

## MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DE ADSORCIÓN DEL PAR METANOL-CARBÓN ACTIVADO UTILIZADO EN SISTEMAS DE REFRIGERACIÓN SOLAR

Andrés Sartarelli<sup>1</sup>, Ernesto Cyrulies<sup>1</sup>, Rodolfo Echarri<sup>1,2</sup>, Sergio Vera<sup>1</sup>, Inna Samson<sup>3</sup>  
Instituto de Desarrollo Humano, Universidad Nacional de General Sarmiento (IDH, UNGS)  
J.M. Gutiérrez 1150 Los Polvorines, Pcia de Buenos Aires  
Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)  
<sup>3</sup>INTEC (Instituto Tecnológico Santo Domingo. Rep. Dominicana)  
FONDOCYT 2008-2-E1-010  
asartare@ungs.edu.ar

*Recibido: 30/07/12; Aceptado: 27/09/12*

**RESUMEN:** En este trabajo se calculan los parámetros de adsorción, correspondientes al modelo de Dubinin-Astakhov, de cuatro muestras de carbones activados disponibles en el mercado nacional, utilizando como adsorbato metanol al 99.8% de pureza. Estos cálculos se realizan dentro del rango de temperaturas y presiones con el que trabajan los dispositivos de refrigeración solar de adsorción, que utilizan carbón-metanol como par refrigerante. De esta manera se busca determinar el carbón más conveniente para este tipo de sistemas de refrigeración como los que desarrolla nuestro equipo de trabajo. El dispositivo utilizado para medir las variables termodinámicas que permiten la determinación de los parámetros, fue completamente construido en la Universidad Nacional de General Sarmiento.

**Palabras clave:** Adsorción, Dubinin-Astakhov, Metanol, Carbón activado.

### INTRODUCCIÓN

Los dispositivos de refrigeración solar que desarrollamos en la Universidad Nacional de General Sarmiento, utilizan el mecanismo de adsorción para producir frío. El adsorbente que usamos es el carbón activado. La producción de frío por parte de estos equipos depende, entre otros factores, de lo que denominamos “metanol circulante”, es decir de la cantidad de metanol que libera el carbón en relación a la que adsorbe (Vera et al. 2011) y esto a su vez, es función de las características de adsorción del par carbón-metanol. Se hace entonces imprescindible poder determinar cuáles son esas características, calculando para ello el valor de determinados parámetros que aparecen en las ecuaciones de adsorción. Todos los cálculos se hicieron en un rango de temperaturas que varía entre los 30°C y los 120°C y para presiones entre 20 y 600 mbar. Estos rangos constituyen parte del intervalo de temperaturas y presiones en que trabajan los refrigeradores solares por adsorción que utilizan este par refrigerante.

### Características de la adsorción

Sustancias como el carbón activado contienen poros de variados tamaños y formas geométricas. Estos poros pueden ser categorizados básicamente en tres grupos (Hu y Exell, 1993; Gregg y Sing, 1982): microporos, son aquellos cuyos radios son menores a 2nm. Los mesoporos son los que poseen radios comprendidos entre los 2 y 50nm y los macroporos son aquellos cuyos radios son mayores a 50nm. La forma de las isoterms de adsorción revela la estructura del carbón en cuanto a la distribución de los diversos tipos de poros (García et al, 2007; Gregg y Sing, 1982).

La adsorción de ciertas sustancias en estas estructuras puede ocurrir por mecanismos que combinan además procesos de difusión. Las moléculas del adsorbato se concentran sobre las paredes que conforman los poros (adsorción en superficie) así como también en el interior de los mismos. Adsorción en volumen o “llenado en volumen” es un término que se reserva para este último fenómeno, cuando el tamaño de los poros es del mismo orden que el de las moléculas de la sustancia que se concentra en su interior.

Para describir la adsorción física en superficie, se utilizan con razonable éxito las formulaciones de Langmuir o la de BET, desarrollos que surgen a partir de primeros principios (Gregg y Sing, 1982).

Si la adsorción consiste en el llenado en volumen, las formulaciones semi-empíricas que mejor describen el proceso son las de Dubinin-Radushkevich (D-R) y la de Dubinin-Astakhov (D-A) (Cheng y Yang 1994; Dubinin y Astakhov, 1970; Martínez, 1990), basadas en la teoría del potencial de Polanyi (Cheng y Yang 1994; Yang y Xing 2010). Sin embargo, para cierto rango de valores de las variables (presión, temperatura y concentración), se prefiere la formulación de D-A a la de D-R (Critoph 1988; Hu y Exell 1993). En las referencias (Critoph 1988; Sundaram 1993) se ponen en evidencia algunas falencias de estas formulaciones.

En estos últimos años han aparecido otros desarrollos que combinan los trabajos de Dubinin con la teoría BET (Marcilla et al, 2009) que extienden el rango de validez de estas teorías, rango que depende, entre otras cosas, de la relación entre la presión y la presión de equilibrio líquido-vapor, del fluido (Díaz et al. 1999).

