

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



DISEÑO DE CICLOS PSA PARA LA CAPTURA DE CO₂
DE GASES DE COMBUSTIÓN CON ADSORBENTES
COMERCIALES

TESIS DOCTORAL

ABEL SANZ DE JUAN

Madrid, 2012



D^a M^a ÁNGELES UGUINA ZAMORANO, CATEDRÁTICA, Y D. JOSÉ ANTONIO DELGADO DOBLADEZ, PROFESOR TITULAR, DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID,

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo de investigación, titulado “DISEÑO DE CICLOS PSA PARA LA CAPTURA DE CO₂ DE GASES DE COMBUSTIÓN CON ADSORBENTES COMERCIALES” constituye la Tesis Doctoral que presenta el ingeniero químico D. Abel Sanz de Juan para aspirar al grado de Doctor, y ha sido realizada en los laboratorios del departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid bajo nuestra dirección.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Madrid a treinta y uno de Mayo de 2012.

D^a M^a Ángeles Uguina Zamorano

D. José Antonio Delgado Dobladez

Índice

1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCIÓN	7
2.1. INTERÉS DE LA SEPARACIÓN DE MEZCLAS DE DIÓXIDO DE CARBONO Y NITRÓGENO	9
2.2. TECNOLOGÍAS DE SEPARACIÓN DE GASES	11
2.2.1. CONDENSACIÓN	11
2.2.2. CRIOGÉNICA	11
2.2.3. MEMBRANAS	12
2.2.4. ABSORCIÓN	12
2.2.5. ADSORCIÓN	13
2.3. FUNDAMENTOS DE LA ADSORCIÓN	14
2.3.1. FUERZAS Y ENERGÍAS DE ADSORCIÓN	16
2.3.2. EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN	21
2.3.3. CINÉTICA DE ADSORCIÓN	29
2.4. EL PROCESO PSA	38
2.4.1. EL CICLO SKARSTROM	42
2.4.2. SEPARACIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO MEDIANTE LA TECNOLOGÍA PSA	43

2.5. ADSORBENTES	45
2.5.1. CARBÓN ACTIVADO	46
2.5.2. ZEOLITAS	47
2.5.3. INTERCAMBIO IÓNICO EN ZEOLITAS	52
2.6. OBJETIVO Y ALCANCE DE LA INVESTIGACIÓN	53
3. MATERIALES Y MÉTODOS	55
3.1. MATERIALES EMPLEADOS	57
3.1.1. GASES	57
3.1.2. ADSORBENTES	57
3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	58
3.2.1. ISOTERMA BET. ADSORCIÓN DE NITRÓGENO	59
3.2.2. POROSIMETRÍA DE MERCURIO	59
3.2.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	59
3.2.4. FLUORESCENCIA DE RAYOS X	59
3.3. INSTALACIONES EXPERIMENTALES	60
3.3.1. INSTALACIÓN PARA EL PROCESO DE INTERCAMBIO IÓNICO DE LOS ADSORBENTES	60
3.3.2. INSTALACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE CURVAS DE ROTURA	61
3.4. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES	62
3.4.1. MODIFICACIÓN DE LA ZEOLITA BETA Y MORDENITA POR INTERCAMBIO IÓNICO	62
3.4.2. EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN EN LECHO FIJO	62
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	65
4.1. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES	67
4.1.1. GASES	67
4.1.2. ADSORBENTES	68
4.2. EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN	77
4.2.1. VOLUMEN MUERTO	77
4.2.2. REVERSIBILIDAD	78
4.2.3. OBTENCIÓN DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	85
4.2.4. CALOR DE ADSORCIÓN	93
4.2.5. INFLUENCIA DE LA HUMEDAD	95
4.3. CINÉTICA DE ADSORCIÓN	100
4.3.1. DESCRIPCIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO	101
4.3.2. MODELADO DE LAS CURVAS DE ROTURA	105
4.4. CICLO PSA INICIAL	116

4.4.1. TIPOS DE ETAPA EN EL MODELO MATEMÁTICO	118
4.4.2. CICLO PSA DE TRES ETAPAS	125
4.5. ALTERNATIVAS PARA MEJORAR LA SEPARACIÓN	133
4.5.1. PURGA CON LIGERO (SKARSTROM)	133
4.5.2. PURGA CON PESADO	134
4.5.3. IGUALACIÓN EN CONTRACORRIENTE	136
4.5.4. IGUALACIÓN EN PARALELO	138
4.5.5. IGUALACIÓN CON PURGA	139
4.5.6. PRESURIZACIÓN CON PRODUCTO LIGERO	140
4.5.7. COMPARACIÓN DE LOS CICLOS PSA	142
4.6. OPTIMIZACIÓN DEL CICLO PSA	145
4.6.1. ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD	146
4.6.2. NÚMERO DE IGUALACIONES EN PARALELO	153
4.6.3. OPTIMIZACIÓN DE LA DURACIÓN DE LAS ETAPAS	159
4.6.4. COMPARACIÓN DE PROCESOS PSA: SEIS IGUALACIONES CON SOBREIGUALACIÓN Y SIETE IGUALACIONES	161
4.7. ESTUDIO ECONÓMICO	168
5. CONCLUSIONES	171
6. APÉNDICE	177
6.1. PROCEDIMIENTO PARA EL CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN ADSORBIDA CON CAUDAL VARIABLE	179
6.2. DATOS EXPERIMENTALES	184
6.2.1. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO EN SECO	184
6.2.2. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE NITRÓGENO EN SECO	186
6.2.3. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO EN PRESENCIA DE AGUA	187
6.2.4. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE NITRÓGENO EN PRESENCIA DE AGUA	189
6.2.5. CALOR DE ADSORCIÓN DEL DIÓXIDO DE CARBONO	190
6.2.6. CALOR DE ADSORCIÓN DEL NITRÓGENO	191
7. NOMENCLATURA	193
8. BIBLIOGRAFÍA	201

1. RESUMEN

El presente trabajo forma parte de una línea de investigación sobre procesos de separación por adsorción, desarrollada en el Grupo de Catálisis y Operaciones de Separación, en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid.

Durante el siglo XX ha tenido lugar un gran incremento tanto de la población mundial como de su consumo energético. Esta tendencia continúa actualmente, debido a la industrialización de los países en vías de desarrollo. Los combustibles fósiles cubren aproximadamente un 85 % de la demanda de energía a nivel mundial, y son responsables de un 40 % del total de las emisiones de dióxido de carbono, de las que la contribución principal corresponde a las centrales de carbón (*Yang et al., 2008*). Esto genera una serie de problemas medioambientales, entre los que se encuentra la emisión de gases con efecto invernadero. Entre estos gases se encuentra el dióxido de carbono, el metano, el vapor de agua y los CFCs. Si bien la acción del dióxido de carbono no es la más intensa, sí es el principal gas causante del efecto invernadero, debido a que se emite en grandes cantidades.

En las últimas décadas se ha producido un aumento constante de la temperatura media de la tierra, de manera paralela al aumento de concentración en la atmósfera de los gases de efecto invernadero. Como respuesta a este problema, en la convención de Naciones Unidas sobre el cambio climático, surge el protocolo de Kyoto. Este protocolo tiene como objetivo la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero.

Debido a la importancia del dióxido de carbono sobre el efecto invernadero, este trabajo se centra en el estudio de un proceso para reducir sus emisiones a la atmósfera. Para ello, se pueden considerar tres alternativas:

- Reducción del consumo energético.
- Utilización de fuentes de energía libres de carbón.
- Mejora de las tecnologías de captura de dióxido de carbono existentes.

Actualmente, la tercera alternativa es una de las vías de investigación que ha cobrado más importancia y, dentro de ella, los procesos de separación de mezclas gaseosas. La separación de dióxido de carbono de los gases de combustión, formados principalmente por dióxido de carbono y nitrógeno, reduce su poder contaminante y a la vez permite un posterior reaprovechamiento del gas capturado.

La tecnología PSA (*Pressure Swing Adsorption*) se basa en la adsorción continua de una mezcla gaseosa mediante la utilización de dos o más lechos de adsorbente, que se regeneran de manera periódica y alternativa por medio de una reducción de presión. Esta tecnología constituye una alternativa viable para estas separaciones, debido a su bajo coste energético.

El objetivo final de este trabajo ha sido estudiar la separación de mezclas de dióxido de carbono y nitrógeno mediante un ciclo PSA de forma teórica. Para ello fue necesario realizar una selección de una serie de adsorbentes comerciales (carbón activo, silicalita, zeolita beta, mordenita y zeolita ZSM-5), para estudiar el proceso de adsorción en lecho fijo y caracterizar sus propiedades en cuanto a la separación de dichas mezclas. El programa de trabajo se ha dividido en los siguientes apartados:

- Caracterización de los adsorbentes.
Se ha llevado a cabo una caracterización de cada uno de los sólidos estudiados, para poder explicar el comportamiento como adsorbente de cada uno de ellos.

➤ Equilibrio de adsorción.

Se han obtenido las isothermas de adsorción de cada uno de los gases puros (dióxido de carbono y nitrógeno) sobre los adsorbentes estudiados, utilizando para ello una instalación experimental de lecho fijo. Los datos de equilibrio obtenidos se han reproducido adecuadamente con el modelo de Langmuir para el dióxido de carbono y con la ley de Henry para el nitrógeno. También se ha estudiado la reversibilidad del proceso de adsorción y se han tomado datos a distintas temperaturas para estimar el calor de adsorción.

➤ Influencia de la humedad de los gases.

Un gas de combustión real no está formado exclusivamente por dióxido de carbono y nitrógeno, en él también se encuentran otros contaminantes. Un estudio detallado de la influencia de estos contaminantes se sale del objetivo del presente trabajo. Sin embargo, dado que los gases de combustión se suelen encontrar saturados en humedad, se han realizado experimentos para determinar la influencia de ésta sobre el proceso de adsorción.

➤ Cinética de adsorción.

Se han realizado experimentos para la estimación del coeficiente de transferencia de materia en el proceso de adsorción. Para ello se ha desarrollado un modelo matemático capaz de reproducir el comportamiento dinámico del lecho. La comparación de los resultados experimentales con las curvas de rotura obtenidas mediante simulaciones con este modelo matemático permitió la estimación de estos coeficientes.

➤ Simulación de un ciclo PSA de tres etapas.

Se ha desarrollado un modelo matemático para reproducir el comportamiento de un ciclo PSA. Este modelo se ha empleado para comparar el comportamiento de cada uno de los adsorbentes anteriores en un ciclo PSA simple de tres etapas, y seleccionar los más adecuados para un estudio más detallado.

➤ **Modificación del ciclo PSA.**

Una vez seleccionado el adsorbente más idóneo, se ha empleado el modelo matemático para simular ciclos PSA introduciendo distintas variantes en cuanto a la secuencia de etapas. Con esto se pretende identificar el tipo de etapa con el que se alcanza un mayor grado de separación, con elevada pureza, productividad y reducido consumo energético.

➤ **Optimización del ciclo PSA.**

Tras seleccionar el adsorbente más adecuado y el tipo de etapa con el que se consiguen mejores resultados, se ha procedido a la optimización del ciclo PSA propuesto, variando tanto las condiciones de operación como el número de etapas utilizadas y la duración de éstas, hasta alcanzar unos criterios de pureza y recuperación de dióxido de carbono aceptables.

➤ **Estudio económico.**

Una vez optimizado el ciclo PSA para alcanzar los criterios de recuperación y pureza marcados, se ha estimado la cantidad de adsorbente que sería necesario para tratar la corriente de gases de combustión de una central térmica típica, así como su precio estimado y el consumo energético necesario.

2. INTRODUCCIÓN

2.1. INTERÉS DE LA SEPARACIÓN DE MEZCLAS DE DIÓXIDO DE CARBONO Y NITRÓGENO

La emisión de dióxido de carbono a la atmósfera debida al consumo de grandes cantidades de combustibles fósiles es uno de los problemas medioambientales más serios actualmente, al que los gobiernos de todo el mundo prestan gran atención. Los gases de combustión emitidos contienen sobre todo dióxido de carbono y nitrógeno, por lo que el estudio de la separación de estos gases es de gran interés. Esta separación es posible utilizando, entre otros, un proceso de adsorción con variación de presión (*Pressure Swing Adsorption*) o PSA (*Ruthven et al., 1994*), proceso sobre el que se han presentado numerosas patentes, lo que pone de manifiesto el interés del mismo (*Gaffney et al., 1999*). Una vez purificado, existen gran cantidad de aplicaciones para el dióxido de carbono en la industria química, ya que se puede utilizar en estado sólido (hielo seco), líquido (equipos de refrigeración), gaseoso (bebidas carbonatadas y equipos de extinción de incendios) o incluso en estado supercrítico (extracción supercrítica).

El principal gas causante del efecto invernadero es el dióxido de carbono, debido a las altas concentraciones en que se emite. Su concentración en la atmósfera ha crecido

exponencialmente desde 200 ppm al final de la última glaciación, a 280 ppm en la era preindustrial, hasta alcanzar las 379 ppm en la actualidad. Esta concentración es la más elevada en los últimos 20 millones de años. El principal motivo del crecimiento de emisiones de dióxido de carbono se encuentra en los procesos de combustión tan generalizados en nuestra sociedad (transporte, generación de electricidad, calefacción, etc.), siendo el dióxido de carbono uno de los principales productos resultantes de estas acciones. El empleo masivo de combustibles fósiles como fuente energética es la principal causa del aumento de la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera, suponiendo cerca del 80 % de las emisiones globales (*Pachauri y Reisinger, 2007*).

El efecto del incremento de emisiones de gases de efecto invernadero se observa en el aumento paulatino de la temperatura de la superficie terrestre que se muestra en la Figura 2.1, publicada por la IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*) (*Watson, 2001*).

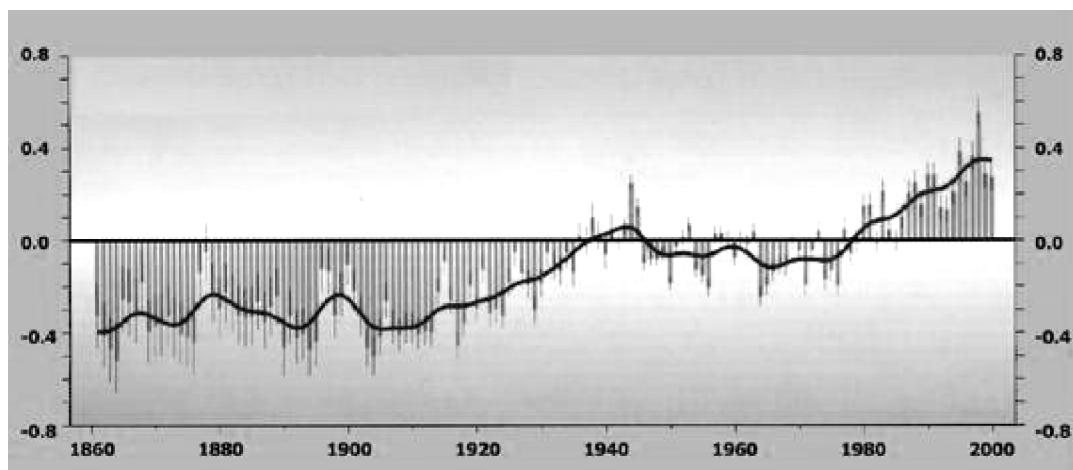


Figura 2.1. Evolución de la temperatura de la superficie terrestre con respecto a la media de temperatura del siglo XX. Fuente: IPCC, 2001.

Debido a los efectos de las emisiones de gases de efecto invernadero, surge el protocolo de Kyoto en la convención de las Naciones Unidas sobre el cambio climático en 1990, con el objetivo de reducir las emisiones generadas para el periodo 2008-2012 en un 5.12 %, comenzando en febrero de 2005.

Por esta razón, de forma paralela al crecimiento de la demanda mundial de combustibles fósiles, se plantea la necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, y asegurar un abastecimiento energético sostenible en el futuro. Estos objetivos se deben alcanzar empleando nuevas fuentes de energía, entre ellas las

renovables, y mediante el empleo de tecnologías eficientes encaminadas a reducir las emisiones de estos gases, posibilitando la reutilización de los mismos.

Dentro de esta serie de medidas tecnológicas, se encuentran las encaminadas a la separación de mezclas de gases. La separación del dióxido de carbono de los gases de combustión emitidos a la atmósfera (compuestos principalmente de dióxido de carbono y nitrógeno) causadas por la utilización de combustibles fósiles, reduce el poder contaminante de éstos y permite su posterior reutilización. Con este fin, se mejoran las técnicas ya existentes y se buscan nuevas tecnologías que permitan llevar a cabo esta operación de manera más eficiente y económica.

2.2. TECNOLOGÍAS DE SEPARACIÓN DE GASES

Actualmente las principales técnicas para la separación de gases son: condensación, criogénica, membranas, absorción y adsorción.

2.2.1. Condensación

El proceso consiste en enfriar la corriente de gas a una temperatura tal que condense el componente que se desea separar, que debe tener una baja presión de vapor, y así poder recoger el condensado. La condensación del gas puede realizarse por aumento de presión, por descenso de temperatura o por una combinación de ambas, aunque suele utilizarse la disminución de temperatura ya que resulta más económico. Este proceso suele emplearse a modo de pretratamiento antes de aplicar un proceso de incineración, absorción o adsorción. Como técnica para la depuración de gases, su interés se centra en la eliminación de compuestos orgánicos volátiles procedentes de gases de combustión. Esta técnica presenta como ventajas el tratarse de una tecnología relativamente sencilla y barata. Como principales desventajas, presenta bajas eficiencias y tendencia de las instalaciones al ensuciamiento (*Yazbek y Delebarre, 2005*).

2.2.2. Criogénica

La separación criogénica se basa en el enfriamiento de la corriente a separar a temperaturas muy bajas, por medio del empleo de gases como el nitrógeno y el helio. Se

utiliza ampliamente para la purificación comercial de determinados gases, como el dióxido de carbono procedente de corrientes que tienen una elevada concentración de este gas (alrededor del 50 %) (Surovtseva *et al.*, 2011). No se utiliza en la recuperación de dióxido de carbono procedente de gases de combustión de carbón o gas natural debido a que es económicamente inviable. La ventaja que presenta esta técnica es que proporciona una producción directa de dióxido de carbono líquido, que es más fácil y económico de transportar. Las aplicaciones más importantes de esta técnica son la separación de dióxido de carbono de gases que se encuentren a alta presión (procesos de captura de CO₂ en precombustión), o de los gases generados en procesos de combustión con oxígeno o aire enriquecido, en los cuales la corriente obtenida contiene altas concentraciones de dióxido de carbono. Esta técnica también se emplea para la obtención de aire enriquecido en procesos en que se requieren altas concentraciones de oxígeno, como por ejemplo en los hornos para la producción de acero (Kansha *et al.*, 2011).

2.2.3. Membranas

Una membrana es una película que actúa como una barrera, permitiendo el paso selectivo y específico, bajo las condiciones apropiadas, de determinados componentes. Las membranas para la separación de gases dependen de las diferencias en la interacción entre cada uno de los gases y el material de la membrana. Como resultado, determinados componentes permean a través de la membrana más rápido que otros, permitiendo la separación de los mismos. Actualmente existen varios tipos de membranas comerciales, que suelen ser de tipo cerámico, polimérico o una combinación de ambos (Aroon *et al.*, 2010; Cong *et al.*, 2007). El equipo y el proceso de operación de esta técnica de separación son simples, sin embargo, la eficacia de la separación es baja y el coste de la misma es muy elevado. Por este motivo las membranas se utilizan solamente en procesos en los que el flujo de gas es suficientemente alto para justificar su inversión.

2.2.4. Absorción

La absorción es el proceso por el que un componente de una mezcla gaseosa se transfiere hacia una fase líquida (disolvente). El componente debe tener una elevada

difusividad y solubilidad, y también es necesario que el área interfacial gas-líquido sea grande. Por eso, a escala industrial se suele operar con torres de absorción, que presentan bajas pérdidas de carga. Una de las aplicaciones de esta técnica más extendidas industrialmente es la eliminación de dióxido de carbono y compuestos de azufre del gas natural o gases de combustión con aminas (*Khoo y Tan, 2006*). Actualmente, ésta es la técnica más ampliamente utilizada para capturar dióxido de carbono de gases de combustión, si bien presenta los inconvenientes de un elevado consumo energético y la baja resistencia de las aminas a la degradación.

2.2.5. Adsorción

La adsorción es una operación de separación de mezclas fluidas que se produce por la retención de uno o varios componentes sobre la superficie interna de un sólido poroso. Esta adsorción se produce por la existencia de fuerzas de interacción entre el adsorbato y el adsorbente. Según el grado de interacción adsorbente-adsorbato la adsorción puede ser física, producida por fuerzas intermoleculares de tipo Van der Waals o puentes de hidrógeno, o química, donde la fuerza de atracción es similar a la de un enlace químico.

La retención de adsorbibles (moléculas o iones) en disolución por sólidos adsorbentes presenta un gran interés práctico por su aplicación en procesos de separación y purificación de efluentes. Esta técnica presenta la ventaja con respecto a otras operaciones de separación convencionales de permitir la separación de componentes con propiedades físicas similares (por ejemplo, separación de p-xileno de una mezcla o-, m- y p-xilenos) o bien, la separación de componentes que se encuentren en bajas concentraciones (impurezas o contaminantes).

El conocimiento de la cinética y el equilibrio de adsorción es necesario para estimar la viabilidad de un material como adsorbente en un proceso, si bien, en muchos casos, el equilibrio de adsorción es la información más importante a la hora de seleccionar el adsorbente para dicho proceso.

A escala industrial, se opera mediante ciclos repetitivos cuyas dos etapas básicas son la adsorción y la regeneración. En la etapa de adsorción, el alimento se hace circular por el lecho que adsorbe uno o varios de los compuestos que se desea separar, ya sea porque se trate del adsorbato de interés o bien porque se trate de una impureza que se

desea eliminar, dejando pasar el resto de la mezcla. Cuando el lecho llega a su capacidad máxima de adsorción, la alimentación se envía a otro lecho limpio mientras se procede a la regeneración del primero, extrayéndole las sustancias que han sido adsorbidas previamente. Dentro de la tecnología de adsorción para la separación en fase gas se puede distinguir entre:

- PSA (*Pressure Swing Adsorption*, adsorción con variación de presión): el adsorbente se regenera mediante reducción de la presión.
- TSA (*Temperature Swing Adsorption*, adsorción con variación de temperatura): el adsorbente se regenera mediante aumento de temperatura.
- ESA (*Electric Swing Adsorption*, adsorción con calentamiento por corriente eléctrica): el adsorbente se regenera al hacer pasar una corriente de bajo voltaje por el adsorbente.

La aplicación de una técnica de separación u otra depende principalmente de la composición de la mezcla a separar, tanto en el número y proporción de los componentes principales, como de las impurezas que puedan estar presentes y de las condiciones de operación.

Tras comentar las principales técnicas empleadas en la actualidad para la separación de gases, se describirán los fundamentos de la adsorción y en particular de la tecnología PSA, ya que ésta será la tecnología propuesta para la separación de dióxido de carbono y nitrógeno en el presente trabajo.

2.3. FUNDAMENTOS DE LA ADSORCIÓN

Para exponer los fundamentos generales de la adsorción es interesante distinguir entre adsorción física y adsorción química o quimisorción. En la adsorción física las fuerzas intermoleculares implicadas son relativamente débiles, mientras que la adsorción química implica la formación de un enlace químico entre la molécula de adsorbato y la superficie del adsorbente. Aunque esta distinción es útil conceptualmente, existen multitud de casos intermedios en los que no siempre es posible decidir cuál es el tipo de adsorción de manera inequívoca. Las principales diferencias entre ambos tipos de adsorción se muestran en la Tabla 2.1:

Tabla 2.1. Diferencias entre adsorción física y adsorción química.

Adsorción física	Quimisorción
Bajo calor de adsorción	Alto calor de adsorción
No específica	Altamente específica
Formación de monocapa o multicapa	Formación de monocapa
Sin disociación de las especies adsorbidas	Puede existir disociación de las especies adsorbidas
Importante únicamente a bajas temperaturas	Posible en un amplio intervalo de temperatura
Rápida, no activada, reversible	Activada, puede ser lenta e irreversible
No hay transferencia de electrones, aunque puede tener lugar una polarización del adsorbato	Hay transferencia de electrones, formando enlaces químicos entre el adsorbato y la superficie del adsorbente

La mayoría de los procesos de separación basados en la adsorción que se emplean, entre los que se encuentra la tecnología PSA, se basan en la adsorción física, ya que la quimisorción se produce en monocapa y las capacidades de adsorción alcanzables son demasiado bajas para conseguir una operación económica (*Ruthven et al., 1994*). La misión del adsorbente es aportar el área superficial necesaria para la adsorción selectiva de las especies que se pretende separar. Para lograr esto es importante que el adsorbente presente una alta selectividad. También debe presentar una elevada capacidad de adsorción, porque esta capacidad es la que determina el tamaño y, por consiguiente, el coste de los lechos de adsorción. Para alcanzar esta elevada capacidad, los adsorbentes comerciales suelen estar formados por materiales microporosos. Así, la velocidad de adsorción o desorción suele estar controlada por la difusión a través de la red de poros, y estos factores se deben tener en cuenta a la hora de seleccionar un adsorbente y las condiciones de operación.

El calor de adsorción proporciona una medida directa de la fortaleza del enlace entre el adsorbato y la superficie. La adsorción física es invariablemente exotérmica, como se puede deducir a partir de argumentos termodinámicos. Debido a que la molécula adsorbida tiene a lo sumo dos grados de libertad en movimientos de traslación, y la libertad rotacional de la especie adsorbida siempre es menor que las de las moléculas en la fase fluida, el cambio en la entropía de adsorción ($\Delta S = S_{ads} - S_{gas}$) es necesariamente negativo. Para que tenga lugar la adsorción física en una cantidad

significativa, la variación de energía libre (ΔG) del proceso de adsorción también debe ser negativa:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad [2.1]$$

Una variación de energía libre negativa implica que la variación de entalpía (ΔH) sea negativa, por lo que la adsorción debe ser exotérmica. Esto también suele ser cierto para la adsorción en fase líquida, aunque en estos casos puede haber algunas excepciones (*Ruthven, 1984*).

2.3.1. Fuerzas y energías de adsorción

Entre las fuerzas involucradas en los procesos de adsorción física se incluyen las fuerzas de Van der Waals (fuerzas dispersivas) y las electrostáticas (polarización e interacciones dipolares y cuadrupolares). Siempre existe una contribución de las fuerzas de Van der Waals, mientras que las contribuciones electrostáticas solamente son significativas en el caso de adsorbentes como las zeolitas, que presentan una estructura iónica. Para la adsorción de moléculas pequeñas con elevado momento dipolar, como puede ser el H₂O o el NH₃, sobre adsorbentes zeolíticos, la contribución de las fuerzas electrostáticas es muy grande. En estos casos el calor de adsorción llega a valores inusualmente elevados (100-130 kcal mol⁻¹), por lo que aunque estas interacciones corresponden a un proceso de adsorción física, el calor de adsorción puede ser de magnitud más acorde con los procesos de quimisorción. A continuación se describirá la naturaleza de cada uno de los tipos de fuerzas que se presentan en los procesos de adsorción.

2.3.1.1. Fuerzas de Van der Waals

El potencial de atracción provocado por las fuerzas dispersivas entre dos moléculas aisladas, ϕ_D , puede calcularse como:

$$\phi_D = -\frac{A_1}{r_{12}^6} - \frac{A_2}{r_{12}^8} - \frac{A_3}{r_{12}^{10}} \quad [2.2]$$

donde r_{12} es la distancia entre los centros de las moléculas y A_1 , A_2 , A_3 son constantes. El primer término de esta expresión, que siempre es el que tiene un mayor peso, surge

de la interacción entre ambos dipolos inducidos. El segundo y el tercer término representan, respectivamente, las interacciones dipolo inducido-cuadrupolo inducido y las interacciones cuadrupolo inducido-cuadrupolo inducido. Conforme se acercan las moléculas empiezan a surgir también fuerzas repulsivas, como resultado de la repulsión de las nubes electrónicas. Estas fuerzas repulsivas de corto alcance debidas al tamaño finito de las moléculas se suelen representar de manera semiempírica, mediante una expresión que es inversamente proporcional a la duodécima potencia de la distancia:

$$\phi_R = \frac{B}{r_{12}^{12}} \quad [2.3]$$

Considerando únicamente el primer término de las fuerzas dispersivas y combinándolo con las fuerzas repulsivas, se llega a la función del potencial de Lennard-Jones:

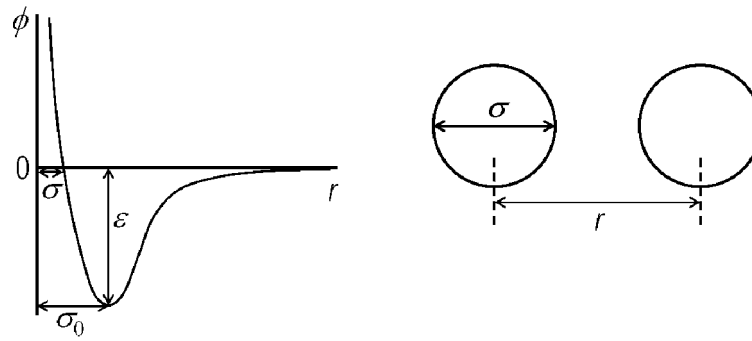
$$\phi = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad [2.4]$$

Las constantes σ y ε , correspondientes al diámetro de Van der Waals y la energía de enlace, respectivamente, son características de cada molécula y sus valores se encuentran tabulados para las moléculas más frecuentemente estudiadas. Estos valores se pueden determinar a partir de propiedades de transporte (viscosidad, conductividad térmica) o de medidas detalladas de las desviaciones de la ley de los gases ideales (segundo coeficiente del virial). Para la mayoría de las moléculas pequeñas los valores obtenidos por ambos métodos son consistentes.

Cuando la interacción se produce entre dos moléculas distintas, se suele emplear la media aritmética en el caso del diámetro de Van der Waals y la media geométrica para la energía de enlace:

$$\sigma_{12} = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2) \quad \varepsilon_{12} = \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2} \quad [2.5]$$

La variación de potencial con la distancia entre las moléculas se muestra en la siguiente figura:

**Figura 2.2.** Potencial de Lennard-Jones.

El punto en el que el potencial es mínimo corresponde a la distancia de equilibrio entre dos moléculas aisladas, la distancia de enlace:

$$\frac{d\phi}{dr} = 0 \quad \therefore \quad \sigma_0 = 2^{1/6} \sigma \quad [2.6]$$

Cuando se trata de moléculas complejas para las que no se tienen tabulados los parámetros de la ecuación de Lennard-Jones, se introducen constantes semiempíricas, quedando la ecuación:

$$\phi = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad [2.7]$$

Existen diversas expresiones para la estimación de la constante correspondiente al término atractivo. Una de las más utilizadas es la de Kirkwood-Müller:

$$A_{K-M} = 6 m c^2 \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\frac{\alpha_1}{\chi_1} + \frac{\alpha_2}{\chi_2}} \quad [2.8]$$

donde m es la masa del electrón, c es la velocidad de la luz, α es la polarizabilidad de la molécula y χ es la susceptibilidad magnética. La energía de atracción es proporcional a la polarizabilidad de las moléculas.

El valor de la constante correspondiente al término repulsivo se puede determinar a partir del mínimo de la función de Lennard-Jones. En este punto, se cumple que $d\phi/dr = 0$:

$$\frac{d\phi}{dr} = \frac{6A}{r_0^7} - \frac{12B}{r_0^{13}} = 0 \quad \therefore \quad B = \frac{Ar_0^6}{2} \quad [2.9]$$

El mayor inconveniente que presenta el método de estimación de la constante del término atractivo es que, según las moléculas estudiadas, son más adecuadas unas u otras ecuaciones ya que los resultados que se obtienen son distintos. Esto es un problema a la hora de desarrollar una aproximación cuantitativa teóricamente, para ser capaces de calcular las energías de adsorción.

Estas energías de interacción son aditivas, por lo que es posible calcular la energía de interacción para una molécula adsorbida sumando las interacciones de esta molécula de adsorbato con todas las de adsorbente.

2.3.1.2. Energía electrostática

En adsorbentes iónicos como las zeolitas, donde existen importantes campos eléctricos en la superficie, surgen contribuciones adicionales a las energías de adsorción descritas previamente. Estas contribuciones se deben a la polarización (ϕ_p), a la interacción campo eléctrico-dipolo permanente (ϕ_μ) y a la interacción gradiente de campo eléctrico-cuadrupolo (ϕ_Q). Estas interacciones se pueden describir con las siguientes expresiones:

$$\phi_p = -\frac{1}{2}\alpha E^2 = -\frac{\alpha q^2}{2r^4(4\pi\epsilon_0)} \quad [2.10]$$

$$\phi_\mu = -\mu E \cos \theta = -\frac{q \mu \cos \theta}{r^2(4\pi\epsilon_0)} \quad [2.11]$$

$$\phi_Q = -\frac{1}{2}Q \frac{\partial E}{\partial r} = -\frac{Qq(3 \cos \theta - 1)}{4r^3(4\pi\epsilon_0)} \quad [2.12]$$

donde E es el campo eléctrico, α es la polarizabilidad, μ es el momento dipolar del adsorbato, Q es el momento cuadrupolar del adsorbato, r es la distancia entre las moléculas que interaccionan, q es la carga eléctrica de los iones de la superficie del adsorbente, θ es el ángulo entre el campo o gradiente de campo eléctrico y el momento dipolar o cuadrupolar y ϵ_0 es la permitividad eléctrica del vacío.

La interacción por polarización es de naturaleza electrostática, ya que requiere la presencia de un campo eléctrico, pero desde el punto de vista del adsorbato es una interacción que no requiere la existencia de un momento dipolar o cuadrupolar permanente, por lo que las interacciones se pueden dividir en dos tipos:

- No específicas: tienen lugar para todas las moléculas (dispersión y polarización).
- Específicas: no tienen lugar con todas las moléculas (campo-dipolo y gradiente de campo-cuadrupolo).

2.3.1.3. Efecto de las propiedades del adsorbato sobre la energía de adsorción

La energía de adsorción es la suma de las energías debidas a todas las interacciones, tanto por dispersión (ϕ_D, ϕ_R) como electrostáticas (ϕ_P, ϕ_μ, ϕ_Q). Las interacciones por dispersión y por polarización son aproximadamente proporcionales a la polarizabilidad de la molécula. En una superficie sin cargas, como puede ser por ejemplo el grafito, las interacciones electrostáticas son nulas, únicamente existen interacciones por dispersión. Para las interacciones por dispersión, tienen importancia tanto las polarizabilidades del adsorbato como las del adsorbente. La polarizabilidad de un átomo aumenta conforme aumenta su tamaño: para elementos del mismo grupo en la tabla periódica, aumenta al aumentar su número atómico debido a que los electrones se encuentran más alejados del núcleo. Para elementos del mismo periodo, descende al aumentar el número atómico a medida que se van llenando los orbitales externos. En el caso de las moléculas, la polarizabilidad suele aumentar con el peso molecular, al haber un mayor número de electrones polarizables. Cuando se pasa de un átomo neutro a un ion, la polarizabilidad se reduce drásticamente.

La energía por dispersión también aumenta con la susceptibilidad magnética, aunque en menor medida (la susceptibilidad aumenta con el peso molecular).

En cuanto a las interacciones electrostáticas, los parámetros más importantes que actúan sobre estas interacciones son la polarizabilidad (α), la carga eléctrica (q), la distancia entre las moléculas (r), el momento dipolar (μ), y el momento cuadrupolar (Q). A continuación, se muestra la influencia de las distintas variables sobre las interacciones electrostáticas:

$$\phi_P \propto \frac{q^2 \alpha}{r^4} \quad [2.13]$$

$$\phi_\mu \propto \frac{q \mu}{r^2} \quad [2.14]$$

$$\phi_Q \propto \frac{q Q}{r^3} \quad [2.15]$$

De estas expresiones se deduce que iones con elevada densidad de carga (iones pequeños o con número de oxidación alto) provocan interacciones electrostáticas más fuertes. Los cationes suelen ser más pequeños que los aniones por lo que, para una misma carga eléctrica, la interacción suele ser más débil en el caso de los aniones.

Como conclusión general, para un adsorbato dado, la energía de adsorción es mayor en un adsorbente polar ya que las fuerzas de interacción por dispersión siempre están presentes; y si el adsorbente es polar también habrá interacciones de tipo electrostático. Asimismo, la energía de interacción será mayor para moléculas que posean momento dipolar o cuadrupolar.

2.3.1.4. Efecto del tamaño de poro y su geometría

La discusión anterior se ha basado en la interacción entre pares de moléculas o átomos. La interacción total es la suma de las interacciones del adsorbato con todas las moléculas del adsorbente, por lo que el tamaño de poro y su geometría influyen mucho en el proceso. En un poro en forma de ranura, las moléculas de adsorbato se encuentran entre dos superficies planas, e interaccionan con ambas simultáneamente, en mayor medida cuanto menor sea el espacio entre ellas, por lo que la energía de adsorción será mayor. En poros cilíndricos y esféricos, el efecto del tamaño de poro sobre la energía de adsorción es mayor, ya que la distancia media entre las moléculas en cualquier dirección es menor (Yang, 2003).

2.3.2. Equilibrio de adsorción

Existen dos tipos de procesos de adsorción, basados bien en el equilibrio o bien en la cinética de adsorción. El objetivo del presente trabajo es el estudio de una

separación basada en el equilibrio, por lo que se explicarán algunas generalidades que serán útiles para la discusión de los resultados.

2.3.2.1. Ley de Henry

Las moléculas adsorbidas sobre la superficie de un sólido se pueden considerar una fase distinta en sentido termodinámico. Las leyes de la termodinámica rigen el equilibrio con el gas (o líquido) circundante. La adsorción física es un proceso exotérmico, que se ve favorecido por las bajas temperaturas mientras que la desorción lo hace por las altas temperaturas. Cuando se trata de concentraciones lo suficientemente bajas, la relación de equilibrio tiende a una forma lineal (Ley de Henry):

$$q = K'p \quad ; \quad q = Kc \quad [2.16]$$

siendo q la concentración adsorbida, p la presión parcial del adsorbato (en el caso de gases), c la concentración del adsorbato (en líquidos) y K' o K la constante de proporcionalidad, también llamada constante de Henry. Esta constante de Henry es la constante de equilibrio de adsorción, y su dependencia con la temperatura se puede esperar que, como es habitual, siga las relaciones de Van't Hoff:

$$K' = K'_0 e^{-\Delta H/RT} \quad ; \quad K = K_0 e^{-\Delta U/RT} \quad [2.17]$$

donde $\Delta H = \Delta U - RT$ es la variación de entalpía del proceso de adsorción. En un proceso exotérmico tanto ΔH como ΔU son negativas, por lo que la constante de Henry disminuye al aumentar la temperatura.

2.3.2.2. Clasificación de Brunauer de las isothermas

Al aumentar la concentración, las relaciones de equilibrio dejan de ser lineales. Brunauer clasificó los tipos de isothermas más frecuentemente observados en cinco tipos, que se muestran en la Figura 2.3.

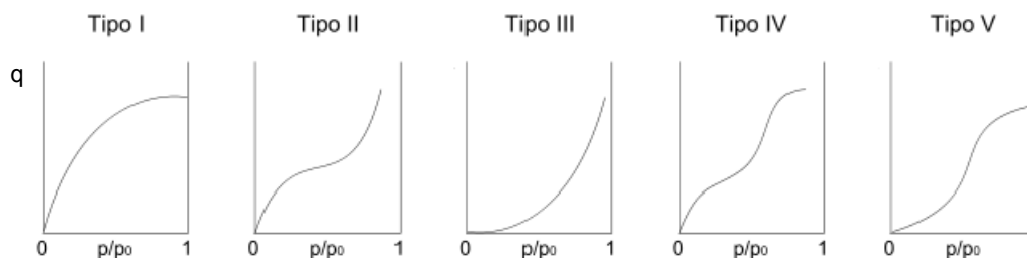


Figura 2.3. Clasificación de las isothermas de Brunauer.

La isoterma de tipo I es característica de procesos de quimisorción, en los que el límite de saturación corresponde a la ocupación de todos los sitios superficiales, o a la adsorción física sobre un material microporoso en el que la saturación corresponde al llenado completo de los microporos. El tipo III corresponde al caso de que la interacción adsorbato-superficie es más débil que la interacción adsorbato-adsorbato. En los sistemas PSA las isothermas suelen ser de tipo I o tipo II.

2.3.2.3. Equilibrio favorable y desfavorable

Para estudiar la dinámica de adsorción en lecho fijo es conveniente clasificar las isothermas de adsorción como favorables, lineales o desfavorables, dependiendo de la forma que tenga la representación gráfica de la concentración adsorbida frente a la presión parcial (o concentración en el caso de líquidos).

En las isothermas favorables, la concentración adsorbida adimensional siempre es mayor que la concentración adimensional de la fase fluida, mientras que en las desfavorables ocurre al contrario (Figura 2.4). Esta clasificación asume que la dirección de la transferencia de materia es desde la fase fluida hacia el sólido (proceso de adsorción). En caso contrario, los estados inicial y final se intercambian, por lo que una isoterma favorable para la adsorción es desfavorable para la desorción, y viceversa.

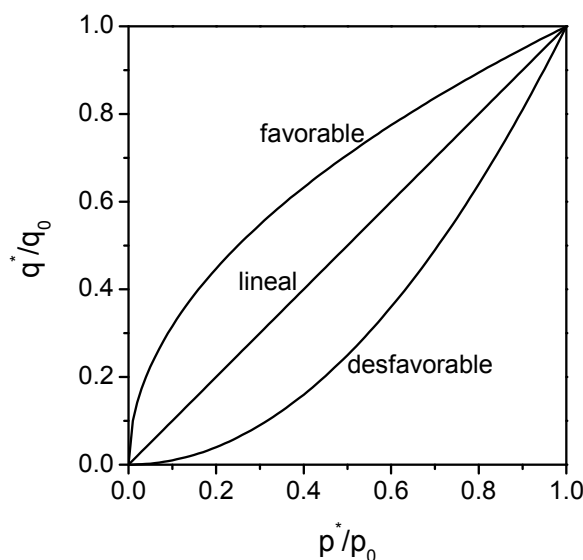


Figura 2.4. Isothermas lineal, favorable y desfavorable.

El hecho de que la isoterma sea favorable o desfavorable influye en la forma del frente de concentración que avanza a lo largo del lecho durante el proceso de adsorción. Cuando la isoterma es favorable se forma un frente brusco durante la adsorción, en forma de escalón, que permite un mayor aprovechamiento de la capacidad de adsorción del sólido, pero durante la desorción el frente formado es disperso, y esto provoca que la desorción sea más difícil. En el caso que se está estudiando, al tratarse de una adsorción reversible, no interesa que la isoterma sea demasiado favorable, ya que aunque esto facilita el proceso de adsorción, complica el de desorción.

2.3.2.4. Modelos para describir el equilibrio de adsorción de gases puros

Existen diversas ecuaciones para tratar de describir las isothermas de adsorción, tanto teóricos como empíricos.

La mayoría de las ecuaciones con un fundamento teórico, que representan el sistema real con diferentes grados de exactitud, se basan en uno de los siguientes modelos:

Modelo de Langmuir

Éste es el modelo empleado para describir el equilibrio de adsorción en el presente trabajo, por lo que se realizará un estudio más detallado.

El modelo de Langmuir, que tiene una base cinética, se basa en la suposición de que en el equilibrio las velocidades de adsorción y desorción son iguales, de manera que la cantidad adsorbida neta no varía. Supone que la adsorción tiene lugar sobre una superficie energéticamente homogénea, y que no hay interacción entre las moléculas de adsorbato.

