

REFRIGERADORES SOLARES POR ADSORCIÓN: ESTUDIO DE ADSORCIÓN EN UN CARBÓN CONTAMINADO CON AGUA

Andrés Sartarelli¹, Ernesto Cyrulies¹, Ariandy Vargas² Rodolfo Echarri^{1,3}, Inna Samson²

1-Instituto de Desarrollo Humano, Universidad Nacional de General Sarmiento (IDH, UNGS) J.M. Gutiérrez 1150 Los Polvorines, Pcia de Buenos Aires

2-Instituto Tecnológico de Santo Domingo (INTEC), República Dominicana

3-Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

RESUMEN: Los sistemas de refrigeración solar que desarrollamos trabajan mediante la adsorción de metanol en carbón activado. La capacidad de adsorción del carbón puede verse afectada si este contiene algún contaminante, esto a su vez reduce la performance del refrigerador. En este caso, el agua es uno de los contaminantes más importantes. La presencia de agua puede ser debida a la descomposición química del metanol, o el resultado de un procedimiento poco eficiente para la limpieza del carbón activado. Estudiaremos entonces la adsorción de metanol en los dos tipos de carbones activados utilizados, a los que se le ha agregado agua como contaminante, con el objetivo de analizar cómo cambia la eficiencia del refrigerador.

Palabras clave: Refrigeradores solares, adsorción, adsorción de metanol y agua en carbón activado

INTRODUCCIÓN

Existen diferencias importantes en el caso de adsorción de una sustancia como el metanol y la adsorción de agua, cuando se trata de carbones micro-porosos. En general la adsorción de compuestos orgánicos es regida por interacciones de dispersión intensas, que se intensifican aún más en los micro-poros (debido a la superposición de los potenciales de interacción de la molécula orgánica adsorbida, con los átomos que conforman las paredes del micro-poro). Una consecuencia de esto es que, aun con presiones relativas muy bajas, se produce el llenado casi completo de este tipo de poros. Desde el punto de vista macroscópico las isotermas que aparecen relacionadas con este fenómeno, son como la que se puede apreciar en el gráfico de la izquierda en la figura 1 (denominadas isotermas de “tipo I”), donde se alcanza rápidamente la saturación a medida que aumenta la presión relativa (Martínez, 1990). Por otro lado, tenemos que el agua no interactúa fuertemente con los átomos de la estructura del carbón activado. En este caso los procesos de adsorción se relacionan con la formación de puentes de hidrogeno: en un principio el agua queda fijada a los sitios de óxido del carbón. El “lecho” de moléculas de agua adsorbidas de esta manera constituye una nueva red de sitios de adsorción sobre la que se fijarán otras moléculas de agua (por mecanismos de puentes de hidrogeno). De este modo el lecho acuoso se va incrementando hasta que se alcanza la condensación capilar que saturará el volumen de poros. A nivel macroscópico este fenómeno se manifiesta con isotermas que poseen ciclos de histéresis como los mostradas en el gráfico de la derecha de la figura 1 (Eissmann y LeVan, 1993; Rudisill et al., 1993; Russell y LeVan, 1997).

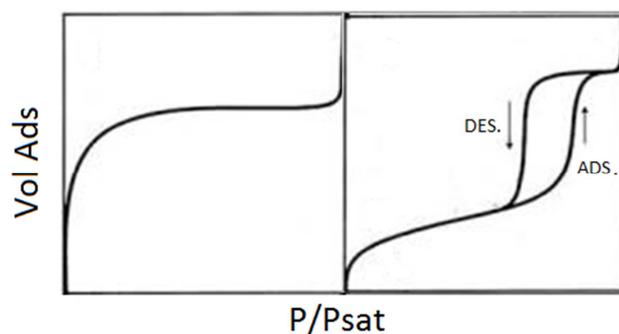


Figura 1: En el gráfico de la izquierda se observa la estructura de una isoterma de adsorción típica, para el caso de sustancias donde la adsorción es rígida por interacciones de dispersión intensas, como ocurre por cuando el metanol se adsorbe en los microporos de carbón activado. El gráfico de la derecha corresponde a la adsorción de sustancias que, como el caso del agua, no interactúan tan fuertemente con los átomos de la estructura del carbón. En ambos gráficos se puede observar cómo cambia el volumen adsorbido en función de la presión relativa: P/P_{sat} , donde la P_{sat} es la presión de saturación correspondiente a la temperatura de la isoterma.

