

DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DE ADSORCIÓN PARA REFRIGERADOR SOLAR EN CONDICIONES REALISTAS DE TRABAJO: DESARROLLO DE UN DISPOSITIVO PARA EL ANÁLISIS DE ISOSTERAS

Andres Sartarelli – asartare@campus.ungs.edu.ar

Ernesto Cyrulies – ecyrulie@campus.ungs.edu.ar

Universidad Nacional de General Sarmiento (UNGS), Buenos Aires, Argentina.

Resumen. Los sistemas de refrigeración Termo-Solar emplean directamente la energía térmica que brinda el Sol (sin conversión intermedia a otro tipo de energía) para alcanzar sus objetivos. Para ello pueden trabajar utilizando el proceso de adsorción de una sustancia como el alcohol metílico en carbón activado. La capacidad de producción de hielo mediante este proceso depende de la capacidad adsorptiva y pureza, tanto del carbón como del alcohol utilizado. Uno de los modelos empleados para analizar adsorción es el de Dubinin- Astakhov; en este modelo aparecen una serie de parámetros que permiten cuantificar la capacidad de adsorción. El objetivo del presente trabajo es determinar, en condiciones reales de funcionamiento del refrigerador, el valor de los parámetros (“efectivos”) del modelo de Dubinin-Astakhov de un determinado par: carbón-alcohol, mediante el análisis de isósteras de adsorción, en un dispositivo construido para tal fin. El particular carbón utilizado es sometido a un tratamiento de purificación como el que se debe realizar en un sistema de refrigeración solar que utilice dicho par. Para realizar las mediciones de parámetros en las mismas condiciones que las reales de trabajo, se construyó especialmente un dispositivo que se detalla. El particular carbón activado que hemos analizado (CarboTech AG1-3/100) posee prestaciones intermedias en relación a otros de alta capacidad de adsorción (como el de marca comercial: CNR115), pero su costo es menor por lo que lo hace más apto para el desarrollo de dispositivos de refrigeración solar de tecnología sencilla y bajo costo.

Palabras-clave: Isósteras de adsorción, Parámetros de Dubinin-Astakhov, Adsorción.

1. INTRODUCCIÓN

Existe en el mundo una demanda cada vez mayor de energía con su consecuente impacto en el medio ambiente, particularmente debido a la emisión de gases de efecto invernadero por el uso de combustibles fósiles que sigue teniendo presencia mayoritaria en la matriz energética de muchos países. Este problema no parece que pueda solucionarse a corto plazo, requiriendo fuertes políticas de estado y cambios radicales en los hábitos de consumo. En este complejo escenario, un aspecto notable es que el 20% de la demanda de energía eléctrica para los edificios se utiliza en la refrigeración de los mismos y se estima que en el año 2050 esta cantidad podría triplicarse tal cual lo señala Mark Radka, Jefe de la Subdivisión de Energía y Clima del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), en un artículo de la ONU (Radka, 2023). A esto se suma que la energía eléctrica necesaria para climatizar los países pobres o en vías de desarrollo, podría alcanzar el 75% de la demanda total anual de electricidad en el 2050 (Sherman et al, 2022). Estos elevados números ameritan desarrollar tecnologías de refrigeración alternativas que reduzcan el consumo energético convencional y los deterioros ambientales provocados por las tecnologías asociadas a la refrigeración común (Cyrulies y Sartarelli, 2021). En este sentido, existen avances en desarrollos de sistemas de refrigeración que hacen uso de energías renovables, como lo es la refrigeración por energía solar.

Hace algunos años nuestro grupo de investigación de la Universidad Nacional de General Sarmiento (UNGS) de Argentina, en convenio con el Instituto Tecnológico de Santo Domingo (INTEC) de República Dominicana, viene desarrollando dispositivos de refrigeración solar de tecnología sencilla y bajo costo (Vera et al, 2011). El propósito es que la misma pueda ser transferida a poblaciones de bajos recursos económicos o geográficamente aisladas, en zonas donde por diversas razones no llega el tendido eléctrico. Por otro lado, se espera que la tecnología sencilla permita que los equipos sean posibles de ser ensamblados por personas no especialistas. Los dispositivos que desarrollamos mantienen una cámara a temperaturas de unos pocos grados centígrados sobre cero mediante acumulación de hielo (de agua), pero estos sistemas también podrían adaptarse perfectamente para ser utilizados como soportes en sistemas de climatización de ambientes con el consecuente ahorro energético.

1.1 Estado del Arte

Hasta la actualidad se han ensayado varios sistemas de refrigeración que utilizan fuentes de energía alternativas y que combinan diversos principios para lograr ese objetivo. Entre los diversos sistemas, aquellos que utilizan la conversión directa de calor para producir frío sin intermediación eléctrica están entre los más eficientes; aun así, están lejos de la eficiencia de los sistemas convencionales de ciclo de compresión (que ronda un 40- 50% del máximo valor teórico). Por otro lado, tenemos los sistemas de refrigeración que utilizan el efecto Peltier (que no utilizan ciclos de compresión, absorción ni adsorción), cuyo rendimiento se ubica en un 5 a 10 % pero que debido a su consumo eléctrico

y las características propias de la celda refrigerante, solo se puede utilizar para refrigerar pequeños volúmenes (o también para aplicaciones muy específicas como la refrigeración de los dispositivos CCD de captación de imágenes de las cámaras utilizadas en astronomía).

En relación con los sistemas que emplean la adsorción utilizando la energía termo solar en forma directa (sin conversión intermedia a otros tipos de energía) el que utiliza el par carbón activado-metanol es, en principio, uno de los más aptos por su bajo impacto al medio ambiente y por sus posibilidades de transferencia tecnológica a comunidades de bajos recursos sin acceso a los servicios eléctricos (Bayón, 2006).

El rango de potencia de los equipos que utilizan la tecnología de adsorción es bastante amplio y se encuentra entre 2 kW y 400 kW generalmente, lo cual permite también su uso como sistemas de apoyo en instalaciones de mayor demanda. Los COP (coefficient of performance) de estos equipos están entre 0,3 y 0,7 y los rangos de temperatura de trabajo entre los 90 °C y 120 °C (rango que corresponde a la temperatura de desorción); estas temperaturas son fácilmente alcanzable en colectores solares planos cuando se trata de sistemas que utilizan el par refrigerante carbón activado-metanol. De igual forma se pueden utilizar sistemas solares térmicos con captadores conformados por tubos de vacío, con los que se alcanzan mayores temperaturas en condiciones de baja radiación solar.