La isoterma de Langmuir viene dada por la siguiente ecuación:

$$q = \frac{q_s b p}{1 + b p} \quad [2.18]$$

donde q es la concentración adsorbida, p es la presión parcial del gas, q_s es la concentración adsorbida correspondiente a la saturación y b es la constante de adsorción, que está relacionada con la constante de Henry y es función de la temperatura.

En la formulación original de la teoría de Langmuir, el límite de saturación coincide con el momento en el que todos los centros activos de la superficie del adsorbente están ocupados, por lo que este parámetro sería independiente de la temperatura. Realmente se observa una pequeña reducción del límite de saturación con la temperatura, de lo que se deduce que este límite corresponde con el llenado de los microporos del adsorbente.

Como la adsorción física es un proceso exotérmico, el parámetro b de la ecuación decrece con la temperatura, por lo que a mayores temperaturas las isothermas presentan una menor curvatura. La variación del parámetro b con la temperatura se muestra en la siguiente ecuación:

$$b = b_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_{ads}}{RT}\right) \quad [2.19]$$

siendo b_0 un factor preexponencial, R la constante de los gases, T la temperatura y ΔH_{ads} la entalpía de adsorción.

Con el modelo de Langmuir es posible describir con exactitud el comportamiento de algunos sistemas reales, aunque son relativamente pocos. Sin embargo, una gran mayoría de los sistemas reales muestran un comportamiento parecido al descrito por esta ecuación, por lo que su uso es frecuente. Además, este modelo tiene otras ventajas: en el límite de baja concentración se reduce a la ley de Henry, algo necesario para la consistencia termodinámica de cualquier sistema basado en la adsorción física, mientras que a concentraciones elevadas predice una capacidad de adsorción finita. Por estas razones, el modelo de Langmuir es un modelo ampliamente aceptado y empleado en muchos estudios de sistemas PSA.

Isoterma BET

Brunauer, Emmet y Teller propusieron la teoría BET en 1938. Esta teoría se basa en las mismas suposiciones que el modelo de Langmuir: la superficie es energéticamente homogénea (la energía de adsorción no varía conforme avanza la adsorción en una misma capa), y no existen interacciones entre las moléculas adsorbidas. También según esta teoría, una vez alcanzado el equilibrio las velocidades de adsorción y desorción son iguales, por lo que es un modelo con base cinética (Do, 1998). La diferencia principal con el modelo de Langmuir es que en el modelo BET se tiene en cuenta la adsorción en multicapa. La ecuación que representa el modelo BET es:

$$\frac{q}{q_s} = \frac{b(p/p_s)}{(1 - p/p_s)(1 - p/p_s + b p/p_s)} \quad [2.20]$$

siendo q la concentración adsorbida, q_s la concentración adsorbida correspondiente a la saturación, b un parámetro del modelo, p la presión parcial del gas y p_s la presión de saturación del gas.

El modelo BET se utiliza frecuentemente en la medida de área superficial mediante adsorción de nitrógeno a baja temperatura. Para ello es necesario identificar la formación de la monocapa, y conociendo la cantidad de nitrógeno adsorbido en este momento y el tamaño de la molécula, se consigue estimar el área superficial del sólido poroso.

Modelo termodinámico de Gibbs

Este modelo supone que existen tres fases que se encuentran en equilibrio: el gas, la fase adsorbida y el adsorbente, entre las que se distribuyen las moléculas del compuesto que se adsorbe (*Ruthven, 1984*). A partir de este modelo se obtiene la teoría de la fase adsorbida ideal (*Ideal Adsorbed Solution Theory, IAST*), la cual se emplea para la predicción del equilibrio de adsorción de mezclas.

Teoría potencial de Polanyi

Esta teoría parte de la suposición de que existe un volumen de adsorción en el adsorbente sobre el que actúan las fuerzas de atracción del mismo, que define por medio de un potencial de adsorción (*Yang, 2003*). Es especialmente útil para la descripción del equilibrio de adsorción de vapores condensables sobre adsorbentes microporosos.

En muchos casos los modelos teóricos comentados anteriormente no son capaces de describir con exactitud los datos experimentales, por lo que no son válidos para la descripción cuantitativa de los resultados, debido a la complejidad del adsorbente y a las interacciones adsorbato-adsorbente y adsorbato-adsorbato, variables que afectan sobre todo a la heterogeneidad energética del adsorbente. Para afrontar este problema, se pueden utilizar dos enfoques diferentes:

- Utilizar modelos empíricos, que permitan reproducir los datos experimentales con ecuaciones relativamente sencillas, pero sin un fundamento físico.
- Proponer un modelo que describa la heterogeneidad energética del adsorbente, cuyos parámetros se puedan estimar a partir de alguna propiedad del adsorbente, como por ejemplo la distribución volumétrica de tamaños de poro. A partir de este modelo se deduce una ecuación para la isoterma de adsorción, que suele ser bastante compleja o no se puede resolver de manera explícita.

En el diseño de equipos de adsorción se emplean más frecuentemente los modelos empíricos, debido a que por su mayor sencillez facilitan el tratamiento matemático. Los modelos empíricos disponibles en la bibliografía son muy numerosos,

pero hay tres que destacan por su sencillez y capacidad a la hora de ajustar los datos experimentales con exactitud: la isoterma de Freundlich (Yang, 2003), la de Sips (Pakseresht et al., 2002) y la de Toth (Garnier et al., 2011; Tóth, 1995).

2.3.2.5. Equilibrio de adsorción de mezclas de gases

Cuando existe más de un adsorbato con afinidad hacia la superficie del adsorbente, se establece una competencia entre ellos por unirse al sólido. Aquí entran en juego tanto la afinidad de cada componente por el adsorbente como su concentración en la mezcla. Para describir el equilibrio en estos casos, se deben utilizar las isothermas multicomponente. Estas isothermas se pueden clasificar en función de si tienen una base teórica, como es el caso del modelo de Langmuir extendido (Yang, 2003) o la teoría de la disolución adsorbida ideal (Chen et al., 2011; Myers y Prausnitz, 1965); o si son de naturaleza empírica, como el modelo de Sips extendido (Ruthven et al., 1994) o el modelo de Toth extendido (Lito et al., 2011).

En el presente trabajo se ha empleado el modelo de Langmuir extendido para describir el proceso de adsorción de dióxido de carbono y nitrógeno sobre los adsorbentes estudiados, por lo que se realizará una descripción más detallada de este modelo.

Modelo de Langmuir extendido

Este modelo es una generalización del modelo de Langmuir descrito para componentes puros, aplicando las mismas suposiciones a cada uno de los componentes:

$$q_i = \frac{q_{s,i} b_i p_i}{1 + \sum_{j=1}^N b_j p_j} \quad [2.21]$$

donde $q_{s,i}$ y K_i son los parámetros de las isothermas del componente puro y N es el número de componentes (Yang, 2003).

Esta ecuación tiene un fundamento teórico sólido y es válida para reproducir datos experimentales en algunos casos, pero no en otros, en función de si las suposiciones en las que se basa se ajustan mejor o peor a cada caso concreto. No

obstante, este modelo es útil para el diseño de equipos de adsorción (Yang, 2003), ya que se puede incorporar de manera sencilla al modelo del proceso.

2.3.3. Cinética de adsorción

La mayoría de los adsorbentes están constituidos por partículas porosas, ya que para que tengan una elevada capacidad de adsorción deben presentar una gran superficie por unidad de masa.

Para que se dé el proceso de adsorción, la molécula que se va a adsorber debe llegar desde el seno del fluido hasta la superficie del adsorbente (o viceversa en el caso de la desorción). Para que esto sea posible, tienen lugar tres fenómenos en serie:

- Transporte externo, a través de la capa límite de fluido que rodea a la partícula.
- Transporte interno, a través de los poros del adsorbente.
- Adsorción-desorción.

La etapa controlante de este proceso suele ser la de transporte interno, al ser la más lenta de todas (Ruthven, 1984) por lo que el proceso de difusión en los poros suele ser importante para el estudio de la velocidad de adsorción.

2.3.3.1. Difusión en partículas porosas

La difusividad efectiva a través de los poros del adsorbente es un parámetro complejo, que suele incluir contribuciones de más de un mecanismo. Los mecanismos de transporte involucrados en el transporte interno son:

- Difusión molecular.
- Difusión de Knudsen.
- Difusión superficial.
- Flujo convectivo.

Según cuál sea la estructura del adsorbente y el intervalo de concentraciones utilizado, cada uno de los mecanismos de difusión tendrá una mayor o menor importancia. Estos mecanismos se han descrito y son bien conocidos por separado,

aunque hacer una predicción de la difusividad no siempre es fácil porque depende mucho de la estructura porosa del sólido.

A continuación se describirá más detalladamente cada uno de los mecanismos posibles para el transporte interno en los poros del adsorbente.

Difusión molecular

Si el transporte interno tiene lugar únicamente debido a la difusión molecular, la difusividad efectiva viene dada por:

$$D_e = \frac{D_m \varepsilon}{\tau} \quad [2.22]$$

donde D_m es la difusividad molecular, ε es la porosidad del adsorbente y τ la tortuosidad de los poros. Este mecanismo de difusión está gobernado por los choques intermoleculares, y se puede describir con la ley de Fick. Es el mecanismo de difusión principal en poros relativamente grandes, cuando el recorrido libre medio de la molécula (distancia media recorrida entre las colisiones con otras moléculas) es pequeño en relación con el diámetro del poro, como puede ser en los macroporos de pellets o de carbón activado.

Difusión de Knudsen

Cuando se trata de poros pequeños y bajas presiones, el recorrido libre medio de las moléculas de la fase gaseosa puede ser mayor que el diámetro del poro. En estas condiciones la principal resistencia difusional se debe a las colisiones de las moléculas con las paredes del poro, que son más frecuentes que las colisiones de las moléculas entre sí, lo que se conoce como difusión de Knudsen.

La difusividad de Knudsen se puede estimar con la expresión:

$$D_K = \frac{d_{poro}}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad [2.23]$$

donde d_{poro} es el diámetro de poro y M es la masa molecular de la especie que difunde en la fase gaseosa.

Este mecanismo de difusión tiene importancia en adsorbentes con micro y mesoporos, en los que los choques de las moléculas de la fase gaseosa con las paredes del sólido son relativamente frecuentes.

Es posible encontrarse en un régimen de transición, en el que tenga importancia tanto la difusión de Knudsen como la difusión molecular. En este caso la difusividad se estima teniendo en cuenta las dos contribuciones, utilizando la ecuación de Bosanquet:

$$D_e = \left[\frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_k} \right]^{-1} \frac{\varepsilon}{\tau} \quad [2.24]$$

Difusión superficial

Tanto la difusión molecular como la difusión de Knudsen consideran el flujo de la fase gaseosa en el interior del poro. Existe otra posibilidad, que es el movimiento de las moléculas adsorbidas sobre la superficie del poro, saltando entre centros de adsorción adyacentes pero sin llegar a desorberse, superando una barrera energética que es inferior a la necesaria para la desorción.

La movilidad de las moléculas adsorbidas es mucho menor que la de las que se encuentran en la fase gaseosa, aunque al ser la concentración mucho mayor, la contribución al transporte interno puede ser importante. Esta difusión se puede describir utilizando la ley de Fick, pero utilizando el gradiente de concentración adsorbida:

$$N = -D_s \rho_p \frac{dq}{dx} \quad [2.25]$$

donde N es el flujo correspondiente a la difusión superficial, D_s es la difusividad superficial y ρ_p es la densidad de partícula.

Este mecanismo de difusión es poco importante a bajas concentraciones, ya que la concentración adsorbida es menor. En el caso de las zeolitas, su contribución es mayor en el interior de los cristales que en el exterior, ya que los canales son de tamaño molecular y las moléculas se encuentran en su mayor parte adsorbidas en el interior del sólido.

Flujo convectivo

Si hay un gradiente de presión total a lo largo de la coordenada en la que se produce el flujo de materia, se produce un flujo adicional debido a la diferencia de presión. Éste es un flujo que no produce una separación, sino que se debe al movimiento de toda la mezcla gaseosa. Normalmente, este tipo de flujo suele ser despreciable porque la pérdida de presión a lo largo de una partícula individual es muy pequeña. Sin embargo, puede ser importante en macroporos cuando se tiene un gradiente de presión importante (como puede ser un proceso HPLC).

2.3.3.2. Modelo LDF

El modelo LDF (*Linear Driving Force*) es una aproximación que se introduce para simplificar la resolución del modelo de adsorción.

Para modelar el proceso de adsorción, el transporte interno por difusión en poros y superficial se describe con la ley de Fick, que postula que el flujo de adsorbato en un punto del adsorbente es proporcional al gradiente de concentración del adsorbato en ese punto. Para resolver el modelo y predecir el perfil de concentración en las partículas es necesario conocer la variación del gradiente de concentración con la posición radial. En sistemas en los que existe más de un adsorbible, con isothermas de adsorción multicomponente, los flujos de cada componente pueden depender de su concentración y del gradiente de otros componentes, complicando la resolución del modelo. Además, si la operación se lleva a cabo en lecho fijo la resolución se complica aún más, porque se debe tener en cuenta la variación de concentración con la coordenada axial del lecho.

Para facilitar la resolución matemática del modelo se puede introducir la aproximación LDF, que consiste en suponer que el flujo de adsorbible que penetra en las partículas es proporcional a una fuerza impulsora lineal en vez de al gradiente de concentración en la partícula. Si se emplea la concentración en los poros, el flujo de un componente i es:

$$F_i = k_{p,i} (c_i - \bar{c}_i) \quad [2.26]$$

Si se emplea la concentración adsorbida, el flujo es:

$$F_i = \rho_p k_{s,i} (q_i^* - \bar{q}_i) \quad [2.27]$$

donde F_i es el flujo de adsorbible entre el gas y el adsorbente, $k_{p,i}$ es el coeficiente de transferencia interno en poros, $k_{s,i}$ es el coeficiente de transferencia interno en fase adsorbida, c_i es la concentración de adsorbible en el seno del gas, $\bar{c}_i$ es la concentración media en la fase gaseosa en el interior de los poros, $\bar{q}_i$ es la concentración media adsorbida y q_i^* es la concentración adsorbida en equilibrio con la fase gaseosa.

En materiales microporosos, como las zeolitas, normalmente se cumple que $\rho_p q \gg \varepsilon_p c$, con lo que se puede despreciar la cantidad de adsorbible que queda en la fase fluida en el interior de los poros y la ecuación se simplifica:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{15 D_s}{R^2} (q^* - \bar{q}) \quad [2.28]$$

Cuando se aplica el modelo LDF, se puede emplear un coeficiente de transporte global que engloba todos los posibles mecanismos de transporte. Este parámetro se puede estimar a partir de la expresión propuesta por Farooq y Ruthven (*Farooq y Ruthven, 1990*):

$$k_{s,i} = \left[\frac{r_p \rho_p q_{iF}}{A k_f C_{iF}} + \frac{r_p^2 \rho_p q_{iF} \tau}{B \varepsilon_p D_{i-He} C_{iF}} + \frac{r_c^2}{15 D_c} \right]^{-1} \quad [2.29]$$

donde C_{iF} es la concentración del componente i en la alimentación, ρ_p es la densidad de partícula, q_{iF} es la concentración adsorbida en equilibrio con C_{iF} , r_p es el radio de la partícula, k_f es el coeficiente de transferencia de materia externo, τ es la tortuosidad del entramado de macroporos, r_c es el radio de los cristales y D_c es la difusividad intracrystalina. El parámetro A tiene un valor de 2 cuando se trata de cilindros y 3 cuando se trata de esferas, y el valor de B es de 8 para cilindros y 15 para esferas. En esta expresión, el primer término corresponde a la resistencia a la transferencia de materia que presenta la capa límite, el segundo corresponde a la difusión en macro y mesoporos y el tercero corresponde a la difusión en microporos.

Según esta expresión, un menor tamaño de partícula favorece el proceso de adsorción, al ser los poros más accesibles y la distancia difusional menor.

2.3.3.3. Dinámica de adsorción en lecho fijo

Los experimentos realizados para el estudio de la adsorción en el presente trabajo se han llevado a cabo en una instalación de lecho fijo, por lo que se explicarán los fundamentos de su dinámica.

Durante el proceso de adsorción, se forma un perfil de concentración en el interior del lecho que avanza a una cierta velocidad (Figura 2.5). En el desarrollo de este perfil se distinguen una serie de etapas:

- En el instante inicial ($t=0$) el lecho se encuentra libre de adsorbato y se comienza a alimentar una corriente fluida con una concentración dada de adsorbible (C_0), que permanecerá constante a lo largo del tiempo.
- Transcurrido un determinado tiempo ($t=t_1$), el adsorbible comienza a difundir hacia el interior de las partículas con las que entra en contacto. Debido a las resistencias al transporte (capa límite y difusión en poros), la forma del perfil de concentración no es de escalón, sino que existe una zona en la que la concentración disminuye gradualmente desde la concentración inicial hasta cero (correspondiente al lecho limpio). Ésta es la zona de transferencia de materia (ZTM), que tendrá un tamaño mayor o menor en función de si la resistencia al transporte es grande o pequeña.
- Transcurrido un determinado tiempo ($t=t_2$), el adsorbente situado a la entrada del lecho llega a saturarse, alcanzando una concentración adsorbida que está en equilibrio con la concentración de la corriente que entra al lecho. En este momento, el adsorbente que se encuentra a continuación de éste se encuentra parcialmente saturado (se encontraría en el interior de la zona de transferencia de materia), y tras esta zona se encontraría otra con el adsorbente limpio. Según se va saturando mayor cantidad de adsorbente, la zona de transferencia de materia va avanzando a lo largo del lecho.
- Cuando la zona de transferencia de materia alcanza la salida del lecho ($t=t_3$), esta zona se encuentra al final del lecho, y la zona precedente se encuentra totalmente saturada. En este momento el adsorbible comienza a aparecer en la corriente de salida, lo que se conoce como rotura del lecho. El tiempo al que esto ocurre se denomina tiempo de rotura y marca el final de la etapa de adsorción. Para tiempos superiores al de

rotura, la concentración de salida aumenta gradualmente hasta alcanzar la concentración de la corriente alimentada, momento en el que se alcanza la saturación completa del adsorbente ($t=t_5$, Figura 2.6).

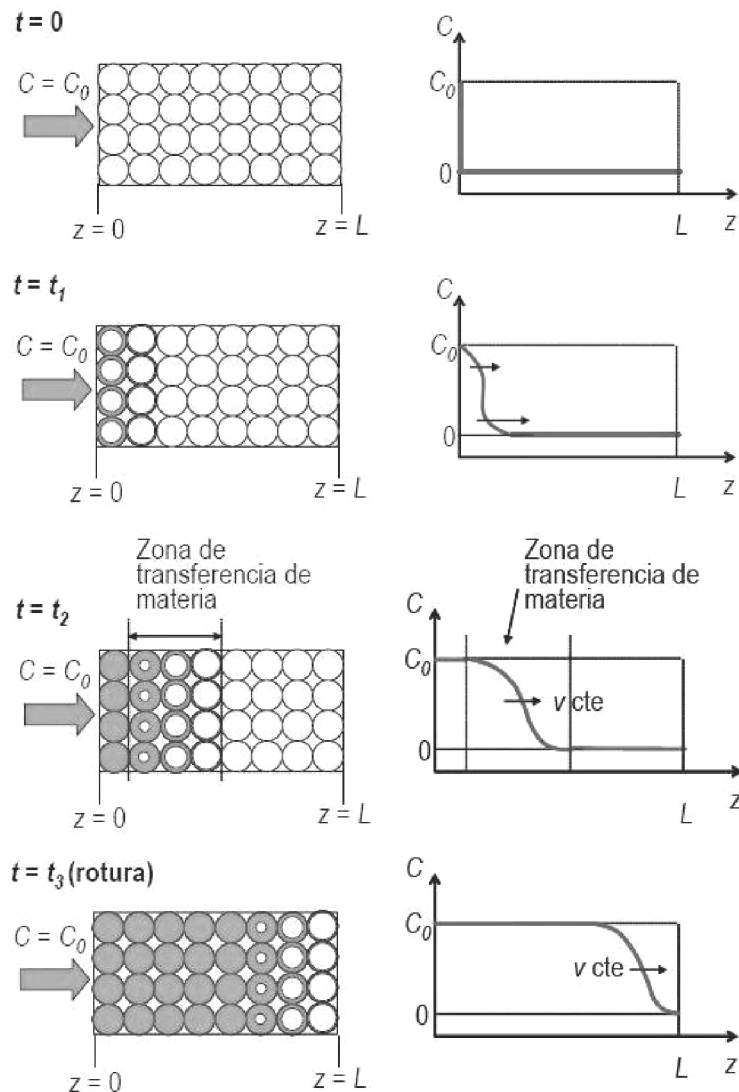


Figura 2.5. Desarrollo de un perfil de concentración.

Una manera de estudiar el comportamiento de una columna de adsorción en lecho fijo, es considerar la respuesta del sistema, inicialmente libre de adsorbato, a una perturbación en forma de escalón en la concentración de adsorbible en la corriente de entrada. La respuesta a esta perturbación se conoce como curva de rotura.

Una curva de rotura es la representación de la concentración de la corriente que sale del lecho de adsorción frente al tiempo (Figura 2.6). Los tiempos se corresponden con los que aparecen en la Figura 2.5.

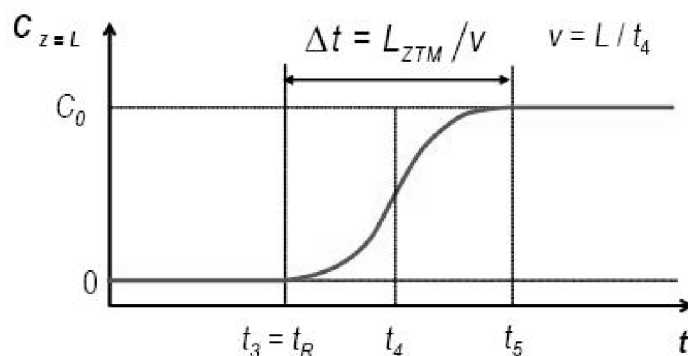


Figura 2.6. Curva de rotura.

En la figura anterior, Δt es el tiempo que tarda la zona de transferencia de materia (ZTM) en salir del lecho. En esta zona, la concentración varía gradualmente desde cero (correspondiente al lecho limpio) hasta la concentración adsorbida que se encuentra en equilibrio con la corriente de alimentación. Este tiempo depende tanto de la longitud de esta zona como de su velocidad de avance a lo largo del lecho.

Si se tuviera un lecho de adsorción con un comportamiento ideal, con el fluido circulando en flujo pistón y sin resistencias a la transferencia de materia, la variación de concentración a la salida del lecho sería exactamente igual a la variación a la entrada, con la única diferencia de un tiempo de retraso que correspondería con el tiempo de residencia de cada molécula en el lecho, y la longitud de la zona de transferencia de materia sería nula.

En sistemas reales se observan una serie de desviaciones respecto al comportamiento descrito, producto de la combinación de los efectos de la dispersión axial y la resistencia a la transferencia de materia en el adsorbente. A partir de la medida del tiempo de retraso es posible obtener información acerca del equilibrio de adsorción, mientras que la medida de la dispersión proporciona información sobre la cinética de adsorción y la dispersión axial que se produce en el interior del lecho. Para obtener esta información, es necesario comparar los datos experimentales con los que se predicen de

manera teórica, calculados a partir de un modelo que trate de reproducir el comportamiento del sistema.

Es interesante que la longitud de la zona de transferencia de materia sea lo menor posible, ya que de esta manera se logra un mayor aprovechamiento de la capacidad del lecho cuando se alcanza el tiempo de rotura. La longitud de esta zona depende de varios factores:

- Tipo de isoterma: cuando la isoterma es favorable la ZTM formada tiene una longitud constante, y avanza por el lecho a velocidad constante. En el caso de isothermas desfavorables, la ZTM aumenta su longitud conforme avanza por el lecho.
- Resistencia a la transferencia de materia: cuanto mayor es esta resistencia mayor es la longitud de la ZTM, debido a que las moléculas de adsorbible tardan más en alcanzar los sitios de adsorción.
- Dispersión axial: cuanto mayor es esta dispersión, mayor es la ZTM, debido a que hay una mayor mezcla en la fase fluida a lo largo de la dirección axial, entre zonas en las que el fluido intersticial tiene distinta concentración.

En la práctica, debido a la elevada complejidad de los modelos necesarios para describir detalladamente el proceso de adsorción en lecho fijo, es común trabajar con suposiciones. Algunas de las suposiciones que se suelen utilizar frecuentemente son (Delgado *et al.*, 2006):

- Flujo de tipo pistón con dispersión únicamente en la dirección axial.
- Equilibrio térmico local entre el adsorbente y el gas que lo rodea.
- Velocidad de transferencia de materia descrita mediante el modelo LDF.
- La fase gaseosa se comporta como un gas ideal.
- Los gradientes de concentración y temperatura en el sentido radial se pueden despreciar.

2.4. EL PROCESO PSA

En los sistemas *Pressure Swing Adsorption* (PSA), se utilizan dos o más lechos idénticos para separar mediante un proceso de adsorción de manera continua una corriente gaseosa. Así, mientras un lecho se encuentra en la etapa de adsorción, otro se encuentra en la etapa de regeneración, y éstos van alternándose de manera que la operación sea continua. La regeneración del lecho se lleva a cabo mediante una disminución de la presión.

La diferencia principal entre un ciclo PSA y un ciclo TSA (*Temperature Swing Adsorption*) es el tipo de energía empleado para la etapa de regeneración: en el primer caso se trata de trabajo mecánico (variación de presión), mientras que en el segundo se trata de calor (variación de temperatura). Normalmente, los costes derivados de la variación de presión son mayores que los de la variación de temperatura (*Ruthven, 1984*), por lo que una utilización eficiente de la energía es esencial para poder emplear un ciclo PSA de manera económica, sobre todo en el caso de unidades a gran escala. Para ello se puede recurrir a diferentes estrategias, como la igualación de presiones entre lechos interconectados que se encuentran en distintas etapas del ciclo, con el objetivo de reducir la energía que es necesario aportar para la variación de presión (*Yang, 2003*).

Las principales ventajas que presentan los procesos PSA frente a otras técnicas de separación son la alta producción por unidad de volumen de lecho, debido a la mayor rapidez del cambio de presión respecto al de temperatura, y que son capaces de llegar a purezas elevadas con compuestos que no se adsorben fuertemente. Sin embargo, presenta el inconveniente del mayor coste de la energía mecánica y que puede ser necesario llegar a alcanzar muy bajas presiones (*Ruthven, 1984*).

Las etapas más comunes en un ciclo PSA son (*Ruthven et al., 1994*):

- Presurización con la corriente de alimentación (paso de presión baja a presión alta).
- Alimentación a alta presión.
- Despresurización (paso de presión alta a presión baja).
- Purga con producto ligero o con vacío, para regenerar el lecho, a baja presión.

En la siguiente figura se muestra un esquema del funcionamiento de un ciclo PSA típico. En lo sucesivo se empleará la nomenclatura indicada en la figura:

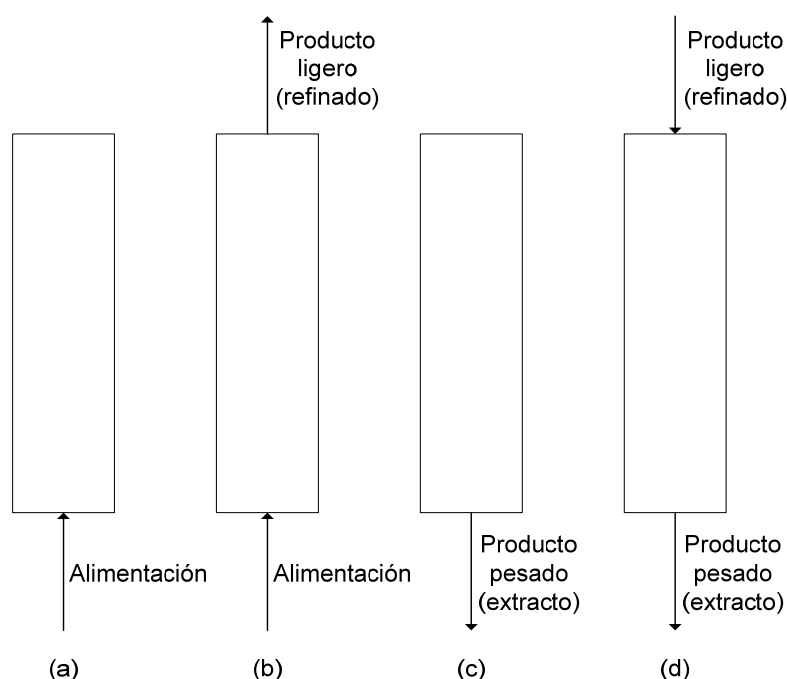


Figura 2.7. Etapas de un ciclo PSA: presurización (a), alimentación a alta presión (b), despresurización (c) y purga con producto (d).

La etapa de purga se emplea para conseguir una separación eficiente. Al llevarse a cabo en contracorriente, asegura que las especies más fuertemente adsorbidas avanzan hacia el extremo de lecho por el que se introduce el alimento, evitando la contaminación del producto refinado en el siguiente ciclo. Se debe introducir una cantidad de purga suficiente como para eliminar el gas residual de los espacios vacíos del lecho y desorber la mayor parte de las moléculas de adsorbato que han quedado retenidas en el sólido. Al aumentar la purga, aumenta la pureza del producto obtenido, aunque a partir de un cierto volumen esta ganancia de pureza es marginal. En la práctica, el volumen de purga, medido a baja presión, suele estar entre una y dos veces el volumen de la corriente de alimentación (medido a alta presión). Debido al aumento de volumen en la despresurización, la fracción de la corriente de producto utilizada para la purga es pequeña, y se reduce conforme aumenta la presión de operación. Por tanto, para minimizar las pérdidas de producto debidas a esta corriente de purga, suele interesar trabajar a presiones altas, aunque no en exceso, ya que al aumentar la presión también aumentan las pérdidas de producto en la etapa de despresurización (*Ruthven, 1984*).

Para llevar a cabo una separación mediante un ciclo PSA, se pueden utilizar distintas etapas en función del objetivo que se pretende conseguir. Los diferentes tipos

de etapas elementales se pueden combinar libremente para alcanzar la separación deseada. Estos tipos de etapas son (Ruthven et al., 1994):

➤ Presurización:

- Presurización con la alimentación en paralelo:

Se presuriza el lecho con la corriente de alimentación. Con este proceso se consigue un enriquecimiento en el componente que se adsorbe menos en la fase gaseosa al final del lecho.

- Presurización con producto ligero en contracorriente:

Se presuriza el lecho con el producto ligero obtenido, introduciéndolo en contracorriente con la alimentación. De esta manera se consigue un frente de concentración más brusco, mejorando la pureza y la recuperación del producto ligero.

➤ Adsorción a alta presión:

- Extracción de producto ligero a presión constante:

Se introduce la corriente de alimentación por un extremo del lecho y por el otro se obtiene producto ligero, manteniendo constante la presión en el interior del lecho. Así, se obtiene una corriente de producto ligero a alta presión.

- Extracción de producto ligero a presión variable:

Durante la extracción del producto ligero se va reduciendo la presión en el interior del lecho. Con esta etapa se alcanza una recuperación muy alta de la especie que se adsorbe menos, pero la corriente de producto ligero se obtiene a baja presión.

➤ Despresurización:

- Despresurización en contracorriente:

Para despresurizar el lecho se extrae gas por el extremo por el que se ha introducido la corriente de alimentación. Solamente se utiliza cuando se requiere un producto ligero de alta pureza, ya que previene la contaminación del extremo del lecho por el que se obtiene éste con las especies que se adsorben con mayor fuerza.

- Despresurización en paralelo hasta una presión intermedia:

Se despresuriza el lecho hasta una presión intermedia entre la de adsorción y la de desorción. Esta etapa se lleva a cabo antes de la

despresurización en contracorriente a baja presión, cuando se requiere una elevada pureza del producto ligero. También mejora la pureza del producto pesado y la recuperación del producto ligero.

➤ Desorción a baja presión:

○ Desorción con alimentación de producto en contracorriente:

Se alimenta el producto obtenido por el extremo del lecho contrario al de la alimentación. Esta etapa mejora la pureza del producto ligero a costa de reducir su recuperación. La purga a presión por debajo de la atmosférica reduce las pérdidas de producto ligero, pero aumenta el consumo energético.

○ Desorción en contracorriente sin purga:

El producto pesado sale por el extremo del lecho por el que se introduce la alimentación. Al realizar la desorción sin ningún tipo de purga se consiguen mayores recuperaciones, pero se reduce la pureza de los productos obtenidos.

➤ Igualación de presiones:

Se conecta un lecho que se encuentra a alta presión a otro que se encuentra a baja presión, por el extremo por el que se introduce la alimentación o por el que se obtiene el producto ligero, permitiendo que se igualen las presiones en un punto intermedio entre ambas. De esta manera se logra una buena separación y se reduce la energía necesaria para el cambio de presión.

➤ Purga con pesado:

El lecho se purga introduciendo una corriente de producto pesado después de la etapa de alimentación, en la misma dirección que ésta y a la misma presión que la etapa de alimentación. De esta manera se mejora la pureza del producto pesado obtenido, porque se aumenta la concentración del compuesto que se retiene con mayor fuerza en la fase adsorbida.

2.4.1. El ciclo Skarstrom

El ciclo Skarstrom (*Skarstrom, 1960*) es uno de los ciclos PSA más sencillos y más ampliamente utilizados. En él se emplean dos lechos, conectados como se muestra en la Figura 2.8:

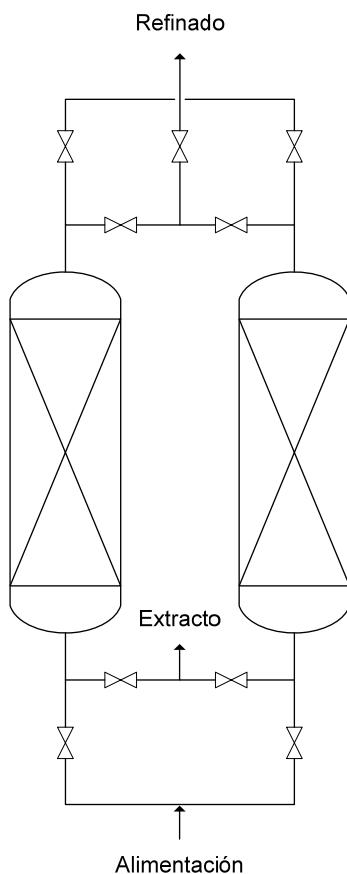


Figura 2.8. Equipo utilizado para el ciclo Skarstrom.

El ciclo Skarstrom está formado por cuatro etapas, que son: presurización, adsorción, despresurización y purga.

Ambos lechos siguen esta secuencia de etapas, como se muestra en la Figura 2.9, de manera que aunque la operación de adsorción sea discontinua, el proceso de separación pueda operar de manera continua alternando la adsorción en un lecho y en otro.

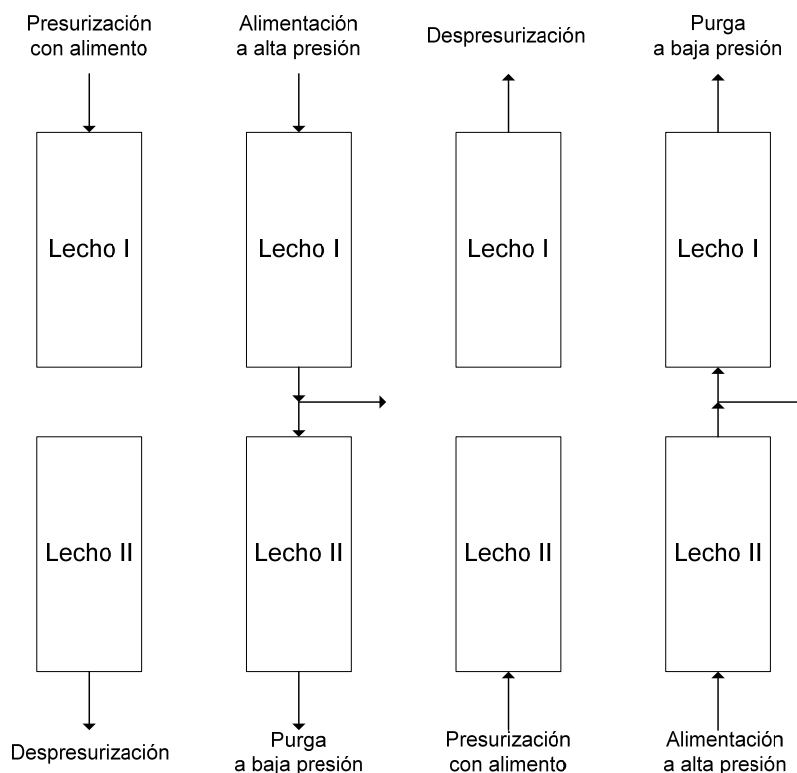


Figura 2.9. Etapas del ciclo Skarstrom.

En este ciclo se pueden aplicar algunas modificaciones con el objetivo de mejorar el rendimiento, como pueden ser (*Ruthven et al., 1994*):

- Igualación de presiones: con el objetivo de reducir el consumo de energía, se utiliza la corriente de salida a alta presión de uno de los lechos para presurizar parcialmente el otro.
- Purga con el extracto: se purga el lecho con esta corriente a alta presión, con lo que se consigue aumentar la pureza del extracto.

2.4.2. Separación de dióxido de carbono mediante la tecnología PSA

El dióxido de carbono se encuentra en los gases de combustión emitidos por gran cantidad de industrias, como las plantas de producción de energía, acero o cal. Las concentraciones suelen ser elevadas (15-35 %). La afinidad de este gas por gran cantidad de adsorbentes, como zeolitas o tamices moleculares de carbón, es más elevada que la del nitrógeno, componente mayoritario de los gases de combustión. Por tanto, la separación mediante el empleo de un ciclo PSA es posible (*Ruthven et al., 1994*).

Una vez separado, es posible encontrar una gran cantidad de aplicaciones para el dióxido de carbono en la industria química (*Delgado et al., 2006*), ya sea en estado sólido (hielo seco), líquido (refrigerante), gaseoso (equipos de extinción de incendios) o supercrítico (extracción supercrítica). El dióxido de carbono obtenido se puede emplear para controlar la concentración de este gas en el interior de los invernaderos para aumentar la productividad de ciertos cultivos (*Seginer et al., 1986*), ya que ésta aumenta en una atmósfera con un cierto enriquecimiento en dióxido de carbono. También es posible aprovechar este gas en la producción de algas, con el objetivo de producir biodiesel o algún tipo de combustible a partir de la biomasa (*Israel et al., 2005; Mike, 2009*). Otras posibles aplicaciones para el dióxido de carbono obtenido se encuentran en la industria alimentaria, la producción de algunos tipos de plásticos, procesamiento de metales y fabricación de agentes de limpieza alternativos a los hidrofluorocarbonos, entre otros (*Petersen et al., 2005*)

Gracias a estas aplicaciones, es posible dar una salida al menos a una parte del dióxido de carbono obtenido de la separación, cubriendo parte de los costes de la misma. Sin embargo, debido a las grandes cantidades de dióxido de carbono producidas en la industria, la mayor parte de este gas tendría como destino su secuestro en los fondos marinos o sumideros geológicos, como pueden ser formaciones geológicas subterráneas, bolsas de gas o petróleo vacías o minas abandonadas. Se estima que en el caso de la inyección directa en aguas oceánicas profundas, un 90 % del dióxido de carbono inyectado a profundidades superiores a los 3000 metros permanecería almacenado o completamente disuelto durante al menos 500 años (*Khoo y Tan, 2006*).

En bibliografía es posible encontrar diversos trabajos sobre la separación de dióxido de carbono, tanto a partir de gases de combustión (*Jeon et al., 2004; Kim et al., 2003; Reddy y Vyas, 2009*) como en otros procesos, como puede ser la obtención de gas de síntesis (*Ribeiro et al., 2010*). Se han encontrado procesos que utilizan carbón activo como adsorbente para la captura del dióxido de carbono en gases de combustión (*Dantas et al., 2011*), y también zeolitas (*Gomes y Yee, 2002*) desarrollando modelos para describir el comportamiento del lecho y permitir el diseño de la separación mediante un ciclo PSA. La aportación original del presente trabajo es el estudio sistemático del efecto de cada una de las etapas que se pueden emplear en un ciclo PSA sobre la separación del dióxido de carbono y la optimización del proceso.

La principal ventaja del proceso de separación de dióxido de carbono mediante un ciclo PSA respecto a la separación clásica con aminas es el consumo energético. La

separación con aminas es un proceso ampliamente utilizado en plantas térmicas, utilizando como disolventes típicamente monoetanolamina, dietanolamina y carbonato potásico. El consumo energético necesario para este proceso es de 330-340 kWh por tonelada de dióxido de carbono retenido, mientras que en el caso de un ciclo PSA utilizando carbón activo o zeolitas como adsorbentes este consumo energético puede ser de 160-180 kWh por tonelada de dióxido de carbono (*Khoo y Tan, 2006*).

2.5. ADSORBENTES

La selección de un adsorbente adecuado para una separación dada es un problema complejo. El criterio principal a la hora de seleccionar el adsorbente es la isoterma de equilibrio, aunque la cinética del proceso también puede ser importante. Se deben considerar las isothermas de equilibrio de todos los componentes de la mezcla, en los intervalos de presión y temperatura de operación (*Yang, 2003*). En el caso de la adsorción física, también es importante la capacidad de regeneración que tenga, ya que solamente se va a aprovechar la fracción de la capacidad de adsorción que corresponde a la adsorción reversible. Actualmente, el número de adsorbentes que se pueden obtener a gran escala no es muy grande. El desarrollo de nuevos procesos se encuentra limitado por la disponibilidad de nuevos adsorbentes, específicos para cada separación.

Los adsorbentes se suelen caracterizar en primer lugar en función de sus propiedades superficiales, como son el área específica y la polaridad. Para que la capacidad de adsorción sea elevada es conveniente que también lo sea el área superficial. Sin embargo, conseguir una gran área superficial implica un aumento del número de poros de pequeño tamaño. El tamaño de estos poros determina la accesibilidad de las moléculas de adsorbato a la superficie de adsorción, por lo que la distribución de tamaños de poro es otra variable importante a la hora de caracterizar las propiedades de un adsorbente (*Suzuki, 1990*).

En cuanto a la polaridad de la superficie, es una medida de la afinidad de ésta por compuestos polares, como puede ser el agua. Según esta clasificación, se pueden establecer dos grandes grupos de adsorbentes:

- Adsorbentes polares o hidrofílicos. Ejemplos de este tipo de adsorbentes son los aluminosilicatos o zeolitas, alúmina activada o gel de sílice.
- Adsorbentes no polares o hidrofóbicos. Ejemplos de este tipo son los adsorbentes carbonosos, poliméricos y materiales tipo silicalita.

En el presente trabajo se ha estudiado la adsorción de dióxido de carbono sobre carbón activado y zeolitas. A continuación se describen brevemente los adsorbentes estudiados.

2.5.1. Carbón activado

Los carbones activados son materiales microporosos. La mayoría de los centros de adsorción se encuentran en el interior de los poros, en espacios bidimensionales entre planos grafiticos. En el grafito, la distancia entre estos planos es de 3.76 Å, pero en el caso de los carbones activados, con una estructura más desordenada, estas distancias son mayores, lo que explica su mayor accesibilidad para las moléculas de adsorbato.

Normalmente, el carbón activado se prepara por procesos de descomposición térmica de materiales carbonosos, seguidos de una activación mediante vapor o dióxido de carbono a elevada temperatura (700-1100 °C). El proceso de activación consiste esencialmente en la eliminación de compuestos de tipo alquitrán formados durante la pirólisis, abriendo los poros.