Las teorías de D-R o D-A no permiten describir adsorción en mesoporos o macroporos debido a que en este tipo de procesos la adsorción se realiza fundamentalmente sobre superficies (las que constituyen las paredes internas de los poros).

La similitud de tamaño entre las moléculas de adsorbatos como el Metanol y los microporos, favorece la adsorción por llenado volumétrico (el diámetro típico de una molécula de metanol es del orden de 0.4 nm).

1- Universidad Nacional de General Sarmiento.

2- CONICET

Nosotros asumiremos que en los carbones que empleamos y bajo nuestras condiciones de ensayo, supeditadas a la utilización que hacemos de estos carbones en dispositivos de refrigeración solar (Vera et al. 2011), la adsorción consiste principalmente en un “llenado en volumen” de los microporos, (aunque se da por supuesto que los restantes mecanismos, no modelados por D-A, siempre aportaran en mayor o menor medida al proceso, con características propias).

Las interacciones moleculares entre los átomos del adsorbato y del adsorbente y las temperaturas de trabajo (todas por debajo de la temperatura crítica del adsorbato, que en este caso es de 512 K) garantizan que el metanol confinado en el carbón estará en su fase líquida en el interior de cada poro. Este hecho puede analizarse más detalladamente, mediante estudios microscópicos llevados adelante a través, por ejemplo, de las denominadas Teorías del Funcional de la Densidad. En este caso los poros se modelan mediante ranuras de pocos diámetros moleculares de ancho. (Sartarelli y Szybisz 2010).

Por último, es pertinente comentar que el denominado “índice de yodo” (o número de yodo) definido según el Standard de la norma americana ASTM D4607, indicativo de la porosidad de un carbón, no da necesariamente una medida de la habilidad de adsorber otras especies, pues esa capacidad depende fuertemente del tamaño del poro en relación al tamaño de la molécula adsorbida y de los potenciales intermoleculares de las especies en juego.

### La teoría de Dubinin-Astakhov (D-A)

Esta teoría está basada en la correlación que existe entre la fracción adsorbida y el potencial termodinámico de Polanyi (Dubinin, 1959; Cheng y Yang 1994; Gregg y Sing, 1982), al que Dubinin denomina: “trabajo molar de adsorción”. Este trabajo es la variación del potencial de Gibbs que sufre el fluido en el proceso de adsorción. Esta formulación, pese a sus limitaciones, es una de las más utilizadas para describir el fenómeno en este contexto (Passos et al, 1989; Anyanwu et al, 2001 ; Hu y Exell, 1993).

La expresión de D-A es:

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

Un caso particular de ella, cuando  $n = 2$ , lo constituye la ecuación de D-R.

En esta expresión  $T \ln(P_{sat} / P)$  es proporcional al potencial de Polanyi. La razón entre la masa de metanol adsorbido y la de carbón utilizado como adsorbente, está representada por  $x(p, T)$ . La presión de saturación, correspondiente al equilibrio líquido-vapor del fluido sin adsorber es  $P_{SAT}$  y  $\rho_l$  es la densidad del metanol adsorbido. 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 microporos. Cuando la temperatura está por debajo de la crítica, como en nuestro caso, Dubinin asegura que el adsorbato estará en su fase líquida, cuando se encuentre suficientemente comprimido en el interior de los microporos. Así es de esperar que sea una buena aproximación considerar al volumen total aportado por los microporos como igual al volumen del adsorbato que se encuentra en fase líquida, dentro de la estructura del adsorbente (Dubinin, 1959). En cuanto a la densidad del fluido adsorbido podemos considerar que para temperaturas por debajo del punto crítico y no muy alejadas de la de normal boiling, esta densidad se puede tomar aproximadamente igual a la del fluido sin adsorber, como señalan Gregg y Sing (página 221 de la referencia: Gregg y Sing, 1982). Luego, mediante el coeficiente de expansión volumétrica se puede establecer una relación entre la densidad del metanol adsorbido y su temperatura. Para la muestra de metanol con la que trabajamos, cuya pureza es del 99.8%, esta relación se escribe como:

$$\rho_l = \rho_{0l} [1 - \alpha(T - T_0)] \quad (2)$$

Donde  $\rho_{0l} = 800 \text{ kg} / \text{m}^3$  (densidad que corresponde a una temperatura de  $T_0 = 10^\circ \text{C}$ ) y para el factor de expansión volumétrica hemos tomado un valor promedio de  $\alpha = 0.00154 / ^\circ \text{C}$ . Para el rango de temperaturas de trabajo (entre los  $30^\circ \text{C}$  y los  $120^\circ \text{C}$ ). La máxima desviación en la densidad es de aproximadamente un 17% si se considera este rango de temperaturas.

