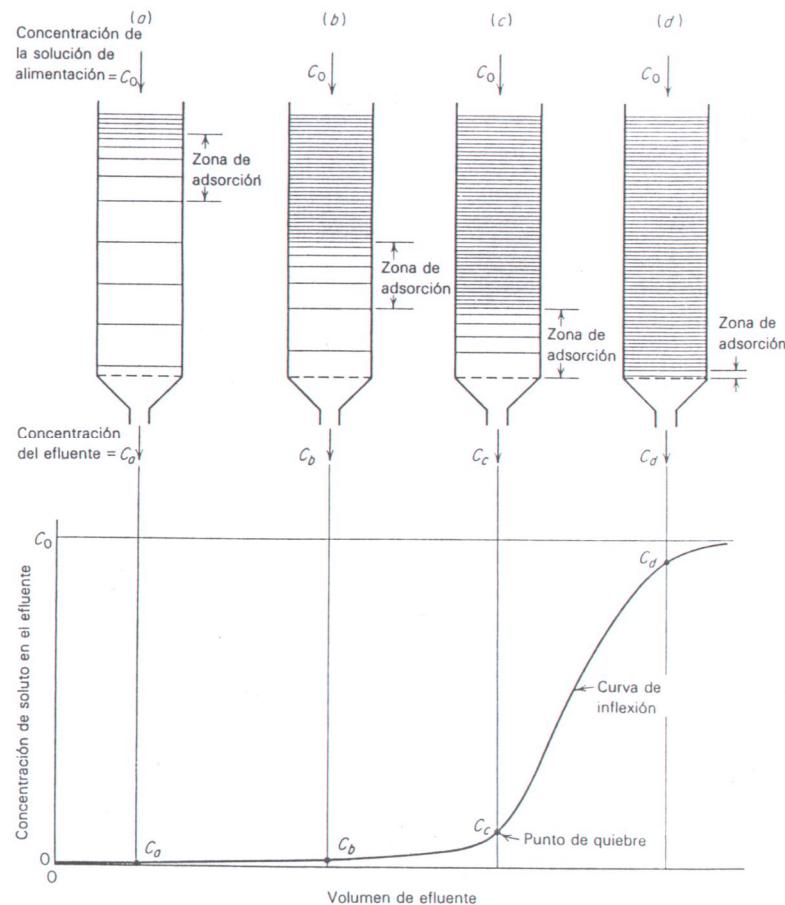


Figura 1.1. Curva de ruptura

1.1.4. Transferencia de materia

El fenómeno de transferencia de materia consiste en la transferencia del adsorbato desde el fluido a la película interfase, la difusión en los poros internos del adsorbato, la difusión superficial y la adsorción superficial en esta superficie. La fuerza impulsora que gobierna el proceso global de adsorción es la diferencia entre la cantidad adsorbida en un momento dado y la capacidad de adsorción máxima que se alcanza en el equilibrio, lo que determina la cinética del proceso.

Existen varios modelos cinéticos para representar la cinética de adsorción, el modelo de Fuerza Impulsora Lineal [51] (LDF, Linear Driving Force), el modelo del potencial químico como fuerza impulsora [52] (CPDF, Chemical Potential Driving Force) y el modelo de Fuerza Impulsora Cuadrática [53] (QDF, Quadratic Driving Force). Entre ellos, el modelo más utilizado es el de Fuerza Impulsora Lineal. Este modelo, relaciona la velocidad de variación de la concentración con el tiempo con la diferencia que existe entre la concentración del adsorbato en la fase gas y la concentración de equilibrio en la superficie mediante un coeficiente de transferencia de materia. Este modelo asume que el

perfil de concentración en el interior de la partícula es parabólico y que la temperatura en la partícula de adsorbente es uniforme, no variando con el radio en función del tiempo.

1.2. Las zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos de composición variable. Su estructura primaria está compuesta por átomos de silicio y aluminio rodeados de átomos de oxígeno, formando tetraedros que comparten sus vértices. Estos tetraedros constituyen las unidades estructurales primarias que, al unirse, adoptan la forma de distintos poliedros formando así las estructuras secundarias, cuya combinación puede dar lugar a una gran variedad de zeolitas con estructuras diferentes. En estos sólidos se puede producir la sustitución isomórfica de átomos de silicio por átomos de aluminio. Esta sustitución hace que en la red haya un exceso de carga negativa y para compensarla necesita de la presencia de cationes en el espacio intracristalino.

La secuencia regular de estos tetraedros determina canales conocidos como poros y cavidades conocidas como cajas, definiendo diferentes estructuras mono o multidimensionales. Debido a la existencia de los microporos, estos sólidos tienen una gran área superficial. Los microporos de estos aluminosilicatos están abiertos al espacio intracristalino permitiendo así la transferencia de materia entre el interior de la zeolita y el medio que la rodea. Esta transferencia depende del tamaño del sustrato y de las dimensiones de los microporos.

1.3. Descripción general de tecnologías para el control de contaminantes durante el arranque en frío de motores de gasolina

A continuación, se explican brevemente aquellas tecnologías que junto con las trampas de HC están más desarrolladas y son más prometedores desde un punto de vista científico-tecnológico para el control de contaminantes durante el periodo de arranque en frío de motores de gasolina. Estas tecnologías son el catalizador cercano al motor y el catalizador calentado eléctricamente.

1.3.1. Catalizador cercano al motor

La colocación del CTV cerca de la salida del motor es una manera de aumentar más rápidamente la temperatura de este dispositivo durante el arranque en frío. El descubrimiento de catalizadores de paladio estables a temperaturas superiores a 1000 °C [54], originó un cambio en esta tecnología. Se pasó del CTV cercano al motor a una cascada de dos sistemas que incluía el catalizador de paladio cercano al motor y el de tres

vías en su lugar habitual del tubo de escape. El primer sistema oxidaría los HC durante el arranque en frío mientras que el CTV actual oxidaría el CO y los NOx, con el fin de evitar las altas temperaturas en el primero de los sistemas debido a la oxidación del CO durante los ciclos de combustión en defecto de oxígeno [55, 56].

1.3.2. Catalizador calentado eléctricamente

Otra manera de tratar las emisiones producidas durante el arranque en frío es proporcionar calor a la superficie del catalizador usando materiales resistivos y una fuente de corriente. Este catalizador calentado eléctricamente se coloca delante del CTV, que recibe el gas precalentado por la oxidación previa del CO y los HC, lo que proporciona una mayor eficiencia de la combustión durante el arranque en frío. Este precatalizador de pequeño tamaño, alcanza rápidamente la suficiente temperatura para conseguir una conversión eficaz del monóxido de carbono y los HC. La energía liberada en la oxidación en este precatalizador servirá para acelerar el calentamiento del CTV convencional localizado aguas abajo en el tubo de escape [55].

Adicionalmente a estos sistemas, se han propuesto, en combinación con el CTV, tres sistemas para reducir las emisiones durante el arranque en frío.

El quemador de precalentamiento, usa como combustible gasolina en un pequeño quemador situado delante del catalizador. El quemador se enciende durante el arranque en frío, y el calor generado es capaz de calentar el catalizador hasta la temperatura necesaria para ser activo [57].

La ignición del gas de salida permite el aumento de la temperatura del catalizador mediante la combustión de una mezcla de CO e hidrógeno. Esta mezcla inflamable es el resultado de operar el motor por debajo de la relación estequiométrica aire:combustible durante el arranque en frío [58]. La mezcla se inflama con ayuda de una chispa a la entrada del catalizador [59]. Una bomba eléctrica proporciona el aire necesario para la combustión de la mezcla.

El catalizador calentado químicamente utiliza hidrógeno generado en el propio vehículo. El calor de reacción calienta el catalizador para que oxide los HC durante el arranque en frío [60].

Estos sistemas que proporcionan calor al catalizador de una manera casi instantánea, resultan en unas bajas emisiones durante el arranque en frío. Sin embargo, el conocimiento

acerca de la durabilidad de estos sistemas es escaso, además de su complejidad y elevado precio [61].

1.4. Emisiones y legislación

En los motores de gasolina, este combustible, formado por una mezcla de parafinas e HC aromáticos, se quema con la cantidad de aire necesaria produciéndose su combustión completa a dióxido de carbono y agua junto con otros subproductos de la combustión incompleta como son el monóxido de carbono y los HC in quemados.

Los niveles de CO se sitúan en el rango entre el 1 y el 2% en volumen, mientras que los HC van desde las 500 hasta las 1000 ppmv. Una composición típica de los HC producidos durante esta el periodo de arranque en frío es la que aparece en la Tabla 1.1. Las altas temperaturas alcanzadas durante la combustión favorecen la formación de NO_x de origen térmico (mecanismo de Zeldovich) en unos niveles entre 100 y 3000 ppmv. Los gases de escape también contienen hidrógeno en una proporción aproximada de 0.3 moles de H₂ por mol de CO.