La estructura del carbón activo consiste en microcristales de grafito dispuestos unos junto a otros con una orientación aleatoria, y los espacios entre estos cristales forman los macroporos. La distribución de tamaños de poro suele ser trimodal, variando según las condiciones de síntesis, pirólisis y activación. En la Tabla 2.2 se muestran valores típicos de propiedades de carbones activos, aunque mediante procedimientos específicos es posible preparar carbones con porosidad, área específica y capacidad de adsorción aún mayores (*Ruthven, 1984*).

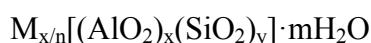
Tabla 2.2. Tamaños de poro en un carbón activado típico.

	Microporos	Mesoporos	Macroporos
Díámetro (Å)	<20	20-500	>500
Volumen de poros (cm ³ g ⁻¹)	0.15-0.5	0.02-0.1	0.2-0.5
Área específica (m ² g ⁻¹)	100-1000	10-100	0.5-2
(Densidad de partícula: 0.6-0.9 g cm ⁻³ ; porosidad: 0.4-0.6).			

La superficie de un carbón activado es esencialmente no polar, aunque puede presentar cierta polaridad debido a la oxidación de la superficie. Por tanto, los adsorbentes carbonosos tienden a ser hidrofóbicos, por lo que se utilizan en la adsorción de compuestos orgánicos para decolorar el azúcar, purificación de agua, recuperación de disolventes, adsorción de vapores de gasolina en automóviles y purificación de aire, entre otras aplicaciones.

2.5.2. Zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos porosos con una estructura cristalina, cuya fórmula general es:



siendo M un catión metálico que no forma parte de la estructura cristalina, x e y la proporción de tetraedros con aluminio y silicio en el centro, respectivamente, y m el número de moléculas de agua presentes en la estructura cristalina. Su unidad estructural básica es el tetraedro TO₄, donde T suele ser un átomo de silicio o aluminio, que ocupa el centro, y los vértices están ocupados por los átomos de oxígeno. El catión metálico M, que no forma parte de la estructura cristalina, se encarga de compensar las cargas negativas debidas a la presencia de aluminio (*Rouquerol et al., 1999*). Estos tetraedros se unen a través de sus vértices, compartiendo los átomos de oxígeno, de manera que cada uno pertenece a dos tetraedros simultáneamente. De esta manera, forman una estructura tridimensional con un orden de largo alcance. Esta estructura es abierta, con poros de dimensiones moleculares en los que pueden penetrar distintos compuestos. La estructura microporosa viene determinada por la celda unidad de la zeolita, según el ordenamiento de los tetraedros en unidades secundarias. Así, el tamaño de poro es uniforme, no existe una distribución de tamaños. Ésta es la principal diferencia de las zeolitas en comparación con los adsorbentes microporosos tradicionales (*Ruthven, 1984*).

Se conocen algunas estructuras de zeolitas sin aluminio, denominadas silicalitas, pero no es posible obtener alúmina en forma zeolítica. De hecho, según la regla de Lowenstein (*Rouquerol et al., 1999; Weitkamp, 2000*), para evitar la formación de enlaces Al-O-Al, la mínima relación Si/Al posible es de la unidad.

Existe una gran variedad de zeolitas, debido a los diferentes ordenamientos de estos tetraedros en unidades estructurales secundarias, que después se unen entre sí dando lugar a diversas redes tridimensionales. Las dos unidades estructurales secundarias más simples son anillos de 4 ó 6 tetraedros, y otras están formadas por anillos más grandes, sencillos o dobles, pudiendo contener hasta 16 átomos T.

La estructura de una zeolita se puede describir de varias maneras en términos cristalográficos. Se pueden utilizar los siguientes parámetros estructurales: tipo de unidades estructurales secundarias, densidad de la red, secuencias de coordinación, dimensiones de la celda unidad y composición, dirección de los canales o de sus aperturas. Estos valores se encuentran tabulados para una gran cantidad de zeolitas. Hasta el año 2007, en el que se publicó la última edición de *Atlas of Zeolite Framework Types*, se han descrito 176 redes cristalinas distintas para las zeolitas (Baerlocher et al., 2007).

En función de la composición y la estructura cristalina de la zeolita, se observa una variación de sus propiedades como adsorbentes. Así, cuando el contenido en aluminio es elevado, aparecen altas afinidades hacia el agua y otros compuestos polares, mientras que cuando se tiene poco aluminio las zeolitas son esencialmente hidrofóbicas. Normalmente, la transición entre comportamiento hidrofílico y comportamiento hidrofóbico suele ocurrir a relaciones Si/Al de entre 8 y 10. Mediante la elección de la estructura cristalina adecuada, la relación Si/Al y los cationes para la compensación de las cargas, es posible preparar adsorbentes con un amplio intervalo de variación de sus propiedades. Así, en algunos casos, se pueden obtener adsorbentes diseñados a medida para alcanzar la selectividad requerida en una determinada separación (Ruthven, 1984).

2.5.2.1. Zeolita beta

La zeolita beta se conoce desde 1967, cuando Mobil describió su síntesis utilizando tetraetilamonio como agente director de la estructura. Aunque esta zeolita se ha utilizado desde su descubrimiento, no se presentó un modelo para su estructura hasta 1988. Esta estructura es la más compleja determinada hasta la fecha.

Es la única zeolita con alto contenido en silicio que presenta una estructura tridimensional de canales de diámetro grande, con 12 átomos y un tamaño de poro de

7.6x6.4 Å, que se cruzan con canales con 10 átomos y un tamaño de 5.5x5.5 Å (Akbar, 2010). Esta estructura (BEA) se muestra en la Figura 2.10 (Baerlocher et al., 2007).

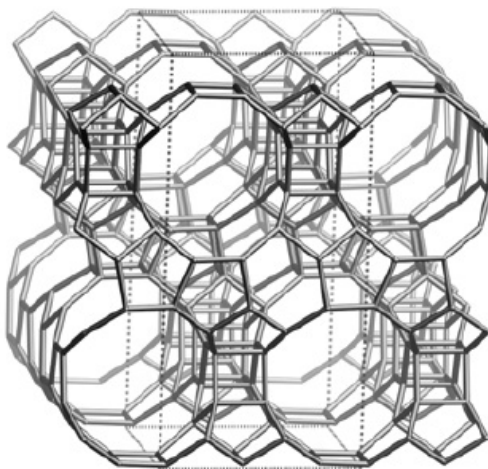


Figura 2.10. Estructura cristalina de la zeolita beta (Fuente: *International Zeolite Association*).

El interés en esta zeolita no era muy alto hasta que se empezó a utilizar en operaciones de desparafinado y como catalizador en numerosas reacciones químicas (Kunkeler et al., 1998). Actualmente su interés industrial es importante, y se han realizado investigaciones sobre su potencial uso como catalizador en la industria petroquímica, debido a su acidez, estructura porosa y elevada superficie específica (Akbar, 2010). La zeolita beta se suele sintetizar en presencia de cationes alcalinos y el producto cristalino presenta un tamaño de cristal de entre 0.1 y 1 µm. Para obtener la zeolita en forma ácida, el material sintetizado requiere una calcinación para descomponer el catión tetraetilamonio seguida de un intercambio iónico para eliminar los cationes alcalinos (Valencia et al., 1999).

2.5.2.2. Mordenita

La estructura cristalina de la mordenita se puede considerar que está formada por unidades T₈O₁₆, como se muestra en la Figura 2.11, con una relación Si/Al suele ser próxima a 5. Esta estructura, según la clasificación de la *International Zeolite Association*, es de tipo MOR.

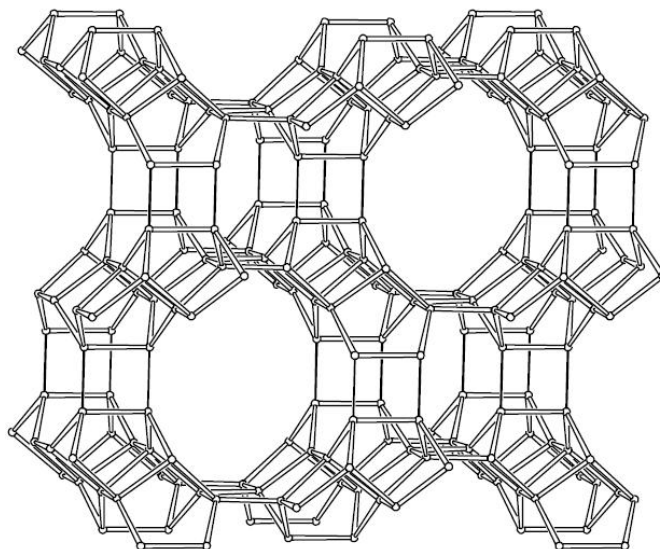


Figura 2.11. Estructura cristalina de la mordenita (Fuente: *International Zeolite Association*).

La estructura porosa de la mordenita es de carácter unidimensional, con canales formados por 12 átomos de oxígeno, y un diámetro nominal de 6.7-7 Å (*Baerlocher et al., 2007*).

Debido a la estructura unidimensional, los efectos del bloqueo de los poros son mayores que en otras zeolitas con canales tridimensionales. Esto hace que la mordenita no sea adecuada para la adsorción de hidrocarburos, debido a la posible formación de coque en su interior. La aplicación práctica de la mordenita como adsorbente está limitada a gases relativamente limpios y sin presencia de hidrocarburos (*Baerlocher et al., 2007; Ruthven, 1984*).

2.5.2.3. Zeolitas pentasil

Las zeolitas pentasil están formadas a partir de unidades estructurales secundarias consistentes en dobles anillos de 5 unidades, y se caracterizan por su alto contenido en silicio. En la Figura 2.12 se muestra la estructura típica de las zeolitas pentasil (MFI o MEL).

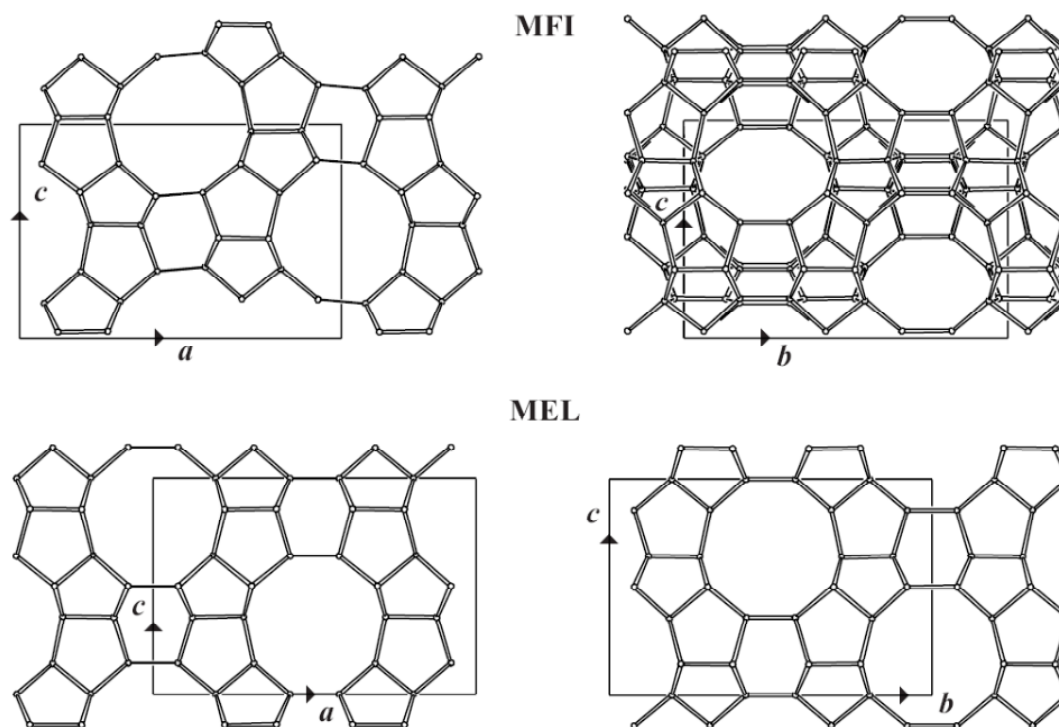


Figura 2.12. Estructura cristalina MFI (zeolita ZSM-5 o silicalita-1) y MEL (zeolita ZSM-11 o silicalita-2). (Fuente: *International Zeolite Association*).

Dentro de este grupo se pueden distinguir la estructura MFI, propia de la zeolita ZSM-5, y la estructura MEL, propia de la zeolita ZSM-11. Los canales están formados por anillos de 10 átomos de oxígeno, con un diámetro aproximado de 6 Å. La relación Si/Al suele ser próxima a 30, aunque puede variar en un amplio intervalo. Las estructuras tipo MFI o MEL sin aluminio se denominan silicalita-1 y silicalita-2, respectivamente.

Los canales en las zeolitas pentasil presentan una estructura tridimensional. En el caso de la ZSM-5 se encuentran canales rectos paralelos, unidos entre sí mediante canales perpendiculares en zig-zag, mientras que en el caso de la ZSM-11 todos los canales son rectos, como se muestra en la Figura 2.13 (*Rouquerol et al., 1999*).

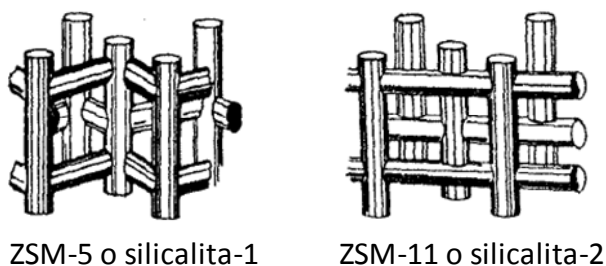


Figura 2.13. Estructura de los canales de zeolitas pentasil.

Las principales aplicaciones de este tipo de zeolitas se encuentran en el campo de la catálisis y los procesos de separación con membranas. La zeolita ZSM-5 es un catalizador con importancia en un gran número de procesos industriales (*Ghezini et al., 2008; Heeribout et al., 1998*), entre los que cabe destacar la síntesis de metanol (*Katoh et al., 2000*), conversión de etanol en hidrocarburos, polimerizaciones, isomerizaciones, deshidrogenaciones, reducción de óxidos de nitrógeno y procesos de craqueo catalítico de hidrocarburos (*Anuwattana et al., 2008*). La silicalita se utiliza principalmente en la fabricación de membranas para diferentes procesos, como la separación de agua y disolventes orgánicos mediante pervaporación (*Zhou et al., 2010*), la eliminación de componentes orgánicos que se encuentran en el agua en bajas concentraciones (*Chen et al., 2007*) o la separación de p-xileno de sus isómeros o-xileno y m-xileno (*Yeong et al., 2011*). Otra variedad de este sólido es la titanio-silicalita, que incorpora titanio en su estructura y tiene aplicaciones sobre todo en el campo de la catálisis: se utiliza como catalizador en diversos procesos industriales, entre los que se encuentran la producción de óxido de propileno mediante epoxidación de propileno (*Li et al., 2002*) y de diferentes olefinas (*Thiele y Roland, 1997*), o la deshidrogenación de etano para obtener etileno en las refinerías (*Longya et al., 2000*).

2.5.3. Intercambio iónico en zeolitas

Las zeolitas están formadas por redes cristalinas cuya unidad elemental son tetraedros, encontrándose un átomo de oxígeno en cada vértice y un átomo de silicio o aluminio en el centro. La presencia de aluminio provoca un déficit de carga positiva en la estructura, que se equilibra por la presencia de cationes metálicos en las cavidades de ésta. Estos cationes se pueden encontrar en distintos estados de oxidación, y también hay variaciones en su tamaño, por lo que influyen en el tamaño efectivo de los canales y

por tanto en las propiedades de la zeolita como catalizador o como adsorbente, ya que pueden permitir o impedir el paso de ciertas moléculas al interior de las cavidades (Walton *et al.*, 2006; Wang *et al.*, 2008).

Además de estos efectos estéricos, los cationes metálicos también influyen en las propiedades superficiales de la zeolita, ya que al variar su tamaño, distribución y estado de oxidación, varía la intensidad de los campos eléctricos locales presentes en el interior de la zeolita, y con ello afectan a las interacciones del sólido con las moléculas de la fase fluida. Las interacciones de los cationes metálicos con el cuadrupolo de la molécula de dióxido de carbono son el mecanismo principal para la adsorción de este gas sobre zeolitas (Yang *et al.*, 2010), por lo que modificando los cationes es posible modificar a voluntad las propiedades del adsorbente.

Dada la gran influencia que presentan los cationes presentes en las cavidades de la zeolita sobre el comportamiento de ésta, los procesos de intercambio iónico son un método ampliamente utilizado para modificar las propiedades catalíticas y adsorbentes de las zeolitas (Sulikowski *et al.*, 1997).

2.6. OBJETIVO Y ALCANCE DE LA INVESTIGACIÓN

El objetivo del presente trabajo es el diseño y la optimización de un proceso de separación de dióxido de carbono de gases de combustión mediante PSA, alcanzando la pureza y recuperación necesarias para permitir su condensación tras la separación. Para ello, se ha realizado un estudio sistemático de las propiedades adsorbentes de una selección de sólidos, incluyendo varios tipos de zeolitas (zeolita beta, mordenita y zeolita ZSM-5), silicalita y carbón activado, para el caso particular de esta separación.

En los apartados anteriores se ha comentado el interés de la separación de dióxido de carbono de gases de combustión, como una medida para reducir las emisiones de este gas debido a su contribución al efecto invernadero.

Se ha estudiado la influencia del proceso de intercambio iónico sobre el comportamiento de la zeolita beta y la mordenita, comparando los resultados obtenidos antes y después de ser sometidas a un tratamiento de intercambio iónico para llevarlas de su forma sódica a su forma ácida.

El programa de investigación propuesto para alcanzar este objetivo se ha planificado incluyendo las siguientes etapas:

- Preparación (en caso de ser necesario) y caracterización de los adsorbentes estudiados.
- Obtención de isothermas de adsorción y de curvas de rotura de dióxido de carbono y de nitrógeno (mezclados con helio) sobre cada uno de los adsorbentes a diferentes temperaturas, así como curvas de rotura a diferentes tiempos de contacto, para poder determinar el calor de adsorción y caracterizar la cinética del proceso.
- Estudio de la influencia de la humedad en el proceso de adsorción, ya que el vapor de agua es el contaminante principal presente en los gases de combustión, con el objetivo de descartar los adsorbentes que sean muy sensibles a la presencia de agua.
- Desarrollo de un modelo matemático para simular el comportamiento de un ciclo PSA simplificado, para comparar el comportamiento de los distintos adsorbentes y poder seleccionar los más adecuados para un estudio más detallado.
- Desarrollo de un modelo matemático para simular el comportamiento de un ciclo PSA más detallado que el anterior, con los adsorbentes seleccionados, para estudiar el efecto de las diferentes etapas posibles en la eficacia de la separación.
- Elección de la secuencia de etapas más adecuada para lograr la pureza y la recuperación necesarias, y optimización del ciclo utilizando como criterios maximizar su productividad y minimizar su consumo energético.
- Estimación de la cantidad de adsorbente necesaria para la captura de dióxido de carbono en una planta térmica de carbón típica, con una potencia de 500 MW, así como su coste y el consumo energético del proceso.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. MATERIALES EMPLEADOS

3.1.1. Gases

Los gases que se han empleado en la realización de los experimentos (helio, nitrógeno y dióxido de carbono) han sido suministrados por Praxair, y sus purezas son las siguientes: 99.999 % para el helio y el nitrógeno y 99.99 % para el dióxido de carbono.

3.1.2. Adsorbentes

El objetivo de este trabajo es la separación de dióxido de carbono de una corriente de gases de combustión. Normalmente, los caudales de estos gases son muy elevados, por lo que se han elegido adsorbentes comerciales, ya que están disponibles en grandes cantidades y su coste es menor que si es necesario un proceso de síntesis.

Los adsorbentes estudiados son una selección de zeolitas con diferentes propiedades, para ver la influencia de la relación Si/Al, de su carácter hidrofílico o

hidrofóbico, el tamaño de poro y el efecto de intercambio iónico en el proceso de adsorción. También se ha incluido el carbón activado entre los adsorbentes, ya que es el más ampliamente utilizado en procesos de separación por adsorción.

3.1.2.1. Silicalita-1

Se ha utilizado una silicalita-1 comercial aglomerada (30 % aglomerante) en forma de pellets cilíndricos de 1 mm de diámetro proporcionada por CECA.

3.1.2.2. Zeolita beta

Se ha utilizado una zeolita beta comercial aglomerada (20 % aglomerante) en forma de pellets cilíndricos de 2.5 mm de diámetro proporcionada por CU Chemie Uetikon AG.

3.1.2.3. Mordenita

Se ha utilizado una mordenita comercial aglomerada (20 % aglomerante) en forma de pellets cilíndricos de 2.5 mm de diámetro proporcionada por CU Chemie Uetikon AG.

3.1.2.4. Zeolita ZSM-5

Se ha utilizado una zeolita ZSM-5 comercial aglomerada (no se dispone del dato de la proporción de aglomerante) en forma de pellets cilíndricos de 1 mm de diámetro y una relación Si/Al de 16.

3.1.2.5. Carbón activo

Se ha utilizado carbón activo Filtrasorb 400 (F400) suministrado por Calgon Carbon Corporation en forma de gránulos de 1.5 mm de diámetro. Se ha seleccionado este carbón por tener una estructura porosa con una amplia distribución de tamaños de poro, favoreciendo la cinética del proceso de adsorción.

3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Para la caracterización de las propiedades de los adsorbentes se han utilizado las técnicas que a continuación se detallan:

3.2.1. Isotherma BET. Adsorción de nitrógeno

La superficie específica y el volumen de microporos de los adsorbentes se ha determinado a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K. Estas isotermas se han obtenido utilizando un equipo Micromeritics ASAP-2020. Para estimar la superficie específica se ha empleado el método BET, y la determinación del volumen de microporos se ha realizado utilizando el método t-plot a partir de los datos de la isoterma BET.

3.2.2. Porosimetría de mercurio

La densidad de partícula de los adsorbentes, su porosidad y su volumen de meso y macroporos se han determinado mediante porosimetría de mercurio. Estos análisis han sido realizados en un porosímetro de mercurio Termo Finnigan modelo Pascal 140.

3.2.3. Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X de los adsorbentes se han empleado para comprobar si existen modificaciones en su estructura cristalina debido al proceso de intercambio iónico. Para su obtención se ha empleado un difractómetro Phillips X'Pert MPD perteneciente al CAI de Difracción de Rayos X de la Universidad Complutense de Madrid, con una lámpara de radiación de CuK α , provisto de un contador de centelleo y cristal analizador de NaF.

3.2.4. Fluorescencia de rayos X

La composición de los adsorbentes se ha medido por fluorescencia de rayos X a fin de comprobar la eficacia del proceso de intercambio iónico. Para ello, se ha empleado un espectrómetro Axios de PANalytical de dispersión de longitud de onda, perteneciente al CAI de Difracción de Rayos X de esta universidad.

3.3. INSTALACIONES EXPERIMENTALES

3.3.1. Instalación para el proceso de intercambio iónico de los adsorbentes

La instalación experimental empleada para someter a algunos de los adsorbentes (zeolita beta y mordenita) a un proceso de intercambio iónico se muestra a continuación:

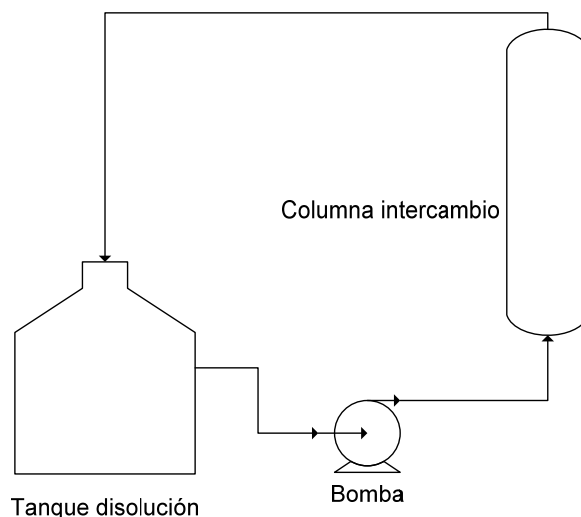


Figura 3.1. Instalación de intercambio iónico.

Esta instalación consta de un tanque de almacenamiento en el que se encuentra la disolución empleada para el intercambio iónico, una bomba peristáltica y una columna de vidrio dentro de la cual se introduce el adsorbente que se va a someter al proceso de intercambio. La bomba impulsa la disolución a través del lecho de adsorbente en sentido ascendente, y una vez que alcanza la parte superior es recirculada de nuevo al tanque de almacenamiento.

3.3.2. Instalación para la obtención de curvas de rotura

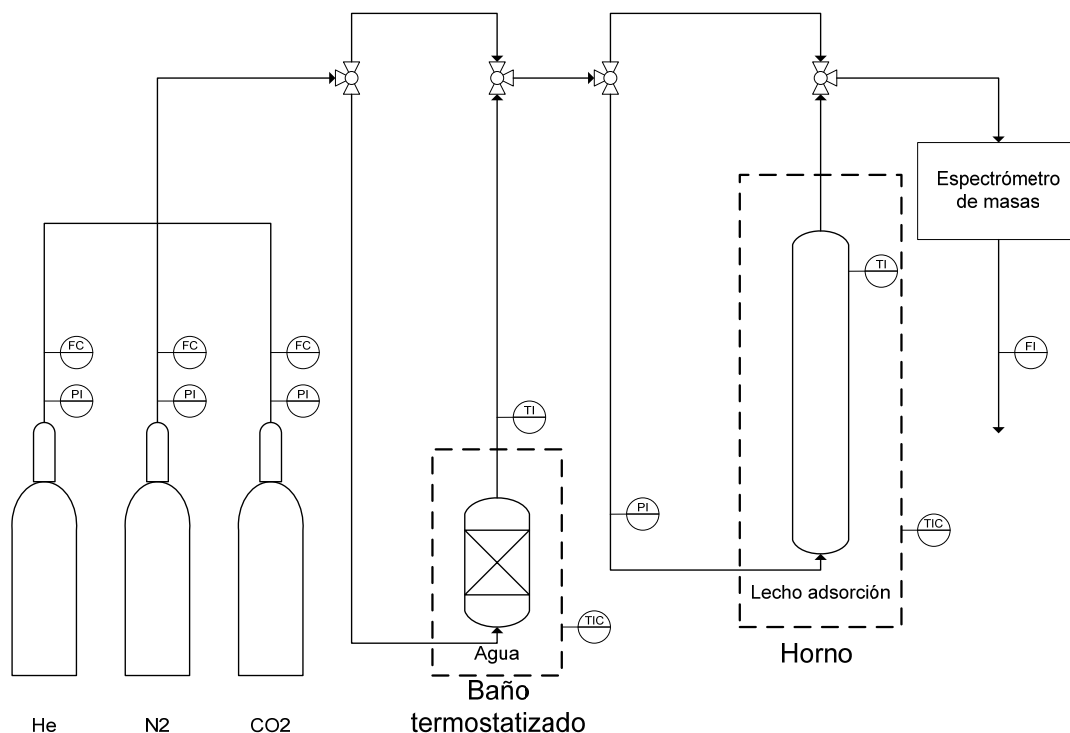


Figura 3.2. Instalación para la obtención de curvas de rotura.

La instalación empleada para la obtención de curvas de rotura consta de un sistema de alimentación de gases, con medidores y controladores de caudal para cada gas. A continuación, los gases se mezclan y pasan a una válvula de tres vías, a partir de la cual es posible dirigirlos a un recipiente para saturarlos de agua o a través de un by-pass para trabajar en seco. Después llegan a otra válvula de tres vías y, a partir de ella, los gases se pueden dirigir al lecho de adsorción que se encuentra en el interior de un horno con la temperatura controlada, o a un segundo by-pass. Por último, los gases llegan al detector y a un medidor de caudal y salen a la atmósfera.

3.4. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

3.4.1. Modificación de la zeolita beta y mordenita por intercambio iónico

Para realizar el intercambio iónico de las zeolitas se ha procedido del siguiente modo:

- 1 – Se coloca una cantidad suficiente de zeolita en la columna de vidrio, como para llenarla (aproximadamente 130 g), y se prepara una disolución de NH₄Cl 2M.
- 2 – Se hace circular la disolución a través del lecho de zeolita, activando la bomba peristáltica, de modo que se recircule la disolución al recipiente de partida. La recirculación dura dos días y se realiza cinco veces. Entre una recirculación y la siguiente, la zeolita se lava con 10 litros de agua Milli-Q[®] para eliminar los iones que queden en la disolución que queda en el interior de los poros.
- 3 – Una vez realizado el intercambio de los iones Na⁺ por los NH₄⁺, se lava la zeolita por última vez con 50 litros de agua Milli-Q[®] y se seca en el horno a 150 °C durante 12 horas aproximadamente.
- 4 – Se calcina la zeolita en mufla para transformar los iones NH₄⁺ en H⁺, con desprendimiento de amoníaco. En la calcinación se utiliza un programa de temperatura para aumentar ésta desde el ambiente hasta 500 °C en 50 minutos, temperatura que una vez alcanzada se mantiene constante durante 5 horas.

3.4.2. Experimentos de adsorción en lecho fijo

3.4.2.1. Medida del volumen muerto de la instalación

Para obtener los datos de equilibrio de adsorción de cada adsorbente, es necesario medir previamente el volumen muerto de la instalación, correspondiente a los huecos existentes tanto en el lecho una vez cargado con el adsorbente como en las líneas por las que circulan los gases. Para determinar este volumen, se han obtenido experimentalmente curvas de rotura de helio en una corriente de nitrógeno. Dado que el helio no queda retenido en los adsorbentes estudiados, el retraso entre el inicio del

experimento y el momento en el que se observa la salida de la curva de rotura corresponderá al tiempo que ha empleado el helio en recorrer el volumen muerto de la instalación.

A partir de estos experimentos también es posible estimar el coeficiente de dispersión axial, ya que al no haber adsorción, la dispersión que se observe en la curva será debida exclusivamente a la dispersión axial del gas al recorrer la instalación.

3.4.2.2. Obtención de curvas de rotura

Para determinar las isotermas de adsorción de cada gas sobre los distintos adsorbentes estudiados, el calor de adsorción y sus parámetros cinéticos, se han obtenido curvas de rotura en distintas condiciones.

La masa del adsorbente estudiado se introduce en el lecho, y el volumen vacío de la columna se llena con esferas de vidrio para reducir el volumen muerto. Antes de comenzar el experimento se calienta el lecho hasta la temperatura de trabajo y se regenera el adsorbente haciendo circular helio por la instalación.

Una vez que el lecho alcanza la temperatura de trabajo, se hace circular la mezcla de gases a través de los by-pass, de manera que no pase ni por el frasco burbujeador con agua para su saturación ni por el lecho. Entonces se regulan los caudales de cada gas de manera independiente, hasta conseguir la composición y el caudal total que interese en cada caso. En el caso de los experimentos sin agua, esta corriente es la que se hace circular por el lecho. Si se trata de un experimento en presencia de humedad, se hace pasar esta corriente a través del frasco burbujeador con agua a temperatura controlada para saturarla en humedad.

Finalmente, se hace circular la mezcla de gases por el lecho, y a la salida de la instalación se encuentra el detector (espectrómetro de masas) para medir la composición del gas y un medidor de caudal. A partir de estas medidas es posible determinar la cantidad de gas retenido por el adsorbente aplicando un balance de materia.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

4.1.1. Gases

Los gases empleados en el presente trabajo son dióxido de carbono, helio y nitrógeno. Su interacción con los distintos adsorbentes empleados viene determinada por sus propiedades físicas, que se muestran en la Tabla 4.1 (*Breck, 1974; Buckingham y Disch, 1963; Reid et al., 1987; Thomas y Humberston, 1972; Yang, 2003*).

Tabla 4.1. Propiedades físicas de los gases estudiados.

Propiedad	CO ₂	N ₂	He	H ₂ O
Peso molecular (g/mol)	44	28	4	18
Polarizabilidad ($\times 10^{24}$ cm ³ /molécula)	2.91	1.74	0.205	1.45
Momento dipolar (Debye)	0	0	0	1.84
Momento cuadrupolar ($\times 10^{26}$ erg ^{1/2} cm ^{5/2})	-4.1	-1.5	0	0
Diámetro cinético (Å)	3.30	3.64	2.60	2.65

Las propiedades físicas de los gases empleados se utilizarán en la discusión de resultados para explicar las diferencias de comportamiento entre ellos en el proceso de adsorción.

4.1.2. Adsorbentes

Para poder comprender el comportamiento de los adsorbentes estudiados, se han sometido a distintos métodos de caracterización con el fin de conocer sus propiedades más importantes. A continuación se resumen los resultados.

Tabla 4.2. Propiedades de los adsorbentes.

Adsorbente	d_p (mm)	ρ_p (kg/m ³)	ρ_L (kg/m ³)	ε_p	ε_L	S_{BET} (m ² /g)	V_{micro} (cm ³ /g)	$V_{meso+macro}$ (cm ³ /g)	Si/Al
C activo	1.5	814	570	0.39	0.30	998	0.28	0.48	n./a.
Silicalita	1.0	965	600	0.62	0.38	321	0.08	0.64	∞
Na-Beta	3.5	897	470	0.54	0.48	449	0.12	0.60	14.3
H-Beta	3.5	922	470	0.57	0.49	443	0.13	0.62	14.7
Na-Mordenita	3.5	1074	701	0.57	0.35	223	0.08	0.54	9.1
H-Mordenita	3.5	1278	701	0.57	0.49	69	0.02	0.36	9.4
ZSM-5	1.0	872	550	0.66	0.37	305	0.07	0.75	25

En la tabla anterior, d_p es el diámetro de partícula, ρ_p es su densidad, ρ_L la densidad del lecho, ε_p y ε_L son las porosidades de la partícula y del lecho respectivamente, S_{BET} es la superficie específica determinada mediante el método BET, V_{micro} es el volumen de microporos determinado mediante adsorción de nitrógeno aplicando el método *t-plot*, $V_{meso+macro}$ es el volumen de meso y macroporos obtenidos a partir de la porosimetría de mercurio y Si/Al es la relación molar de silicio a aluminio en el caso de las zeolitas. El volumen de poros varía de forma paralela a la superficie específica, por lo que para la discusión de los resultados se hace referencia únicamente a ésta última.

Es necesario conocer las propiedades de los distintos adsorbentes estudiados para utilizarlas como base a la hora de explicar su comportamiento en el proceso de adsorción. A continuación se van a mostrar los resultados obtenidos con las diferentes técnicas de caracterización que se han utilizado para el análisis de los adsorbentes.

4.1.2.1. Porosimetría de mercurio

La utilidad de esta técnica de caracterización es la determinación del volumen de meso y microporos, ya que al aplicar presión el mercurio es capaz de penetrar en estos poros. Además es posible determinar la distribución de tamaños de poro del sólido.

El volumen de micro y mesoporos de cada uno de los adsorbentes se muestra en la Tabla 4.2. A continuación se muestran las distribuciones de tamaños de poro obtenidas.

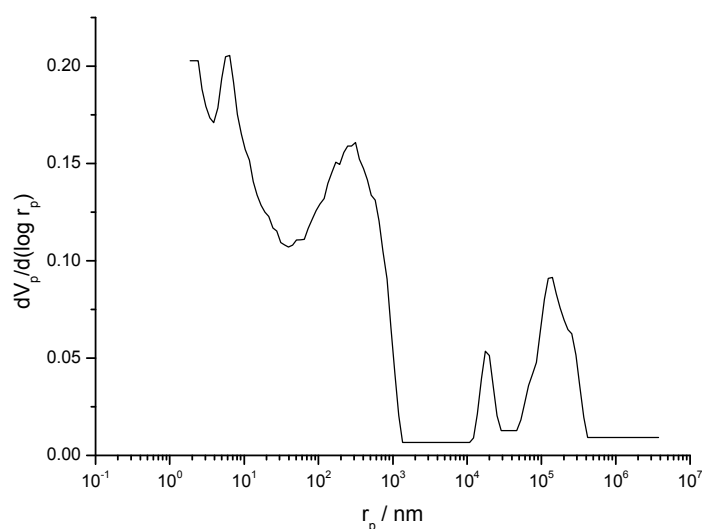


Figura 4.1. Distribución de tamaños de poro del carbón activo.

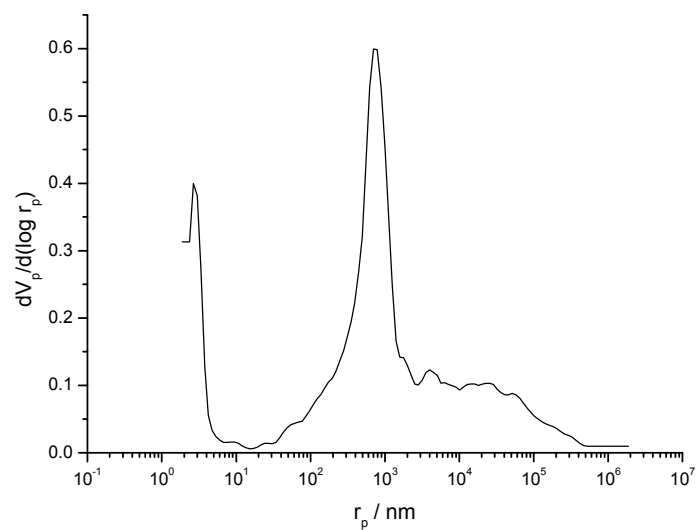


Figura 4.2. Distribución de tamaños de poro de la silicalita.

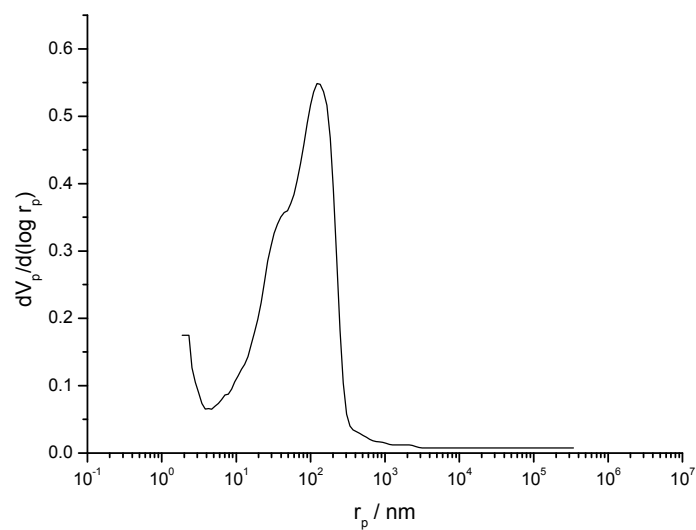


Figura 4.3. Distribución de tamaños de poro de la zeolita beta en forma sódica.

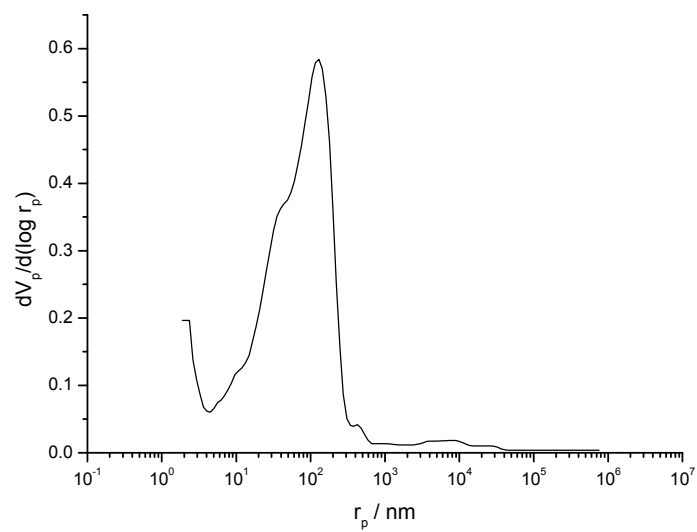


Figura 4.4. Distribución de tamaños de poro de la zeolita beta en forma ácida.

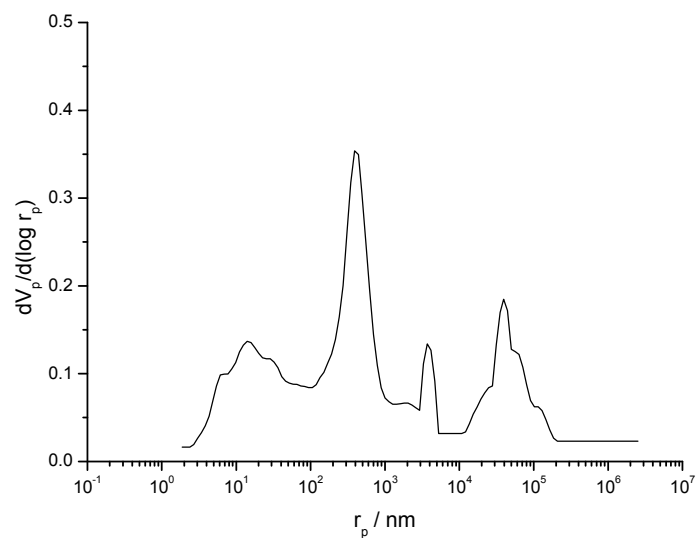


Figura 4.5. Distribución de tamaños de poro de la mordenita en forma sódica.

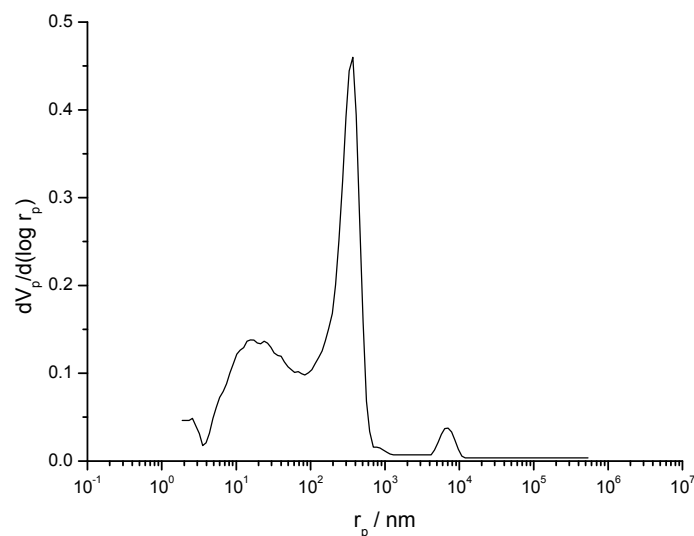


Figura 4.6. Distribución de tamaños de poro de la mordenita en forma ácida.

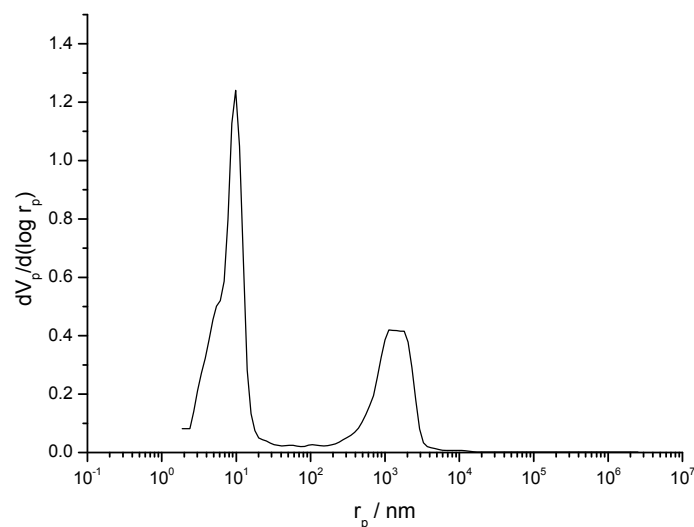


Figura 4.7. Distribución de tamaños de poro de la zeolita ZSM-5.

En el caso del carbón activo el mayor volumen de poros corresponde a diámetros pequeños, ya que es un material esencialmente microporoso. Los picos que se encuentran en la porosimetría de mercurio corresponden a meso y macroporos, ya que éste no es capaz de penetrar en los microporos ($r_p < 1$ nm).