Los restantes parámetros en (1) son: el coeficiente de afinidad ( $D$ ) y el exponente ( $n$ ). Este exponente está relacionado con la distribución de poros y para la mayoría de los carbones activos, varía entre 1 y 3 (Follin et al. 1996). La ecuación D-A supone una distribución de tamaño de poros más general (de tipo Weibull), que la distribución gaussiana, donde la formulación de D-R, dentro de cierto rango de presiones relativas, ajusta muy bien los valores empíricos (Martínez, 1990). En este punto es conveniente aclarar que  $n$  carece de significado físico (termodinámico) y que su ajuste no siempre permite conseguir una buena linealización de la ecuación de D-A (Martínez, 1990). Generalmente, valores elevados del exponente están ligados a carbones con distribuciones de poros estrechas (García et al, 2007).

Por otro lado, dentro del marco de validez de la ecuación de Clausius-Clayperon, la presión de saturación se puede expresar como:

$$P_{SAT} = \exp \left( A - \frac{B}{T} \right) \quad (3)$$

Para obtener el valor de los parámetros de adsorción ( $W_0$ ,  $D$  y  $n$ ) se linealizará la ecuación 1.

Llamando  $a = \ln[x / \rho_l(T)]$  y  $b^n = [T \ln(P_{SAT} / P)]^n$ , la ec. de D-A implica que:

$$a = cte \Leftrightarrow b = cte \quad (4)$$

Donde la palabra “cte” hace referencia a la independencia respecto de las variables termodinámicas ( $P, T$ ). Detrás de la validez de (4) esta el hecho de que el exponente  $n$  es independiente de estas variables. Las ecuaciones (3) y (4) implican que:

$$a = cte \Leftrightarrow \ln(P) = A + C \left( \frac{-1}{T} \right) \quad (5)$$

En esta expresión  $C$  es otra constante (independiente de  $P, T$ ). La condición  $a = cte$  es la condición isostérica (o cuasi-isostérica, ya que la densidad del fluido adsorbido depende de la temperatura). La (1), linealizada, se escribe como:

$$a = \ln W_0 - Db^n \quad (6)$$

La ecuación 6 es la que se utilizará para encontrar el valor de los parámetros.

### Dispositivo de medición

Para medir los valores de temperatura, presión y volumen adsorbido, con los que luego se calcularán los parámetros de adsorción, se construyó el dispositivo que se muestra en la figura 1, que consta de las siguientes partes: una cámara (1) de unos 7.5 litros de volumen, dentro de la cual se ubica el carbón activado. La muestra de carbón descansa sobre un calentador eléctrico (2) que permite calentarla a diferentes temperaturas. Estas temperaturas se miden mediante dos termocuplas, una de ellas (3) se coloca dentro de la masa de carbón, la otra (4) mide la temperatura del interior de la cámara. El metanol en estado líquido esta contenido en un tubo graduado (5). La presión en el interior de la cámara se mide mediante un manómetro (6) que permite apreciar hasta  $\frac{1}{4}$  de pulgada de mercurio. Con una válvula para alto vacío (7) se logra bloquear la entrada del metanol del tubo graduado hacia la cámara.

### Procedimiento de limpieza de la muestra y medición de variables

Antes de comenzar con la medición de las variables relevantes (temperatura del carbón y del interior de la cámara, masa de metanol ingresado a la misma y presión), la muestra de carbón es limpiada en el mismo dispositivo. Para ello, mientras se hace vacío en la cámara, manteniendo la presión por debajo de  $\frac{1}{4}$  de pulgada, se somete al carbón a una temperatura de  $170^\circ\text{C}$  por espacio de 5 horas (se fijó esta temperatura para la limpieza luego de observar que alguno de los carbones medidos liberaban agua, bajo estas presiones, por encima de los  $150^\circ\text{C}$ ). Una vez finalizado este proceso, se ingresa una determinada masa  $m$  de metanol, mediante la apertura de la válvula (7).

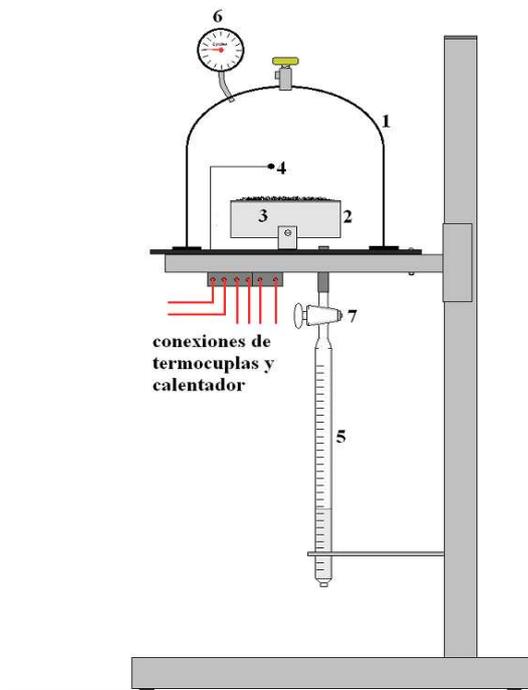


Figura 1: Fotografía y esquema del dispositivo construido en la Universidad Nacional de General Sarmiento para la determinación de los parámetros de adsorción de carbones.