En relación con las desventajas de estos sistemas podemos citar su bajo COP y puesto que la producción de estas máquinas frigoríficas es pequeña, su precio relativo es actualmente elevado y la falta de fabricantes las convierten en sistemas poco rentables. Aun así, como se prevén grandes e importantes mejoras en los procesos de intercambio de calor de los compartimentos de adsorbedores, se puede asumir que futuras generaciones de máquinas frigoríficas de adsorción tendrán un volumen y un peso notablemente inferior.

Actualmente existen pocos fabricantes de este tipo de equipos, los más importantes se ubican en países como Alemania, Japón y China. Por ejemplo, en Alemania se lanzó al mercado en el año 2007 un sistema de mediano porte de unos 5 kW, que fue reformulado en el 2008 en un sistema de unos 7 kW. También han aparecido sistemas de aire acondicionado asistido por energía solar en el centro tecnológico de FESTO en Esslingen, Alemania (Herrador Moreno, 2010), conformado por un sistema de colectores solares de 1218 m² de área efectiva, constituido por tubo de vacío que alimentan a tres máquinas de refrigeración de adsorción (Mayekawa ADR100).

En Italia, en el edificio del centro de investigación EURAC en Bolzano (Herrador Moreno, 2010, pág. 32-33), existe actualmente un sistema de aire acondicionado asistido por energía solar con captadores de 615 m² constituido con tubos de vacío. El calor colectado por los tubos es aprovechado por una máquina de refrigeración de adsorción de 300 kW (THERMAX – THW LT 14).

En la Escuela Politécnica Superior de la Universidad de Burgos, (Departamento de Física) el Grupo de Energía Solar y Medio Ambiente Atmosférico construyó un prototipo con colector denominado “CPC”, más eficiente que los colectores planos comunes con condensador tipo “tubo y carcasa” refrigerado por agua, que permitió obtener en verano 2 kg de hielo por día, por cada metro cuadrado de superficie de su colector solar (un congelador doméstico típico puede producir en torno a los 6 kg por día de hielo); (Herrador Moreno 2010, pág. 34). Las prestaciones de este último equipo son similares a la de los equipos que hemos fabricado en Argentina en la Universidad Nacional de General Sarmiento (Vera et al, 2011). Prototipos similares de pequeña escala, con diferentes resultados, se han ensayado en otras partes del mundo en ámbitos académicos, por ejemplo, los desarrollados por Leite et al (2007) en Brasil o los de Li et al (2013) en China.

1.2 Principio de funcionamiento

Su funcionamiento se basa en la adsorción de metanol en carbón activado, este proceso se realiza en un colector solar (ver figura 1a) que trabaja entre dos regímenes de temperatura: una temperatura máxima del orden de los 120 °C, (alcanzada durante las horas de exposición solar) y una nocturna igual a la del ambiente y considerada en el rango de entre 15 °C y 35 °C según la estación del año. Así el hielo es producido y acumulado durante la noche como consecuencia de la adsorción de metanol, en el carbón activado. En este equipo utilizamos carbón activado marca “CarboTech AG1-3/100” de costo moderado en comparación con el CNR115, de mayor capacidad adsorptiva pero cuyo precio, variable según condiciones de mercado, es sensiblemente mayor. La cantidad máxima de hielo acumulado depende de la capacidad de adsorción del carbón y de las temperaturas de trabajo (tanto del colector solar como del condensador), alcanzándose los mejores rendimientos para temperaturas máximas del colector lo más altas posibles (puede verse más abajo en la ecuación 2). No obstante, en estos casos hay que tomar los recaudos necesarios para no sobrepasar la temperatura por encima de la cual la descomposición química del metanol se acentúa fuertemente, esta temperatura se sitúa entre los 120 y 130 °C dependiendo de las características químicas del carbón utilizado y es fácil de alcanzar en el colector en épocas estivales en las horas pico de radiación solar.

El sistema en cuestión se muestra en la figuras 1a y 1b (Vera et al, 2011). Posee un colector solar que permite alcanzar en su interior temperaturas máximas del orden de los 120 °C (dependiendo de la intensidad de radiación solar recibida y de las condiciones ambientales). Dentro de este colector se encuentran unos tubos de hierro (“tubos colectores”) que contienen en su interior el carbón activado con el metanol adsorbido. Los tubos colectores están conectados a un condensador y éste con el evaporador (donde se colecta el metanol ya en fase líquida). Todo el sistema es perfectamente estanco y tanto el evaporador como el condensador están sumergidos en agua.

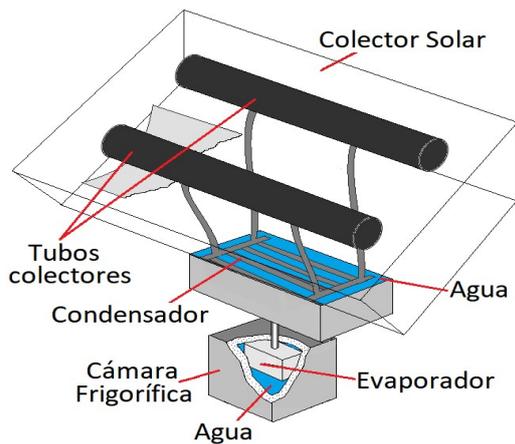


Figura 1a- Esquema del refrigerador solar por adsorción. Figura 1b- Un prototipo de refrigerador solar construido en la Universidad Nacional de General Sarmiento (año 2010) con capacidad para producir unos 6 a 10 kg de hielo diario (dependiendo del par refrigerante utilizado).

