

Treball final de màster

Estudi: Màster en Enginyeria Industrial

Títol: Estudi comparatiu de models de filtre per a l'adsorció de contaminants gasosos

Document: Memòria i annexos

Alumne: Joan Anglada Lloveras

Tutores: Maria Agualeles Carrero i Esther Barrabés Vera
Departament: Informàtica, Matemàtica Aplicada i Estadística
Àrea: Matemàtica Aplicada

Convocatòria (mes/any): juny 2022

Estudi comparatiu de models de filtre per a l'adsorció de
contaminants gasosos

Joan Anglada Lloveras

9 de juny de 2022

Agraïments

Voldria agrair la col·laboració i la dedicació que la Dra. Maria Agualeles i la Dra. Esther Barrabés, com a tutores d'aquest Projecte Final de Màster, han mostrat per poder-lo tirar endavant. I també donar les gràcies a les dues per les reunions que m'han servit tant per aprendre els coneixements que necessitava per poder realitzar aquest projecte com per fer que la informació quedés recollida de la millor manera possible en aquest document.

També voldria donar les gràcies al grup de recerca del LEQUIA per haver-nos cedit els resultats dels seus experiments per tal que hàgim pogut fer la comparació entre les corbes teòriques dels models amb les dades reals de laboratori. A més, també voldria agrair al Dr. Abel Valverde, a la Dra. Alba Cabrera i al Dr. Timothy Myers per la seva col·laboració, ja que també estan treballant en la modelització matemàtica de columnes d'adsorció.

Finalment voldria agrair a la Universitat de Girona la formació que m'ha donat durant el Grau en Enginyeria en Tecnologies Industrial i el Màster en Enginyeria Industrial, que també m'ha servit de base per a poder realitzar aquest projecte.

Índex

Agraïments	iii
1 Glossari	1
2 Proposta	5
2.1 Origen del projecte	5
2.2 Motivació	6
2.3 Requeriments previs	7
3 Introducció	9
3.1 Objectius del projecte	9
3.2 Abast del projecte.	10
4 Models matemàtics	13
4.1 Introducció	13
4.2 Variables que s'utilitzen	15
4.3 Hipòtesis generals per a tots els models	17
4.4 Alguns conceptes de mecànica de fluids	18

4.4.1	Línies de corrent	19
4.4.2	Derivada material	19
4.4.3	Difusió i primera llei de Fick	19
4.4.4	Teorema de la divergència	20
4.5	Balanç de massa: equació per a la concentració de contaminant	21
4.6	Model per a la concentració mitjana de contaminant a cada secció	22
4.6.1	Primer terme del balanç de matèria	22
4.6.2	Segon terme del balanç de matèria	24
4.6.3	Tercer terme del balanç de matèria	24
4.6.4	Equació de la concentració	25
4.7	Models per a la quantitat de contaminant adsorbida	27
4.7.1	Model de Langmuir complet	28
4.7.2	Model de Langmuir simplificat	30
4.7.3	Model de Bohart-Adams	34
4.8	Adimensionament dels models	34
4.8.1	Adimensionament del model de Langmuir complet	35
4.8.2	Adimensionament del model de Langmuir simplificat	37
4.8.3	Adimensionament del model de Bohart-Adams	39
4.9	Resum de les equacions dels models	41
4.10	Condicions de contorn i condicions inicials	42

5	Metodologia	45
5.1	Diferències finites	45
5.1.1	Definició i cas unidimensional	45
5.1.2	Pas i error de les aproximacions	47
5.1.3	Cas bidimensional	51
5.2	Discretització del model	53
5.2.1	Discretització de les equacions del model de Langmuir complet	54
5.2.2	Discretització de les condicions de contorn i de les condicions inicials	54
5.2.3	Nombre d'equacions a tenir en compte	55
5.2.4	Cas del model de Langmuir complet discretitzat per a $n = 4$	56
5.2.5	Cas del model de Langmuir complet discretitzat per a qualsevol n	57
5.2.6	Cas del model de Langmuir simplificat discretitzat per a qualsevol n	58
5.2.7	Cas del model de Bohart-Adams discretitzat per a qualsevol n	60
6	Resultats	63
6.1	Valors de les variables	63
6.2	Resultats per a concentracions baixes	65
6.2.1	Model de Langmuir complet per a concentracions baixes	65
6.2.2	Model de Langmuir simplificat per a concentracions baixes	67
6.2.3	Model de Bohart-Adams per a concentracions baixes	68
6.3	Resultats per a concentracions altes	70

6.3.1	Model de Langmuir complet per a concentracions altes	70
6.3.2	Model de Langmuir simplificat per a concentracions altes	72
6.3.3	Model de Bohart-Adams per a concentracions altes	74
6.4	Anàlisi del model de Langmuir simplificat	75
6.5	Temps de càlcul	78
7	Pressupost	81
8	Conclusions	83
8.1	Comparativa per a concentracions baixes	84
8.2	Comparativa per a concentracions altes	84
8.3	Conclusions generals	85
8.4	Qüestions per a projectes futurs	87
9	Relació de documents	89
10	Bibliografia	91
11	Annex: codis MATLAB	93
11.1	Model de Langmuir complet	93
11.2	Model de Langmuir simplificat	97

Capítol 1

Glossari

- Adimensionar. Escalar les variables de les equacions de tal manera que esdevinguin adimensionals i, d'aquesta manera, poder fer un anàlisi més precís de la magnitud i de la importància de cada un dels termes que conformen aquestes expressions.
- Adsorbent. Sòlid porós amb una gran superfície específica on hi ha microporus que s'aniran ocupant durant el procés de captació d'un gas contaminant a través de processos d'adsorció física o química (pel cas del carbó actiu vegi's, per exemple, [5]).
- Adsorció. Procés d'adhesió d'àtoms, de molècules o de partícules d'un material als microporus de la superfície d'una substància sòlida anomenada adsorbent mitjançant processos físics o químics.
- Advecció. Transport del contaminant pel corrent del gas dins de la columna d'adsorció.
- Captació de gasos. Procés d'adsorció a través del qual el contaminant gasós queda adherit a la superfície del carbó actiu que conforma la matriu sòlida.
- Carbó actiu. Carboni processat per tal de que esdevingui molt porós i, d'aquesta manera, tingui una superfície específica molt gran i pugui adsorbir el contaminant gasós (vegi's, per exemple, [5]).
- Coeficient de difusió. Paràmetre que determina la velocitat a la que té lloc el fenomen de difusió.
- Concentració del contaminant. Quantitat molar de contaminant que hi ha a cada unitat de volum del gas, en $[\text{mol}/\text{m}^3]$.
- Condicions de contorn. Condicions que ha de complir la solució d'una equació diferencial als extrems del seu domini espacial.
- Condicions inicials. Condicions que ha de complir la solució d'una equació diferencial quan el temps (variable independent) pren un valor concret, per exemple, zero.

- Constant d'adsorció. Paràmetre que determina la velocitat a la que té lloc l'adsorció.
- Constant de desorció. Paràmetre que determina la velocitat a la que té lloc la desorció.
- Derivada material. Evolució respecte el temps d'una propietat d'una partícula del fluid al llarg d'una línia de corrent.
- Desorció. Procés contrari a l'adsorció, en el que s'allibera al gas àtoms, molècules o partícules que ja havien estat adsorbides per la matriu sòlida.
- Diferències finites. Mètode numèric que s'utilitza per tenir un valor aproximat de les derivades i, així, trobar solucions també aproximades a les equacions diferencials.
- Difusió. Fenomen de transport de partícules a través del qual es tendeix a igualar les concentracions, gràcies a l'energia cinètica de la temperatura del fluid.
- Equacions diferencials en derivades parcials, EDP. Equacions que relacionen funcions matemàtiques que depenen de més d'una variable i les seves derivades parcials i que tenen per incògnites aquestes mateixes funcions. Quan hi ha un conjunt de diverses equacions diferencials on hi apareixen derivades parcials obtenim un sistema d'equacions en derivades parcials.
- Equilibri en l'adsorció. Situació en la que l'adsorció i la desorció tenen lloc al mateix ritme, de manera que globalment no canvia ni la concentració de contaminant al gas ni la quantitat de contaminant adsorbida pel material adsorbent.
- Flux. Quantitat de massa que està en moviment i passa a través d'una secció transversal per cada unitat de temps, en $[\text{kg}/(\text{m}^2\text{s})]$.
- Fracció de buit. Quocient entre l'àrea ocupada pel gas en una secció de la columna i la secció total de la columna.
- Fracció molar del gas contaminant. Proporció de mols del contaminant respecte la quantitat de mols totals del gas on hi ha aquest contaminant.
- Fracció ocupada de l'espai de la matriu adsorbent. Quantitat d'espais de la matriu sòlida adsorbent que ja estan ocupats per molècules del gas contaminant respecte del total d'espais que té la superfície de la matriu adsorbent.
- Gas inert. Gas que no interacciona amb la matriu sòlida i, per tant, no pren part en el procés d'adsorció.
- Límit d'adsorció. Valor de la quantitat de contaminant adsorbida a partir de la qual la matriu sòlida no és capaç de continuar adsorbint contaminant.
- Línia de corrent. Trajectòria tridimensional que segueix una partícula de gas.

- Massa molar. Massa d'un mol d'una substància química.
- Matriu adsorbent. Conjunt de sòlids, per exemple de carbó actiu, que estan a l'interior de la columna d'adsorció per tal de captar el gas contaminant.
- Mètode numèric. Procés a través del qual es busca una solució aproximada a un càlcul o equació que, o bé no té solució explícita o bé esdevindria molt complexa.
- Model matemàtic. Representació conceptual i simplificada del funcionament d'un sistema físic real i complex a través d'equacions matemàtiques que relacionen les principals variables del sistema real.
- Nombre adimensional de Damköhler. Relació entre l'escala temporal a la que té lloc una reacció en comparació amb l'escala temporal de l'advecció.
- Nombre adimensional de Péclet. Relació entre el ritme de canvi de l'advecció del flux gasós i el ritme de canvi de la difusió de la concentració de contaminant.
- Pas (diferències finites). Separació numèrica entre els diversos valors que decidim prendre en la discretització d'una variable.
- Pressió parcial. Pressió exercida per només un dels gasos que conformen una mescla i que equival a la pressió exercida si només aquest gas ocupés tot el volum del sistema.
- Pressió total. Pressió exercida per tota la mescla de gasos.
- Quantitat del contaminant adsorbida. Quantitat de mols del contaminant que s'han adherit a la superfície del sòlid adsorbent, per cada unitat de massa d'aquesta matriu sòlida.
- Resolució numèrica. Procés per solucionar un sistema d'equacions a través de mètodes numèrics i, així, obtenir una solució aproximada tant propera a la real com sigui la precisió desitjada.
- Secció ocupada pel gas. Part de la secció transversal de la columna que està ocupada només per gas, és a dir, on no hi ha la matriu sòlida adsorbent.
- Secció ocupada pel sòlid adsorbent. Part de la secció transversal de la columna que està ocupada per la matriu sòlida adsorbent.
- Upscaling. Inferència del comportament físic real sota unes condicions concretes a partir dels resultats obtinguts de l'anàlisi d'un model matemàtic.
- Volum de control. Regió finita de l'espai on es realitzen els balanços de massa i energia que donen lloc a les equacions en derivades parcials del model matemàtic.

Capítol 2

Proposta

2.1 Origen del projecte

Aquest projecte sorgeix de la necessitat actual de reduir les emissions de gasos contaminants a l'atmosfera i disposar de filtres que siguin capaços de captar aquests contaminants. Així, és necessari comprendre i entendre adequadament el funcionament fisicoquímic d'aquests sistemes de captació de gasos. En aquest projecte, s'estudia l'ús de materials sòlids adsorbents, com podria ser el carbó actiu.

Primerament ens proposem estudiar els principals fenòmens que tenen lloc en aquest tipus de filtres, que serien l'adsorció, la desorció, la difusió i el transport del contaminant pel propi fluid gasós, les variables que hi intervenen i les relacions entre elles. Posteriorment, és necessari deduir models matemàtics d'aquest sistema de captació de gasos contaminants per, així, poder comparar-ne el seu comportament teòric respecte del funcionament real. Finalment, es podrà conèixer quin model matemàtic segueix més fidelment la realitat.

L'objectiu és detectar un model útil per poder fer un *upscaling*, és a dir, preveure el procés d'adsorció d'un gas contaminant a partir de les dades experimentals obtingudes d'una columna d'adsorció treballant en unes altres condicions. Així, l'ús d'aquest model matemàtic permet reduir el nombre d'experiments físics que s'han de realitzar, ja que es poden substituir per simulacions informàtiques i, d'aquesta manera, fer que el disseny d'un sistema de filtració d'aquest tipus sigui menys costós econòmicament. Així, una vegada havent verificat la bondat del model que millor s'ajusti al comportament real del sistema d'adsorció, aquest seria la base per a poder predir el període de vida útil d'un filtre donades les seves característiques i les condicions sota les que treballi.

2.2 Motivació

La indústria, des del segle XIX, moment en què es va produir la Primera Revolució Industrial, s'ha caracteritzat per un ús creixent de l'energia i per no tenir grans preocupacions pels efectes negatius que poden arribar a tenir els gasos contaminants que s'emeten durant la seva activitat i durant la generació de l'energia elèctrica que utilitzen (basada principalment en la combustió dels combustibles fòssils). Aquesta postura ha anat canviant al llarg del temps gràcies a les noves normatives i legislacions que s'han impulsat des dels governs i des de les organitzacions mediambientalistes. A més a més, durant els últims anys, s'ha creat una consciència ecologista a la societat que permet iniciar una transició ecològica a partir de la reducció de l'ús de les energies convencionals (principalment pel que fa a la combustió de combustibles fòssils), l'augment progressiu de les energies renovables i un control exhaustiu de les emissions, generant la idea de que qui contamina ha de pagar-ho en forma de sancions.

Així doncs, el tema del medi ambient ha estat a sobre la taula de les organitzacions polítiques sobretot a partir de la Declaració de la conferència de les Nacions Unides sobre el Medi Ambient Humà d'Estocolm, al 1972 [9], en què s'hi deia que el desenvolupament de la societat humana plantejava problemes de conservació del medi natural i instava als governs a emprendre accions per preservar-lo. D'ençà aquell moment, s'han anat succeint un seguit de mesures, lleis i normatives a tots els nivells administratius, que van des del Pacte d'alcaldes per a l'Energia i el Clima que pretenia arribar al 2020 havent reduït en un 20% les emissions de diòxid de carboni, fins al més recent i ambicions com és el cas del Pacte Verd Europeu (*European Green Deal*, en anglès) que busca que al 2050 Europa sigui neutra climàticament.

Un dels principals contaminants és el CO₂ que s'emet en la generació d'energia a partir dels combustibles fòssils (per exemple, per motors de combustió i per centrals tèrmiques per a la generació d'electricitat). Per aquest motiu, en ser un dels principals contaminants, s'han plantejat diversos mètodes fisicoquímics que permeten el seu control i, per tant, no emetre'l a l'atmosfera. A partir d'aquesta necessitat s'han proposat diversos models per reduir la contaminació per CO₂. Un exemple és el dels filtres de carbó actiu per captar aquest contaminant mitjançant l'adsorció del gas per un material sòlid contingut a una columna, que conforma l'estructura bàsica del filtre.

Així, aquest sistema de captació també es pot utilitzar en altres tipus de gasos contaminants com, per exemple, el toluè, que és un compost orgànic volàtil altament tòxic que afecta al sistema nerviós i, per aquest motiu és necessari evitar-ne la seva emissió a l'ambient. En el cas d'aquest projecte, nosaltres utilitzem dades d'adsorció d'aquest gas contaminant en filtres de carbó actiu cedides per la Dra. Alba Cabrera-Codony, investigadora de LEQUIA (Laboratori d'Enginyeria Química i Ambiental) de la Universitat de Girona.

En aquest projecte s'estudiaran els fenòmens físics i químics que es produeixen durant el procés de captació d'un gas per adsorció i es deduiran tres models matemàtics diferents. A partir de com canvien la concentració i la quantitat adsorbida de contaminant al llarg de la matriu adsorbent, es poden obtenir unes corbes teòriques de la concentració de contaminant a la sortida del filtre i comparar-les amb les dades reals obtingudes experimentalment. D'aquesta manera, sabent quin model és més fidel a la realitat, es disposa d'una eina que permet reduir dràsticament el nombre d'experiments necessaris per dissenyar un filtre d'adsorció. Això es deu al fet que només és necessària una sèrie experimental inicial per obtenir els paràmetres de la columna d'adsorció i, una vegada es verifica que el funcionament del model és correcte, la resta d'exploracions es poden fer informàticament. D'aquesta manera s'aconsegueix un estalvi econòmic en el disseny d'un filtre d'aquest tipus.

Així, la informació que ens interessa més obtenir d'aquests models matemàtics és la corba de l'evolució de la concentració de contaminant a la sortida de la columna d'adsorció, ja que, quan la corba comença a augmentar, implica que s'està emetent contaminant a l'ambient i, per tant, és necessari canviar la matriu sòlida adsorbent. Amb aquests models matemàtics també obtenim informació d'un altre instant de temps important que és el que té lloc quan tota la columna d'adsorció queda saturada i, per tant, la concentració de la sortida és la mateixa que la concentració de l'entrada.

2.3 Requeriments previs

La modelització matemàtica és el procés a través del qual, tenint definit un problema, en aquest cas la captació d'un contaminant gasós per evitar la seva emissió al medi ambient, es descriuen matemàticament els processos físics i químics que hi estan involucrats a través d'expressions matemàtiques que relacionen les principals variables i paràmetres que hi intervenen per tal que, posteriorment, es resolgui el sistema d'equacions resultant de manera explícita o computacional i, així, saber com es comportarà aquell fenomen en unes circumstàncies en concret. D'aquesta manera, si el que es vol conèixer és el comportament per a unes altes situacions, no cal haver de tornar a fer-ne els experiments físics reals sinó que només és necessari aplicar els canvis oportuns al model.

Per tant, els requeriments previs als quals està sotmès aquest projecte són els que estan relacionats amb qualsevol tipus de modelització d'un sistema real, és a dir, que els resultats que s'obtinguin a través dels models matemàtics es puguin ajustar als experiments. En aquest projecte farem un estudi comparatiu de tres models diferents per tal de poder conèixer quin és el que s'ajusta millor al funcionament real d'una columna d'adsorció. Així, com és lògic, s'ha de tractar d'un model que es pugui escalar, de manera que no serveixi només per a un cas concret de l'experimentació sinó que, a partir del model se'n pugui obtenir el comportament del sistema real en altres paràmetres

de funcionament i altres condicions de treball. Això s'aconsegueix basant el model en lleis bàsiques de la física i de la química, en contraposició als models estadístics que basen les seves conclusions exclusivament en les dades.

També cal remarcar que el model ha de ser el més senzill possible, però que, amb aquestes simplificacions, no es perdi coherència amb la realitat i pugui predir els resultats experimentals de manera correcta, tot incloent els fenòmens principals que tenen lloc al sistema de captació de gasos contaminants.

A més, també hauria de ser un model que permeti fer diverses exploracions amb un temps de càlcul raonable, sense haver de requerir una gran potència de l'ordinador que s'utilitzi. Tot i això, s'ha d'arribar a un equilibri entre el temps de resolució del sistema i de la precisió obtinguda en els resultats teòrics. És a dir, que el model que millor s'ajusti al comportament del sistema real sigui útil per predir la vida útil d'una columna d'adsorció en diverses condicions de treball sense que sigui necessari un temps de computació desproporcionadament gran.

Finalment, també cal remarcar que com a requeriments previs necessaris per a dur a terme aquest projecte hi ha certs aspectes de les matemàtiques i de la física que cal conèixer. Així, es necessita saber com treballar amb equacions diferencials i entendre les bases dels principals fenòmens que hi interven en aquest procés (difusió, llei de Fick, adsorció, desorció, etc.). A més, també cal haver estudiat dos articles que serveixen com a base per iniciar el nostre estudi: “Modelling of Carbon Dioxide Adsorption onto Ammonia-Modified Activated Carbon” [11] i “Mathematical Modelling of Carbon Capture in a Packed Column by Adsorption” [7].

Capítol 3

Introducció

3.1 Objectius del projecte

Els objectius que tenim amb aquest projecte són:

- Estudiar els fenòmens en què es basa la captació d'un gas contaminant per una matriu sòlida adsorbent i deduir un model general (Langmuir complet) i dos models més que s'obtenen de simplificar el primer (Langmuir simplificat i Bohart-Adams).
- Adimensionar i discretitzar els models per tal d'obtenir, per a cada cas, un sistema d'equacions diferencials que descriguin l'evolució temporal de les principals variables analitzades.
- Escriure uns codis amb MATLAB que permetin resoldre els models de manera numèrica i obtenir les corbes teòriques de la concentració de contaminant a la sortida de la columna d'adsorció.
- Comparar les corbes teòriques de la concentració de contaminant a la sortida amb les dades experimentals cedides pel grup de recerca del LEQUIA (Laboratori d'Enginyeria Química i Ambiental) de la Universitat de Girona i analitzar el comportament dels models per diferents concentracions de contaminant a l'entrada de la columna.
- Deduir quin model és més fidel a la realitat i permet obtenir una aproximació més correcta i, per tant, és el més útil per a fer *upscaling* i dissenyar un filtre que operi en condicions reals, fora del laboratori.

3.2 Abast del projecte.

Aquest projecte està basat en la necessitat actual d'evitar l'emissió de gasos contaminants a l'atmosfera. Així, en aquest projecte es deduiran els models teòrics d'adsorció de contaminants gasosos per una matriu sòlida adsorbent, com és el cas del carbó actiu, que actua com a filtre, netejant l'aire contaminat de l'entrada. Per tant, aquests sistemes permeten l'eliminació de gasos contaminants i, a partir dels models, es podrà conèixer quin és el període de vida útil d'un filtre sense haver de fer-ne experimentació. Dit diferent, amb els resultats de les simulacions s'obtindrà l'instant de temps en què comença a aparèixer contaminant a la sortida de la columna d'adsorció i, per tant, és necessari canviar el filtre.

Com que el model real i sencer, que contempla tots els processos que tenen lloc dins de la columna d'adsorció, es basa en equacions complexes, en aquest projecte proposem unes hipòtesis que ens permeten simplificar-lo sense perdre gaire exactitud respecte el que ocorre realment dins de la matriu adsorbent que conforma el filtre. Així, per modelitzar el problema partirem de les equacions que governen el procés d'adsorció i en deduirem 3 models diferents:

- Model de Langmuir complet
- Model de Langmuir simplificat
- Model de Bohart-Adams

Aquests models, que serveixen per calcular la concentració del contaminant gasós a la sortida de la columna, descriuen l'evolució de la concentració i de la quantitat que ja ha quedat adsorbida en cada instant de temps i en cada secció del filtre, i depenen de diversos paràmetres com el coeficient de difusió del contaminant al medi, la fracció de buit (és a dir, a la part de la secció de la matriu no ocupada pel sòlid adsorbent), la velocitat del gas, les constants d'adsorció i de desorció, la massa molar del contaminant, entre d'altres.

A continuació, adimensionarem els models per poder-los comparar i els analitzarem sota dues concentracions de contaminant a l'entrada diferents, una de baixa i una d'alta. Tot i la reducció de la complexitat, els models no són suficientment simples per a obtenir solucions explícites de forma analítica. És per aquest motiu que utilitzarem mètodes numèrics (com les diferències finites) per tal d'obtenir solucions de manera aproximada.

Així doncs, a fi i efecte de poder comparar les corbes teòriques de cada un dels models amb el comportament real d'un sistema, utilitzarem les dades amb les que es basen els experiments que duen a terme al LEQUIA (Laboratori d'Enginyeria Química i Ambiental), que és un grup de recerca de

la Universitat de Girona. D'aquesta manera, en les nostres simulacions prendrem els paràmetres del toluè com a gas contaminant i dels paràmetres de la columna d'adsorció que hi utilitzen.

Finalment, analitzant els resultats obtinguts per a cada cas i amb la comparació dels tres models amb les dades obtingudes a partir dels experiments del LEQUIA, podrem comprovar quin és el que millor s'ajusta a la realitat i, per tant, permet escalar el model per tal d'arribar a conèixer com es comportarà un sistema de captació de gasos contaminants per adsorció sota unes condicions diferents a les dels assaigs amb els quals s'han obtingut les primeres dades i paràmetres.

A més, aquesta és una manera de conèixer quin és el període de vida útil d'un filtre d'aquest tipus ja que quan comença a sortir-ne gas contaminat significa que la matriu sòlida adsorbent està quedant saturada. Finalment, aquests models també poden tenir ús en el disseny de columnes d'adsorció ja que permetrien una reducció dels experiments al laboratori, ja que moltes aproximacions es podrien dur a terme informàticament, tot resolent els models matemàtics proposats.

En aquest projecte només es contempla l'eliminació d'un únic contaminant i, per tant, queda fora d'aquest estudi la interacció que hi ha en un sistema d'adsorció quan es tracten diversos contaminants alhora. Tenint en compte el conjunt d'hipòtesis que es plantegen, tampoc es té en compte la interacció del gas amb les parets de la columna ni les possibles variacions de temperatura que puguin venir provocades per l'adsorció o bé externament. Finalment, també queda fora de l'abast d'aquest Projecte Final de Màster, per qüestió de la gran quantitat d'hores que seria necessari per a dur-ho a terme, la realització d'un estudi detallat en què s'exposin els temps de vida útil d'un filtre en funció de les condicions de treball a les que està sotmès.

Capítol 4

Models matemàtics

En aquest capítol deduirem l'equació de l'evolució de la concentració de contaminant i , en funció de les hipòtesis que es tinguin en compte, 3 equacions diferents per a l'evolució de la quantitat de contaminant adsorbida, que ens permetran conformar 3 models diferents per descriure el funcionament d'una columna d'adsorció.

4.1 Introducció

Considerem un contenidor cilíndric anomenat columna on, al seu interior, hi ha una matriu sòlida de material adsorbent (veure les figures 4.1 i 4.2). A través d'aquesta columna, que actua com a filtre, s'hi fa passar un fluid gasós amb contaminant que pot constar, per exemple, de la mescla binària de nitrogen N_2 , que és el gas inert, amb diòxid de carboni CO_2 que sí és adsorbit per la matriu. A més, aquest sistema de captació de contaminants també és possible aplicar-lo en gasos compostos d'una única espècie contaminant, és a dir, sense gas inert portador. En aquest projecte ens basarem en aquest segon cas i usarem com a contaminant el toluè per poder comparar els models teòrics deduïts amb els experiments reals duts a terme pel LEQUIA (Laboratori d'Enginyeria Química i Ambiental) de la Universitat de Girona. Seguirem, en part, els models proposats a [8].

Aquesta matriu que adsorbeix el contaminant podria ser d'un material com és el carbó actiu, que és un carboni processat que es caracteritza per ser un material amb molta porositat i, per tant, amb una gran àrea superficial. És en aquesta superfície exterior on s'adhereixen les molècules del gas contaminant.

Per a la deducció de les equacions dels models que es proposen en aquest capítol, hem usat com a referència “Elementary Fluid Dynamics”[1] i “Applied Partial Differential Equations”[10].

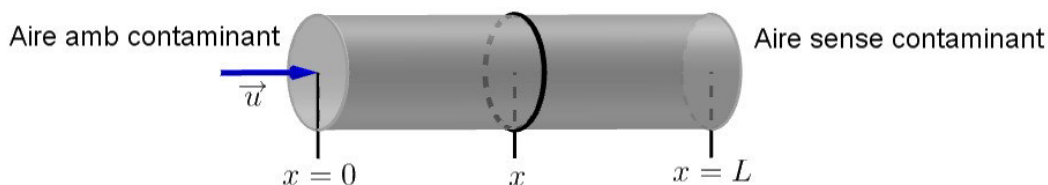


Figura 4.1: Representació esquemàtica de la columna d'adsorció.

Així, el que farem no serà estudiar el filtre com un element únic sinó que l'analitzarem a partir de les característiques i de l'evolució de les variables (principalment, de la concentració del contaminant i de la quantitat de contaminant que ja s'hagi adsorbit) que hi hagi a cada una de les seccions transversals de la matriu sòlida adsorbent. Per a això, assumirem també un conjunt d'hipòtesis (exposada a la secció 4.3) que ens permetran treballar amb els valors mitjans de les propietats per a cada secció. Aplicant aquestes hipòtesis i algunes de més específiques per a cada cas, trobarem 3 models matemàtics diferents que descriuen el procés d'adsorció dins de la columna.

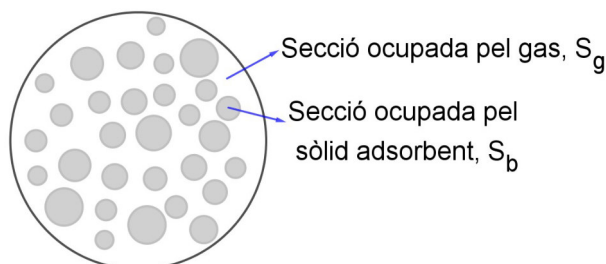


Figura 4.2: Esquema d'una secció de la columna d'adsorció, amb la separació del que està ocupat pel sòlid del que està ocupat pel gas.

Per tal de modelitzar aquest sistema hem de tenir en compte que la matriu sòlida té una superfície on es poden adherir les molècules del gas contaminant, i definirem quina és la fracció d'aquest espai que queda lliure, és a dir, on no hi ha adherida cap molècula del contaminant. Així, en el sistema real, hi ha dos processos que tenen lloc al mateix temps. Un és l'adsorció, que consisteix en l'adhesió de molècules del gas contaminant a la superfície de la matriu sòlida adsorbent i ocorre a un ritme que és proporcional a la fracció d'espai lliure que encara té la matriu sòlida. L'altre és la desorció, que és el procediment invers, és a dir, que aquestes molècules que ja s'havien adherit al sòlid tornen a formar part del flux gasós que travessa la columna i té lloc a un ritme proporcional a la fracció de la superfície adsorbent que ja s'hi ha adherit contaminant. Aquests dos fenòmens, que poden ocórrer mitjançant processos tant físics com químics, tenen lloc a velocitats diferents, fins que s'arriba a l'equilibri i tant l'adsorció com la desorció tenen la mateixa taxa. Així, podem dir que la columna d'adsorció queda saturada i deixa de fer les seves funcions de filtre.