Luego se cierra esta válvula para que la cantidad de metanol permanezca constante. Mediante el calentador eléctrico se somete al carbón a una temperatura prefijada durante un intervalo de unas 3 horas (tiempo necesario para alcanzar

condiciones de equilibrio). Luego de este tiempo se miden la presión ( $P$ ) y la temperatura en la cámara ( $T_{cam}$ ) y en el carbón ( $T$ ). Tanto  $P$  como  $T_{cam}$  se miden para tres o cuatro valores diferentes de  $T$  (en cada caso se espera que transcurran las 3 horas necesarias para alcanzar el equilibrio).

Es importante notar que la concentración asociada con cada una de estas temperaturas es diferente. Estas concentraciones son una corrección al valor  $m/m_C$  (donde  $m$  y  $m_C$  son la masa de metanol ingresada y la del carbón respectivamente) pues no todo el metanol que ingresa en la cámara se adsorbe en el carbón, parte de él queda como vapor dentro de la cámara. Asumiendo que el vapor de metanol se comporta como gas ideal se procede entonces a calcular la “verdadera” concentración  $x'_i$  asociada a cada valor de temperatura  $T_i$ , mediante la ecuación de estado de gas ideal:

$$x'_i = \frac{m - \frac{PV}{R_m T_i}}{m_c} \quad (7)$$

En esta ecuación  $R_m$  es la constante de gas ideal para el metanol. Luego, cada punto en el plano  $(\ln(P), -1/T)$ , al que denominaremos “plano isostérico”, tendrá asociado distintos valores para el cociente  $x_i / \rho_l(T_i)$ . Como se había comentado, la doble implicancia en la ecuación 5, exige que todos los puntos de este plano tengan asignados el mismo valor para este cociente. Para alcanzar este objetivo, en cada punto habrá que cambiar la concentración real, en un determinado monto “ $\varepsilon_i$ ” de manera tal que:

$$\frac{x_1 - \varepsilon_1}{\rho_l(T_1)} = \frac{x_2 - \varepsilon_2}{\rho_l(T_2)} = \dots \dots \dots \frac{x_N - \varepsilon_N}{\rho_l(T_N)} \quad (8)$$

Esto a su vez implica recalcular la presión, pues este cambio en la concentración de metanol en el carbón, trae aparejado un cambio en la masa de vapor de metanol que hay dentro de la cámara (ya que la masa de metanol ingresada a la misma se mantiene constante en todo el proceso). Para recalcular la nueva presión  $P^*$ , a temperatura constante, (cada punto del plano isostérico tiene asignado un valor fijo de temperatura) se utiliza nuevamente la condición de gas ideal. De esta forma la nueva presión valdrá:

$$\ln P_i^* = \ln P_i + \ln\left(1 + \frac{\delta M_i}{M_i}\right) \quad (9)$$

Donde  $M_i$  es la masa del vapor de metanol que hay dentro de la cámara (que no está adsorbido en el carbón), cuando la temperatura del carbón es  $T_i$ , y:

$$\delta M_i = m_c \varepsilon_i \quad (10)$$

De esta manera los nuevos puntos obtenidos en el plano isostérico, asociados a estos nuevos valores de presión, se ajustan a una recta, mediante cuadrados mínimos y se vuelve a calcular la presión en base a este nuevo ajuste. Son finalmente estos valores de presión, temperatura y concentración los que se utilizan para calcular  $a$  y  $b$  (y con ellos, mediante la linealización de la ecuación 6, se obtienen los parámetros buscados).

Este procedimiento se repite para cada conjunto de valores que se obtienen cada vez que a la cámara se ingresa una nueva cantidad de metanol. Si por cada ingreso de metanol, luego de estas correcciones, obtenemos una “isóstera”, para determinar los parámetros de D-A utilizamos unas 7 u 8 de estas isósteras.

Por otro lado la “linealización” de la ecuación 6 se logra dejando a  $n$  como parámetro a optimizar, para que esta expresión se ajuste lo más posible a una recta. Para obtener el  $n$  óptimo simplemente se ensayan con una serie de valores (entre 0.8 y 6 en pasos de 0.001) hasta obtener el que produzca un coeficiente de correlación lineal lo más cercano posible a la unidad. Una vez calculado el  $n$ ,  $W_0$  y  $D$  se obtienen a través de un ajuste lineal de la ecuación 6, mediante cuadrados mínimos.

## RESULTADOS OBTENIDOS

Se analizan cuatro muestras de carbón activado de origen nacional.

- Carbón tipo I : carbón Clarimex CG 900
- Carbón tipo II : carbón Mesh Inquinat
- Carbón tipo III : carbón C.O.C L-60
- Carbón tipo IV : carbón ref.

Para cada una de las muestras de carbón se confeccionan los gráficos “isostéricos”, mostrados en la figura 2. Los valores del cociente  $x / \rho_l$  de cada una de estas isósteras se muestran en la tabla 1. En base a los resultados obtenidos a partir de ellas y utilizando el procedimiento antes explicado, se resuelve la ecuación 6. Por otro lado, a través de un método más directo que

consiste simplemente en medir la masa de metanol adsorbida cuando la presión dentro de la cámara es igual a la de saturación correspondiente a la temperatura a la que se encuentra la cámara, se vuelve a calcular el valor de  $W_0$  que obtenido de esta manera lo hemos llamado  $W_{0Dir}$ .