Durante las horas de exposición al sol (Figura 1c de la izquierda) la temperatura del colector alcanza los 120 °C aproximadamente, esto hace que el metanol se libere del carbón donde permanecía adsorbido, elevando la presión del sistema (que se mantiene siempre inferior a la atmosférica). El vapor de metanol atraviesa el condensador y gran parte se condensa allí (debido al intercambio de calor que realiza con el ambiente y por los valores de presión del sistema), finalmente el metanol liquido se acumula en el evaporador. Durante la tarde- noche, cuando la temperatura del colector disminuye convenientemente, se produce el proceso inverso: el metanol abandona el evaporador para adsorberse nuevamente en el carbón, absorbiendo de esta manera el calor del agua que rodea a dicho evaporador, transformándola en hielo. (Figura 1c de la derecha).

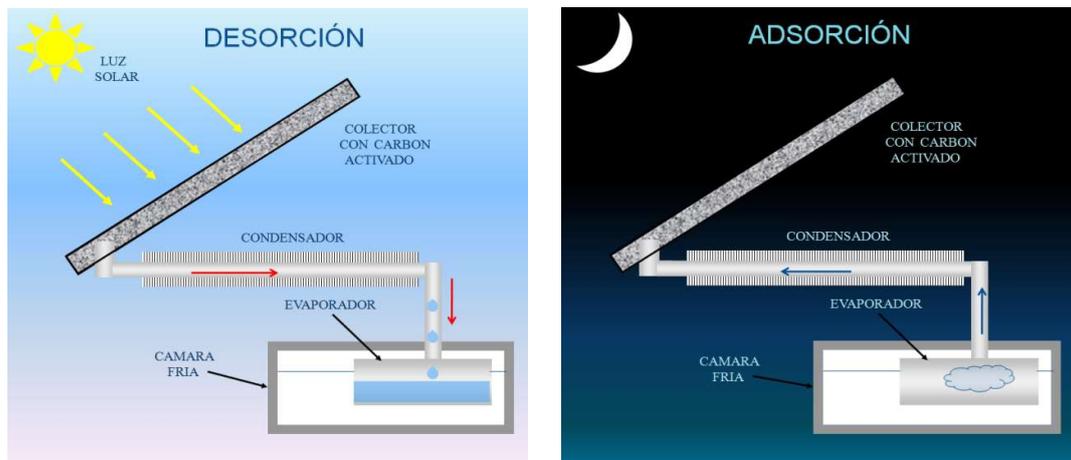


Figura 1c- Funcionamiento del refrigerador durante el día (imagen izquierda) y durante la noche (imagen derecha).

1.3 Ciclo termodinámico del sistema de refrigeración por adsorción

Durante todo el tiempo que dura la condensación, la presión del sistema queda fijada aproximadamente a la presión de saturación del metanol, correspondiente a la temperatura del condensador. Durante la tarde- noche, cuando la temperatura del colector disminuye convenientemente, el vapor de metanol en contacto con el carbón es nuevamente adsorbido en el carbón del colector. Esto provoca un descenso de presión en todo el sistema que hace que comience a evaporarse el metanol contenido en el evaporador para que el sistema alcance la presión de saturación fijada por la temperatura del evaporador (aproximadamente -3 °C en nuestro dispositivo). Así, la presión del sistema queda fija en este valor durante todo el proceso de adsorción, siempre y cuando exista metanol en estado líquido en el evaporador. Estos valores de presión corresponden a las isobaras dibujadas en el gráfico de la figura 2 (rectas horizontales del ciclo). Los restantes tramos del ciclo, delimitado por dos rectas oblicuas, corresponden a curvas isostéricas de concentraciones: $x_1 \dots x_n$ (con $x_1 < x_n$). El sistema recorre estas trayectorias del ciclo cuando la presión está por debajo de la de condensación o por encima de la presión de saturación que corresponde a la temperatura del evaporador, ya que en ambos casos la concentración de metanol en el carbón permanece prácticamente constante.

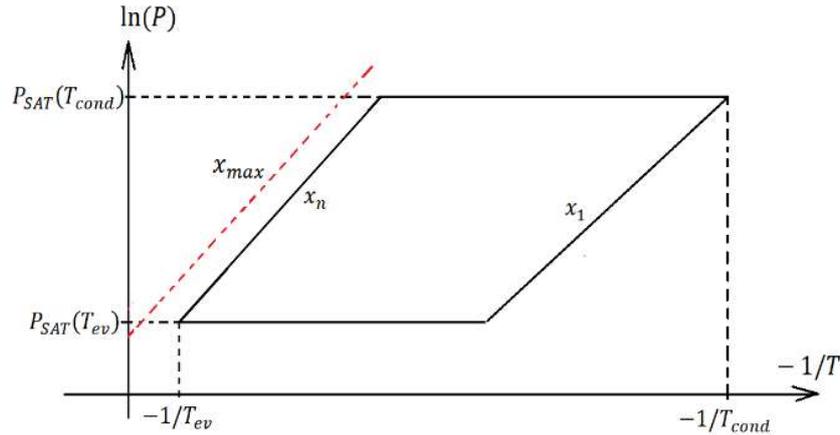


Figura 2- Ciclo termodinámico de trabajo. Las rectas oblicuas, caracterizadas por los valores de concentración "x" de metanol en el carbón ($x_1 \dots x_n$ con $x_1 < x_n$) corresponden a un proceso isotérmico, mientras que las rectas horizontales corresponden a isobaras cuyas presiones quedan fijadas por las temperaturas T_{cond} del condensador y T_{ev} del evaporador. En este esquema x_{max} representa la máxima concentración posible que puede alcanzar el metanol en el carbón.

1.4 Adsorción en volumen: Parámetros del modelo de Dubinin-Astakhov (DA)

Para modelizar la adsorción del metanol en el carbón activado se utilizó el modelo de Dubinin- Astakhov que llamaremos simplemente DA, (ecuación 1) (Polanyi, 1932; Dubinin y Astakhov, 1970; Bering et al, 1972; Martínez, 1990; Cheng y Yang, 1994).