En la zeolita beta no se observan grandes diferencias en el área específica ni en el volumen de poros entre la forma sódica y la forma ácida. Esto indica que el proceso de intercambio iónico no ha provocado la obstrucción de los poros, por lo que el área de éstos sigue siendo accesible a las moléculas gaseosas para el proceso de adsorción. Las distribuciones de tamaños de la zeolita beta en forma sódica y en forma ácida son similares, ya que el material de partida es el mismo, y la única diferencia es que la segunda se ha sometido a un tratamiento de intercambio iónico.

Para la mordenita, tanto en forma sódica como en forma ácida, ocurre lo mismo, el material de partida para ambas es el mismo. La única diferencia entre ellas es que la mordenita en forma ácida se ha sometido a un proceso a intercambio iónico. En este caso se aprecia a partir de la porosimetría que el volumen de macro y mesoporos es menor para la forma ácida, además de una gran reducción de su superficie específica y del volumen de microporos (Tabla 4.2). La razón para esta diferencia puede ser que en el proceso de intercambio iónico se haya producido un taponamiento de los poros en mayor extensión que en la zeolita beta, que se podría deber a una estructura diferente en la red de macroporos, aunque es algo que no es posible determinar con los análisis realizados. En las porosimetrías de la mordenita también se puede apreciar que el volumen de poros de mayor tamaño en la forma ácida es menor que en la forma sódica, y esto también indica que algunos poros pueden haber quedado obstruidos debido al proceso de intercambio iónico.

4.1.2.2. Efecto del intercambio iónico: DRX y FRX

La caracterización de la zeolita beta y la mordenita, tanto en forma sódica, que es como se encuentra el adsorbente comercial, como en forma ácida, ha incluido análisis por difracción de rayos X (DRX) y fluorescencia de rayos X (FRX), para determinar mejor la influencia que tiene el proceso de intercambio iónico sobre las propiedades del adsorbente.

Fluorescencia de rayos X

Se ha determinado la composición elemental de los sólidos mediante fluorescencia de rayos X, con el objetivo de determinar si la eliminación de sodio

durante el proceso de intercambio iónico es eficaz. En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos para las muestras analizadas por fluorescencia.

Tabla 4.3. Composición de los adsorbentes analizados por FRX.

Composición (% peso)	Adsorbente			
	Na-Beta	H-Beta	Na-Mordenita	H-Mordenita
SiO ₂	85.99	88.08	77.04	82.34
Al ₂ O ₃	10.18	10.19	14.39	14.80
MgO	1.44	0.79	1.42	1.12
CaO	0.99	0.12	0.90	0.26
Fe ₂ O ₃	0.60	0.52	0.47	0.54
K ₂ O	0.38	0.10	0.12	0.04
Na ₂ O	0.16	0.07	5.32	0.65

El intercambio iónico provoca una reducción de la cantidad de iones sodio presentes en el adsorbente, y también reduce la cantidad de otros iones presentes, como se puede observar comparando las composiciones de los sólidos antes y después del intercambio. No obstante, se observa que el intercambio no es completo, lo que puede deberse a que una porción del sodio forma parte del aglomerante, o a que se encuentren poros no accesibles a la disolución utilizada para el intercambio.

Difracción de rayos X

Además de la composición, interesa conocer si el proceso de intercambio iónico y la posterior calcinación afectan a la estructura del adsorbente. Para observar si este proceso provoca alguna modificación, se ha realizado un análisis por difracción de rayos X a los sólidos antes y después del intercambio iónico. En las siguientes figuras se muestran los difractogramas obtenidos.

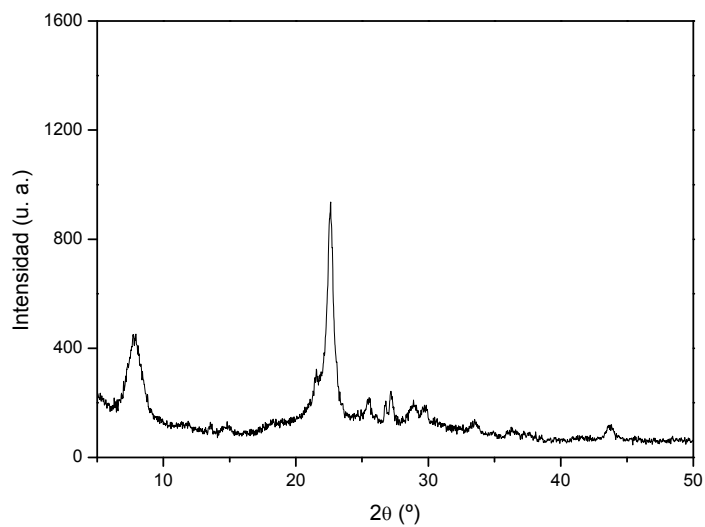


Figura 4.8. Difractograma de la zeolita beta en forma sódica.

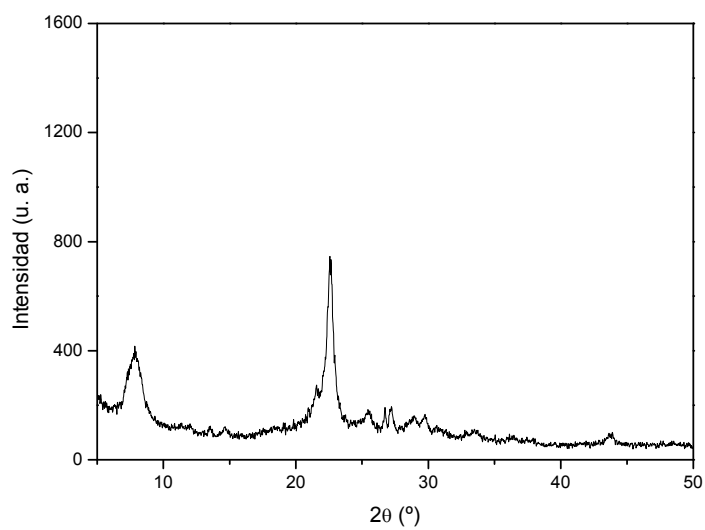


Figura 4.9. Difractograma de la zeolita beta en forma ácida.

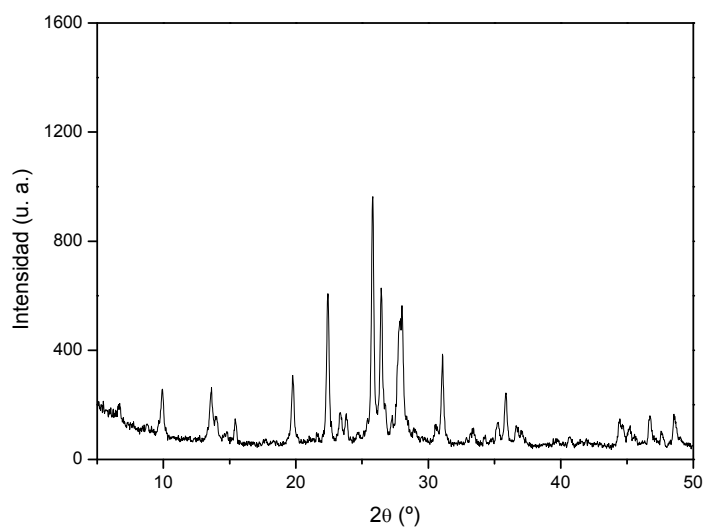


Figura 4.10. Difractograma de la mordenita en forma sódica.

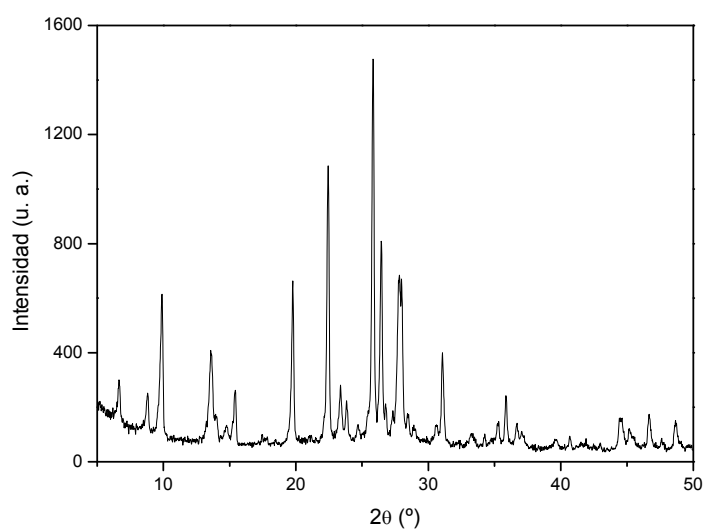


Figura 4.11. Difractograma de la mordenita en forma ácida.

Comparando los difractogramas de las zeolitas beta y mordenita en forma sódica y ácida, se observa que los patrones de difracción son similares, hecho indicativo de que el proceso de intercambio iónico y calcinación no ha afectado a la estructura del material en ninguno de los casos.

4.2. EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN

Como paso previo al estudio de la separación de dióxido de carbono y nitrógeno mediante un proceso PSA, es necesario conocer el equilibrio de adsorción de cada uno de los componentes sobre el adsorbente empleado. Este equilibrio se representa mediante isothermas de adsorción, en las que se relaciona la cantidad de adsorbato retenido por el sólido adsorbente en función de la presión parcial de este compuesto en la fase gaseosa. Dado que se pretende diseñar un ciclo PSA, y estos ciclos son procesos cíclicos en los que solamente se utiliza la capacidad reversible, es necesario estudiar la reversibilidad del proceso de adsorción.

4.2.1. Volumen muerto

Para medir el volumen muerto de la instalación experimental se han obtenido curvas de rotura registrando la concentración de salida de helio en una corriente de nitrógeno, en un lecho inicialmente saturado con nitrógeno. Si no se tuviera en cuenta este volumen muerto, se estaría sobreestimando la capacidad del adsorbente.

A modo de ejemplo, en la siguiente figura se muestra una curva para la determinación del volumen muerto para el carbón activado:

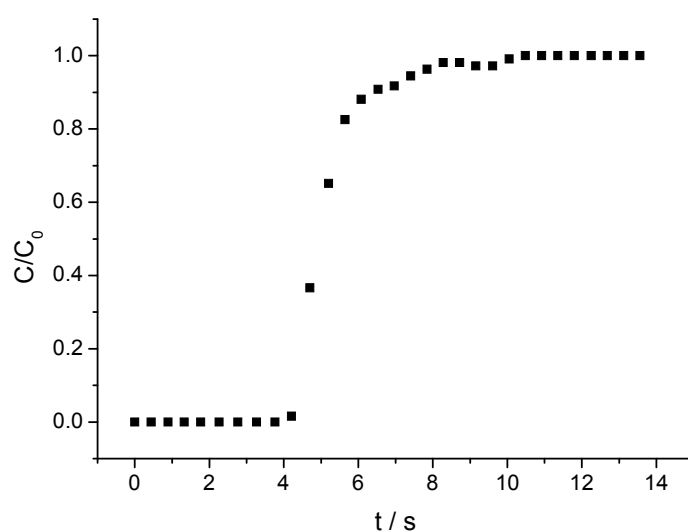


Figura 4.12. Obtención del volumen muerto para el carbón activado.

A partir de la curva de rotura, conociendo la concentración de helio presente en la corriente de alimentación y su caudal, es posible determinar el volumen muerto de la instalación, según la siguiente ecuación:

$$V_M = \frac{\text{moles retenidos}}{C_0} = \frac{Q C_0 \left(t_\infty - \int_0^{t_\infty} \frac{C}{C_0} dt \right)}{C_0} \quad [4.1]$$

donde Q es el caudal de alimentación, C_0 la concentración de helio en esta corriente, t_∞ es un tiempo lo suficientemente elevado para asegurarse que la curva de rotura ha salido completamente y C es la concentración de la corriente de salida, que varía con el tiempo. En la siguiente tabla se muestran los valores de volumen muerto obtenidos para cada uno de los adsorbentes:

Tabla 4.4. Volumen muerto medido para cada adsorbente.

Adsorbente	$V_M (\text{m}^3) \cdot 10^6$
Carbón activo	10.44
Silicalita	10.79
Zeolita beta sódica	11.06
Zeolita beta ácida	10.90
Mordenita sódica	9.72
Mordenita ácida	9.48
Zeolita ZSM-5	10.30

El volumen muerto determinado de esta manera tiene en cuenta tanto el volumen de los tubos que forman la instalación como el espacio entre las partículas que forman el lecho.

4.2.2. Reversibilidad

Se ha estudiado la reversibilidad de la adsorción de dióxido de carbono para cada uno de los adsorbentes considerados. Para ello, cada uno de los adsorbentes se ha sometido a una serie de ciclos de adsorción-desorción.

Las condiciones de presión, temperatura y cantidad de dióxido de carbono presentes en la corriente de alimentación se han seleccionado a partir de los valores típicos en procesos de captura de dióxido de carbono, como es la absorción con aminas.

Esta corriente normalmente se encuentra a presión atmosférica, su temperatura es de 45 °C y su concentración de dióxido de carbono es de un 13 % en volumen (*Dave et al., 2009*). Si la adsorción es completamente reversible, las sucesivas curvas obtenidas en un mismo adsorbente serían prácticamente coincidentes, y en caso de que se produzca una desactivación del adsorbente, las curvas se obtendrían cada vez a tiempos menores. Entre los sucesivos ciclos de adsorción, la regeneración del adsorbente se lleva a cabo mediante una purga con una corriente de helio, sin variar la temperatura, durante un tiempo de 2 horas, para asegurar la completa desorción del dióxido de carbono y la limpieza de la instalación. Si se suprime esta etapa entre experimentos se observa una reducción progresiva de la capacidad de adsorción, que indica que la limpieza del lecho no ha sido completa.

A continuación se muestran las curvas obtenidas para cada uno de los adsorbentes, con un caudal de alimentación de 2 cm³ s⁻¹, y después se discutirá la reversibilidad del proceso en cada uno de ellos.

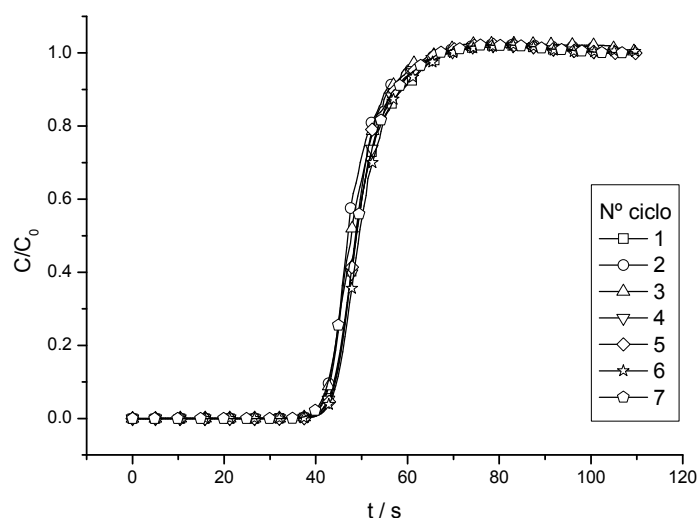


Figura 4.13. Ciclos de adsorción-desorción para el estudio de la reversibilidad en el carbón activado.

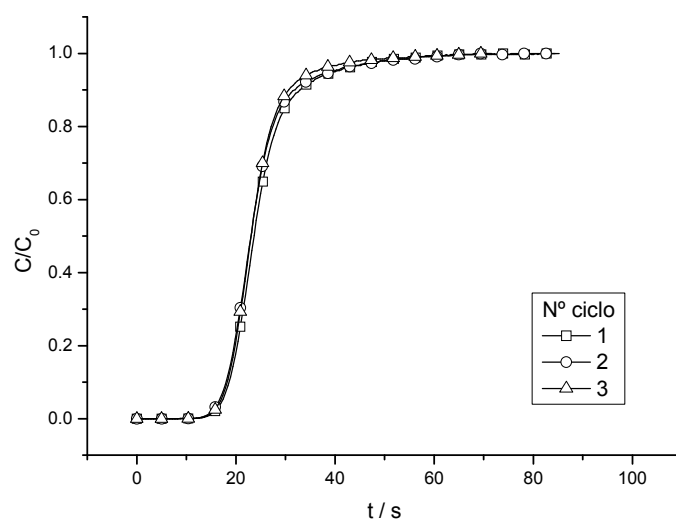


Figura 4.14. Ciclos de adsorción-desorción para el estudio de la reversibilidad en la silicalita.

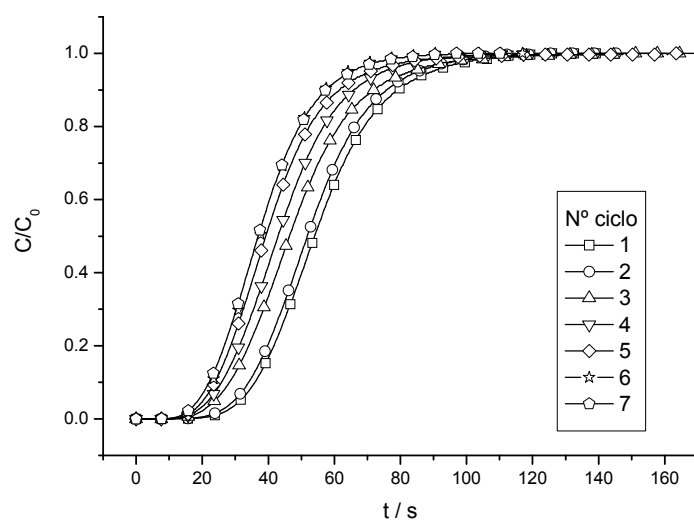


Figura 4.15. Ciclos de adsorción-desorción para el estudio de la reversibilidad en la zeolita beta en forma sódica.

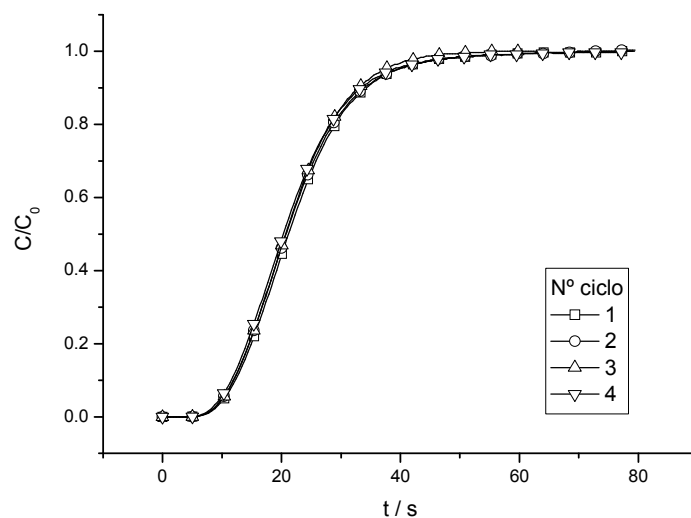


Figura 4.16. Ciclos de adsorción-desorción para el estudio de la reversibilidad en la zeolita beta en forma ácida.

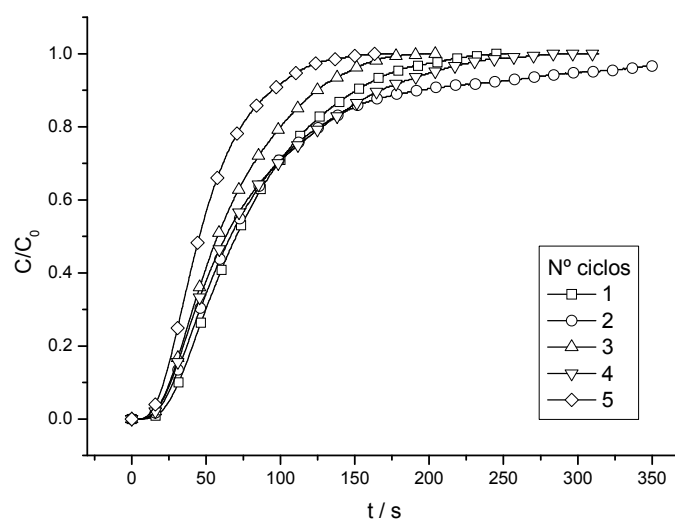


Figura 4.17. Ciclos de adsorción-desorción para el estudio de la reversibilidad en la mordenita en forma sódica.

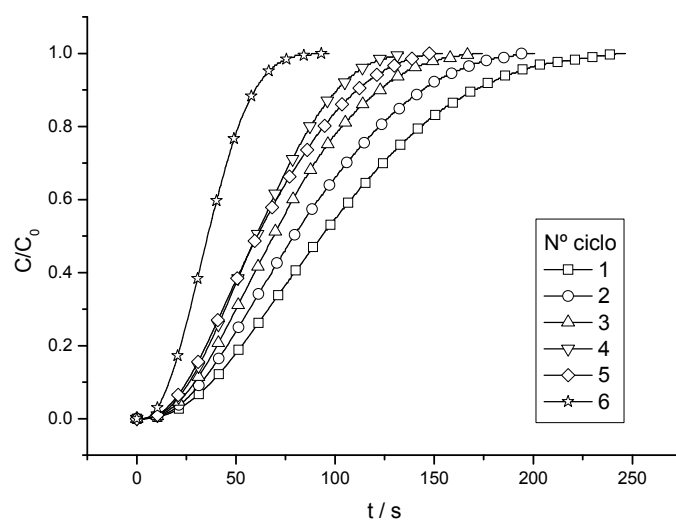


Figura 4.18. Ciclos de adsorción-desorción para el estudio de la reversibilidad en la mordenita en forma ácida.

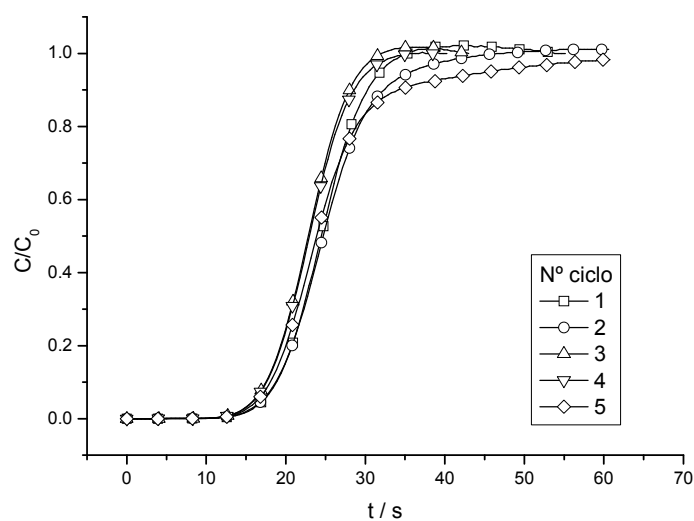


Figura 4.19. Ciclos de adsorción-desorción para el estudio de la reversibilidad en la zeolita ZSM-5.

En el caso del carbón activo (Figura 4.13) no se observa una pérdida de capacidad de adsorción al someter al adsorbente a sucesivos ciclos de adsorción-desorción, como se puede deducir de la superposición de las distintas curvas.

Para las zeolitas, en algunos casos se observa una cierta desactivación del adsorbente, que provoca que el desplazamiento a la derecha se vaya reduciendo

conforme avanzan los ciclos, mientras que en otras la adsorción es totalmente reversible.

Para la silicalita y la zeolita ZSM-5, ambas con estructura tipo MFI, no se observa desactivación, al tener ambos materiales una relación Si/Al mayor que 10. La silicalita no contiene aluminio, por lo que tampoco contiene iones en el interior de sus cavidades ya que no existe un defecto de carga positiva que se deba compensar. Por tanto, las interacciones con el adsorbato son fuerzas de Van der Waals. En la zeolita ZSM-5, existe una pequeña proporción de aluminio que genera un exceso de carga negativa. Éste se debe compensar con la presencia de algunos cationes en el interior de las cavidades de la zeolita, pero en menor proporción que el resto de zeolitas estudiadas. Al tener una menor cantidad de iones, la zeolita ZSM-5 tiene menos zonas con polaridad que la zeolita beta y la mordenita, por lo que las interacciones de Van der Waals tienen más importancia que las electrostáticas. La baja contribución de estas interacciones al proceso de adsorción hace que la desorción sea más fácil, por lo que no se observa desactivación al someter a estas zeolitas a ciclos de adsorción-desorción.

Tanto la zeolita beta, con una relación Si/Al próxima a 8, como la mordenita, con una relación Si/Al de 5, tienen un contenido en aluminio mayor que el de la silicalita y la zeolita ZSM-5 (*Ruthven, 1984*). Debido al mayor contenido en aluminio, el exceso de carga negativa es mayor que en la zeolita ZSM-5, por lo que se necesita una mayor cantidad de cationes metálicos para su compensación. Estos cationes crean campos eléctricos y gradientes de campo más intensos sobre la superficie de la zeolita beta y la mordenita, que provocan que las interacciones con los adsorbatos sean mayores, ya que aumenta la contribución de las interacciones electrostáticas, quedando más fuertemente retenidos. Por tanto, la desorción en estos casos está menos favorecida y se observa una cierta desactivación del adsorbente al someterlo a sucesivos ciclos de adsorción-desorción.

El efecto del proceso de intercambio iónico sobre la reversibilidad de la adsorción se aprecia claramente en el caso de la zeolita beta. Cuando se encuentra en forma sódica se aprecia una reducción de capacidad del adsorbente a lo largo de los sucesivos ciclos de adsorción-desorción, mientras que en forma ácida no se observa esta desactivación. Esto se debe a que los cationes sodio presentes en la primera provoca una mayor intensidad de los campos eléctricos sobre la superficie de la zeolita, que elevan su afinidad por las moléculas de adsorbato, dificultando el proceso de desorción. Cuando se encuentra en forma ácida, los cationes sodio se han reemplazado por grupos

H₃O⁺, que después desprenden una molécula de agua y quedan como grupos silanol, como se muestra en la Figura 4.20 (Barrer, 1978). Al estar unidos al silicio en vez de ser iones libres en el interior de las cavidades, el campo eléctrico es de menor intensidad, por lo que no se desfavorece el proceso de desorción, y no se observa la desactivación del adsorbente. Al tener la zeolita beta en forma ácida una superficie menos polarizada, la adsorción es más reversible debido a la menor importancia de las interacciones electrostáticas.

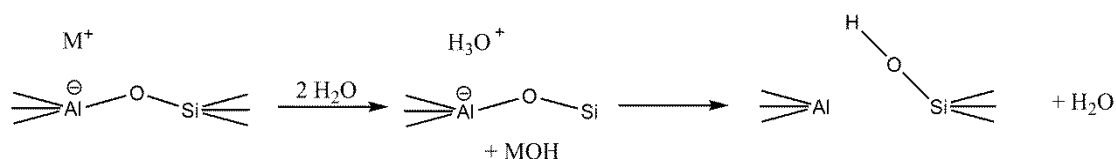


Figura 4.20. Formación de grupos silanol en el proceso de intercambio iónico. Fuente: Barrer, 1978.

En el caso de la mordenita se observa una pérdida de capacidad de adsorción al someterla a ciclos de adsorción-desorción tanto en forma sódica como en forma ácida. Esta zeolita tiene un mayor contenido en aluminio, por lo que presenta un mayor exceso de carga negativa que las otras zeolitas, que se debe compensar con cationes metálicos. De hecho, esta es la zeolita con mayor contenido de sodio después de ponerla en forma ácida (Tabla 4.3). Esto explica que su afinidad por el dióxido de carbono sea la más alta, y con ello su mayor grado de desactivación.

Dado que el objetivo de este estudio es el diseño de un proceso PSA, que se basa en someter al adsorbente a sucesivos ciclos de adsorción-desorción, solamente es interesante la parte de la capacidad de adsorción que corresponde al proceso reversible. Además, al obtener la isoterma de equilibrio, los valores de concentración adsorbida en equilibrio con cada presión parcial dependerían del orden en el que se hayan tomado los puntos, ya que en los últimos se estaría utilizando un adsorbente más desactivado que en los primeros. Para asegurarse de que se está trabajando únicamente con la capacidad reversible, se han sometido los adsorbentes en los que se ha observado pérdida de capacidad a un proceso de desactivación, consistente en un tratamiento con dióxido de carbono puro durante dos horas. Tras este tratamiento se observa que en los ciclos sucesivos la capacidad de adsorción se mantiene, por lo que se puede concluir que se está empleando únicamente la parte de esta capacidad que corresponde a adsorción reversible.

Una de las razones por las que puede tener lugar la desactivación de la zeolita, provocando una disminución de su capacidad de adsorción, es la formación de carbonatos sobre su superficie, sobre todo en el caso de las zeolitas en forma sódica (Wirawan y Creaser, 2006; Zukal et al., 2011). Se han llevado a cabo análisis por espectroscopía infrarroja de las muestras en las que se ha observado desactivación, pero pese a que en bibliografía se indica que se debe a la formación de carbonatos, no se ha podido verificar experimentalmente.

4.2.3. Obtención de isothermas de adsorción

Para describir el equilibrio de adsorción tanto del dióxido de carbono como del nitrógeno sobre cada uno de los adsorbentes estudiados se emplean las isothermas de adsorción, en las que se relaciona la concentración adsorbida con la presión parcial en la fase gaseosa.

Cada punto de equilibrio se obtiene a partir de una curva de rotura. La presión parcial se determina conociendo la fracción molar del gas en la corriente de alimentación y la presión total a la que se lleva a cabo el experimento, mientras que la concentración adsorbida se determina a partir de un balance de materia.

La cantidad de adsorbato alimentada al lecho se obtiene a partir del caudal y la composición de la corriente de entrada. Con la curva de rotura y la medida del caudal de salida, es posible calcular la cantidad de adsorbato que sale del lecho. La diferencia entre estos dos valores es la cantidad de adsorbato que ha quedado retenido en el lecho.

Suponiendo que el caudal permanece constante durante todo el experimento, la concentración adsorbida se puede calcular como:

$$q = \frac{Q C_0 \int_0^{t_{\infty}} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt - V_M C_0}{w_{ads}} \quad [4.2]$$

donde Q es el caudal total de gas alimentado, C_0 la concentración de adsorbato en la alimentación, C la concentración de adsorbato en la corriente de salida, V_M el volumen muerto de la instalación (estimado con la ecuación 4.1) y w_{ads} es la masa de adsorbente que se encuentra en el interior del lecho. Sin embargo, en el intervalo de concentraciones utilizado (hasta el 70 % molar de adsorbato), la suposición de caudal

constante no es válida. Durante la adsorción, al quedar el adsorbato retenido sobre la superficie del adsorbente, el caudal de gas en el interior del lecho es menor que el caudal alimentado. Para tener esto en cuenta es necesario considerar el caudal variable, por lo que para expresar la concentración adsorbida se debe utilizar el caudal molar de adsorbato:

$$q = \frac{\int_0^{t_\infty} (m_{1,0} - m_1) dt - V_M C_0}{W_{ads}} \quad [4.3]$$

donde m_1 es el caudal molar de adsorbato en la corriente de salida y $m_{1,0}$ es el caudal molar de este gas en la corriente de entrada. En el Apéndice se detalla el proceso de cálculo de la concentración adsorbida utilizando este caudal molar, partiendo de los datos registrados en cada experimento de composición y caudal total a la salida del lecho.

Las isothermas de adsorción de dióxido de carbono y nitrógeno se han determinado a 45 °C, temperatura típica de salida de los gases de combustión en una central térmica (*Dave et al., 2009*), a presión atmosférica. Tras la obtención de cada curva, la instalación experimental se purga con helio, registrándose también la curva de desorción. El tiempo mínimo de purga es de 2 horas, para asegurar una limpieza completa del adsorbente. Una vez obtenidos los datos de equilibrio, se han ajustado a la isoterma de Langmuir en el caso del dióxido de carbono y a una isoterma lineal en el caso del nitrógeno. Con estas isothermas se consigue reproducir con exactitud los datos experimentales de equilibrio de adsorción, y tienen la ventaja de su sencillez a la hora de incluirlas en el modelo matemático para la simulación del ciclo PSA.

La validez de la ecuación de Langmuir puede deberse a que los grados de recubrimiento del adsorbente en el intervalo de concentraciones estudiado no es muy elevado, lo que hace que las condiciones de la fase adsorbida se acerquen a las suposiciones del modelo de Langmuir (moléculas de adsorbato separadas, sin interacciones entre sí). Además, dado que solamente se mide la capacidad de adsorción reversible, el intervalo de energías de adsorción de los centros que intervienen es pequeño, ya que los centros de mayor energía se han eliminado en la desactivación del adsorbente, por lo que puede considerarse energéticamente homogéneo.

En las siguientes figuras se representan los datos de equilibrio obtenidos junto con el ajuste a las isothermas.

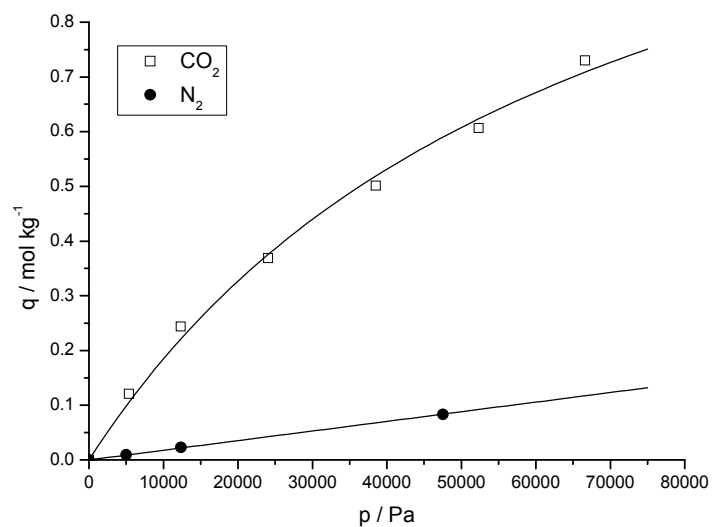


Figura 4.21. Isothermas de adsorción de CO₂ y N₂ sobre carbón activo.

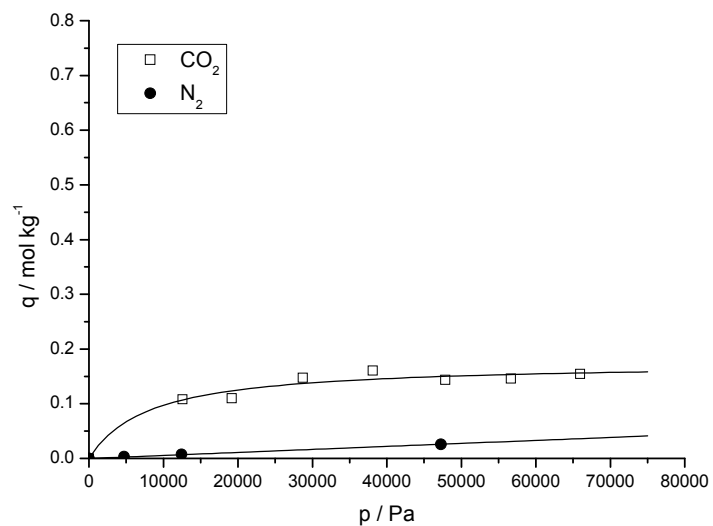


Figura 4.22. Isothermas de adsorción de CO₂ y N₂ sobre silicalita.

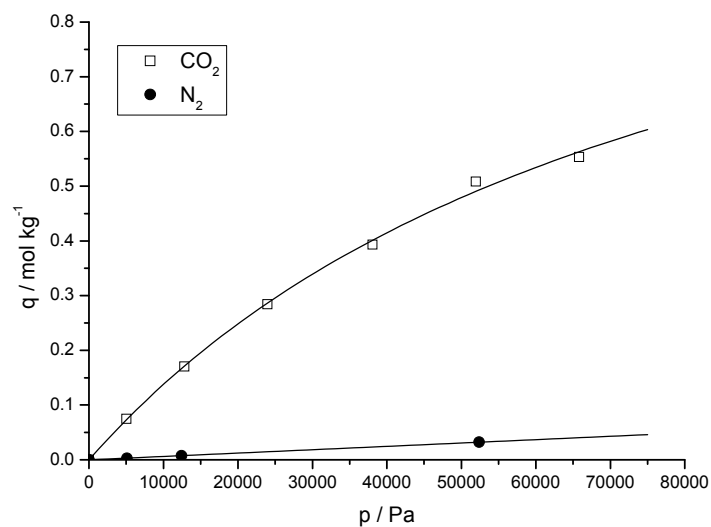


Figura 4.23. Isotermas de adsorción de CO_2 y N_2 sobre zeolita beta en forma sódica.

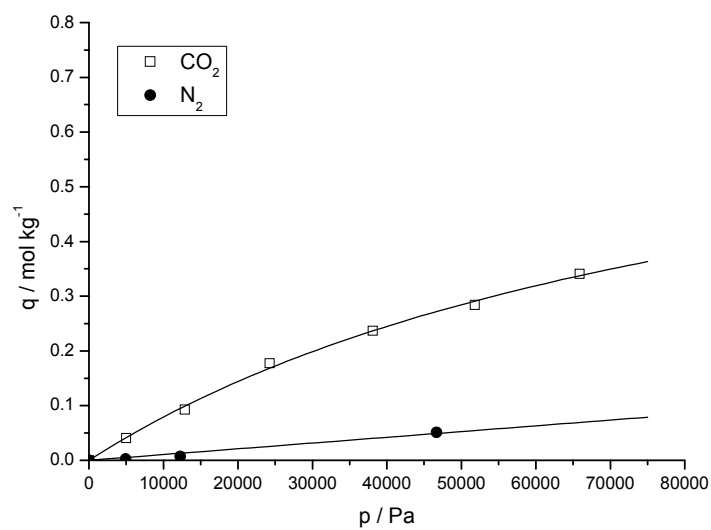


Figura 4.24. Isotermas de adsorción de CO_2 y N_2 sobre zeolita beta en forma ácida.

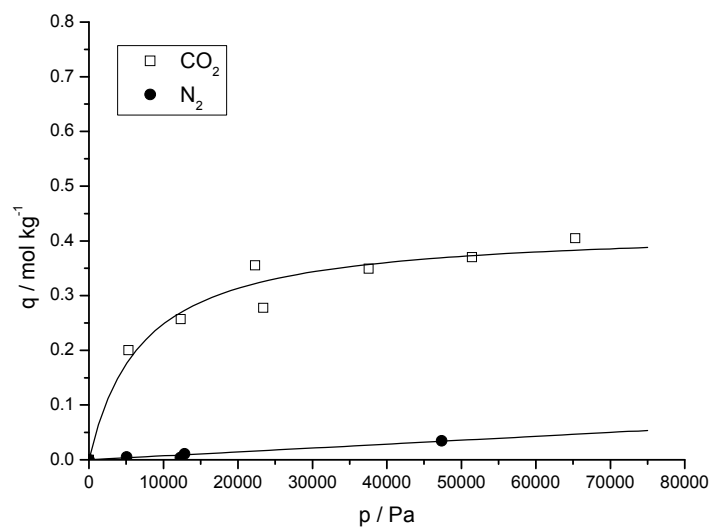


Figura 4.25. Isotermas de adsorción de CO_2 y N_2 sobre mordenita en forma sódica.

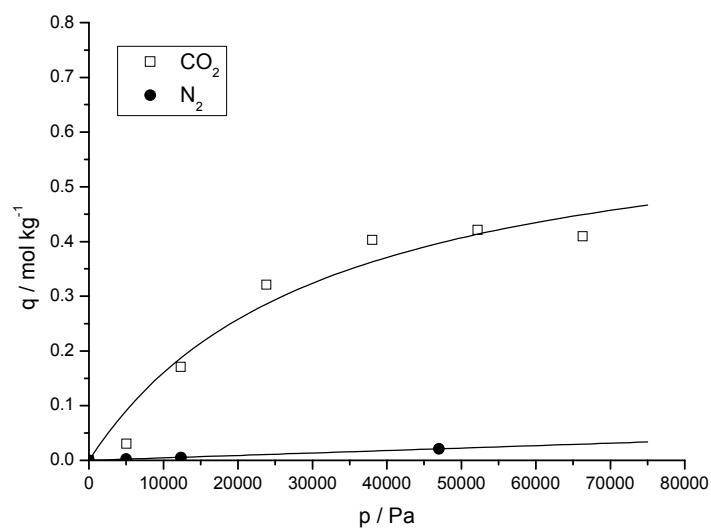


Figura 4.26. Isotermas de adsorción de CO_2 y N_2 sobre mordenita en forma ácida.

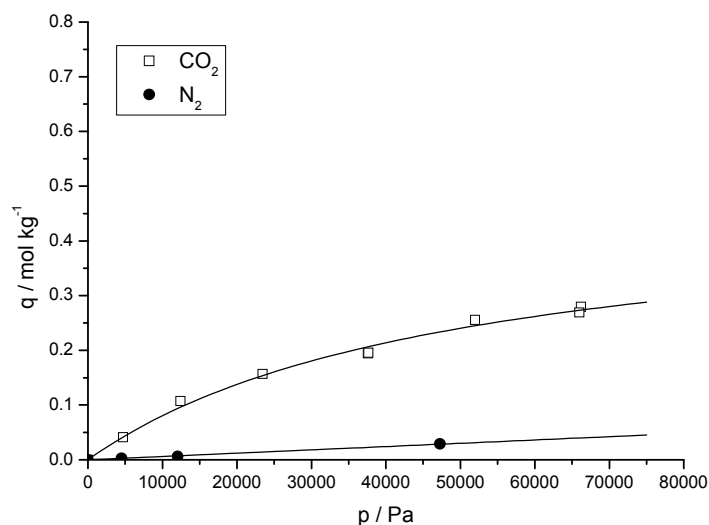


Figura 4.27. Isotermas de adsorción de CO_2 y N_2 sobre zeolita ZSM-5.

La mayor capacidad de adsorción corresponde al carbón activo, cuya superficie específica de es la mayor de todos los adsorbentes estudiados.

En las zeolitas, la capacidad de adsorción de dióxido de carbono varía de forma análoga a como lo hace la superficie específica. La zeolita beta es la que presenta una mayor capacidad, tanto en forma sódica como en forma ácida, seguida de la mordenita, la zeolita ZSM-5 y la silicalita. Además de por las diferencias en la superficie específica, la diferencia de capacidades entre la zeolita beta y la mordenita se puede explicar con la estructura de canales característica de cada una: en la zeolita beta se tiene una red tridimensional, con los poros más accesibles, mientras que en el caso de la mordenita, al ser una red unidimensional, es más sensible a un posible bloqueo de los poros.

Comparando las isotermas de adsorción obtenidas sobre silicalita y sobre ZSM-5, es posible deducir la influencia de la relación Si/Al en el proceso de adsorción, ya que ésta es la única diferencia entre estos materiales. En ambos casos, la afinidad del adsorbente por el dióxido de carbono es mayor que por el nitrógeno. Esto se debe a la mayor polarizabilidad de la molécula de dióxido de carbono y a su mayor momento cuadrupolar, que provoca que su interacción con la superficie del sólido sea más intensa que en el caso del nitrógeno. Sin embargo, la cantidad de dióxido de carbono retenida sobre la zeolita ZSM-5 es mayor que sobre la silicalita. En la primera, la relación Si/Al

es de 25, mientras que en la segunda el valor es prácticamente infinito. La presencia de aluminio en la estructura hace que sea necesario incluir cationes metálicos en el interior de las cavidades de la zeolita para que el material sea eléctricamente neutro, lo que provoca la existencia de campos eléctricos y gradientes de éstos. Esta polarización de la superficie del sólido hace que las interacciones electrostáticas sean más importantes en la zeolita ZSM-5 que en la silicalita, aumentando la afinidad del dióxido de carbono por la superficie de la primera.

Al comparar las capacidades de adsorción de todos los adsorbentes estudiados, se aprecia que la influencia de la superficie específica en la capacidad es mayor que la de la relación Si/Al. Entre las zeolitas estudiadas, la zeolita beta presenta la mayor superficie específica, y su capacidad de adsorción es también la mayor de todas. Tanto la silicalita y la zeolita ZSM-5, con menor contenido en aluminio; como la mordenita, con mayor contenido en éste, presentan una menor afinidad por el dióxido de carbono.