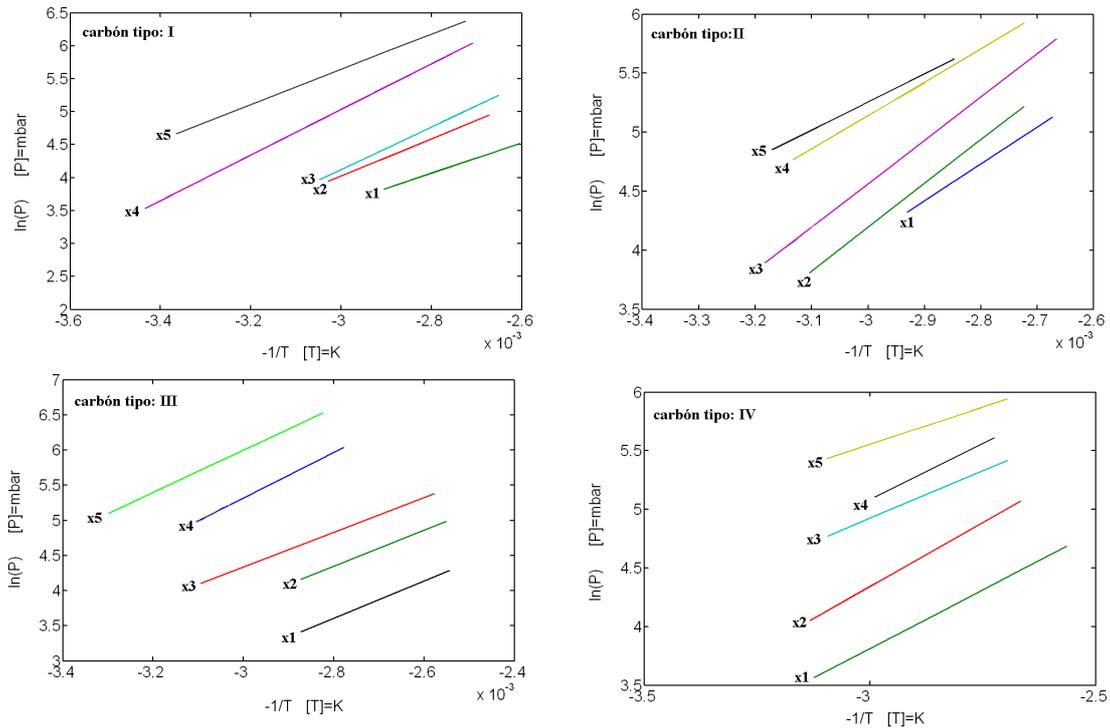


Figura 2: En estos gráficos se pueden observar, para cada uno de los carbones, algunas de las isósteras correspondientes. En todos ellos la presión está en milibares y la temperatura en grados Kelvin. Con “xi” se señalan los diferentes valores que toma el cociente  $x / \rho_1$ .

$x / \rho_1$ (m <sup>3</sup> /Kg)	Carbón tipo I	Carbón tipo II	Carbón tipo III	Carbón tipo VI
x1	$6.74 \times 10^{-6}$	$5.52 \times 10^{-6}$	$5.23 \times 10^{-6}$	$1.01 \times 10^{-5}$
x2	$1.05 \times 10^{-5}$	$8.90 \times 10^{-6}$	$9.36 \times 10^{-6}$	$1.43 \times 10^{-5}$
x3	$1.44 \times 10^{-5}$	$1.87 \times 10^{-5}$	$1.30 \times 10^{-5}$	$1.72 \times 10^{-5}$
x4	$1.98 \times 10^{-5}$	$2.19 \times 10^{-5}$	$3.33 \times 10^{-5}$	$1.99 \times 10^{-5}$
x5	$2.73 \times 10^{-5}$	$2.63 \times 10^{-5}$	$4.45 \times 10^{-5}$	$2.20 \times 10^{-5}$

Tabla 1: valores que toma el cociente  $x / \rho_1$  para cada uno de los gráficos de la figura 2.

Tipo de Carbón	$n$	$D$ (1/K <sup>n</sup> )	$W_0$ (m <sup>3</sup> /kg)	$W_{0Dir}$ (m <sup>3</sup> /kg)	Desviación	R <sup>2</sup>
Tipo I	1.65	$9.34 \times 10^{-6}$	$2.8 \times 10^{-4}$	$2.9 \times 10^{-4}$	8.7%	0.92
Tipo II	1.24	$2.67 \times 10^{-4}$	$3.2 \times 10^{-4}$	$3.2 \times 10^{-4}$	0%	0.70
Tipo III	1.22	$2.61 \times 10^{-4}$	$4.3 \times 10^{-4}$	$4.4 \times 10^{-4}$	2.3%	0.84
Tipo VI	1.42	$4.26 \times 10^{-5}$	$2.7 \times 10^{-4}$	$2.5 \times 10^{-4}$	8%	0.62

Tabla 2: Valores calculados de los parámetros de la ecuación D-A.