D'aquesta manera, existeix una secció de la columna d'adsorció que fa de frontera entre la part en què li ha arribat gas amb contaminant i la part en què només li ha arribat gas inert. Així, aquesta secció va avançant en la mateixa direcció del flux gasós, ja que les primeres seccions del filtre queden saturades i deixen d'adsorbir contaminant que passa a les seccions següents. Finalment, quan aquesta secció frontera arriba al final de la columna, comença a sortir gas contaminat per la sortida del filtre. Determinar quan passa aquest fet, a priori, és l'objectiu d'aquests estudis ja que permet determinar el període de vida útil que una matriu sòlida adsorbent té sota unes condicions de treball en concret.

4.2 Variables que s'utilitzen

A continuació fem una llista del conjunt de variables que considerarem per a descriure el comportament de l'evolució de la concentració de contaminant i de la quantitat adsorbida de contaminant:

- L : longitud de la columna d'adsorció.
- x : coordenada longitudinal a la que es troba una secció en concret, respecte l'entrada de la columna d'adsorció.
- ϵ : fracció de buit a cada secció de la columna i, per tant, $(1 - \epsilon)$ és la fracció de la secció ocupada pel sòlid.
- C : concentració del contaminant, en $[\text{mol}/\text{m}^3]$.
- C_{in} : Concentració inicial de contaminant, en $[\text{mol}/\text{m}^3]$.
- q : quantitat del contaminant adsorbida per la matriu sòlida de la columna, en $[\text{mol}/\text{kg}]$, que es pot obtenir a partir de la relació entre la massa de contaminant adsorbida m_{ad} dividida entre la massa pròpia de la matriu sòlida m_i ($q = m_{ad}/m_i$).
- q_{max} : límit d'adsorció, a partir del qual la matriu sòlida no pot adsorbir més contaminant. Es pot calcular a partir del valor màxim experimental de la massa adsorbida m_{ad} i de la massa pròpia de la matriu sòlida ($q_{max} = m_{ad,max}/m_i$).
- q_e : pel model de Langmuir simplificat, és la quantitat de contaminant adsorbida en l'equilibri. En canvi, pel model de Bohart-Adams, equival a un límit que cal trobar experimentalment.
- C_e : concentració d'equilibri del model de Langmuir simplificat.
- t : temps.
- u : velocitat del gas.

- P : pressió total del fluid gasós que travessa el filtre.
- p : pressió parcial del gas contaminant.
- ρ_c : densitat o quantitat de massa de contaminant per unitat de volum de fluid, en $[\text{kg}/\text{m}^3]$.
- ρ_{ad} : concentració mitjana adsorbida de contaminant.
- \mathcal{D} : matriu de les constants de proporcionalitat de la difusió, que té per coeficients a la diagonal principal $D_x = D$, D_y i D_z i els altres valors són zero.
- M : massa total de la columna d'adsorció.
- m : massa per unitat de longitud, és a dir, la massa que hi ha a cada una de les seccions de la columna d'adsorció. Es pot calcular com a $m = M/L$.
- m_c : massa del contaminant per unitat de longitud que encara està al fluid gasós, que es pot obtenir a partir del producte de la fracció de buit ϵ per l'àrea total de la secció transversal de la columna $|A|$ i per la concentració mitjana adsorbida de contaminant ($m_c = \epsilon|A|\rho_c$).
- m_{ad} : massa que ja ha estat adsorbida per la matriu sòlida del filtre, que es pot calcular a partir de la massa en aquell instant i la massa pròpia de la matriu ($m_{ad} = m - m_i$).
- M_i : massa inicial pròpia de la matriu sòlida adsorbent, abans de començar la filtració.
- m_i : massa per unitat de longitud inicial pròpia de la matriu sòlida adsorbent, abans de començar la filtració, que equival a M_i/L .
- M_b : densitat pròpia de la matriu adsorbent, equivalent a $M_b = M_i/|V|$.
- J : flux gasós que travessa la matriu.
- \mathcal{M}_c : massa molar del contaminant a adsorbir.
- θ : fracció la superfície de la matriu sòlida adsorbent ocupada per partícules adherides de gas contaminant.
- S : secció transversal de la columna d'adsorció, on $|S|$ és l'àrea de la secció transversal total de la columna d'adsorció.
- S_g : part de la secció transversal ocupada pel gas, on $|S_g|$ és l'àrea de la part de la secció transversal ocupada pel gas, que es pot calcular a partir de la secció total i la fracció de buit ($|S_g| = \epsilon|S|$).
- S_b : part de la secció transversal ocupada pel sòlid adsorbent, on $|S_b|$ és l'àrea de la part de la secció transversal ocupada per la matriu sòlida adsorbent que es pot calcular a partir de la secció total i la fracció de buit ($|S_b| = (1 - \epsilon)|S|$).

- $S_{g,int}$: contorn interior de la part de la secció transversal ocupada pel gas, que equival al perfil de les partícules sòlides.
- $S_{g,ext}$: contorn exterior de la part de la secció transversal ocupada pel gas, que es correspon a la paret de la columna d'adsorció.
- k_{ad} : constant de proporcionalitat d'adsorció.
- k_{de} : constant de proporcionalitat de desorció.
- \mathcal{L} : paràmetre adimensional que es correspon a la longitud característica.
- τ : paràmetre adimensional que es correspon al temps característic.
- δ : nombre adimensional de Damköhler.
- Pe : nombre adimensional de Péclet.
- $|V|$: volum total de la columna d'adsorció.

4.3 Hipòtesis generals per a tots els models

Per tal de començar a modelar el cas d'una columna de carbó actiu que actua com a filtre adsorbent el contaminant d'un gas, es prenen un conjunt d'hipòtesis inicials que s'exposen a continuació.

- (H1) Es considera que el volum de la matriu sòlida és constant al llarg del temps i, com que la seva densitat també és constant, es pot considerar que la massa de la matriu (el material adsorbent) és invariant al llarg del temps. Així doncs, com que la part del filtre ocupada pel sòlid manté el volum, la part lliure per on pot passar el fluid gasós també és constant. A aquesta fracció de l'espai de la columna que està lliure de material adsorbent l'anomenem fracció de buit ϵ , que considerem constant, ja que és un tant per u respecte del volum total del filtre.
- (H2) Com a conseqüència de la hipòtesi (H1), el coeficient de difusió D del contaminant, que governa el moviment aleatori de les partícules de fluid, tendint a la seva homogeneïtzació, també és constant.
- (H3) La matriu es considera homogèniament distribuïda i, per tant, la seva massa inicial m_i es considera constant al llarg de tota la columna d'adsorció.
- (H4) El límit d'adsorció a partir del qual la matriu sòlida ja no és capaç d'adsorbir més contaminant es considera que és un valor constant.

- (H5) Considerem que la geometria de la columna del filtre és axisimètrica i, per tant, es tracta d'un cilindre. Així les seccions considerades són cercles $S(x)$, i si la matriu està distribuïda homogèniament, prenem S , independent de la seva posició x .
- (H6) Considerem que el fluid gasós que travessa el filtre té una velocitat baixa i constant, a més, no hi ha cap pèrdua de càrrega i que aquesta velocitat segueix una trajectòria axial dins de la columna d'adsorció.
- (H7) Considerem que ni el gas inert portador ni el contaminant, òbviament, s'escapa a través de les parets de la columna. Així, tampoc no hi ha cap partícula de gas contaminant que quedi adsorbida ni adherida a aquestes parets i prenem la hipòtesi que el contaminant només pot quedar adsorbit per la matriu sòlida.
- (H8) Considerem que la difusió no és dominant i que els fenòmens que sí que ho són en aquest procés són els d'advecció i d'adsorció, de manera que es consideren que són del mateix ordre de magnitud.

Val a dir que considerarem que les variables de la concentració de contaminant i la quantitat de contaminant adsorbida només depenen de la variable longitudinal del filtre x (veure la figura 4.1). Tampoc tindrem en compte efectes tèrmics derivats de les reaccions d'adsorció, que en tots els casos considerarem isotèrmiques.

Així doncs, com que en el cas real la matriu adsorbent està feta d'un material heterogeni (com podria ser el cas del carbó actiu) i no és possible saber l'estructura d'aquest material sòlid a cada un dels punts, el procediment que es duu a terme és el de realitzar una mitjana de les característiques de la matriu per a cada secció $S(x)$, com és el cas de les dues variables principals, la concentració C i la quantitat de contaminant ja adsorbida q .

4.4 Alguns conceptes de mecànica de fluids

L'objectiu d'aquest capítol és el d'obtenir les equacions dels diversos models que descriu el comportament de la columna d'adsorció i que es diferenciaran en funció d'algunes hipòtesis addicionals per a cada un. Així, serà necessari realitzar un balanç de matèria a l'interior de la columna d'adsorció i aplicar les hipòtesis oportunes per tal de trobar quin és el comportament de l'evolució de la concentració de contaminant a dins del filtre i de la quantitat ja adsorbida de contaminant.

Prèviament, revisarem algunes definicions de la dinàmica de fluids.

4.4.1 Línies de corrent

Una línia de corrent és aquella trajectòria a l'espai tridimensional que segueix una partícula, és a dir, la línia que en qualsevol instant de temps t és tangent a la velocitat de la partícula.

Si, en coordenades cartesianes, la posició d'una partícula del fluid en un instant de temps és $\vec{X} = (x, y, z)$ i la velocitat d'aquesta partícula $\vec{U}(\vec{X}, t)$ a cada posició i temps és:

$$\vec{U} = (u(\vec{X}, t), v(\vec{X}, t), w(\vec{X}, t)), \quad (4.1)$$

llavors, una línia de corrent satisfà:

$$\frac{dx/ds}{u} = \frac{dy/ds}{v} = \frac{dz/ds}{w}, \quad (4.2)$$

on s és el paràmetre arc, és a dir, la unitat de temps que coincideix amb la longitud sobre la trajectòria ([13]).

4.4.2 Derivada material

La derivada material $D_t f$ és l'evolució respecte el temps d'una propietat $f(x, y, z, t)$ d'una partícula del fluid al llarg d'una línia de corrent, que depèn de la seva posició $\vec{X}(t) = (x(t), y(t), z(t))$ i de l'instant de temps t :

$$D_t f = \frac{\partial f}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial y} \cdot \frac{\partial y}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial z} \cdot \frac{\partial z}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial t}. \quad (4.3)$$

Alternativament, la derivada material també es pot expressar vectorialment com a:

$$D_t f = \frac{d}{dt} (f(\vec{X}, t)) = D_{\vec{X}} f \cdot \frac{d\vec{X}}{dt} + \frac{\partial f}{\partial t} = \begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial x} & \frac{\partial f}{\partial y} & \frac{\partial f}{\partial z} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial x}{\partial t} \\ \frac{\partial y}{\partial t} \\ \frac{\partial z}{\partial t} \end{pmatrix} + \frac{\partial f}{\partial t} = \vec{u} \cdot \vec{\nabla} f + \frac{\partial f}{\partial t}. \quad (4.4)$$

4.4.3 Difusió i primera llei de Fick

La difusió és l'efecte que té lloc en els fluids i fa que les molècules es desplacin constantment gràcies a l'energia cinètica aportada per la temperatura a la que està el fluid. Aquest moviment té lloc aleatòriament ja que la molècula té la mateixa probabilitat de desplaçar-se en qualsevol de les direccions i, per tant, provoca que el fluid s'acabi barrejant, sent la base del moviment Brownià.

La primera llei de Fick estableix que el moviment aleatori de les partícules genera un flux de material, que tendeix a igualar les propietats del fluid, i que és proporcional i contrari al gradient

de la propietat analitzada. En aquest cas, el flux es genera per igualar la quantitat del contaminant a l'interior de la columna d'adsorció i va en direcció contrària a la del gradient de la concentració, essent-ne també proporcional.

$$\vec{J}(x, y, z, t) = -K \cdot \vec{\nabla} C, \quad (4.5)$$

on \vec{J} és el flux en $[\text{mol}/(\text{m}^2\text{s})]$, K és la constant de proporcionalitat de la difusió en $[\text{m}^2/\text{s}]$ i $\vec{\nabla} C$ és el gradient respecte (x, y, z) de la concentració en $[\text{mol}/\text{m}^3]$.

Per altra banda, la primera llei de Fick també es pot expressar en funció de la densitat de contaminant de la manera següent:

$$\vec{J}(x, y, z, t) = -D \cdot \vec{\nabla} \rho_c, \quad (4.6)$$

on D és el coeficient de difusió en $[\text{m}^2 \text{ mol}/(\text{s kg})]$ i ρ_c és la densitat de contaminant en $[\text{kg}/\text{m}^3]$.

La relació entre (4.5) i (4.6) és la massa molar del contaminant \mathcal{M}_c , en $[\text{kg}/\text{mol}]$, ja que:

$$C = \frac{\rho_c}{\mathcal{M}_c}, \quad (4.7)$$

i, per tant, les constants de proporcionalitat es poden relacionar com:

$$K = D \cdot \mathcal{M}_c. \quad (4.8)$$

4.4.4 Teorema de la divergència

El teorema de la divergència ([13]) estableix que donat un camp \vec{F} continu i derivable, una superfície S tancada a \mathbb{R}^3 i orientada amb el vector \vec{n} apuntant cap a fora i Ω és la regió de l'espai tancada a l'interior de la superfície, llavors, es compleix:

$$\iint_S (\vec{F} \cdot \vec{n}) \, dS = \iiint_{\Omega} \text{div}(\vec{F}) \, dV, \quad (4.9)$$

que permet conèixer el comportament del flux a la superfície a través del que passa a l'interior del volum.

A més, es pot conèixer l'estat del flux a partir del càlcul de la divergència, de manera que:

- Si $\text{div}(\vec{F}) > 0$ llavors el flux està en expansió.
- Si $\text{div}(\vec{F}) = 0$ llavors el flux és incompressible.
- Si $\text{div}(\vec{F}) < 0$ llavors el flux està en contracció.

4.5 Balanç de massa: equació per a la concentració de contaminant

Prenent un volum de control (V_C) a la part ocupada pel gas de la columna d'adsorció, podem fer el seu balanç de matèria de la manera següent:

$$\text{Entrades} - \text{Sortides} + \text{Generació} = \text{Acumulació}, \quad (4.10)$$

on les entrades menys les sortides equival al flux net d'entrada de contaminant i la generació en aquest cas és nul·la (ja que no hi ha cap reacció que generi contaminant a la part gasosa del filtre).

El flux net a través de la frontera del volum de control serà:

$$\text{Entrades} - \text{Sortides} = \iint_{\partial(V_C)} \vec{J} \cdot (-\vec{n}) \, dS, \quad (4.11)$$

on el vector \vec{n} és el vector normal a la superfície del volum de control i apunta a l'exterior.

A més, usant primer el teorema de la divergència i a continuació aplicant la primera llei de Fick (4.6), es pot trobar que:

$$\iint_{\partial(V_C)} -\vec{J} \cdot \vec{n} \, dS = \iiint_{V_C} \text{div}(-\vec{J}) \, dV = \iiint_{V_C} \text{div}(\mathcal{D} \cdot \vec{\nabla} \rho_c) \, dV. \quad (4.12)$$

Quant al terme d'acumulació, s'obté a partir de la derivada material de la densitat de contaminant al fluid:

$$\text{Acumulació} = \iiint_{V_C} \frac{d}{dt}(\rho_c) \, dV = \iiint_{V_C} \left(\frac{\partial \rho_c}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} \rho_c \right) \, dV. \quad (4.13)$$

on hem usant la definició de la derivada material (4.4).

Per tant, si al balanç de matèria general sobre el volum de control (4.10) hi introduïm els dos resultats (4.12) i (4.13) trobem que:

$$\iiint_{V_C} \text{div}(\mathcal{D} \cdot \vec{\nabla} \rho_c) \, dV = \iiint_{V_C} \left(\frac{\partial \rho_c}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} \rho_c \right) \, dV, \quad (4.14)$$

i, per tant, com que aquesta expressió es verifica per a qualsevol volum de control, es dedueix que:

$$\text{div}(\mathcal{D} \cdot \vec{\nabla} \rho_c) = \frac{\partial \rho_c}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} \rho_c, \quad (4.15)$$

per a tots els punts (x, y, z) de la columna d'adsorció que formin part de la zona ocupada pel gas.

4.6 Model per a la concentració mitjana de contaminant a cada secció

En aquest projecte, amb les 8 hipòtesis anteriorment plantejades, suposem que estudiem seccions transversals $S(x)$ a la generatriu del cilindre de la figura 4.1 de manera que tenim en compte les mitjanes dels paràmetres i de les variables que analitzem (concentració, quantitat de contaminant adsorbit, difusió, etc.). Així, treballarem amb la densitat mitjana de contaminant a cada secció que, aplicant-hi la hipòtesi (H1) en què considerem $S(x) = S$ per a tota secció, es pot definir com a:

$$\tilde{\rho}_c(x) = \tilde{\rho}_c = \frac{1}{|S_g(x)|} \iint_{S_g(x)} \rho_c \, dS = \frac{1}{|S_g|} \iint_{S_g} \rho_c \, dS, \quad (4.16)$$

on S_g és la part de la secció ocupada pel gas (vegi's la figura 4.2) i la seva mesura és constant per a tota x :

$$|S_g| = \epsilon |S|. \quad (4.17)$$

Usant l'expressió resultant del balanç de matèria (4.15) sobre la part ocupada pel gas d'una secció transversal, és a dir, sobre S_g , tenim que:

$$\iint_{S_g} \operatorname{div} \left(\mathcal{D} \cdot \vec{\nabla} \rho_c \right) \, dS = \iint_{S_g} \frac{\partial \rho_c}{\partial t} \, dS + \iint_{S_g} \vec{u} \cdot \vec{\nabla} \rho_c \, dS. \quad (4.18)$$

Així doncs, aquesta expressió del balanç de matèria té 3 termes que passem a analitzar detalladament a continuació.

4.6.1 Primer terme del balanç de matèria

Pel que fa al primer terme de (4.18), el càlcul de la divergència es pot escriure com:

$$\operatorname{div} \left(\mathcal{D} \cdot \vec{\nabla} \rho_c \right) = \operatorname{div} \left(\begin{pmatrix} D_x & 0 & 0 \\ 0 & D_y & 0 \\ 0 & 0 & D_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial \rho_c}{\partial x} \\ \frac{\partial \rho_c}{\partial y} \\ \frac{\partial \rho_c}{\partial z} \end{pmatrix} \right) = \operatorname{div} \left(D_x \frac{\partial \rho_c}{\partial x}, D_y \frac{\partial \rho_c}{\partial y}, D_z \frac{\partial \rho_c}{\partial z} \right), \quad (4.19)$$

i, tenint en compte la hipòtesi H2 que diu que la difusió és constant, s'obté:

$$\operatorname{div} \left(\mathcal{D} \cdot \vec{\nabla} \rho_c \right) = D_x \frac{\partial^2 \rho_c}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 \rho_c}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 \rho_c}{\partial z^2}. \quad (4.20)$$

Així, aplicant (4.20) a la integral del primer terme del balanç de matèria (4.18), tenim que:

$$\iint_{S_g} \operatorname{div} \left(\mathcal{D} \cdot \vec{\nabla} \rho_c \right) \, dS = \iint_{S_g} D_x \frac{\partial^2 \rho_c}{\partial x^2} \, dS + \iint_{S_g} \left(D_y \frac{\partial^2 \rho_c}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 \rho_c}{\partial z^2} \right) \, dS. \quad (4.21)$$

Prenent el primer terme després de la igualtat de l'expressió (4.21), aplicant la hipòtesi (H1) i usant (4.16) i (4.17), obtenim:

$$\iint_{S_g} D_x \frac{\partial^2 \rho_c}{\partial x^2} dS = D_x \frac{\partial^2}{\partial x^2} \iint_{S_g} \rho_c dS = D_x S_g \frac{\partial^2 \tilde{\rho}_c}{\partial x^2} = D_x \epsilon |S| \frac{\partial^2 \tilde{\rho}_c}{\partial x^2}. \quad (4.22)$$

Si, per altra banda, prenem l'última integral de l'expressió (4.21) i l'expressem com el càlcul de la divergència d'un camp bidimensional que només inclou les components en els eixos y i z , que anomenem div_{yz} , s'obté:

$$\iint_{S_g} \left(D_y \frac{\partial^2 \rho_c}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 \rho_c}{\partial z^2} \right) dS = \iint_{S_g} \text{div}_{yz} \left(D_{yz} \vec{\nabla}_{yz} \rho_c \right) dS, \quad (4.23)$$

on D_{yz} és la matriu 2 per 2 amb els coeficients D_y i D_z a la diagonal principal i les altres dues cel·les són iguals a zero.

Aplicant el teorema de la divergència sobre una regió plana, que ens permet passar d'una integral de superfície a una de línia, obtenim:

$$\iint_{S_g} \text{div}_{yz} \left(D_{yz} \vec{\nabla}_{yz} \rho_c \right) dS = \int_{\partial S_g} \left(D_{yz} \vec{\nabla}_{yz} \rho_c \right) \vec{n} ds, \quad (4.24)$$

on \vec{n} és el vector normal exterior a ∂S_g . Aplicant la definició del flux \vec{J} de la Llei de Fick (4.6), en resulta:

$$\int_{\partial S_g} D_{yz} \vec{\nabla}_{yz} \rho_c \vec{n} ds = \int_{\partial S_g} -\vec{J} \vec{n} ds. \quad (4.25)$$

La frontera ∂S_g es correspon a la paret de la columna d'adsorció $S_{g,ext}$ i al contorn interior $S_{g,int}$, que és el perfil de les partícules sòlides adsorbents, de manera que $S_g = S_{g,ext} \cup S_{g,int}$.

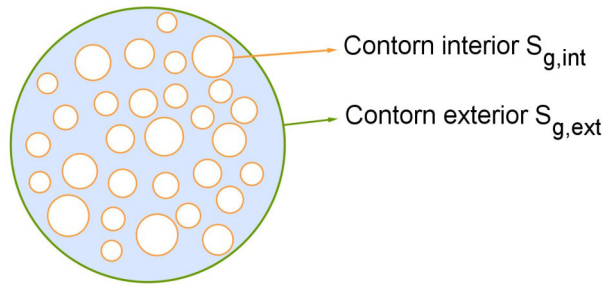


Figura 4.3: Esquema de les fronteres $S_{g,ext}$ i $S_{g,int}$ de la part de la secció ocupada pel gas, S_g .

D'aquesta manera, la integral anterior es pot separar en dos termes:

$$\int_{\partial S_g} -\vec{J} \cdot \vec{n} ds = \int_{\partial S_{g,ext}} -\vec{J} \cdot \vec{n} ds + \int_{\partial S_{g,int}} -\vec{J} \cdot \vec{n} ds. \quad (4.26)$$

El primer dels termes és igual a zero ja que utilitzant la hipòtesi (H7) no hi ha flux a través de les parets de la columna d'adsorció. El segon terme equival a l'evolució temporal de la concentració

mitjana de contaminant adsorbida, tal que:

$$\int_{\partial S_{g,int}} -\vec{J} \cdot \vec{n} \, ds = -\frac{\partial \tilde{\rho}_{ad}}{\partial t} |S_b|, \quad (4.27)$$

on $\tilde{\rho}_{ad}$ és la concentració mitjana de contaminant adsorbit a cada secció, és a dir, que ja es troba adherit a la matriu sòlida i $|S_b|$ és la part de la secció ocupada per aquests sòlids adsorbents, $|S_b| = |S|(1 - \epsilon)$.

Per tant, trobem que el segon terme de l'expressió que estem analitzant (4.21) equival a:

$$\iint_{S_g} \left(D_y \frac{\partial^2 \rho_c}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 \rho_c}{\partial z^2} \right) dS = -\frac{\partial \tilde{\rho}_{ad}}{\partial t} |S|(1 - \epsilon). \quad (4.28)$$

4.6.2 Segon terme del balanç de matèria

Havent estudiat el primer terme de l'equació del balanç de matèria (4.18), passem a analitzar el segon dels seus termes. Primerament, si apliquem la hipòtesi (H3) de que la secció és constant independentment de la seva posició a dins de la columna, és a dir, que $S(x) = S$ i, per tant, $S_g(x) = S_g$, obtenim:

$$\iint_{S_g} \frac{\partial \rho_c}{\partial t} dS = \frac{\partial}{\partial t} \iint_{S_g} \rho_c dS, \quad (4.29)$$

i, si fem el canvi al valor mitjà de la quantitat de massa de contaminant (4.16) i hi apliquem el càlcul de la secció de gas (4.17), trobem que aquest segon terme del balanç de matèria equival a:

$$\frac{\partial}{\partial t} \iint_{S_g} \rho_c dS = \epsilon |S| \frac{\partial \tilde{\rho}_c}{\partial t}. \quad (4.30)$$

4.6.3 Tercer terme del balanç de matèria

Finalment, si prenem el tercer terme del balanç de matèria (4.18) hem de tenir en compte la hipòtesi (H6) ja que considerem que la velocitat del fluid que travessa la columna d'adsorció només té una component no nul·la que és l'axial, en l'eix x , mentre que la velocitat en les direccions dels eixos y i z són igual a zero:

$$\vec{u} = (u_x, u_y, u_z) = (u_x, 0, 0), \quad (4.31)$$

i que, a més, és constant per a tota la columna, de manera que el mòdul de la velocitat és:

$$|\vec{u}| = u_x = u. \quad (4.32)$$

Així, el producte escalar de la integral del tercer terme del balanç de matèria (4.18):

$$\vec{u} \cdot \vec{\nabla} \rho_c = (u_x, u_y, u_z) \cdot \left(\frac{\partial \rho_c}{\partial x}, \frac{\partial \rho_c}{\partial y}, \frac{\partial \rho_c}{\partial z} \right) = u \frac{\partial \rho_c}{\partial x}. \quad (4.33)$$

Per tant, trobem que el terme de la integral esdevé:

$$\iint_{S_g} \vec{u} \vec{\nabla} \rho_c dS = \iint_{S_g} u \frac{\partial}{\partial x} \rho_c dS = u \frac{\partial}{\partial x} \iint_{S_g} \rho_c dS. \quad (4.34)$$

Introduint la mitjana de la densitat de contaminant per cada secció $\tilde{\rho}_c$ definida a l'equació (4.16) i la relació de l'expressió (4.17) obtenim que:

$$\iint_{S_g} \vec{u} \vec{\nabla} \rho_c dS = \epsilon |S| u \frac{\partial \tilde{\rho}_c}{\partial x}. \quad (4.35)$$

4.6.4 Equació de la concentració

D'aquesta manera, havent estudiat cada un dels termes del balanç de matèria (4.18), i aplicant els resultats obtinguts pel primer terme (4.22) i (4.28), pel segon terme (4.30) i pel tercer terme (4.35), trobem que el balanç de matèria es pot escriure com a:

$$D_x \epsilon |S| \frac{\partial^2 \tilde{\rho}_c}{\partial x^2} - \frac{\partial \tilde{\rho}_{ad}}{\partial t} |S| (1 - \epsilon) = \epsilon |S| \frac{\partial \tilde{\rho}_c}{\partial t} + \epsilon |S| u \frac{\partial \tilde{\rho}_c}{\partial x}, \quad (4.36)$$

i, simplificant:

$$D_x \frac{\partial^2 \tilde{\rho}_c}{\partial x^2} - \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} \frac{\partial \tilde{\rho}_{ad}}{\partial t} = \frac{\partial \tilde{\rho}_c}{\partial t} + u \frac{\partial \tilde{\rho}_c}{\partial x}. \quad (4.37)$$

A més, es defineix la densitat de contaminant $\tilde{\rho}_c$ com a:

$$\tilde{\rho}_c = \mathcal{M}_c \cdot C, \quad (4.38)$$

on \mathcal{M}_c és la massa molar del contaminant, en [kg/mol], i C és la concentració molar mitjana del contaminant per unitat volumètrica del fluid, en [mol/m³].

Típicament, quan s'experimenta amb aquest tipus de filtres de columnes d'adsorció es controla la variable q que és la quantitat de contaminant adsorbida per la matriu sòlida, definida a partir del quocient següent:

$$q = \frac{m_{ad}}{m_i}, \quad (4.39)$$

on m_i és la massa pròpia del material adsorbent per unitat de longitud (en aquest cas és la massa de carbó actiu) i m_{ad} és la massa de contaminant per unitat de longitud que ha estat adsorbida.

D'aquesta manera, com que la massa de la matriu adsorbent es defineix com a $m_i = M_b |S_b|$ i, per altra banda, la massa de contaminant adsorbida per unitat de longitud com a $m_{ad} = \tilde{\rho}_{ad} |S_b|$, el quocient de la quantitat adsorbida de contaminant també és:

$$q = \frac{\tilde{\rho}_{ad}}{M_b}, \quad (4.40)$$

on $\tilde{\rho}_{ad}$ és la densitat de contaminant adsorbit pel material sòlid, en $[\text{kg}/\text{m}^3]$, i M_b és la densitat inicial de la matriu adsorbent, també en $[\text{kg}/\text{m}^3]$.