La silicalita y la zeolita ZSM-5 son una excepción en esta tendencia, ya que presentan una estructura similar y la superficie específica de la primera es ligeramente superior, mientras que la capacidad de adsorción es mayor en la zeolita ZSM-5, que presenta un mayor contenido en aluminio. En este caso, el efecto de la polarización de la superficie es mayor que el de la variación de superficie específica. Otra excepción aparece al comparar las capacidades de adsorción de la mordenita y la zeolita ZSM-5, ya que la primera presenta una menor superficie, pero su afinidad por el dióxido de carbono es mayor al encontrarse ésta más polarizada debido a su mayor contenido en aluminio.

En la Tabla 4.5 se muestran los parámetros de ajuste de las isothermas para cada uno de los adsorbentes, tanto para el dióxido de carbono (isoterma de Langmuir) como para el nitrógeno (isoterma lineal).

Tabla 4.5. Parámetros de las isothermas para el dióxido de carbono (Langmuir) y nitrógeno (lineal).

	CO ₂		N ₂
	q_s (mol kg ⁻¹)	b (Pa ⁻¹)	K (mol kg ⁻¹ Pa ⁻¹)
Carbón activo	1.420	$1.49 \cdot 10^{-5}$	$1.76 \cdot 10^{-6}$
Silicalita	0.175	$1.24 \cdot 10^{-4}$	$5.48 \cdot 10^{-7}$
Beta-Na	1.260	$1.23 \cdot 10^{-5}$	$6.13 \cdot 10^{-7}$
Beta-H	0.812	$1.08 \cdot 10^{-5}$	$1.05 \cdot 10^{-6}$
Mordenita-Na	0.425	$1.40 \cdot 10^{-4}$	$7.14 \cdot 10^{-7}$
Mordenita-H	0.661	$3.19 \cdot 10^{-5}$	$4.48 \cdot 10^{-7}$
ZSM-5	0.477	$2.03 \cdot 10^{-5}$	$6.03 \cdot 10^{-7}$

Estos parámetros se utilizan más adelante para simular el comportamiento de cada adsorbente en un ciclo PSA para la separación de dióxido de carbono. Se estudia la influencia de las variables de operación para un ciclo sencillo, y se escogen los adsorbentes con los que se logra una mejor separación para hacer un estudio más detallado.

Para alcanzar una buena separación, además de una elevada capacidad de adsorción, es importante que la selectividad de la separación $\text{CO}_2\text{-N}_2$ sea elevada. Esta selectividad se puede definir como el cociente entre la concentración adsorbida de dióxido de carbono y la de nitrógeno para una misma presión parcial. Cuanto mayor sea, mayor será la afinidad del adsorbente por el dióxido de carbono y menor por el nitrógeno, por lo que la separación estará más favorecida. A continuación se representa la variación de la selectividad $\text{CO}_2\text{-N}_2$ para cada adsorbente con la presión parcial.

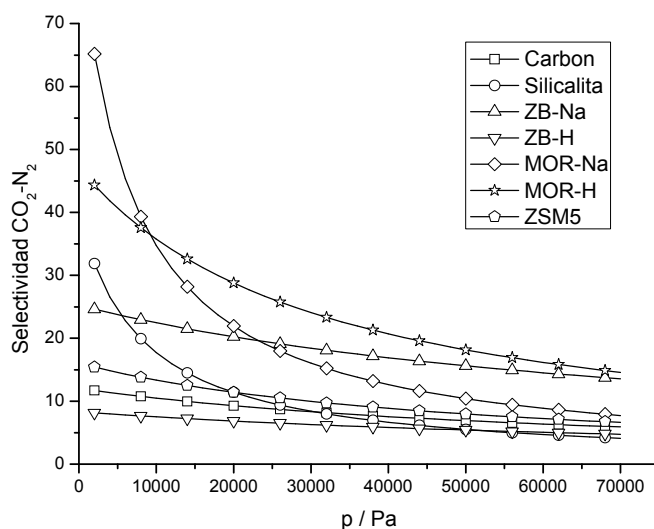


Figura 4.28. Variación de la selectividad $\text{CO}_2\text{-N}_2$ con la presión parcial.

En todos los casos se aprecia una disminución de la selectividad al aumentar la presión parcial. Esto se debe a la diferencia en las forma de las isothermas de adsorción de dióxido de carbono y de nitrógeno. Las primeras son isothermas favorables, con un crecimiento más lento al aumentar la presión parcial, mientras que las segundas son lineales. Por tanto, al aumentar la presión parcial se reduce la razón entre la concentración adsorbida de dióxido de carbono y de nitrógeno.

Una manera habitual de definir la selectividad de la separación es el cociente entre las constantes de Henry, que coincidiría con el cociente de las pendientes de las isothermas en el límite de baja concentración (*Delgado et al., 2006*). La razón por la que en vez de definir así la selectividad se ha empleado el cociente entre las concentraciones adsorbidas es que de esta manera se tiene en cuenta que la selectividad de la separación varía conforme lo hace la composición de la mezcla gaseosa tratada.

Atendiendo a los datos de selectividad, se podría llegar a la conclusión de que los adsorbentes más adecuados para lograr una buena separación CO₂-N₂ serían tanto la mordenita en forma sódica, que presenta la mayor selectividad a bajas presiones parciales, como la mordenita en forma ácida, que tiene una selectividad menor que la primera a bajas presiones pero según aumenta la presión su selectividad disminuye más lentamente, convirtiéndose en la más elevada. Sin embargo, los adsorbentes que presentan una mayor capacidad de adsorción no son éstos, sino el carbón activo y la zeolita beta. Una elevada selectividad teóricamente facilita la separación, pero al ser menor la capacidad, la cantidad de dióxido de carbono recuperada en cada ciclo sería menor.

4.2.4. Calor de adsorción

Una medida de la intensidad de la interacción adsorbato-adsorbente es el calor de adsorción. Cuanto mayor sea esta intensidad, mayor será la cantidad de energía implicada en el proceso, y por tanto el calor liberado. Este parámetro es importante para predecir las variaciones de temperatura en el ciclo PSA.

Tanto el parámetro b de la isoterma de Langmuir como la constante de equilibrio en el caso de la isoterma lineal varían con la temperatura, y en esta variación influye el valor del calor de adsorción:

$$b = b_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_{ads}}{RT}\right) \quad ; \quad K = K_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_{ads}}{RT}\right) \quad [4.4]$$

Llevando a cabo experimentos a distintas temperaturas y determinando el valor de estos parámetros, es posible calcular el calor de adsorción mediante una regresión lineal. En el caso del dióxido de carbono se han realizado experimentos a 45°C, 70 °C y 100 °C. Para el nitrógeno, al adsorberse en menor medida y ser la adsorción un proceso desfavorecido por la temperatura, en estas condiciones no es posible medir con

fiabilidad la concentración adsorbida. Por tanto, las temperaturas empleadas han sido 25 °C, 35 °C, 45 °C y 60 °C. La concentración de la corriente de alimentación ha sido del 13 % de dióxido de carbono o de nitrógeno, respectivamente. A continuación se muestran los ajustes realizados, representando el logaritmo de los parámetros frente a la inversa de la temperatura:

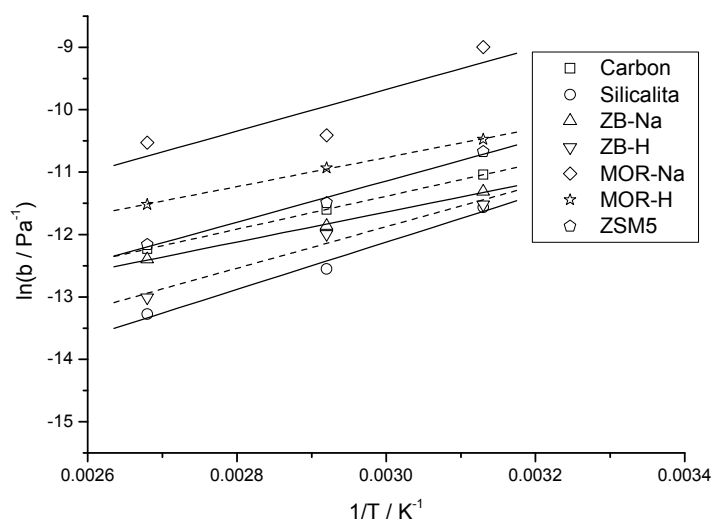


Figura 4.29. Ajuste de los parámetros para determinar el calor de adsorción del dióxido de carbono. Los símbolos representan los valores experimentales y las líneas los ajustes.

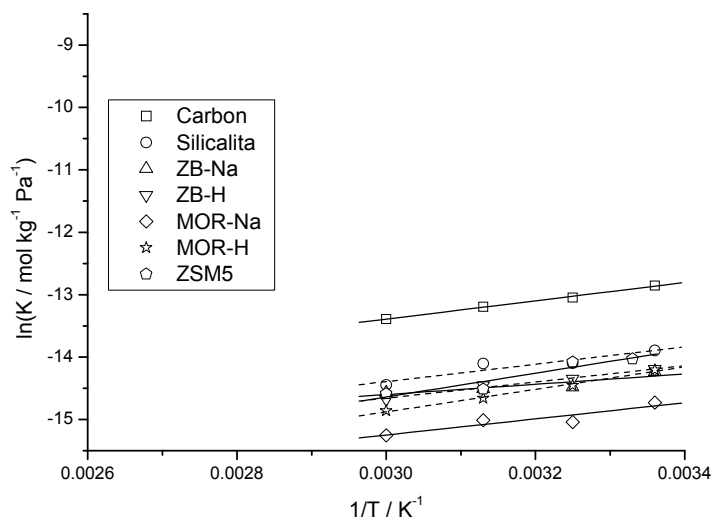


Figura 4.30. Ajuste de los parámetros para determinar el calor de adsorción del nitrógeno. Los símbolos representan los valores experimentales y las líneas los ajustes.

Los datos se pueden ajustar a una ecuación de tipo Arrhenius en todos los adsorbentes. A partir de la pendiente de estos ajustes se llega a los valores del calor de adsorción que se muestran en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6. Calor de adsorción de CO₂ y N₂ sobre los adsorbentes estudiados.

	Calor de adsorción CO ₂ (kJ mol ⁻¹)	Calor de adsorción N ₂ (kJ mol ⁻¹)
Carbón activo	21.83	12.53
Silicalita	31.36	11.94
Beta-Na	19.88	7.02
Beta-H	27.36	11.10
Mordenita-Na	27.79	11.03
Mordenita-H	19.19	15.36
ZSM-5	27.27	15.83

La magnitud del calor de adsorción indica que se trata de una adsorción física en todos los casos.

En todos los adsorbentes se observa que el calor de adsorción es mayor para el dióxido de carbono que para el nitrógeno, indicando la mayor afinidad de los adsorbentes por el primero. El efecto del calor de adsorción también es apreciable durante la obtención experimental de las curvas de rotura, observándose un aumento de temperatura del lecho durante el proceso de adsorción y una disminución en el de desorción. Las variaciones de temperatura observadas son mayores en el caso del dióxido de carbono (entre 3 y 6 °C como norma general) que en el del nitrógeno (0-1 °C como norma general), y para un mismo gas son mayores cuanto mayor es la concentración de dióxido de carbono o nitrógeno en la corriente de alimentación.

4.2.5. Influencia de la humedad

Para estudiar el equilibrio de adsorción se han utilizado mezclas de dióxido de carbono con helio y de nitrógeno con helio, con el objetivo de facilitar el análisis de los resultados y reducir el número de variables que se deben considerar. Sin embargo, en un gas de combustión real se encuentran otras impurezas, siendo el agua la más importante debido a su alta concentración (los gases de combustión suelen estar saturados en humedad). El agua presenta un elevado momento dipolar, por lo que puede interaccionar con los grupos polares que se encuentren presentes en la superficie de los adsorbentes, reduciendo la capacidad de adsorción para los gases estudiados.

Para determinar el efecto de la presencia de humedad en el proceso de adsorción de dióxido de carbono y nitrógeno, se han realizado experimentos de adsorción en lecho fijo con la corriente de alimentación saturada en humedad, obteniéndose las correspondientes curvas de rotura. La concentración de agua empleada corresponde a la saturación a la temperatura de trabajo ($45\text{ }^{\circ}\text{C}$), que es de un 10 % en volumen. Para ello se ha precalentado la corriente y se ha pasado por un frasco lavador para conseguir la saturación, y esta corriente es la que se ha alimentado al lecho de adsorción. El resto de condiciones experimentales son idénticas a las empleadas para la obtención de las isothermas de equilibrio en seco. En las siguientes figuras se representan las isothermas de adsorción obtenidas, tanto en seco como en presencia de humedad, para cada uno de los adsorbentes estudiados.

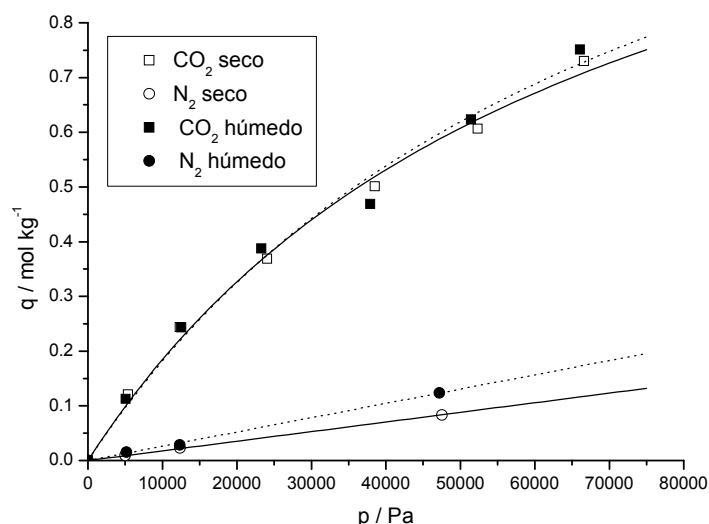


Figura 4.31. Isothermas de adsorción de CO_2 y N_2 sobre carbón activo en seco (líneas continuas) y en presencia de humedad (líneas de puntos).

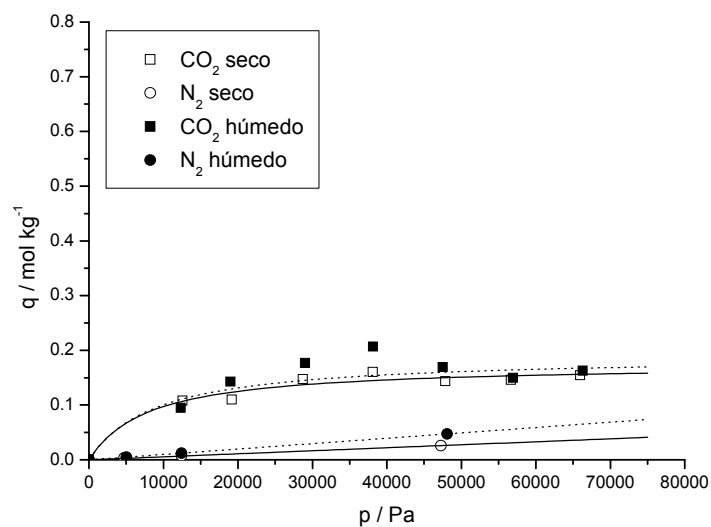


Figura 4.32. Isotermas de adsorción de CO_2 y N_2 sobre silicalita en seco (líneas continuas) y en presencia de humedad (líneas de puntos).

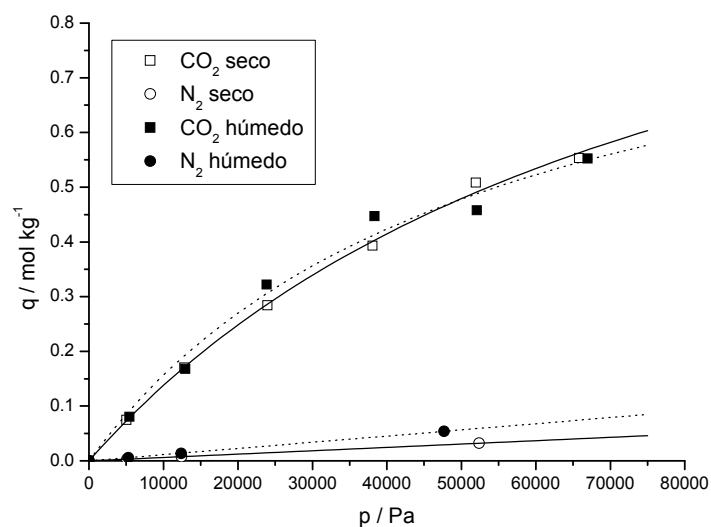


Figura 4.33. Isotermas de adsorción de CO_2 y N_2 sobre zeolita beta en forma sódica en seco (líneas continuas) y en presencia de humedad (líneas de puntos).

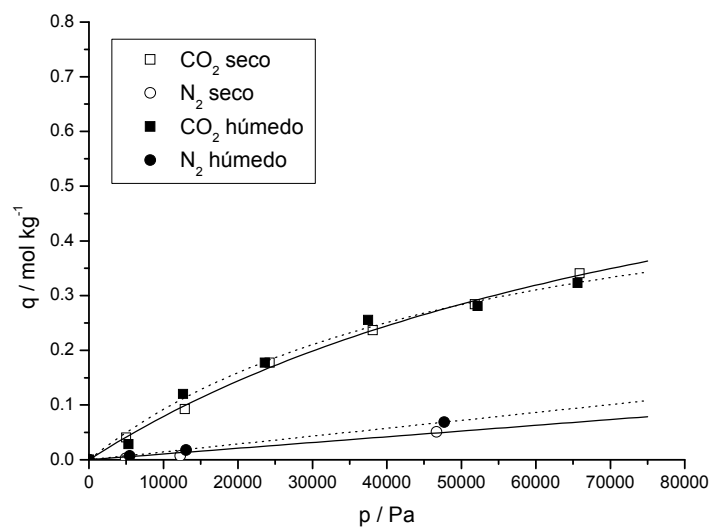


Figura 4.34. Isotermas de adsorción de CO_2 y N_2 sobre zeolita beta en forma ácida en seco (líneas continuas) y en presencia de humedad (líneas de puntos).

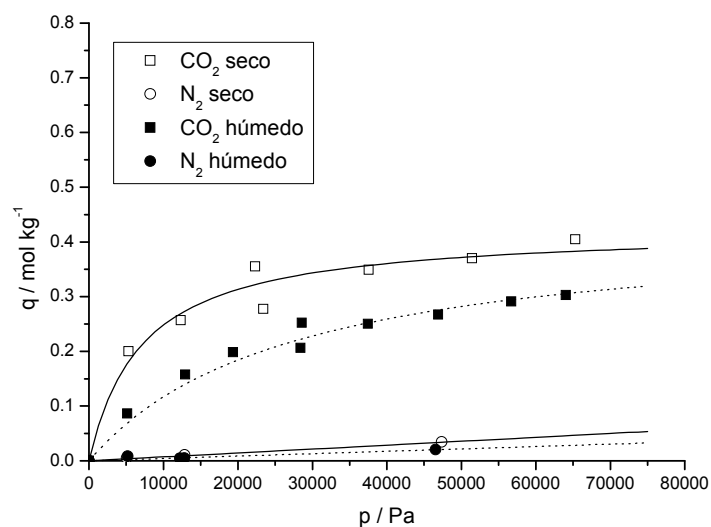


Figura 4.35. Isotermas de adsorción de CO_2 y N_2 sobre mordenita en forma sódica en seco (líneas continuas) y en presencia de humedad (líneas de puntos).

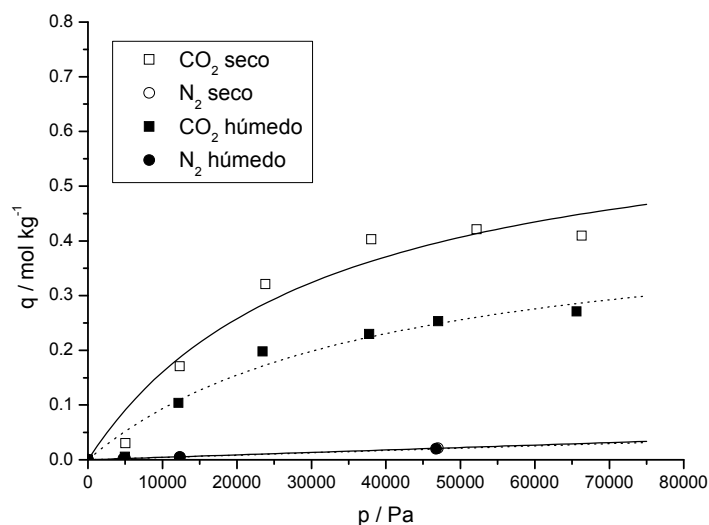


Figura 4.36. Isotermas de adsorción de CO_2 y N_2 sobre mordenita en forma ácida en seco (líneas continuas) y en presencia de humedad (líneas de puntos).

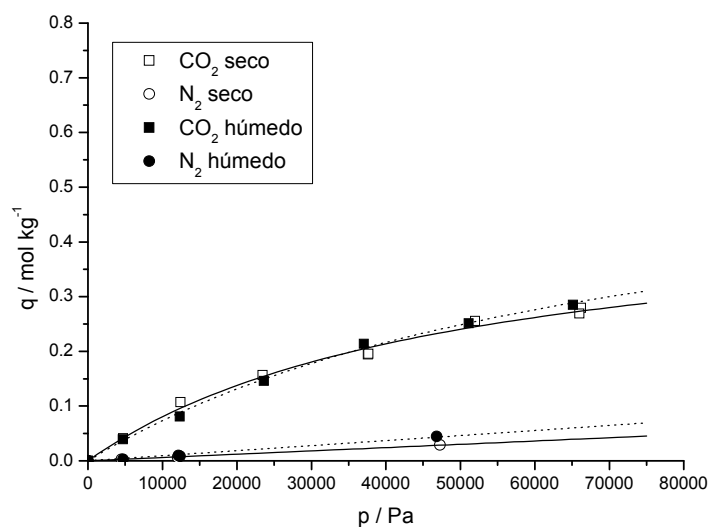


Figura 4.37. Isotermas de adsorción de CO_2 y N_2 sobre zeolita ZSM-5 en seco (líneas continuas) y en presencia de humedad (líneas de puntos).

En general, la influencia de la humedad en el proceso de adsorción es pequeña. Para la mayoría de los adsorbentes, las isotermas obtenidas en seco y en presencia de humedad son similares, con la excepción de la mordenita, que en presencia de humedad

reduce su capacidad de adsorción de dióxido de carbono tanto en forma sódica como en forma ácida.

El carbón activo, debido al carácter no polar de su superficie (*Ruthven, 1984*), es un material con comportamiento hidrofóbico. Al no tener afinidad por el agua, ésta no afecta al proceso de adsorción, por lo que las isothermas obtenidas tanto en seco como en presencia de humedad son prácticamente coincidentes.

En el caso de las zeolitas, su afinidad por el agua es mayor cuanto mayor es su contenido en aluminio. En zeolitas con poco aluminio, el comportamiento es esencialmente hidrofóbico, teniendo lugar la transición entre uno y otro comportamiento para relaciones Si/Al de entre 8 y 10 (*Ruthven, 1984*). Para la silicalita, con una relación Si/Al muy elevada, la zeolita ZSM-5, con una relación de 25, y la zeolita beta tanto en forma sódica como en forma ácida, con una relación de 8.14, no se observa una variación de la isoterma de adsorción debida a la presencia de humedad. Sin embargo en la mordenita, tanto en forma sódica como en forma ácida, la presencia de humedad provoca una disminución de capacidad. Esta zeolita tiene una relación Si/Al de 5, su contenido en aluminio es mayor y por tanto también lo es su carácter hidrofílico. Al tener esta zeolita mayor afinidad por el agua, las moléculas de ésta pueden ocupar los mismos sitios que el dióxido de carbono, por lo que la cantidad de éstos disponible para el gas que se pretende separar se reduce.

4.3. CINÉTICA DE ADSORCIÓN

La cinética del proceso de adsorción es tan importante como el equilibrio, ya que para el diseño de un equipo para la separación de gases mediante un ciclo PSA se debe conocer tanto la cantidad de gas que puede retener el adsorbente como la velocidad de adsorción y desorción, que determinarán la duración de cada etapa del ciclo.

El método empleado para estudiar la cinética de adsorción ha sido la obtención de curvas de rotura de mezclas binarias gas-helio. A continuación, se ha tratado de reproducir estas curvas empleando un modelo matemático capaz de describir el proceso de adsorción en lecho fijo. Este estudio consta de dos etapas:

➤ **Determinación del coeficiente de dispersión axial.**

Se obtienen curvas de rotura midiendo la concentración de helio en una corriente de nitrógeno. Al no haber adsorción, en caso de no existir dispersión axial la curva de rotura debería tener forma de escalón. A partir de la desviación de las curvas obtenidas respecto a la forma ideal, tratando de reproducirlas con el modelo matemático, se puede estimar el coeficiente de dispersión axial. Este coeficiente es necesario para la estimación del coeficiente de transferencia de materia entre el gas y el sólido, ya que la dispersión de la curva se debe a ambos efectos.

➤ **Determinación del coeficiente de transferencia de materia.**

Los valores obtenidos para el coeficiente de dispersión axial se introducen en el modelo matemático, y con ellos se trata de reproducir las curvas de rotura de dióxido de carbono y nitrógeno en corriente de helio obtenidas en la instalación experimental. A partir de estas curvas, es posible estimar el coeficiente de transferencia de materia para cada gas en cada uno de los sólidos estudiados.

4.3.1. Descripción del modelo matemático

El modelo matemático propuesto para describir la dinámica del lecho fijo se ha obtenido a partir de los balances de materia, energía y cantidad de movimiento. Este modelo introduce las siguientes suposiciones (*Delgado et al., 2006*):

- El movimiento del gas se describe según un mecanismo de flujo pistón con dispersión axial.
- En todo momento existe un equilibrio térmico local entre el gas y las partículas de adsorbente.
- La velocidad de transferencia de materia se expresa según un modelo LDF (*Linear Driving Force*).
- La fase gaseosa se comporta como una mezcla ideal de gases.
- Los gradientes radiales de concentración y temperatura son despreciables.

En bibliografía se pueden encontrar ejemplos de la aplicación de este modelo matemático a la descripción de la dinámica de un lecho de adsorción en lecho fijo

(Dantas *et al.*, 2011; Silva y Rodrigues, 2001). En éste se ha introducido una simplificación adicional para reducir la complejidad del cálculo, considerando un coeficiente LDF simple en vez de dos resistencias internas en adsorbentes bidispersos.

Basándose en estas suposiciones, el balance de materia global en una porción diferencial del lecho fijo viene dado por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{1}{\varepsilon L} \left(\frac{\partial u}{\partial x} C + u \frac{\partial C}{\partial x} \right) - \frac{\sum_{i=1}^n N_i}{\varepsilon} \quad [4.5]$$

donde C es la concentración total de gas, t es el tiempo, ε es la porosidad del lecho, L es su longitud, u es la velocidad superficial, x es la coordenada axial adimensional y N_i es la velocidad de adsorción del componente i . La concentración total se expresa según la siguiente ecuación:

$$C = \frac{P}{RT_g} \quad [4.6]$$

siendo P la presión y T_g la temperatura del gas. La variación de la presión total con el tiempo viene dada por la expresión:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = RT_g \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{P}{T_g} \frac{\partial T_g}{\partial t} \quad [4.7]$$

La velocidad superficial está relacionada con el gradiente de presión total por medio de la ecuación de Ergun y Orning:

$$-\frac{\partial P}{\partial x} = \frac{150L\mu(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3 d_p^2} u + \frac{1.75L(1-\varepsilon)\rho_g}{\varepsilon^3 d_p} u^2 \quad [4.8]$$

donde μ es la viscosidad del gas, ρ_g es su densidad y d_p es el diámetro de partícula. La velocidad de adsorción de cada componente se expresa según el modelo LDF:

$$N_i = (1-\varepsilon)\rho_p \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = (1-\varepsilon)\rho_p k_{s,i} (q_i^* - \bar{q}_i) \quad [4.9]$$

donde $k_{s,i}$ es el coeficiente de transferencia de materia LDF, que es un coeficiente global, q_i^* es la concentración adsorbida en equilibrio con la fase gas y $\bar{q}_i$ es la concentración media adsorbida para el componente i .

El balance de materia para cada componente proporciona la variación de la fracción molar con el tiempo:

$$\frac{\partial y_i}{\partial t} = \frac{D_L}{L^2 C} \frac{\partial C}{\partial x} \frac{\partial y_i}{\partial x} + \frac{D_L}{L^2} \frac{\partial^2 y_i}{\partial x^2} - \frac{u}{\varepsilon L} \frac{\partial y_i}{\partial x} \quad [4.10]$$

donde D_L es el coeficiente de dispersión axial. A partir del balance de energía en la fase gas se obtiene la variación de la temperatura del gas con el tiempo:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_g}{\partial t} = & \frac{\frac{\lambda}{L^2} \frac{\partial^2 T_g}{\partial x^2} - \frac{u C c_{p,g}}{L} \frac{\partial T_g}{\partial x} +}{\left(\varepsilon + (1-\varepsilon) \varepsilon_p \right) C c_{v,g} + (1-\varepsilon) \rho_p c_{p,s}} + \\ & + \frac{\sum_{i=1}^n (1-\varepsilon) \rho_p (-\Delta H_i) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} - \frac{2h_w}{R_i} (T_g - T_w)}{\left(\varepsilon + (1-\varepsilon) \varepsilon_p \right) C c_{v,g} + (1-\varepsilon) \rho_p c_{p,s}} + \\ & + \frac{\varepsilon R T_g \frac{\partial C}{\partial t}}{\left(\varepsilon + (1-\varepsilon) \varepsilon_p \right) C c_{v,g} + (1-\varepsilon) \rho_p c_{p,s}} \end{aligned} \quad [4.11]$$

donde λ es el coeficiente de dispersión axial térmico, R_i es el radio interno del lecho, h_w es el coeficiente de transmisión de calor entre el gas y la pared del lecho, T_w es la temperatura de la pared del lecho, $(-\Delta H_i)$ es el calor de adsorción del componente i y c_p y c_v son las capacidades caloríficas a presión constante y a volumen constante, respectivamente, para la fase correspondiente (g: gas, s: sólida). En cuanto a la temperatura de la pared del lecho, el balance de energía es:

$$\frac{\partial T_w}{\partial t} = \frac{2R_i h_w (T_g - T_w) - 2R_{ml} U (T_w - T_{ext})}{\rho_w c_{p,w} \left((R_i + l)^2 - R_i^2 \right)} \quad [4.12]$$

donde R_{ml} es el radio medio logarítmico de la pared, U es el coeficiente global de transmisión de calor entre la pared del lecho y el aire del exterior y T_{ext} es la temperatura del aire exterior (Silva y Rodrigues, 2001).

Para reproducir las curvas de rotura se ha considerado que el valor de h_w es infinito, ya que durante la obtención de las curvas experimentales no se observan grandes variaciones en la temperatura del adsorbente, lo que indica que existe una buena transmisión de calor entre éste y el exterior del lecho. Sin embargo, a la hora de simular

el ciclo PSA se ha considerado que el valor de este coeficiente es nulo, ya que los lechos industriales suelen operar de manera adiabática.

Las condiciones de contorno utilizadas para las ecuaciones que expresan P , y_i y T_g como función del tiempo son las siguientes:

$$\begin{aligned}
 x = 0 \quad & u C|_{z+} = u C|_{z-} \\
 x = 1 \quad & P|_{z-} = P|_{z+} \\
 x = 0 \quad & -\varepsilon \frac{D_L}{L} C \frac{\partial y_i}{\partial x} \Big|_{z+} + u C y_i|_{z+} = u C y_i|_{z-} \\
 x = 1 \quad & \frac{\partial y_i}{\partial x} \Big|_{z-} = 0 \\
 x = 0 \quad & -\frac{\lambda}{L} \frac{\partial T_g}{\partial x} \Big|_{z+} + u C c_{p,g} T_g|_{z+} = u C c_{p,g} T_g|_{z-} \\
 x = 1 \quad & \frac{\partial T_g}{\partial x} \Big|_{z-} = 0
 \end{aligned} \tag{4.13}$$

Las condiciones iniciales para la resolución del modelo son:

$$\begin{aligned}
 t = 0 \quad & \forall x \quad P = P_0 \quad y_i = y_{i0} \quad T_g = T_{g0} \quad T_w = T_{ext} \\
 & \bar{q}_i = \frac{P y_{i0} \varepsilon_p}{R T \rho_p} + f(P y_{i0}, \dots, P y_{n0}, T)
 \end{aligned} \tag{4.14}$$

La función f de la ecuación anterior es la isoterma de equilibrio multicomponente. En esta expresión, la cantidad de adsorbato retenido en forma gaseosa en el interior de los poros se incluye como un término adicional en la concentración adsorbida (Sircar y Kumar, 1983). Aunque esta manera de expresar la concentración adsorbida no tiene sentido físico, permite calcular correctamente el balance de materia en las partículas de adsorbente cuando se emplea la aproximación LDF.

En este estudio, para el caso del dióxido de carbono se ha empleado la ecuación de Langmuir como isoterma de adsorción, mientras que para el nitrógeno se ha empleado una isoterma lineal.

Se probaron distintos métodos para la resolución del modelo matemático propuesto, como el de diferencias finitas, elementos finitos y Runge-Kutta; que no condujeron a resultados satisfactorios debido a problemas de convergencia. Finalmente, se utilizó el programa PDECOL para la resolución numérica del modelo, que emplea el

método de colocación ortogonal con elementos finitos para la integración (Madsen y Sincovec, 1979). Este modelo se utiliza también para predecir la dinámica de lecho fijo en el ciclo PSA.

4.3.2. Modelado de las curvas de rotura

Las curvas de rotura obtenidas experimentalmente se simulan utilizando el modelo matemático descrito anteriormente, utilizando la isoterma de Langmuir en el caso del dióxido de carbono y la isoterma lineal en el caso del nitrógeno.

Los valores de peso molecular, capacidad calorífica y conductividad térmica de la mezcla gaseosa se consideran constantes, y se estiman con la siguiente expresión:

$$\overline{pr} = \sum_{i=1}^n pr_i \cdot \overline{y_i} \quad [4.15]$$

donde pr_i es la propiedad correspondiente del compuesto i , y $\overline{y_i}$ es la fracción molar media de este compuesto en el lecho. La viscosidad de la mezcla gaseosa se considera constante y se estima con la ecuación de Wilke (Costa et al., 1984). La influencia de la temperatura sobre la viscosidad se tiene en cuenta introduciendo un factor de corrección en la viscosidad de los compuestos puros (Perry et al., 1999):

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_{i,ref} \left(\frac{4.58T_0/T_{c,i} - 1.67}{4.58T_{ref}/T_{c,i} - 1.67} \right)^{0.625} ; \quad T_0/T_{c,i} > 1.5 \\ \mu_i &= \mu_{i,ref} \left(\frac{T_0}{T_{ref}} \right)^{0.94} ; \quad T_0/T_{c,i} < 1.5 \end{aligned} \quad [4.16]$$

donde T_{ref} es una temperatura de referencia, T_0 es la temperatura inicial y $T_{c,i}$ es la temperatura crítica del componente i . El efecto de la temperatura sobre la difusividad molecular se considera de manera análoga:

$$D_{i-He} = (D_{i-He})_{ref} \left(\frac{T_0}{T_{ref}} \right)^{1.75} \quad [4.17]$$

Para estimar el coeficiente de dispersión axial se ha utilizado la ecuación de Wakao (Wakao et al., 1978):

$$D_{L,i} = \frac{D_{m,i}}{\varepsilon} (E_0 + 0.5 Sc Re) \quad [4.18]$$

donde E_0 es el término correspondiente a la contribución a la dispersión axial debida a la difusión molecular del gas en reposo. Al haberse empleado valores pequeños para el número de Reynolds, este término presenta una gran importancia en la dinámica del lecho fijo.

El coeficiente de dispersión axial térmico también se ha calculado con la ecuación de Wakao, teniendo en cuenta la analogía entre la transferencia de materia y de calor y suponiendo una relación conductividad térmica del sólido / conductividad térmica del gas de 10 (Delgado *et al.*, 2006). Así, esta correlación queda como:

$$\frac{\lambda}{k_g} = 10 + 0.5 Re Pr \quad [4.19]$$

donde k_g es la conductividad térmica del gas y Pr es el número de Prandtl, definido como:

$$Pr = \frac{c_p \mu}{k_g} \quad [4.20]$$

En cuanto al transporte de cantidad de movimiento, a la hora de modelar las curvas se han tenido en cuenta las pérdidas de carga mediante el empleo de la ecuación de Ergun y Orning. Sin embargo, debido a la pequeña longitud del lecho y a la reducida velocidad del gas, no se aprecian variaciones de presión entre la entrada y la salida. No obstante, estas variaciones pueden ser importantes en un proceso PSA, al cual se va a aplicar el presente modelo.

Aplicando el modelo matemático y las ecuaciones anteriores para la simulación de las curvas de rotura, se trata de reproducir las curvas experimentales. El primer paso consiste en estimar el coeficiente de dispersión axial, para lo que se utilizan las curvas de rotura de helio en corriente de nitrógeno. Una vez conocido este dato se reproducen las curvas de rotura de dióxido de carbono y de nitrógeno en corriente de helio para estimar el coeficiente de transferencia de materia LDF.

4.3.2.1. Estimación del coeficiente de dispersión axial

Dado que el helio es un gas que no se adsorbe sobre la superficie de los sólidos estudiados, la desviación de la curva de rotura respecto al escalón en las curvas obtenidas con helio se debe al efecto de la dispersión axial. Comparando las curvas de rotura experimentales con las que predice el modelo matemático es posible estimar el valor de este coeficiente, ya que es el único parámetro de ajuste. Para variar el coeficiente D_L , el parámetro que se varía es E_0 , que corresponde a la dispersión axial del gas en reposo (ecuación 4.18).

Se han obtenido curvas de rotura con todos los adsorbentes estudiados, con una concentración de helio del 13 % molar, siendo el resto de la corriente gaseosa nitrógeno, y un caudal total alimentado de $2 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. En la siguiente figura, como ejemplo, se muestran las curvas de rotura experimentales por duplicado (cuadrados y círculos), y se superponen las curvas predichas por el modelo matemático para el caso del carbón activo.

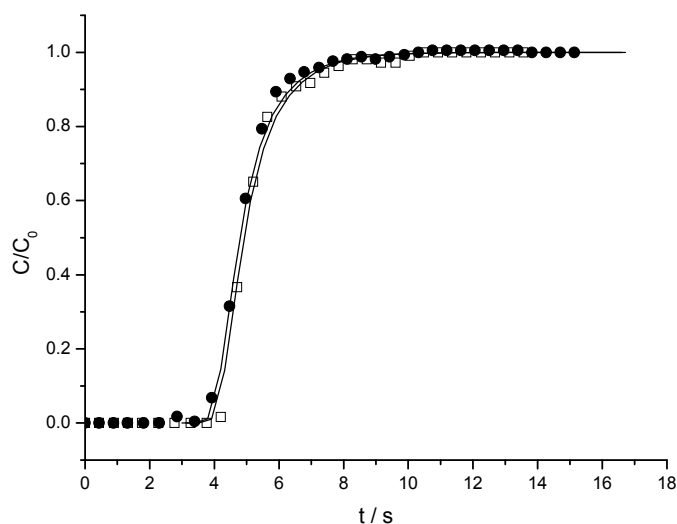


Figura 4.38. Estimación del coeficiente de dispersión axial en el carbón activo.

Las curvas obtenidas con el modelo matemático no empiezan a tiempo cero por la existencia del tiempo de retraso (t_R), que se debe al volumen muerto presente en la instalación, donde se supone que existe flujo pistón. Este tiempo se ha utilizado como parámetro de ajuste para que el centro de la curva de rotura experimental coincida con la curva obtenida con el modelo matemático.

El modelo matemático propuesto es capaz de reproducir satisfactoriamente las curvas de rotura experimentales, tanto en este adsorbente como en el resto de los estudiados. En la Tabla 4.7 se muestran los valores del parámetro E_0 empleados para cada uno de los adsorbentes estudiados, y el valor obtenido para el coeficiente de dispersión axial.

Tabla 4.7. Valores del parámetro E_0 para el ajuste de la dispersión axial y del coeficiente de dispersión axial para cada adsorbente.

Adsorbente	E_0	$D_L \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}) \cdot 10^3$
Carbón activo	4.0	1.065
Silicalita	2.0	0.434
Zeolita beta sódica	2.0	0.334
Zeolita beta ácida	3.0	0.565
Mordenita sódica	3.0	0.798
Mordenita ácida	3.0	0.615
Zeolita ZSM-5	3.0	0.644

Una vez estimado el coeficiente de dispersión axial, este dato se introduce en el modelo matemático para reproducir las curvas de rotura de dióxido de carbono y nitrógeno y estimar el coeficiente de transferencia de materia LDF.

4.3.2.2. Estimación del coeficiente de transferencia de materia para el dióxido de carbono

Para la estimación del coeficiente de transferencia de materia LDF se han obtenido curvas de rotura de dióxido de carbono en corriente de helio, y se han comparado con las que predice el modelo matemático utilizando este coeficiente como parámetro de ajuste. Como criterio de ajuste se ha considerado que la desviación entre la curva de rotura experimental y la calculada sea mínima. Las curvas se han obtenido empleando caudales de 2 y de 3 cm³ s⁻¹ en la corriente de alimentación, con concentraciones del 5 % y del 13 % en volumen de dióxido de carbono en una corriente de helio.

En las siguientes figuras se muestra el ajuste del modelo matemático a las curvas experimentales.

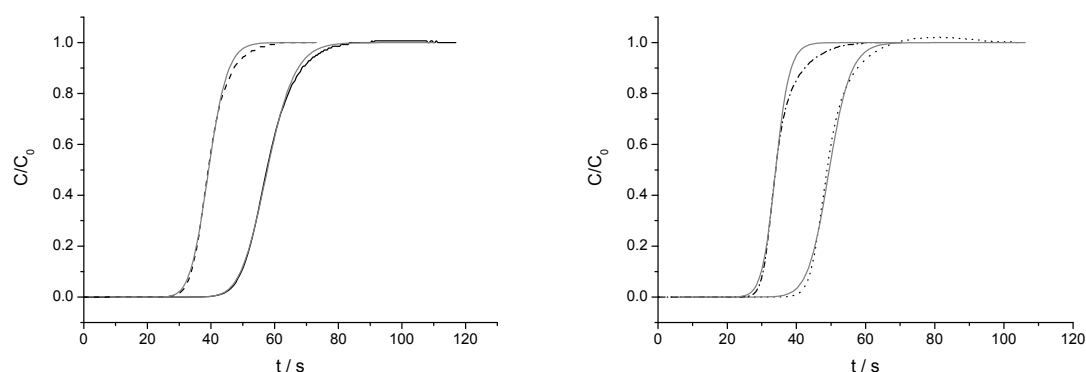


Figura 4.39. Estimación del coeficiente de transferencia de materia para el CO_2 en el carbón activo. Líneas grises: modelo matemático, negra continua: 5 % CO_2 , 2 $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$, negra de puntos: 13 % CO_2 , 2 $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$, negra discontinua: 5 % CO_2 , 3 $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$, negra de puntos y trazos: 13 % CO_2 , 3 $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$.