Cabe aclarar que en la determinación de  $W_{0Dir}$  se comete un error menor al 0.1%, por eso este parámetro así calculado se toma como referencia y en base a su valor se calculan los restantes parámetros. Comparando  $W_0$  con  $W_{0Dir}$  podemos saber si la cantidad de isósteras empleada para hacer los cálculos es suficiente o no. Es decir la comparación nos da una idea del grado de convergencia de las soluciones. Una vez que se decide que se alcanzó un valor aceptable de convergencia, se fija en las ecuaciones el valor de  $W_0$  colocándolo igual al de  $W_{0Dir}$  y se vuelven a calcular los restantes parámetros.

En la anteúltima columna de la tabla 2 se pueden observar las desviaciones porcentuales entre los valores de  $W_0$  y  $W_{0Dir}$  mientras que en la última columna figuran los valores correspondientes a la regresión lineal, asociadas a cada uno de los gráficos de la figura 3, donde se muestran las respectivas linealizaciones de la ecuación 6 para cada una de las muestras de carbón.

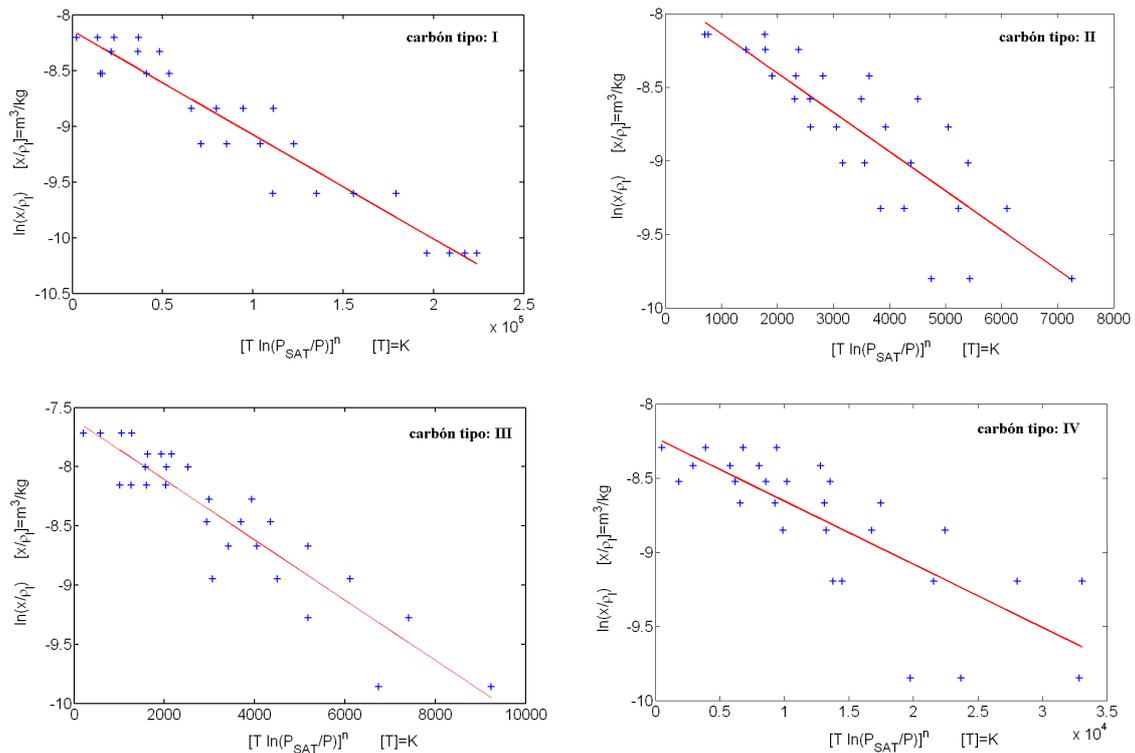


Figura 3: Representación de la ecuación 6 para cada una de las muestras de carbones. En la tabla 2 se pueden observar los valores que toman los coeficientes de la regresión lineal ( $R^2$ )

Cantidad de metanol circulante:

Como se comentó al principio, la capacidad de producción de frío de los refrigeradores solares de adsorción que utilizan el par refrigerante carbón-metanol, es proporcional a la masa de carbón utilizada y a un factor, que se obtiene restando a la máxima concentración, la mínima concentración que alcanza el metanol en el carbón. Si se considera que el refrigerador trabaja con una determinada cantidad de carbón (por ejemplo 20 Kg) y bajo ciertos valores de temperatura y presión (temperatura diurna y nocturna del colector: 100 y 25°C respectivamente; presión de condensación: 136 mbar) podemos calcular en base a los parámetros obtenidos para cada una de las muestras, la cantidad de metanol circulante bajo estas condiciones. En la tabla 3 se han volcado estos valores.