	<i>Segundos después del arranque en frío, composición HC en %</i>	
<i>Tipo de hidrocarburo</i>	<i>3 s</i>	<i>30 s</i>
<i>Parafinas</i>	20	35
<i>Olefinas</i>	45	20
<i>Aromáticos, C₆, C₇</i>	20	20
<i>Aromáticos, >C₈</i>	15	25

Tabla 1.1. Composición de HC durante el periodo de arranque en frío [62]

La cantidad de cada uno de estos contaminantes depende de las condiciones de operación del motor, pero se ve influenciada principalmente por la relación aire:combustible, tal como puede verse en la Figura 1.2. Cuando el motor opera por debajo de la relación estequiométrica aire:combustible (14.7:1 [62]), se maximizan las emisiones de CO e HC, cuya conversión disminuye al disminuir el ratio aire:combustible, mientras que se minimizan las de NO_x, cuya conversión es cercana al 100 %. Este hecho se debe a que el defecto de oxígeno impide la combustión completa de los HC y el CO además de disminuir la temperatura adiabática de llama con lo que disminuyen las emisiones de NO_x. Si el motor opera por encima de la relación estequiométrica aire:combustible, entonces se minimizan las emisiones de CO e HC debido a su completa oxidación con el aire en exceso (conversión cercana al 100 %). El NO_x por el contrario aumenta por encima de la relación

estequiométrica. La máxima potencia del motor se obtiene cuando éste opera por debajo de la relación estequiométrica, mientras que el máximo ahorro de combustible se obtiene cuando el motor opera por encima de esta relación. Por tanto, en la práctica, la mayoría de los motores trabajan en torno a la relación estequiométrica para llegar a un compromiso entre potencia, economía y emisiones.

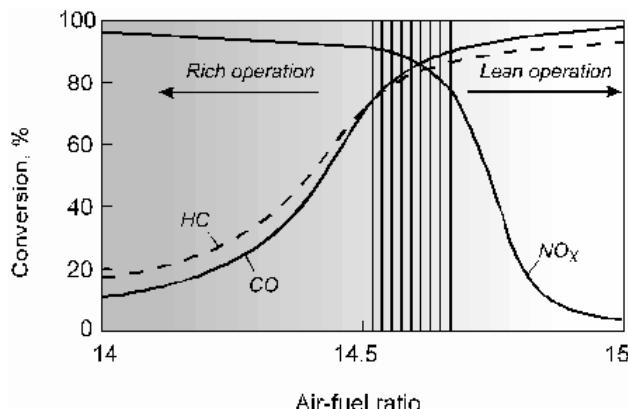


Figura 1.2. Conversión de CO, HC y NOx en el catalizador de tres vías [63]

Estas emisiones están normalizadas por el reglamento Euro 5 y Euro 6 (reglamento N°715/2007) en el que se establecen los valores límites de diferentes contaminantes atmosféricos para las emisiones producidas por los vehículos de diferentes categorías. Este reglamento hace referencia a los vehículos cuya masa de referencia no supere los 2610 kg, lo que incluye entre otros los coches particulares, camionetas y vehículos comerciales destinados tanto al transporte de pasajeros o mercancías como a algunos usos especiales (por ejemplo, ambulancias), así como que estos vehículos estén equipados con motores de encendido por chispa (motores de gasolina, de gas natural o de gas licuado del petróleo - GLP-) o de encendido por compresión (motores diésel) [europa.eu].

De acuerdo con la norma Euro 5 los límites de emisión de contaminantes procedentes de los vehículos de gasolina o que funcionan con gas natural o GLP se citan a continuación:

- monóxido de carbono: 1000 mg/km;
- hidrocarburos no metano: 68 mg/km;
- hidrocarburos totales: 100 mg/km;
- óxidos de nitrógeno (NO_x): 60 mg/km;
- partículas (únicamente para los coches de gasolina de inyección directa que funcionan con combustión pobre): 5 mg/km.

Asimismo, se establecen los límites de emisión de monóxido de carbono e hidrocarburos durante el arranque en frío (Tabla 1.2):

Temperatura de ensayo 266 K (-7 °C)			
Categoría de vehículos	Clase	Masa de CO (g/km)	Masa de HC (g/km)
M	-	15	1.8
N1	I	15	1.8
	II	24	2.7
	III	30	3.2
N2		30	3.2

Tabla 1.2. Límite de las emisiones de monóxido de carbono e HC del tubo de escape tras un ensayo de arranque en frío.

M: vehículo automotor que tiene por lo menos 4 ruedas o que tiene 3 ruedas cuando el peso máximo excede de 1 tonelada métrica y es utilizado para el transporte de pasajeros

N1: vehículo utilizado para el transporte de carga y con un peso máximo que no exceda las 3,5 toneladas métricas.

N2: vehículo utilizado para el transporte de carga y con un peso máximo que excede a las 3,5 toneladas métricas pero que no excede las 12 toneladas métricas

La norma Euro 5 es aplicable a partir del 1 de septiembre de 2009 en lo que respecta a la homologación, y del 1 de enero de 2011 en lo que se refiere a la matriculación y venta de las nuevas clases de vehículos.

La norma Euro 6 hace referencia a la reducción de emisiones de NO_x en vehículos diésel por lo que no va a ser tratada en este trabajo.

Anexo 2. Equipo experimental

La figura 2.1, muestra un esquema del sistema experimental a escala de laboratorio utilizado para el estudio de la adsorción de propano sobre zeolita ZSM-5.

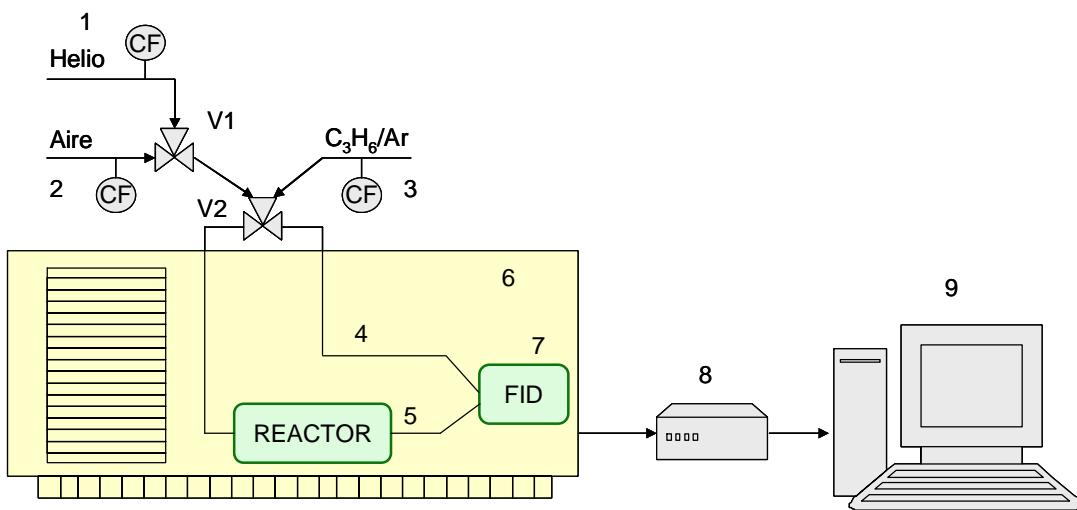


Figura 2.1. Diagrama del sistema experimental utilizado

En este sistema, se utilizaron dos gases: helio, para el proceso de adsorción y el ciclo de encendido en frío, y aire para el proceso de desorción. El flujo de ambos gases, se controla mediante controladores Bronkhorst Hi-Tec, cuyo caudal máximo es 50 mIN/min para el flujo de helio (1) y 400 mIN/min para el de aire (2). La válvula V1, determina si se habilita una u otra corriente. En la etapa de adsorción y en los ciclos de encendido en frío, el flujo de propano se regula mediante un controlador Bronkhorst Hi-Tec, cuyo caudal máximo es de 10 mIN/min (3). La corriente de helio, se mezcla con el flujo de propano antes de atravesar el adsorbente. La instalación consta de una segunda válvula V2, que determina si el helio o el aire se dirigen hacia el lazo de estabilización (4) o al lecho de adsorbente (5). El lecho de adsorbente, cuya masa es de 200 mg, se sitúa en el centro de un tubo de acero inoxidable, con un diámetro interno de 4.5 mm y una longitud de 12 cm. Los 200 mg de sólido utilizados fueron empaquetados para obtener una velocidad espacial de 1200 h⁻¹. Ambas líneas se encuentran en el interior de un cromatógrafo de gases (Varian Star 3400), equipado con un regulador de temperatura adaptado para esta aplicación (6). Las corrientes de salida se dirigen al FID (7), que detecta la cantidad de propano, la tarjeta de adquisición de datos (8) capta la señal eléctrica generada y ésta se registra en el ordenador (9).

2.1. Integración en el colector de escape de un automóvil de la trampa de hidrocarburos

En los siguientes apartados se van a describir los principales sistemas propuestos para integrar el CTV y la trampa de HC.