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

El modelo da cuenta del monto de metanol adsorbido en el volumen de microporos, en función de la presión del sistema "P", la presión de saturación $P_{SAT}(T)$ y la temperatura del carbón "T". En esta expresión la temperatura está expresada en grados Kelvin [K], el coeficiente D (coeficiente de afinidad) tiene unidades $1/K^n$, siendo n, adimensional. El factor W_0 corresponde al volumen de microporos por masa de carbón, pudiendo expresarse en m^3/kg y así el coeficiente x, que expresa la relación entre el volumen de metanol adsorbido por unidad de volumen de carbón, es adimensional, si se coloca a la densidad ρ_l del metanol en unidades de kg/m^3

El coeficiente de afinidad D depende del potencial de interacción medio entre las moléculas de alcohol y la estructura del poro de carbón donde se adsorberá. Por otro lado, el coeficiente n da cuenta de cuan estrecha es la distribución de tamaños de poros en el adsorbente (Clarkson et al, 1997; Rouquerol et al, 2014). Los coeficientes W_0 , D y n son parámetros independientes de las variables termodinámicas (constantes) de este modelo, que solo dependen de las características físico- químicas del par refrigerante utilizado.

La densidad del metanol depende de la temperatura y dicha dependencia se puede aproximar por: $\rho_l(T) = \rho_{l0} [1 - \alpha(T - T_0)]$ con $\rho_{l0} = 800 \text{ kg/m}^3$, $\alpha = 0.00149/^\circ\text{C}$ y $T_0 = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. En el rango de temperatura de trabajo del refrigerador la desviación máxima en relación al valor promedio no supera el 5 % de ese valor y se considera entonces, a los fines prácticos, que la densidad vale: $\rho_l = 780 \text{ kg/m}^3$ en todo el rango.

El análisis realizado al CarboTech AG1-3/100 mediante un instrumento comercial, da cuenta de que posee predominio de microporos de tamaño comparable al de la molécula de metanol, lo que determina que la adsorción en volumen constituya el aporte más relevante a la adsorción total (Martínez, 1990).

La cantidad máxima de hielo acumulado depende de la cantidad de metanol circulante, que es proporcional a las concentraciones máximas y mínimas de metanol adsorbido en el carbón. Para un dado par refrigerante este valor se calcula según la ecuación (2).

$$C = W_0 \rho_l \left\{ \exp \left[-D \left(T_{min} \ln \frac{P_{SAT}(T_{min})}{P_{SAT}(T_{ev})} \right)^n \right] - \exp \left[-D \left(T_{max} \ln \frac{P_{SAT}(T_{max})}{P_{SAT}(T_{cond})} \right)^n \right] \right\} \quad (2)$$

En esta expresión la temperatura T_{min} corresponde a la temperatura que alcanza el colector durante la noche (que será considerada arbitrariamente en 25°C), T_{ev} es la temperatura del alcohol que yace en el evaporador (consideramos -3°C), T_{max} es la temperatura a la que se encuentra el carbón en el colector cuando el sistema está en fase de desorción, es decir durante el día. Como se adelantó, esta temperatura es del orden de un centenar de grados centígrados (se ha

alcanzado un máximo de 130 °C en las horas pico de exposición solar, durante la época estival en días despejados, mientras que en épocas invernales esta temperatura apenas alcanza los 100 °C). Por último la temperatura T_{cond} es la que posee el condensador durante la fase de desorción. En este caso se considera que la condensación se realiza mayoritariamente en el condensador (y en muchísima menor proporción en el evaporador).

Los parámetros DA se calcularon en condiciones reales de trabajo, a partir de la medición de varias isósteras mediante un dispositivo construido para tal fin.

2- MEDICIÓN DE PARÁMETROS EN CONDICIONES REALES

2.1 Dispositivo construido para la medición

Se construyó un dispositivo (figura 3) para obtener el valor de parámetros, en condiciones reales de trabajo del refrigerador para, de esta forma, poder calcular la cantidad de hielo producida por el refrigerador. Este dispositivo consta básicamente de un recipiente de hierro donde se coloca la muestra de carbón. El recipiente está sumergido en un baño térmico cuya temperatura está controlada electrónicamente y puede fijarse mediante software. Una serie de agitadores mantienen la uniformidad de la temperatura del baño térmico. Si bien no se ha incluido en el dibujo se ha ubicado un sensor de temperatura en contacto con la masa de carbón, lo que permitió medir los tiempos que tardó el carbón en alcanzar la temperatura de la fuente térmica.

Teniendo en cuenta que:

1- Entre los distintos dispositivos que existen en el comercio no todos permiten medir adsorbatos corrosivos (la mayoría trabaja con gases o vapores inertes o de poca actividad química) y las mediciones realizadas, generalmente con nitrógeno u otros adsorbatos gaseosos a baja temperatura, si bien permiten estimar el volumen máximo de microporos, no reflejan la capacidad del carbón para adsorber metanol y por ende no permiten calcular las concentraciones como para evaluar cuanto hielo, en condiciones reales (pero sin considerar pérdidas térmicas), podría producirse.

2- Si bien el metanol que se carga en el equipo posee una pureza del 99,8 %, al entrar en contacto con el carbón purificado en el mismo refrigerador (con las limitaciones que esto implica) adquiere un porcentaje adicional de agua que ronda un 3 % en volumen (para una cantidad de carbón de 2 kg). Así, en el dispositivo construido para las mediciones el carbón recibe el mismo proceso de desgaseo que en el equipo refrigerador (se lo mantiene a unos 180 °C, a una presión del orden de unos 10 mb durante 6 horas), mientras que en los equipos comerciales las muestras de carbón poseen una masa que no supera la décima de gramo y la limpieza previa de la misma se realiza sometiendo a temperaturas del orden de los 300- 400 °C durante varias horas, a una presión que puede mantenerse cercana a los 10^{-8} mb ($\approx 10^{-11}$ atm). Bajo estas condiciones y con masas tan pequeñas, el proceso de limpieza puede llevarse a cabo de manera altamente eficiente en los medidores comerciales, lo cual no refleja las condiciones de desgaseo que se puede alcanzar en el refrigerador.

Cabe aclarar que el dispositivo construido es una versión mejorada de uno previo de diseño propio (Sartarelli et al, 2012). En esta nueva versión se han agregado un sistema de control de temperatura seteable por software y otro de medida de presión que permite la adquisición de los datos.