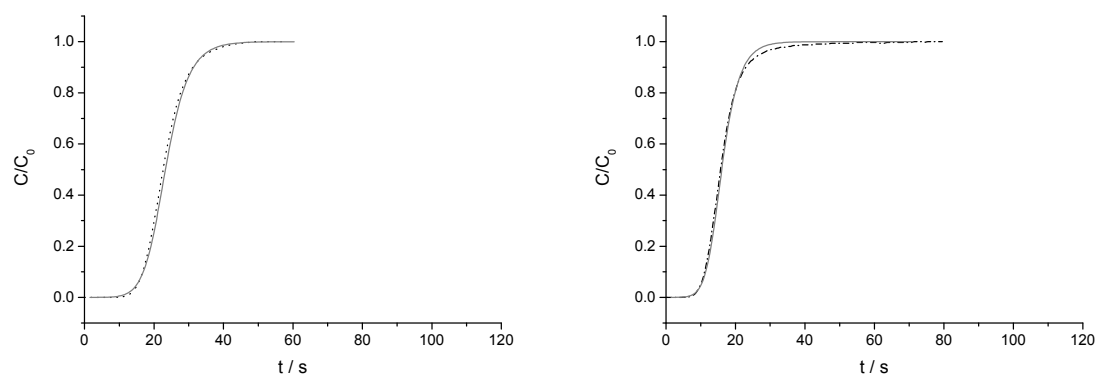


Figura 4.40. Estimación del coeficiente de transferencia de materia para el CO_2 en la silicalita. Líneas grises: modelo matemático, negra de puntos: 13 % CO_2 , 2 $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$, negra de puntos y trazos: 13 % CO_2 , 3 $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$.

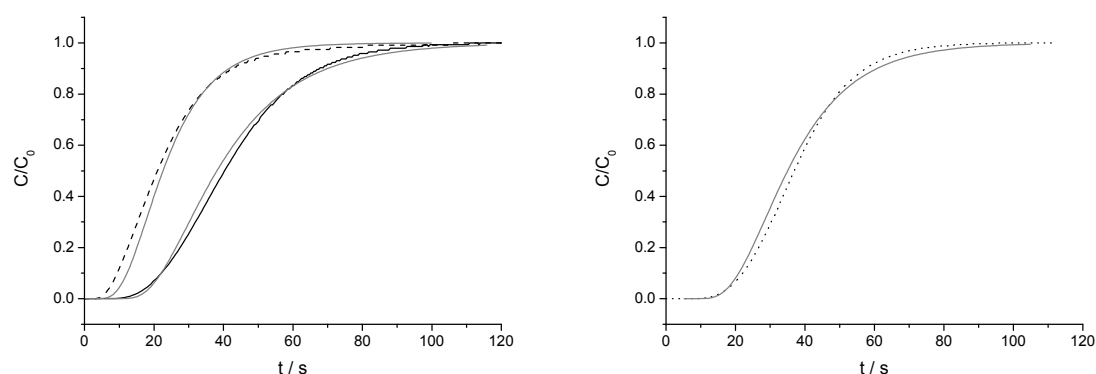


Figura 4.41. Estimación del coeficiente de transferencia de materia para el CO_2 en la zeolita beta en forma sódica. Líneas grises: modelo matemático, negra continua: 5 % CO_2 , 2 $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$, negra de puntos: 13 % CO_2 , 2 $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$, negra discontinua: 5 % CO_2 , 3 $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$, negra de puntos y trazos: 13 % CO_2 , 3 $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$.

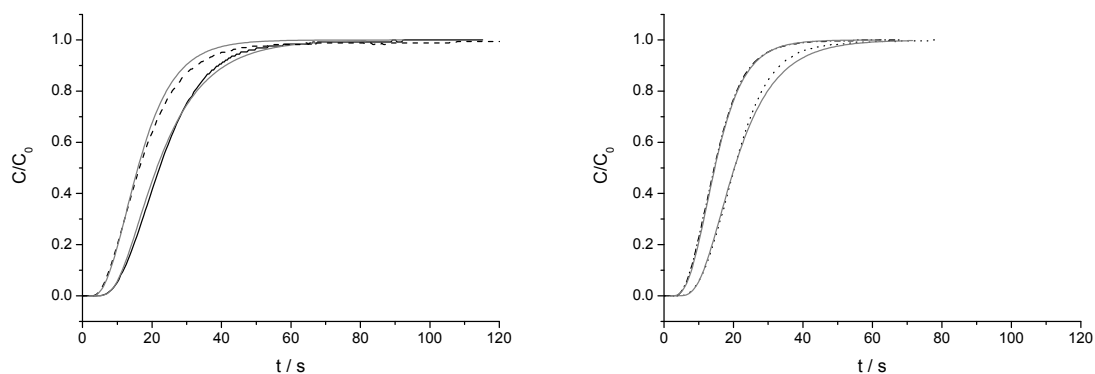


Figura 4.42. Estimación del coeficiente de transferencia de materia para el CO_2 en la zeolita beta en forma ácida. Líneas grises: modelo matemático, negra continua: 5 % CO_2 , $2 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, negra de puntos: 13 % CO_2 , $2 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, negra discontinua: 5 % CO_2 , $3 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

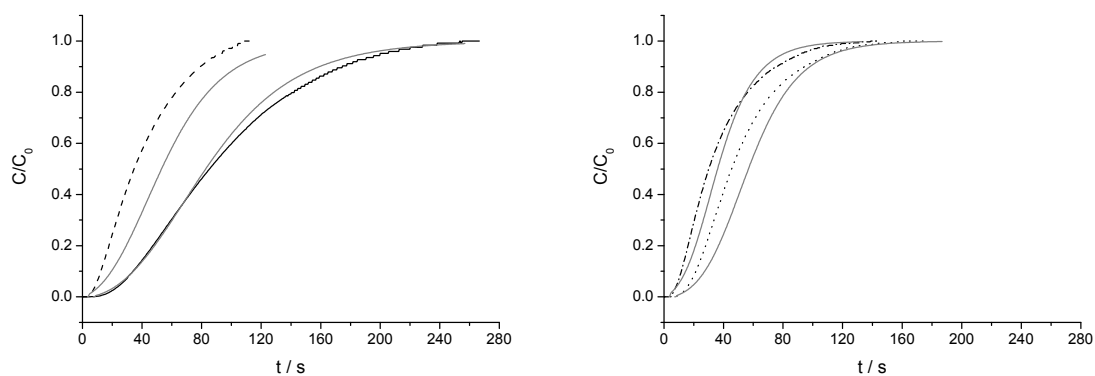


Figura 4.43. Estimación del coeficiente de transferencia de materia para el CO_2 en la mordenita en forma sódica. Líneas grises: modelo matemático, negra continua: 5 % CO_2 , $2 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, negra de puntos: 13 % CO_2 , $2 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, negra discontinua: 5 % CO_2 , $3 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, negra de puntos y trazos: 13 % CO_2 , $3 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

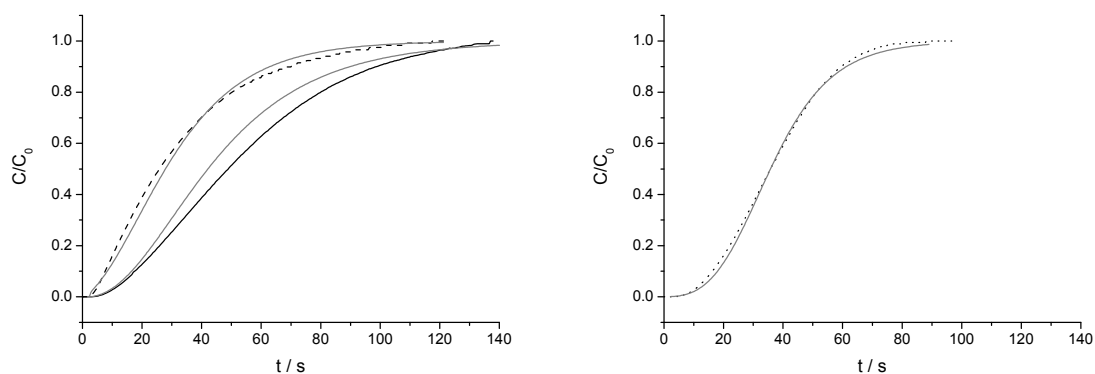


Figura 4.44. Estimación del coeficiente de transferencia de materia para el CO_2 en la mordenita en forma ácida. Líneas grises: modelo matemático, negra continua: 5 % CO_2 , $2 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, negra de puntos: 13 % CO_2 , $2 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, negra discontinua: 5 % CO_2 , $3 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

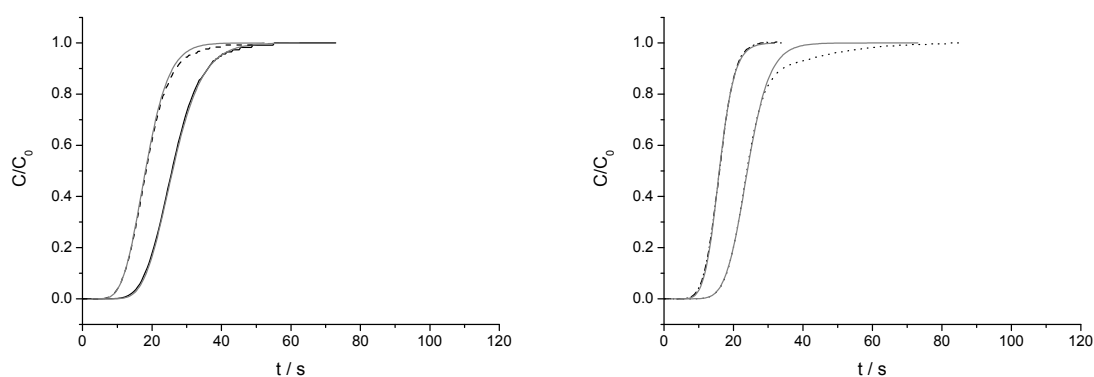


Figura 4.45. Estimación del coeficiente de transferencia de materia para el CO₂ en la zeolita ZSM-5. Líneas grises: modelo matemático, negra continua: 5 % CO₂, 2 cm³ s⁻¹, negra de puntos: 13 % CO₂, 2 cm³ s⁻¹, negra discontinua: 5 % CO₂, 3 cm³ s⁻¹, negra de puntos y trazos: 13 % CO₂, 3 cm³ s⁻¹.

Aunque el modelo en algunos casos no describe bien la curva de rotura experimental, es capaz de describir adecuadamente el tiempo de rotura. El único parámetro que se ha modificado para realizar el ajuste ha sido el coeficiente de transferencia de materia, por lo que este método permite su estimación.

4.3.2.3. Estimación del coeficiente de transferencia de materia para el nitrógeno

En el caso del nitrógeno las curvas de rotura obtenidas para la estimación del coeficiente de transferencia de materia han sido a concentraciones del 5 % y 13 % de nitrógeno en corriente de helio para un caudal de 2 cm³ s⁻¹, y de un 5 % de nitrógeno para un caudal de 3 cm³ s⁻¹. A continuación se muestran los resultados obtenidos para cada adsorbente, superponiendo las curvas que reproduce el modelo matemático a los datos experimentales.

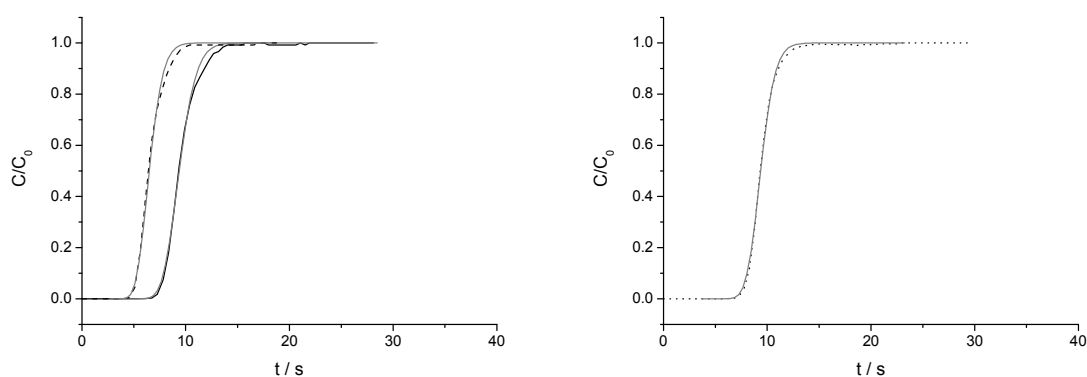


Figura 4.46. Estimación del coeficiente de transferencia de materia para el N_2 en el carbón activo. Líneas grises: modelo matemático, negra continua: 5 % N_2 , $2 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, negra de puntos: 13 % N_2 , $2 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, negra discontinua: 5 % N_2 , $3 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

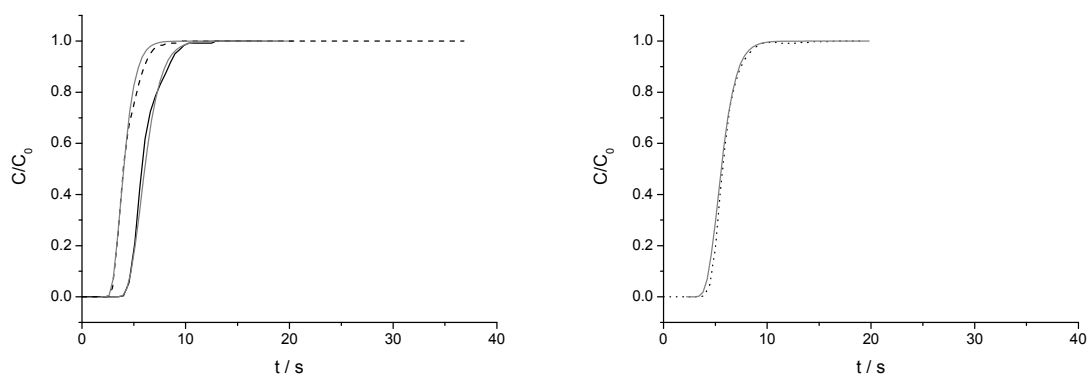


Figura 4.47. Estimación del coeficiente de transferencia de materia para el N_2 en la silicalita. Líneas grises: modelo matemático, negra continua: 5 % N_2 , $2 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, negra de puntos: 13 % N_2 , $2 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, negra discontinua: 5 % N_2 , $3 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

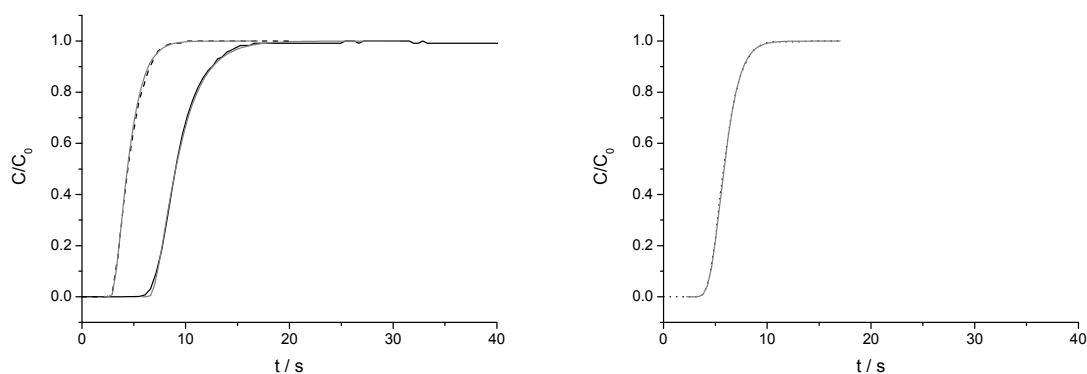


Figura 4.48. Estimación del coeficiente de transferencia de materia para el N_2 en la zeolita beta en forma sódica. Líneas grises: modelo matemático, negra continua: 5 % N_2 , $2 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, negra de puntos: 13 % N_2 , $2 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, negra discontinua: 5 % N_2 , $3 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

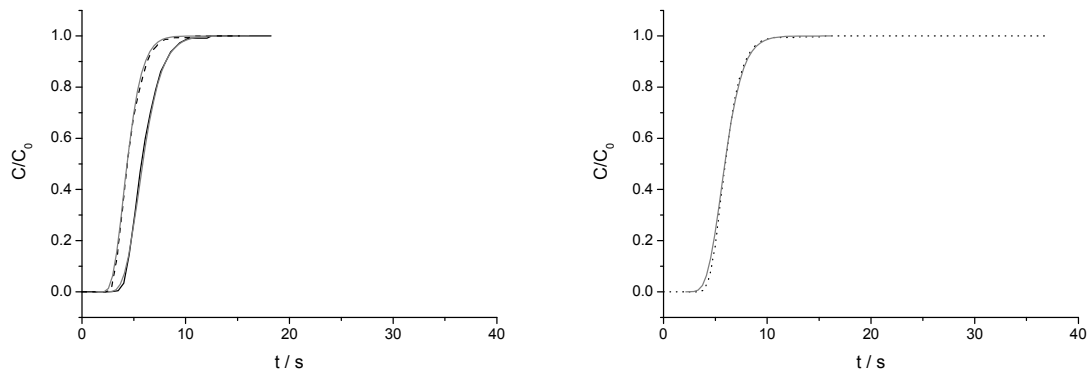


Figura 4.49. Estimación del coeficiente de transferencia de materia para el N_2 en la zeolita beta en forma ácida. Líneas grises: modelo matemático, negra continua: 5 % N_2 , $2 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, negra de puntos: 13 % N_2 , $2 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, negra discontinua: 5 % N_2 , $3 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

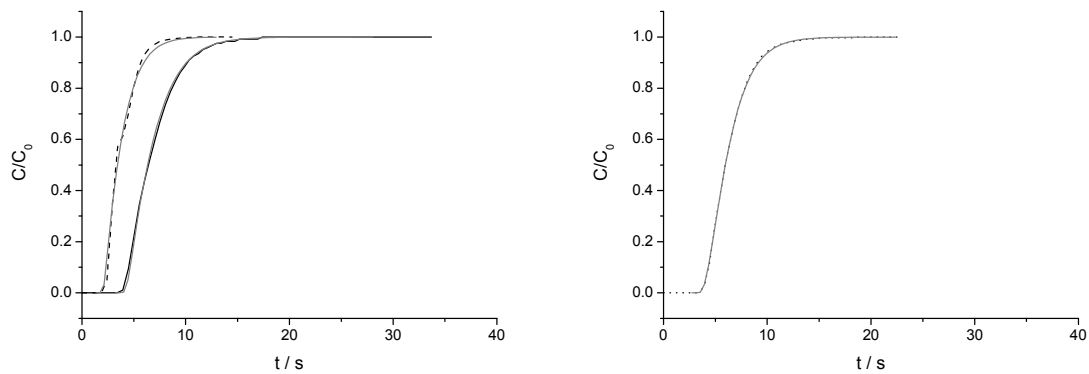


Figura 4.50. Estimación del coeficiente de transferencia de materia para el N_2 en la mordenita en forma sódica. Líneas grises: modelo matemático, negra continua: 5 % N_2 , $2 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, negra de puntos: 13 % N_2 , $2 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, negra discontinua: 5 % N_2 , $3 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

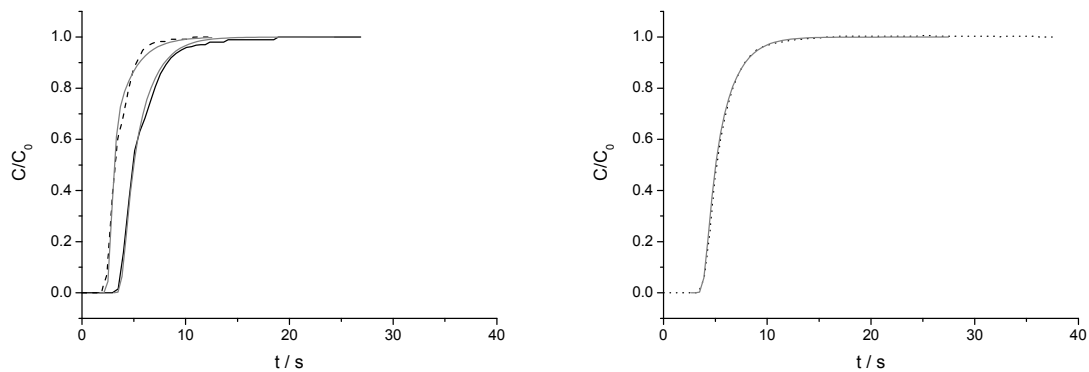


Figura 4.51. Estimación del coeficiente de transferencia de materia para el N_2 en la mordenita en forma ácida. Líneas grises: modelo matemático, negra continua: 5 % N_2 , $2 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, negra de puntos: 13 % N_2 , $2 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, negra discontinua: 5 % N_2 , $3 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

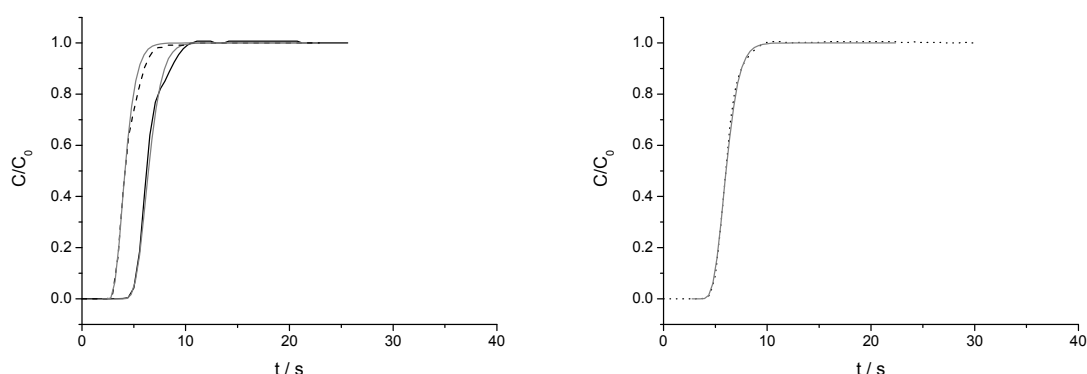


Figura 4.52. Estimación del coeficiente de transferencia de materia para el N_2 en la zeolita ZSM-5. Líneas grises: modelo matemático, negra continua: 5 % N_2 , $2 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, negra de puntos: 13 % N_2 , $2 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, negra discontinua: 5 % N_2 , $3 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

El modelo matemático es capaz de reproducir con exactitud las curvas de rotura experimentales utilizando el coeficiente de transferencia de materia como único parámetro de ajuste y permitiendo la estimación de su valor. Para el nitrógeno se consigue un mejor ajuste que para el dióxido de carbono. Este resultado indica que el modelo matemático empleado está más cerca de la realidad para el nitrógeno que para el dióxido de carbono. Tanto estos parámetros como los obtenidos para el dióxido de carbono se utilizarán más adelante para la simulación de un ciclo PSA.

4.3.2.4. Valores de los coeficientes de transferencia de materia

A partir de los ajustes anteriores en los que se ha tratado de reproducir el comportamiento del lecho mediante el modelo matemático propuesto (apartado 4.3.1), se han obtenido los valores para el coeficiente de transferencia de materia que se muestran en la Tabla 4.8. Al comparar los resultados en un mismo sólido, no se han observado variaciones significativas entre los experimentos llevados a cabo a diferentes concentraciones ni diferentes caudales, que implican diferentes tiempos de contacto. En la siguiente tabla se representan los valores medios obtenidos:

Tabla 4.8. Coeficientes de transferencia de materia (s⁻¹).

	CO ₂	N ₂
Carbón activo	3.25	8.00
Silicalita	0.67	5.33
Zeolita beta sódica	4.00	5.00
Zeolita beta ácida	3.00	6.67
Mordenita sódica	0.10	1.37
Mordenita ácida	0.30	0.83
Zeolita ZSM-5	2.03	6.67

En general, los valores del coeficiente de transferencia de materia son mayores en el caso del nitrógeno que en el del dióxido de carbono. Esto indica que el transporte de nitrógeno está más favorecido que el de dióxido de carbono. Según la bibliografía (*Farooq y Ruthven, 1990*), este coeficiente se puede estimar con la siguiente ecuación, citada en la introducción:

$$k_{s,i} = \left[\frac{r_p \rho_p q_{iF}}{A k_f C_{iF}} + \frac{r_p^2 \rho_p q_{iF} \tau}{B \varepsilon_p D_{i-He} C_{iF}} + \frac{r_c^2}{15 D_c} \right]^{-1} \quad [4.21]$$

Según esta expresión, el coeficiente de transferencia de materia obtenido es mayor cuanto mayor es la difusividad del gas. La difusividad del dióxido de carbono y del nitrógeno en helio a 46 °C tienen los siguientes valores (*Reid et al., 1987*):

$$D_{CO_2-He} = 6.52 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$D_{N_2-He} = 7.37 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

Al ser mayor la difusividad del nitrógeno, éste tiene mayor facilidad para la difusión a través de la capa límite y los poros del adsorbente, con lo que los coeficientes de transferencia de materia resultantes deben ser mayores que para el dióxido de carbono. Además de la difusividad, el valor de la constante de Henry también influye en el valor de este coeficiente. Cuanto menor es esta constante, menor es el cociente q_{iF}/C_{iF} , por lo que el valor del coeficiente de transferencia de materia aumenta (Ecuación 4.21). Esta constante es menor para el nitrógeno que para el dióxido de carbono, por lo que este factor también provoca que el coeficiente de transferencia de materia sea más elevado para el nitrógeno.

Comparando los valores de estos coeficientes con las distribuciones de tamaños de poro obtenidas mediante porosimetría de mercurio, no se observa una relación clara entre el tamaño de poro y el coeficiente de transferencia de materia. Esto puede indicar que el mecanismo de transporte principal que tiene lugar es la difusión molecular en el interior de los poros de mayor tamaño. En los poros más grandes el mecanismo dominante son los choques de las moléculas de gas entre sí, no con las paredes de los poros del adsorbente. Si la etapa controlante fuera el transporte en el interior de los cristales o en los poros de menor tamaño, se apreciaría una influencia del tamaño y la forma de los poros sobre el coeficiente de transferencia de materia.

4.4. CICLO PSA INICIAL

Tras el estudio del equilibrio y la cinética de adsorción de dióxido de carbono y de nitrógeno para todos los adsorbentes considerados, se dispone de datos suficientes para simular el comportamiento de cada uno de ellos en un ciclo PSA para la separación de dióxido de carbono de gases de combustión. Para ello se empleará el modelo matemático descrito en el apartado 4.3, dedicado al estudio de la cinética de adsorción (ecuación 4.5 a ecuación 4.14), basado en ecuaciones de conservación de materia, energía y cantidad de movimiento. Para modelar el equilibrio de adsorción multicomponente se ha empleado el modelo de Langmuir extendido (ecuación 2.21), utilizando los valores de los parámetros correspondientes a los compuestos puros. En cuanto a la cinética del proceso, se ha modelado utilizando los valores de los coeficientes de transferencia de materia estimados previamente.

Se va a llevar a cabo esta simulación en idénticas condiciones para todos los adsorbentes, considerando que la composición de la corriente de alimentación es de un 13 % de dióxido de carbono, y el resto nitrógeno, dado que ésta es la concentración típica de dióxido de carbono en gases de combustión (*Dave et al., 2009*).

El objetivo de estas simulaciones es comparar los resultados obtenidos con cada adsorbente para poder seleccionar el más adecuado, para estudiar posteriormente la separación por PSA con más detalle. A la hora de proponer un ciclo PSA, existen infinitas posibilidades. Por tanto y para simplificar los cálculos, se empleará el ciclo

más sencillo que se puede plantear, para realizar la comparación de la manera más sencilla posible. Este ciclo consta de las siguientes etapas (Figura 4.53):

- Presurización con la alimentación.
Se introduce la corriente de alimentación en el lecho, sin que salga nada de gas de éste, de manera que la presión aumenta desde la más baja del ciclo (p_L) hasta la más alta (p_H).
- Alimentación a alta presión.
Se sigue introduciendo la corriente de alimentación, mientras se obtiene el refinado (producto ligero) por el extremo contrario del lecho.
- Despresurización.
Se cierra el extremo del lecho por el que se ha obtenido el refinado (2), y se despresuriza dejando salir el gas por el extremo por el que se ha introducido la alimentación (1), hasta que se alcanza la presión baja. En esta etapa se obtiene el extracto (producto pesado).

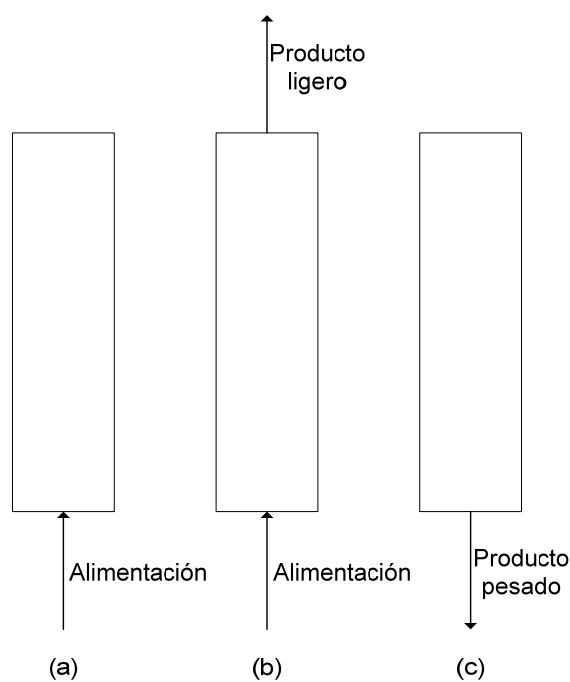


Figura 4.53. Ciclo PSA empleado para la comparación de adsorbentes.

Para designar las corrientes que intervienen en el ciclo PSA se empleará la siguiente nomenclatura:

- Alimentación: mezcla gaseosa inicial a separar.
- Producto ligero: corriente de salida rica en el compuesto que menos se adsorbe (refinado).
- Producto pesado: corriente de salida rica en el compuesto que más se adsorbe (extracto).

A pesar de que el ciclo empleado es sencillo, permite establecer una comparación entre los distintos adsorbentes.

4.4.1. Tipos de etapa en el modelo matemático

En un ciclo PSA todos los lechos son equivalentes, es decir, todos pasan por la misma secuencia de etapas a tiempos diferentes. Por tanto, cualquier ciclo PSA se puede simular teniendo en cuenta lo que ocurre en un solo lecho, intercambiando corrientes entre diferentes etapas donde sea necesario.

Para simular la separación tanto con este ciclo como con los que se emplearán más adelante, es necesario identificar los tipos de etapas individuales que se pueden combinar para simular un ciclo PSA con la configuración deseada. El modelo matemático empleado clasifica las posibles etapas en 9 tipos (0-8), que se muestran en la Figura 4.54.

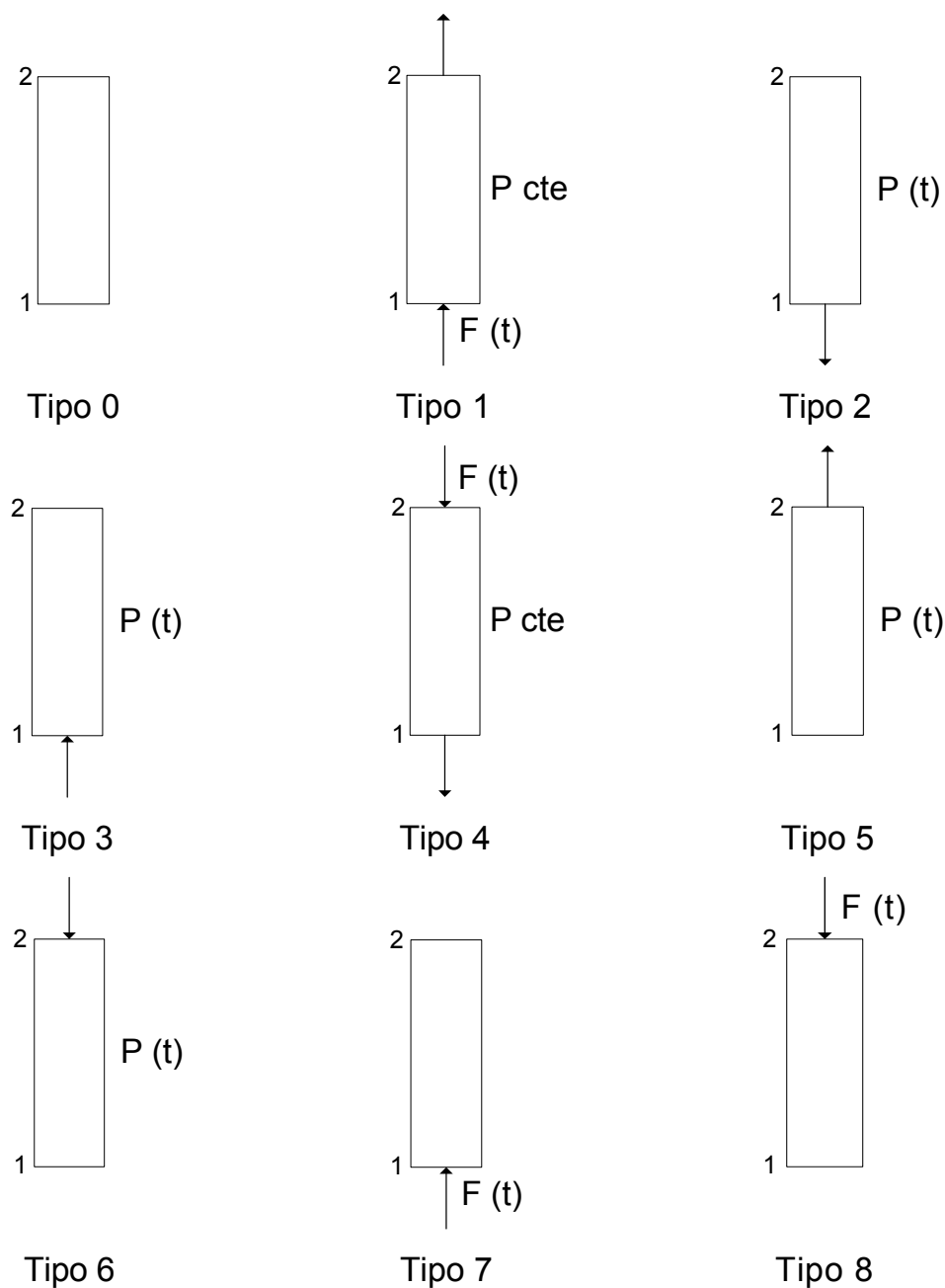


Figura 4.54. Clasificación de las etapas del ciclo PSA para la simulación.

Para identificar cada uno de los extremos del lecho, se ha designado con el número 1 el extremo por el que entra la corriente de alimentación y sale el producto pesado, y con el número 2 el extremo por el que sale la corriente de producto ligero.

A continuación, se describe el modo de operación de cada una de las etapas consideradas:

➤ Tipo 0.

Corresponde a una etapa de espera, en la que ambos extremos del lecho están cerrados, por lo que no se produce entrada ni salida de gas.

➤ Tipo 1.

Esta etapa es de alimentación a presión constante, se introduce por un extremo del lecho un caudal determinado de gas, y por el extremo contrario se obtiene una corriente de producto ligero.

➤ Tipo 2.

Despresurización en contracorriente. Se cierra el extremo final del lecho (2) y se abre el inicial (1), con lo que se reduce la presión en el interior del lecho. Se supone que la presión decrece exponencialmente con el tiempo.

➤ Tipo 3.

Esta etapa es una presurización, que puede ser con alimentación o con producto en paralelo, introduciendo la corriente por el mismo extremo que la alimentación. Se supone que la presión aumenta exponencialmente con el tiempo.

➤ Tipo 4.

En esta etapa se introduce por el extremo final del lecho una corriente con un caudal determinado, que puede ser producto ligero proveniente de otra etapa del ciclo (purga con ligero).

➤ Tipo 5.

Despresurización en paralelo. Se cierra el extremo inicial del lecho (1) y se abre el final (2), reduciéndose la presión en el interior del lecho de forma inversa a la etapa de tipo 2.

➤ Tipo 6.

En esta etapa se introduce por el extremo final del lecho una corriente gaseosa para presurizar el lecho (presurización en contracorriente), ya que el extremo contrario del lecho se encuentra cerrado.

➤ Tipo 7.

Se introduce en el lecho una corriente con un caudal determinado por el extremo inicial, que puede ser la de alimentación (presurización con la alimentación) o una corriente proveniente de otra etapa del ciclo.

➤ Tipo 8.

Se introduce en el lecho una corriente con un caudal determinado por el extremo final, que puede provenir de otra etapa del ciclo.

Cualquiera de las corrientes de entrada a una etapa puede ser la alimentación, producto ligero, producto pesado o la corriente de salida de otra etapa.

Combinando de manera adecuada las etapas anteriores, es posible simular una gran variedad de ciclos PSA, en función del orden y del número de etapas empleados. La diferencia entre las etapas se encuentra en las condiciones de contorno que se imponen en ambos extremos del lecho, que se encuentran detalladas en la Tabla 4.9 (Delgado y Rodrigues, 2008).

Tabla 4.9. Condiciones de contorno para cada tipo de etapa en la simulación del ciclo PSA.

Etapa		Condiciones de contorno	
Tipo 0	$x = 0$	$\frac{\partial P}{\partial x} = 0$	$x = 1$ $\frac{\partial P}{\partial x} = 0$
	$x = 0$	$\frac{\partial y_i}{\partial x} = 0$	$x = 1$ $\frac{\partial y_i}{\partial x} = 0$
	$x = 0$	$\frac{\partial T_g}{\partial x} = 0$	$x = 1$ $\frac{\partial T_g}{\partial x} = 0$
Tipo 1	$x = 0$	$u C - u_{alim} \frac{P_{alim}}{R T_{g,alim}} = 0$	$x = 1$ $P - p_{alim} = 0$
	$x = 0$	$-\varepsilon \frac{D_L}{L} C \frac{\partial y_i}{\partial x} + u C y_i - u_{alim} \frac{P_{alim}}{R T_{g,alim}} y_{i,alim} = 0$	$x = 1$ $\frac{\partial y_i}{\partial x} = 0$
	$x = 0$	$-\frac{\lambda}{L} \frac{\partial T_g}{\partial x} + u C c_p T_g - u_{alim} \frac{P_{alim}}{R} c_p = 0$	$x = 1$ $\frac{\partial T_g}{\partial x} = 0$

Etapas		Condiciones de contorno	
Tipo 2	$x = 0$	$P = p_{final} + (p_{inicial} - p_{final}) \exp(-k_{des} t)$	$x = 1 \quad \frac{\partial P}{\partial x} = 0$
	$x = 0$	$\frac{\partial y_i}{\partial x} = 0$	$x = 1 \quad \frac{\partial y_i}{\partial x} = 0$
	$x = 0$	$\frac{\partial T_g}{\partial x} = 0$	$x = 1 \quad \frac{\partial T_g}{\partial x} = 0$
Tipo 3	$x = 0$	$P = p_{final} + (p_{inicial} - p_{final}) \exp(-k_{pres} t)$	$x = 1 \quad \frac{\partial P}{\partial x} = 0$
	$x = 0$	$-\varepsilon \frac{D_L}{L} \frac{\partial y_i}{\partial x} + u(y_i - y_{i,alim}) = 0$	$x = 1 \quad \frac{\partial y_i}{\partial x} = 0$
	$x = 0$	$-\frac{\lambda}{L} \frac{\partial T_g}{\partial x} + u C c_p (T_g - T_{g,alim}) = 0$	$x = 1 \quad \frac{\partial T_g}{\partial x} = 0$
Tipo 4	$x = 0$	$P - p_{alim} = 0$	$x = 1 \quad u C - u_{alim} \frac{p_{alim}}{R T_{g,alim}} = 0$
	$x = 0$	$\frac{\partial y_i}{\partial x} = 0$	$x = 1 \quad -\varepsilon \frac{D_L}{L} C \frac{\partial y_i}{\partial x} + u C y_i - u_{alim} \frac{p_{alim}}{R T_{g,alim}} y_{i,alim} = 0$
	$x = 0$	$\frac{\partial T_g}{\partial x} = 0$	$x = 1 \quad -\frac{\lambda}{L} \frac{\partial T_g}{\partial x} + u C c_p T_g - u_{alim} \frac{p_{alim}}{R} c_p = 0$
Tipo 5	$x = 0$	$\frac{\partial P}{\partial x} = 0$	$x = 1 \quad P = p_{final} + (p_{inicial} - p_{final}) \exp(-k_{eq} t)$
	$x = 0$	$\frac{\partial y_i}{\partial x} = 0$	$x = 1 \quad \frac{\partial y_i}{\partial x} = 0$
	$x = 0$	$\frac{\partial T_g}{\partial x} = 0$	$x = 1 \quad \frac{\partial T_g}{\partial x} = 0$
Tipo 6	$x = 0$	$\frac{\partial P}{\partial x} = 0$	$x = 1 \quad P = p_{final} + (p_{inicial} - p_{final}) \exp(-k_{eq} t)$
	$x = 0$	$\frac{\partial y_i}{\partial x} = 0$	$x = 1 \quad -\varepsilon \frac{D_L}{L} \frac{\partial y_i}{\partial x} + u(y_i - y_{i,alim}) = 0$
	$x = 0$	$\frac{\partial T_g}{\partial x} = 0$	$x = 1 \quad -\frac{\lambda}{L} \frac{\partial T_g}{\partial x} + u C c_p (T_g - T_{g,alim}) = 0$

Etapas	Condiciones de contorno
	$x = 0 \quad u C - F_{alim} = 0$ $x = 1 \quad \frac{\partial P}{\partial x} = 0$
Tipo 7	$x = 0 \quad -\varepsilon \frac{D_L}{L} C \frac{\partial y_i}{\partial x} + u C y_i - F_{alim} y_{i,alim} = 0$ $x = 1 \quad \frac{\partial y_i}{\partial x} = 0$ $x = 0 \quad -\frac{\lambda}{L} \frac{\partial T_g}{\partial x} + u C c_p T_g - F_{alim} c_p T_{g,alim} = 0$ $x = 1 \quad \frac{\partial T_g}{\partial x} = 0$
Tipo 8	$x = 0 \quad \frac{\partial P}{\partial x} = 0$ $x = 1 \quad u C - F_{alim} = 0$ $x = 0 \quad \frac{\partial y_i}{\partial x} = 0$ $x = 1 \quad -\varepsilon \frac{D_L}{L} C \frac{\partial y_i}{\partial x} + u C y_i - F_{alim} y_{i,alim} = 0$ $x = 0 \quad \frac{\partial T_g}{\partial x} = 0$ $x = 1 \quad -\frac{\lambda}{L} \frac{\partial T_g}{\partial x} + u C c_p T_g - F_{alim} c_p T_{g,alim} = 0$

El subíndice “*alim*” de las ecuaciones de la tabla anterior hace referencia a las condiciones del gas alimentado al lecho. F_{alim} es el flujo de gas alimentado al lecho.

Todas las simulaciones de ciclos PSA incluidas en el presente trabajo se han llevado a cabo utilizando las condiciones de contorno detalladas en esta tabla, que imponen la continuidad del flujo total, de cada componente y de energía. Estas condiciones se pueden dividir en varios grupos:

➤ Presión constante:

La presión en el interior del lecho permanece constante durante la etapa, y en el extremo de entrada del lecho se impone la continuidad de los flujos de cada componente, como es el caso de las etapas de tipo 1 ($x=0$) y 4 ($x=l$). Este tipo de condiciones corresponden a etapas de alimentación o purga, en las que por un extremo del lecho entra la corriente y por el otro sale otra corriente, sin existir variación de presión importante en el lecho.

En el extremo de salida del lecho, se fija la presión y la continuidad de flujo de cada componente y de energía se imponen considerando que no hay dispersión axial en la tubería de salida del lecho.

➤ Presurización:

La presión aumenta de una manera prefijada en el extremo de entrada del lecho durante la etapa, como ocurre en las etapas de tipo 3 ($x=0$) y 6 ($x=1$). Para la continuidad de flujo de cada componente y de energía, se tiene en cuenta la dispersión axial que tiene lugar en el interior del lecho. Por el extremo contrario del lecho no sale ninguna corriente, por lo que las condiciones de contorno corresponden al lecho cerrado.