El primer esquema muestra el sistema que combina la trampa de HC, un catalizador inicial y un intercambiador de calor compuesto por dos CTV convencionales. En este sistema, el gas de salida del motor pasa a través de dos catalizadores antes de llegar a la trampa. Una vez se desorben el CTV colocado en el intercambiador de calor ya ha alcanzado la temperatura a la que es activo mediante el calor intercambiado desde el primer catalizador debido a las reacciones de oxidación exotérmicas que han tenido lugar en el primero de los catalizadores [64]. Este sistema se muestra en la Figura 2.2 (a).

Otro sistema propuesto por Williams et al. [65] se muestra en la Figura 2.2 (b). Este sistema cuenta con una válvula que permite el paso de todos los gases de salida hacia la trampa durante el arranque en frío y a través del CTV tras este periodo. Para regenerar el adsorbente, se regula la apertura de la válvula de manera que parte del caudal de salida se hace pasar por el adsorbente que, al aumentar su temperatura, libera los HC. La otra parte del gas de salida se dirige hacia el CTV con el fin de que su temperatura no disminuya y sea capaz de oxidar tanto los HC liberados de la trampa como los NO_x y el CO.

El último de los sistemas propuestos, consiste en un primer catalizador seguido de un adsorbente con un agujero central y un segundo catalizador aguas abajo (Figura 2.2 (c)). Durante el arranque en frío, el gas de salida del motor pasa, una parte a través del adsorbente y otra parte a través del agujero central. La parte del gas que pasa a través del agujero es la que calienta el segundo catalizador para que sea capaz de oxidar los HC una vez que estos se liberan. Durante el arranque en frío, un desviador de flujo es el que se encarga de distribuir qué parte del gas va hacia el adsorbente y qué parte hacia el agujero central. Una vez pasado este tiempo, el desviador de flujo se desconecta y la mayor parte del flujo del gas pasa a través del agujero central hacia el segundo catalizador [66, 67].

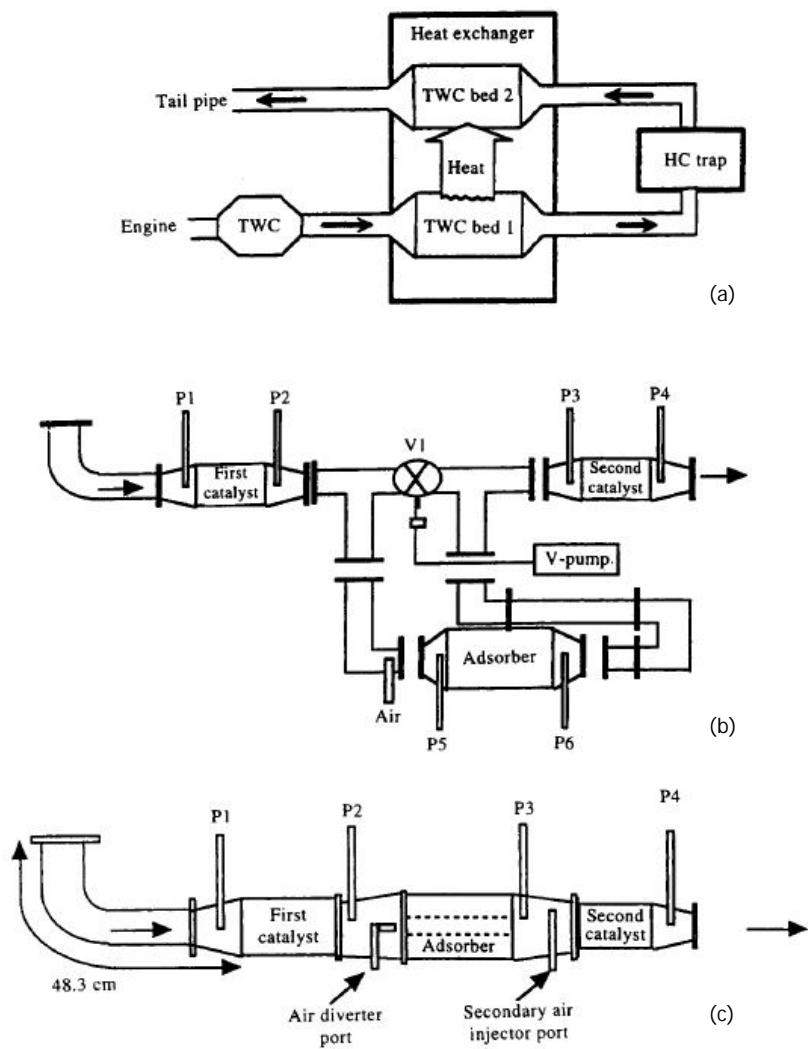


Figura 2.2. Esquema de los principales sistemas propuestos para integrar el CTV y la trampa de HC [54]

Anexo 3. Modelo del lecho de adsorción

En este apartado, se describen las ecuaciones que se resuelven y las hipótesis que se adoptan para representar matemáticamente el lecho de adsorción experimental.

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

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

A continuación, se detallan los balances de momento, de materia y de calor que se aplican en el modelo de lecho de adsorbente, así como las suposiciones adoptadas en cada caso para representar lo más fielmente posible las condiciones de trabajo reales del sistema experimental que se ha modelado.

3.1. Balance de momento: Ecuación de Ergun

La velocidad lineal del gas de entrada está relacionada con los gradientes de presión en el lecho mediante el balance de momento. El programa presenta diversas opciones dependiendo de la relación entre estas dos variables. Entre ellas se puede considerar presión constante (con velocidad lineal del gas constante o variable), para lo cual no es necesario resolver el balance de momento; o se puede considerar que la velocidad está relacionada con los gradientes internos de presión en el lecho. En este último caso, la caída de presión puede venir dada por varias ecuaciones: la ecuación de Darcy, de la Karman-Kozeny, la de Burke-Plummer o la ecuación de Ergun.

La ecuación de Darcy considera una relación lineal entre la caída de presión y la velocidad superficial del gas por lo que supone que la caída de presión es directamente proporcional al flujo volumétrico del gas de entrada; la ecuación de Karman-Koceny relaciona la velocidad con la caída de presión mediante el término laminar de la ecuación de Ergun; la expresión de Burke-Plummer [68] considera una relación entre la velocidad y la caída de presión dada por el término turbulento de la ecuación de Ergun; por último la ecuación de Ergun es la ecuación más ampliamente utilizada y combina el término laminar dado por Karman-Kozeny y el término turbulento dado por Burke-Plummer por lo que es

válida tanto para flujo laminar como para flujo turbulento. Se trata del modelo más riguroso que ofrece el programa por lo que se seleccionó para representar la relación entre la caída de presión en el lecho y la velocidad lineal del gas de entrada. Esta relación se muestra en la Ec. (3.1):

$$\frac{\partial P}{\partial z} = - \left(\frac{1.5 \cdot 10^{-3} (1 - \varepsilon_L)^2}{(2r_p \Phi)^2 \varepsilon_L^3} \mu v_g + 1.75 \cdot 10^{-5} \rho_g \frac{(1 - \varepsilon_L)}{2r_p \Phi \varepsilon_L^3} v_g^2 \right) \quad \text{Ec. (3.1)}$$

donde P es la presión total (Pa), z es la coordenada axial (m), ε_L es la porosidad interparticular del lecho, r_p es el radio de partícula (m), Φ es el factor de esfericidad (número adimensional entre 0 y 1), μ es la viscosidad dinámica del gas (Pa·s), v_g es la velocidad lineal del gas (m/s) y ρ_g es la densidad de la fase gas (g/m^3).

3.2. Balance de materia al lecho de adsorbente

Para la resolución del balance de materia se ha considerado que el flujo del gas fluye a través del lecho de adsorbente como flujo pistón. Asumiendo esta hipótesis, se considera que en cada elemento diferencial todos los elementos del fluido se mueven con una velocidad uniforme y constante a lo largo de líneas paralelas de corriente.

Si se aplica el balance de materia a cada compuesto de la fase gas, la ecuación general del modelo de flujo pistón con dispersión para un elemento diferencial de volumen de sección cilíndrica es la siguiente:

$$\varepsilon_B \frac{\partial C}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial z} \left(v_g C - \varepsilon_L D_z \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \varepsilon_L D_r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + J = 0 \quad \text{Ec. (3.2)}$$

donde ε_B es la porosidad total (inter e intraparticular), C es la concentración del gas (mol/m^3), t es el tiempo (s), v_g es la velocidad lineal del gas (m/s), D_z es el coeficiente de dispersión longitudinal (m^2/s), z es la coordenada longitudinal (m), r es la coordenada radial (m), ε_L es la porosidad interparticular del lecho, D_r es el coeficiente de dispersión radial (m^2/s) y J es el término fuente (de aparición o desaparición por transferencia de materia de la fase gas a la fase sólida y por reacción (cero en este sistema).

Si se desarrolla la ecuación anterior considerando los coeficientes de dispersión constantes a lo largo de la dirección axial y radial respectivamente, queda

$$\varepsilon_B \frac{\partial C}{\partial t} - \varepsilon_L D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \varepsilon_L D_r \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{\partial (v_g C)}{\partial z} + J = 0 \quad \text{Ec. (3.3)}$$

Los términos que incluye son, por este orden:

- Término de acumulación
- Término de dispersión axial
- Término de dispersión radial
- Término de convección
- Término de velocidad de flujo de propano de la fase gas a la fase sólida por adsorción.