La adsorción de mezclas de agua con compuestos orgánicos diluibles en ella, constituye un proceso complejo y diferente al caso en donde el compuesto orgánico no se diluye parcial o totalmente en agua. En este trabajo no analizaremos como se adsorben mezclas con diferentes porcentajes de compuesto orgánico y agua, solamente nos restringimos a estudiar como se ve afectada la capacidad de adsorción de un carbón activado básicamente micro-poroso, para adsorber metanol, cuando este posee una pequeña cantidad de agua pre-adsorbida en su estructura. Como modelo para estudiar este proceso (llenado volumétrico de poros) utilizaremos el de Dubinin- Astakhov.

MODELO DE DUBININ- ASTAKHOV

Existe una correlación entre el trabajo molar de adsorción o potencial termodinámico de Polanyi (Dubinin and Astakhov, 1970) y la fracción de sustancia adsorbida. Este trabajo es precisamente igual a la variación del potencial de Gibbs que sufre el fluido al ser adsorbido. La teoría de Dubinin – Radushkevich (DR) se basa justamente en la existencia de esta correlación. Esta formulación, pese a sus limitaciones, es una de las más utilizadas para describir el fenómeno de adsorción cuando esta consiste en el llenado en volumen de micro-poros (Passos et al., 1989; Anyanwu et al., 2001; Jing and Exell, 1993). Las expresiones de D-R y otra análoga a ella denominada de Dubinin- Astakhov (DA) se diferencian sólo por el valor del exponente “ n ” que aparece en su expresión (ecuación 1). En el caso del modelo DR este exponente vale 2, mientras que en DA queda como parámetro de ajuste.

$$x(p, T) = W_0 \rho_l(T) \exp \left[-D \left(T \ln \frac{P_{SAT}}{P} \right)^n \right] \quad (1)$$

En esta expresión, la razón entre la masa de metanol adsorbido y la de carbón utilizado como adsorbente está representada por $x(P, T)$, P es la presión, T es la temperatura (en grados Kelvin). El parámetro W_0 es la razón máxima de metanol adsorbido (cuando la presión del metanol es la de saturación líquido-vapor). Este parámetro está directamente relacionado con el volumen total de los micro-poros. Llamaremos $\rho_l(T)$ a la densidad del metanol adsorbido. La “afinidad” (que depende del potencial de interacción entre las moléculas del metanol y los átomos que conforman la estructura del carbón) estará contenida en el parámetro “ D ”. La presión de equilibrio líquido-vapor del fluido vale P_{SAT} . En esta expresión $T \ln(P_{SAT}/P)$ es proporcional al potencial de Polanyi. Por otro lado, la densidad del metanol depende de la temperatura.

$$\rho(T) = \rho_0 [1 - \alpha(t - 10)] \quad (2)$$

Donde el factor de expansión volumétrica del metanol líquido (1/°C) vale:

$$\alpha = 0.00149.$$

Los parámetros del modelo pueden obtenerse tanto ajustando isothermas como mediante un análisis de isósteras de adsorción (Sartarelli et al., 2012)

Para casos generales de adsorción de vapores de alcohol y agua en carbón activado, el modelo de DA ajusta bien a los datos experimentales en un determinado rango de presiones. A presiones relativas muy bajas el ajuste es deficiente pues no cumple con la ley de Henry, ya que cuando la presión relativa tiende a cero la derivada de la concentración, dada por la ecuación 1, también tiende a cero. El modelo de DA tampoco resulta adecuado para otros alcoholes puros con mayor número de carbonos. Estos casos pueden ser muy bien descriptos por las isothermas de Toth (Malek y Farooq, 1996) pero estas isothermas no son capaces de describir con precisión aceptable la adsorción del metanol.

En el caso de mezcla de alcoholes y agua, DA presenta limitaciones para presiones relativas superiores a 0.1, a partir de la cual las discrepancias pueden ser importantes (Fingueneisel et al., 2005). En el caso de mezclas, donde el porcentaje de agua es del orden del porcentaje del alcohol, hay que recurrir a otras formulaciones (Okazaky et al., 1978). En nuestro caso la cantidad de agua es muy pequeña (en relación a la masa de carbón) y vamos a ver que DA ajusta bien los valores experimentales en el rango de presiones de trabajo de nuestro refrigerador.