Carbón	Metanol circulante (kg)
C.O.C L-60	2.9
Clarimex CG 900	2.18
Mesh Inquinat	2.15
ref	1.67

Tabla 3: Metanol circulante correspondiente a cada una de las muestras analizadas, bajo las condiciones que se mencionan en el texto

## CONCLUSIONES

En términos generales se ha podido determinar con aceptable precisión, utilizando el dispositivo de medición que hemos construido, el conjunto de parámetros de adsorción correspondientes al modelo de D-A. Esto nos permitió seleccionar, entre estas muestras, al carbón más apto para ser utilizado en nuestros refrigeradores solares (tabla 3), que corresponde al que se comercia bajo la designación: C.O.C L-60.

El orden de convergencia de los valores de los parámetros es, en primer lugar  $W_0$ , luego el exponente y por último el coeficiente de afinidad. Sin embargo, cuando se utilizan los parámetros en su conjunto, para calcular la concentración del metanol en el carbón, con unas pocas isósteras (4 o 5 equiespaciadas) se logran valores de concentración confiables (estadísticamente estables), que se desvían no más allá de un 10% respecto del valor al cual convergen.

Tanto el exponente como el coeficiente de afinidad se han calculado utilizando  $W_{0Dir}$ . La determinación previa de  $W_{0Dir}$  tiene como ventaja adicional a la ya comentada el permitirnos definir, a priori, un rango de concentraciones equiespaciadas.

Cuando se graficaron las isósteras se observó que, dependiendo del tipo de carbón, para algunas temperaturas y concentraciones se presentaba una notable falta de linealidad. Esto pudo deberse a que parte del metanol, para algunas de las mediciones, se ha condensado dentro de la cámara, lo que se traduce en un valor de presión medido inferior al que debería

presentarse. Esto tal vez pueda corregirse a futuro agregando a la cámara un dispositivo que permita calentarla en forma controlada de manera tal de evitar la condensación.

También esta falta de linealidad puede estar ligada a las características de adsorción propias del carbón. En este sentido, probablemente sea necesario ensayar más cuidadosamente para poder determinar rangos aceptables de validez de las ecuaciones de D-A.

Respecto a las ecuaciones auxiliares utilizadas (ecuación de estado y de presión de saturación), pese a que se trabaja entre la temperatura triple y la crítica del metanol, una ecuación de estado de tipo gas ideal es aceptable para nuestro propósito, pues los valores que se obtienen se desvían como máximo un 10% de los valores empíricos y debido al poco volumen de la cámara esto apenas modifica el valor de concentración de metanol que se utiliza en los cálculos.

La ecuación para la presión de saturación del metanol ha sido obtenida a partir del ajuste de las presiones de equilibrio líquido-vapor que figuran en tabla. Fue necesario ajustar estos datos con una ecuación de tipo Antoine, considerando un rango partido de temperaturas (entre 0 y 60°C y entre 60 y 120°C), de esta manera se obtuvo una ecuación que presentaba desviaciones, respecto de los datos experimentales, que no superaban el 0.5% en todo el rango de temperaturas utilizado.

$$P_{SAT} = \begin{cases} \exp\left(15.64 \frac{3781.65}{T - 28.98}\right) & T \leq 328 \text{ K} \\ \exp\left(14.94 - \frac{3371.32}{T - 45.93}\right) & T > 328 \text{ K} \end{cases} \quad (11)$$

En esta expresión la presión está expresada en pulgadas de mercurio.

Esta precisión en el valor de la presión de saturación es necesaria especialmente cuando se introducen, para el cálculo de los parámetros, presiones de la cámara asociadas a bajas temperaturas (donde la presión de saturación puede ser muy parecida a la presión de la cámara).

En cuanto a las incertezas en las mediciones de las variables podemos comentar lo siguiente:

El carbón se pesa mediante una balanza de precisión, lo que asegura un error en la medida de su masa inferior al 0.01%. (que se propaga en el mismo orden al valor de las concentraciones). En cuanto al error en la determinación de la masa de metanol, teniendo en cuenta que está calculada a través de la medida del volumen en el tubo graduado, ella se puede medir con 0,1 gramos de apreciación.

Las temperaturas del interior de la cámara y del carbón se toman mediante termocuplas que se conectan a un termómetro digital. Este sistema asegura una precisión del orden del 2 %, aunque las imprecisiones en los valores de temperatura provienen mayormente de su distribución en el lecho del carbón. Para valores bajos de presión (inferiores a 10 inHg) podemos asegurar que el campo de temperaturas no se desvía más allá de un 5 % a partir de la media. Para valores mayores de presión (donde los mecanismos de transporte de calor convectivos toman más relevancia) este apartamiento es mayor y entonces quizás sea necesario, debido a la influencia que tiene la medida de esta variable, realizar mejoras en el calentador del dispositivo, que permitan una distribución más uniforme de la temperatura.

Por otro lado, por lo que se comenta más abajo, es necesario medir la presión de una manera más precisa, especialmente cuando las presiones reinantes en la cámara son cercanas a la de saturación.