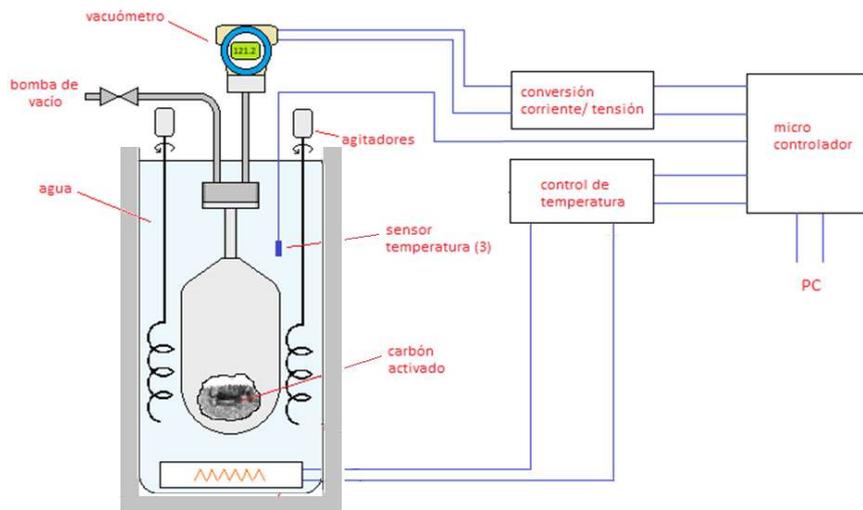


Figura 3- Esquema del dispositivo construido para medir isósteras de adsorción.

2.2 -Medición de los valores de presión y distribución de temperatura

Se introduce el carbón en el dispositivo construido antes mencionado y se realiza un desgaseo en las mismas condiciones de presión y temperatura que las utilizadas en el refrigerador. Luego, y en condiciones de vacío, se

introduce una cantidad adecuada de metanol (para completar una determinada concentración) y se espera hasta que se alcancen condiciones estacionarias de temperatura, algo que ocurre en un tiempo cercano a una hora, dependiendo de la concentración de metanol y de la presión, aunque no se define una distribución uniforme de la temperatura como dan cuenta los sensores de temperatura ubicados en el lecho de carbón. Como la adsorción de metanol es un proceso exotérmico, la introducción del alcohol provoca un aumento repentino de la temperatura de la masa de carbón, con el consecuente aumento de la presión, como puede apreciarse en los gráficos de la figura 4. Finalizado este “transitorio” la masa de carbón alcanza otra vez condiciones de estacionalidad térmica reduciendo así su temperatura con el consecuente aumento en la masa de metanol adsorbida y una reducción de la presión.

Los valores de presión se pueden ajustar aceptablemente mediante una exponencial decreciente dada por la ecuación 3, con parámetros P_1 , τ_{rp} y P_∞ a determinar:

$$P = P_1 e^{-t/\tau_{rp}} + P_\infty \quad (3)$$

De estos cálculos se extrajo lo que podría definirse entonces como “tiempo de relajación” τ_{rp} , para la exponencial de la ecuación 3, lapso tras del cual la presión difiere de la de equilibrio en no más de un 37 %. Este lapso depende inversamente de la concentración de metanol “ x ”: $\tau_{rp} = \tau_{rp}(x)$ como muestran los gráficos de la figura 4. El lapso “ τ_p ” luego del cual se toma como valido el dato adquirido se toma con valor: $\tau_p = 5\tau_{rp}$.

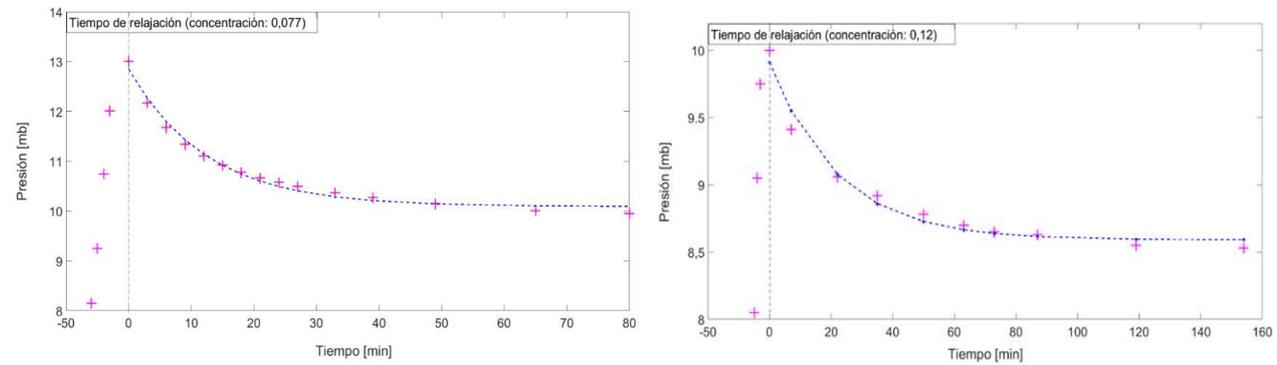


Figura 4- En los gráficos se puede ver cómo cambia la presión con el tiempo, apenas se introduce una cantidad determinada de metanol en el lecho de carbón, cuya temperatura está en equilibrio con la fuente térmica, la presión se eleva durante unos 20 a 30 minutos hasta alcanzar un determinado máximo, luego comienza a descender. Los gráficos corresponden a dos concentraciones, una de las cuales es aproximadamente el doble de la otra. Para la concentración más baja ($x = 0,077$) el tiempo de relajación es de unos 22 minutos mientras que para $x = 0,12$ el valor se reduce a unos 12 minutos.

3. RESULTADOS OBTENIDOS

3.1 Análisis de porosidad del carbón CarboTech AG1-3/100 en un sortómetro comercial

Para conocer el volumen máximo de microporos del carbón se utilizó un medidor de sorción comercial modelo: ASAP 2020 V4.00 (V4.00 H) de Micromeritics. El tamaño de la muestra de carbón fue de 0,179 g. El adsorbato utilizado fue nitrógeno a $-195,80$ °C. El volumen límite de microporos arrojó el valor de $0,82$ g/cm³ (estimación mediante DA). La limpieza previa del carbón se realizó en el mismo dispositivo de medición y consistió en someter a la muestra durante 6 horas a una temperatura de 350 °C y una presión de 10^{-6} mb. En este análisis se tomaron unos 46 valores de presión y concentración. El tiempo de adquisición de todas estas muestras fue de 9 horas.