Així, si prenem l'equació (4.37) i hi fem el canvi de variables per tal de que l'expressió depengui de la quantitat de contaminant adsorbida q i de la concentració de contaminant C , aplicant-hi els canvis de variables de les equacions (4.38) i (4.40), obtenim:

$$D_x \mathcal{M}_c \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{1-\epsilon}{\epsilon} M_b \frac{\partial q}{\partial t} = \mathcal{M}_c \frac{\partial C}{\partial t} + u \mathcal{M}_c \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (4.41)$$

de manera que si ho dividim tot entre \mathcal{M}_c :

$$D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{M_b(1-\epsilon)}{\mathcal{M}_c \epsilon} \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x}. \quad (4.42)$$

Analitzem els quatre termes que apareixen a aquesta equació:

- El terme de $D_x \partial^2 C / \partial x^2$ modelitza la difusió, que és el fenomen físic que tendeix a igualar les concentracions de contaminant i, per tant, transferir massa des de la zona d'alta concentració a la de baixa concentració.
- El terme de $[M_b(1-\epsilon)/(M_c \epsilon)] \partial q / \partial t$ és la variació respecte el temps de la quantitat de contaminant ja adsorbida per la matriu sòlida (es correspon al terme que volem que augmenti i actuï com a "pou" del contaminant).
- El terme de $\partial C / \partial t$ es correspon a la variació de la concentració de contaminant al fluid respecte el temps.
- El terme de $u \partial C / \partial x$, que és el terme advection, es correspon a l'arrossegament del contaminant pel pas del fluid gasós per dins de la columna d'adsorció.

Reordenant els termes i tenint en compte que el coeficient de difusió és constant (H2) i no depèn de la direcció, ($D_x = D$) obtenim l'equació que descriu l'evolució respecte el temps de la concentració de contaminant:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{M_b(1-\epsilon)}{\epsilon \cdot \mathcal{M}_c} \frac{\partial q}{\partial t}, \quad (4.43)$$

on t és la variable temporal i x és la variable longitudinal.

L'equació (4.43) relaciona la concentració de contaminant $C(x, t)$ i la quantitat de contaminant adsorbida $q(x, t)$ a cada secció x . Per tal de poder-la aplicar, cal que es verifiquin el següent conjunt de condicions:

- Es tracta d'un fluid lent, que transcorre per dins de la columna del filtre a velocitat constant i on no hi ha pèrdua de càrrega.

- La fracció d'espai buit que deixa al seu interior la matriu sòlida és igual per a qualsevol secció x del filtre i, d'aquesta manera, tant la fracció de buit ϵ com la difusió D són constants en el temps t i en la coordenada longitudinal x .
- S'utilitza els valors mitjans per cada una de les seccions ja que es desconeix la distribució concreta d'adsorbent dins la columna i, per tant, pot ser heterogènia. Així doncs no s'utilitza la coordenada radial ni la variable angular de la columna del filtre.
- La massa inicial de la matriu sòlida adsorbent està uniformement repartida al llarg de la columna, és a dir, m_i és constant respecte la coordenada longitudinal x del filtre.

També hem de remarcar com evoluciona el procés real d'adsorció de contaminant a l'interior de la columna. Existeix un instant de temps en què a part de la matriu sòlida li ha arribat aire amb partícules de contaminant, que s'han anat adsorbint, i a l'altra part de la matriu encara no hi ha arribat contaminant. En aquest moment ens trobem en què:

- Totes les partícules del contaminant han sigut adsorbides per la primera part de la matriu i, per tant, a les seccions posteriors del filtre, el gas hi arriba net: $C(x, t) = 0$ per a una $x > s(t)$, on $s(t)$ és la primera secció neta de contaminant, que va avançant amb el temps.
- En canvi, per una secció propera a $s(t)$, però anterior $x < s(t)$, la quantitat de contaminant que hi arriba és gairebé nul·la ($C \approx 0$) i, conseqüentment, la quantitat que s'hagi pogut adsorbir de contaminant és també molt baixa ($q \approx 0$) i, a més, el procés d'adsorció serà lent. Aquest fet tindrà especial importància a l'hora de comparar els diversos models que obtindrem a la secció següent.

D'aquesta manera, per poder avaluar l'equació de l'evolució de la concentració C de contaminant (4.43), ens cal també algunes altres hipòtesis de com varia la quantitat de contaminant adsorbida q respecte del temps i, en aquest punt, és quan ens apareixeran diferents models.

4.7 Models per a la quantitat de contaminant adsorbida

Tal i com hem dit, ens falta un model per la variació de la quantitat de contaminant que adsorbeix la matriu sòlida respecte del temps, és a dir, la relació $\partial q / \partial t$. Per tal de poder comprendre aquests models cal remarcar que en el sistema real de la columna d'adsorció hi ha dos fenòmens que tenen lloc alhora: l'adsorció, és a dir que el contaminant queda adherit a la superfície de la matriu sòlida, i la desorció, en què part d'aquest contaminant que ha estat adsorbit retorna al flux gasós.

El físic i químic estatunidenc Irving Langmuir (premi Nobel de Química el 1932) va deduir un model matemàtic que inclou els processos d'adsorció i de desorció d'un gas contaminant per una matriu sòlida adsorbent. Com que aquest model esdevé força complex en termes de resolució de les equacions que se n'obtenen, tradicionalment, es consideren versions simplificades d'aquest model general.

A continuació exposarem el model de Langmuir complet i deduirem dues versions més simplificades. Per tant, trobarem tres equacions diferents per $\partial q/\partial t$, que donaran lloc als tres models d'estudi:

- Model de Langmuir complet. Es tracta del model complet proposat per Irving Langmuir.
- Primer model simplificat: model de Langmuir simplificat o en equilibri. Aquest és el model que s'usa de forma majoritària i que, com veurem, no descriu el procés d'adsorció real que té lloc a la columna, sinó que només té en compte el funcionament del sistema en equilibri.
- Segon model simplificat: model de Bohart-Adams. Aquest model, publicat al 1920 per George S. Bohart i per Elliot Q. Adams en l'article [2], es basa en la consideració que la desorció és pràcticament nul·la i es pot obviar. En alguns casos, quan el model de Langmuir simplificat no s'acaba d'ajustar a les dades experimentals, el model de Bohart-Adams sí que s'hi aproxima més.

A continuació, passem a descriure detalladament els 3 models.

4.7.1 Model de Langmuir complet

El model proposat per Langmuir es basa en la idea de que la matriu adsorbent és un volum que, idealment, disposa de múltiples espais a la seva superfície on es poden adherir les partícules del contaminant. Com que es considera que la capa de contaminant que queda adsorbida té el gruix d'una molècula, es pren la suposició que la fracció de buit ϵ és constant.

Aquest model, que descriu els processos d'adsorció i de desorció, és vàlid per a pressions parcials del gas contaminant baixes, és a dir, que tenen una fracció molar petita comparada amb la del gas inert i , per tant, es comporta com un gas ideal en condicions isotèrmiques.

Així, es considera que la taxa d'adsorció és proporcional a l'espai lliure que queda per omplir-se de contaminant i , alhora, també depèn de la pressió parcial del gas que travessa la columna del filtre. Aquesta proporcionalitat es pot expressar com $k'_{ad} \cdot p \cdot (1 - \theta)$, on k'_{ad} és la constant de proporcionalitat per l'adsorció segons la pressió, p és la pressió parcial del gas contaminant que, com que considerem

el gas com a ideal, es calcula com a $p = P \cdot f_m$ (on f_m és la fracció molar del gas contaminant al total del fluid gasós i P és la pressió total del gas) i θ és la fracció ocupada pel gas contaminant de l'espai lliure que té la matriu sòlida (per tant, $1 - \theta$ és la fracció d'aquesta superfície que ja s'hi ha adherit contaminant). A més, tenint en compte que el flux es comporta com un gas ideal i que la seva pressió parcial és proporcional a la concentració a la que es troba, podem escriure $k_{ad} \cdot C = k'_{ad} \cdot p$. Per tant, la taxa d'adsorció es pot expressar com $k_{ad} \cdot C \cdot (1 - \theta)$.

Tot i això, a la realitat no només es produeix el fenomen d'adsorció, sinó que, alhora, també es produeix la desorció, és a dir, que partícules ja adherides a la matriu sòlida tornin al flux gasós. En aquest cas, la taxa de desorció no depèn de la pressió parcial del gas i només depèn proporcionalment de la fracció de l'espai de la matriu sòlida que ja ha quedat ocupada pel contaminant. Així, la taxa de desorció es pot expressar com $k_{de} \cdot \theta$, on k_{de} és la constant de proporcionalitat de la desorció.

En resum, es pot escriure el ritme amb el qual s'ocupa l'espai lliure de la matriu sòlida pel contaminant com el ritme d'adsorció (adhesió de molècules a la superfície) en positiu i el ritme de desorció (molècules ja adherides retornen al flux gasós) en negatiu:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{ad} C(1 - \theta) - k_{de} \theta, \quad (4.44)$$

on, inicialment a $t = 0$, quan encara no s'ha adsorbit contaminant ($\theta(t = 0) = 0$), la taxa de desorció és nul·la i el ritme d'adsorció és positiu i depèn de la concentració C de contaminant al flux gasós que travessa el filtre. En canvi, passada una estona, quan ja hi ha espais de la matriu ocupats ($\theta > 0$), el ritme de desorció creixerà i el d'adsorció disminuirà, tendint a l'equilibri.

L'expressió (4.44) ens relaciona la concentració de contaminant amb la fracció θ d'espai lliure que té la matriu, però per complementar l'equació de l'evolució de la concentració (4.43) necessitem una relació entre la concentració de contaminant $C(x, t)$ i la quantitat de contaminant que ja s'ha adsorbit $q(x, t)$, i totes dues funcions depenen de la posició de la secció de la columna i del temps.

Podem definir la fracció de l'espai ocupat θ de la matriu com:

$$\theta = \frac{q}{q_m}, \quad (4.45)$$

on q és la quantitat de contaminat adsorbit i q_m és la quantitat màxima de contaminant que la matriu pot adsorbir. Introduint aquest canvi de variables a l'expressió (4.44) que descriu l'evolució temporal

dels llocs ocupats segons els ritmes d'adsorció i de desorció, i simplificant, obtenim:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial q}{\partial t} &= k_{ad} C(q_m - q) - k_{de} q \\
&= k_{de} \left(\frac{k_{ad}}{k_{de}} C q_m - \frac{k_{ad}}{k_{de}} C q - q \right) \\
&= k_{de} \left[\frac{k_{ad}}{k_{de}} C q_m - \left(1 + \frac{k_{ad}}{k_{de}} C \right) q \right] \\
&= k_{de} \left(1 + \frac{k_{ad}}{k_{de}} C \right) \left[\frac{\frac{k_{ad}}{k_{de}} C}{\left(1 + \frac{k_{ad}}{k_{de}} C \right)} q_m - q \right].
\end{aligned} \tag{4.46}$$

Definim la relació entre les constants d'adsorció i de desorció com a:

$$k = \frac{k_{ad}}{k_{de}}, \tag{4.47}$$

així com els coeficients següents:

$$k_L(C) = k_{de} \left(1 + \frac{k_{ad}}{k_{de}} C \right) = k_{de} (1 + k C), \tag{4.48}$$

$$q_e(C) = \frac{\frac{k_{ad}}{k_{de}} C q_m}{1 + \frac{k_{ad}}{k_{de}} C} = \frac{k C q_m}{1 + k C}. \tag{4.49}$$

Introduint (4.48) i (4.49) a (4.46) tenim que l'equació de l'evolució temporal de la quantitat de contaminant adsorbida és:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_L(C) \cdot (q_e(C) - q), \tag{4.50}$$

Així, aquesta és l'equació del model de Langmuir complet per a l'evolució de la quantitat adsorbida q que, juntament amb l'equació (4.43) formen el model de Langmuir complet per a una columna d'adsorció de gas contaminant.

4.7.2 Model de Langmuir simplificat

El model de Langmuir (vegi's per exemple [4]) es basa en buscar quina és la fracció de l'espai de la matriu ocupat quan el filtre es troba en l'equilibri, és a dir, quan la matriu ja no és capaç d'adsorbir més contaminant i els fenòmens d'adsorció i de desorció tenen lloc al mateix ritme.

Així, en la situació d'equilibri, la concentració és constant al llarg de la columna d'adsorció, de manera que és la mateixa a l'entrada i a la sortida del filtre. A aquesta concentració l'anomenarem C_e i equival a C_{in} . Quan això passa, la taxa de variació de la fracció de l'espai ocupat respecte del temps és nul·la ($d\theta/dt = 0$). Introduint aquesta condició a l'equació (4.44) i fent el canvi de variables de l'equilibri, obtenim l'expressió:

$$k_{ad} C_e - k_{ad} C_e \theta_e = k_{de} \theta_e, \tag{4.51}$$

on, tant la concentració C com la fracció de l'espai ocupat de la matriu θ prenen els valors de l'equilibri C_e i θ_e , del final de l'ús del filtre.

Per conèixer quin és el valor de la fracció de l'espai ocupat a l'equilibri θ_e s'aïlla de l'expressió anterior:

$$\theta_e = \frac{k_{ad} C_e}{k_{de} + k_{ad} C_e} = \frac{\frac{k_{ad}}{k_{de}} C_e}{1 + \frac{k_{ad}}{k_{de}} C_e} = \frac{k C_e}{1 + k C_e}, \quad (4.52)$$

on la relació entre les constants d'adsorció i de desorció és $k = k_{ad}/k_{de}$ i, així, obtenim l'expressió que defineix el model de Langmuir simplificat quan el sistema es troba en l'equilibri.

Tornant a l'expressió de la variació dels espais ocupats de la matriu respecte del temps (4.44), substituint la concentració C per la d'equilibri C_e , que prenem constant per a tot t , introduint-hi la relació de constants de proporcionalitat com a $k_{ad} = k \cdot k_{de}$, traient el factor $(1 + k \cdot C_e)$ i usant l'expressió (4.52), es pot trobar que:

$$\begin{aligned} \frac{d\theta}{dt} &= k_{ad} C_e - k_{ad} C_e \theta - k_{de} \theta \\ &= k_{de} k C_e - k_{de} k C_e \theta - k_{de} \theta \\ &= k_{de} (k C_e - k C_e \theta - \theta) \\ &= k_{de} (k C_e - (1 + k C_e) \theta) \\ &= k_{de} (1 + k \cdot C_e) \left(\frac{k C_e}{1 + k C_e} - \theta \right) \\ &= k_{de} (1 + k \cdot C_e) (\theta_e - \theta) \\ &= k_L (\theta_e - \theta), \end{aligned} \quad (4.53)$$

on definim la constant de Langmuir com:

$$k_L = k_{de}(1 + k \cdot C_e). \quad (4.54)$$

Introduint la quantitat adsorbida de contaminant q a través de l'equació (4.45) i utilitzant la definició de l'equilibri del model de Langmuir simplificat (4.52), definim q_e com la quantitat de contaminant adsorbida en l'equilibri final:

$$q_e = \theta_e q_m = \frac{q_m k C_e}{1 + k C_e}, \quad (4.55)$$

on θ_e és la fracció de l'espai ocupat pel contaminant a la matriu sòlida adsorbent en la situació d'equilibri, q_m és la quantitat màxima de contaminant que es pot adsorbir per la matriu i q_e , pel cas de Langmuir simplificat, és la quantitat de contaminant adsorbida en l'equilibri.

Per tant, fent el canvi de variable de la relació (4.53) trobem que:

$$\begin{aligned}\frac{d\theta}{dt} &= \frac{d}{dt} \left(\frac{q}{q_m} \right) = \frac{1}{q_m} \frac{dq}{dt}, \\ \frac{dq}{dt} &= q_m \frac{d\theta}{dt} = q_m k_L (\theta_e - \theta), \\ \frac{dq}{dt} &= k_L (q_m \theta_e - q_m \theta), \\ \frac{dq}{dt} &= k_L (q_e - q).\end{aligned}\tag{4.56}$$

A més, observem que aquesta equació diferencial és de variables separables i té una solució explícita que és:

$$q(t) = q_e (1 - e^{-k_L t}).\tag{4.57}$$

Per tant, clarament, podem concloure que $q_e = q_m \theta_e$ és el valor límit per a la quantitat adsorbida de contaminant. També cal remarcar que aquesta expressió no és vàlida per a tota la columna, sinó que només ho és a partir de l'instant de temps en que comença a arribar contaminant ($C > 0$) a una regió de la matriu adsorbent. Això es deu al fet que si la concentració C de contaminant és nul·la, el material sòlid no n'adsorbeix (q es mantindrà a zero) i, per tant, la seva derivada temporal ha de ser $dq/dt = 0$.

D'altra banda, aplicant aquest model de Langmuir simplificat, quan en un punt de la columna de carbó actiu encara no s'ha adsorbit cap partícula de contaminant ($q = 0$), per la relació de la variació de la quantitat adsorbida (4.56), s'obté que dq/dt és màxim i igual a:

$$\frac{dq}{dt} = k_L q_e,\tag{4.58}$$

implicant que el moment en què més ràpid es produeix l'adsorció es correspon a l'instant en què arriba la primera partícula de contaminant. Tot i això, cal tenir en compte que en el sistema real de la columna d'adsorció, quan en un punt hi comença a arribar contaminant serà en concentracions petites i, per tant, el ritme d'adsorció no serà el màxim. Aquesta discrepància ve marcada pel fet que l'expressió de l'evolució de la quantitat q adsorbida (4.56) no depèn de la concentració C de contaminant.

Comparació amb el model de Langmuir complet

Si observem la columna d'adsorció en un instant de temps t observarem que existeix una secció $s(t)$ a partir de la qual el flux gasós és net ($C = 0$), ja que totes les molècules del contaminant hauran sigut adsorbides per la primera part de la matriu. En canvi, per a una secció propera a $s(t)$ però anterior ($x < s(t)$), la concentració serà gairebé zero ($C \approx 0$) i, com a conseqüència, la quantitat adsorbida serà també molt baixa ($q \approx 0$).

Així, tal i com hem dit anteriorment, pel model de Langmuir simplificat, obtindrem que, en aquesta secció on $q \approx 0$, la variació de la quantitat adsorbida (4.56) és màxima, ja que es maximitza el terme $(q_e - q)$. En canvi, pel model de Langmuir complet (4.46), pel cas d'una secció que tingui $C \approx 0$ i $q \approx 0$, el ritme d'adsorció serà $\partial q/\partial t \approx 0$. Per tant, no hi haurà gairebé adsorció (ja que no hi ha aportació de contaminant). Aquesta és una de les principals diferències entre aquests dos models de Langmuir.

Una altra diferència entre aquests dos models és que en el de Langmuir simplificat (4.56) la variació de q és sempre positiva ($dq/dt > 0$) i, per tant, sempre hi ha més adsorció de contaminant cap a la matriu sòlida que desorció cap al flux gasós. En canvi, amb el model complet (4.46) sí que es pot donar el cas en què el ritme de variació de la quantitat adsorbida sigui negatiu ($\partial q/\partial t < 0$), és a dir, el fenomen que tingui lloc amb un ritme superior sigui la desorció. Aquest fet tindrà lloc quan la matriu estigui gairebé plena de contaminant (amb un valor de q proper a q_m) i quan hi hagi una concentració C de contaminant petita al gas que passa per aquella secció de la matriu.

Qüestions a tenir en compte quan s'utilitza el model de Langmuir simplificat

Volem fer especial èmfasi en el fet que el model de Langmuir simplificat es basa en una simplificació molt gran: a l'equació de l'evolució temporal de la quantitat de contaminant adsorbida (dq/dt) es considera les condicions d'equilibri per a qualsevol instant i punt de la columna d'adsorció. És a dir, es pren que la concentració C és constant al llarg del temps i equival a la de l'equilibri C_e . En canvi, quan prenem l'equació de la concentració per al mateix model de Langmuir simplificat (4.43), sí que considerem que la concentració varia, tant en l'espai com en el temps. Així doncs, el propi model entra en una incongruència amb ell mateix, que és que considera, alhora, variable i constant la concentració C de contaminant.

A més, si s'utilitza aquest model de Langmuir simplificat cal tenir en compte que es parteix de la columna d'adsorció neta, és a dir, sense flux de gas contaminant ($C = 0$) i sense que la matriu sòlida hagi adsorbit contaminant ($q = 0$). En aquestes condicions, si prenem l'expressió de l'evolució de la quantitat adsorbida (4.56) que ja des de l'instant $t = 0$ la q tendirà a augmentar. Així, serà necessari incloure la condició que per a les seccions posteriors a la primera secció neta $s(t)$, on encara no hi ha arribat contaminant, la quantitat de contaminant adsorbida es mantingui nul·la ($q = 0$).

Finalment, com s'ha dit anteriorment, remarquem que aquest model (4.56) presenta el seu màxim just en el moment en què li comença a arribar contaminant, malgrat el fet que en aquesta situació, a la realitat, la concentració serà baixa i, per tant, el ritme d'adsorció no pot ser gaire elevat.

4.7.3 Model de Bohart-Adams

Prenem l'equació del ritme d'adsorció del model de Langmuir complet (4.50) i ara considerem que la desorció té lloc a un ritme molt més lent respecte el fenomen de l'adsorció, això és, $(k_{ad}/k_{de})C \gg 1$. En aquest cas, els coeficients que hi apareixen es poden aproximar de la manera següent:

$$k_L(C) = k_{de} \left(1 + \frac{k_{ad}}{k_{de}} C \right) \approx k_{de} \left(\frac{k_{ad}}{k_{de}} C \right) = k_{ad} C, \quad (4.59)$$

$$q_e(C) = \frac{\frac{k_{ad}}{k_{de}} C q_m}{1 + \frac{k_{ad}}{k_{de}} C} \approx \frac{\frac{k_{ad}}{k_{de}} C q_m}{\frac{k_{ad}}{k_{de}} C} = q_m, \quad (4.60)$$

Substituint aquests coeficients en (4.50), obtenim l'expressió del model de Bohart-Adams:

$$\frac{dq}{dt} = k_{ad} C (q_m - q). \quad (4.61)$$

Recordem que q_m és la quantitat màxima de contaminant que la matriu pot adsorbir, provinent d'un recull de dades experimentals. A més, donat que la concentració sempre serà positiva, $C > 0$, tenim que:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} q(t) = q_m. \quad (4.62)$$

En aquest cas, a diferència del model de Langmuir simplificat, aquest model de Bohart-Adams inclou la variable de la concentració C a l'expressió que descriu la variació de la quantitat q de contaminant adsorbida respecte el temps.

Finalment, cal remarcar que aquesta simplificació té l'inconvenient que el model de Bohart-Adams anul·la directament el factor de la desorció. Aquest fet, depenent de quin sistema físic es tingui, pot fer aparèixer variacions entre el model i la realitat, ja que a la columna d'adsorció real sí que hi ha els dos fenòmens alhora, l'adsorció i la desorció.

4.8 Adimensionament dels models

L'objectiu que ens plantegem en aquesta secció és el de suposar que alguns dels mecanismes presents tinguin la mateixa importància en el funcionament del sistema i, això, ho aconseguirem a través de l'adimensionament. Així doncs, durem a terme els processos de canvis de variable adients per adimensionar les equacions dels 3 models que s'han exposat en l'apartat anterior: el de Langmuir complet, el de Langmuir simplificat i el de Bohart-Adams.

4.8.1 Adimensionament del model de Langmuir complet

Inicialment, prenem com a punt de partida les expressions que defineixen el model de Langmuir complet, que recordem que són (4.43) i (4.46):

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{M_b(1-\epsilon)}{\epsilon \mathcal{M}_c} \frac{\partial q}{\partial t}, \quad (4.63)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_{ad} C (q_m - q) - k_{de} q. \quad (4.64)$$

Definim els paràmetres adimensionals de la quantitat de contaminant adsorbida q^* i de la concentració de contaminant C^* com a:

$$q^* = \frac{q}{q_m}, \quad C^* = \frac{C}{C_{in}}, \quad (4.65)$$

on q_m és la quantitat màxima de contaminant que la matriu pot adsorbir i C_{in} és la concentració de contaminant a l'entrada de la columna. Així, com que q^* i C^* són paràmetres adimensionals, els valors que prenguin estaran compresos entre 0 i 1.

Llavors, prenent el sistema d'equacions del model de Langmuir complet, substituint q i C a través de (4.65) i simplificant, obtenim:

$$\frac{\partial C^*}{\partial t} + u \frac{\partial C^*}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^2} - \frac{M_b q_m(1-\epsilon)}{\epsilon \mathcal{M}_c C_{in}} \frac{\partial q^*}{\partial t}, \quad (4.66)$$

$$\frac{\partial q^*}{\partial t} = k_{ad} C^* C_{in} (1 - q^*) - k_{de} q^*. \quad (4.67)$$

Definim també els paràmetres adimensionals de la posició de la secció x^* i l'adimensional del temps t^* com a:

$$x^* = \frac{x}{\mathcal{L}}, \quad t^* = \frac{t}{\tau}, \quad (4.68)$$

on \mathcal{L} és la longitud característica i τ és el temps característic, que ambdós paràmetres els definirem més endavant.

Llavors, els operadors de la derivada parcial respecte del temps i de la posició de la secció satisfan:

$$\frac{\partial}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t^*} \frac{dt^*}{dt} = \frac{\partial}{\partial t^*} \frac{1}{\tau}, \quad (4.69)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x^*} \frac{dx^*}{dx} = \frac{\partial}{\partial x^*} \frac{1}{\mathcal{L}}. \quad (4.70)$$

Així doncs, si prenem les equacions (4.69) i (4.70) i les introduïm al sistema de les expressions (4.66) i (4.67), obtenim:

$$\frac{1}{\tau} \frac{\partial C^*}{\partial t^*} + u \frac{1}{\mathcal{L}} \frac{\partial C^*}{\partial x^*} = \frac{D}{\mathcal{L}^2} \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^{*2}} - \frac{M_b q_m(1-\epsilon)}{\epsilon \mathcal{M}_c C_{in} \tau} \frac{\partial q^*}{\partial t^*}, \quad (4.71)$$

$$\frac{1}{\tau} \frac{\partial q^*}{\partial t^*} = k_{ad} C^* C_{in} (1 - q^*) - k_{de} q^* = k_{ad} C^* C_{in} - (k_{ad} C_{in} C^* + k_{de}) q^*. \quad (4.72)$$

Definim la constant de desorció com a:

$$k_{de} = \alpha k_{ad} C_{in}. \quad (4.73)$$

Llavors, l'expressió (4.72) es pot escriure com:

$$\frac{1}{\tau} \frac{\partial q^*}{\partial t^*} = k_{ad} C^* C_{in} - k_{ad} C_{in} (C^* + \alpha) q^*. \quad (4.74)$$

Així doncs, si, a més, definim τ , anomenat temps característic, com a:

$$\tau = \frac{1}{k_{ad} C_{in}}, \quad (4.75)$$

trobem que l'evolució temporal en format adimensional de la quantitat de contaminant adsorbida és:

$$\frac{\partial q^*}{\partial t^*} = C^* - q^* (C^* + \alpha). \quad (4.76)$$

A més, si prenem l'expressió (4.71) i la multipliquem tota pel factor de la concentració a l'entrada C_{in} , obtenim:

$$\frac{C_{in}}{\tau} \frac{\partial C^*}{\partial t^*} + \frac{u C_{in}}{\mathcal{L}} \frac{\partial C^*}{\partial x^*} = \frac{D C_{in}}{\mathcal{L}^2} \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^{*2}} - \frac{M_b q_m (1 - \epsilon)}{\epsilon \mathcal{M}_c \tau} \frac{\partial q^*}{\partial t^*}. \quad (4.77)$$

Llavors, prenent la hipòtesi H8 de que la difusió és típicament baixa, igualem els termes d'advecció i d'adsorció, i trobem que:

$$\frac{u C_{in}}{\mathcal{L}} = \frac{M_b q_m (1 - \epsilon)}{\epsilon \mathcal{M}_c \tau}, \quad (4.78)$$

i, simplificant, obtenim:

$$\frac{u}{\mathcal{L}} = \frac{M_b q_m (1 - \epsilon) k_{ad}}{\epsilon \mathcal{M}_c}. \quad (4.79)$$

D'aquí podem trobar el paràmetre \mathcal{L} , anomenat longitud característica, que es defineix com a:

$$\mathcal{L} = \frac{u \epsilon \mathcal{M}_c}{M_b q_m (1 - \epsilon) k_{ad}}. \quad (4.80)$$

Així doncs, prenent l'equació (4.77) i multiplicant-la pel paràmetre \mathcal{L} , obtenim:

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{L} C_{in}}{\tau} \frac{\partial C^*}{\partial t^*} + u C_{in} \frac{\partial C^*}{\partial x^*} &= \frac{D C_{in}}{\mathcal{L}} \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^{*2}} - \mathcal{L} \frac{M_b q_m (1 - \epsilon)}{\epsilon \mathcal{M}_c \tau} \frac{\partial q^*}{\partial t^*} \\ &= \frac{D C_{in}}{\mathcal{L}} \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^{*2}} - \frac{u \epsilon \mathcal{M}_c}{M_b q_m (1 - \epsilon) k_{ad}} \frac{M_b q_m (1 - \epsilon)}{\epsilon \mathcal{M}_c \tau} \frac{\partial q^*}{\partial t^*} \\ &= \frac{D C_{in}}{\mathcal{L}} \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^{*2}} - \frac{u}{k_{ad} \tau} \frac{\partial q^*}{\partial t^*}. \end{aligned} \quad (4.81)$$

i dividint entre ($u C_{in}$):

$$\frac{\mathcal{L}}{\tau u} \frac{\partial C^*}{\partial t^*} + \frac{\partial C^*}{\partial x^*} = \frac{D}{\mathcal{L} u} \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^{*2}} - \frac{1}{k_{ad} \tau C_{in}} \frac{\partial q^*}{\partial t^*}. \quad (4.82)$$

Definim els nombres adimensionals següents per tal de poder simplificar les expressions:

- Nombre de Damköhler, δ . Aquest nombre, que deu el nom al químic alemany Gerhrd Damköhler, representa el temps característic d'una mescla i se sol calcular com l'escala temporal a la que té lloc una reacció en comparació amb l'escala temporal de l'advecció. En aquest cas, la relació adimensional de Damköhler la definim com:

$$\delta = \frac{\mathcal{L}}{u \tau}. \quad (4.83)$$

- El nombre de Péclet, Pe . Aquest nombre adimensional rep el nom del físic Jean Claude Eugène Péclet. Pels fenòmens de transport en continu, com és el cas de la columna d'adsorció d'aquest projecte, representa la relació entre el ritme de canvi de l'advecció del flux gasós (calculat matemàticament a través del divergent) i el ritme de canvi de la difusió d'una de les propietats del gas, en aquest cas de la concentració de contaminant. Tot i que aquest nombre, per l'estudi de la transferència de massa, se sol definir com al producte del nombre de Reynolds i el de Schmidt, en aquest cas definim l'invers del nombre de Péclet com a:

$$Pe^{-1} = \frac{D}{\mathcal{L} u}. \quad (4.84)$$

També es pot entendre aquest nombre com la relació entre el temps característic de la difusió enfront el de la advecció i, per tant, si el nombre de Péclet $Pe \gg 1$, llavors la difusió triga més que la advecció i, per tant, el fenomen que predomina en el transport de matèria és la advecció.