Para que la suposición de flujo pistón sea válida, los efectos de la dispersión radial y axial deben ser despreciables. Por ello, a continuación se evalúan estos coeficientes para comprobar la validez del modelo asumido.

Para ello, se va a evaluar el módulo de dispersión del lecho de adsorbente, representado por el grupo adimensional $\frac{D}{v_g L}$, que considera el grado de dispersión del sistema. De este modo, si $\frac{D}{v_g L} \rightarrow 0$, el flujo se acerca a flujo pistón ideal (dispersión despreciable), mientras que si $\frac{D}{v_g L} \rightarrow \infty$, el flujo se acerca a mezcla perfecta. Experimentalmente se han obtenido diversas correlaciones que permiten obtener el grado de dispersión en función de propiedades del sistema [69, 70]. Los valores obtenidos para los módulos de dispersión axial y longitudinal respectivamente fueron $7.2 \cdot 10^2$ y $1.5 \cdot 10^2$ por lo que se considera válida la hipótesis de flujo pistón.

Por ello, la expresión general del balance de materia a la fase gas es la siguiente:

$$\varepsilon_B \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial (v_g C)}{\partial z} + J = 0 \quad \text{Ec. (3.4)}$$

El término de la velocidad de flujo J de un compuesto i viene dado por la siguiente ecuación:

$$J = \rho_{ap,s} \frac{\partial w}{\partial t} \frac{1}{PM_i} \quad \text{Ec. (3.5)}$$

donde $\rho_{ap,s}$ es la densidad aparente del sólido (g/m^3), w es la cantidad de propano adsorbido en la fase sólida en cada tiempo ($\text{g}_{\text{adsorbato}}/\text{g}_{\text{adsorbente}}$) y PM_i es el peso molecular del adsorbato (g/mol).

Dentro del este grupo se encuentra el término de velocidad de adsorción ($\frac{\partial w}{\partial t}$) de un compuesto en la fase sólida. Por lo tanto, el término de la velocidad de flujo requiere utilizar un modelo cinético de adsorción adecuado, que represente de manera satisfactoria la velocidad de adsorción del propano sobre la zeolita ZSM-5.

3.2.1. **Modelo cinético de adsorción LDF**

El programa ofrece diferentes modelos para representar la velocidad de adsorción del propano sobre la zeolita. Entre ellos están el de fuerza impulsora lineal, fuerza impulsora cuadrática, resolución del modelo riguroso de partícula distinguiendo difusión en micro y macroporos, etc. Estudios previos indican que el modelo de fuerza impulsora lineal es capaz de describir satisfactoriamente la adsorción de HC en zeolitas [71].

Si se asume que la adsorción sigue el modelo LDF, la expresión de la velocidad de adsorción es la siguiente:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = k_p (w^* - w) \quad \text{Ec. (3.6)}$$

donde w^* es el propano adsorbido por unidad de masa de zeolita cuando se alcanza el equilibrio con la concentración de propano en la fase gas (g/g de adsorbente) y k_p es el coeficiente de transferencia de materia (s^{-1}).

A partir de la expresión anterior, el término de velocidad de flujo que aparece en el balance de materia (ec. 3.4) queda:

$$J = \rho_{ap,s} k_p (w^* - w) \frac{1}{PM_i} \quad \text{Ec. (3.7)}$$

La utilización de este modelo requiere que sea estimado el coeficiente de transferencia de materia, k_p , y establecer el modelo que permita calcular w^* , es decir, la cantidad de

propano adsorbido en el equilibrio para cada concentración a lo largo del lecho de adsorbente, que viene dada por la isoterma de adsorción.

Coefficiente de transferencia de materia del modelo LDF (k_p)

El programa utilizado para modelar el lecho de adsorbente ofrece varias opciones a la hora de fijar el valor del coeficiente de transferencia de materia: puede considerarse constante, variable con la temperatura de acuerdo con la expresión de Arrhenius o con la presión, etc. En este caso, se escogió un coeficiente de transferencia de materia variable con la temperatura, de manera que el modelo tuviese en cuenta la variación de la velocidad de adsorción de propano sobre la zeolita al variar la temperatura.

Este coeficiente de transferencia de materia engloba todas las resistencia a la transferencia de materia: externa e interna e incluye los coeficientes de difusión molecular, superficial y Knudsen. Estas resistencias se relacionan con el coeficiente de transferencia de materia del LDF de acuerdo con la ecuación 3.8, donde el primer miembro a la derecha de la igualdad representa la resistencia a la transferencia externa y el segundo a la transferencia interna [¡Error! Marcador no definido.]:

$$\frac{1}{k_p} = \frac{d_p}{6k_f} K + \frac{d_p^2}{415\epsilon_p D_e} K \quad \text{Ec. (3.8)}$$

donde k_p es la constante de transferencia de materia del LDF (s^{-1}), k_f es la constante de transferencia de materia externa (m/s), ϵ_p es la porosidad de la partícula, d_p es el diámetro de las partículas (m), D_e es el coeficiente de difusión efectiva (m^2/s) y K es la constante de equilibrio.

A continuación se describe el cálculo de los coeficientes anteriores:

Cálculo de la constante de transferencia de materia externa (k_f)

Existen distintas correlaciones que nos permiten obtener el valor del coeficiente de transferencia de materia externa para un lecho fijo, todas ellas relacionan los números de Sherwood, Reynolds y Schmidt [72, 73] pero, de acuerdo al intervalo de valores de Reynolds en el que se va a trabajar, la que se ha utilizado es la siguiente [74]:

$$Sh = 2 + 1.1 \cdot Sc^{1/3} \cdot Re^{0.6} \quad \text{Ec. (3.9)}$$

donde $Sc = \frac{\mu/\rho_g}{D_m}$: número de Schmidt, $Re = \frac{u \cdot d_p \cdot \rho_g}{\mu}$: número de Reynolds y

$Sh = \frac{d_p \cdot k_f}{D_m}$: número de Sherwood, μ viscosidad del gas (Pa·s), ρ_g densidad del

gas(kg/m^3), D_m es la difusividad molecular del compuesto i en j (cm^2/s), d_p es el diámetro de las partículas (m), k_f es la constante de transferencia de materia externa (m/s) y u es la velocidad superficial (m/s).

Cálculo del coeficiente de difusión efectiva (De)

La mayoría de los adsorbentes empleados comercialmente son partículas porosas, por lo que la difusión es fundamental en el proceso de adsorción. Mediante este mecanismo las moléculas de adsorbato se trasladan desde el exterior de la partícula de adsorbente, difundiendo a través de las partículas hasta quedar retenidas en los sitios de adsorción.

La difusión tiene lugar según diferentes mecanismos, variando el mecanismo dominante en función de la estructura del adsorbente, siendo en la mayor parte de los casos varios mecanismos los que intervienen simultáneamente. Además, el mecanismo dominante también depende de las características del adsorbato y de las condiciones de operación (temperatura y rango de concentraciones).

Se pueden distinguir fundamentalmente dos mecanismos de difusión:

- Difusión en los poros

Los dos coeficientes de difusión que describen este mecanismo de difusión son el coeficiente de difusión molecular (D_m) y el coeficiente de difusión Knudsen (D_k).

Difusión molecular:

La difusión molecular tiene lugar cuando la colisión entre las propias moléculas es más importante que la colisión entre dichas moléculas y los átomos que constituyen la pared de los poros.

Dado que no se dispone de los valores experimentales de difusividades moleculares para el compuesto empleado, es preciso estimarlo a partir de correlaciones. Para presiones inferiores a aproximadamente 5 atm puede considerarse que la difusividad molecular es independiente de la concentración. Las difusividades de gases se pueden predecir con una exactitud considerable a partir de la teoría cinética, si bien las

correlaciones teóricas se han modificado teniendo en cuenta la información experimental, lo que da lugar a ecuaciones semi-empíricas como la que aparece a continuación [72]

$$D_m = \frac{0.01498 \cdot T^{1.81} \cdot (1/M_i + 1/M_j)^{0.5}}{P \cdot (T_{C_i} \cdot T_{C_j})^{0.1405} \cdot (V_{C_i}^{0.4} + V_{C_j}^{0.4})^2} \quad \text{Ec. (3.10)}$$

donde D_m es la difusividad molecular del compuesto i en j (cm^2/s), T_c es la temperatura crítica (K), V_c es el volumen crítico (cm^3/mol), M es el peso molecular (g/mol), P es la presión (atm) y T es la temperatura (K)

Difusión Knudsen

Cuando la presión total de trabajo es muy baja o el diámetro de poro pequeño, las colisiones entre las moléculas de gas y las paredes de los poros se hacen más importantes que las colisiones entre las propias moléculas, en este caso decimos que tiene lugar la difusión tipo Knudsen.