REFRIGERADOR SOLAR POR ADSORCIÓN: FUNCIONAMIENTO Y RANGO DE PRESIONES

En la figura 2 podemos observar el esquema del refrigerador solar por adsorción de metanol en carbón activado. Este consta de un colector cilindro-parabólico dentro del cual se ubican dos tubos que contienen en su interior el carbón activado.

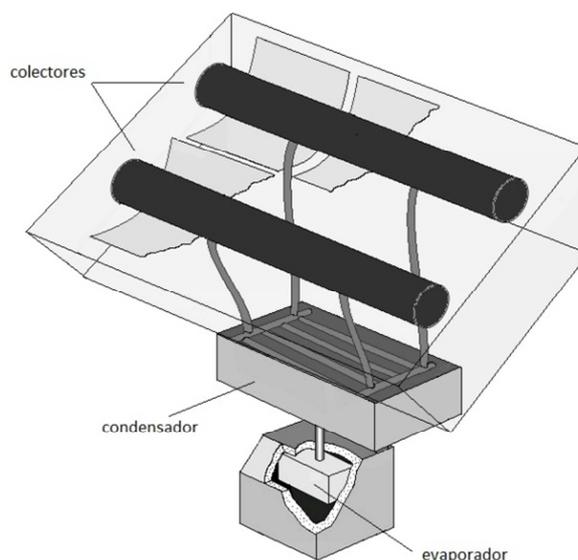


Figura 2: Esquema de nuestro refrigerador solar de adsorción. Los colectores consisten en tubos de hierro con tapas laterales selladas. Estos tubos contienen el carbón activado y se ubican en el foco de espejos cilíndrico - parabólicos de acero inoxidable. El sistema está diseñado de modo tal que los tubos colectores alcanzan fácilmente una temperatura de 100°C al ser iluminados por la luz solar. Los colectores se conectan por caños de cobre al condensador y éste a su vez queda conectado al evaporador donde se recolecta el metanol en estado líquido. El evaporador a su vez está contenido en otro recipiente lleno de agua ubicado dentro de lo que se denomina “cámara fría”.

Durante el día, debido a la radiación solar que incide en el colector (de tipo concentrador cilindro-parabólico) se alcanza una temperatura de unos 100°C (máximo 120°C). Esto hace que el metanol previamente adsorbido en el carbón, se desorba (fase de desorción) pasado a la fase líquida luego de atravesar el condensador, para terminar depositado en el evaporador. Durante la noche, cuando el colector esta frío, el metanol vuelve a adsorberse en el carbón (fase de adsorción). La baja presión, consecuencia de este proceso, hace que el alcohol del evaporador se enfrié hasta congelar el agua que lo rodea. Suponemos aquí que durante la fase de adsorción la temperatura del colector es del orden de los 25°C y la presión del sistema corresponde a la presión de saturación a la temperatura del evaporador (aproximadamente 0°C). Si analizamos la isoterma de adsorción de 25°C esto nos da una presión relativa del orden de 0.3. Mientras que en la fase de desorción la presión del sistema está fijada por la temperatura del condensador, siendo ésta del orden de los 30°C la presión es aproximadamente 0.2 atm y la temperatura del colector es del orden de los 100°C lo cual da como resultado una presión relativa de 0.05. En este rango de presiones, los ajustes del modelo de DA a los valores experimentales, dan desviaciones que no superan el 6 % tanto para la sorción en ambos carbones libres de humedad así como para el caso de los carbones que contienen hasta un 7% de agua pre-adsorbida. Por otro lado, a estas presiones y a la temperatura del colector la fracción desorbida de agua es nula a los fines prácticos. Vale decir, como antes se mencionó, el agua queda confinada en el carbón.

CONTAMINACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO

Como se comentó en el resumen existen básicamente dos “mecanismos” responsables del contenido de agua adsorbido en el carbón activado. La contaminación con agua puede deberse a la descomposición química del metanol, ya que, durante el funcionamiento del equipo refrigerador, en una parte de su ciclo, este alcohol entra en contacto con el carbón activado a temperaturas que pueden superar los 100°C. En este contacto, dependiendo de las características del carbón, básicamente de su pH y de los productos químicos fijados en su estructura como consecuencia de su síntesis, se puede producir la descomposición de una fracción del metanol en agua. El otro mecanismo está relacionado con la dificultad para extraer el agua que el carbón fija al adsorber la humedad atmosférica. Los equipos comerciales que miden adsorción generalmente trabajan con muestras de carbón muy pequeñas (del orden de las décimas de gramo). Pese a su pequeñísimo tamaño se necesita someter a las muestras a temperaturas del orden de los 300°C, en una atmósfera cuya presión no supera las 10-8 atm y por un lapso generalmente superior a las 6 horas, para extraer así, la mayor parte del agua y otros contaminantes adsorbidos en sus poros. En el caso de nuestro dispositivo de refrigeración solar el contenedor del carbón (los tubos colectores) aloja unos 20 kg de este adsorbente (ver figura 2). Los colectores consisten en tubos de acero de aproximadamente un metro y medio de longitud y 15 cm de diámetro dentro del cual se ubica el carbón activado. Calentar la gran masa de carbón que allí se encuentra, a unos 300°C y de manera más o menos uniforme, no solo resulta muy dificultoso, sino que puede ser contraproducente ya que puede dañar el sello de goma que poseen estos tubos para asegurar el vacío. A esto hay que sumarle que el tiempo necesario para alcanzar el nivel óptimo de deshidratación es varias veces superior al que se necesita para calentar una micro-muestra de una décima de gramo Ensayos realizados en nuestro modelo mostraron que se requieren varios días para extraer algo de la humedad adsorbida, máxime que no se puede trabajar a temperaturas tan altas (como los 300°C que alcanzan las muestras en los medidores comerciales) sin dañar el equipo. Por ende, será prácticamente imposible conseguir que el carbón quede libre de agua (como ocurre con la muestra en los equipos de medición), de modo que las isotermas medidas sobre muestras libres de contaminantes, pueden estar muy lejos de representar el comportamiento del carbón en el refrigerador.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS OBTENIDOS

Estimaciones realizadas con nuestro equipo de refrigeración muestran que luego de una limpieza profunda el carbón podría contener aprox. un 5-7% de su peso en agua. Medimos entonces isotermas pero contaminando primero a la muestra de carbón con este porcentaje de agua. Analizamos primero el grado de ajuste obtenido mediante el modelo de DA para el caso donde el metanol se adsorbe en un carbón con este grado de contaminación. En los gráficos de la figura 3 se muestran los resultados de la adsorción de metanol en los dos tipos de carbones que consideraremos: carbones activados de marcas comerciales denominadas CNR115 y WSC470. Los gráficos superior e inferior de la derecha,

muestran cómo cambia la fracción de metanol adsorbida (medida en kg de metanol por cada kg de carbón) en función de la presión relativa para el caso en donde los carbones han sido contaminados con un 7% de agua (luego de ser sometidos a un proceso de limpieza profundo, que garantiza que la muestra queda libre de contaminantes). Los gráficos de la izquierda muestran curvas análogas, pero en este caso para ambos carbones libres de agua. En ambos casos los datos los obtuvimos mediante un equipo comercial para medir adsorción. En todos los gráficos los cuadrados corresponden a datos experimentales y la curva continua es el ajuste mediante el modelo de DA. Los errores de cualquiera de los ajustes se mantienen inferiores al 6% (en el rango de presiones de trabajo), tanto para la adsorción como para la correspondiente desorción. En ambos carbones se observa además un ciclo de histéresis muy pequeño (figura 4), vale decir que las curvas de desorción prácticamente coinciden con las de adsorción, no solo a la temperatura mostrada sino en un amplio rango de temperaturas que barre cómodamente el rango de trabajo del refrigerador.