Por todo lo comentado, si se tiene el suficiente cuidado de mantener fundamentalmente la presión y la temperatura en un rango adecuado, los errores en los valores de las variables auxiliares  $a$  y  $b$  se mantienen por debajo del 10 %.

Las desviaciones en las temperaturas, ya sean de la cámara o del carbón, se propagan más o menos linealmente a los valores de los parámetros de D-A. Aunque la variación en la temperatura del carbón tiene mayor influencia que la variación de la de la cámara. Ensayos con desviaciones de hasta el 5% en las temperaturas del carbón han inducido desviaciones prácticamente iguales en el valor resultante de  $W_0$ , mientras que el parámetro más afectado fue el coeficiente de afinidad que presentó variaciones de hasta el 70%. El valor del exponente se modificó en un 5% también.

Los mismos cambios en la concentración, han tenido menos influencia en la desviación de los valores de los parámetros.

La variable que mayor influencia ha tenido en los valores de los parámetros calculados ha sido la presión. Desviaciones de tan solo un +5% en el valor de la presión han causado desviaciones de hasta un 15% en el valor de  $W_0$ , un 40% en el exponente y hasta un 150% en la afinidad, cuando esas desviaciones afectaban a las presiones más bajas (las asociadas a las menores temperaturas, donde la presión de saturación es del orden que la presión medida). Por otro lado si la desviación es del -2% (o sea, se utiliza para el cálculo una presión un 2% menor a la que realmente se mide) esto modifica al valor de  $W_0$  y del exponente en apenas un 3%. Es necesario realizar más ensayos en este aspecto para poder evaluar con más exactitud la precisión de los resultados obtenidos con este método.

## REFERENCIAS

- Anyanwu E.E, Oteh U.U and Ogueke N.V. (2001). Simulation of a solid adsorption solar refrigerator using activated carbon/methonal adsorbent/refrigerant pair, *Energ. Convers. Manage.* 42, 899-915,.
- Chen S. G. and Yang R. T. (1994). Theoretical Basis for the Potential Theory Adsorption Isotherms. The Dubinin-Radushkevich and Dubinin-Astakhov Equations. *Langmuir* 10,4244-4249

- Critoph R. E. (1988). Performance limitations of adsorption cycles for solar cooling. *Solar Energy* 41 (1), 21-31.
- Díaz L., Hernández-Huesca R. and Aguilar-Armenta G.(1999). Characterization of the Microporous Structure of Activated Carbons through Different Approaches *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999, 38, 1396-1399
- Dubinin 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.
- Dubinin M.M. (1959). The Potencial Theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. Institute of Physical Chemistry, Academy of Science, Moscow, U.S.S. R.
- Follin S., Goetz V. and Guillot A. (1996). Influence of Microporous Characteristics of Activated Carbons on the Performance of an Adsorption Cycle for Refrigeration. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 2632-2639
- García A. A., Moreno J.C. , García J.A. y Giraldo L. (2007). Evaluación del calculo del volumen de microporos en el estudio de la adsorción de metano sobre carbones activados. *Revista Colombiana de Química* 36, (1): 109-120
- Gregg S. J. and Sing K.S.W. (1982). *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press, London. New York. Second Edition.
- Jing H. and Exell R.H.B. (1993). Adsorptive properties of activated charcoal/methanol combinations, *Renew Energy* 3(6/7): 567-75.
- Kun Y. and Baoshan X. (2010). Adsorption of Organic Compounds by Carbon Nanomaterials in Aqueous Phase: Polanyi Theory and Its Application. *Chem. Rev.* 110, 5989-6008.
- Marcilla A., Gómez-Siurana. A. and Valdés F.J (2009). A New Dubinin–Radushkevich-Modified BET Combined Equation To Correlate with a Single Procedure the Full Relative Pressure Range of 77 K N<sub>2</sub> Isotherms of Solids with Different Textural Properties *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 10820-10826.
- Martinez. J. M. (1990). *Adsorción física de gases y vapores por carbones*, Universidad de Alicante (ed. Secretaria de publicaciones de la Universidad de Alicante).
- 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.
- Sartarelli S. A. and Szybisz L. (2010). Confinement of Ar between two identical parallel semi-infinite walls *J. Chem. Phys.* 132, 064701.
- Sundaram N. (1993). A Modification of the Dubinin Isotherm. *Langmuir* 9, 1568-1573
- Vera S., Sartarelli A., Echarri R., Cyrulies E. y Samson I. (2011). Prototipos de Refrigeradores solares por Adsorción. XXXIV Reunión de Trabajo de Asociación Argentina de Energías Renovables y Ambiente

**Abstract:** In this paper we calculate the adsorption parameters corresponding to the Dubinin-Astakhov model, of four samples of activated carbons available in the domestic market, using methanol at 99.8% purity as the adsorbate. These calculations are performed within the range of temperatures and pressures of working of solar devices cooling adsorption, using activated carbon-methanol as refrigerant pair. The device used to measure the thermodynamic variables that allow the determination of the parameters, was entirely built at the National University of General Sarmiento.

**Keywords:** Adsorption, Dubinin-Astakhov, methanol, activated carbon.