El coeficiente de difusión tipo Knudsen se puede obtener según la siguiente igualdad:

$$D_k = 9700 \cdot r_0 \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \quad \text{Ec. (3.11)}$$

donde r_0 representa el radio de poro medio (cm), M el peso molecular del adsorbato (kg/kmol) y T la temperatura (K).

- Difusión superficial

Cuando las moléculas adsorbidas se desplazan sobre las superficies del adsorbente, por ejemplo, el propano sobre una zeolita, la difusión debida a esta migración de las moléculas adsorbidas puede tener una mayor contribución que la difusión en los poros.

El coeficiente de difusión superficial se relaciona con el coeficiente de difusión efectiva, molecular y Knudsen según la ecuación siguiente:

$$\frac{1}{D_e} = \frac{\tau_p}{D_m} + \frac{1}{\frac{D_k}{\tau_p} + \frac{1 - \varepsilon_p}{\varepsilon_p} \cdot \frac{D_s}{\tau_s} \cdot K} \quad \text{Ec. (3.12)}$$

donde τ_p es la tortuosidad del poro, τ_s es la tortuosidad superficial, ϵ_p es la porosidad de partícula, K es la constante de equilibrio y D_s es el coeficiente de difusión superficial (m^2/s)

Los valores de tortuosidad de poro y superficial pueden considerarse iguales y se ha encontrado en bibliografía un valor aproximado para zeolitas de 4 [**¡Error! Marcador no definido.**, 71, 73].

Cálculo de la constante de equilibrio (K)

La constante de equilibrio se puede obtener según la siguiente ecuación [75]:

$$K = \frac{w^* \cdot \rho_{ap,s}}{C_0 \cdot PM_i} \quad \text{Ec. (3.13)}$$

donde w^* son los moles de adsorbato adsorbido por unidad de masa de adsorbente que está en equilibrio con la concentración de adsorbato en la fase gaseosa a la entrada ($g_{adsorbato}/g_{adsorbente}$), $\rho_{ap,s}$ es la densidad aparente del adsorbente (kg/m^3), C_0 es la concentración inicial del gas (mol/m^3) y PM_i es el peso molecular del adsorbato (g/mol).

Isoterma de adsorción

Como se ha indicado anteriormente, en el programa es necesario especificar el tipo de isoterma de adsorción que se desea utilizar para calcular el término de velocidad de flujo en los balances de materia. Para el modelo del lecho de adsorbente, se aplicó la isoterma de Langmuir (Ec. 8 de la memoria) dependiente de la temperatura para calcular la capacidad de adsorción en el equilibrio en cada sección del lecho de adsorbente, utilizando los parámetros obtenidos a partir de los datos experimentales.

3.3. Balance de energía al lecho de adsorbente

Puesto que el proceso de adsorción/desorción no es isotermo, es necesario considerar el balance de energía. Para ello, se aplican balances a la fase gas, a la fase sólida y a la pared del lecho de adsorbente.

3.3.1. Balance de energía a la fase gas

El balance de energía a la fase gas incluye los siguientes términos: conducción térmica, convección, compresión, transferencia de calor de la fase gas a la fase sólida, transferencia de calor de la fase gas a la pared interna del lecho de adsorbente y el calor de reacción.

La ecuación diferencial que expresa el balance de energía a la fase gas es la siguiente:
Anexo 3. Modelo del lecho de adsorción

$$\begin{aligned}
 & -k_{gz}\varepsilon_L \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2} - k_{gr}\varepsilon_L \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial^2 T_g}{\partial r^2} \right) + C_{vg} v_g \frac{\rho_g}{PM_g} \frac{\partial T_g}{\partial z} + \varepsilon_B C_{vg} \frac{\rho_g}{PM_g} \frac{\partial T_g}{\partial t} + P \frac{\partial v_g}{\partial z} + \\
 & + HTCa_p (T_g - T_s) + \frac{4H_w}{D_B} (T_g - T_0) + H_r + \frac{\rho_{ap,s}}{PM_s} C_{ps} \frac{\partial T_g}{\partial t} + \alpha_{Hx} Q_{Hx} = 0
 \end{aligned}$$

Ec. (3.14)

Si eliminamos los términos de dispersión (con k_{gz} y k_{gr} las conductividades térmicas efectivas del gas en dirección axial y radial, respectivamente (W/(mK)), el término de reacción química (con H_r la entalpía total de reacción a temperatura T de todas las reacciones en el lecho W/m³(lecho) y el término de transmisión con intercambiador externo (con α_{Hx} superficie efectiva de intercambio (m²/m³) y Q_{Hx} la velocidad de transferencia de energía con el intercambiador (W/m²), la Ec (3.14) queda

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

Ec. (3.15)

que incluye los términos, en este orden

Término de convección donde C_{vg} es el calor específico del gas a volumen constante, v_g es la velocidad lineal del gas (m/s), ρ_g es la densidad del gas (mol/m³), PM_g es el peso molecular del gas (g/mol), T_g es la temperatura del gas (K) y z es la coordenada longitudinal (m).

Término de acumulación donde ε_B es la porosidad total (inter + intraparticular) y t es el tiempo (s).

Término de compresión (variación de la energía interna por unidad de volumen por compresión), donde P es la presión total (Pa).

Transmisión de calor entre el gas y el sólido donde T_s es la temperatura del sólido (K), HTC (W/(m²K)) es el coeficiente de transferencia de la fase gas al sólido y a_p es la superficie específica de partícula por unidad de volumen de lecho (m²/m³).

Transmisión de calor entre el gas y la pared interna del lecho de adsorbente donde T_0 coincide con la temperatura ambiente, si consideramos lecho de adsorbente de pared delgada, D_B es el diámetro del lecho (m) y H_w es el coeficiente de transferencia de la fase gas a la pared (W/(m²K)).

El programa requiere la introducción de los valores de todas las variables citadas anteriormente. Algunos de estos valores se obtienen experimentalmente y otros de la bibliografía excepto los parámetros HTC, a_p y H_w , que se calculan tal como se explica en los siguientes apartados.

Cálculo del coeficiente de transferencia de energía de la fase gas al sólido (HTC)

En primer lugar es necesario calcular el número de Reynolds y el número de Prandtl:

$$Re = \frac{\rho_g d_p v_g}{\mu_g} \quad \text{Ec. (3.16)}$$

$$Pr = \frac{\mu_g C_{pg}}{k_g PM_g} \quad \text{Ec. (3.17)}$$

Además se debe calcular el factor j , cuyo valor depende del número de Reynolds.

Si $Re < 190$ entonces $j = 1.66 Re^{-0.51}$, si no, $j = 0.983 Re^{-0.41}$.

El coeficiente de transferencia de la fase gas al sólido se define como:

$$HTC = j C_{pg} \rho_g Pr^{2/3} \quad \text{Ec. (3.18)}$$

Cálculo de la superficie específica de partícula por unidad de volumen de lecho (a_p)

$$a_p = (1 - \varepsilon_L) \frac{3}{r_p} \quad \text{Ec. (3.19)}$$

Cuyo valor depende de la porosidad de la zeolita (67000 m⁻¹)

Cálculo del coeficiente de transferencia de la fase gas a la pared (H_w):

Para el cálculo de este coeficiente se utiliza la correlación dada por Kast [iError! Marcador no definido.]:

$$Nu_w \left(1 + \frac{C_{esfera} L}{D_B Pe_H} \right) = -2 \cdot 10^{-6} (Pe_H)^2 + 0.0477 Pe_H + 22.11 \quad \text{Ec. (3.20)}$$

Anexo 3. Modelo del lecho de adsorción

donde Nu_w es el número adimensional de Nusselt de transmisión de calor del gas a la pared, C_{esfera} es una constante de valor 12 para lecho empaquetado de esferas, L es la altura del lecho (m), D_B es el diámetro del lecho (m) y Pe_H es el número adimensional de Peclet de transmisión de calor del gas a la pared.

El número de Nusselt se calcula de acuerdo con la siguiente expresión:

$$Nu_w = \frac{H_w x_{carac}}{k_g} \quad \text{Ec. (3.21)}$$

donde x_{carac} es la longitud característica y se calcula como

$$x_{carac} = 1.15 (2^{rp}) \quad \text{Ec. (3.22)}$$

El número de Peclet de transmisión de calor del gas a la pared, se obtiene según

$$Pe_H = \frac{x_{carac} v_g \rho_g C_{pg}}{PM_g k_g} \quad \text{Ec. (3.23)}$$

3.3.2. Balance de energía a la pared del lecho de adsorbente

La ecuación que representa el balance de energía a la pared del lecho de adsorbente es la siguiente:

$$\begin{aligned} & -k_w \frac{\partial T_w}{\partial z^2} + \rho_w C_{pw} \frac{\partial T_w}{\partial t} - H_w \frac{4D_B}{(D_B + W_T)^2 - D_B^2} (T_g - T_w) + \\ & + H_{amb} \frac{4(D_B + W_T)^2}{(D_B + W_T)^2 - D_B^2} (T_w - T_{amb}) = 0 \end{aligned} \quad \text{Ec. (3.24)}$$

El balance de energía a la pared del lecho de adsorbente incluye los siguientes efectos:

Término de conductividad en la pared, donde k_w es la conductividad térmica de la pared (W/(mK)), T_w es la temperatura de la pared (K) y z la coordenada longitudinal (m)

Término de acumulación, donde C_{pw} es el calor específico de la pared (J/(g/K)), ρ_w es la densidad de la pared (g/m³) y t es el tiempo (s).