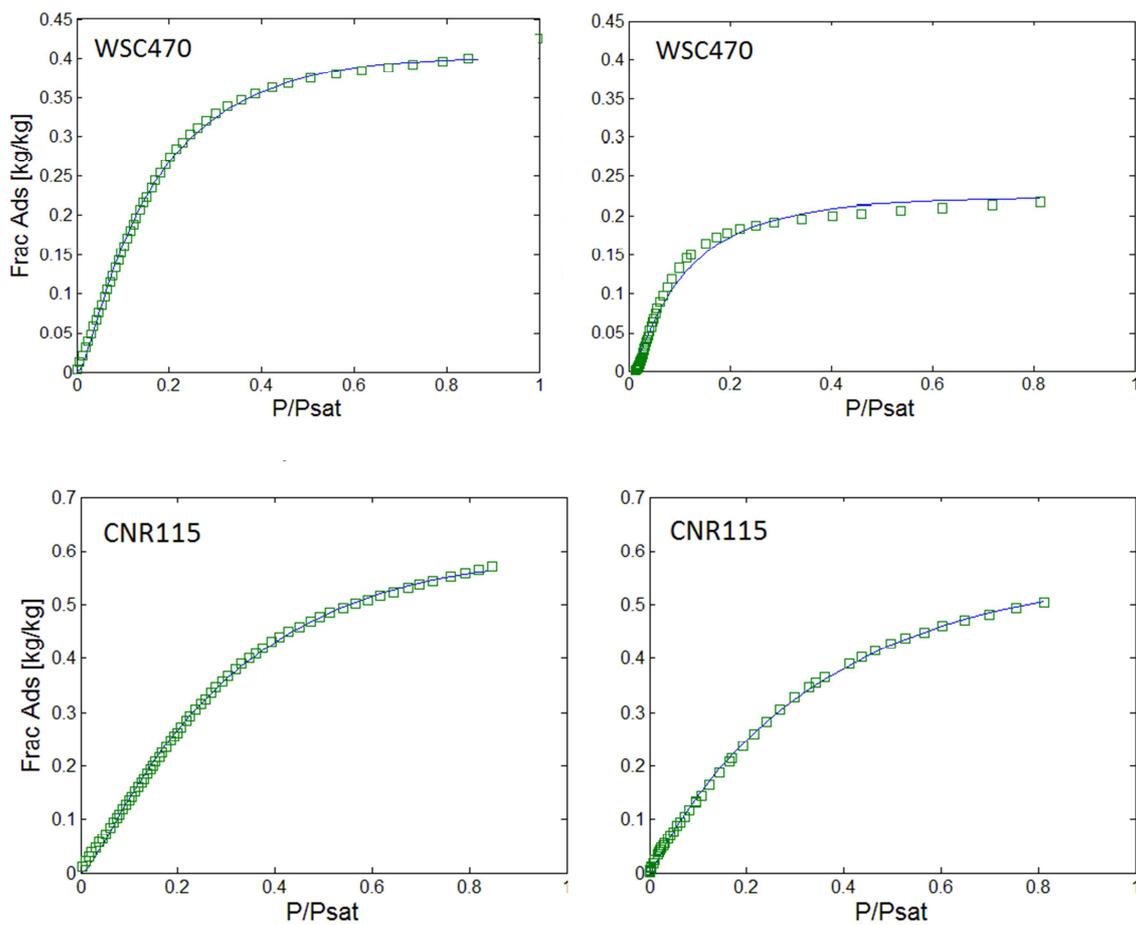


Figura 3: Fracción de metanol adsorbido en carbón activado CNR115 y WSC470. En el eje de abscisas tabulamos en relación a la presión de saturación del metanol correspondiente a la temperatura de la isoterma (en este caso la temperatura de isotermas es de 40°C) y en las ordenadas la relación entre la masa de metanol adsorbido y la del carbón. Los gráficos de la derecha corresponden al carbón conteniendo 7% de agua pre-adsorbida. En los gráficos de la izquierda el carbón ha sido previamente sometido a un proceso de limpieza (ver texto) En ambos gráficos los cuadrados corresponden a datos empíricos y la curva de trazo continuo al ajuste mediante el modelo DA.