➤ Despresurización:

La presión se reduce de una manera prefijada en el extremo de salida del lecho durante la etapa, como es el caso de las etapas de tipo 2 ($x=0$) y 5 ($x=1$). Para la continuidad de flujo de cada componente en este extremo del lecho, se considera que no hay dispersión axial en la tubería de salida del lecho. Las condiciones de contorno del extremo contrario corresponden al lecho cerrado.

➤ Recepción de gas de otra etapa:

La presión aumenta en el extremo de entrada del lecho, pero en este caso lo que viene fijado es el caudal de entrada, no la variación de presión, ya que esta corriente procede de otra etapa del ciclo. El caudal y composición empleado se calcula para que la cantidad de gas intercambiado y su composición sean la misma que la de salida de la etapa de donde proviene el gas. Esto ocurre en las etapas de tipo 7 ($x=0$) y 8 ($x=1$). En el extremo de entrada se impone como condición de contorno la continuidad de flujo total, de cada componente y de energía, teniendo en cuenta la dispersión axial en el interior del lecho. Para el extremo contrario, las condiciones de contorno corresponden al lecho cerrado.

Se ha solicitado la inscripción del programa informático que resuelve las ecuaciones de conservación y las condiciones de contorno utilizadas, el cual permite diseñar un ciclo PSA con cualquier combinación de las etapas descritas, en el Registro de la Propiedad Intelectual, con número de solicitud M-002689/2012, para proteger sus posibles derechos de explotación en el futuro.

4.4.2. Ciclo PSA de tres etapas

Para simular el ciclo PSA descrito anteriormente, es necesario identificar cada una de sus etapas con una de los tipos que considera el modelo.

La primera etapa del ciclo PSA correspondería al tipo 3. Se parte del lecho a baja presión y se introduce la corriente de alimentación hasta que se alcanza la presión más alta del ciclo.

Una vez alcanzada la presión alta, se sigue introduciendo alimento por un extremo del lecho, mientras que por el otro se obtiene una corriente de producto ligero (refinado), enriquecida en el componente que tiene una menor afinidad por el adsorbente. Este modo de operación corresponde a una etapa de tipo 1.

A continuación se interrumpe tanto la alimentación como la obtención de producto ligero, y se despresuriza el lecho hasta llegar a la presión más baja extrayendo una corriente de producto pesado (extracto) por el extremo por el que se ha estado alimentando en las etapas anteriores. La etapa que describe este proceso es el tipo 2.

Las variables de operación utilizadas para la simulación son las siguientes:

$L=1$ m	Longitud del lecho
$u_{\text{alim}}=0.1$ m/s	Velocidad del gas (alimentación)
$p_h=10^5$ Pa	Presión alta
$p_l=5000$ Pa	Presión baja
$T_{\text{ini}}=45$ °C	Temperatura inicial y de la alimentación
$y_0=0.13$	Fracción molar de CO ₂ en la alimentación
$t_{\text{pres}}=30$ s	Duración de la etapa de presurización
$t_{\text{desp}}=30$ s	Duración de la etapa de despresurización

Para la longitud del lecho, velocidad del gas y duración de cada etapa, estas variables se encuentran dentro de los intervalos típicos disponibles en bibliografía (*Ruthven et al., 1994*). Para la presión alta del ciclo se ha considerado la presión atmosférica, ya que es la presión a la que suelen encontrarse los gases de combustión, para evitar una etapa previa de compresión del gas, y para la presión baja se ha fijado un valor fácilmente alcanzable con la utilización de una bomba de vacío convencional.

Para evaluar los resultados obtenidos con cada adsorbente, se utilizan las siguientes variables:

- Recuperación: proporción de dióxido de carbono recuperado en la corriente de producto pesado.

$$\text{Recuperación} = \frac{\text{moles de CO}_2 \text{ en producto pesado}}{\text{moles de CO}_2 \text{ en alimentación}} \quad [4.22]$$

- Pureza: concentración de dióxido de carbono obtenido en la corriente de producto pesado.

$$\text{Pureza} = \frac{\text{moles de CO}_2 \text{ en producto pesado}}{\text{moles de producto pesado}} \quad [4.23]$$

- Productividad: cantidad de dióxido de carbono obtenido por unidad de tiempo y por unidad de masa de adsorbente.

$$\text{Productividad} = \frac{\text{moles de CO}_2 \text{ en producto pesado}}{\text{kg adsorbente} \cdot s} \quad [4.24]$$

- Energía: consumo energético por cada mol de dióxido de carbono recuperado.

$$\text{Energía} = \frac{\text{kWh consumidos}}{\text{moles de CO}_2 \text{ en producto pesado}} \quad [4.25]$$

La energía consumida se ha calculado suponiendo una compresión adiabática con un exponente politrópico de 1.40 y una eficiencia del compresor de 0.8 (*Grande y Rodrigues, 2007*).

Estas variables se evalúan una vez que el proceso ha alcanzado el estado estacionario, tras un número variable de ciclos (generalmente inferior a los 150). Se entiende como estado estacionario el momento en el que no existen diferencias entre dos ciclos consecutivos. Los lechos parten de unas condiciones iniciales y en cada ciclo se van aproximando a este estado.

En función del número de ciclos necesarios y de la complejidad del proceso PSA utilizado, el tiempo de cálculo necesario para cada simulación suele ser de entre 20 y 40 minutos. En algunas ocasiones pueden aparecer problemas de convergencia, por lo que

no siempre es posible simular el proceso para unas condiciones dadas, siendo necesario modificar tanto los parámetros del ciclo como las tolerancias y otros parámetros propios del modelo matemático.

Para comparar los distintos adsorbentes, se fija una recuperación mínima de dióxido de carbono del 90 %, valor aceptable para la recuperación cuando se trata de un proceso de absorción con aminas (Favre, 2007; Feron y Jansen, 1997). El grado de libertad manipulable para alcanzar esta especificación de diseño es la duración de la etapa de alimentación a alta presión (segunda etapa del ciclo). Se ha hecho un análisis de sensibilidad para ver la influencia de esta variable sobre el proceso PSA y así poder manipularla para alcanzar las especificaciones fijadas.

4.4.2.1. Influencia de la duración de la etapa de alimentación

A continuación se muestran, a modo de ejemplo, los perfiles de concentración (en fracción molar) a lo largo del lecho al final de cada etapa únicamente para el carbón activo, ya que para los demás adsorbentes los resultados son similares. Se representan los perfiles para tres valores distintos de la duración de la etapa de alimentación, para observar la influencia de esta variable.

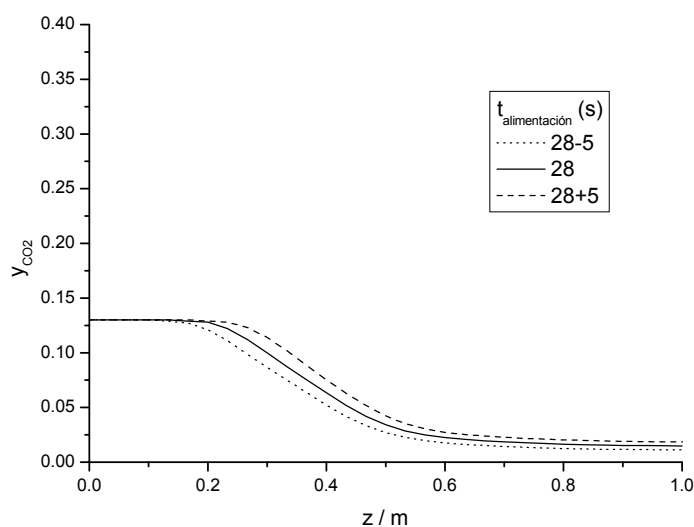


Figura 4.55. Perfiles de concentración para el carbón activo tras la primera etapa del ciclo (presurización) para tres tiempos de alimentación.

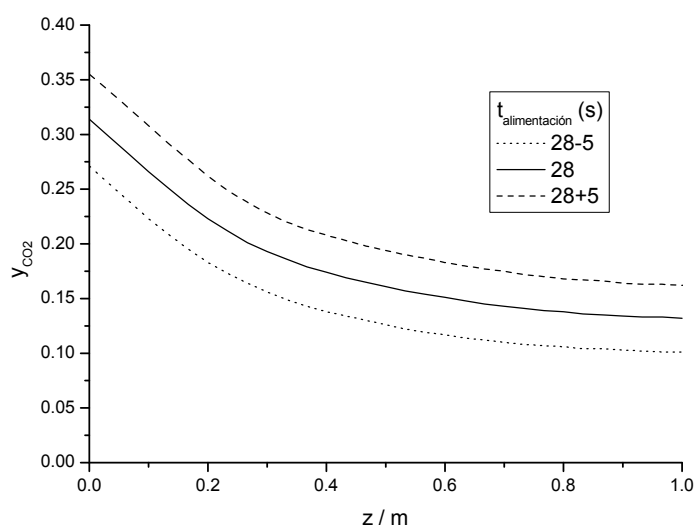


Figura 4.56. Perfiles de concentración para el carbón activo tras la segunda etapa del ciclo (alimentación) para tres tiempos de alimentación.

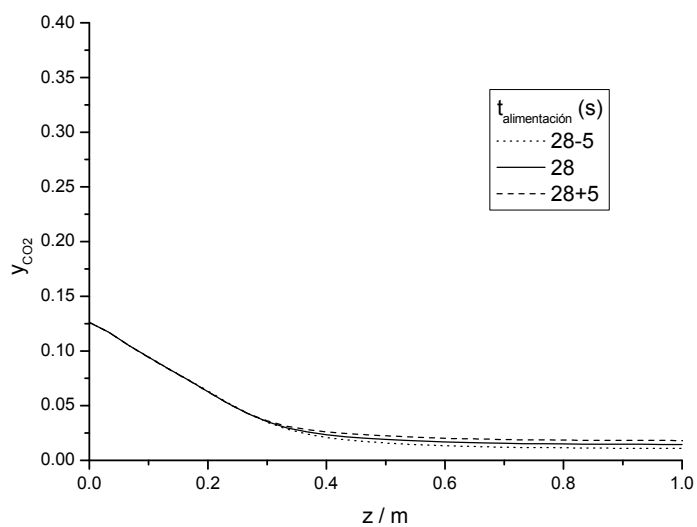


Figura 4.57. Perfiles de concentración para el carbón activo tras la tercera etapa del ciclo (despresurización) para tres tiempos de alimentación.

En las tres etapas se observa que la concentración de dióxido de carbono en la fase gaseosa es mayor cuanto mayor es la duración de la etapa de alimentación. Esto se debe a que se ha introducido una mayor cantidad de dióxido de carbono, por lo que la

concentración adsorbida es mayor y también lo es la concentración de dióxido de carbono en la fase gaseosa en equilibrio con el adsorbente.

Los resultados obtenidos para cada uno de los tiempos de alimentación utilizados son:

Tabla 4.10. Influencia del tiempo de alimentación en la separación de CO₂.

t_{alim} (s)	Rec. CO ₂ (%)	Pureza CO ₂ (%)	Productividad · 10 ⁴ (mol _{CO2} kg _{ads} ⁻¹ s ⁻¹)	Energía (kJ mol _{CO2} ⁻¹)
28-5	92.09	21.05	4.735	18.967
28	90.11	22.43	4.810	19.936
28+5	87.96	23.72	4.866	18.217

Se observa que el enriquecimiento en dióxido de carbono del producto pesado es pequeño debido a la simplicidad del ciclo PSA empleado.

En la fase de alimentación, se está obteniendo por el otro extremo del lecho la corriente de producto ligero. Cuanto mayor es la duración de esta etapa, mayor es la cantidad de dióxido de carbono que sale en dicha corriente. Por tanto, las pérdidas de este gas son mayores y se obtiene una menor recuperación, ya que la corriente enriquecida en dióxido de carbono es la de producto pesado que sale del lecho en la etapa de despresurización. Sin embargo, una mayor duración de la etapa de alimentación permite alcanzar una mayor adsorción de dióxido de carbono. Así, durante la etapa de despresurización, la reducción de presión provoca la desorción del dióxido de carbono, obteniéndose éste en una concentración mayor en la corriente de producto pesado.

4.4.2.2. Comparación de adsorbentes

Se ha utilizado el ciclo PSA de tres etapas para comparar el comportamiento de cada uno de los adsorbentes estudiados, para determinar cuál o cuáles son los más adecuados para la separación de dióxido de carbono de gases de combustión. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 4.11. Separación de CO₂ con el ciclo PSA inicial.

Ads.	t_{alim} (s)	Rec. CO ₂ (%)	Pureza CO ₂ (%)	Productividad · 10 ⁴ (mol _{CO2} kg _{ads} ⁻¹ s ⁻¹)	Energía (kJ mol _{CO2} ⁻¹)
Carbón	28.0	90.03	22.44	4.810	18.967
Silicalita	16.5	90.01	21.05	3.290	19.997
Na-ZB	13.5	90.04	20.15	3.834	18.031
H-ZB	11.7	90.08	18.45	4.000	19.737
Na-Mor	15.0	90.14	21.47	2.630	21.850
H-Mor	21.2	90.01	23.78	2.970	18.909
ZSM-5	20.5	90.04	22.79	3.850	17.614

En todos los adsorbentes se consigue un aumento de la pureza respecto a la alimentada, dada su mayor afinidad por el dióxido de carbono que por el nitrógeno.

Atendiendo a la concentración en dióxido de carbono del producto pesado, el adsorbente que consigue una mayor pureza es la mordenita en forma ácida, principalmente debido a su elevada selectividad para la separación de dióxido de carbono y nitrógeno. Sin embargo, debido a su baja capacidad de adsorción, la concentración adsorbida es menor que en otros adsorbentes, por lo que se obtiene una menor cantidad de dióxido de carbono en cada ciclo. Así, las productividades obtenidas con la mordenita, tanto en forma ácida como en forma sódica, son inferiores al resto de los adsorbentes.

Si se utiliza la productividad como criterio de selección, los adsorbentes más adecuados serían el carbón activo en primer lugar, seguido de la zeolita beta en forma ácida, la zeolita ZSM-5 y la zeolita beta en forma sódica. El carbón presenta la mayor afinidad por el dióxido de carbono, por lo que es capaz de alcanzar una mayor concentración adsorbida y, por tanto, de separar una mayor cantidad de dióxido de carbono en cada ciclo, obteniendo la mayor productividad. Además, existe una gran diferencia de precio entre el carbón activo y cualquiera de los adsorbentes zeolíticos, así que también sería el más adecuado según criterios económicos. Estos criterios cobran aún más importancia si se considera el tratamiento de gases de una central térmica para obtención de energía eléctrica, ya que serían caudales muy elevados y se necesitaría una gran cantidad de adsorbente. Por tanto, se puede concluir que el carbón activado sería el adsorbente más adecuado para el estudio detallado de esta separación.

La zeolita ZSM-5 es capaz de obtener una productividad relativamente alta en comparación al resto de adsorbentes zeolíticos, pese a su menor afinidad por el dióxido de carbono. Esto se debe a que se han empleado partículas de menor tamaño (1 mm de diámetro) que en otros adsorbentes, como la zeolita beta y la mordenita (3.5 mm de diámetro). El diámetro de partícula afecta al número de Peclet, que se define como:

$$Pe = \frac{u_{feed} L}{D_L} \quad [4.26]$$

Este número indica la importancia relativa del transporte por convección frente al transporte difusional. Si su valor es elevado tiene una mayor importancia el transporte por convección, y si es reducido cobra mayor importancia el transporte por difusión. En la siguiente tabla se muestran los valores del número de Peclet para cada una de las simulaciones anteriores:

Tabla 4.12. Número de Peclet en el ciclo PSA de tres etapas.

Ads.	Pe
Carbón	494
Silic	1051
Na-ZB	318
H-ZB	329
Na-Mor	223
H-Mor	299
ZSM-5	1021

Cuanto menor es el diámetro de partícula, menor es el número de Reynolds y por tanto el coeficiente de dispersión axial (ecuación 4.18). Así, valores reducidos de diámetro de partícula se traducen en valores elevados para el número de Peclet y, por tanto, aumenta la importancia del transporte por convección y se reduce la influencia de la dispersión axial sobre el proceso. El menor tamaño de partícula de la zeolita ZSM-5 hace que la influencia de la dispersión axial sea menor, mejorando la separación y afectando a la productividad del ciclo.

En la Tabla 4.13 se muestran los resultados obtenidos con el carbón activo, la zeolita beta en formas sódica y ácida y la zeolita ZSM-5, que son los que han alcanzado una mayor productividad, para un diámetro de partícula de 3.5 mm, idéntico para todos

ellos. De esta manera, es posible comparar los adsorbentes con independencia del tamaño de partícula y por tanto del número de Peclet.

Tabla 4.13. Separación de CO₂ con el ciclo PSA inicial para un diámetro de partícula de 3.5 mm.

Ads.	t_{alim} (s)	Rec. CO ₂ (%)	Pureza CO ₂ (%)	Productividad · 10 ⁴ (mol _{CO2} kg _{ads} ⁻¹ s ⁻¹)	Energía (kJ mol _{CO2} ⁻¹)	Pe
Carbón	27.5	90.11	22.44	4.812	18.969	190
Na-ZB	13.5	90.04	20.15	3.834	18.031	318
H-ZB	11.7	90.08	18.45	4.000	19.737	329
ZSM-5	15.0	90.22	20.24	3.547	18.271	239

Si se utiliza un diámetro de partícula de 3.5 mm para la zeolita ZSM-5, se reduce la concentración de dióxido de carbono en la corriente de producto pesado, además de aumentar ligeramente el consumo energético y reducirse la productividad del ciclo. Estas condiciones corresponden a un número de Peclet menor, más próximo al obtenido con la zeolita beta. En el caso del carbón activo el diámetro de partícula prácticamente no influye en los resultados, debido a que en este adsorbente los coeficientes de transferencia son mayores y las limitaciones al transporte de materia son menos importantes. Por tanto, si se utilizan idénticas condiciones, se obtienen mayores productividades utilizando zeolita beta como adsorbente, tanto en forma sódica como ácida, que utilizando zeolita ZSM-5.

En consecuencia, el adsorbente seleccionado para llevar a cabo un análisis más detallado de la separación de dióxido de carbono de gases de combustión con un ciclo PSA es el carbón activo, dada su alta afinidad por el dióxido de carbono, su mayor productividad, su bajo precio y su selectividad en la separación. Se propondrán algunos ciclos utilizando este adsorbente, modificando las etapas presentes en éstos para observar la influencia sobre los resultados. De entre los materiales zeolíticos, el más adecuado sería la zeolita beta, ya que es el que consigue una mayor productividad en el ciclo. Sería más adecuada la zeolita bea en forma sódica, ya que la diferencia de productividad entre ésta y la forma ácida es reducida, y para obtener la forma ácida es necesario un tratamiento previo de intercambio iónico que haría el proceso más complejo y aumentaría sus costes a gran escala.

4.5. ALTERNATIVAS PARA MEJORAR LA SEPARACIÓN

El estudio de las posibles mejoras para el ciclo PSA de tres etapas estudiado anteriormente se llevará a cabo utilizando como adsorbente el carbón activo, ya que con él se han obtenido los mejores resultados en la comparativa de adsorbentes con el ciclo anterior. El carbón activo presenta una ventaja adicional, que es su bajo coste en comparación con las zeolitas.

El diseño de un ciclo PSA para una determinada separación es un proceso complejo por lo que es muy difícil predecir a priori qué combinación de etapas hace que el ciclo funcione de forma satisfactoria. Se va a considerar la introducción de etapas de diversos tipos, para evaluar la influencia de cada una de ellas sobre la recuperación y pureza del dióxido de carbono, la productividad del ciclo y su consumo energético. Las etapas estudiadas son:

- Purga con ligero (empleada en el ciclo Skarstrom)
- Purga con pesado
- Igualación en contracorriente
- Igualación en paralelo
- Igualación con purga

A continuación se describe cada uno de los ciclos obtenidos al introducir estas modificaciones.

4.5.1. Purga con ligero (Skarstrom)

Este ciclo se puede representar con las cuatro etapas mostradas en la Figura 4.58, habiéndose utilizado la siguiente nomenclatura:

- Alimentación: F .
- Producto ligero: L .
- Producto pesado: H .
- Presión alta del ciclo: p_H .
- Presión baja del ciclo: p_L .

Esta nomenclatura se utilizará también en el resto de etapas consideradas en el estudio.

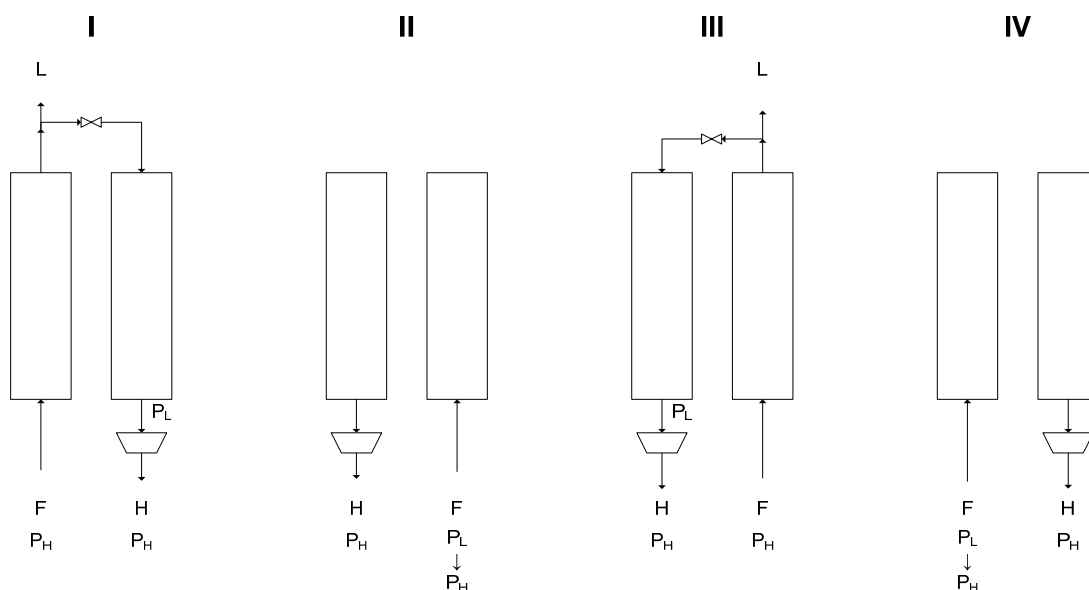


Figura 4.58. Ciclo con purga con ligero.

Tomando como referencia el lecho que se encuentra a la izquierda, en la primera etapa se tiene el lecho a alta presión. Se introduce la corriente de alimentación por un extremo, y por el extremo contrario se obtiene una corriente que se divide en dos: una constituye el producto ligero y otra se utilizará para la purga del otro lecho, introduciéndola por el extremo contrario al de la alimentación. A continuación se despresuriza el lecho, obteniéndose la corriente de producto pesado. Cuando el lecho alcanza la presión baja se introduce producto ligero por el extremo contrario al de alimentación, procedente del otro lecho, que se encuentra en la primera etapa. Con esta purga se desplaza el perfil de concentración hacia la entrada, alcanzándose una mayor recuperación de dióxido de carbono en el producto pesado, a coste de una reducción en su pureza. Por último, se vuelve a introducir la alimentación al lecho manteniendo cerrado el extremo contrario, hasta alcanzar la presión alta para comenzar el siguiente ciclo.

4.5.2. Purga con pesado

En la Figura 4.59 se muestra el ciclo PSA incluyendo una etapa de purga con el producto pesado.

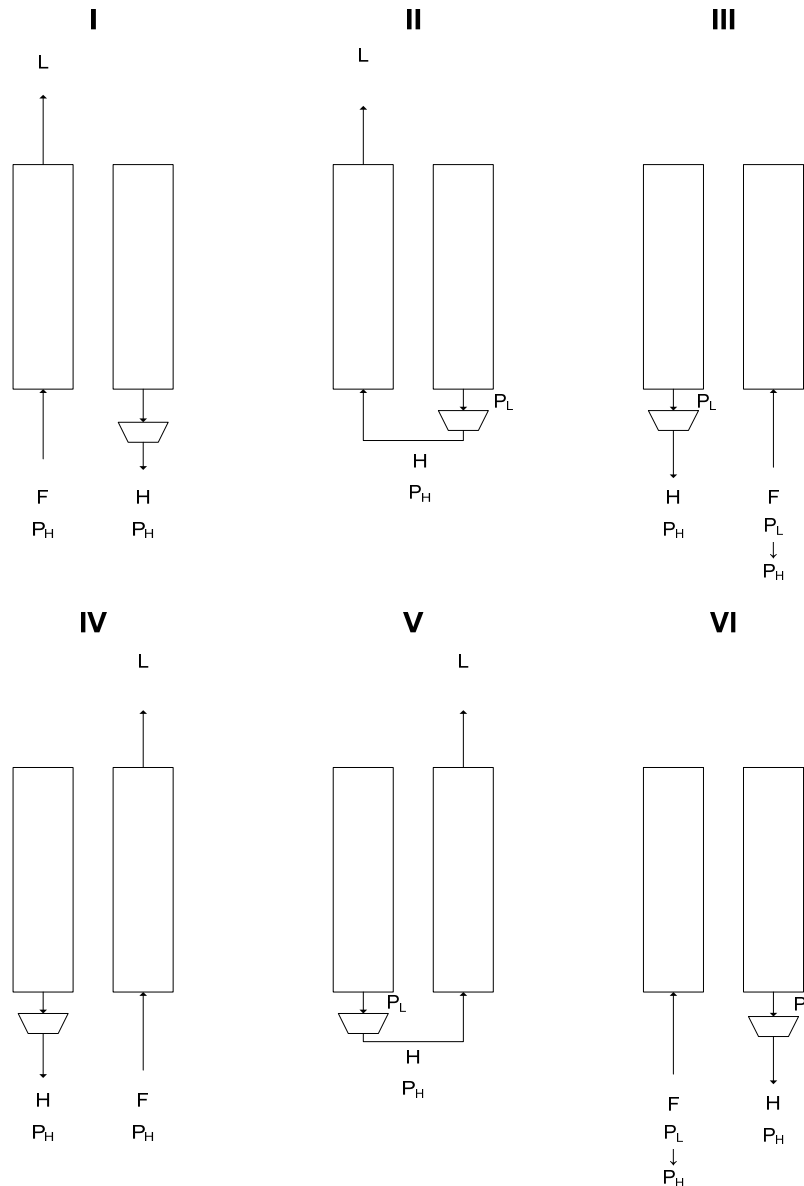


Figura 4.59. Ciclo con purga con pesado.

La primera etapa de este ciclo consiste en la entrada de la alimentación por un extremo del lecho mientras se obtiene el producto ligero por el extremo contrario. En la segunda etapa continúa la salida del producto ligero, pero la alimentación se sustituye por una corriente de producto pesado que se está obteniendo en el otro lecho. Con esto se desplaza hacia la salida del lecho el perfil de concentración, aumentando la cantidad de dióxido de carbono retenida en el adsorbente. Así, se consigue una mayor pureza de dióxido de carbono en el producto pesado, a costa de obtener una menor recuperación, ya que parte de la corriente de producto pesado se está empleando para la purga. A continuación se despresuriza el lecho, obteniéndose la corriente de producto pesado,

enriquecida en dióxido de carbono (etapas III y IV). En la siguiente etapa continúa la despresurización, pero el producto pesado obtenido se emplea en la purga del segundo lecho. Finalmente, se vuelve a introducir la corriente de alimentación para presurizar el lecho y comenzar un nuevo ciclo.

4.5.3. Igualación en contracorriente

Con la etapa de igualación de presiones se despresuriza el primer lecho conectándolo con el segundo, que se encuentra a baja presión, hasta alcanzar una presión intermedia entre ambos (p_E). De esta manera se reduce el consumo energético derivado de la variación de presión. En la Figura 4.60 se muestra el ciclo PSA con una etapa de igualación en contracorriente, conectando los lechos por el extremo de la alimentación.

En la primera etapa, la alimentación entra por un extremo del lecho, que se encuentra a la presión alta, mientras se obtiene por el contrario la corriente de producto ligero. A continuación se conectan ambos lechos por el extremo por el que entra la alimentación, hasta conseguir que se igualen sus presiones. Tras la igualación, se lleva a cabo la despresurización del lecho, obteniéndose la corriente de producto pesado, hasta alcanzar la presión baja del ciclo. La siguiente etapa es de espera, el lecho se encuentra parado durante la etapa de alimentación en el otro lecho, y después llega otra etapa de igualación, en este caso para subir la presión hasta una intermedia, conectando con el otro lecho que se encuentra a la presión alta. Por último, se presuriza el lecho con la alimentación hasta llegar a la presión alta para iniciar un nuevo ciclo.

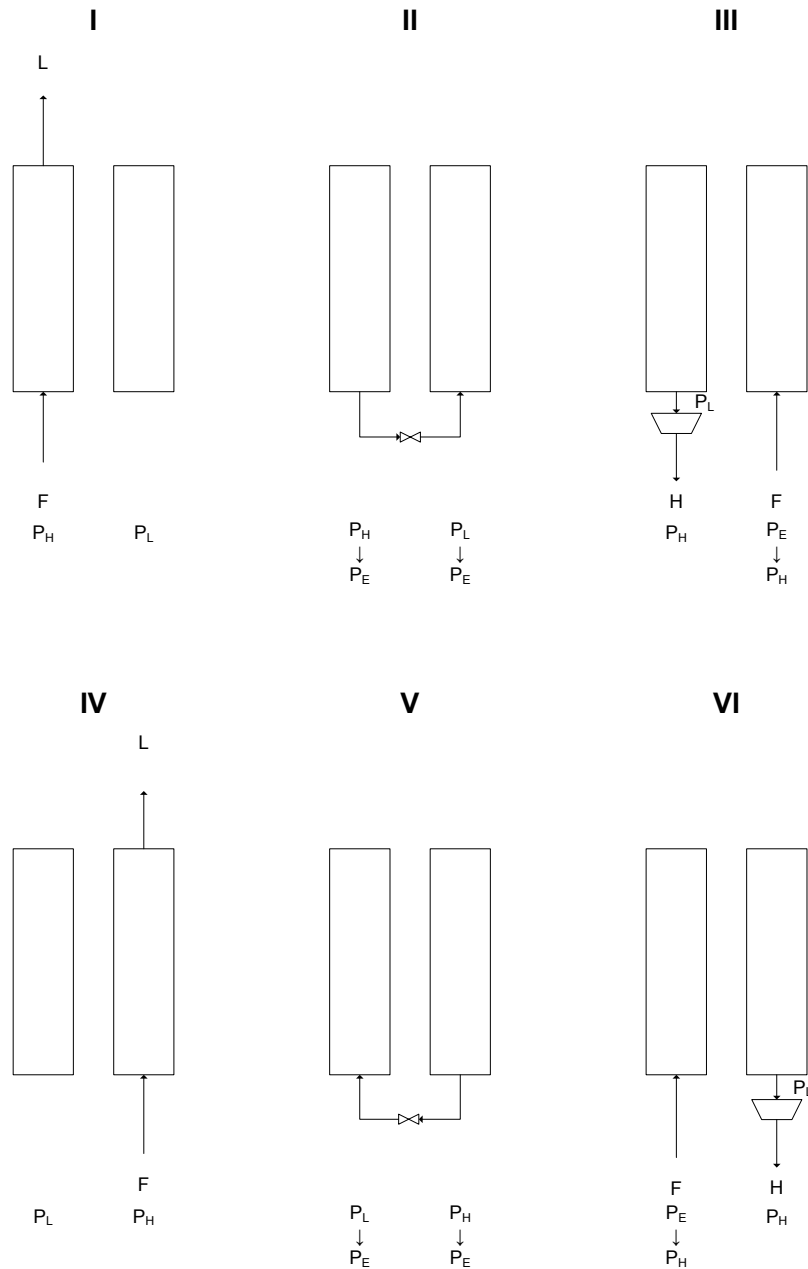


Figura 4.60. Ciclo con igualación en contracorriente.

Con la etapa de igualación en contracorriente, se está empleando una parte del producto pesado para la igualación de presiones, correspondiente a la despresurización desde la presión alta a la intermedia. El producto pesado se extrae del ciclo durante la etapa de despresurización, desde la presión intermedia a la baja.

4.5.4. Igualación en paralelo

Este ciclo es similar al descrito en el apartado anterior, con la única diferencia de que la igualación de presiones se lleva a cabo conectando los extremos del lecho por los que se obtiene el producto ligero en vez de los de la entrada de la alimentación, como se muestra en la Figura 4.61.

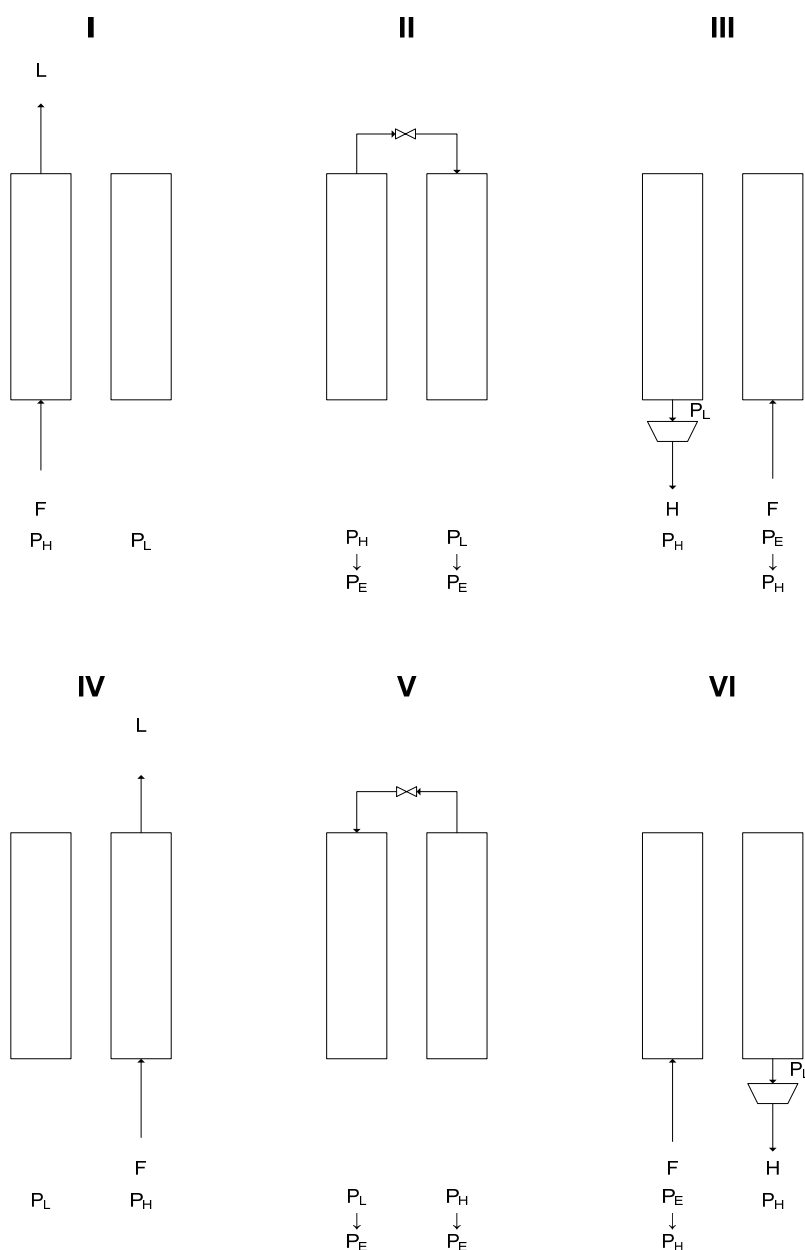


Figura 4.61. Ciclo con igualación en paralelo.

Para la etapa de igualación en contracorriente se emplea una parte del producto ligero para la igualación de presiones, reduciendo la presión del lecho desde la alta hasta

4.5.5. Igualación con purga

Figura 4.62. Ciclo con igualación con purga.

La primera etapa del ciclo consiste en la introducción de la corriente de alimentación por un extremo del lecho, que se encuentra a la presión alta del ciclo, mientras se obtiene el producto ligero por el extremo contrario. A continuación tiene lugar una etapa de igualación de presiones en paralelo, hasta que el lecho que cede el gas se queda a una presión intermedia. Durante esta etapa el segundo lecho se encuentra a la presión baja, que no varía, ya que simultáneamente se está extrayendo la corriente de producto pesado. En la siguiente etapa se produce la despresurización del lecho hasta la presión más baja, obteniéndose producto pesado. A continuación hay una etapa de espera, en la que el lecho está cerrado, mientras el otro se encuentra en la etapa de alimentación. Tras esta etapa tiene lugar la purga con producto ligero procedente del segundo lecho, mientras se sigue obteniendo el producto pesado. Por último, se presuriza el lecho con la alimentación hasta llegar a la presión más alta para comenzar un nuevo ciclo.

4.5.6. Presurización con producto ligero

Combinando de distintas maneras las posibles etapas de una separación por PSA, se pueden proponer infinidad de ciclos diferentes. Para estudiar la influencia de la forma de presurizar el lecho se ha considerado una posibilidad más, que es una variación del ciclo de igualación en paralelo. La modificación realizada ha sido presurizar con la corriente de producto ligero, introduciendo ésta por el extremo contrario al de la alimentación, en lugar de presurizar con la corriente de alimentación. Esta etapa se utiliza, por ejemplo, en los ciclos PSA de producción de hidrógeno, para aumentar la pureza del hidrógeno producido. En la Figura 4.63 se muestra la sucesión de etapas para este ciclo.

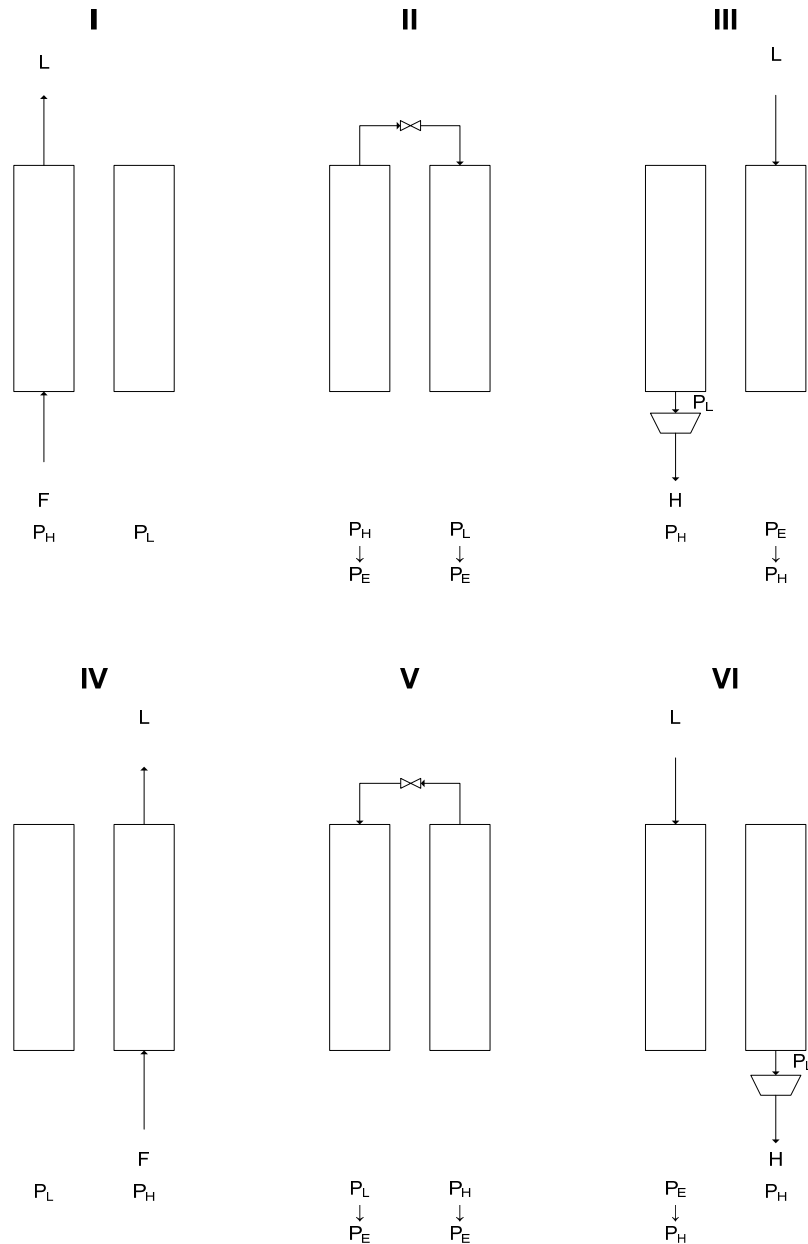


Figura 4.63. Ciclo con igualación en paralelo y presurización con producto ligero.

La única diferencia entre este ciclo y el propuesto anteriormente de igualación en paralelo es la corriente utilizada en la etapa de presurización. En las demás etapas, el proceso es idéntico al anterior.

4.5.7. Comparación de los ciclos PSA

Todos los ciclos anteriores se han aplicado a la separación de una mezcla de dióxido de carbono y nitrógeno, simulando la composición de una corriente de gases de combustión típica. Las variables de operación utilizadas en la simulación son las mismas que en el ciclo PSA de tres etapas estudiado anteriormente:

$L=1$ m	Longitud del lecho
$u_{alim}=0.1$ m/s	Velocidad del gas (alimentación)
$u_{purga}=0.14$ m/s	Velocidad del gas (purga con ligero)
$p_h=10^5$ Pa	Presión alta
$p_l=5000$ Pa	Presión baja
$T_{ini}=45$ °C	Temperatura inicial y de la alimentación
$y_0=0.13$	Fracción molar de CO ₂ en la alimentación
$t_i=30$ s	Duración de la etapa (salvo la alimentación)

En el ciclo de purga con ligero, para alcanzar la regeneración completa del lecho, la relación volumétrica purga-alimentación (γ) debe ser superior a la unidad. Este parámetro es la relación entre el volumen de gas introducido en la alimentación y en la etapa de purga, en las condiciones correspondientes:

$$\gamma = \frac{V_{purga}}{V_{a\ lim}} \quad [4.27]$$

Generalmente, el valor de γ suele estar entre 1.05 y 1.50 (*Wankat, 1994*). Cuando $\gamma > 1$, el volumen de gas que pasa a través del lecho es mayor durante la etapa de purga que durante la de alimentación, pero no lo es la cantidad total de gas debido a que la alimentación tiene lugar a alta presión y la purga a baja presión. Por ello, se ha simulado la etapa de purga con una velocidad ligeramente superior a la de alimentación ($u_{purga}/u_{alim} = 1.4$). De esta manera, como las etapas de alimentación y purga tienen la misma duración, se cumple que $\gamma = 1.4$.

En la purga con pesado, para alcanzar el 90 % de recuperación de dióxido de carbono en el producto pesado, se ha variado tanto la duración de la etapa de alimentación como la de la etapa de purga con pesado. La suma de la duración de ambas etapas se ha mantenido en 28 s, tiempo que dura la alimentación en el ciclo de tres etapas de referencia, por lo que la cantidad de nitrógeno que sale en la corriente de

producto ligero permanece aproximadamente constante. La duración de la etapa de alimentación estimada es de 2.5 s, por lo que la etapa de purga dura 25.5 s.

La variable manipulada en el resto de ciclos para alcanzar el 90 % de recuperación de dióxido de carbono en el producto pesado es la duración de la etapa de alimentación.

Los resultados obtenidos al simular la separación de dióxido de carbono utilizando carbón activo como adsorbente, se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 4.14. Comparativa de etapas para el ciclo PSA utilizando carbón activo como adsorbente.