Transmisión de calor entre el gas ambiente y la pared externa del lecho de adsorbente, donde H_{amb} es el coeficiente de transferencia de la fase gas ambiente a la pared (W/(m²K))

3.3.3. Balance de energía a la fase sólida

$$-k_{sz} \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} - k_{sr} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial^2 T_s}{\partial r^2} \right) + C_{ps} \frac{\rho_{ap,s}}{PM_s} \frac{\partial T_s}{\partial t} + \rho_{ap,s} C_{pa} \frac{w}{PM_a} \frac{\partial T_s}{\partial t} + \frac{\rho_{ap,s}}{PM_a} \Delta H_{ads} \frac{\partial w}{\partial t} - HTCA_p (T_g - T_s) = 0$$

Ec. (3.25)

La ecuación general incluye de nuevo los términos de conducción radial y axial, que en nuestro sistema son despreciables por lo que la ecuación simplificada queda:

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

Ec. (3.26)

Esta ecuación incluye los siguientes términos:

Término de acumulación de calor en el sólido con C_{ps} el calor específico del adsorbente (J/(molK))

Término de acumulación en la fase adsorbida debido al adsorbato con C_{pa} el calor específico del adsorbato (J/(mol/K)).

Calor de adsorción, cuyo cálculo se realiza a partir de datos experimentales.

Término de transmisión de calor de la fase gaseosa al sólido, cuyos parámetros ya se han obtenido en el balance de energía a la fase gas.

Anexo 4. Cálculos y resultados

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

A continuación, se llevaron a cabo experimentos de adsorción a varias temperaturas (30°C , 50°C , 70°C , 100°C , 150°C) y varias concentraciones (100 ppmv, 250 ppmv, 500 ppmv, 750 ppmv y 1000 ppmv) con un flujo volumétrico constante de 30 mL/min/min con el fin de determinar la capacidad de adsorción en el equilibrio de propano, es decir, obtener las isotermas de adsorción para las 5 temperaturas de trabajo. Los resultados se muestran en la Figura 4.1.

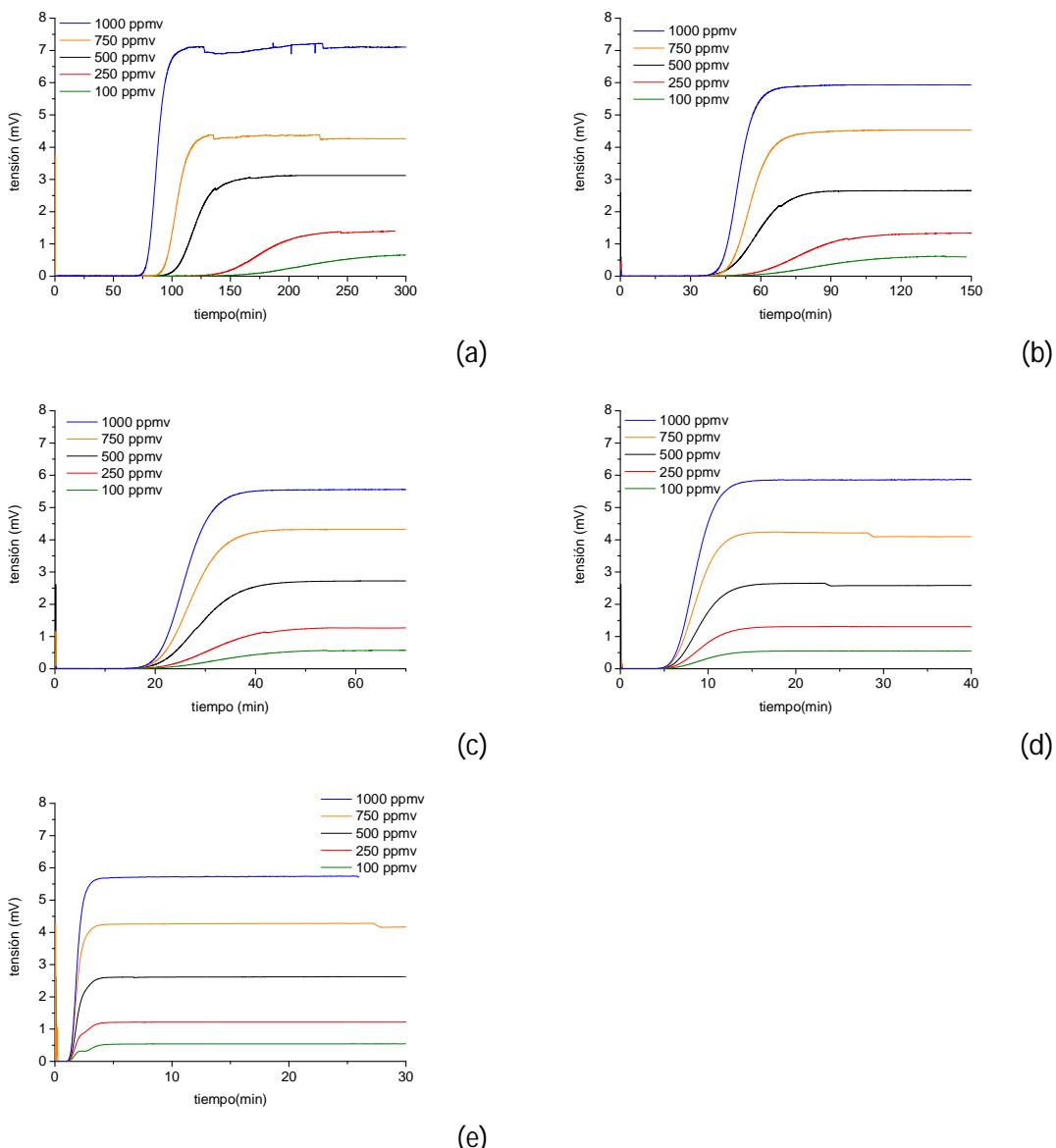


Figura 4.1. Curvas de ruptura para las distintas temperaturas de trabajo. (a) $T = 30^{\circ}\text{C}$, (b) $T = 50^{\circ}\text{C}$, (c) $T = 70^{\circ}\text{C}$, (d) $T = 100^{\circ}\text{C}$, (e) $T = 150^{\circ}\text{C}$

A modo ilustrativo, se muestra en la Figura 4.2 el gráfico comparativo de los datos experimentales y las isotermas teóricas obtenidas de acuerdo con los parámetros IP_1 , IP_2 , IP_3 e IP_4 para temperaturas de 30 °C y 70 °C:

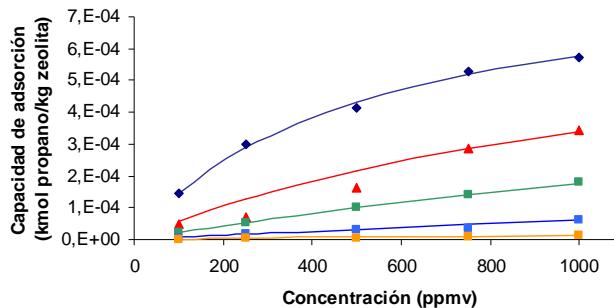


Figura 4.2. Comparación datos experimentales e isotermas teóricas para T = 30 °C (azul oscuro), T = 50 °C (rojo), T = 70 °C (verde), T = 100 °C (azul claro), T = 150 °C (naranja). Los puntos representan los datos experimentales; la línea representa la isoterma teórica obtenida a partir de los parámetros de ajuste

Los errores relativos para cada una de las concentraciones se muestran en la Tabla 4.1:

	T = 30 °C	T = 50 °C	T = 70 °C	T = 100 °C	T = 150 °C
C (ppmv)	error relativo (%)				
100	-1.003	13.241	-0.924	2.292	-28.634
250	-2.624	80.899	-0.328	3.734	-17.999
500	4.906	31.705	0.955	2.990	-16.734
750	-2.171	0.079	1.085	28.783	-9.393
1000	0.551	-1.238	-3.708	0.985	-2.419

Tabla 4.1. Error relativo entre la capacidad de adsorción de propano experimental y la capacidad de adsorción obtenida a partir de los parámetros de la isoterma de Langmuir

A continuación, a partir de las isotermas de adsorción experimentales, se calculó la entalpía de adsorción, aplicando la ecuación de Clausius-Clapeyron [76]:

$$-\Delta H_{ads} = RT^2 \left[\frac{\partial \ln(p)}{\partial T} \right]_w \quad \text{Ec. (4.1)}$$

Si se integra la ecuación entre dos temperaturas, para cantidad adsorbida constante se tiene:

$$[-\Delta H_{ads}]_w = \frac{RLn\left(\frac{P_{T_1}}{P_{T_2}}\right)}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} \quad \text{Ec. (4.2)}$$

A cada uno de los experimentos de adsorción siguió una etapa de desorción con aire en la que se comprobó que la cantidad desorbida de propano se correspondía con la cantidad adsorbida en el experimento anterior, tal como muestra la Tabla 4.2.