Així, substituint els paràmetres τ , δ i Pe^{-1} , definits a l'equació (4.75), a l'equació (4.83) i a l'equació (4.84), obtenim:

$$\delta \frac{\partial C^*}{\partial t^*} + \frac{\partial C^*}{\partial x^*} = Pe^{-1} \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^{*2}} - \frac{\partial q^*}{\partial t^*}. \quad (4.85)$$

Així doncs, prenent les equacions adimensionals (4.76) i (4.85) i, per simplificar la nomenclatura, obviant el signe * de l'adimensionament, obtenim el sistema que descriu el comportament de la columna d'adsorció pel model de Langmuir complet:

$$\delta \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial x} = Pe^{-1} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial q}{\partial t}, \quad (4.86)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = C - q (C + \alpha). \quad (4.87)$$

4.8.2 Adimensionament del model de Langmuir simplificat

En aquest cas, partim de les expressions de la concentració (4.43) i de la quantitat de contaminant adsorbida (4.56) que descriuen aquest model de Langmuir simplificat:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{M_b(1 - \epsilon)}{\epsilon \mathcal{M}_c} \frac{\partial q}{\partial t}, \quad (4.88)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = K_L(q_e - q). \quad (4.89)$$

Així, si definim els paràmetres adimensionals de la concentració C^* , de la quantitat de contaminant adsorbida q^* , de l'espai x^* i del temps t^* , tal que:

$$q^* = \frac{q}{q_e}, \quad C^* = \frac{C}{C_{in}}, \quad x^* = \frac{x}{\mathcal{L}}, \quad t^* = \frac{t}{\tau}, \quad (4.90)$$

on q_e és el valor límit per a la quantitat adsorbida de contaminant, C_{in} és la concentració de contaminant a l'entrada de la columna, \mathcal{L} és la longitud característica i τ és el temps característic.

Definim els operadors de les derivades parcials respecte del temps i de l'espai de la mateixa manera que s'ha fet a les expressions (4.69) i (4.70), respectivament. Així, introduint-ho al sistema de les dues equacions del model de Langmuir simplificat, trobem que el model esdevé:

$$\frac{C_{in}}{\tau} \frac{\partial C^*}{\partial t^*} + u \frac{C_{in}}{\mathcal{L}} \frac{\partial C^*}{\partial x^*} = D \frac{C_{in}}{\mathcal{L}^2} \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^{*2}} - \frac{M_b(1-\epsilon) q_e}{\epsilon \mathcal{M}_c} \frac{\partial q^*}{\partial t^*}, \quad (4.91)$$

$$\frac{q_e}{\tau} \frac{\partial q^*}{\partial t^*} = K_L q_e - K_L q^* q_e. \quad (4.92)$$

Així, si prenem l'equació de la quantitat de contaminant adsorbida (4.92) i la dividim entre $(K_L q_e)$ obtenim:

$$\frac{1}{\tau K_L} \frac{\partial q^*}{\partial t^*} = 1 - q^*, \quad (4.93)$$

i, per tal que el coeficient de davant la derivada parcial sigui igual a la unitat cal prendre el paràmetre τ tal que:

$$\tau = \frac{1}{K_L}, \quad (4.94)$$

i, així, l'equació per la quantitat de contaminant adsorbida pel model de Langmuir simplificat queda:

$$\frac{\partial q^*}{\partial t^*} = 1 - q^*. \quad (4.95)$$

Per altra banda, prenem l'equació de la concentració (4.91) i utilitzem la hipòtesi H8 de manera que considerem que el fenomen de transport del contaminant (2n terme) i el de la reacció d'adsorció (4t terme) tenen lloc a un mateix ordre de magnitud, tenim que:

$$u \frac{C_{in}}{\mathcal{L}} = \frac{M_b(1-\epsilon) q_e}{\epsilon \mathcal{M}_c \tau}, \quad (4.96)$$

llavors, obtenim que el paràmetre \mathcal{L} per al model de Langmuir simplificat s'ha de definir com a:

$$\mathcal{L} = \frac{u C_{in} \epsilon \mathcal{M}_c}{M_b (1-\epsilon) q_e K_L}. \quad (4.97)$$

Per tant, prenent l'equació (4.91) i multiplicant-la per \mathcal{L} , s'obté que:

$$\frac{\mathcal{L} C_{in}}{\tau} \frac{\partial C^*}{\partial t^*} + u C_{in} \frac{\partial C^*}{\partial x^*} = D \frac{C_{in}}{\mathcal{L}} \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^{*2}} - \mathcal{L} \frac{M_b(1-\epsilon) q_e}{\epsilon \mathcal{M}_c \tau} \frac{\partial q^*}{\partial t^*}. \quad (4.98)$$

Si substituïm \mathcal{L} de l'últim terme per la seva definició (4.97) i hi apliquem la definició del paràmetre del temps característic τ (4.94) tenim que:

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{L}C_{in}}{\tau} \frac{\partial C^*}{\partial t^*} + uC_{in} \frac{\partial C^*}{\partial x^*} &= D \frac{C_{in}}{\mathcal{L}} \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^{*2}} - \frac{uC_{in}\epsilon\mathcal{M}_c}{M_b(1-\epsilon)q_eK_L} \frac{M_b(1-\epsilon)q_e}{\epsilon\mathcal{M}_c\tau} \frac{\partial q^*}{\partial t^*} \\ &= D \frac{C_{in}}{\mathcal{L}} \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^{*2}} - uC_{in} \frac{\partial q^*}{\partial t^*}, \end{aligned} \quad (4.99)$$

i si la dividim entre (uC_{in}) obtenim:

$$\frac{\mathcal{L}}{u\tau} \frac{\partial C^*}{\partial t^*} + \frac{\partial C^*}{\partial x^*} = \frac{D}{\mathcal{L}u} \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^{*2}} - \frac{\partial q^*}{\partial t^*}. \quad (4.100)$$

Finalment, si hi introduïm les definicions del nombre de Damköhler δ (4.83) i del nombre de Péclet, que nosaltres utilitzem el seu invers Pe^{-1} , (4.84), obtenim l'equació per la concentració adimensionalitzada:

$$\delta \frac{\partial C^*}{\partial t^*} + \frac{\partial C^*}{\partial x^*} = Pe^{-1} \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^{*2}} - \frac{\partial q^*}{\partial t^*}. \quad (4.101)$$

Així doncs, prenent les equacions adimensionals (4.95) i (4.101) i, per simplificar la nomenclatura, obviant el signe * de l'adimensionament, obtenim el sistema que descriu el comportament de la columna d'adsorció pel model de Langmuir simplificat:

$$\delta \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial x} = Pe^{-1} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial q}{\partial t}, \quad (4.102)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = 1 - q. \quad (4.103)$$

4.8.3 Adimensionament del model de Bohart-Adams

Per a aquest procés prenem l'expressió de l'evolució de la concentració de contaminant (4.43), que és comuna per tots els models utilitzats en aquest projecte, i l'equació de Bohart-Adams de la derivada temporal de la quantitat de contaminant adsorbida (4.61):

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{M_b(1-\epsilon)}{\epsilon\mathcal{M}_c} \frac{\partial q}{\partial t}, \quad (4.104)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_{ad}C(q_m - q). \quad (4.105)$$

D'aquesta manera, definim les variables de la concentració C^* , de la quantitat de contaminant adsorbida q^* , de l'espai x^* i del temps t^* en la seva forma adimensional de la manera següent:

$$q^* = \frac{q}{q_m}, \quad C^* = \frac{C}{C_{in}}, \quad x^* = \frac{x}{\mathcal{L}}, \quad t^* = \frac{t}{\tau}, \quad (4.106)$$

on q_m és la quantitat màxima de contaminant que la matriu pot adsorbir segons les dades experimentals, C_{in} és la concentració de contaminant a l'entrada de la columna, \mathcal{L} és la longitud característica i τ és el temps característic.

Recordem el canvi de les derivades parcials respecte del temps i de l'espai tal i com ho hem fet en els casos anteriors, a través de les equacions (4.69) i (4.70), respectivament. Si introduïm tots aquests paràmetres i canvis a les derivades parcials al model dimensional de Bohart-Adams, obtenim:

$$\frac{C_{in}}{\tau} \frac{\partial C^*}{\partial t^*} + u \frac{C_{in}}{\mathcal{L}} \frac{\partial C^*}{\partial x^*} = D \frac{C_{in}}{\mathcal{L}^2} \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^{*2}} - \frac{M_b(1-\epsilon) q_m}{\epsilon \mathcal{M}_c} \frac{\partial q^*}{\partial t^*}, \quad (4.107)$$

$$\frac{q_m}{\tau} \frac{\partial q^*}{\partial t^*} = k_{ad} C^* C_{in} q_m - k_{ad} C^* C_{in} q^* q_m. \quad (4.108)$$

Així, si prenem l'equació de la quantitat de contaminant adsorbida (4.108) i, per tal de simplificar el costat dret de la igualtat, dividim l'expressió entre $(k_{ad} C_{in} q_m)$, obtenim:

$$\frac{1}{\tau k_{ad} C_{in}} \frac{\partial q^*}{\partial t^*} = C^* - C^* q^* = C^*(1 - q^*). \quad (4.109)$$

Si a aquesta darrera equació volem fer que el coeficient de la derivada parcial $\partial q^*/\partial t^*$ sigui igual a la unitat, llavors hem de prendre un valor del paràmetre τ tal que:

$$\tau = \frac{1}{k_{ad} C_{in}}, \quad (4.110)$$

i, per tant, l'equació de la quantitat de contaminant adsorbida (4.109) queda:

$$\frac{\partial q^*}{\partial t^*} = C^*(1 - q^*). \quad (4.111)$$

Quant a l'equació de la concentració de contaminant (4.107), si utilitzem la hipòtesi H8, considerant que el transport del contaminant per l'advecció (2n terme) i la velocitat de la reacció d'adsorció (4t terme) tenen lloc amb un mateix ordre de magnitud, obtenim que:

$$\frac{u C_{in}}{\mathcal{L}} = \frac{M_b(1-\epsilon) q_m}{\epsilon \mathcal{M}_c \tau}, \quad (4.112)$$

per tant, hem de triar un paràmetre \mathcal{L} de tal manera que compleixi l'anterior expressió i, així, si l'aïllem, trobem que per aquest model és:

$$\mathcal{L} = \frac{\epsilon \mathcal{M}_c \tau u C_{in}}{M_b(1-\epsilon) q_m}, \quad (4.113)$$

on, si hi substituïm el paràmetre τ segons l'equació (4.110), obtenim que \mathcal{L} és:

$$\mathcal{L} = \frac{\epsilon \mathcal{M}_c u C_{in}}{M_b(1-\epsilon) q_m k_{ad} C_{in}} = \frac{\epsilon \mathcal{M}_c u}{M_b(1-\epsilon) q_m k_{ad}}. \quad (4.114)$$

A més, val a dir que els paràmetres adimensionals del temps característic τ i de la longitud característica \mathcal{L} per aquest model de Bohart-Adams tenen la mateixa definició matemàtica que pel model de Langmuir complet, però diferent de la del Langmuir simplificat.

Llavors, si prenem l'equació de la concentració (4.107) i la multipliquem per \mathcal{L} obtenim:

$$\frac{\mathcal{L}C_{in}}{\tau} \frac{\partial C^*}{\partial t^*} + uC_{in} \frac{\partial C^*}{\partial x^*} = \frac{DC_{in}}{\mathcal{L}} \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^{*2}} - \frac{\mathcal{L}M_b(1-\epsilon)q_m}{\epsilon\mathcal{M}_c\tau} \frac{\partial q^*}{\partial t^*}, \quad (4.115)$$

i, si hi substituïm a l'últim terme el paràmetre \mathcal{L} per la seva definició de l'equació (4.114) i el paràmetre τ a partir de l'expressió (4.110), tenim:

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{L}C_{in}}{\tau} \frac{\partial C^*}{\partial t^*} + uC_{in} \frac{\partial C^*}{\partial x^*} &= \frac{DC_{in}}{\mathcal{L}} \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^{*2}} - \frac{\epsilon\mathcal{M}_cu}{M_b(1-\epsilon)q_mk_{ad}} \frac{M_b(1-\epsilon)q_m}{\epsilon\mathcal{M}_c} k_{ad} C_{in} \frac{\partial q^*}{\partial t^*} \\ &= \frac{DC_{in}}{\mathcal{L}} \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^{*2}} - uC_{in} \frac{\partial q^*}{\partial t^*}. \end{aligned} \quad (4.116)$$

Finalment, si dividim aquesta equació entre (uC_{in}) , obtenim:

$$\frac{\mathcal{L}}{\tau u} \frac{\partial C^*}{\partial t^*} + \frac{\partial C^*}{\partial x^*} = \frac{D}{u\mathcal{L}} \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^{*2}} - \frac{\partial q^*}{\partial t^*}, \quad (4.117)$$

i introduint-hi les definicions del nombre adimensional de Damköhler δ de l'equació (4.83) i del nombre adimensional de Péclet, en la seva forma inversa, de l'equació (4.84) s'obté que l'equació adimensional per l'evolució temporal de la concentració és:

$$\delta \frac{\partial C^*}{\partial t^*} + \frac{\partial C^*}{\partial x^*} = Pe^{-1} \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^{*2}} - \frac{\partial q^*}{\partial t^*}. \quad (4.118)$$

Així doncs, prenent les equacions adimensionals (4.111) i (4.118) i, per simplificar la nomenclatura, obviant el signe * de l'adimensionament, obtenim el sistema que descriu el comportament de la columna d'adsorció pel model de Langmuir complet:

$$\delta \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial x} = Pe^{-1} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial q}{\partial t}, \quad (4.119)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = C(1 - q). \quad (4.120)$$

4.9 Resum de les equacions dels models

Després d'haver fet el procés d'adimensionament, hem trobat els tres models següents, que tots comparteixen l'equació de l'evolució de la concentració però amb paràmetres \mathcal{L} i τ diferents, així com també una expressió diferent per l'evolució de la quantitat de contaminant adsorbida:

- Equació adimensional per la concentració de contaminant.

$$\delta \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial x} = Pe^{-1} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial q}{\partial t}. \quad (4.121)$$

- Equacions adimensionals per la quantitat de contaminant adsorbida.

Model de Langmuir complet:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = C - q (C + \alpha), \quad (4.122)$$

$$\tau = \frac{1}{k_{ad} C_{in}} \quad \text{i} \quad \mathcal{L} = \frac{u \epsilon \mathcal{M}_c}{M_b q_m (1 - \epsilon) k_{ad}}. \quad (4.123)$$

Model de Langmuir simplificat:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = 1 - q, \quad (4.124)$$

$$\tau = \frac{1}{K_L} \quad \text{i} \quad \mathcal{L} = \frac{u C_{in} \epsilon \mathcal{M}_c}{M_b (1 - \epsilon) q_e K_L}. \quad (4.125)$$

Model de Bohart-Adams:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = C(1 - q), \quad (4.126)$$

$$\tau = \frac{1}{k_{ad} C_{in}} \quad \text{i} \quad \mathcal{L} = \frac{u \epsilon \mathcal{M}_c}{M_b q_m (1 - \epsilon) k_{ad}}. \quad (4.127)$$

Així doncs, els tres models presenten equacions diferents de l'evolució temporal de la quantitat adsorbida q , però tant el model de Langmuir complet com el model de Bohart-Adams comparteixen les mateixes definicions pels paràmetres adimensionals del temps característic τ i de la longitud característica \mathcal{L} .

4.10 Condicions de contorn i condicions inicials

Les expressions obtingudes en l'apartat anterior permeten conèixer l'evolució de la concentració de contaminant i la quantitat adsorbida ja que són les equacions que governen el funcionament de la columna d'adsorció. Tot i això, cal definir el seu comportament als extrems inicial i final de la columna, que es correspon a les condicions de contorn, tal i com les descriuen Myers, Font i Hennessy [6].

Quant a la secció inicial de la columna, com que hi tenen lloc els fenòmens d'adsorció i desorció i el del transport del contaminant amb la pròpia velocitat del gas que travessa la columna, es pot aplicar la condició de Dankwert:

$$\left[C - Pe^{-1} \frac{\partial C}{\partial x} \right]_{x=0^+} = 1. \quad (4.128)$$

Aquesta condició expressa que a la primera secció de la columna ($x = 0^+$), la concentració adimensional C equival a la concentració de l'entrada (C_{in} , que quan s'adimensionalitza (4.65) és $C_{in}/C_{in} = 1$), amb la diferència que sí que tenim en compte el fenomen d'advecció amb el terme de $Pe^{-1} \partial C / \partial x$, que modelitza l'arrossegament del contaminant amb el pas del flux gasós.

En canvi, pel que fa a la secció final, com que el gas ja ha sortit de la columna d'adsorció, es pot considerar directament que la variació al llarg de la component longitudinal del filtre és nul·la i, per tant, que no hi ha ni difusió ni adsorció tal que:

$$\left[\frac{\partial C}{\partial x} \right]_{x=L} = 0. \quad (4.129)$$

Finalment, per les condicions inicials, és a dir, al temps zero de l'assaig, considerem que encara no ha entrat aire contaminat a dins de la columna d'adsorció i, per tant, que la concentració de contaminant $C(t, x)$ és nul·la i, d'aquesta manera, la quantitat absorbida $q(t, x)$ també és igual a zero:

$$C(0, x) = 0, \quad (4.130)$$

$$q(0, x) = 0, \quad (4.131)$$

que són certes per a qualsevol secció de la columna a temps inicial de l'assaig.

Capítol 5

Metodologia

Les equacions diferencials en derivades parcials (EDP) amb les que treballem, i de fet, en la majoria de casos, no admeten solucions analítiques (exactes) i cal buscar solucions numèriques (aproximades). En aquest capítol revisarem els mètodes de resolució numèrica que hem emprat en el nostre projecte per trobar solucions dels models vistos al capítol 3.

En aquest cas, per resoldre numèricament les EDP, usarem una combinació de diferències finites i d'integració numèrica d'equacions diferencials ordinàries. En aquest capítol, fem una descripció dels mètodes emprats, ja que, voldria remarcar, l'ús d'aquestes eines ha requerit un aprenentatge inicial. En aquest capítol disposem com a referència el llibre de mètodes numèrics [3].

5.1 Diferències finites

Les equacions diferencials (tant les ordinàries com en derivades parcials) tenen com a incògnites funcions i les seves derivades. Per tal de trobar solucions aproximades, cal tenir aproximacions tant de la funció com de la derivada. El mètode de les diferències finites permet donar aproximadament el valor de la derivada en un punt a partir de la diferència de la pròpia funció a dos punts diferents.

5.1.1 Definició i cas unidimensional

Començarem recordant la definició de derivada, que és la mesura de com canvia una funció respecte la variable independent. Per tant, per a una funció $y(t)$, la derivada primera es correspon al pendent

de la recta tangent a la corba de la funció y al punt t , i que es pot trobar a través del límit:

$$y'(t) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{y(t+h) - y(t)}{h}. \quad (5.1)$$

D'aquesta manera, una primera aproximació a la primera derivada (equivalent a la seva definició) és:

$$y'(t) = \frac{y(t+h) - y(t)}{h} + \mathcal{O}(h). \quad (5.2)$$

Aquesta expressió és una aproximació per diferències finites del tipus avançada perquè es necessita el valor que pren la funció en el punt t (punt en el qual volem conèixer la derivada) i en el punt $t+h$. Per altra banda, l'error absolut que es comet quan s'utilitza aquesta expressió és $\mathcal{O}(h)$, que és la diferència entre el valor exacte de la derivada i el valor aproximat. Així, l'error de l'equació (5.2) és d'ordre h .

A continuació, deduirem una millor aproximació a la primera derivada. Suposem que aquesta funció és suficientment derivable (existeixen les seves derivades fins a un cert ordre). Aplicant la definició de la sèrie de Taylor per conèixer el valor que pren una funció en un punt $t+h$, coneixent el valor de la pròpia funció i el valor de les seves derivades al punt t tenim que:

$$y(t+h) = y(t) + y'(t) \cdot h + \frac{y''(t)}{2!} \cdot h^2 + \dots + \frac{y^{(n)}(t)}{n!} \cdot h^n + \mathcal{O}(h^{n+1}), \quad (5.3)$$

on el residu de la sèrie és d'ordre h^{n+1} .

I, aplicant el mateix procediment a $t-h$ s'obté:

$$y(t-h) = y(t) - y'(t) \cdot h + \frac{y''(t)}{2!} \cdot h^2 + \dots + (-1)^n \cdot \frac{y^{(n)}(t)}{n!} \cdot h^n + \mathcal{O}(h^{n+1}), \quad (5.4)$$

on el residu de la sèrie és d'ordre h^{n+1} .

Restant (5.3) i (5.4) i aïllant $y'(t)$, obtenim que el valor que pren la primera derivada al punt t es pot aproximar a través de diferència finita següent:

$$y'(t) = \frac{y(t+h) - y(t-h)}{2h} + \mathcal{O}(h^2). \quad (5.5)$$

on l'expressió que apareix s'anomena diferència finita centrada ja que coneixent els valors de la funció als punts $(t-h)$ i $(t+h)$ es pot trobar la primera derivada al centre d'aquest interval, al punt t . Si comparem (5.5) amb (5.2) observem que, tot i que amb les dues aproximacions es necessita el mateix nombre d'avaluacions, tenim que l'aproximació per diferències finites centrades (5.5) té un error menor ja que és de l'ordre de h^2 , mentre que a (5.2) l'error és d'ordre h .

De manera anàloga al cas anterior, es pot obtenir una aproximació a la segona derivada. Si es pren l'expressió (5.3) i li sumem l'expressió (5.4), i aïllem el valor de la segona derivada $y''(t)$, obtenim que:

$$y''(t) = \frac{y(t+h) - 2y(t) + y(t-h)}{h^2} + \mathcal{O}(h^2). \quad (5.6)$$

que, com en el cas de la primera derivada, en l'aproximació a la segona derivada l'error que es comet també és d'ordre $\mathcal{O}(h^2)$.

5.1.2 Pas i error de les aproximacions

Quan es treballa amb aproximacions és important controlar o, si més no, tenir una idea de la magnitud dels errors que es produeixen pel mètode utilitzat. Així, en aquesta secció:

- Compararem els resultats obtinguts per l'aproximació de les diferències finites avançades (5.2) i centrades (5.5), ho il·lustrarem amb dos exemples per comprovar que aquest segon mètode és millor.
- Analitzarem l'evolució de l'error que es comet en funció del pas h escollit per comprovar que, al contrari del que expressa l'equació (5.5), no es pot escollir h tant petit com es vulgui.

Definim l'error que es comet quan s'aplica l'aproximació de diferències finites avançades (5.2) (equivalent a la definició de la derivada) com a:

$$E_{\text{definició}}(h) = \text{derivada}_{\text{exacta}} - \text{derivada}_{\text{aproximada,definició}} = y'(t) - \frac{y(t+h) - y(t)}{h}, \quad (5.7)$$

i l'error relatiu amb l'aproximació de les diferències finites avançades és:

$$E_{\text{relatiu,definició}}(h) = \left| \frac{y'(t) - \frac{y(t+h) - y(t)}{h}}{y'(t)} \right|. \quad (5.8)$$

En canvi, si apliquem l'aproximació de la primera derivada per diferències finites centrades (5.5), l'error es defineix com a:

$$\begin{aligned} E_{\text{diferències finites}}(h) &= \text{derivada}_{\text{exacta}} - \text{derivada}_{\text{aproximada,diferències finites}} \\ &= y'(t) - \frac{y(t+h) - y(t-h)}{2h}, \end{aligned} \quad (5.9)$$

i l'error relatiu amb l'aproximació de les diferències finites centrades és:

$$E_{\text{relatiu,diferències finites}}(h) = \left| \frac{y'(t) - \frac{y(t+h) - y(t-h)}{2h}}{y'(t)} \right|. \quad (5.10)$$

A més, pel que fa a la segona derivada, prenent l'aproximació per diferències finites de l'equació (5.6), també definim l'error relatiu com a:

$$E_{2a,\text{diferències finites}}(h) = \left| \frac{\text{derivada segona}_{\text{exacta}} - \text{derivada segona}_{\text{aproximada,diferències finites}}}{\text{derivada segona}_{\text{exacta}}} \right| \quad (5.11)$$

$$= \left| \frac{y''(t) - \frac{y(t+h) - 2 \cdot y(t) + y(t-h)}{h^2}}{y''(t)} \right|. \quad (5.12)$$

Així per tal de comparar el comportament dels errors segons el tipus d'aproximació i la seva evolució en funció del pas h escollit, proposem l'anàlisi considerant la derivada de les funcions $y = \sin(t)$ i $y = -4t^4 + 6t^3 - 10t^2 + 8t$ en els punts $t = 3$ i $t = 3.75$ respectivament, tot comparant la derivada real amb el valor aproximat que s'obté de prendre diferents valors de h . En ambdós casos, podrem calcular els errors exactes perquè les seves derivades són conegudes.

Primerament, ens centrarem en el cas de la primera derivada de les dues funcions anteriors. Així, representarem, en funció del pas h , l'error relatiu que es comet quan s'utilitza l'aproximació de la definició de la derivada, és a dir, la de les diferències finites avançades (5.8) i l'error relatiu de l'aproximació per diferències finites centrades (5.10).

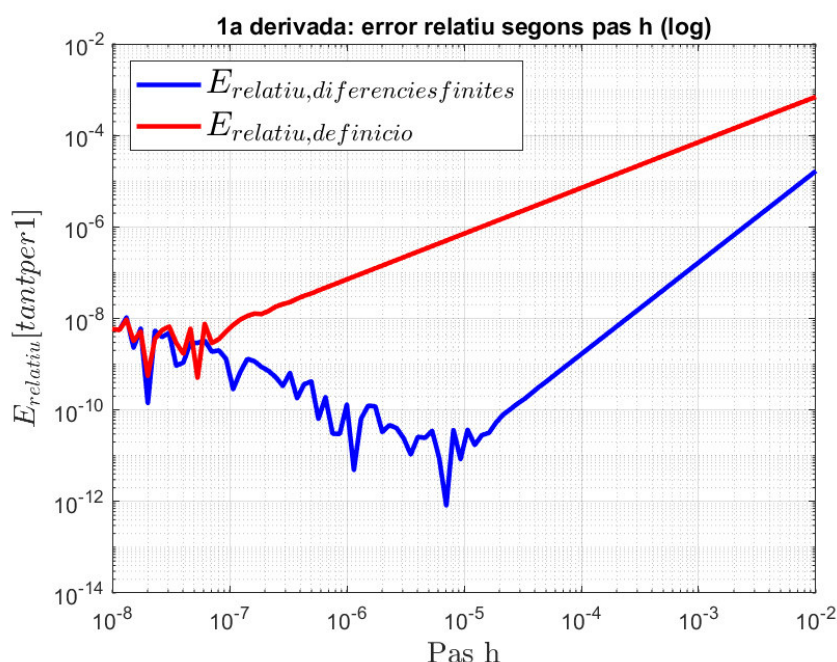


Figura 5.1: Error relatiu de la primera derivada per l'aproximació de la definició i per l'aproximació de diferències finites, pel cas de la funció sinusoidal, usant les equacions (5.8) i (5.10).

Així, observant les figures 5.1 i 5.2, podem comprovar com, en tots dos casos, hi tenen lloc els mateixos fenòmens. Tal i com es preveu amb les equacions de les aproximacions, l'error relatiu quan s'aplica la definició de la derivada (diferències finites avançades) (5.2) és més gran que l'error comès amb l'ús de l'aproximació per diferències finites centrades (5.5), ja que en el primer cas el residu és d'ordre $\mathcal{O}(h)$, mentre que en el segon és de $\mathcal{O}(h^2)$.

També podem representar l'error relatiu de l'aproximació de diferències finites per a la segona derivada (5.10), en els casos de les mateixes dues funcions anteriors.

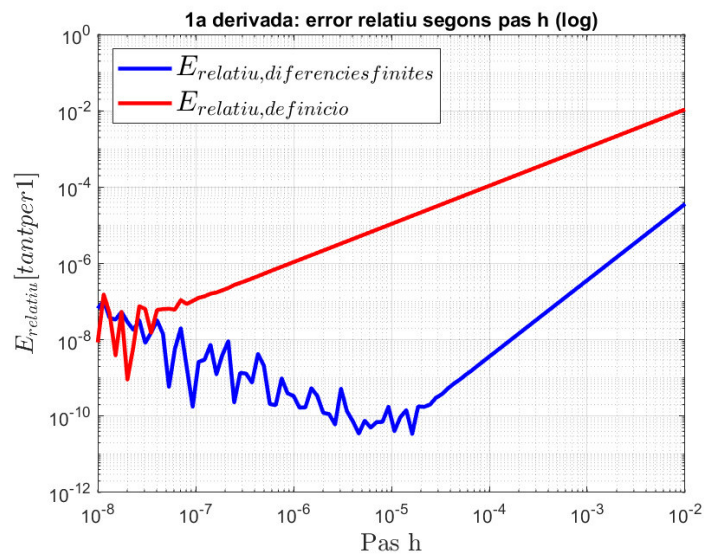


Figura 5.2: Error relatiu de la primera derivada per l'aproximació de la definició i per l'aproximació de diferències finites, pel cas de la funció polinòmica, usant les equacions (5.8) i (5.10).