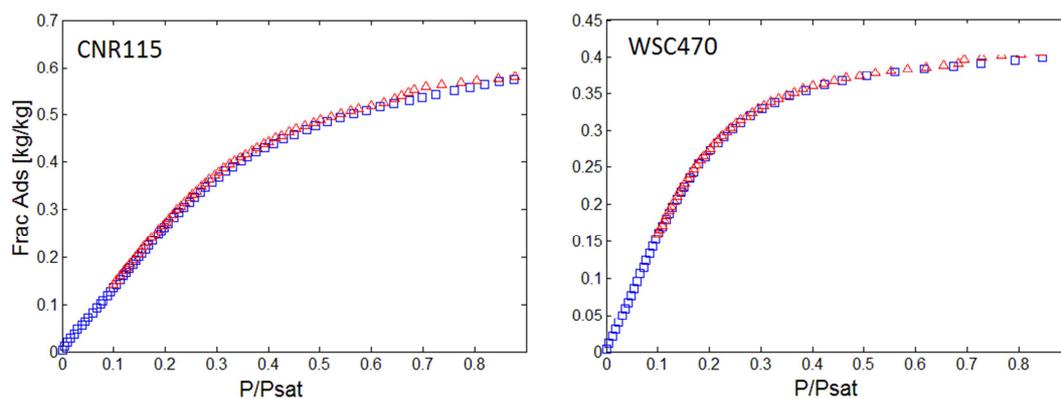


Figura 4: En estos gráficos se muestran isothermas de adsorción y desorción de metanol para los carbones CNR115 y WSC470. Los datos señalados con cuadrados azules corresponden a valores empíricos de adsorción y los señalados con triángulos rojos a los de desorción. Como se puede observar en ambos gráficos, las curvas delineadas por estos datos, prácticamente se solapan, lo cual indica que el ciclo de histéresis es prácticamente nulo. Estas isothermas corresponden a una temperatura de 40°C

En la figura 5 se comparan, en el mismo gráfico, las isothermas para ambos carbones sin contaminar y contaminados con un 7% de agua.

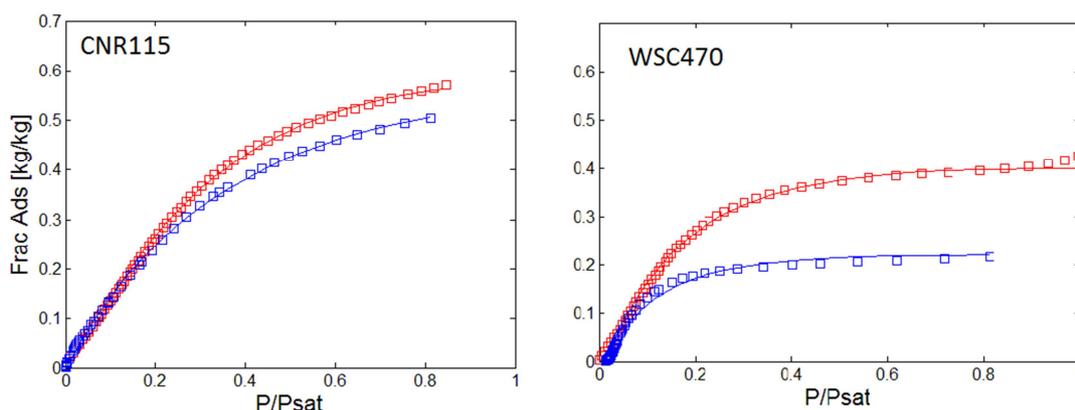


Figura 5: En estos gráficos se comparan las capacidades de absorción del carbón CNR115 (figura izquierda) y del WSC470 (figura derecha), con un 7% de agua pre-adsorbida en su estructura (curva inferior) en relación a la que poseen los mismos carbones libres de agua (curvas superiores). Como en los gráficos 3 y 4 el eje de ordenadas corresponde a la fracción de metanol adsorbido y en el de abscisas se tabuló la presión (relativa a la presión de saturación a la temperatura de las isothermas)

En la tabla 1 se muestran los valores de los parámetros utilizados en el modelo de DA para ambos carbones. Estos parámetros se obtienen ajustando la curva del modelo DA a los valores experimentales por cuadrados mínimos.

Parámetros de DA	CNR115 limpio	CNR115 con 7% de agua
W_0 [l/Kg]	0.61	0.54
D [1/Kn]	3×10^{-5}	2.9×10^{-5}
n	1.63	1.62

Parámetros de DA	WSC- 470 limpio	WSC- 470 con 7% de agua
W_0 [l/Kg]	0.39	0.22
D [1/Kn]	3.5×10^{-7}	2.9×10^{-8}
n	2.24	2.56

Tabla 1: Coeficientes del modelo de DA para el carbón CNR 115 y el WSC- 470 libre de agua y para los mismos carbones con 7% de agua adsorbida.