	T = 30 °C	T = 50 °C	T = 70 °C	T = 100 °C	T = 150 °C
C (ppmv)	cantidad adsorbida (mmol _{propano} /g _{zeolita})				
100	0.1473	0.0494	0.0228	0.0065	0.0017
250	0.2981	0.0697	0.0540	0.0158	0.0038
500	0.4129	0.1647	0.0992	0.0311	0.0074
750	0.5297	0.2852	0.1388	0.0364	0.0102
1000	0.5715	0.3432	0.1823	0.0604	0.0125
C (ppmv)	cantidad desorbida (mmol _{propano} /g _{zeolita})				
100	0.1799	0.0828	0.0399	0.0094	0.0015
250	0.3558	0.0358	0.1007	0.0149	0.0040
500	0.4766	0.2284	0.1447	0.0464	0.0065
750	0.4596	0.3090	0.1978	0.0472	0.0095
1000	0.5227	0.3962	0.2169	0.0713	0.0112

Tabla 4.2. Cantidad adsorbida de propano para cada una de las curvas de ruptura y desorbida en las curvas de desorción

Además, a lo largo de los experimentos y de manera periódica se realizaron experimentos de adsorción para comprobar que el adsorbente no perdía capacidad de adsorción con el tiempo y el número de ciclos tal como puede observarse en la Figura 4.3.

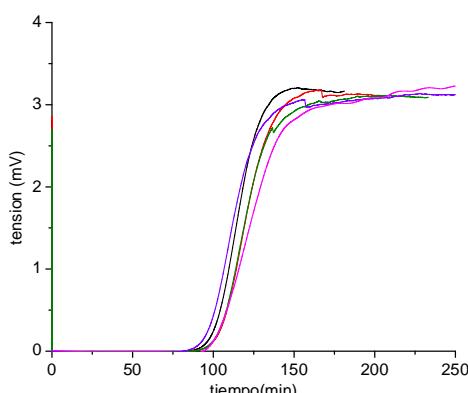


Figura 4.3. Resultados de diferentes experimentos de adsorción a 30 °C y 500 ppmv para comprobar la integridad de la zeolita con el tiempo y el número de ciclos

Por ello, se puede concluir que el adsorbente no pierde actividad con el número de ciclos y además es capaz de regenerarse completamente tras la adsorción de propano, propiedades que son deseables para la aplicación de estos materiales como trampas de HC.

4.1. Modelado del sistema de adsorción-desorción

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

- *Modelado de las curvas de ruptura*

En la Figura 4.4, se muestran los resultados obtenidos del ajuste de las curvas de ruptura experimentales para todas las temperaturas de trabajo.

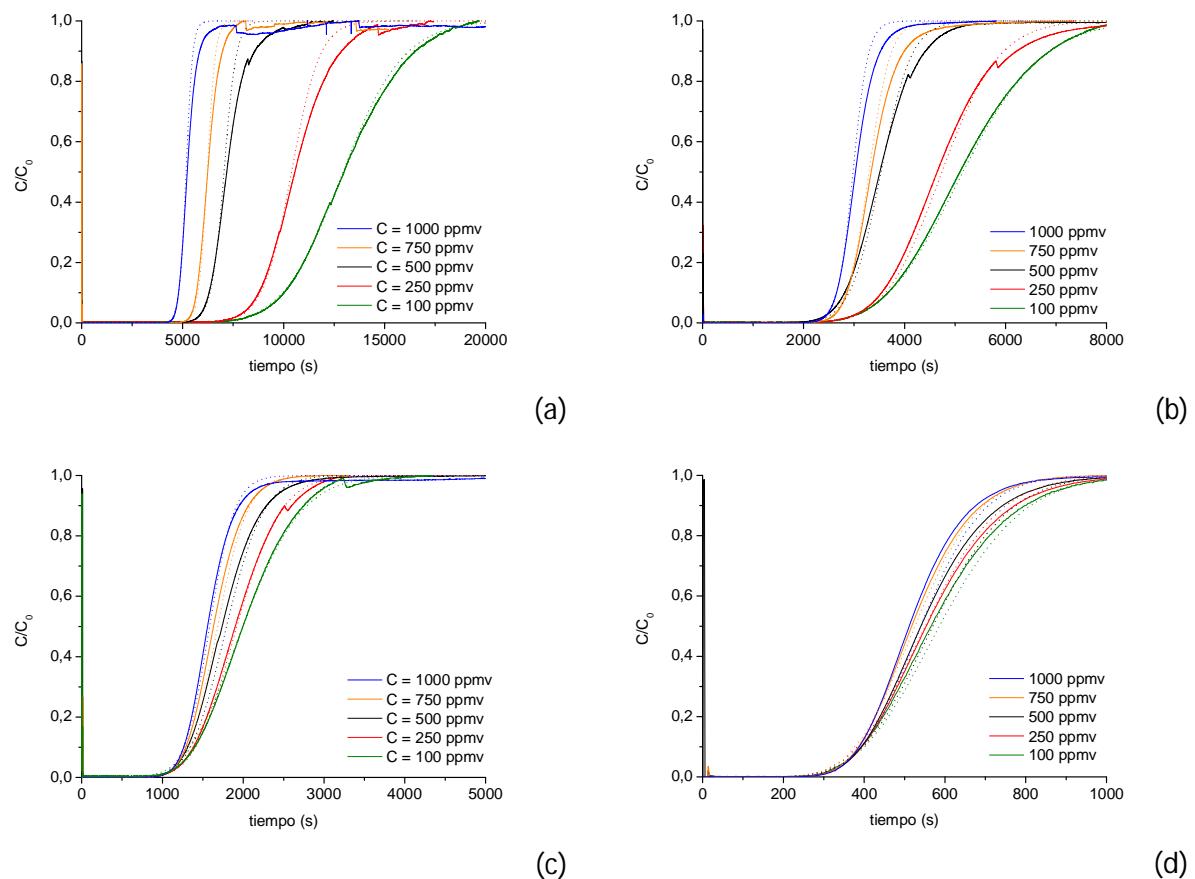


Figura 4.4. Resultados del ajuste de las curvas de ruptura experimentales obtenidas para las cinco concentraciones de trabajo a 30 °C (a), 50 °C (b), 70 °C (c) y 100 °C (d). La línea continua representa los resultados experimentales; la punteada los de la simulación

Del ajuste de las curvas de ruptura a las cuatro temperaturas y las cinco concentraciones de trabajo, se ha estimado el valor del coeficiente de transferencia de materia del LDF, k_p , que controla la velocidad de adsorción de propano sobre la zeolita. Los resultados se muestran en la Tabla 4.3.

T (°C)\C (ppmv)	30	50	70	100
100	0.01	0.018	0.03	0.2
250	0.023	0.028	0.09	0.3
500	0.025	0.05	0.07	0.2
750	0.03	0.07	0.09	0.4
1000	0.02	0.07	0.095	0.4

Tabla 4.3. Coeficientes de transferencia de materia obtenidos del ajuste de las curvas de ruptura

Se ha observado que este coeficiente, y por tanto la velocidad del proceso de adsorción, aumenta al aumentar la temperatura, así como y casi de manera general, al aumentar la concentración. Para relacionar esta variación del coeficiente k_p con la temperatura, se establece una expresión de tipo Arrhenius ($k_p = k_{p0} e^{-E_a/RT}$) para cada una de las concentraciones de trabajo cuyos parámetros k_{p0} y E_a se detallan en la Tabla 4.4.

Concentración (ppmv)	Factor preexponencial. k_{p0} (s ⁻¹)	Energía de activación. E_a (J/mol)	R ²
100	10.722	4721.9	0.92
250	10.332	4360.1	0.94
500	7.005	3249.8	0.98
750	9.568	3982.7	0.95
1000	11.308	4592.2	0.97

Tabla 4.4. Factor preexponencial, energía de activación y regresión obtenidos de la linealización de una expresión de tipo Arrhenius para el coeficiente de transferencia de materia

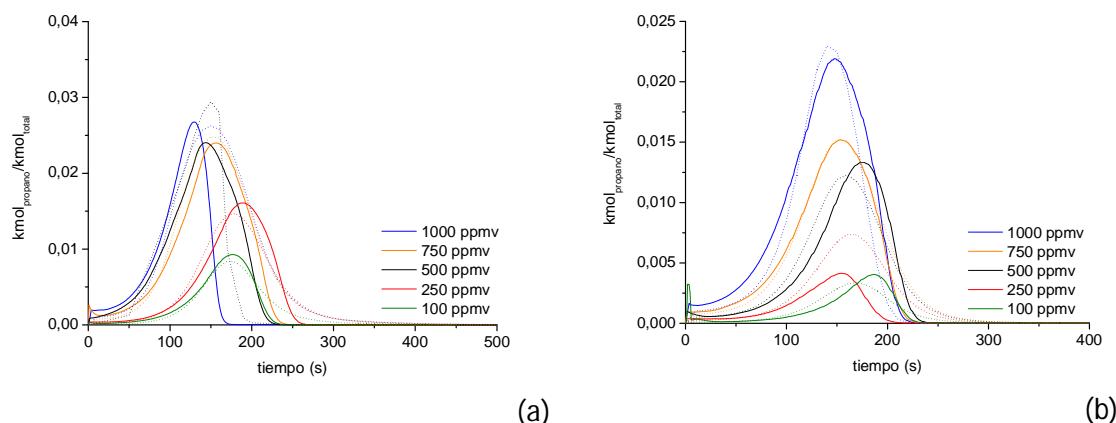
Tal como se ha mencionado en el Anexo 3, el coeficiente de transferencia de materia engloba las resistencias individuales a la transferencia de materia interna y externa. Por tanto, una vez estimado el valor de dicho coeficiente, es posible conocer el valor de los coeficientes de difusión efectivo y superficial mediante las ecuaciones 3.8 y 3.12 así como las resistencias a la transferencia de materia interna y externa. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.5.