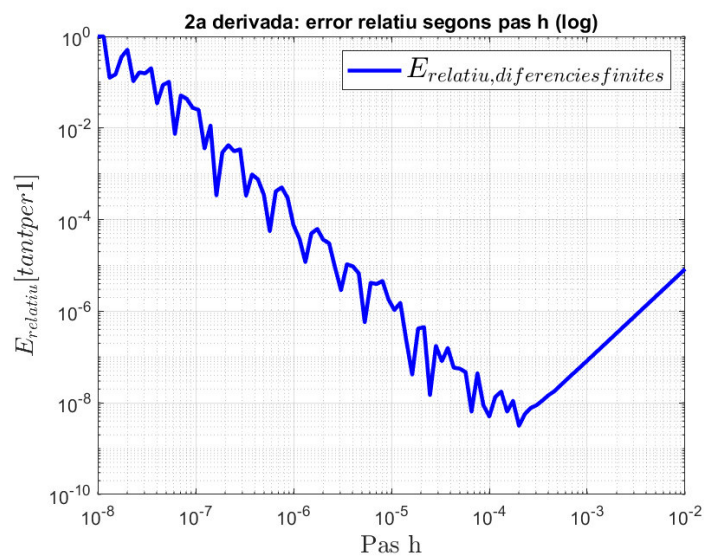


Figura 5.3: Error relatiu de la segona derivada per l'aproximació de diferències finites centrades, pel cas de la funció sinusoidal, usant l'equació (5.11).

D'aquesta manera, si observem totes quatre gràfiques, podem concloure, a més, que l'error d'aquestes aproximacions disminueix a mesura que també ho fa el pas h , excepte quan h es fa tant petita que hi apareixen unes oscil·lacions que, alhora, també fan que l'error augmenti. Per aquest motiu, el pas h se sol prendre de manera generalitzada entorn a 10^{-3} , ja que és per a h més petites quan hi apareix aquest canvi de tendència quan es treballa en aproximacions a la segona derivada.

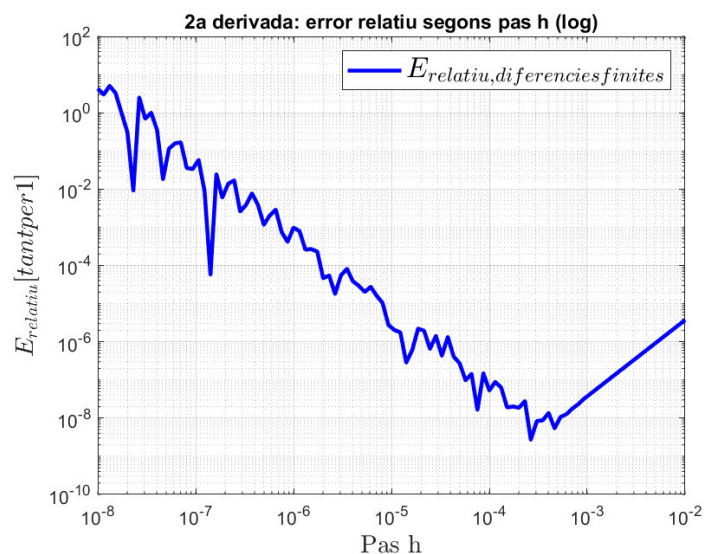


Figura 5.4: Error relatiu de la segona derivada per l'aproximació de diferències finites centrades, pel cas de la funció polinòmica, usant l'equació (5.11).

Així doncs, amb aquests dos exemples proposats, podem obtenir-ne dues conclusions:

- L'error que té l'aproximació per diferències finites centrades és més petit que l'error de l'aproximació per diferències finites avançades, quan en tots dos casos és necessari el mateix nombre d'avaluacions de la funció $y(t)$.
- Si analitzem la relació que té l'error amb el pas trobem que, a mesura que h es fa petit, l'error (per totes dues aproximacions a la derivada), també es va reduint. Tot i això, a un cert valor d' h , l'error deixa de disminuir i comença a augmentar i a oscil·lar aleatòriament a causa de l'aparició dels errors de cancel·lació i dels d'arrodoniment. A més, també es pot trobar que, pel cas de la segona derivada, aquest augment de l'error apareix a un pas h superior al de la primera derivada. D'aquesta manera, com a referència de les aproximacions per diferències finites se sol agafar el valor de $h = 10^{-3}$ pel pas a l'hora de discretitzar les variables a analitzar (veure [12] per a una anàlisi més detallada).

Altres efectes menys controlables són deguts a l'error d'arrodoniment. Aquests apareixen ja que, informàticament, no tots els valors decimals es poden representar (s'utilitza el sistema en coma flotant) i, per tant, cal prendre un nombre aproximat en comptes del nombre exacte. Aquest fet té lloc tant en resultats intermedis dels càlculs computeritzats, com en els resultats finals i, per tant, aquests errors es poden anar amplificant al llarg del procés de càlcul.

Quant als errors de cancel·lació, apareixen quan, amb equacions com les que serveixen per aproximar les derivades a través de les diferències finites, es resten dos valors propers i, per tant, l'operació

té com a resultat un valor proper a zero. A més, si posteriorment tenim en compte que aquest resultat s'ha de representar informàticament, pot ser que es prengui com a nul un valor que realment no ho sigui o, simplement, s'utilitzi un nombre proper a l'exacte però que, relativament, representa un valor amb el qual es perd molta informació.

5.1.3 Cas bidimensional

Suposem, en aquest cas, una funció $f(x, y)$, que depèn de dues variables, obtenim les aproximacions següents mitjançant la sèrie de Taylor:

$$f(x + h_x, y) = f(x, y) + \frac{\partial f}{\partial x}(x, y) \cdot h_x + \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}(x, y) \cdot \frac{h_x^2}{2!} + \dots + \frac{\partial^n f}{\partial x^n}(x, y) \cdot \frac{h_x^n}{n!} + \mathcal{O}(h_x^{n+1}), \quad (5.13)$$

$$f(x - h_x, y) = f(x, y) - \frac{\partial f}{\partial x}(x, y) \cdot h_x + \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}(x, y) \cdot \frac{h_x^2}{2!} + \dots + (-1)^n \cdot \frac{\partial^n f}{\partial x^n}(x, y) \cdot \frac{h_x^n}{n!} + \mathcal{O}(h_x^{n+1}), \quad (5.14)$$

On els residus de tots dos casos són de l'ordre h_x^{n+1} .

Per tal d'obtenir una aproximació a la primera derivada d'aquesta funció $f(x, y)$ del tipus de diferències finites centrades, ja que volem cometre un error més petit que amb el cas de les diferències finites avançades, tal i com hem analitzat a la secció anterior, fem la diferència de l'expressió (5.13) menys l'expressió (5.14) i trobem que:

$$f(x + h_x, y) - f(x - h_x, y) = 2 \frac{\partial f}{\partial x}(x, y) \cdot h_x + 2 \frac{\partial^3 f}{\partial x^3}(x, y) \cdot \frac{h_x^3}{3!} + \mathcal{O}(h_x^4), \quad (5.15)$$

$$f(x + h_x, y) - f(x - h_x, y) = 2 \frac{\partial f}{\partial x}(x, y) \cdot h_x + \mathcal{O}(h_x^3), \quad (5.16)$$

i aïllant la primera derivada parcial respecte x obtenim l'aproximació a $\partial f / \partial x$ com a:

$$f_x(x, y) = \frac{\partial f}{\partial x}(x, y) = \frac{f(x + h_x, y) - f(x - h_x, y)}{2h_x} + \mathcal{O}(h_x^2), \quad (5.17)$$

on l'error d'aquesta aproximació és de l'ordre de $\mathcal{O}(h_x^2)$. Així, obtenim una expressió del tipus centrada ja que pel càlcul de l'aproximació a la derivada al punt (x, y) es necessita el valor de la funció en l'anterior i en el següent punt de la discretització en la variable x , és a dir, a $(x - h_x, y)$ i a $(x + h_x, y)$.

A més, anàlogament, per la variable y , es pot obtenir l'aproximació a través de les diferències finites a la primera derivada parcial com a:

$$f_y(x, y) = \frac{\partial f}{\partial y}(x, y) = \frac{f(x, y + h_y) - f(x, y - h_y)}{2h_y} + \mathcal{O}(h_y^2). \quad (5.18)$$

Per altra banda, si en comptes de restar fem la suma de l'expressió (5.13) i de l'expressió (5.14) es pot trobar que:

$$f(x + h_x, y) + f(x - h_x, y) = 2f(x, y) + 2 \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}(x, y) \cdot \frac{h_x^2}{2!} + 2 \frac{\partial^4 f}{\partial x^4}(x, y) \cdot \frac{h_x^4}{4!} + \mathcal{O}(h_x^5), \quad (5.19)$$

$$f(x + h_x, y) + f(x - h_x, y) = 2f(x, y) + \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}(x, y) \cdot h_x^2 + \mathcal{O}(h_x^4), \quad (5.20)$$

i aïllant la derivada segona de la funció f respecte la variable x , obtenim:

$$f_{xx}(x, y) = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}(x, y) = \frac{f(x + h_x, y) - 2f(x, y) + f(x - h_x, y)}{h_x^2} + \mathcal{O}(h_x^2), \quad (5.21)$$

on l'error d'aquesta aproximació és de l'ordre de $\mathcal{O}(h_x^2)$. Per a poder conèixer l'aproximació de la segona derivada respecte x cal saber el valor de la funció avaluada a 3 punts, que són $(x + h_x, y)$, (x, y) i $(x - h_x, y)$ i, per tant, també és una expressió centrada.

Anàlogament, la segona derivada de la funció f respecte la variable y és:

$$f_{yy}(x, y) = \frac{\partial^2 f}{\partial y^2}(x, y) = \frac{f(x, y + h_y) - 2f(x, y) + f(x, y - h_y)}{h_y^2} + \mathcal{O}(h_y^2). \quad (5.22)$$

Finalment, per tal de trobar l'expressió de la segona derivada creuada $\partial^2 f / (\partial x \partial y)$ plantejarem inicialment fer la derivada respecte x , aplicant (5.17):

$$f_{xy}(x, y) = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}(x, y) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) (x, y) = \frac{1}{2h_x} \left[\frac{\partial f}{\partial y}(x + h_x, y) - \frac{\partial f}{\partial y}(x - h_x, y) \right] + \mathcal{O}(h_x^2). \quad (5.23)$$

Per tant, cal conèixer l'aproximació de la derivada respecte y de la funció f als punts $(x + h_x, y)$ i $(x - h_x, y)$, aplicant l'equació (5.18):

$$\frac{\partial f}{\partial y}(x + h_x, y) = \frac{1}{2h_y} [f(x + h_x, y + h_y) - f(x + h_x, y - h_y)] + \mathcal{O}(h_y^2). \quad (5.24)$$

$$\frac{\partial f}{\partial y}(x - h_x, y) = \frac{1}{2h_y} [f(x - h_x, y + h_y) - f(x - h_x, y - h_y)] + \mathcal{O}(h_y^2). \quad (5.25)$$

Si introduïm aquestes dues expressions a l'equació (5.23), obtenim:

$$f_{xy}(x, y) = \frac{1}{4h_x h_y} [(f(x + h_x, y + h_y) - f(x + h_x, y - h_y)) - (f(x - h_x, y + h_y) - f(x - h_x, y - h_y))] + \mathcal{O}(h_x^2) + \mathcal{O}(h_y^2). \quad (5.26)$$

I, per tant, la derivada creuada de la funció f respecte de x i de y es pot expressar com:

$$f_{xy}(x, y) = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}(x, y) = \frac{f(x + h_x, y + h_y) + f(x - h_x, y - h_y) - f(x + h_x, y - h_y) - f(x - h_x, y + h_y)}{4h_x h_y} + \mathcal{O}(h_x^2, h_y^2), \quad (5.27)$$

on l'error d'aquesta aproximació depèn dels dos passos escollits en la discretització de les variables x i y i que, tal i com passa amb la resta d'aproximacions per diferències finites, és de l'ordre dels seus quadrats, $\mathcal{O}(h_x^2, h_y^2)$. A més, aquesta expressió és centrada ja que per conèixer la derivada $\partial^2 f / (\partial x \partial y)$ al punt (x, y) cal conèixer el valor de la funció en els 4 punts que l'envolten: $(x + h_x, y + h_y)$, $(x - h_x, y - h_y)$, $(x + h_x, y - h_y)$ i $(x - h_x, y + h_y)$.

Per tant, a través d'aquestes aproximacions a les derivades es poden resoldre de manera aproximada equacions diferencials en derivades parcials, tot substituint les derivades per aquestes expressions i resolent un sistema matricial per tal de trobar el comportament que segueix la funció f , tenint en compte unes condicions de contorn i una condició inicial.

5.2 Discretització del model

Partint de les dues funcions adimensionals per la concentració de contaminant, $C(x, t)$, i per la quantitat de contaminant adsorbida per la matriu, $q(x, t)$, cal trobar els valors que prenen aquestes equacions al llarg de l'espai de l'interior de la columna d'adsorció i al llarg del temps. Per a poder-ho dur a terme, farem un discretització de la variable longitudinal x i obtindrem un sistema d'equacions diferencials ordinàries de la forma $Z' = f(Z)$.

D'aquesta manera, definirem les funcions $C_i = C_i(t) = C(x_i, t)$ i $q_i = q_i(t) = q(x_i, t)$ de manera que són l'evolució temporal de la concentració de contaminant i de la quantitat de contaminant adsorbida per a una secció i -èsima. Definint també les condicions inicials i de contorn d'aquests models, resoldrem aquest sistema d'equacions diferencials ordinàries utilitzant la funció `ode45` del MATLAB.

A la figura 5.5, hi representem la discretització de la variable longitudinal x . Així, considerem que les discretitzacions des de x_0 fins a x_n amb un pas de la variable espacial $h_x = h$, ja que és l'única discretització que duem a terme.

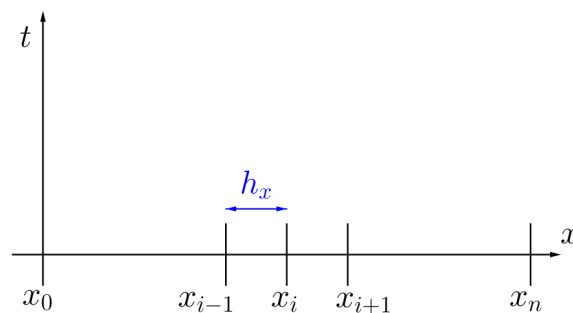


Figura 5.5: Esquema de la discretització de l'eix x .

Cal remarcar que existeixen altres mètodes de resolució. Una altra opció seria la de discretitzar les dues variables, és a dir, la variable longitudinal i la variable temporal. No hem optat per aquesta via perquè amb la discretització de la variable x arribem a un sistema d'equacions diferencials ordinàries que es pot resoldre a través d'unes rutines que té el MATLAB i que, a més, permeten controlar els errors.

5.2.1 Discretització de les equacions del model de Langmuir complet

Partint del model de Langmuir complet adimensional, és a dir, (4.121) per a l'evolució de la concentració de contaminant C i l'equació (4.122) per a l'evolució de la quantitat adsorbida de contaminant q , fem la discretització només en la variable x i hi introduïm les aproximacions per diferències finites centrades per la primera derivada (5.5) i per la segona derivada (5.6) obtenim:

$$\delta \frac{dC_i}{dt} + \frac{C_{i+1} - C_{i-1}}{2h_x} = Pe^{-1} \frac{C_{i+1} - 2C_i + C_{i-1}}{h_x^2} - \frac{dq_i}{dt}, \quad (5.28)$$

$$\frac{dq_i}{dt} = C_i - q_i(C_i + \alpha), \quad (5.29)$$

on $i = 0 \dots n$, ja que així hi ha $n + 1$ discretitzacions de la variable x .

A més, si aïllem les derivades temporals i agrupem els termes de les discretitzacions, tenim que:

$$C'_i = \frac{dC_i}{dt} = \left(\frac{Pe^{-1}}{\delta h_x^2} - \frac{1}{2\delta h_x} \right) C_{i+1} - \frac{2Pe^{-1}}{\delta h_x^2} C_i + \left(\frac{Pe^{-1}}{\delta h_x^2} + \frac{1}{2\delta h_x} \right) C_{i-1} - \frac{1}{\delta} q'_i, \quad (5.30)$$

$$= (\beta - \gamma)C_{i+1} - 2\beta C_i + (\beta + \gamma)C_{i-1} - \frac{1}{\delta} q'_i, \quad (5.31)$$

$$q'_i = \frac{dq_i}{dt} = C_i - q_i C_i - \alpha q_i, \quad (5.32)$$

on proposem els paràmetres següents que permeten compactar l'equació de la discretització per la quantitat de contaminant:

$$\beta = \frac{Pe^{-1}}{\delta h_x^2}, \quad (5.33)$$

$$\gamma = \frac{1}{2\delta h_x}. \quad (5.34)$$

5.2.2 Discretització de les condicions de contorn i de les condicions inicials

Prenent la condició de contorn de Dankwert (4.128) per a la secció inicial de la columna d'adsorció, i com que no existeix una secció anterior a la inicial del filtre, usem la definició de la derivada (5.2) i obtenim:

$$\begin{aligned} \left[C - Pe^{-1} \frac{\partial C}{\partial x} \right]_{x=0^+} &= 1, \\ C_0 - Pe^{-1} \frac{C_1 - C_0}{h_x} &= 1, \\ C_0 \left(1 + \frac{Pe^{-1}}{h_x} \right) - \frac{Pe^{-1}}{h_x} C_1 &= 1. \end{aligned} \quad (5.35)$$

Aïllant la concentració a l'inici C_0 en funció de la primera secció analitzada, trobem que la relació és:

$$C_0 = \frac{1 + \frac{Pe^{-1}}{h_x} C_1}{1 + \frac{Pe^{-1}}{h_x}} = \frac{1 + \eta C_1}{1 + \eta}, \quad (5.36)$$

que aquesta expressió s'haurà d'introduir a les equacions que depenguin de la concentració C_0 i on proposem utilitzar el paràmetre η definit com a:

$$\eta = \frac{Pe^{-1}}{h_x}, \quad (5.37)$$

Per altra banda, prenem la condició de contorn al final de la columna d'adsorció (4.129) i, com en el cas anterior, utilitzem la definició de la derivada per discretitzar, obtenint:

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial C}{\partial x} \right]_{x=L} &= 0, \\ \frac{C_{n+1} - C_n}{h_x} &= 0, \end{aligned} \quad (5.38)$$

i, per tant, trobem que les dues concentracions són iguals ja que no hi ha ni difusió ni adsorció:

$$C_n = C_{n+1}. \quad (5.39)$$

Finalment, pel que fa a les condicions inicials per a la quantitat adsorbida de contaminant (4.131) i per a la concentració (4.130), tenim que per a qualsevol x_i de la discretització les dues variables són igual a zero:

$$q(0, x_i) = 0, \quad (5.40)$$

$$C(0, x_i) = 0. \quad (5.41)$$

5.2.3 Nombre d'equacions a tenir en compte

Si es pren una discretització de la variable longitudinal del filtre, x , tal que la primera secció sigui la x_0 i l'última sigui la x_n trobem que:

- Per a la quantitat de contaminant adsorbida q per la matriu sòlida, i tenint en compte la seva equació discretitzada (5.32), hi haurà $n+1$ casos (des de x_0 a x_n), ja que es tracta d'una expressió que només depèn de les variables C_i i q_i de la pròpia secció estudiada, sense relacionar-se amb els valors de les seccions anteriors i posteriors.
- Per a la concentració de contaminant C , com que l'equació discretitzada (5.30) depèn de C_{i+1} , C_i , C_{i-1} i q'_i , només hi haurà n casos (des de x_1 a x_n) ja que s'ha de tenir en compte que:

Pel cas $i = 1$ es necessita la C_0 , que prové de la condició de Dankwert (4.128) i, per tant, la concentració a l'inici de la columna C_0 s'haurà de calcular en funció de C_1 (5.36).

Pel cas $i = n$ es necessita la C_{n+1} , que per la condició de contorn a la secció final (4.129) equival a la C_n (5.39).

Per tant, en total, per a una discretització de les x amb n passos, hi haurà $2n + 1$ equacions.

5.2.4 Cas del model de Langmuir complet discretitzat per a $n = 4$

Amb el resultat obtingut de l'apartat anterior, anem a veure com són les equacions per a una n en concret abans d'escriure el sistema de forma genèrica. Això ens ajudarà a definir els vectors de les variables que fem.

- Nombre d'equacions per la quantitat adsorbida de contaminant q'_i : $n + 1 = 5$.
- Nombre d'equacions per la concentració de contaminant C'_i : $n = 4$.

D'aquesta manera, necessitem definir un total de 9 equacions que conformaran el vector del camp de $Z' = dZ/dt$. Així, definim el vector Z del camp com:

$$Z = [q_0, q_1, C_1, q_2, C_2, q_3, C_3, q_4, C_4] = [Z_1, \dots, Z_9], \quad (5.42)$$

i, per tant, les 9 equacions amb derivades parcials que s'han de resoldre (5 per la quantitat adsorbida de contaminant q_i i 4 per la concentració de contaminant C_i) són:

$$Z'_1 = q'_0 = \frac{1 + \eta Z_3}{1 + \eta} - Z_1 \frac{1 + \eta Z_3}{1 + \eta} - \alpha Z_1, \quad (5.43)$$

$$Z'_2 = q'_1 = Z_3 - Z_2 Z_3 - \alpha Z_2, \quad (5.44)$$

$$Z'_3 = C'_1 = (\beta - \gamma) Z_5 - 2\beta Z_3 + (\beta + \gamma) \frac{1 + \eta Z_3}{1 + \eta} - \frac{1}{\delta} Z'_2, \quad (5.45)$$

$$Z'_4 = q'_2 = Z_5 - Z_4 Z_5 - \alpha Z_4. \quad (5.46)$$

$$Z'_5 = C'_2 = (\beta - \gamma) Z_7 - 2\beta Z_5 + (\beta + \gamma) Z_3 - \frac{1}{\delta} Z'_4, \quad (5.47)$$

$$Z'_6 = q'_3 = Z_7 - Z_6 Z_7 - \alpha Z_6, \quad (5.48)$$

$$Z'_7 = C'_3 = (\beta - \gamma) Z_9 - 2\beta Z_7 + (\beta + \gamma) Z_5 - \frac{1}{\delta} Z'_6, \quad (5.49)$$

$$Z'_8 = q'_4 = Z_9 - Z_8 Z_9 - \alpha Z_8, \quad (5.50)$$

$$Z'_9 = C'_4 = (\beta - \gamma) Z_9 - 2\beta Z_9 + (\beta + \gamma) Z_7 - \frac{1}{\delta} Z'_8 = (-\beta - \gamma) Z_9 + (\beta + \gamma) Z_7 - \frac{1}{\delta} Z'_8. \quad (5.51)$$

També hem de tenir en compte que, utilitzant l'expressió de l'evolució temporal per a la secció i -èsima (5.31) cal, pel cas $i = 1$ de la concentració C , utilitzar la condició de contorn per a la secció inicial. És a dir, si expressem C_0 de l'equació (5.36) amb les variables del camp Z tenim:

$$C_0 = \frac{1 + \eta Z_3}{1 + \eta}. \quad (5.52)$$

De la mateixa manera, quan en les expressions de la quantitat de contaminant adsorbida q sigui necessari introduir C_0 , ho substituïrem per (5.52).

Per altra banda, quan s'hagi d'utilitzar la secció següent a la final C_{n+1} aplicarem la condició de

contorn del final de la columna d'adsorció (5.39) ho substituïrem per C_n . És a dir, en aquest cas per a $n = 4$, aquesta condició esdevé $C_4 = C_5$.

Per tant, les expressions de Z' que no es poden definir iterativament són les que contenen C_0 i C_5 , és a dir, les de $Z'_1 = q'_0$, $Z'_3 = C'_1$ i $Z'_9 = C'_4$.

5.2.5 Cas del model de Langmuir complet discretitzat per a qualsevol n

A continuació, volem expressar el sistema d'equacions generalitzat per a qualsevol n . Definim el vector del camp Z com a:

$$Z = [q_0, q_1, C_1, q_2, C_2, \dots, q_i, C_i, \dots, q_{n-1}, C_{n-1}, q_n, C_n] = [Z_1, \dots, Z_{2n+1}], \quad (5.53)$$

on trobem que hi ha $n + 1$ equacions relacionades amb l'evolució de la quantitat de contaminant adsorbida q_i , per a $i = 0 \dots n$ i n equacions de l'evolució de la concentració de contaminant C_i , per a $i = 0 \dots n$. Per tant, hi ha un total de $2n + 1$ equacions.

Així, per tal de poder definir-ho genèricament trobem que:

- Per la quantitat de contaminant adsorbida, la primera variable és $q_0 = Z_1$ i, la resta, és $q_i = Z_{2i}$ per $i = 1 \dots n$.
- Per la concentració de contaminant, totes les variables es poden definir genèricament com $C_i = Z_{2i+1}$ per $i = 1 \dots n$. Pel que fa a la concentració de la secció inicial, C_0 , apliquem la condició de contorn de Dankwert amb l'expressió discretitzada (5.52).

Per definir les $2n + 1$ expressions del camp Z' de manera genèrica per un n qualsevol, proposem l'ús de 2 bucles (un per q'_i i l'altre per C'_i), excepte per la definició específica de 3 expressions: $Z'_1 = q_0$, $Z'_3 = C_1$ i $Z'_{2n+1} = C_n$.

El diagrama de la definició del camp a integrar és el següent:

- Definim el camp Z' amb una dimensió de $2n + 1$ elements.
- Definim les equacions per a q'_i primer perquè es necessiten per poder definir posteriorment les expressions de C'_i , ja que les inclouen. D'aquesta manera, amb el bucle següent, definim n

posicions parells del camp Z' :

Per j d'1 a n

$$Z'_{2j} = Z_{2j+1} - Z_{2j}Z_{2j+1} - \alpha Z_{2j} \quad (5.54)$$

Fi.

- Definim les equacions de l'evolució de la concentració de contaminant (excepte C_1 i C_n) amb el bucle següent que utilitza les equacions definides amb l'anterior iteració, definim un total d' $n - 2$ equacions:

Per k de 5 a $2n - 1$, de 2 en 2

$$Z'_k = (\beta - \gamma)Z_{k+2} - 2\beta Z_k + (\beta + \gamma)Z_{k-2} - \frac{1}{\delta}Z'_{k-1} \quad (5.55)$$

Fi.

- Definim explícitament l'equació per a la quantitat adsorbida a la secció inicial q'_0 , que depèn de la concentració inicial C_0 , que la substituïm amb l'equació de la condició de contorn de Dankwert (5.52):

$$Z'_1 = \frac{1 + \eta Z_3}{1 + \eta} - Z_1 \frac{1 + \eta Z_3}{1 + \eta} - \alpha Z_1. \quad (5.56)$$

- Definim explícitament l'equació per la concentració de contaminant per a la primera secció de la columna d'adsorció, C'_1 , que també depèn de la concentració inicial C_0 , per la condició de contorn de Dankwert (5.52). A més, aquesta equació també depèn de l'equació que abans hem definit per a la quantitat adsorbida d'aquesta primera secció del filtre q'_1 , a través del bucle que defineix q_i (5.54):

$$Z'_3 = (\beta - \gamma)Z_5 - 2\beta Z_3 + (\beta + \gamma) \frac{1 + \eta Z_3}{1 + \eta} - \frac{1}{\delta}Z'_2. \quad (5.57)$$

- Definim explícitament la concentració final de contaminant C_n tenint en compte la condició de contorn al final de la columna (5.39) i la quantitat adsorbida de contaminant en aquesta última secció del filtre q'_n , definida amb les iteracions de q_i (5.54):

$$Z'_{2n+1} = (-\beta - \gamma)Z_{2n+1} + (\beta + \gamma)Z_{2n-1} - \frac{1}{\delta}Z'_{2n}. \quad (5.58)$$

Per tal de resoldre aquest sistema d'equacions diferencials també és necessari definir les condicions inicials (tant la concentració com la quantitat adsorbida són nul·les al principi de l'assaig) i el període de temps en el qual es vol obtenir la solució.

5.2.6 Cas del model de Langmuir simplificat discretitzat per a qualsevol n

Prentem la mateixa definició del vector del camp Z amb les variables que equivalen a funcions que depenen del temps (5.53) i sabent que hi haurà un total de $2n + 1$ variables (on n és el nombre de

discretitzacions en l'espai), trobem que les equacions de la concentració no canvien, mentre que les de la quantitat de contaminant adsorbida sí que varien respecte del model anterior, ja que hem d'utilitzar l'expressió del model de Langmuir simplificat (4.103).

Quan s'utilitza aquest model cal tenir en compte que les condicions inicials són que la concentració a l'interior de la columna és $C_i = 0$ i la quantitat adsorbida de contaminant és $q_i = 0$ (per a qualsevol i). Així, si prenem directament l'expressió de la quantitat de contaminant adsorbida (4.103), la q tendirà a augmentar des de l'instant $t = 0$, encara que s'estigui analitzant una secció a la que no li hagi arribat contaminant. Per tant, per evitar aquesta situació, que és impossible que tingui lloc al sistema real, hem d'afegir al model una condició mòbil que forci que la quantitat adsorbida q es mantingui nul·la (amb $dq/dt = 0$) a través d'una funció esglaió de Heaviside que distingeixi les seccions a les que li ha arribat contaminant de les que encara només han tingut aire net. Així doncs, proposem utilitzar la següent expressió:

$$\frac{dq_i}{dt} = \begin{cases} 1 - q_i, & \text{si } C_i > 0, \\ 0, & \text{alternativament.} \end{cases} \quad (5.59)$$

Així, proposem definir el camp Z' com segueix:

- Declarem el camp Z' amb una dimensió de $2n + 1$ elements.
- Definim les equacions per a q'_i primer ja que es necessiten per a poder definir, posteriorment, les expressions de C'_i . D'aquesta manera, sabent que $Z_{2j} = q_i$, $Z_{2j+1} = C_i$ i la definició del vector Z (5.53), definim n posicions parells del camp Z' , amb el bucle següent:

Per j d'1 a n

Si $Z_{2j+1} = C_i > 0$ llavors

$$Z'_{2j} = 1 - Z_{2j}$$

Alternativament

$$Z'_{2j} = 0$$

Fi

Fi.