3.2 Calculo de la presión de vapor y parámetros DA obtenidos mediante isósteras con el equipo construido

Isósteras

Si la concentración de metanol adsorbido (notada con “ x ”) se mantiene constante en el valor arbitrario “ x_0 ” (condición isotérmica), y si además se supone que los valores de los parámetros DA son efectivamente independientes de las variables termodinámicas, de la ecuación 1 se desprende la ecuación 4.

$$T \ln \left(\frac{P_{sat}}{P} \right) = k(x_0) \quad (4)$$

Donde $k(x_0)$, constante para cada valor de concentración, es independiente de las variables termodinámicas. Este valor de k se obtiene considerando que la presión de saturación se puede ajustar muy bien con la expresión de Antoine (ecuación 5).

$$P_{sat} = e^{A-B/T} \tag{5}$$

Donde el parámetro A es adimensional. Estos parámetros se han determinado experimentalmente, mediante el mismo dispositivo que hemos construido para medir adsorción para el metanol utilizado (que contiene 3 % de agua). Los valores de presión de equilibrio líquido-vapor se midieron en un rango de temperatura que corresponde a las temperaturas en las que se calculan las isósteras, en nuestro caso esas temperaturas fueron: 14, 24, 38 y 48 °C. En la figura 5 se muestran estos valores experimentales mediante la expresión de Antoine y los valores de los parámetros A y B obtenidos de dicho ajuste para el alcohol contaminado con agua. En nuestro dispositivo de medición cada dato experimental alcanza un valor estable dentro de un lapso de 20 minutos. Para construir la curva de la figura 5 se emplearon 16 valores de temperaturas entre 10 y 60 °C y se midieron otros tantos valores de presión.

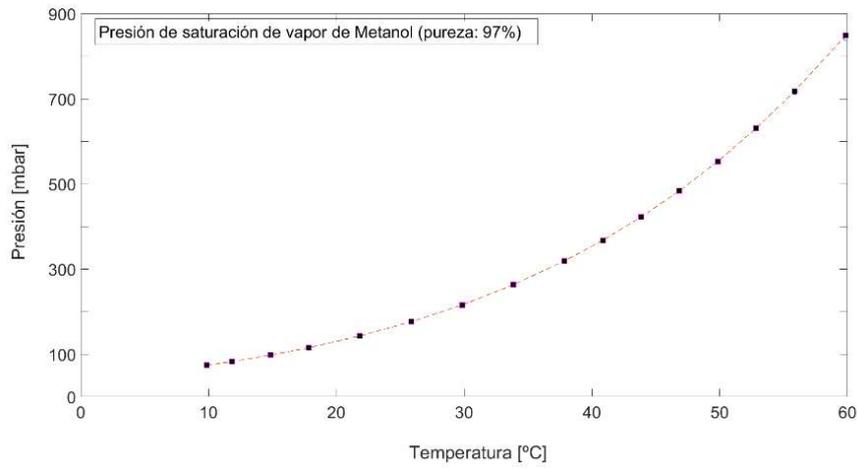


Figura 5- Curva de equilibrio líquido-vapor, correspondiente al metanol con una pureza del 97 %, obtenido mezclando metanol al 99,8 % con 3 % (en volumen) de agua. Los cuadrados corresponden a los datos experimentales y la curva punteada a la aproximación de Antoine.

Para la presión expresada en milibares los valores obtenidos son: $A = 20,6$ (adimensional) y $B = 4608 K$.

Si se reemplaza la expresión (5) en la (4), con los valores obtenidos para A y B se obtiene la ecuación 6.

$$\ln P - 20,6 = [4608 + k(x_0)] \left(-\frac{1}{T}\right) \tag{6}$$

Luego, en condiciones isostéricas, de la ecuación 6 se obtiene el valor de $k(x_0)$.

En la figura 6 se muestra, a modo de ejemplo, la isóstera construida con datos experimentales para este carbón, que corresponde a una concentración $x = x_6 = 0,27$ (como ya se indicó x es adimensional).

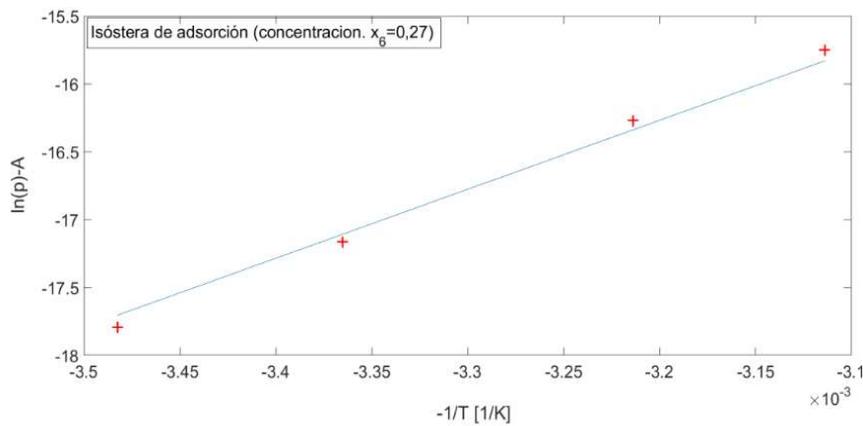


Figura 6- Isóstera de adsorción correspondiente a una concentración de 0,27 gramos de metanol por cada gramo de carbón. En el gráfico las cruces son los datos experimentales y la recta de ajuste responde a la ecuación 6.

Cada isótera se calculó utilizando cuatro datos experimentales y para la toma de cada uno de esos datos (valores de presión y temperatura) fue necesario, en este dispositivo, un lapso promedio de unas 3 horas (dependiendo de la concentración) para una cantidad de carbón de 158 gramos, pues el tiempo necesario para que se alcance el equilibrio térmico tanto en el equipo como en la muestra de carbón fue del orden de 2 horas y luego para medir la presión, para cada valor de temperatura, se requirió aproximadamente una hora más. Con esto se pudo calcular posteriormente el valor asintótico de presión, tal cual se comenta más adelante. Luego de este lapso se puede asegurar que la presión alcanza un valor estable, con desviaciones que resultaron ser menores al 5 % del valor calculado asintóticamente. Es pertinente señalar aquí que la distribución de temperatura es estacionaria no es uniforme, tal cual ocurre en el dispositivo refrigerador.