METANOL CIRCULANTE

Denominamos metanol circulante a lo que resulta de la máxima concentración que se alcanza de metanol en el carbón (y esto ocurre durante la noche) a lo que se le resta la mínima concentración de metanol en el carbón (que se produce durante la máxima temperatura del colector). Esa es la cantidad de metanol que circula por el equipo y está directamente relacionada con la cantidad máxima de hielo que puede producir el refrigerador en condiciones ideales de funcionamiento. En los gráficos de la figura 6 se muestra cómo cambia la cantidad de metanol circulante en función de la temperatura de condensación (en el eje de ordenadas se ha tabulado la cantidad de litros de metanol que circula en el sistema por kilogramo de carbón del colector) para cada carbón libre de agua (curva superior) y para el mismo carbón conteniendo 7% de agua pre-adsorbida.

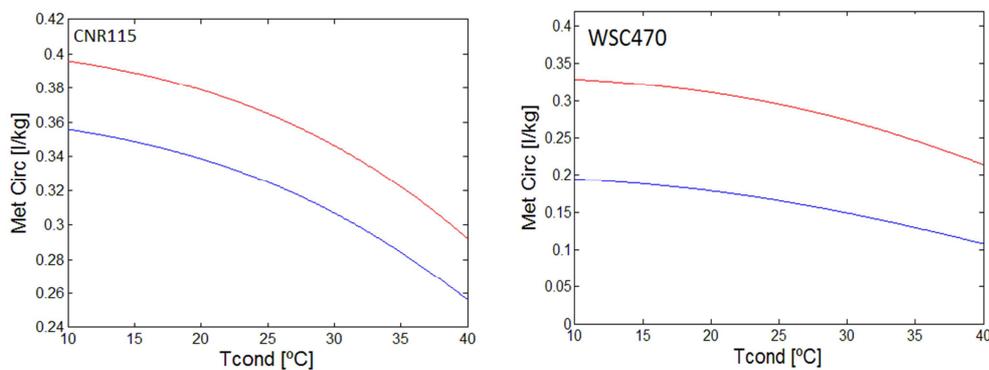


Figura 6: El gráfico muestra la variación de la cantidad de metanol circulante (en kg de metanol por cada kg de carbón) en función de la temperatura a la que se encuentra el condensador del refrigerador, para ambos carbones. La curva superior corresponde a los carbones libres de agua y la inferior a los mismos carbones conteniendo 7% de agua pre-adsorbida.

CONCLUSIONES

El proceso de limpieza del carbón, una vez introducido en el colector del refrigerador, resulta poco eficiente debido al inconveniente que conlleva elevar la temperatura de los colectores a unos 300°C ya que eso dañaría los sellos de goma que mantienen el vacío, más aun teniendo en cuenta que, por el enorme volumen de carbón, habría que mantener esta temperatura (y además condiciones de vacío) por varios días. Una posible solución a este problema sería, por un lado, localizar el carbón algo alejado de los extremos de los tubos colectores, donde se encuentran los sellos de vacío e introducir resistencias eléctricas en el lecho del carbón dentro de estos tubos, para de esta manera poder alcanzar mayores temperaturas en el carbón y no dañar los sellos de goma. Por otro lado, el vacío que simultáneamente se debe realizar en el sistema, contribuiría a uniformizar la temperatura del carbón.

Bajo ciertas concentraciones de agua adsorbida en los carbones analizados (la cantidad de agua no supera en peso el 7% del peso del carbón) y dentro de un rango de presiones relativas que van desde 0.05 hasta aproximadamente 0.3 (que se corresponde con el rango de funcionamiento de nuestro refrigerador solar), el modelo de DA ajusta los datos experimentales con una desviación no mayor al 6%, pudiéndose prescindir de esta manera de otros modelos de ajuste más complejos. Si bien como antes mencionamos los ajustes mantienen buen acuerdo con los datos experimentales en el rango de

trabajo, el modelo permite ajustar con buena precisión por encima de este rango, hasta presiones relativas del orden de 0.8 para este tipo de carbones.

En el caso del CNR115 el porcentaje en que decae la cantidad de metanol circulante, cuando este carbón posee un 7% de agua adsorbida y cuando se desorbe a 25°C (temperatura del condensador), es aproximadamente un 11% del valor máximo con la consecuente baja en la eficiencia del refrigerador.