- Definim, de la mateixa manera que amb el model de Langmuir complet, les equacions de l'evolució de la concentració de contaminant (excepte C_1 i C_n) amb el bucle que utilitza les equacions definides amb l'anterior iteració. Així, definim un total d' $n - 2$ de la mateixa manera que pel model de Langmuir complet (5.55).
- Definim explícitament l'equació per a la quantitat adsorbida a la secció inicial q'_0 :

$$Z'_1 = 1 - Z_1. \quad (5.61)$$

- Definim explícitament l'equació per la concentració de contaminant per a la primera secció de la columna d'adsorció, C'_1 , que també depèn de la concentració inicial C_0 , per la condició de contorn de Dankwert (5.52). A més, aquesta equació també depèn de l'equació que abans hem definit per a la quantitat adsorbida d'aquesta primera secció del filtre q'_1 , a través del bucle que defineix q_i (5.60). D'aquesta manera, l'expressió per definir-la és la mateixa que pel cas de Langmuir complet (5.57).
- Definim explícitament la concentració final de contaminant C_n tenint en compte la condició de contorn al final de la columna (5.39) i la quantitat adsorbida de contaminant en aquesta última secció del filtre q'_n , de manera que l'expressió que ens queda és la mateixa que pel model de Langmuir complet (5.58).

Així, per a la resolució del sistema d'equacions diferencials també cal utilitzar les condicions inicials (la concentració inicial i la quantitat de contaminant adsorbida són zero abans que hi entri el gas contaminat).

5.2.7 Cas del model de Bohart-Adams discretitzat per a qualsevol n

Partint del mateix vector Z (5.53) amb un total de $2n + 1$ variables que equivalen a funcions que depenen del temps, on n és el nombre de discretitzacions en l'espai, podem veure com la definició de les equacions de l'evolució de la concentració no canvia, mentre que la de les equacions de l'evolució de la quantitat de contaminant adsorbida sí que és diferent, ja que és necessari utilitzar l'expressió del model de Bohart-Adams (4.120).

Així, la manera que proposem per definir el camp Z' com:

- Definim el camp Z' amb una dimensió de $2n + 1$ elements.
- Definim les equacions per a q'_i primer ja que es necessiten per a poder definir, posteriorment, les expressions de C'_i . D'aquesta manera, amb el bucle següent, definim n posicions parells del camp Z' :

Per j d'1 a n

$$Z'_{2j} = Z_{2j+1} - Z_{2j+1}Z_{2j} \quad (5.62)$$

Fi.

- Definim les equacions de l'evolució de la concentració de contaminant (excepte C_1 i C_n) amb el bucle que utilitza les equacions definides amb l'anterior iteració. Així, definim un total d' $n - 2$ de la mateixa manera que pel model de Langmuir complet i que pel de Langmuir simplificat (5.55)

- Definim explícitament l'equació per a la quantitat adsorbida a la secció inicial q'_0 . Tal i com passava amb el model de Langmuir complet, en aquest cas q'_0 depèn de la concentració inicial C_0 , que substituïm per la condició de Dankwert (5.52):

$$Z'_1 = q'_0 = \frac{1 + \eta Z_3}{1 + \eta} - \frac{1 + \eta Z_3}{1 + \eta} Z_1. \quad (5.63)$$

- Definim explícitament l'equació per la concentració de contaminant per a la primera secció de la columna d'adsorció, C'_1 , que també depèn de la concentració inicial C_0 , per la condició de contorn de Dankwert (5.52). A més, aquesta equació també depèn de l'equació que abans hem definit per a la quantitat adsorbida d'aquesta primera secció del filtre q'_1 , a través del bucle que defineix q_i (5.62). D'aquesta manera, l'expressió per definir-la és la mateixa que pel cas de Langmuir complet i simplificat (5.57).
- Definim explícitament la concentració final de contaminant C_n tenint en compte la condició de contorn al final de la columna (5.39) i la quantitat adsorbida de contaminant en aquesta última secció del filtre q'_n , de manera que l'expressió que ens queda és la mateixa que pel model de Langmuir complet i que pel model de Langmuir simplificat (5.58).

Així, per a la resolució del sistema d'equacions diferencials també cal utilitzar les condicions inicials (la concentració inicial i la quantitat de contaminant adsorbida són zero abans que hi entri el gas contaminat).

Capítol 6

Resultats

En aquest capítol, primerament exposarem els resultats obtinguts de les simulacions numèriques fetes seguint la metodologia explicada en el Capítol anterior. Els codis elaborats es poden consultar en l'Annex d'aquesta memòria. A més, compararem els resultats numèrics obtinguts dels tres models teòrics, Langmuir complet, Langmuir simplificat i Bohart-Adams, amb les dades experimentals obtingudes del comportament real d'un sistema d'adsorció de contaminant. Aquestes dades experimentals s'han pres de l'article [8] i han estat obtingudes i cedides pel Laboratori d'Enginyeria Química i Ambiental (LEQUIA), que és un grup de recerca de la Universitat de Girona dedicat al desenvolupament de solucions mediambientals que siguin ecoinnovadores.

6.1 Valors de les variables

Per tal de poder comparar el comportament de cada un dels models sota dues situacions diferents on el valor de la concentració del contaminant a l'entrada C_{in} canvia, ens basem en els paràmetres que utilitza el LEQUIA pels seus assaigs. Així, el contaminant que es vol adsorbir és el toluè, un compost orgànic també anomenat metilbenzè, que s'utilitza com a dissolvent en la indústria de les pintures, les tintes i les coles. Es tracta d'un compost altament tòxic que afecta al sistema nerviós central i una exposició perllongada en el temps pot afectar a d'altres òrgans vitals. Per aquest motiu, és convenient l'ús d'una columna d'adsorció per evitar-ne la seva emissió a l'ambient.

D'aquesta manera, per tal de poder fer simulacions numèriques de l'adsorció d'aquest contaminant i poder-ho comparar amb l'evolució que segueix el procés real feta pel grup LEQUIA, utilitzem les dades de la columna real que utilitzen al laboratori, així com la resta de paràmetres relacionats:

- $\epsilon = 0.3357$ adimensional, que és la fracció de buit.
- $u = 0.13$ m/s, que és la velocitat del gas.
- $k_{ad} = 1.13$ s⁻¹, que és la constant d'adsorció.
- $k_{de} = 2.173 \cdot 10^{-4}$ s⁻¹, que és la constant de desorció.
- $q_m(1 - \epsilon) = 0.358$ adimensional, que és el producte de la quantitat màxima que es pot adsorbir per la fracció de la secció ocupada per la matriu sòlida.
- $M_b = 377.25$ kg/m³, que és la densitat inicial pròpia de la matriu sòlida.
- $Pe^{-1} = 0.1$, que és el nombre adimensional de Péclet.

Pel que fa a les concentracions d'entrada C_{in} , prenem els dos valors amb els quals estan fets els experiments reals que són:

- Concentració baixa: $C_{in} = 1.316 \cdot 10^{-3}$ kg/m³.
- Concentració alta: $C_{in} = 2.835 \cdot 10^{-3}$ kg/m³.

A més, coneixem que la columna d'adsorció mesura $L = 5.4 \cdot 10^{-3}$ m i que l'experiment pel cas de la concentració alta dura 140 minuts, mentre que per la concentració baixa dura 240 minuts.

També cal tenir en compte que el valor de la massa molar del contaminant del toluè \mathcal{M}_c no cal utilitzar-ho perquè el valor de la densitat de la matriu sòlida ja està en kg/m³. La resta de paràmetres, que són τ (4.75), (4.94) i (4.110), \mathcal{L} (4.80), (4.97) i (4.113), α (4.73), β (5.33), γ (5.34), δ (4.83), η (5.37), q_e (4.49), k (4.47) i k_L (4.48) es calculen utilitzant les equacions descrites en aquest projecte, en alguns casos, específiques per a cada un dels models.

Finalment, per a l'obtenció de les solucions numèriques aproximades de cada model cal decidir el valor de dos paràmetres més: d'una banda hem de fixar quin és el nombre de discretitzacions n de la dimensió espacial, a través del qual es calcula quin és el pas h , i d'altra banda cal fixar la precisió del mètode d'integració numèrica del sistema d'equacions diferencials ordinàries resultant de la discretització. Com s'ha explicat, es resoldran $2n + 1$ equacions diferencials ordinàries simultàniament, i es farà usant un mètode de Runge-Kutta, en concret el que implementa la funció `ode45` del MATLAB. En general hem triat $n = 20$ i una precisió entre 10^{-6} i 10^{-8} , excepte en el cas de Langmuir simplificat. En aquest cas hem trobat complicacions que explicarem més endavant i hem decidit optar per tenir una precisió menor que en els altres casos.

6.2 Resultats per a concentracions baixes

En aquesta secció presentem un recull de les solucions aproximades obtingudes que descriuen el comportament de cada un dels 3 models (Langmuir complet, Langmuir simplificat i Bohart-Adams) i ho compararem amb el comportament del sistema real quan el flux d'entrada té una concentració C_{in} de toluè de $1.316 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$. Per a dur a terme aquesta comparativa mostrarem les gràfiques de l'evolució al llarg del temps de la concentració de toluè a la sortida de la columna d'adsorció i les gràfiques de la quantitat adsorbida de contaminant a l'interior de la columna per a diferents instants de temps (a un 25% de la simulació, a un 50%, a un 75% i a l'últim instant de la simulació matemàtica, és a dir, al 100% del temps simulat).

6.2.1 Model de Langmuir complet per a concentracions baixes

Usem les equacions adimensionalitzades (4.86) i (4.87) del model de Langmuir complet i la discretització del camp a integrar de la secció 5.2.5. A la figura 6.1 es mostra la concentració de toluè a la sortida de la columna (corba en blau) i les dades experimentals (punts en vermell). A la figura 6.2 es mostra la quantitat adsorbida de contaminant a l'interior de la columna en 4 instants de temps diferents.

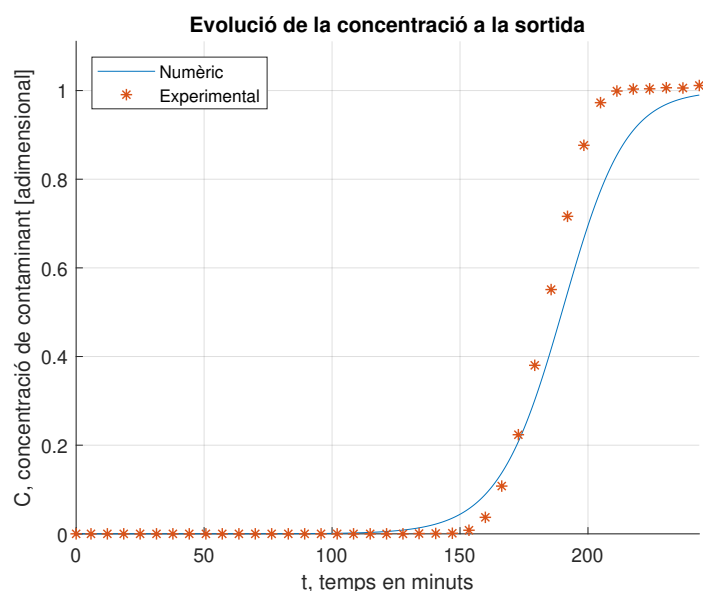


Figura 6.1: Concentració a la sortida segons el model de Langmuir complet, respecte les dades experimentals, pel cas d'una concentració baixa.

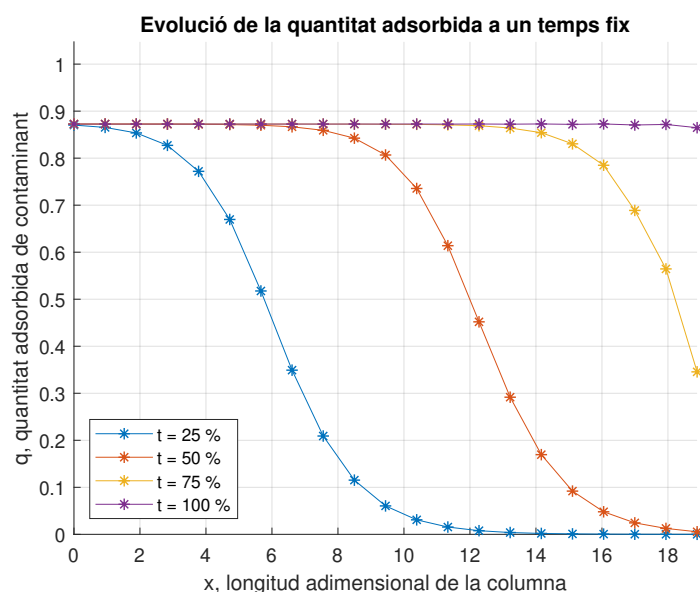


Figura 6.2: Quantitat adsorbida de contaminant al llarg de la columna d'adsorció a un 25%, 50%, 75% i al 100% del temps de la simulació, segons el model de Langmuir complet, pel cas d'una concentració baixa.

El model de Langmuir complet és el model que inclou més fenòmens i es basa en un nombre menor d'hipòtesis que no pas els altres dos models inclosos en aquest projecte, per tant, seria de preveure que aquest fos el model que millor s'ajustés a la realitat. En aquest cas, podem comprovar com la corba teòrica de la concentració a la sortida del model de Langmuir complet (6.1) comença a pujar abans que ho facin els punts de les dades experimentals. Tot i això, la corba teòrica té un augment de la concentració a la sortida més lent i, per tant, la corba real s'acaba saturant abans que la predicció teòrica del model.

Malgrat aquest fet, el model de Langmuir complet esdevé una bona eina ja que no ens interessa saber quan el filtre queda totalment saturat, sinó que ens interessa predir l'instant de temps en què la concentració de la sortida comença a augmentar i, per tant, ja no estem evitant l'emissió del gas contaminant a l'ambient. D'aquesta manera, aquest model és una bona eina ja que, es pot entendre, que s'avança a la realitat com si hi apliquéssim un factor de seguretat al període de vida de la columna d'adsorció.

Quant a les corbes de la quantitat adsorbida de contaminant per la matriu sòlida (6.2), podem observar com totes les corbes tenen la mateixa forma arrodonida. També podem observar com, en un instant de temps, existeixen 3 zones a l'interior de la columna, en funció de la posició del front de contaminant: la zona de l'entrada on hi ha contaminant i la matriu queda saturada al principi de la simulació, una zona de transició que és la que està adsorbint contaminant en aquell instant i una

zona, propera a la sortida a la que encara no li ha arribat contaminant i, per tant, la seva quantitat adsorbida és nul·la. Podem veure com al final de la simulació (amb un temps del 100%), totes les seccions arriben a la saturació.

6.2.2 Model de Langmuir simplificat per a concentracions baixes

Usem les equacions adimensionalitzades (4.102) i (4.103) del model de Langmuir simplificat i la discretització del camp a integrar de la secció 5.2.6. A la figura 6.3 es mostra la concentració de toluè a la sortida de la columna (corba en blau) i les dades experimentals (punts en vermell). A la figura 6.4 es mostra la quantitat adsorbida de contaminant a l'interior de la columna en 4 instants de temps diferents.

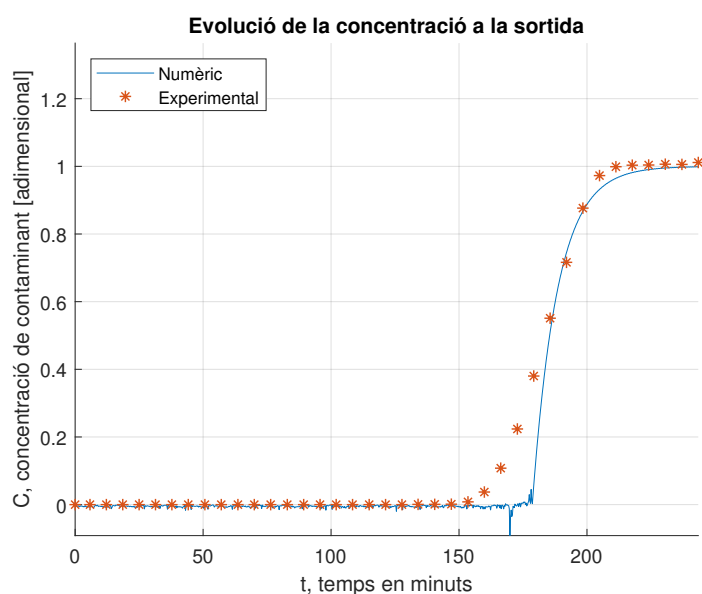


Figura 6.3: Concentració a la sortida segons el model de Langmuir simplificat, respecte les dades experimentals, pel cas d'una concentració baixa.

D'una banda, observem com aquest model 6.3 presenta oscil·lacions que donen lloc a valors negatius per a la concentració de contaminant a la sortida de la columna d'adsorció. Aquest fet no té lloc a la realitat, de manera que fa que aquest model resolt numèricament com ho hem fet no modelitzi correctament el sistema físic real. En particular, cal esmentar que aquest model inclou la funció de Heaviside i això fa que sigui un procés lent de resolució numèrica a través del MATLAB. Analtzarem aquests fets en més detall més endavant.

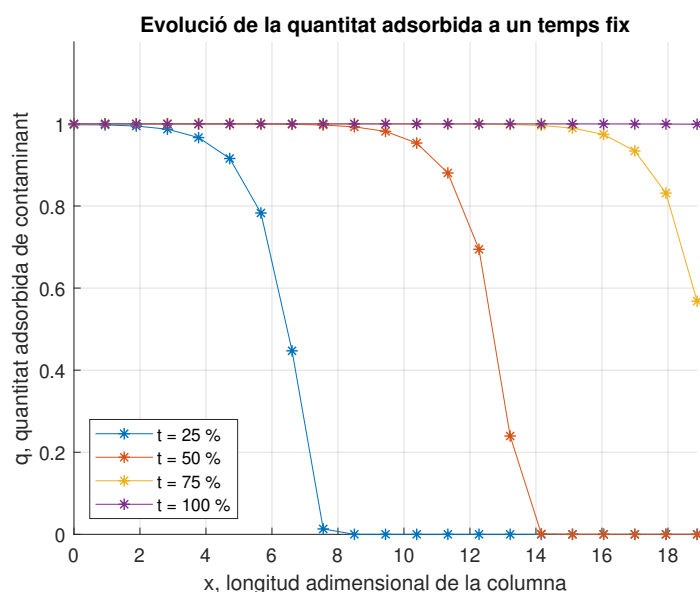


Figura 6.4: Quantitat adsorbida de contaminant al llarg de la columna d'adsorció a un 25%, 50%, 75% i al 100% del temps de la simulació, segons el model de Langmuir simplificat, pel cas d'una concentració baixa.

D'altra banda, obviat la primera part de la simulació, la corba de la concentració puja a un instant de temps poc després que ho facin les dades experimentals i, per tant, si no es té en compte les oscil·lacions negatives, pot arribar a preveure el comportament real del sistema.

Finalment, quant a la figura 6.4, podem veure com totes les corbes tenen la mateixa forma però, a diferència del model de Langmuir simplificat, estan arrodonides a la part propera a $q = 1$ i, com que hi utilitzem la funció de Heaviside, hi apareix un punt singular no derivable al principi de l'augment de la quantitat adsorbida q .

6.2.3 Model de Bohart-Adams per a concentracions baixes

Usem les equacions adimensionalitzades (4.119) i (4.120) del model de Bohart-Adams i la discretització del camp a integrar de la secció 5.2.7. A la figura 6.5 es mostra la concentració a la sortida de toluè a la sortida de la columna (corba en blau) i les dades experimentals (punts en vermell). A la figura 6.6 es mostra la quantitat adsorbida de contaminant a l'interior de la columna en 4 instants de temps diferents.

En aquest cas, a la figura 6.5, podem observar com el comportament que preveu el model de Bohart-Adams quan la concentració és baixa no s'ajusta a les dades reals experimentals, sinó que

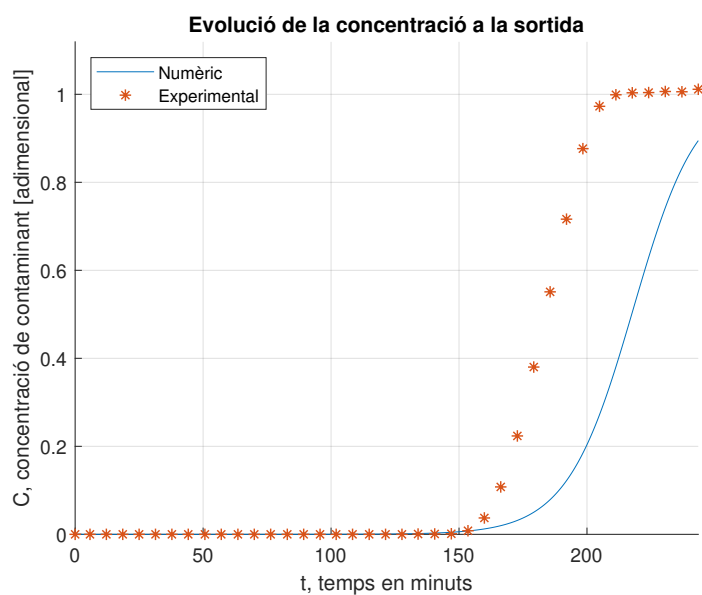


Figura 6.5: Concentració a la sortida segons el model de Bohart-Adams, respecte les dades experimentals, pel cas d'una concentració baixa.

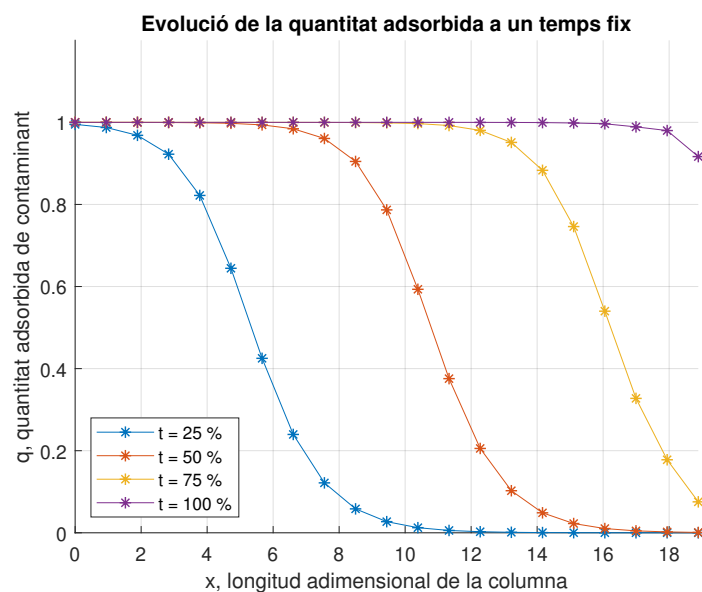


Figura 6.6: Quantitat adsorbida de contaminant al llarg de la columna d'adsorció a un 25%, 50%, 75% i al 100% del temps de la simulació, segons el model de Bohart-Adams, pel cas d'una concentració baixa.

preveu que la concentració a la sortida augmenti uns 30 minuts més tard del que realment passa. Això es deu al fet que aquest model es basa en la hipòtesi que la desorció té lloc a un ritme tan lent que aquest fenomen es pot obviar.

És a dir, quan és té en compte la desorció, per exemple prenent l'equació (4.46) del model de Langmuir complet, realment la concentració de contaminant augmenta abans perquè, per una banda, tenim el fet que s'està esgotant el material adsorbent (q és proper a q_m) i, per tant, el terme $k_{ad}C(q_m - q)$ és petit (o sigui, hi haurà poca tendència a l'adsorció) i, per altra banda, el terme $k_{de}q$ no és petit (és a dir, hi haurà bastant tendència a la desorció) i fa que $\partial q/\partial t$ esdevingui negatiu. Això implica que, a sobre de no adsorbir contaminant, la matriu comença a deixar anar el que ja havia estat adsorbit i, per tant, la concentració de contaminant C al gas augmenta abans. Aquest fenomen no es veu reflectit en el model de Bohart-Adams on s'ignora completament la desorció i, és per aquest motiu, que la concentració puja més lentament que en els altres dos models i que en les dades experimentals. A més, quan observem l'equació (4.46) veiem que quan les concentracions són més altes, el primer terme de $k_{ad}C(q_m - q)$ no és tan petit perquè té la concentració multiplicant i, per tant, el model s'hauria d'ajustar més bé a la realitat.

Pel que fa a la quantitat de contaminant adsorbida, que es pot veure a la figura 6.6, també hi trobem una diferència important amb els altres dos models, que és que a un 75% del temps l'última secció encara té una q propera a zero. Per tant, no només és la concentració de contaminant que queda endarrerida sinó també la quantitat adsorbida.

6.3 Resultats per a concentracions altes

En aquesta secció presentem un recull de les solucions aproximades obtingudes que descriuen el comportament de cada un dels 3 models (Langmuir complet, Langmuir simplificat i Bohart-Adams) i ho compararem amb el comportament del sistema real quan el flux d'entrada té una concentració C_{in} de toluè de $2.835 \cdot 10^{-3}$ kg/m³. Per a dur a terme aquesta comparativa, com en la secció anterior, mostrarem les gràfiques de l'evolució al llarg del temps de la concentració de toluè a la sortida de la columna d'adsorció i les gràfiques de la quantitat adsorbida de contaminant a l'interior de la columna per a diferents instants de temps (a un 25% de la simulació, a un 50%, a un 75% i a l'últim instant de la simulació matemàtica, és a dir, al 100% del temps simulat).

6.3.1 Model de Langmuir complet per a concentracions altes

Usem les equacions adimensionalitzades (4.86) i (4.87) del model de Langmuir complet i la discretització del camp a integrar de la secció 5.2.5. A la figura 6.7 es mostra la concentració de toluè a la sortida de la columna (corba en blau) i les dades experimentals (punts en vermell). A la figura 6.8 es mostra la quantitat adsorbida de contaminant a l'interior de la columna en 4 instants de temps

diferents.

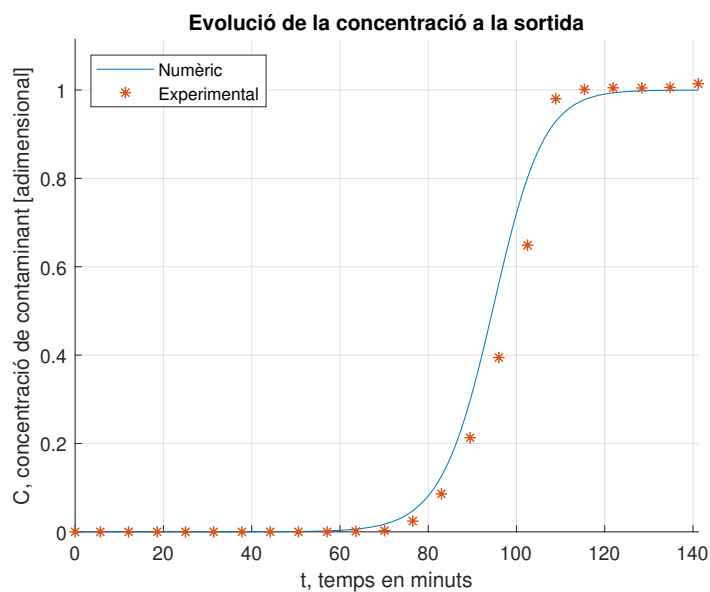


Figura 6.7: Concentració a la sortida segons el model de Langmuir complet, respecte les dades experimentals, pel cas d'una concentració alta.

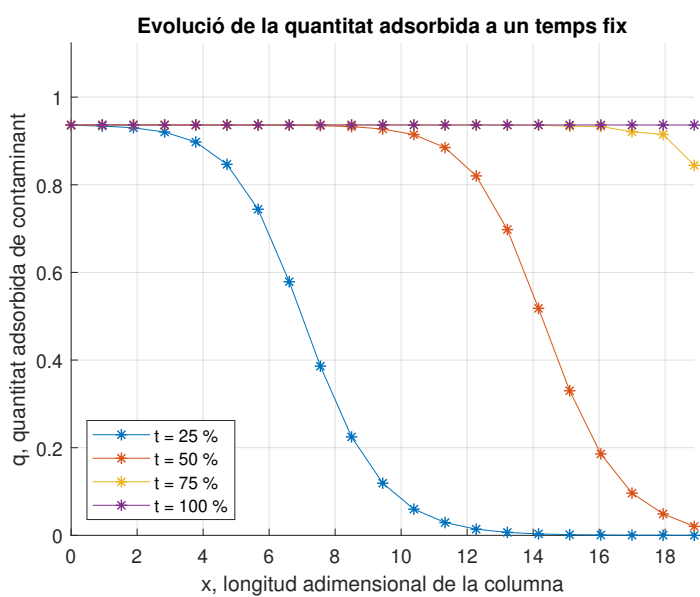


Figura 6.8: Quantitat adsorbida de contaminant al llarg de la columna d'adsorció a un 25%, 50%, 75% i al 100% del temps de la simulació, segons el model de Langmuir complet, pel cas d'una concentració alta.

Aquest model és el que inclou més paràmetres i fenòmens dels 3 models analitzats i, com era d'esperar, és el que s'ajusta més correctament a les dades experimentals 6.7. Amb els resultats obtinguts, el model de Langmuir complet preveu que la concentració de contaminant a la sortida comenci a pujar uns instants abans que ho faci en realitat, tal i com també passava amb el cas de la concentració baixa. Per altra banda, la corba teòrica del model segueix bastant en paral·lel els punts experimentals, excepte al final, que puja una mica més lent que el sistema real. També observem que l'ajust és millor que en el cas del mateix model per a concentracions baixes.