Los valores asintóticos se calculan a partir de los datos experimentales de presión vs tiempo como los que se muestran en los gráficos de la figura 4. Para la particular concentración $x = x_6 = 0,27$, la constante $k = 476 K$ corresponde al gráfico de la figura 6. Esta isótera corresponde a una recta ajustada a los valores experimentales (cruces rojas en la gráfica) imponiendo además que dicha recta intercepte en el cero al eje de ordenadas, tal cual lo expresa la ecuación 5 cuya validez es consecuencia de la validez de DA. Resultando tan pequeña la suma de residuos del ajuste, se puede dar por válida la expresión DA para este tipo de carbón en el correspondiente rango de presiones relativas de trabajo ($P_{rel} < 0,7$) lo que por otra parte reafirma que se trata de un carbón con predominio de microporos (se supone que la aproximación DA es aceptable para este rango de presiones de trabajo).

En la figura 7 se muestran las 11 isóteras calculadas a partir de 44 datos experimentales de presión y temperatura.

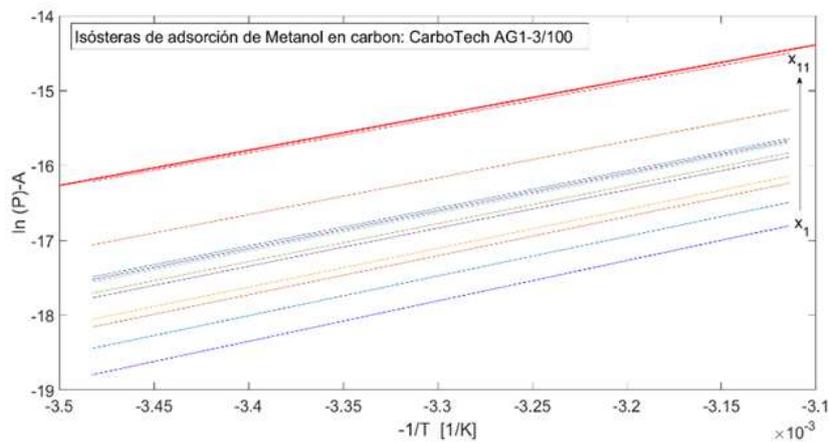


Figura 7- Se han graficado aquí todas las isóteras que fueron calculadas. En esta figura no se muestran los datos experimentales sino simplemente las rectas que los ajustan acorde a la ecuación 6. La recta señalada con x_1 corresponde a la isótera de menor concentración, en este caso $x_1 = 0,0775$.

Las concentraciones empleadas fueron: $x_1 = 0,0775$, $x_2 = 0,122$, $x_3 = 0,165$.

Cálculo de parámetros DA

De (1) y (4) se obtiene la ecuación 7.

$$\ln(x_0) = \ln(W_0 \rho_l) - Dk_{(x_0)}^n \quad (7)$$

Aquí, los valores de los parámetros W_0 , D y n que permiten una óptima relación lineal entre variables son: $w_0 \rho_l = 0,52$, $D = 2,2 \cdot 10^{-6}$ y $n = 2,04$, con lo cual la expresión de DA queda finalmente como se indica en la ecuación 8.

$$x = 0,52 \exp \left[-2,2 \cdot 10^{-6} \left(T \ln \frac{P_{SAT}(T)}{P} \right)^{2,04} \right] \quad (8)$$

Con estos valores y para corroborar su validez, se ajustaron algunas isoterma que han sido medidas en nuestro dispositivo. Los resultados para el caso particular de una isoterma de 22 °C se muestra en el gráfico de la figura 8.

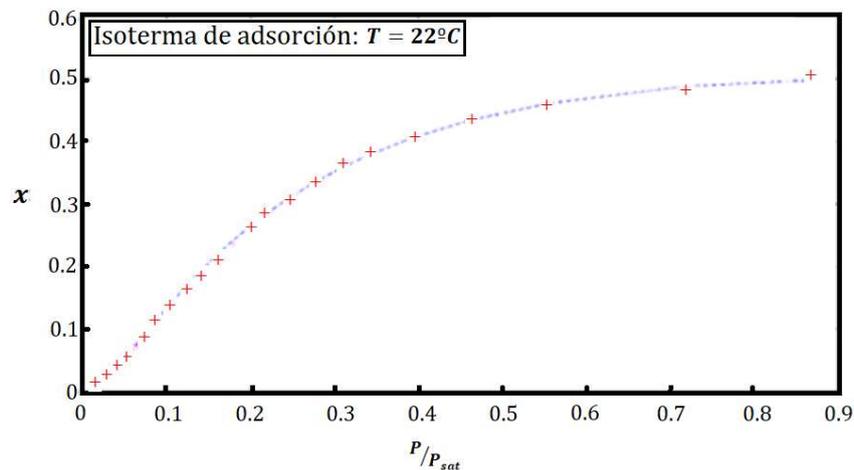


Figura 8- Isoterma de 22 °C. Los datos experimentales corresponden a las cruces rojas mientras la línea punteada corresponde a DA con los valores que se han calculado del análisis de isósteras.