	Concentración (ppmv)				
	100	250	500	750	1000
T (°C)	Dm (m^2/s)				
30	1.851E-07	1.851E-07	1.851E-07	1.851E-07	1.851E-07
50	2.078E-07	2.078E-07	2.078E-07	2.078E-07	2.078E-07
70	2.317E-07	2.317E-07	2.317E-07	2.317E-07	2.317E-07
100	2.697E-07	2.697E-07	2.697E-07	2.697E-07	2.697E-07
T (°C)	Dk (m^2/s)				
30	1.017E-08	1.017E-08	1.017E-08	1.017E-08	1.017E-08
50	1.050E-08	1.050E-08	1.050E-08	1.050E-08	1.050E-08
70	1.082E-08	1.082E-08	1.082E-08	1.082E-08	1.082E-08
100	1.129E-08	1.129E-08	1.129E-08	1.129E-08	1.129E-08
T (°C)	De (m^2/s)				
30	1.153E-08	2.010E-08	1.622E-08	1.549E-08	8.623E-09
50	2.213E-08	1.039E-08	1.665E-08	3.852E-08	1.935E-08
70	3.916E-08	1.655E-08	1.203E-08	1.452E-08	1.444E-08
100	2.704E-07	1.780E-08	1.163E-08	2.280E-08	2.236E-08
T (°C)	Ds (m^2/s)				
30	1.715E-12	5.824E-12	5.335E-12	6.197E-12	2.883E-12
50	4.509E-12	4.309E-12	1.014E-11	4.102E-11	1.575E-11
70	1.397E-11	1.717E-11	2.981E-11	1.717E-11	1.678E-11
100	-1.057E-11	5.557E-11	2.981E-11	8.565E-11	8.458E-11

Tabla 4.5. Coeficientes de difusión obtenidos a partir del coeficiente de transferencia de materia

- *Modelado de las curvas de desorción*

Los resultados obtenidos del modelado de las curvas de desorción se muestran en la Figura 4.5.



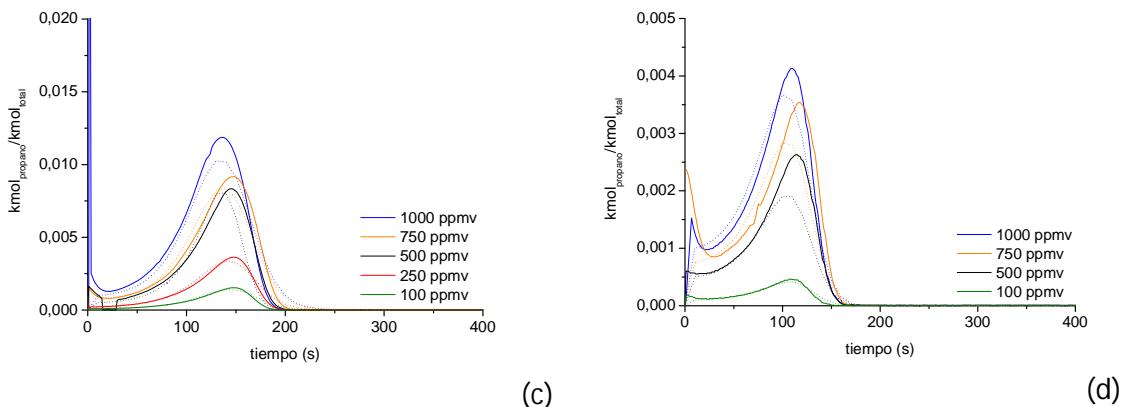


Figura 4.5. Resultados del modelado de las curvas de desorción. La línea continua muestra los resultados experimentales; la punteada los resultados de la simulación. (a) corresponde con la desorción cuando la curva de ruptura ha sido realizada a una temperatura de 30 °C, (b) de 50 °C, (c) de 70 °C y (d) de 100 °C. La curva de desorción para 100 °C y 250 ppmv no se muestra pues la señal de concentración de salida excedió el rango de medida establecido

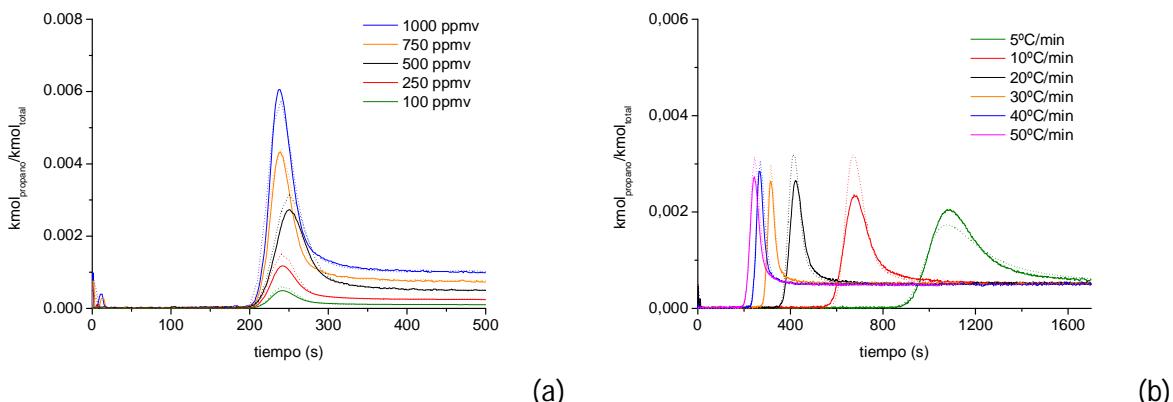
A la vista de los resultados obtenidos, queda demostrada la robustez del modelo y su aplicabilidad para la simulación del proceso cíclico de adsorción de HC.

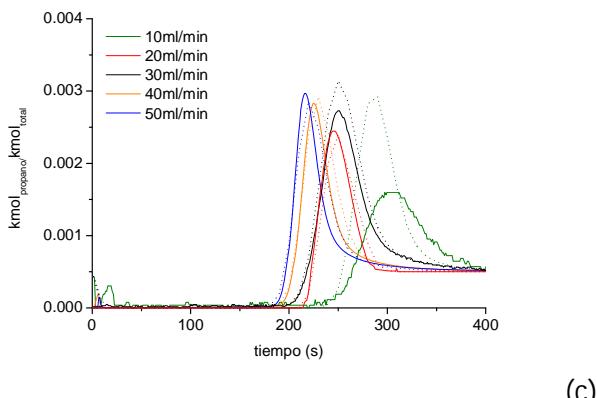
A continuación, se lleva a cabo el modelado de los ciclos de encendido en frío que representan el comportamiento del sistema en condiciones próximas a las reales.

- *Modelado de los ciclos de encendido en frío*

Para llevar a cabo el modelado de los ciclos de encendido en frío se estudiaron las variables que más afectan al comportamiento del sistema adsorbente durante los primeros instantes tras el arranque del motor. Estas variables son la concentración de entrada de propano, la rampa de temperatura y el flujo volumétrico de entrada al lecho de adsorbente. Un correcto ajuste de las curvas experimentales y teóricas pondrá de manifiesto la alta versatilidad del modelo al variar las condiciones de operación.

Los resultados obtenidos del ajuste se muestran en la Figura 4.6.





(c)

Figura 4.6. Resultados del modelado de los ciclos de encendido en frío. La línea continua muestra los resultados experimentales; la punteada los resultados de la simulación. En (a) se observan los resultados del ciclo de encendido en frío para las diferentes concentraciones de entrada de propano, una rampa de calentamiento de 50 °C/min y un flujo volumétrico de 30 mL/min. En (b) las condiciones de trabajo son flujo volumétrico de 30 mL/min, concentración de 500 ppmv y diferentes rampas de calentamiento. En (c) diferentes flujos volumétricos, rampa de 50 °C/min y concentración de propano de 500 ppmv

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