Tal i com passava amb concentracions baixes, les corbes de la quantitat adsorbida 6.8 són arrodonides en tots dos extrems i, en aquest cas, a un 75% del temps ja està gairebé saturada l'última secció del filtre.

6.3.2 Model de Langmuir simplificat per a concentracions altes

Usem les equacions adimensionalitzades (4.102) i (4.103) del model de Langmuir simplificat i la discretització del camp a integrar de la secció 5.2.6. A la figura 6.9 es mostra la concentració de toluè a la sortida de la columna (corba en blau) i les dades experimentals (punts en vermell). A la figura 6.10 es mostra la quantitat adsorbida de contaminant a l'interior de la columna en 4 instants de temps diferents.

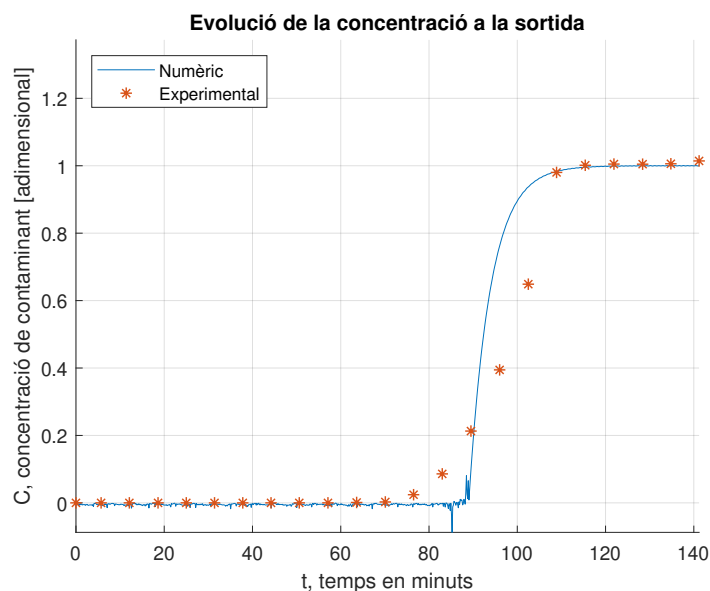


Figura 6.9: Concentració a la sortida segons el model de Langmuir simplificat, respecte les dades experimentals, pel cas d'una concentració alta.

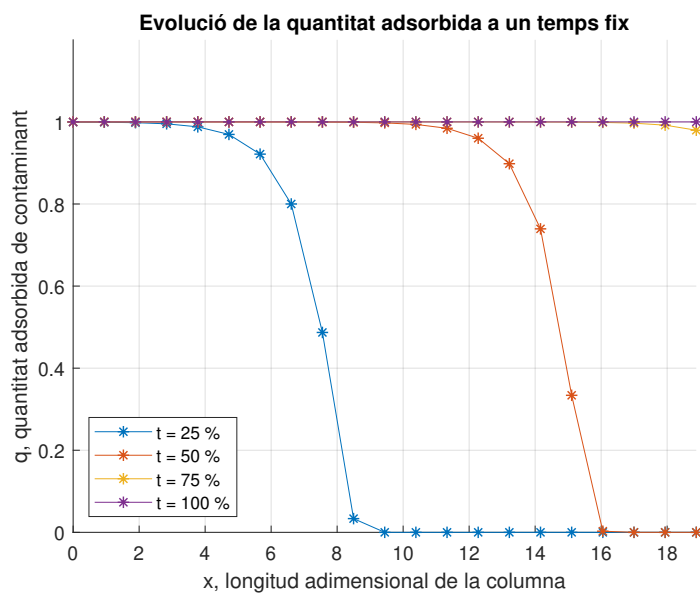


Figura 6.10: Quantitat adsorbida de contaminant al llarg de la columna d'adsorció a un 25%, 50%, 75% i al 100% del temps de la simulació, segons el model de Langmuir simplificat, pel cas d'una concentració alta.

Anàlogament als resultats del model de Langmuir simplificat per concentracions baixes, si la C és alta també apareixen oscil·lacions al voltant del valor zero de la funció concentració a la sortida 6.9, cosa que és impossible físicament.

Malgrat aquest problema, que analitzarem amb més detall a continuació, el model de Langmuir simplificat acaba preveient l'augment de la concentració a la sortida a un instant de temps molt proper al que ho fa en realitat. Tot i això, la principal diferència és que la corba puja molt més ràpidament que les dades experimentals i això es deu al fet que aquest model considera la concentració d'equilibri en totes les seccions (quan realment, al principi de que a una secció hi arribi contaminant sempre hi haurà una C petita).

També en aquest cas, com el model inclou la funció de Heaviside, el mètode de resolució numèrica usat és molt lent i poc acurat.

Quant a l'evolució de la quantitat adsorbida de contaminant 6.10, com passava en el cas de les concentracions baixes, la corba està arrodonida per la part alta però, per la banda de q propera a zero, puja de cop a causa de la funció de Heaviside.

6.3.3 Model de Bohart-Adams per a concentracions altes

Usem les equacions adimensionalitzades (4.119) i (4.120) del model de Bohart-Adams i la discretització del camp a integrar de la secció 5.2.7. A la figura 6.11 es mostra la concentració a la sortida de toluè a la sortida de la columna (corba en blau) i les dades experimentals (punts en vermell). A la figura 6.12 es mostra la quantitat adsorbida de contaminant a l'interior de la columna en 4 instants de temps diferents.

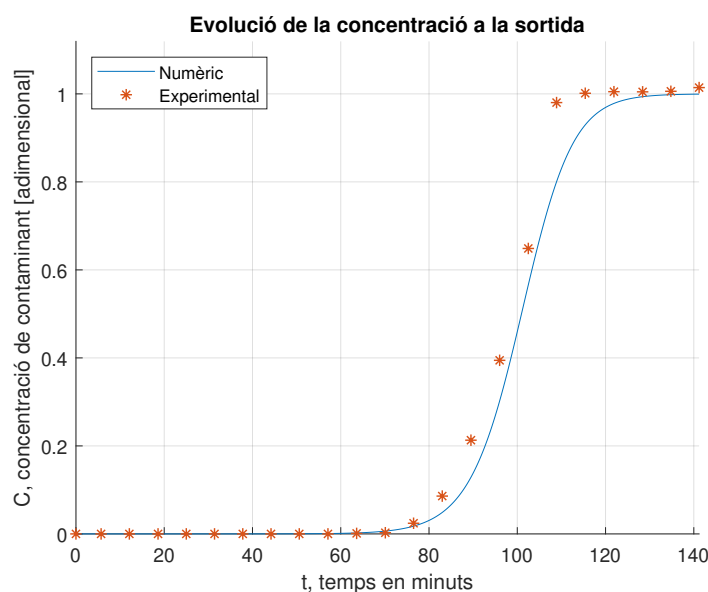


Figura 6.11: Concentració a la sortida segons el model de Bohart-Adams, respecte les dades experimentals, pel cas d'una concentració alta.

En aquest cas, la corba teòrica del model de Bohart-Adams per a la concentració de toluè a la sortida de la columna 6.11 segueix bastant la tendència de les dades experimentals amb l'excepció que sempre reacciona una estona més tard. Però, a diferència del cas de concentracions baixes, en aquest cas l'ajust és millor. Així, semblaria que Bohart-Adams és només un model útil quan les concentracions de contaminant són elevades. Això es deu al fet que, com hem dit anteriorment, el model de Bohart-Adams sí que incorpora el terme $k_{ad}C(q_m - q)$, de l'equació (4.61), i serà més gran a concentracions de contaminant C superiors. D'aquesta manera, l'error de menysprear la desorció és menor.

Quant a les corbes de la quantitat adsorbida de contaminant 6.12, en aquest cas també es pot veure com el model de Bohart-Adams té un retard en comparació amb els altres dos models, ja que l'última secció està més lluny del punt de la saturació que pel Langmuir complet i pel Langmuir simplificat.

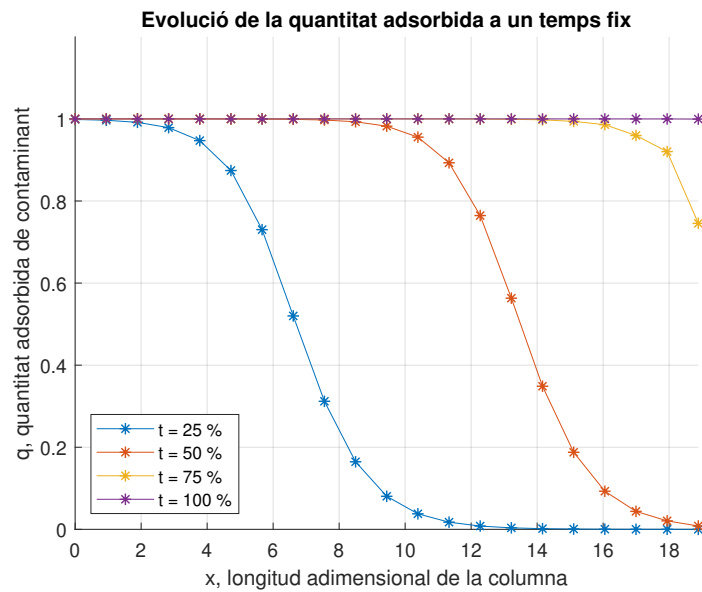


Figura 6.12: Quantitat adsorbida de contaminant al llarg de la columna d'adsorció a un 25%, 50%, 75% i al 100% del temps de la simulació, segons el model de Bohart-Adams, pel cas d'una concentració alta.

6.4 Anàlisi del model de Langmuir simplificat

Quan observem els resultats obtinguts amb les simulacions del model de Langmuir simplificat salta a la vista que existeixen unes oscil·lacions que prenen valors de concentració de contaminant C negatives. Físicament, és impossible que la concentració sigui negativa. D'aquesta manera, la qüestió que ens plantegem és per què apareixen aquestes oscil·lacions presentant, a més, concentracions negatives.

Per tal de realitzar una anàlisi més detallada d'aquest model presentarem el cas d'una discretització concreta, per exemple $n = 3$, de manera que el vector Z del camp serà:

$$Z = [q_0, q_1, C_1, q_2, C_2, q_3, C_3] = [Z_1, \dots, Z_7],$$

on trobem que hi ha d'haver 4 equacions per la quantitat de contaminant adsorbida $q_i(t)$ i 3 equacions per la concentració de contaminant $C_i(t)$.

Així, tenint en compte que, per definir $Z' = f(Z)$, és necessari l'ús de la funció de Heaviside (5.59) per mantenir nul·la la quantitat de contaminant abans que, en una secció determinada, no hi arribi contaminant, i utilitzant el procés de la subsecció 5.2.6, tenim que les equacions del camp del model

són:

$$\begin{aligned}
 q'_0 &= 1 - q_0, \\
 q'_1 &= (1 - q_1) H(C_1), \\
 C'_1 &= (\beta - \gamma)C_2 - 2\beta C_1 + (\beta + \gamma)\frac{1+\eta}{1+\eta}C_1 - \frac{1}{\delta}q'_1, \\
 q'_2 &= (1 - q_2) H(C_2), \\
 C'_2 &= (\beta - \gamma)C_3 - 2\beta C_2 + (\beta + \gamma)C_1 - \frac{1}{\delta}q'_2, \\
 q'_3 &= (1 - q_3) H(C_3), \\
 C'_3 &= (-\beta - \gamma)C_3 + (\beta + \gamma)C_2 - \frac{1}{\delta}q'_3,
 \end{aligned} \tag{6.1}$$

on la funció de Heaviside $H(C_i)$ es defineix com:

$$H(C_i) = \begin{cases} 1, & \text{si } C_i > 0, \\ 0, & \text{alternativament.} \end{cases}$$

Les condicions inicials a l'instant de temps $t = 0$ són:

$$q_i(0) = 0, \quad i = 0, 1, 2, 3 \quad \text{i} \quad C_i(0) = 0, \quad i = 1, 2, 3. \tag{6.2}$$

Per tant, substituint aquests valors a les primeres derivades de les equacions de la quantitat adsorbida i de la concentració de contaminant, tenim:

$$q'_0(0) = 1, \quad q'_1(0) = 0, \quad q'_2(0) = 0, \quad q'_3(0) = 0. \tag{6.3}$$

$$C'_1(0) = \frac{\beta + \gamma}{1 + \eta} > 0, \quad C'_2(0) = 0, \quad C'_3(0) = 0. \tag{6.4}$$

Observem que, de les equacions de les primeres derivades (6.1), podem trobar les segones derivades per a les concentracions a cada secció, $C_i(t)$, derivant-les per obtenir:

$$\begin{aligned}
 C''_1 &= (\beta + \gamma)C'_2 - 2\beta C'_1 + \frac{\beta + \gamma}{1 + \eta}\eta C'_1 - \frac{1}{\delta}q''_1, \\
 C''_2 &= (\beta + \gamma)C'_3 - 2\beta C'_2 + (\beta + \gamma)C'_1 - \frac{1}{\delta}q''_2, \\
 C''_3 &= (-\beta - \gamma)C'_3 + (\beta + \gamma)C'_2 - \frac{1}{\delta}q''_3,
 \end{aligned} \tag{6.5}$$

i, anàlogament, tenim les derivades segones per a les quantitats $q_i(t)$:

$$q''_i = -q'_i H(C_i), \quad i = 0, \dots, 3. \tag{6.6}$$

Usant les expressions anteriors (6.5) i (6.6) obtenim els valors inicials:

$$\begin{aligned}
 C''_1(0) &= -2\beta\frac{\beta + \gamma}{1 + \eta} + \eta\left(\frac{\beta + \gamma}{1 + \eta}\right)^2 = \frac{\beta + \gamma}{1 + \eta}\left(\eta\frac{\beta + \gamma}{1 + \eta} - 2\beta\right), \\
 C''_2(0) &= \frac{(\beta + \gamma)^2}{1 + \eta} > 0, \\
 C''_3(0) &= -\frac{1}{\delta}q''_3(0) = 0.
 \end{aligned} \tag{6.7}$$

Com que veiem que la segona derivada de C_3 també surt nul·la, analitzem la seva tercera derivada:

$$C_3''' = (-\beta - \gamma)C_3'' + (\beta + \gamma)C_2'' - \frac{1}{\delta}q_3''' \quad (6.8)$$

que, a l'instant inicial de temps $t = 0$, pren el valor de:

$$C_3'''(0) = \frac{(\beta + \gamma)^3}{1 + \eta} > 0. \quad (6.9)$$

D'aquesta manera, podem obtenir els primers termes dels desenvolupaments en sèrie de Taylor de les funcions, que ens donen una aproximació de les funcions de les concentracions $C_i(t)$ a l'instant de temps $t = 0$:

$$C_1(t) = \frac{\beta + \gamma}{1 + \eta} t + \frac{\beta + \gamma}{1 + \eta} \left(\eta \frac{\beta + \gamma}{1 + \eta} - 2\beta \right) t^2 + \mathcal{O}(t^3), \quad (6.10)$$

$$C_2(t) = \frac{(\beta + \gamma)^2}{2(1 + \eta)} t^2 + \mathcal{O}(t^3), \quad (6.11)$$

$$C_3(t) = \frac{(\beta + \gamma)^3}{6(1 + \eta)} t^3 + \mathcal{O}(t^4), \quad (6.12)$$

on $\mathcal{O}(t^m)$ vol dir que els termes restants són d'ordre t^m .

A partir d'aquesta anàlisi podem veure com $C_2(t)$ i $C_3(t)$ tindran una tendència inicial a augmentar, amb un error d'ordre t^3 i t^4 , respectivament. Però el que sobta més és que, pel cas de $C_1(t)$ té la primera derivada positiva, mentre que la segona, quan el terme de 2β és més gran que el de $\eta(\beta + \gamma)/(1 + \eta)$, ens trobem amb una paràbola branques avall de manera que, passat un temps t , $C_1(t)$ passarà a prendre valors negatius, que és el que s'observa a les gràfiques resultants del model de Langmuir simplificat. Clarament, aquest no és el comportament que esperem del model del sistema real.

D'aquesta manera, com que aquest fet no ens ocorre amb els altres models, podem concloure que que el problema del model de Langmuir simplificat rau en l'ús de la funció de Heaviside que ens introdueix una discontinuïtat ja que $q_i'(t)$ és una funció definida a trossos.

A més, també cal observar que estem usant un mètode d'integració numèric (Runge-Kutta) que funciona molt bé quan el camp és continu i diferenciable, que no és el cas del model de Langmuir simplificat, ja que hi hem introduït una funció de Heaviside a les equacions de la quantitat adsorbida de contaminant. Així, aquest sistema s'hauria de resoldre amb un altre mètode més adequat, que s'adapti millor a camps amb discontinuïtats, que el que fem servir nosaltres, la qual cosa està fora de l'abast d'aquest treball.

6.5 Temps de càlcul

Per tal de dur a terme les simulacions numèriques d'aquests 3 models hem utilitzat un ordinador de sobretaula del departament d'Informàtica, Matemàtica Aplicada i Estadística, que té les característiques de la taula 6.1.

Característica	Ordinador
Tipus	De sobretaula
Processador	Intel(R) Xeon(R) CPU
Freqüència del processador	2.4 GHz
Número de processadors	2
Memòria instal·lada de RAM	12 GB
Tipus de sistema	Sistema operatiu de 64 bits
Versió del sistema operatiu	Windows 10 Enterprise

Taula 6.1: Característiques de l'ordinador utilitzat.

Tal i com apareix a la taula 6.1, l'ordinador utilitzat disposa de 2 processadors, per la qual cosa ens permet continuar treballant amb altres tasques mentre que s'està executant el codi de MATLAB.

Una qüestió important quan es realitzen simulacions numèriques és controlar la precisió amb la que s'obtenen i el temps d'execució que requereix l'obtenció dels resultats. Hem usat $n = 20$ seccions de la columna, però per obtenir millors resultats seria desitjable augmentar aquest nombre. Aquesta és una millora de futur, i per això és convenient tenir una idea del temps d'execució. Per fer una comparativa, hem inclòs a les opcions de la funció `ode45` de MATLAB una precisió de 10^{-6} i 10^{-8} en els casos dels models de Langmuir complet i Bohart-Adams. Quant al model de Langmuir simplificat, per motius de temps d'execució, hem hagut de baixar la precisió a 10^{-3} . La comparativa es recull a la taula 6.2 i a la taula 6.3.

Observem com els models de Langmuir complet i de Bohart-Adams tenen uns temps d'execucions gairebé constants (d'uns pocs minuts) encara que la precisió final de la resolució del sistema d'equacions diferencials augmenti. En canvi, el model de Langmuir simplificat, tot i que demanem al procés de càlcul una precisió baixa, de només 10^{-3} , el temps d'execució passa a durar diverses hores.

Per construir la taula 6.4 fem la relació dels temps de càlcul respecte el temps experimental en [segons de simulació/segon d'experimentació real] i la relació del temps de càlcul respecte el temps adimensional en [segons de simulació/Unitat adimensional d'experiment]. D'aquesta manera, podem comprovar com el model de Langmuir simplificat, tenint la funció de Heaviside, és el que més estona necessita per tal de poder solucionar el sistema d'equacions diferencials, mentre que els altres dos

Model	Concentració	Precisió	
		10^{-6}	10^{-8}
Langmuir complet	Baixa	1 081 s	1 091 s
	Alta	579 s	582 s
Bohart-Adams	Baixa	899 s	907 s
	Alta	492 s	498 s

Taula 6.2: Temps de càlcul en segons per a cada una de les simulacions executades dels models de Langmuir complet i Bohart-Adams. Quan les concentracions són baixes, l'experiment real dura 14610 segons que equivalen a 21.73 unitats de temps adimensionals. Quan les concentracions són altes, l'experiment real dura 8472 segons que equivalen a 27.14 unitats de temps adimensionals.

Model	Concentració	Precisió de 10^{-6}
Langmuir simplificat	Baixa	71 542 s
	Alta	36 044 s

Taula 6.3: Temps de càlcul en segons per a cada una de les simulacions executades del model de Langmuir simplificat. Quan les concentracions són baixes, l'experiment real dura 14610 segons que equivalen a 24.90 unitats de temps adimensionals. Quan les concentracions són altes, l'experiment real dura 8472 segons que equivalen a 28.98 unitats de temps adimensionals.

Dades de la simulació			Relacions del temps de càlcul respecte	
Model	Concentració	Precisió	Experiment	Temps adimensional
Langmuir complet	Baixa	10^{-6}	0.07398	49.75
	Baixa	10^{-8}	0.07469	50.23
	Alta	10^{-6}	0.06836	21.34
	Alta	10^{-8}	0.06873	21.45
Langmuir simplificat	Baixa	10^{-3}	4.89685	2 873.09
	Alta	10^{-3}	4.25454	1 243.71
Bohart-Adams	Baixa	10^{-6}	0.06156	41.39
	Baixa	10^{-8}	0.06206	41.73
	Alta	10^{-6}	0.05811	18.14
	Alta	10^{-8}	0.05882	18.36

Taula 6.4: Relació del temps de càlcul respecte el temps adimensional del sistema d'equacions i el temps real d'experimentació.

models necessiten un temps de càlcul bastant semblant. Això sí, cal tenir en compte que el model de Bohart-Adams és més ràpid de resoldre, ja que per la mateixa quantitat d'unitats adimensionals del

temps, triga menys estona a donar-nos els resultats de l'execució (necessita només, aproximadament, un 6% del temps d'experimentació al laboratori). Si ho mirem respecte del temps adimensional, el model de Bohart-Adams també és el més ràpid, tot i que l'estona necessària depèn de la concentració de contaminant a l'entrada de la columna d'adsorció. És a dir, si la concentració és menor, el temps de càlcul és superior.

També podem dir que, quan la concentració és baixa, el nombre d'unitats adimensionals és inferior a quan la concentració és alta i, en canvi, quan la concentració és baixa, el programa triga més estona a executar-se. Això implica que a mesura que la concentració del contaminant a l'entrada disminueix, la velocitat amb què un ordinador és capaç de resoldre el sistema d'equacions diferencials també disminueix i el procés de càlcul és més lent.

A més, també podem comprovar com el model de Langmuir simplificat, amb les equacions de la quantitat de contaminant adsorbida q que depenen d'una funció de Heaviside, és el model que requereix més estona i potència de càlcul. Això es deu al fet que estem resolent aquest sistema d'equacions diferencials amb eines per a funcions contínues quan, en aquest cas, existeixen punts singulars no derivables i, per tant, el procés s'alenteix pel gran nombre de càlculs intermedis que s'han d'executar per tenir la precisió desitjada.

Capítol 7

Pressupost

El pressupost desglossat el presentem a la taula següent.

Concepte	Quantitat d'hores [€/h]	Taxa horària	Import [€]
Aprenentatge de l'estat de l'art	35	50	1 750
Desenvolupament dels models	35	70	2 450
Programació dels codis	35	120	4 200
Redacció de documents	35	140	4 900
Amortització d'equips informàtics	0.90	300	270
Amortització de programari	0.70	260	182
TOTAL			13 752 €

Taula 7.1: Pressupost desglossat.

Per tant, el pressupost general d'execució a falta d'IVA és de tretze mil set-cents cinquanta-dos euros.

Capítol 8

Conclusions

En aquest capítol exposarem les conclusions obtingudes en l'anàlisi comparatiu dels tres models proposats. Cal remarcar que la principal funció de la modelització d'aquests filtres d'adsorció de contaminants gasosos és la de predir en quin instant de temps començarà a sortir contaminant per l'extrem de la columna d'adsorció i, juntament amb les normatives i la legislació sobre el límit màxim de concentració per a cada un dels contaminants que es vulguin captar, poder determinar el període de vida útil d'un filtre sense haver de realitzar experiments al laboratori, sinó a través de simulacions informàtiques. A més, a través dels models també es pot conèixer quan de temps es necessita per arribar a la situació que la columna d'adsorció quedi totalment saturada de manera que el filtre ja no treballa i, per tant, la concentració a la sortida és la mateixa que la de l'entrada.

Així, una vegada es disposa de la verificació de la bondat d'un model, que en el nostre cas el que s'ajusta millor a les dades experimentals és el de Langmuir complet, es pot completar la recerca incloent, per a un conjunt de condicions de treball, la vida que tindria una columna d'adsorció. Malgrat això, un sistema d'aquest tipus depèn de moltes variables, tal i com hem indicat a la secció 4.2, però tenint definida la tipologia de filtre, a partir de simulacions del model, i per a cada tipus de gas contaminant, es pot, per exemple, construir una taula que indiqués la vida útil d'una columna d'adsorció en funció de la concentració del contaminant a l'entrada i del seu cabal. El model també pot ser d'utilitat a l'hora de desenvolupar nous materials adsorbents, ja que, a través de les simulacions, es pot tenir una idea de si el material que s'estigui investigant pot donar lloc a un bon filtre. En aquest sentit, la utilització de models matemàtics en entorns de desenvolupament experimental pot esdevenir clau a l'hora de reduir costos en hores i recursos d'experimentació.

8.1 Comparativa per a concentracions baixes

Quan la concentració és baixa (per les figures 6.1, 6.3 i 6.5), és a dir, $C_{in} = 1.316 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$, podem comprovar com el model de Langmuir complet és el que més bé s'ajusta a les dades experimentals reals, presentant un augment de la concentració de toluè a la sortida de la columna uns minuts abans del que realment té lloc al filtre que utilitzen al laboratori LEQUIA. Per tant, a partir del moment que el model de Langmuir complet indica que comença a sortir contaminant és el moment de realitzar un canvi de la matriu sòlida adsorbent.

En canvi, els models de Langmuir simplificat (sense tenir en compte les oscil·lacions negatives de la concentració de sortida) i de Bohart-Adams, tenen corbes teòriques que comencen a augmentar després de que la concentració de sortida augmenti en el sistema real. Per tant, aquests dos models no són bons indicadors de quan començarà a sortir toluè a través de la columna ja que, si només disposem d'aquests models, canviarem la matriu sòlida adsorbent minuts després de què s'estigui emetent contaminant a l'ambient.

Altres aspectes que hem de tenir en compte a l'hora de comparar aquests models és que el de Bohart-Adams, per a concentracions baixes, no només comença a predir que la concentració de contaminant a la sortida augmentarà molt de temps després de que ho faci el sistema real, sinó que també és una corba amb un creixement molt més lent que el dels experiments. Així, també val a dir que el model de Langmuir complet també té una corba que augmenta més lentament que la real i, per tant, prediu la saturació completa de la columna molt més tard de que ho faci el filtre real. En canvi, el model de Langmuir simplificat, com que utilitza la concentració d'equilibri per a tot el procés de saturació d'una secció de la matriu, té un augment molt més ràpid i, tot i que la corba comença a pujar després que la concentració de la sortida augmenti, arriba a l'equilibri final abans que el sistema real. No obstant això, és important tenir en compte que el que realment és important a nivell industrial és predir el moment en que s'inicia el desgast de la matriu sòlida, i no pas el moment en que queda completament saturada.

8.2 Comparativa per a concentracions altes

En aquest cas, quan la concentració és alta (per les figures 6.7, 6.9 i 6.11), és a dir, $C_{in} = 2.835 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$, tornem a trobar que el model de Langmuir complet és el que millor s'ajusta a la realitat, preveient l'augment de la concentració de toluè a la sortida molt pocs minuts abans que el canvi es detecti al sistema real. Així, aquest model és el més adient per escollir el moment en què la matriu sòlida adsorbent s'ha de canviar abans no s'estigui emetent gas contaminant a l'ambient. A més, la

corba teòrica d'aquest model té un pendent molt proper a la real, de manera que la corba que prediu el model de Langmuir complet quasi sempre s'avança a l'experimental. L'excepció és només al final de la saturació completa del filtre, que la corba teòrica queda enrederida respecte el comportament de la columna d'adsorció real.

Per altra banda, quan la concentració és alta, el model de Bohart-Adams sí que s'apropa molt més al recull de dades experimentals, essent la corba teòrica gairebé amb un pendent igual al del comportament real del filtre. Tot i això, aquest model sembla va endarrerit respecte el sistema físic amb el qual el grup de recerca LEQUIA experimenta, de manera que, si féssim cas al model de Bohart-Adams per escollir el moment en què s'ha de canviar la matriu sòlida d'un filtre, ja faria uns minuts que estaríem emetent gas contaminat a l'ambient. Aquest model, com el de Langmuir complet, també acaba arribant a la saturació de la columna després que ho faci el filtre experimental.

Quant al model de Langmuir simplificat, el comportament que té és molt semblant al descrit quan la concentració d'entrada és baixa. Així, continua tenint oscil·lacions al principi de la simulació amb concentracions de sortida negatives i un augment molt més ràpid que els altres dos models. D'aquesta manera, seguir aquest model acabaria provocant que canviéssim el filtre després que ja s'emeti toluè a l'ambient i, per altra banda ens indica un temps de saturació de la columna inferior al de la columna d'adsorció real.

8.3 Conclusions generals

A partir dels resultats obtinguts, podem extreure algunes conclusions del comportament de cada un dels models que s'han descrit en aquest projecte:

- Model de Langmuir complet. Té un comportament que s'ajusta bastant fidelment a la sèrie de punts experimentals ja sigui amb concentracions baixes com altes. S'ha de tenir en compte que la corba teòrica indica que la concentració de la sortida comença a augmentar abans que ho faci en el sistema real, de manera que és un bon indicador per saber quan canviar la matriu sòlida adsorbent abans no s'emeti gas contaminant a l'ambient. D'altra banda, però, aquest model té una corba més lenta que la real, és a dir, indica la saturació final del filtre minuts després que tingui lloc al sistema real.
- Model de Langmuir simplificat. Presenta oscil·lacions a la concentració de sortida amb signe negatiu, fet provocat pel sistema de resolució d'aquest model, que inclou una funció de Heaviside. Si obviem aquestes oscil·lacions aleatòries, passat un temps la corba teòrica de la concentració de la sortida augmenta, però ho fa després que es comenci a emetre contaminant al sistema

real. Així doncs, aquest model no esdevé un bon indicador de quin és el temps de vida d'una matriu sòlida adsorbent. A més, aquest model té una corba de la concentració de la sortida que augmenta molt més ràpidament que la real ja que considera, pel càlcul de l'evolució de la quantitat adsorbida en cada secció, que hi ha la concentració d'equilibri. D'aquesta manera, el model de Langmuir simplificat s'avança a la realitat a l'hora de predir quan la columna d'adsorció quedarà completament saturada i la concentració de la sortida sigui equivalent a la de l'entrada.