4. CONCLUSIONES

- Mediante el nuevo dispositivo de medición que hemos construido y a través del cálculo de isósteras, pudimos determinar la capacidad de adsorción del par refrigerante empleado (un tipo particular de carbón activado y metanol con 3 % de agua) en condiciones reales de trabajo para un refrigerador en cuestión.
- Aunque, con el dispositivo diseñado se necesitaron algunos días para poder recolectar los datos experimentales necesarios para los cálculos de parámetros DA (el gráfico de la figura ha insumido 6 días) frente a las 9 horas empleadas en un medidor comercial, cabe señalar que los obtenidos a partir de dispositivos de medición de sorción comerciales no contemplan condiciones reales de trabajo.
- El dispositivo que hemos construido posee un costo realmente bajo frente a uno comercial que mida adsorción de sustancias químicamente corrosivas.
- Otra ventaja que puede destacarse es que puede ser armado en un taller no especializado, en parte con elementos de fácil adquisición en comercios de electrónica y ferretería.
- El componente de mayor costo utilizado fue un instrumento digital para medir presión de marca comercial: APT 8000 que posee protocolo de comunicación HART, pero este dispositivo puede ser reemplazado perfectamente por cualquier sensor de presión absoluta con interface adecuada que asegure una precisión del orden del milibar.
- Una posible mejora del medidor de adsorción armado, que permitiría reducir los tiempos de adquisición de los datos, consistiría en el rediseño de la cavidad donde se encuentra alojado el carbón, de manera tal de optimizar el contacto térmico entre éste y la fuente de temperatura. No obstante, se optó por no llevar adelante este trabajo para que el medidor presente características similares al colector del refrigerador solar disponible en la universidad donde se llevan a cabo los ensayos (en su interior se encuentra alojado el carbón).
- Posteriormente a estas mediciones, y teniendo en cuenta que en los adsorbentes con predominio de microporos los efectos de histéresis son despreciables, se ha logrado una mejora en ese aspecto (sin modificar la cavidad) mediante software, modificando la rampa de temperatura con la que se calienta la fuente térmica, para ello simplemente se eleva la temperatura de la fuente térmica durante un lapso breve, esto no modifica el perfil de distribución de temperatura que alcanza el carbón en el medidor (similar al que alcanza dentro del colector del refrigerador). Según las estimaciones y ensayos con el dispositivo que hemos diseñado, el tiempo empleado podría reducirse a la tercera parte aproximadamente, es decir podrían medirse las isósteras en aproximadamente 2 días.
- En cuanto al carbón empleado si se lo compara con el CNR115 se puede ver que el metanol circulante y por ende la cantidad de hielo generada en cada ciclo de trabajo en condiciones ideales, es cercano al 70 % del logrado con el CNR115.

REFERENCIAS

- Bering, BP, Dubinin M.M. and Serpinsky V.V., 1972. On the thermodynamics of adsorption in micropores. J. Colloid Interface Sci. 38:185-194.
- 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.

- Clarkson, C. R.; Bustin, R.M. and Levy, J. H., 1997. Application of the Mono/Multilayer and Adsorption Potential Theories to Coal Methane Adsorption Isotherms at Elevated Temperature and Pressure. En: Carbon, vol. 35, no. 12, p. 1689-1705.
- Cyrulies E.; Sartarelli A., 2021. "Enfriando con el calor del Sol". *Ciencia Hoy*, 30 num.175.
- Herrador Moreno. 2010. Trabajo de Maestría en la ESIT (Escuela Técnica Superior de Ingeniería de la Universidad de Sevilla).
- URL: https://biblus.us.es/bibing/proyectos/use/abreproy//fichero/70166%252FArchivo_Cap%C3%ADtulo+3.pdf. Pag 32, 33 y 34.
- Leite F, Bezerra G M., Ronelli D A., Antonio Beloá F. y Meunier F., 2007. Experimental thermodynamic cycles and performance analysis of a solar-powered adsorptive icemaker in hot humid climate. *Renewable Energy*. 32, 697-712.
- Li C., Wang R. Z., Wang L. W., Li T.X. and Chen Y., 2013. Experimental study on an adsorption icemaker driven by parabolic trough solar collector. *Renewable Energy*. 57, 223- 233.
- Martínez. J. M., 1990. Adsorción física de gases y vapores por carbones, Universidad de Alicante (ed. Secretaria de Publicaciones de la Universidad de Alicante).
- Polanyi M., 1932. Section III – Theories of adsorption of gases. A general survey and some additional remarks. *Trans. Far. Soc.* 28:316-333.
- Radka, M., 2023. Subdivisión de Energía y Clima del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), Ref URL: <https://www.unep.org/es/noticias-y-reportajes/reportajes/los-aires-acondicionados-exacerban-la-crisis-climatica-como-la>
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K.S., Llwellyn, P. and Maurin, G., 2014. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications. 2nd Ed. Marseilles: Academic Press, p.1- 626.
- Sartarelli A., Cyrulies E., Echarri R. y 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.
- Sherman, P, Lin, Haiyang, McElroy, M. 2022. Projected global demand for air conditioning associated with extreme heat and implications for electricity grids in poorer countries. *Energy & Buildings* 268 (2022) 112198 (ELSEVIER).
- Vera S., Sartarelli A., Echarri R., Cyrulies E. y Samson I., 2011. Prototipos de Refrigeradores solares por Adsorción. *Avances en energías renovables y medio ambiente*, 15 (2011): 341 – 350.

DETERMINATION OF PARAMETERS OF AN ADSORPTION MODEL FOR SOLAR REFRIGERATOR UNDER REALISTIC WORKING CONDITIONS: DEVELOPMENT OF A DEVICE FOR THE ANALYSIS OF ISOSTERAS

Abstract. *Thermo-Solar cooling systems directly use the thermal energy provided by the Sun (without intermediate conversion to another type of energy) to achieve their objectives. To accomplish this, they can operate using the adsorption process of a substance such as methyl alcohol on activated carbon. The ice production capacity through this process depends on the adsorptive capacity and purity of both the carbon and the alcohol used. One of the models used to analyze adsorption is the Dubinin-Astakhov model; in which a series of parameters appear that allow the adsorption capacity to be quantified. The objective of the present work is to determine, under real operating conditions of the refrigerator, the value of the effective parameters of the Dubinin-Astakhov model of a specific pair: carbon-alcohol, through the analysis of adsorption isosteres, in a device built for this purpose. The particular carbon used is subjected to a purification treatment such as that which must be carried out in a solar cooling system that uses said pair. To carry out parameter measurements under the same conditions as real working conditions, a device was specially built, which is detailed here. The particular activated carbon that we studied (CarboTech AG1-3/100) shows intermediate performance in relation to others with high adsorption capacity (such as the commercial brand CNR115), but its lower cost makes it more suitable for developing solar cooling devices with simple technology and low cost.*

Keywords: *Adsorption isosteres, Dubinin-Astakhov parameters, Adsorption*