Para el caso del carbón WSC los valores de metanol circulante descienden considerablemente en un 44% de su valor máximo (en las mismas condiciones anteriores donde la temperatura de condensación se toma igual a 25°C). Cabe entonces pensar que una sustancia secante a modo de trampa de agua, insertada en el sistema no necesariamente mejoraría la performance del equipo ya que el agua producida en la descomposición del metanol queda retenida en el carbón, debido a que la reacción de descomposición, de producirse, lo hace en los poros del carbón. Lo mismo ocurre con el agua que no se puede extraer (luego de un proceso de limpieza que por las razones antes comentadas resulta ser poco eficiente)

REFERENCIAS

Anyanwu E.E, Oteh U.U and Ogueke N.V. (2001). Simulation of a solid adsorption solar refrigerator using activated carbon/methanol adsorbent/refrigerant pair, *Energ. Convers. Manage.* 42, 899-915.

Cyrulies E., Echarri R., Hall M., Justianovich S., Sartarelli A., Vera S. (2011). “Refrigeradores solares en el noroeste de Córdoba. “Un proyecto con capacidad de desarrollo local”. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente Vol. 15.*

Dubin M.M. and Astakhov V.A. (1970). “Description of adsorption equilibria of vapors on zeolites over wide ranges of temperature and pressure”. *Adv Chem Ser* 102:69.

Eissmann, R. N.; LeVan, M.D. (1993). “Coadsorption of Organic Compounds and Water Vapor on BPL Activated Carbon. 2.1, 1, 2-trichloro-1, 2, 2-trifluoroethane and Dichloromethane”. *Ind. eng. Chem. Res* 32, 2752-2757.

Fingueneisel, G.; Zimny, T.; Weber, J. (2005) On the prediction of adsorption isotherms of metanol/water vapour mixtures on microporous activated carbon.

Jing H. and Exell R.H.B. (1993). Adsorptive properties of activated charcoal/methanol combinations, *Renew Energy* 3(6/7): 567-75.

Malek, A.; Farooq, S. (1996). “Comparison of Isotherm Models for Hydrocarbon Adsorption on Activated Carbon”. *AIChE J.* 42, 3191-3201.

Martínez. J. M. (1990). “Adsorción física de gases y vapores por carbones”, Universidad de Alicante (Ed. Secretaria de publicaciones de la Universidad de Alicante).

Okazaki, M.; Tamon, H.; Toei, R. (1978) “Prediction of Binary Adsorption Equilibria of solvent and Water Vapor on Activated Carbon”. *J. Chem. Eng.* 11,209-215.

Passos, E. F., Escobedo J. F. and Meunier F. (1989). Simulation of an intermittent adsorptive solar cooling system. *Solar Energy* 42, 2; pp. 103-111.

Rudisill, E.N.; Hacskeylo, J.J.; LeVan, M.D. (1992) “Coadsorption of hydrocarbons and Water on BPL Activated Carbon “. *Ind. Eng. Chem. Res* 31, 1122-1130.

Russell, B. P.; LeVan, M.D. (1997) "Coadsorption of Organic Compounds and Water Vapor on BPL Activated Carbon. 3. Ethane, Propane, and Mixing Rules". *Ind. Eng. Chem. Res* 36, 2380-2389.

Sartarelli A., Cyrulies E., Echarri R., Vera S. (2012). "Método para la determinación de parámetros de adsorción del par metanol-carbón activado utilizado en sistemas de refrigeración solar". XXXV Reunión de Trabajo de Asociación Argentina de Energías Renovables y Ambiente.

Vera S., Sartarelli A., Echarri R., Cyrulies E. Samson I. (2011). "Prototipos de Refrigeradores solares por Adsorción". XXXIV Reunión de Trabajo de Asociación Argentina de Energías Renovables y Ambiente.

ABSTRACT: Solar Cooling Systems we develop work by adsorption on activated carbon Methanol. The adsorption capacity of coal can be affected if it contains a contaminant, this in turn reduces the performance of the refrigerator. In this case, water is one of the most important pollutants. The presence of water may be due to chemical decomposition of methanol or the result of an inefficient for cleaning the activated carbon procedure. Then we study the methanol adsorption in the two kinds of activated carbons used, to which water has been added as a contaminant, in order to analyze how changes the efficiency of the refrigerator