- Model de Bohar-Adams. Aquest model té un comportament bastant diferent en funció de la concentració d'entrada. Si aquesta pren un valor petit, la corba teòrica de Bohart-Adams queda molta estona endarrerida respecte les dades experimentals i, quan la concentració d'entrada és gran, la corba tendeix a apropar-se a la concentració de sortida real. Per tant, és necessari conèixer com classificar la concentració d'entrada per saber si aquest model donarà lloc a una corba propera o molt allunyada de la realitat. Tot i això, en tots dos casos analitzats, segons el model de Bohart-Adams, la concentració a la sortida comença a augmentar minuts després que ho facin les dades reals, de manera que no és un bon indicador de quan s'ha de canviar la matriu sòlida adsorbent, ja que ho faríem quan ja hem emès contaminant a l'ambient. Aquest model també prediu amb retard la saturació total de la columna d'adsorció.

Cal remarcar que hem fet tot un conjunt d'hipòtesis que representen simplificacions respecte del que realment té lloc a l'interior d'una columna d'adsorció. Així, en aquest projecte, hem pres una model que considera el valor mitjà de les variables i dels paràmetres per a tota una secció del filtre i hem considerat que la matriu sòlida adsorbent està repartida homogèniament i, observant que el model de Langmuir complet dona uns resultats teòrics molt propers als experimentals obtinguts al laboratori, ens fa pensar que aquestes hipòtesis són adequades. A més, aplicant aquestes simplificacions hem obtingut uns models senzills que, si no haguéssim considerat aquestes hipòtesis, s'hauria hagut d'utilitzar altres esquemes numèrics per resoldre-ho que podrien haver sigut més complexos, com és el cas del mètode dels elements finits o la resolució amb la discretització bidimensional. A part de simplificacions referents a com és el filtre i a les seves propietats, també n'hem pres d'hipòtesis que impliquen una estabilitat en l'entorn com són el fet de no considerar variacions de la temperatura i la de prendre la velocitat del gas com a constant. Així, si es volgués aplicar aquest model a altres indústries com l'automobilística, per tal de captar els gasos contaminants del tub d'escapament del motor, s'haurien d'incorporar aquestes variables al model i el sistema d'equacions que en resultaria esdevindria molt més complex.

8.4 Qüestions per a projectes futurs

Com a continuació d'aquest projecte, es podrien explorar les qüestions següents:

- Deduir un model més fidel a la realitat de manera que també contempli les possibles variacions de les propietats en la direcció radial de la columna d'adsorció, a part de la seva variació longitudinal, que és l'única que s'ha incorporat en aquest projecte. Això implicaria deixar d'utilitzar, com nosaltres hem fet, valors mitjans de cada secció i fer que les variables depenguin de 4 dimensions, és a dir, les 3 espacials i la temporal.
- D'aquesta manera també seria possible contemplar la interacció del gas amb les parets de la columna que conforma el filtre i, per tant, poder descriure un model que no fos isotèrmic, com el que hem plantejat nosaltres, sinó que incorporés les diferències de temperatura que puguin provenir del medi exterior o de la pròpia reacció d'adsorció del contaminant per part de la matriu sòlida. En aquest cas, la influència de la temperatura exterior només és important si en el procés d'adsorció hi ha una reacció química exotèrmica que pugui escalfar el sòlid des de l'interior de la columna. Nosaltres hem considerat que aquest fet no hi té lloc i, de fet si l'adsorció és física i no química, com és el cas en l'adsorció de toluè, no hi haurà aquesta interacció energètica.
- Altres vies per a ampliar aquest projecte podrien sorgir de fer una revisió de la resta d'hipòtesis plantejades i, així, poder arribar a conèixer si n'hi ha alguna que eliminant-la permet millorar els resultats obtinguts de les resolucions numèriques dels models descrits.
- Per altra banda, també es podrien plantejar sistemes de resolució diferents per al model de Langmuir simplificat. Una opció que hi hauria seria la de resoldre el model que hem trobat amb eines numèriques més adients per a la resolució d'un sistema d'equacions diferencials discontinües, ja que hi hem hagut d'incorporar la funció de Heaviside, que afegeix aquestes singularitats. Una altra opció seria aplicar-hi una discretització bidimensional, en la variable longitudinal i en el temps, de manera que ens quedaria un sistema d'equacions diferent del que nosaltres hem obtingut i no resoldríem cap sistema d'equacions diferencials ordinàries directament amb MATLAB, només resoldríem un sistema d'equacions algebraïques a cada pas. D'aquesta manera, es tindrien més eines per poder comprovar la bondat del model de Langmuir simplificat, que amb la discretització que hem realitzat en aquest projecte, on hem hagut d'afegir-hi la funció de Heaviside i, tal i com hem vist a la secció 6.4, hem obtingut unes oscil·lacions irrealment al voltant de la concentració zero que ens distorsionen els resultats.
- Alguns paràmetres dels que hem usat no poden ser determinats experimentalment, com són les constants d'adsorció, la de desorció o la de difusió. Per a determinar aquests paràmetres cal fer servir tècniques d'optimització (vegi's l'article [8]) que poden arribar a ser força complexes

si, com en aquest cas, no es disposa d'una solució explícita del sistema d'equacions diferencials. Per tant, seria molt convenient poder obtenir expressions analítiques que aproximessin la solució real prou fidelment. Per a fer-ho caldria usar tècniques d'anàlisi asimptòtica, l'aprenentatge de les quals cau fora de l'abast d'aquest projecte. En aquest sentit, és possible que el model de Bohart-Adams resulti més fàcil a l'hora de trobar solucions explícites. Per tant caldria començar per fer un estudi detallat per saber en quin rang de concentracions d'entrada aquest model representa de manera correcta el sistema d'adsorció de contaminant real. Aquest estudi implicaria prendre un cas concret d'una columna d'adsorció i d'un contaminant, obtenir-ne tots els paràmetres i analitzar un conjunt ampli de concentracions per a trobar-ho. Llavors, si es canvia de contaminant o de tipus de matriu adsorbent, implicaria el canvi dels paràmetres del model i, per tant, que el rang que s'havia trobat en el qual el model de Bohart-Adams predeia correctament el comportament real canviï i s'hagi de tornar a buscar, per aquest nou cas concret, en quin rang de concentracions d'entrada aquest model funciona correctament.

- A partir del model que s'ajusta més fidelment a la realitat, es pot realitzar una guia d'ús d'un filtre, és a dir, donada una columna d'adsorció en concret, predir el seu temps de vida útil en funció del tipus de contaminant que capti, de la seva concentració a l'entrada del filtre i del seu cabal.
- Una altra extensió natural d'aquest treball és considerar filtres on s'hi captura, simultàniament, més d'un contaminant diferent. En aquesta situació, caldria refer el model per tenir en compte les possibles interaccions entre els dos contaminants a adsorbir.

Capítol 9

Relació de documents

Aquest projecte consta d'un únic document: "Memòria i annexos".

Capítol 10

Bibliografia

- [1] D. Acheson and F. Acheson. *Elementary Fluid Dynamics*. Comparative Pathobiology - Studies in the Postmodern Theory of Education. Clarendon Press, 1990.
- [2] G. Bohart and E. Adams. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. *Journal of the American Chemical Society*, 42(3):523–544, 1920.
- [3] J. Hoffman and S. Frankel. *Numerical Methods for Engineers and Scientists, Second Edition*., Taylor & Francis, 2001.
- [4] Y. Liu and L. Shen. From langmuir kinetics to first- and second-order rate equations for adsorption. *Langmuir*, 24:11625–30, 2008.
- [5] H. Marsh and F. Rodríguez-Reinoso. *Activated Carbon*. Elsevier, 2006.
- [6] T. Myers and F. Font. Mass transfer from a fluid flowing through a porous media. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 163:120374, 2020.
- [7] T. Myers, F. Font, and M. Hennessy. Mathematical modelling of carbon capture in a packed column by adsorption. *Applied Energy*, 278:115565, 2020.
- [8] T. Myers, A. Valverde, and A. Cabrera-Codony. On the development of a consistent mathematical model for adsorption in a packed column (and why standard models fail). *Available at SSRN 4100971*, 2022.
- [9] U. Nations. Report of the united nations conference on the human environment, Stockholm, 5-16 June 1972. Technical report, UN, New York, 1973.
- [10] J. Ockendon, S. Howison, A. Lacey, and A. Movchan. *Applied Partial Differential Equations*. Applied Partial Differential Equations. Oxford University Press, 2003.

- [11] M. Shafeeyan, W. Daud, A. Shamiri, and N. Aghamohammadi. Modeling of carbon dioxide adsorption onto ammonia-modified activated carbon: Kinetic analysis and breakthrough behavior. *Energy & Fuels*, 29(10):6565–6577, 2015.
- [12] J. Stoer, R. Bartels, W. Gautschi, R. Bulirsch, and C. Witzgall. *Introduction to Numerical Analysis*. Texts in Applied Mathematics. Springer New York, 2002.
- [13] A. Tromba and J. Marsden. *Vector calculus*. Freeman, 1996.

Capítol 11

Annex: codis MATLAB

En aquest capítol incloem els codis MATLAB que s'han utilitzat per a la realització de les simulacions de les columnes d'adsorció. Adjuntem els codis dels models per a les concentracions baixes. Per a les concentracions altes només cal canviar el valor de la variable $C_{in} = 1.316e-3$ a $C_{in} = 2.835e-3$ i canviar la funció que dibuixa la corba juntament amb les dades experimentals que corresponen.

11.1 Model de Langmuir complet

```
%%% Joan Anglada Lloveras
%%% Model Langmuir complet per a qualsevol n
%%% Concentració baixa

%% Inicialització
%

clear all, close all; clc

%% Format amb 15 xifres decimals
%

format long
```

```
% Declarar paràmetres i variables globals
%

global eta alpha beta gamma delta n

% Paràmetres físics
epsilon = 0.3357; % [adimensional], fracció de buit
u = 0.13; % [m/s], velocitat del gas
k_ad = 1.13; % [s^-1], constant d'adsorció
k_de = 2.173e-4; % [s^-1], constant de desorció
C_in = 1.316e-3; % [kg/m^3], concentració inicial del contaminant
% M_c = 1; % [g/mol], massa molar del contaminant toluè
q_m = 0.358; % [adimensional], quantitat màxima que es pot adsorbir
M_b = 377.25; % [kg/m^3], densitat inicial de la matriu

% Dades de l'assaig
L_final = 5.4e-3; % [m], longitud de la columna
t_final = 243.5*60; % [s], temps d'assaig

% Paràmetres d'escala
tau = 1/k_ad/C_in; % [segons]
L = u*epsilon*C_in*tau/(M_b*q_m); % [metres]

% Paràmetres de discretitzacions
n = 20;
hx = L_final/L/n;

% Paràmetres adimensionals
PeInvers = 0.1;
delta = L/u/tau;

% Varis
alpha = k_de/k_ad/C_in;
beta = PeInvers/(delta*hx^2);
gamma = 1/(2*delta*hx);
eta = PeInvers/hx;
```



```

%% Variables
%

t0 = 0; % temps inicial adimensional
tf = t_final/tau; % temps final adimensional
Z0 = zeros(1,2*n+1); % condicions inicials per 2n+1 equacions, a temps=0
        % tant per la concentració com per la quantitat
        % adsorbida de contaminant
X = [0:hx:L_final/L]; % vector de posició dins de la columna, adimensional

%% Resolució
%

nTs = 1000;
ts = linspace(t0,tf,nTs); %nTs és el número de temps on ens retornarà les evaluacions.
opcions=odeset('AbsTol',1e-4,'RelTol',1e-4);
[t,Z]=ode45(@camp_n_LC,ts,Z0,opcions);

% Separar els resultats de la q
q = zeros(length(t),n+1); % inicialitzar la matriu q (inclou q per x0)
q(:,1) = Z(:,1); % La primera columna de la q és la q0 que està a la
        % primera columna de la Z
for i=[2:1:n+1]
    q(:,i) = Z(:,2*(i-1));
    % Separem la resta dels resultats de la quantitat adsorbida q
end

% Separar els resultats de la C
C_ = zeros(length(t),n); % inicialitzar la matriu C (no inclou C per x0)
for j=[1:1:n]
    C_(:,j) = Z(:,2*j+1); % no inclou la concentració de la primera secció
end

% Cal afegir la concentració a la primera secció
C_0v = (1+eta*Z(:,3))/(1+eta); % Vector dela concentració a X0
        % on Z(:,3) és la concentració C1 del punt X1 de la discretització
C = [C_0v, C_]; % afegim al principi la primera secció (frontera)

```

```
%% Paràmetres per les gràfiques
%

seccio_tant1 = [0, 0.5, 1]; % inici i final de la columna
% Valor en tant per 1 de la secció que volem fixar i representar
temps_tant1 = [0.25, 0.5, 0.75, 1];
% Valor en tant per 1 del del temps que volem fixar i representar

seccio = ceil(seccio_tant1*n)+1;
% Valor que ha d'estar comprès entre 1 i n

temps = ceil(temps_tant1*length(t));
% Valor que ha d'estar comprès entre 1 i length(t)

%% Gràfica: evolució al llarg de la columna de la q
%
grafica_q_t_fix(q,X,temps,temps_tant1)

%% Gràfica de resultats: evolució de la sortida al llarg del temps
%
seccio-fi = size(C,2);
grafica_C_sortida_baixaC(C,(t*tau/60),seccio-fi) %temps en minuts

%% Vídeo: evolució temporal de la q al llarg de la columna
%
recordVideo_q = 0; % 1=guardar el vídeo, 0=no guardar
%video_q_t(t,q,X,recordVideo_q)

%% Vídeo: evolució temporal de la C al llarg de la columna
%
recordVideo_C = 0; % 1=guardar el vídeo, 0=no guardar
%video_C_t(t,C,X,recordVideo_C)
```

11.2 Model de Langmuir simplificat

```
%%% Joan Anglada Lloveras
%%% Model Langmuir simplificat per a qualsevol n
%%% Concentració baixa

%% Inicialització
%

clear all, close all; clc

%% Format amb 15 xifres decimals
%

format long

%% Declarar paràmetres i variables globals
%

global eta beta gamma delta n

% Paràmetres físics
epsilon = 0.3357; % [adimensional], fracció de buit
u = 0.13; % [m/s], velocitat del gas
k_ad = 1.13; % [s-1], constant d'adsorció
k_de = 2.173e-4; % [s-1], constant de desorció
C_in = 1.316e-3; % [adimensional], concentració inicial del contaminant
% M_c = 1; % [g/mol], massa molar del contaminant toluè
q_m = 0.358; % [adimensional], quantitat màxima que es pot adsorbir
M_b = 377.25; % [kg/m3], densitat inicial de la matriu

% Condicions de l'equilibri
C_e = C_in; % [adimensional], concentració a l'equilibri
q_e = q_m*k_ad*C_e/(k_de+k_ad*C_e); % [adimensional], quantitat adsorbida a l'equilibri
```

```
% Dades de l'assaig
L_final = 5.4e-3; % [m], longitud de la columna
t_final = 243.5*60; % [s], temps d'assaig

% Paràmetres d'escala
k = k_ad/k_de; % [adimensional]
k_L = k_de*(1+k*C_e); % [adimensional]
tau = 1/k_L; % [segons]
L = u*epsilon*C_in*tau/(M_b*q_e); % [metres]

% Paràmetres de discretitzacions
n = 20;
hx = L_final/L/n;

% Paràmetres adimensionals
PeInvers = 0.1;
delta = L/u/tau;

% Varis
beta = PeInvers/(delta*hx^2);
gamma = 1/(2*delta*hx);
eta = PeInvers/hx;

%% Variables
%

t0 = 0; % temps inicial adimensional
tf = t_final/tau; % temps final adimensional
Z0 = zeros(1,2*n+1); % condicions inicials per 2n+1 equacions, a temps=0
    % tant per la concentració com per la quantitat
    % adsorbida de contaminant
X = [0:hx:L_final/L]; % vector de posició dins de la columna, adimensional
```

```

%% Resolució
%

nTs = 1000;
ts = linspace(t0,tf,nTs); %nTs és el número de temps on ens retornarà les evaluacions.
opcions=odeset('AbsTol',1e-3,'RelTol',1e-3);
[t,Z]=ode45(@camp_n_LS,ts,Z0,opcions);

% Separar els resultats de la q
q = zeros(length(t),n+1); % inicialitzar la matriu q (inclou q per x0)
q(:,1) = Z(:,1); % La primera columna de la q és la q0 que està a la
                % primera columna de la Z
for i=[2:1:n+1]
    q(:,i) = Z(:,2*(i-1));
    % Separem la resta dels resultats de la quantitat adsorbida q
end

% Separar els resultats de la C
C_ = zeros(length(t),n); % inicialitzar la matriu C (no inclou C per x0)
for j=[1:1:n]
    C_(:,j) = Z(:,2*j+1); % no inclou la concentració de la primera secció
end

% Cal afegir la concentració a la primera secció
C_0v = (1+eta*Z(:,3))/(1+eta); % Vector de la concentració a X0
    % on Z(:,3) és la concentració C1 del punt X1 de la discretització
C = [C_0v, C_]; % afegim al principi la primera secció (frontera)

%% Paràmetres per les gràfiques
%

seccio_tant1 = [0, 0.5, 1]; % inici i final de la columna
% Valor en tant per 1 de la secció que volem fixar i representar
temps_tant1 = [0.25, 0.5, 0.75, 1];
% Valor en tant per 1 del del temps que volem fixar i representar

```

```

seccio = ceil(seccio_tant1*n)+1;
% Valor que ha d'estar comprès entre 1 i n

temps = ceil(temps_tant1*length(t));
% Valor que ha d'estar comprès entre 1 i length(t)

%% Gràfica: evolució al llarg de la columna de la q
%
grafica_q_t_fix(q,X,temps,temps_tant1)

%% Gràfica de resultats: evolució de la sortida al llarg del temps
%
seccio_fi = size(C,2);
grafica_C_sortida_baixaC(C,(t*tau/60),seccio_fi) %temps en minuts

%% Vídeo: evolució temporal de la q al llarg de la columna
%
recordVideo_q = 0; % 1=guardar el vídeo, 0=no guardar
%video_q_t(t,q,X,recordVideo_q)

%% Vídeo: evolució temporal de la C al llarg de la columna
%
recordVideo_C = 0; % 1=guardar el vídeo, 0=no guardar
%video_C_t(t,C,X,recordVideo_C)

```

Model de Bohart-Adams

```

%%% Joan Anglada Lloveras
%%% Model Bohart-Adams per a qualsevol n
%%% Concentració baixa

%% Inicialització
%

clear all, close all; clc

```

```
%% Format amb 15 xifres decimals
%

format long

%% Declarar paràmetres i variables globals
%

global eta beta gamma delta n

% Paràmetres físics
epsilon = 0.3357; % [adimensional], fracció de buit
u = 0.13; % [m/s], velocitat del gas
k_ad = 1.13; % [s-1], constant d'adsorció
C_in = 1.316e-3; % [adimensional], concentració inicial del contaminant
% M_c = 1; % [g/mol], massa molar del contaminant toluè
M_b = 377.25; % [kg/m3], densitat inicial de la matriu

% Valor límit experimental
q_e = 0.358; % [adimensional], valor límit de la quantitat adsorbida

% Dades de l'assaig
L_final = 5.4e-3; % [m], longitud de la columna
t_final = 243.5*60; % [s], temps d'assaig

% Paràmetres d'escala
tau = 1/k_ad/C_in; % [segons]
L = u*epsilon*C_in*tau/(M_b*q_e); % [metres]

% Paràmetres de discretitzacions
n = 20;
hx = L_final/L/n;

% Paràmetres adimensionals
PeInvers = 0.1;
delta = L/u/tau;
```

```

% Varis
beta = PeInvers/(delta*hx^2);
gamma = 1/(2*delta*hx);
eta = PeInvers/hx;

%% Variables
%

t0 = 0; % temps inicial adimensional
tf = t_final/tau; % temps final adimensional
Z0 = zeros(1,2*n+1); % condicions inicials per 2n+1 equacions, a temps=0
      % tant per la concentració com per la quantitat
      % adsorbida de contaminant
X = [0:hx:L_final/L]; % vector de posició dins de la columna, adimensional

%% Resolució
%

nTs = 1000;
ts = linspace(t0,tf,nTs); %nTs és el número de temps on ens retornarà les evaluacions.
opcions=odeset('AbsTol',1e-4,'RelTol',1e-4);
[t,Z]=ode45(@camp_n_BA,ts,Z0,opcions);

% Separar els resultats de la q
q = zeros(length(t),n+1); % inicialitzar la matriu q (inclou q per x0)
q(:,1) = Z(:,1); % La primera columna de la q és la q0 que està a la
      % primera columna de la Z
for i=[2:1:n+1]
    q(:,i) = Z(:,2*(i-1));
    % Separem la resta dels resultats de la quantitat adsorbida q
end

% Separar els resultats de la C
C_ = zeros(length(t),n); % inicialitzar la matriu C (no inclou C per x0)
for j=[1:1:n]
    C_(:,j) = Z(:,2*j+1); % no inclou la concentració de la primera secció
end

```



```

% Cal afegir la concentració a la primera secció
C_0v = (1+eta*Z(:,3))/(1+eta); % Vector de la concentració a X0
    % on Z(:,3) és la concentració C1 del punt X1 de la discretització
C = [C_0v, C_]; % afegim al principi la primera secció (frontera)

%% Paràmetres per les gràfiques
%

seccio_tant1 = [0, 0.5, 1]; % inici i final de la columna
% Valor en tant per 1 de la secció que volem fixar i representar
temps_tant1 = [0.25, 0.5, 0.75, 1];
% Valor en tant per 1 del del temps que volem fixar i representar

seccio = ceil(seccio_tant1*n)+1;
% Valor que ha d'estar comprès entre 1 i n

temps = ceil(temps_tant1*length(t));
% Valor que ha d'estar comprès entre 1 i length(t)

%% Gràfica: evolució al llarg de la columna de la q
%
grafica_q_t_fix(q,X,temps,temps_tant1)

%% Gràfica de resultats: evolució de la sortida al llarg del temps
%
seccio-fi = size(C,2);
grafica_C_sortida_baixaC(C,(t*tau/60),seccio-fi) %temps en minuts

%% Vídeo: evolució temporal de la q al llarg de la columna
%
recordVideo_q = 0; % 1=guardar el vídeo, 0=no guardar
%video_q_t(t,q,X,recordVideo_q)

%% Vídeo: evolució temporal de la C al llarg de la columna
%
recordVideo_C = 0; % 1=guardar el vídeo, 0=no guardar
%video_C_t(t,C,X,recordVideo_C)

```

Evolució al llarg de la columna de la q

```
function grafica_q_t_fix(q,X,temps,temps_tant1)
% Gràfica: evolució al llarg de la columna de la q
%
% Gràfica d'un temps fixat, representar la variació de la quantitat
% adsorbida al llarg de la columna d'adsorció
figure()
hold on, grid on, set(gca,'fontsize', 10)
axis([min(X) max(X) min(min(q)) 1.2*max(max(q))])
title('Evolució de la quantitat adsorbida a un temps fix')
xlabel('x, longitud adimensional de la columna')
ylabel('q, quantitat adsorbida de contaminant')
for i=[1:1:length(temps)]
    nom = ['t = ', num2str(temps_tant1(i)*100,'%0f'), ' %']; % nom de la sèrie
    % Prenc un temps fixat, fila de la matriu q
    q_t_fix = q(temps(i),:); % prendre una fila
    plot(X,q_t_fix,'*-','DisplayName',nom)
end
legend show
legend('location','southwest')
print('Evolució_q_per_t_fix','-dpdf');
print('Evolució_q_per_t_fix','-dpng');
end
```

Evolució de la sortida al llarg del temps, per concentració baixa

```
function grafica_C_sortida_baixaC(C,t,seccio)
% Gràfica: evolució temporal de la C a una secció
%
% Per a una secció fixada, representar l'evolució temporal de la
% concentració de contaminant
figure();
```

```

hold on, grid on, set(gca,'fontsize', 10)
axis([min(t) max(t) min(min(C)) 1.1*max(max(C))])
title('Evolució de la concentració a la sortida')
xlabel('t, temps en minuts')
ylabel('C, concentració de contaminant [adimensional]')
for i=[1:1:length(seccio)]
    % Prenc una secció fixada, columna de la matriu C
    C_x_fix = C(:,seccio(i)); % Prendre una columna
    plot(t,C_x_fix,'DisplayName','Numèric')
    t_exp=[0.0,5.8,12.2,18.6,25.0,31.4,37.8,44.2,50.7,57.1,63.6,70.0,76.4,82.9,
    89.3,95.7,102.0,108.4,114.9,121.3,127.7,134.0,140.5,147.0,153.5,159.9,166.3,
    172.8,179.2,185.6,192.0,198.4,204.9,211.3,217.7,224.1,230.6,237.1,243.5];
    c_exp_dimensio=[0.0,0.0,0.0,0.0,0.0,0.0,0.0,0.0,0.0,0.0,0.0,0.0,0.0,0.0,0.0,
    0.0,0.0,0.0,0.0,0.0,0.0,0.9,1.1,1.7,10.7,49.0,141.8,294.3,500.3,725.2,942.6,
    1153.5,1280.1,1314.6,1320.5,1321.2,1324.4,1323.6,1331.0]/(1e6);
    c_exp=c_exp_dimensio/1.316e-3;
    plot(t_exp,c_exp,'*', 'DisplayName','Experimental')
end
legend show
legend('location','northwest')

print('Evolució_C_sortida','-dpdf');
print('Evolució_C_sortida','-dpng');
end

```

Evolució de la sortida al llarg del temps, per concentració alta

```

function grafica_C_sortida_altaC(C,t,seccio)
% Gràfica: evolució temporal de la C a una secció
%
% Per a una secció fixada, representar l'evolució temporal de la
% concentració de contaminant
figure();
hold on, grid on, set(gca,'fontsize', 10)
axis([min(t) max(t) min(min(C)) 1.1*max(max(C))])

```

```

title('Evolució de la concentració a la sortida')
xlabel('t, temps en minuts')
ylabel('C, concentració de contaminant [adimensional]')
for i=[1:1:length(seccio)]
    % Prenc una secció fixada, columna de la matriu C
    C_x_fix = C(:,seccio(i)); % Prendre una columna
    plot(t,C_x_fix,'DisplayName','Numèric')
    t_exp=[0.0,5.7,12.1,18.6,25.0,31.4,37.8,44.2,50.6,57.1,63.6,70.1,76.5,83.0,
    89.5,96.0,102.5,108.9,115.4,121.9,128.4,134.8,141.2];
    c_exp_dimensio=[0.0,0.0,0.0,0.0,0.0,0.0,0.0,0.0,0.0,0.0,3.3,7.6,68.7,243.7,
    603.8,1118.4,1839.1,2778.9,2839.0,2849.1,2848.1,2851.6,2875.5]/(1e6);
    c_exp=c_exp_dimensio/2.835e-3;
    plot(t_exp,c_exp,'*', 'DisplayName','Experimental')
end
legend show
legend('location','northwest')

print('Evolució_C_sortida','-dpdf');
print('Evolució_C_sortida','-dpng');
end

```

Vídeo de l'evolució temporal de la q al llarg de la columna

```

function video_q_t(t,q,X,recordVideo_q)
% Vídeo: evolució al llarg de la columna de la q
%
% Evolució temporal, representar la variació de la quantitat
% adsorbida al llarg de la columna d'adsorció

figure();

if (recordVideo_q==1)
    Video= VideoWriter('video_q_t.mp4','MPEG-4'); % Nom del vídeo
    open(Video); % Obrir el vídeo
end

106

```

```

for i=[1:1:size(t)]
    q_t_fix = q(i,:); % prendre una fila
    plot(X,q_t_fix)
    hold on, grid on, set(gca,'fontsize', 10)
    axis([min(X) max(X) min(min(q)) 1.2*max(max(q))])
    title('Evolució temporal de la quantitat adsorbida')
    xlabel('x, longitud adimensional de la columna')
    ylabel('q, quantitat adsorbida de contaminant')
    text(0.1*max(X), 1.1*max(max(q)), ['temps adimensional = ' num2str(t(i),'%.4f')])
    drawnow

    if (recordVideo_q==1)
        frame = getframe(gcf); % Prendre la gràfica actual
        writeVideo(Video,frame); % Guardar la gràfica al vídeo
    end

    hold off
end

hold off

```

Vídeo de l'evolució temporal de la C al llarg de la columna

```

function video_C_t(t,C,X,recordVideo_C)
% Vídeo: evolució al llarg de la columna de la C
%
% Evolució temporal, representar la variació de la concentració
% al llarg de la columna d'adsorció

figure();

if (recordVideo_C==1)
    Video= VideoWriter('video_C_t.mp4','MPEG-4'); % Nom del vídeo
    open(Video); % Obrir el vídeo
end

```

```
for i=[1:1:size(t)]
    C_t_fix = C(i,:); % prendre una fila
    plot(X,C_t_fix)
    hold on, grid on, set(gca,'fontsize', 10)
    axis([min(X) max(X) min(min(C)) 1.1*max(max(C))])
    title('Evolució temporal de la concentració de contaminant')
    xlabel('x, longitud adimensional de la columna')
    ylabel('C, concentració de contaminant')
    text(0.1*max(X), 1.05*max(max(C)), ['temps adimensional = ' num2str(t(i),'%.4f')])
    drawnow

    if (recordVideo_C==1)
        frame = getframe(gcf); % Prendre la gràfica actual
        writeVideo(Video,frame); % Guardar la gràfica al vídeo
    end

    hold off
end

hold off
```