Ciclo	t_{alim} (s)	Rec. CO ₂ (%)	Pureza CO ₂ (%)	Productividad · 10 ⁴ (mol _{CO2} kg _{ads} ⁻¹ s ⁻¹)	Energía (kJ mol _{CO2} ⁻¹)
3 etapas	28.0	90.03	22.44	4.810	18.967
Purga ligero	90	90.02	34.52	3.807	20.821
Purga pesado	2.5	90.01	42.27	1.928	36.238
Igualación contracorriente	16.0	90.04	23.41	1.741	28.946
Igualación paralelo	38	90.54	36.68	1.996	19.517
Igualación con purga	77.0	90.63	38.95	2.510	31.250
Igualación paralelo y presurización con ligero	49.0	90.02	35.12	1.632	20.051
Igualación con purga y presurización con ligero	77.0	89.99	31.26	1.893	36.937

La concentración de dióxido de carbono alcanzada varía de un ciclo a otro, así como la productividad y el consumo energético. Si se empleara como criterio de selección la pureza de dióxido de carbono, el ciclo con el que logra una mayor separación es el de purga con pesado, pero su consumo energético es muy elevado en comparación con los demás. También se logra una buena separación con los ciclos que incluyen etapas de igualación en paralelo, presurizando tanto con la alimentación como con el producto ligero, o de igualación con purga, aunque el consumo energético de éste último también es elevado.

El ciclo que alcanza una mayor productividad es el de tres etapas de partida, ya que al contar con un menor número de etapas el tiempo tanto de alimentación como de obtención de producto pesado representan una mayor proporción del tiempo total del

ciclo. Sin embargo, no consigue una gran concentración de dióxido de carbono, por lo que este ciclo no es adecuado para alcanzar elevadas purezas. También se consigue una alta productividad con la purga con ligero, aunque la pureza alcanzada es menor que con la igualación en paralelo y su consumo energético por mol de dióxido de carbono separado es mayor. Ocurre lo mismo con el consumo energético de los ciclos de igualación con purga (presurizando con alimentación o con producto ligero), igualación en contracorriente o purga con pesado.

El menor consumo energético es el del ciclo de tres etapas, ya que su operación es la más sencilla de todas, seguido por los ciclos con igualación en paralelo presurizando con alimentación en segundo lugar y presurizando con producto ligero en tercer lugar.

Teniendo en cuenta tanto la concentración de dióxido de carbono en la corriente de producto pesado, como la productividad y el consumo energético del ciclo, se podrían seleccionar los ciclos que utilizan etapas de igualación en paralelo. Aunque con ellos no se consiguen las mayores productividades, se consigue una elevada concentración de dióxido de carbono con un consumo energético reducido, algo muy deseable en esta separación. Sería más conveniente utilizar la presurización con la corriente de alimentación que con el producto ligero, ya que se alcanza una mayor concentración y una mayor productividad, todo ello con un consumo energético ligeramente inferior. Por tanto, para tratar de alcanzar los criterios de pureza y recuperación fijados, se utilizarán etapas de igualación en paralelo presurizando con la alimentación.

Para comprender el efecto positivo de la etapa de igualación en paralelo, en la Figura 4.64 se muestran los perfiles de fracción molar de dióxido de carbono en el gas contenido en el lecho al final de cada etapa.

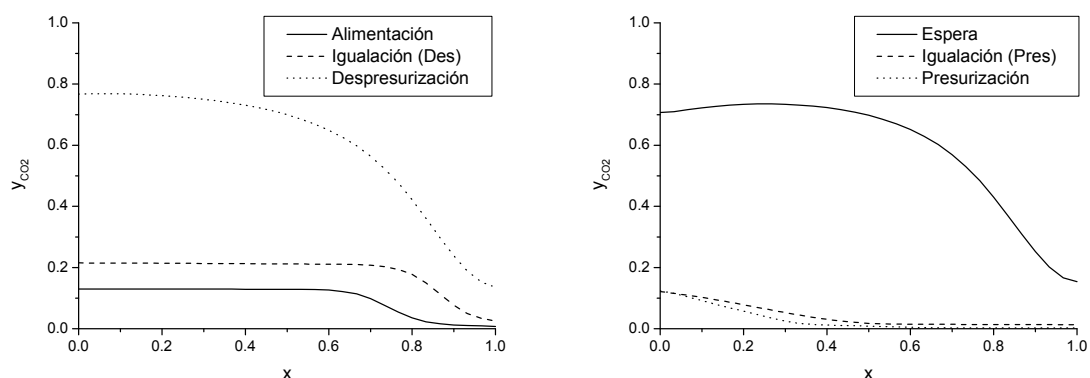


Figura 4.64. Perfiles de concentración al final de cada etapa en el ciclo de igualación en paralelo y presurización con la alimentación.

En la etapa de igualación se elimina nitrógeno del lecho sin que aumente la concentración de dióxido de carbono en el producto ligero. Así se aumenta la concentración de éste en el gas contenido en el lecho, alcanzando una mayor pureza de dióxido de carbono en el producto pesado sin aumentar sus pérdidas en la corriente de producto ligero.

4.6. OPTIMIZACIÓN DEL CICLO PSA

A partir de los estudios realizados en los apartados anteriores, el adsorbente seleccionado como el más idóneo para la separación de dióxido de carbono de gases de combustión por PSA ha sido el carbón activo. Para mejorar la separación, de entre los tipos de etapa estudiados, los mejores resultados se han obtenido utilizando etapas de igualación en paralelo y presurizando el lecho con la corriente de alimentación.

El objetivo de la aplicación del proceso PSA es la obtención de una corriente enriquecida en dióxido de carbono (producto pesado), destinada al almacenamiento geológico profundo para reducir la cantidad de este gas emitido a la atmósfera. Se ha impuesto una recuperación mínima del 90 %, típica de un proceso de absorción con aminas (Favre, 2007).

Para establecer un criterio en cuanto a la pureza en dióxido de carbono de esta corriente, hay que tener en cuenta que debe ser posible su condensación a temperatura

ambiente (20 °C) por medio de una variación de presión hasta 120 bar, valor intermedio dentro del intervalo de presiones empleado generalmente para este propósito, que va de 86 a 172 bar (*Ho et al., 2006*). La concentración a la que este gas puede ser licuado a 120 bar y 20 °C se ha estimado mediante una simulación con el programa informático Aspen Plus[®], utilizando la ecuación de estado de Peng-Robinson. El resultado de esta simulación indica que la concentración mínima necesaria de dióxido de carbono para que sea posible su licuefacción es de un 92.85 % en volumen. Por lo tanto, el objetivo del proceso PSA es concentrar el dióxido de carbono desde el 13 % inicial hasta una pureza superior o igual al 92.85 %.

4.6.1. Análisis de sensibilidad

Para optimizar el ciclo, dado el elevado número de grados de libertad del sistema, se ha evaluado el efecto sobre el comportamiento de éste de algunas variables del proceso, pero no de todas. Estas variables son las siguientes:

- Longitud del lecho.
- Velocidad de alimentación.
- Presión baja del ciclo.

De la misma manera que en apartados anteriores, para alcanzar el 90 % de recuperación de dióxido de carbono en el producto pesado, se ha modificado la duración de la etapa de alimentación. A continuación se muestra la influencia de cada una de las variables anteriores sobre el comportamiento del ciclo PSA con una etapa de igualación en paralelo.

4.6.1.1. Longitud del lecho

En la etapa de igualación en paralelo, dos lechos que se encuentran inicialmente a presiones distintas se comunican por el extremo contrario al de alimentación. Así, el gas fluye del lecho que se encuentra a presión alta al que se encuentra a presión baja, hasta que las presiones de ambos se igualan en un valor intermedio. Cuanto mayor sea la longitud de los lechos, mayor puede ser la diferencia de presiones entre un extremo y otro de éste, por lo que se debe tener en cuenta la influencia de esta variable. Además, una variación en la longitud del lecho implica una variación proporcional en el tiempo

de contacto del gas con el adsorbente, ya que su velocidad permanece constante. Para su estudio, se ha simulado el ciclo con una única etapa de igualación en paralelo (Figura 4.61), considerando tres longitudes distintas para el lecho.

Las variables de operación empleadas para la simulación son las que se muestran a continuación:

$u_{\text{alim}}=0.1$ m/s	Velocidad del gas (alimentación)
$p_h=10^5$ Pa	Presión alta
$p_l=5000$ Pa	Presión baja
$T_{\text{ini}}=45$ °C	Temperatura inicial y de la alimentación
$y_0=0.13$	Fracción molar de CO ₂ en la alimentación
$t_i=30$ s	Duración de la etapa (salvo la alimentación)

Los resultados obtenidos para cada una de las simulaciones se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 4.15. Influencia de la longitud del lecho en el ciclo PSA.

L_{lecho} (m)	t_{alim} (s)	Rec. CO ₂ (%)	Pureza CO ₂ (%)	Productividad · 10 ⁴ (mol _{CO2} kg _{ads} ⁻¹ s ⁻¹)	Energía (kJ mol _{CO2} ⁻¹)
0.25	16.4	90.15	44.35	3.873	16.348
0.50	34.6	90.26	45.50	3.649	16.925
1.00	71.6	90.13	46.39	3.107	20.299

Cuanto mayor es la longitud del lecho, mayores tiempos son necesarios en la etapa de alimentación, ya que la cantidad de adsorbente es mayor y retiene una mayor cantidad de dióxido de carbono. Al aumentar esta longitud, la corriente de producto aumenta ligeramente su pureza, pero se reduce la productividad del ciclo y aumenta su consumo energético. Esto se debe a que al aumentar la longitud del lecho, debido a la mayor pérdida de carga, los perfiles de presión son más pronunciados y la igualación es menos efectiva, empeorando la separación y siendo necesario un mayor aporte energético. Por tanto, interesa trabajar con lechos cortos. Sin embargo, no tiene sentido seguir bajando la longitud del lecho, ya que cuanto menor es la longitud mayor es el efecto de la dispersión axial, y llegaría un momento en el que ésta tendría un efecto negativo sobre la separación. También hay que tener en cuenta el coste de las

conexiones y del material necesario para la fabricación de los lechos, que para una misma cantidad de adsorbente es mayor cuanto menor sea la longitud del lecho.

En el análisis de sensibilidad anterior, al modificar la longitud del lecho también se está haciendo lo mismo con el tiempo de contacto. Para estudiar la influencia de la longitud del lecho en el proceso independientemente de este tiempo, se ha realizado otro análisis modificando ambas variables simultáneamente, de manera que el tiempo de contacto permanezca constante. Para ello, se ha aplicado el mismo factor de multiplicación a la velocidad del gas que a la longitud del lecho, resultando los siguientes valores:

Tabla 4.16. Longitud del lecho y velocidad del gas para el estudio de la influencia de la longitud en la separación.

L_{lecho} (m)	u_{alim} (m/s)
0.25	0.05
0.50	0.10
1.00	0.20

Los resultados obtenidos para cada uno de los casos anteriores se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 4.17. Influencia de la longitud del lecho a tiempo de contacto constante en el ciclo PSA.

L_{lecho} (m)	t_{alim} (s)	Rec. CO ₂ (%)	Pureza CO ₂ (%)	Productividad · 10 ⁴ (mol _{CO2} kg _{ads} ⁻¹ s ⁻¹)	Energía (kJ mol _{CO2} ⁻¹)
0.25	33.4	90.16	44.77	3.923	16.228
0.50	34.8	90.10	45.59	3.655	16.908
1.00	36.2	90.07	46.18	3.091	20.347

Igual que sucede en el caso anterior, una mayor longitud del lecho manteniendo el tiempo de contacto constante implica un ligero aumento de la concentración de dióxido de carbono en el producto pesado, pero también se produce una reducción de la productividad del ciclo y un aumento en el consumo energético. Así, la conclusión obtenida es la misma: interesa trabajar con lechos de pequeña longitud. Se ha fijado una longitud de 0.25 m para el lecho en el resto de las simulaciones.

4.6.1.2. Velocidad de la alimentación

Al modificar la velocidad de paso del gas a través de los lechos, varía el tiempo de contacto de éste con el adsorbente. Así, es posible observar la influencia que tiene el tiempo de contacto sobre el proceso de adsorción independientemente de la longitud del lecho. Para la simulación se han utilizado tres valores distintos de velocidad del gas, siendo el resto de variables las detalladas a continuación:

$L=0.25$ m	Longitud del lecho
$p_h=10^5$ Pa	Presión alta
$p_l=5000$ Pa	Presión baja
$T_{ini}=45$ °C	Temperatura inicial y de la alimentación
$y_0=0.13$	Fracción molar de CO ₂ en la alimentación
$t_i=30$ s	Duración de la etapa (salvo la alimentación)

La Tabla 4.18 muestra los resultados obtenidos al variar la velocidad del gas, manteniendo constantes el resto de los parámetros.

Tabla 4.18. Influencia de la velocidad del gas en el ciclo PSA.

u_{alim} (m/s)	t_{alim} (s)	Rec. CO ₂ (%)	Pureza CO ₂ (%)	Productividad · 10 ⁴ (mol _{CO2} kg _{ads} ⁻¹ s ⁻¹)	Energía (kJ mol _{CO2} ⁻¹)
0.05	33.3	90.33	44.68	3.914	16.248
0.10	16.4	90.15	44.35	3.873	16.348
0.20	7.9	90.05	43.45	3.768	16.376

La velocidad del gas apenas influye en el comportamiento del ciclo PSA. Al aumentar ésta, la concentración de dióxido de carbono en el producto pesado experimenta una ligera disminución. También se reduce ligeramente la productividad del ciclo y aumenta su consumo energético, aunque las variaciones son de poca importancia. Que la influencia del tiempo de contacto del gas y el adsorbente en el proceso sea pequeña confirma que no existen limitaciones a la transferencia de materia, por lo que el proceso de separación depende del equilibrio de adsorción.

Se ha fijado una velocidad del gas de 0.05 m/s para el resto de las simulaciones, ya que éste es el valor con el que se ha obtenido la mayor pureza de dióxido de carbono, la mayor productividad del ciclo y el menor consumo energético.

4.6.1.3. Presión baja del ciclo

Cuanto menor es la presión a la que opera el proceso PSA, mayor es la selectividad del adsorbente hacia el dióxido de carbono, por lo que la separación debe mejorar. Al reducirse la presión baja del ciclo se desorbe una mayor cantidad de dióxido de carbono, obteniéndose una mayor cantidad de éste en cada ciclo. Sin embargo, una menor presión baja del ciclo supone un mayor gasto energético de la bomba de vacío empleada para la despresurización. Para estudiar la influencia de esta variable, se ha simulado el proceso PSA para tres valores distintos de la presión mínima, empleando las siguientes variables de operación:

$L=0.25$ m	Longitud del lecho
$u_{\text{alim}}=0.05$ m/s	Velocidad del gas (alimentación)
$p_h=10^5$ Pa	Presión alta
$T_{\text{ini}}=45$ °C	Temperatura inicial y de la alimentación
$y_0=0.13$	Fracción molar de CO ₂ en la alimentación
$t_i=30$ s	Duración de la etapa (salvo la alimentación)

Los resultados de las simulaciones variando la presión mínima del ciclo se detallan en la siguiente tabla:

Tabla 4.19. Influencia de la presión mínima en el ciclo PSA.

p_L (Pa)	t_{alim} (s)	Rec. CO ₂ (%)	Pureza CO ₂ (%)	Productividad · 10 ⁴ (mol _{CO2} kg _{ads} ⁻¹ s ⁻¹)	Energía (kJ mol _{CO2} ⁻¹)
1000	44.8	90.05	66.52	8.057	20.394
3000	24.8	90.14	52.76	5.271	16.727
5000	16.7	90.16	44.77	3.924	16.228

Cuando la presión mínima del ciclo PSA aumenta, se reduce tanto la concentración de dióxido de carbono en el producto pesado como la productividad y el

consumo energético del ciclo. La productividad se reduce en mayor medida que el consumo energético, por lo que es más conveniente trabajar a presiones mínimas bajas para obtener los mejores resultados. Además, estos ciclos no alcanzan la especificación de pureza mínima del 92.85 %, por lo que interesa trabajar con una presión mínima baja para tratar de alcanzar la mayor pureza posible. Se ha fijado una presión mínima del ciclo de 1000 Pa. Esta es la presión mínima que se ha encontrado en bibliografía para un ciclo PSA de captura de dióxido de carbono (*Ho et al., 2008*).

4.6.1.4. Elección de las variables de operación

Tras la realización de los análisis de sensibilidad descritos anteriormente, se han seleccionado los siguientes valores para cada una de las variables estudiadas:

- Longitud del lecho: 0.25 m.
- Velocidad del gas: 0.05 m/s.
- Presión mínima del ciclo: 1000 Pa.

Con estos valores se pretende diseñar un ciclo PSA capaz de alcanzar una recuperación del 90 % de dióxido de carbono, con una pureza mínima del 92.85 %, que haga posible condensar esta corriente mediante un aumento de presión.

Pese a haber seleccionado el adsorbente y el tipo de etapa empleado en el ciclo más adecuados para esta separación, una única etapa de igualación en paralelo no es suficiente para alcanzar la especificación de pureza mínima con un 90 % de recuperación de dióxido de carbono. Por tanto, se van a estudiar distintos ciclos que consistirán en la combinación de sucesivas etapas de igualación en paralelo. Al aumentar el número de etapas de igualación utilizadas, se tratará de alcanzar los valores necesarios de recuperación y pureza de dióxido de carbono. El número de lechos necesarios en el proceso PSA será mayor cuanto mayor sea el número de etapas de igualación en el ciclo:

$$N^{\circ} \text{ lechos} = N^{\circ} \text{ igualaciones} + 1 \quad [4.28]$$

Para ilustrar cómo se acopla una etapa de igualación adicional en el ciclo, en la Figura 4.65 se muestra el ciclo con dos igualaciones en paralelo. Este ciclo se puede comparar con el de la Figura 4.61, con una única igualación en paralelo.

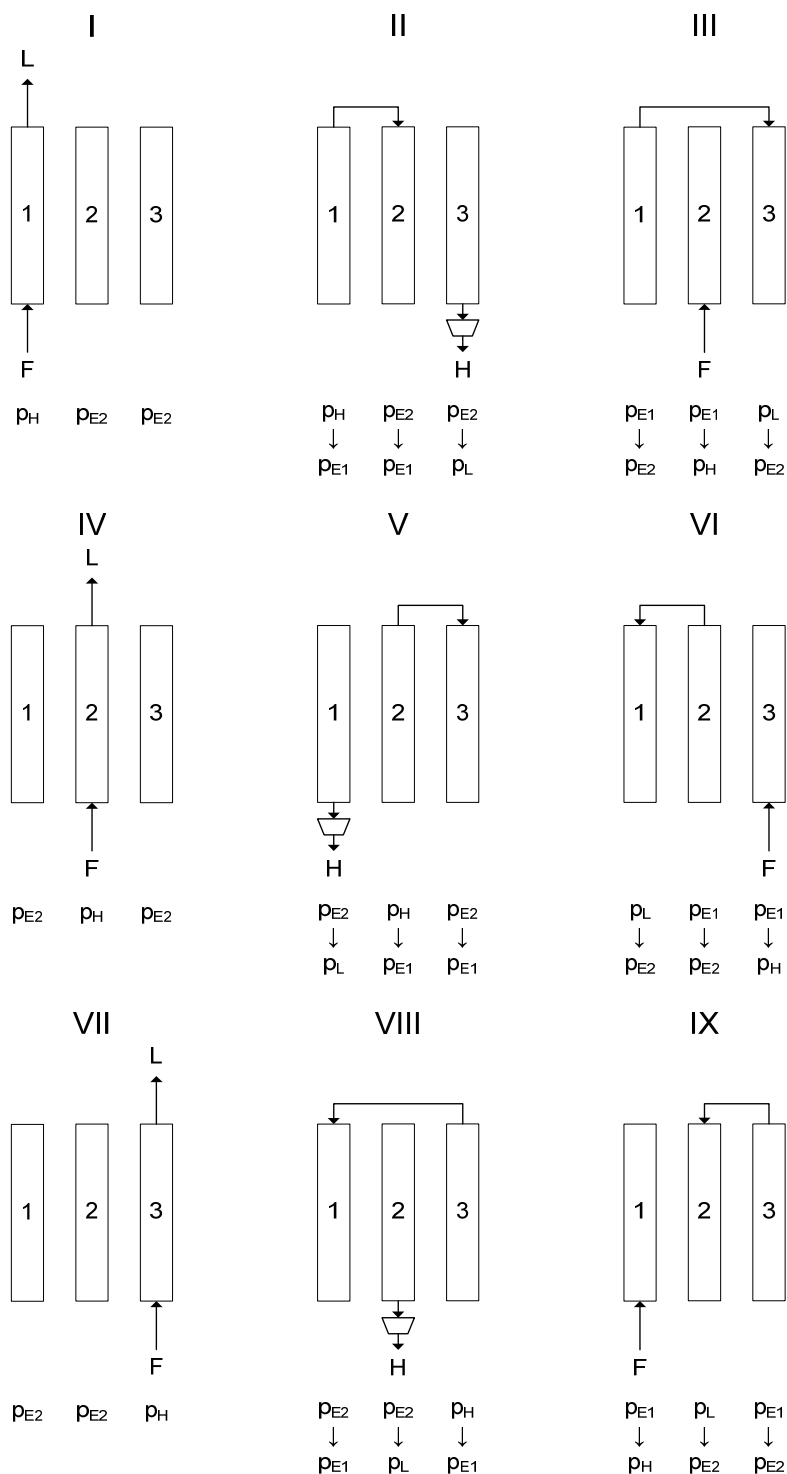


Figura 4.65. Ciclo PSA con dos igualaciones en paralelo.

En esta figura, p_H es la presión alta del ciclo, p_L es la baja y p_{E1} y p_{E2} las presiones de las igualaciones a mayor y a menor presión, respectivamente.

4.6.2. Número de igualaciones en paralelo

Al introducir más etapas de igualación en el ciclo PSA, también aumenta el número de niveles de presión a los que trabajan los lechos. Así, con una única igualación, se tienen tres niveles de presión: la alta (p_H); la de igualación (p_E), que es intermedia; y la baja (p_L). Si se tienen dos igualaciones, habría una presión más, ya que se tendrían dos presiones de igualación (p_{E1} y p_{E2}), y así sucesivamente. La presión alta se ha fijado siempre en 1 bar, y la baja en 1000 Pa. Para las presiones de cada igualación, se han seleccionado de manera que estén separadas de manera uniforme, siendo los saltos de presión menores cuanto mayor es el número de igualaciones:

Tabla 4.20. Presiones empleadas en cada una de las etapas del ciclo PSA.

Nº igualaciones	1	2	3	4	5	6	7
P (Pa)							
p_H	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000
p_{E1}	50500	67000	75250	80200	83500	81857	87625
p_{E2}	n./a.	34000	50500	60400	67000	71714	75250
p_{E3}	n./a.	n./a.	25750	40600	50500	57571	62875
p_{E4}	n./a.	n./a.	n./a.	20800	34000	43429	50500
p_{E5}	n./a.	n./a.	n./a.	n./a.	17500	29286	38125
p_{E6}	n./a.	n./a.	n./a.	n./a.	n./a.	15143	25750
p_{E7}	n./a.	n./a.	n./a.	n./a.	n./a.	n./a.	13375
p_L	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000

El modelo matemático utilizado para la simulación del proceso PSA tiene una limitación en las etapas de igualación: en estas etapas intervienen dos lechos, pero el modelo no es capaz de simular su comportamiento simultáneamente. Por tanto, primero simula el lecho que se despresuriza, para lo cual se debe fijar arbitrariamente la presión alcanzada, ya que no es posible determinar cuándo se igualan las presiones. Posteriormente, el modelo simula el comportamiento del lecho que se presuriza, introduciendo en él la corriente procedente del otro lecho, y determina la presión alcanzada. En una igualación completa, la presión final sería la misma en ambos lechos. Si la presión final del lecho que se despresuriza es superior a la del lecho que se presuriza, la igualación no ha sido completa. La situación contraria no tendría sentido físico, ya que implicaría que se ha sobrepasado el punto en el que las presiones se

encuentran en equilibrio, algo que no sería posible sin un aporte externo de energía. En este caso, sería necesario fijar otra presión y volver a simular el lecho, hasta conseguir que las presiones de los lechos que se igualan no sobrepasen el punto de equilibrio.

Fijando las presiones en los valores mostrados en la Tabla 4.20, las igualaciones no llegan a ser completas. Se ha definido el grado de igualación, según la siguiente expresión:

$$\text{Grado igualación} = 1 - \frac{\Delta p_{E,final}}{\Delta p_{E,initial}} \quad [4.29]$$

donde $\Delta p_{E,final}$ es la diferencia de presiones entre los lechos que se conectan al final de la etapa y $\Delta p_{E,initial}$ es su diferencia de presiones antes de la etapa de igualación. Así, un grado de igualación igual a la unidad indica que la igualación es completa y, si su valor es nulo, indica que no ha habido igualación. Los valores de grado de igualación obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 4.21. Grado de igualación alcanzado en cada una de las etapas del ciclo PSA.

Nº igualaciones	1	2	3	4	5	6	7
Grado de igualación							
Igualación 1	0.870	0.805	0.757	0.722	0.693	0.667	0.647
Igualación 2	n./a.	0.825	0.823	0.774	0.735	0.704	0.677
Igualación 3	n./a.	n./a.	0.906	0.839	0.788	0.749	0.717
Igualación 4	n./a.	n./a.	n./a.	0.916	0.851	0.801	0.761
Igualación 5	n./a.	n./a.	n./a.	n./a.	0.924	0.860	0.811
Igualación 6	n./a.	n./a.	n./a.	n./a.	n./a.	0.931	0.868
Igualación 7	n./a.	n./a.	n./a.	n./a.	n./a.	n./a.	0.936

Fijando las presiones de acuerdo con la Tabla 4.20 para cada una de las etapas y modificando la duración de la etapa de alimentación para alcanzar el 90 % de recuperación, se obtienen los resultados que se muestran en la Tabla 4.22 para cada uno de los ciclos simulados.

En estos ciclos, la duración de las etapas de igualación se ha establecido en 30 s, así como la de presurización y la de obtención de producto pesado. Para fijar la

recuperación en un 90 % de dióxido de carbono en el producto pesado, se ha modificado la duración de la etapa de alimentación.

Tabla 4.22. Resultados obtenidos con distinto número de igualaciones en paralelo.

Nº igualaciones	t _{alim} (s)	Rec. CO ₂ (%)	Pureza CO ₂ (%)	Productividad·10 ⁴ (mol _{CO2} kg _{ads} ⁻¹ s ⁻¹)	Energía (kJ mol _{CO2} ⁻¹)
1	44.8	90.05	66.52	8.057	20.394
2	42.6	90.05	74.26	5.165	20.826
3	41.6	90.05	79.76	4.997	21.156
4	40.3	90.04	83.49	3.973	21.422
5	39.1	90.01	86.28	3.269	21.664
6	37.9	90.04	88.41	2.753	21.884
7	36.8	90.08	90.10	2.362	22.116

Al aumentar el número de etapas de igualación en paralelo introducidas en el proceso PSA aumenta la concentración de dióxido de carbono en la corriente de producto pesado. Sin embargo, la productividad del ciclo se reduce, ya que para tratar la misma cantidad de gas se emplea una mayor cantidad de adsorbente.

También aumenta el consumo energético del ciclo cuanto mayor es el número de etapas de igualación en paralelo. Las etapas de igualación permiten variar la presión de los lechos sin aumentar el gasto energético, ya que se conectan lechos a distintas presiones, con lo que uno se despresuriza y otro se presuriza hasta alcanzar ambos una presión intermedia. El aumento del consumo energético se debe a que la energía se emplea en la presurización de la corriente de producto pesado, que se obtiene a menor presión cuanto mayor es el número de igualaciones, por lo que necesita una mayor cantidad de energía para alcanzar la presión atmosférica.

Pese al aumento de pureza con el número de igualaciones, en ninguno de los casos se ha alcanzado la concentración de dióxido de carbono necesaria para licuar la corriente de producto pesado a 20 °C y 120 bar. En lugar de seguir aumentando el número de igualaciones, con la consiguiente pérdida de productividad, se han probado dos estrategias diferentes:

➤ Aumento del grado de igualación.

Las simulaciones anteriores se han realizado eligiendo la presión de cada una de las etapas de igualación de manera arbitraria, separadas entre sí de manera uniforme. Las presiones de los lechos que se conectan en cada etapa de igualación no llegan a igualarse realmente, siempre existe una diferencia entre ambas presiones. Si se trata de reducir al mínimo esas diferencias variando las presiones de igualación, siempre sin llegar a sobrepasar el punto de equilibrio, es posible mejorar la separación y alcanzar mayores purezas. Se ha tratado de aumentar el grado de igualación para el ciclo con siete igualaciones en paralelo.

➤ Inclusión de una etapa de sobreigualación.

Cuanto menor es la presión de partida de la etapa en la que se obtiene el producto pesado, mayor es la selectividad del adsorbente hacia el dióxido de carbono y, por tanto, mayor es la concentración de éste en la corriente de producto pesado. En una etapa de igualación, una vez que las presiones se igualan, el lecho que se despresuriza no puede reducir más su presión, y el que se presuriza no puede aumentarla, ya que se encontrarían en equilibrio. Para alcanzar presiones más bajas en la etapa de obtención de producto pesado, se puede introducir una etapa de sobreigualación (sig). Esta etapa consiste en forzar que la presión del lecho que se despresuriza disminuya por debajo de la que correspondería a la igualación, mientras que el lecho que se presuriza aumenta su presión por encima de ésta. Para llevar a cabo la sobreigualación es necesario aportar energía al proceso mediante un compresor.

Se ha simulado el proceso con seis igualaciones en paralelo, siendo la primera de ellas una etapa de sobreigualación, y además se han optimizado las presiones para mejorar la separación. Para la simulación, la etapa de sobreigualación se divide en dos etapas: primero se igualan las presiones sin aporte de energía, y una vez igualadas continúa el paso de gas del primer lecho al segundo gracias al aporte energético del compresor, como se muestra en la Figura 4.66.

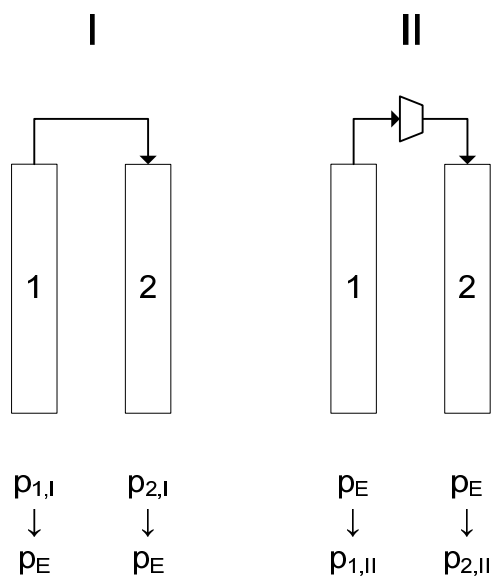


Figura 4.66. Etapa de sobreigualación.

La variación de presión con el tiempo en cada uno de los lechos durante la etapa de sobreigualación se muestra en la siguiente figura:

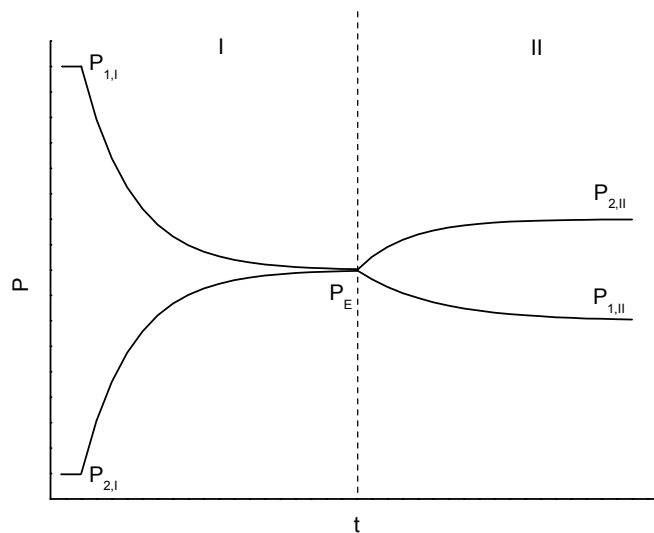


Figura 4.67. Variación de presión en la etapa de sobreigualación.

En la siguiente tabla se muestran las presiones empleadas para simular de nuevo el ciclo de siete igualaciones en paralelo y el de seis igualaciones en paralelo con una sobreigualación, aumentando el grado de igualación hasta valores del 92-99 % en cada

etapa. El grado de la primera igualación del ciclo con seis igualaciones en paralelo es mayor que la unidad, ya que corresponde a la sobreigualación.

Tabla 4.23. Grado de igualación y presiones modificadas para aumentarlo para seis igualaciones en paralelo con una sobreigualación y para siete igualaciones en paralelo.

Nº igualaciones	6 igualaciones (1 sig)		7 igualaciones	
	P (Pa)	Grado igualación	P (Pa)	Grado igualación
p_H	100000	n./a.	100000	n./a.
p_{E1}	48500	1.558	81000	0.994
p_{E2}	38500	0.952	64500	0.986
p_{E3}	29500	0.956	50000	0.987
p_{E4}	21500	0.954	37500	0.979
p_{E5}	14100	0.974	26200	0.996
p_{E6}	7400	0.986	16500	0.987
p_{E7}	n./a.	n./a.	9000	0.924
p_L	1000	n./a.	1000	n./a.

Los resultados obtenidos en cada uno de estos casos se muestran en la Tabla 4.24.

Tabla 4.24. Resultados de las simulaciones aumentando el grado de igualación.

Nº igualaciones	t_{alim} (s)	Rec. CO ₂ (%)	Pureza CO ₂ (%)	Productividad · 10 ⁴ (mol _{CO2} kg _{ads} ⁻¹ s ⁻¹)	Energía (kJ mol _{CO2} ⁻¹)
6 (1 sig)	31.6	90.05	97.13	2.152	24.060
7	33.8	90.05	95.19	2.164	23.101

Tanto en el ciclo PSA de siete igualaciones en paralelo como en el de seis igualaciones en paralelo con una sobreigualación se ha alcanzado la pureza necesaria para licuar la corriente de producto pesado, por lo que en principio ambos serían aptos para llevar a cabo esta separación. El ciclo con siete igualaciones alcanza una mayor productividad y el consumo energético es ligeramente menor, aunque la concentración de dióxido de carbono obtenida también es menor.

4.6.3. Optimización de la duración de las etapas

En todas las simulaciones anteriores, todas las etapas del ciclo PSA tienen una duración de 30 s, con la excepción de la de alimentación, que se ha modificado para alcanzar en cada caso la recuperación de dióxido de carbono del 90 %. Reduciendo la duración de estas etapas, se reduce la duración total del ciclo, aumentando su productividad.

Para estudiar la influencia de la duración de estas etapas en la separación, se han simulado distintos casos, tanto para el ciclo de siete igualaciones en paralelo como para el de seis igualaciones en paralelo con una sobreigualación. Se ha modificado la duración de todas las etapas (presurización, igualación y despresurización) salvo la de alimentación, cuyo tiempo ya se ha fijado para alcanzar el 90 % de recuperación. Las combinaciones de tiempos empleadas han sido:

- Etapas de igualación de 10 s, presurización y despresurización de 30 s.
- Etapas de igualación de 5 s, presurización y despresurización de 30 s.
- Etapas de igualación y presurización de 10 s, y despresurización de 30 s.
- Etapas de igualación y presurización de 5 s, y despresurización de 30 s.
- Etapas de igualación, presurización y despresurización de 10 s.
- Etapas de igualación, presurización y despresurización de 5 s.

Las presiones fijadas en cada una de las etapas son las que se han detallado en la Tabla 4.23. Los resultados de las simulaciones se muestran en las siguientes tablas:

Tabla 4.25. Influencia de la duración de las etapas de igualación, presurización y despresurización en el ciclo con seis igualaciones en paralelo y una sobreigualación.

t_{alim} (s)	t_{eq} (s)	t_{pres} (s)	t_{desp} (s)	Rec. CO ₂ (%)	Pureza CO ₂ (%)	Productividad · 10 ⁴ (mol _{CO2} kg _{ads} ⁻¹ s ⁻¹)	Energía (kJ mol _{CO2} ⁻¹)
31.6	30	30	30	90.05	97.13	2.152	24.060
31.6	10	30	30	89.76	96.99	4.461	23.956
31.6	5	30	30	89.29	96.79	6.360	23.907
31.6	10	10	30	89.79	96.98	4.883	23.960
31.6	5	5	30	89.33	98.79	7.527	23.911
31.6	10	10	10	75.49	97.30	4.504	27.399
31.6	5	5	5	59.43	96.36	6.051	30.352

Tabla 4.26. Influencia de la duración de las etapas de igualación, presurización y despresurización en el ciclo con siete igualaciones en paralelo.

t_{alim} (s)	t_{eq} (s)	t_{pres} (s)	t_{desp} (s)	Rec. CO ₂ (%)	Pureza CO ₂ (%)	Productividad · 10 ⁴ (mol _{CO2} kg _{ads} ⁻¹ s ⁻¹)	Energía (kJ mol _{CO2} ⁻¹)
33.8	30	30	30	90.05	95.19	2.164	23.101
33.8	10	30	30	90.05	95.09	4.756	23.025
33.8	5	30	30	89.59	94.95	6.753	22.996
33.8	10	10	30	90.08	95.08	5.202	23.018
33.8	5	5	30	89.62	94.94	7.972	23.004
33.8	10	10	10	77.24	95.19	4.891	26.806
33.8	5	5	5	61.44	94.07	6.583	30.292

Una reducción en la duración de las etapas del proceso se refleja en un aumento de la productividad, ya que la cantidad de dióxido de carbono obtenido por unidad de tiempo se incrementa al reducirse la duración del ciclo sin modificar la duración de la etapa de alimentación.

Al reducir la duración de las etapas de alimentación, además de aumentar la productividad, se reduce ligeramente el consumo energético. La pureza del dióxido de carbono obtenido y su recuperación también disminuyen, aunque esta variación es muy pequeña.

Cuando, además de reducir la duración de las etapas de alimentación, se reduce la duración de la presurización del lecho con la alimentación, los resultados obtenidos son similares en cuanto a pureza y recuperación de dióxido de carbono y consumo energético. En la productividad se observa un incremento aún mayor, ya que se reduce nuevamente la duración total del ciclo.

La corriente de producto pesado se obtiene en la etapa de despresurización. Reduciendo la duración de esta etapa, disminuye en gran medida la recuperación de dióxido de carbono en la corriente de producto pesado. Esto se debe a que la duración de la etapa no es suficiente para extraer del lecho el dióxido de carbono adsorbido, por lo que se reduce su caudal en el producto pesado, disminuyendo también la productividad y aumentando el consumo energético por kg de dióxido de carbono separado. Por tanto, la reducción de la etapa de despresurización es contraproducente para el rendimiento del ciclo.

Los mayores valores de productividad del ciclo, alcanzando el objetivo de pureza marcado, se obtienen cuando se reduce la duración de las etapas de igualación y presurización con la alimentación, pero se mantiene en 30 s la etapa de despresurización. Cuando la duración de estas etapas es de 5 s, la reducción del tiempo necesario para completar el ciclo es mayor que cuando su duración es de 10 s. Por tanto, la productividad aumenta en mayor medida, y los valores de recuperación y pureza apenas se modifican, por lo que se puede concluir que los valores óptimos en los intervalos estudiados de cada etapa son:

- Etapas de igualación en paralelo: 5 s.
- Etapa de presurización con la alimentación: 5 s.
- Etapa de despresurización: 30 s.

Con estos tiempos para cada tipo de etapa, se puede proponer un ciclo PSA capaz de alcanzar la recuperación y la pureza de dióxido de carbono fijadas como objetivo, maximizando la productividad y minimizando el consumo energético.

4.6.4. Comparación de procesos PSA: seis igualaciones con sobreigualación y siete igualaciones

En un ciclo PSA, el tiempo que dura cada una de las etapas no es independiente de las demás, ya que todos los lechos deben funcionar de manera sincronizada para permitir que tanto la entrada de alimentación como la obtención de producto sea continua. Esto es más importante si cabe en un ciclo que utiliza etapas de igualación, ya que éstas conectan dos lechos: la etapa de igualación debe tener la misma duración en el lecho que se está presurizando que en el que se está despresurizando.

En el apartado anterior se ha estudiado la influencia de la duración de cada una de las etapas sobre la separación, pero no se ha tenido en cuenta el acoplamiento entre los distintos lechos. A continuación se propone un esquema del proceso para cada uno de los casos considerados: seis igualaciones en paralelo, siendo la primera de ellas una sobreigualación (Sig); y siete igualaciones en paralelo, para determinar en qué etapas es posible reducir su duración y en cuáles no. Cada etapa de igualación se designa citando el número de igualación (Ig1, Ig2, etc.) y si el lecho se despresuriza (D) o se presuriza (P). La etapa de presurización y de alimentación, que son consecutivas, se han considerado como una única etapa a la hora de plantear el proceso.

Tabla 4.27. Esquema del proceso PSA con seis igualaciones en paralelo, siendo una de ellas una sobreigualación.

		Etapa													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Lecho	1	P/A	Sig1 D	Ig2 D	Ig3 D	Ig4 D	Ig5 D	Ig6 D	Des	Ig6 P	Ig5 P	Ig4 P	Ig3 P	Ig2 P	Sig1 P
	2	Ig2 P	Sig1 P	P/A	Sig1 D	Ig2 D	Ig3 D	Ig4 D	Ig5 D	Ig6 D	Des	Ig6 P	Ig5 P	Ig4 P	Ig3 P
	3	Ig4 P	Ig3 P	Ig2 P	Sig1 P	P/A	Sig1 D	Ig2 D	Ig3 D	Ig4 D	Ig5 D	Ig6 D	Des	Ig6 P	Ig5 P
	4	Ig6 P	Ig5 P	Ig4 P	Ig3 P	Ig2 P	Sig1 P	P/A	Sig1 D	Ig2 D	Ig3 D	Ig4 D	Ig5 D	Ig6 D	Des
	5	Ig6 D	Des	Ig6 P	Ig5 P	Ig4 P	Ig3 P	Ig2 P	Sig1 P	P/A	Sig1 D	Ig2 D	Ig3 D	Ig4 D	Ig5 D
	6	Ig4 D	Ig5 D	Ig6 D	Des	Ig6 P	Ig5 P	Ig4 P	Ig3 P	Ig2 P	Sig1 P	P/A	Sig1 D	Ig2 D	Ig3 D
	7	Ig2 D	Ig3 D	Ig4 D	Ig5 D	Ig6 D	Des	Ig6 P	Ig5 P	Ig4 P	Ig3 P	Ig2 P	Sig1 P	P/A	Sig1 D

Tabla 4.28. Esquema del proceso PSA con siete igualaciones en paralelo.

		Etapa													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Lecho	1	P/A	Ig1 D	Ig2 D	Ig3 D	Ig4 D	Ig5 D	Ig6 D	Ig7 D	Des	Ig7 P	Ig6 P	Ig5 P	Ig4 P	Ig3 P
	2	Ig2 P	Ig1 P	P/A	Ig1 D	Ig2 D	Ig3 D	Ig4 D	Ig5 D	Ig6 D	Ig7 D	Des	Ig7 P	Ig6 P	Ig5 P
	3	Ig4 P	Ig3 P	Ig2 P	Ig1 P	P/A	Ig1 D	Ig2 D	Ig3 D	Ig4 D	Ig5 D	Ig6 D	Ig7 D	Des	Ig7 P
	4	Ig6 P	Ig5 P	Ig4 P	Ig3 P	Ig2 P	Ig1 P	P/A	Ig1 D	Ig2 D	Ig3 D	Ig4 D	Ig5 D	Ig6 D	Ig7 D
	5	Des	Ig7 P	Ig6 P	Ig5 P	Ig4 P	Ig3 P	Ig2 P	Ig1 P	P/A	Ig1 D	Ig2 D	Ig3 D	Ig4 D	Ig5 D
	6	Ig6 D	Ig7 D	Des	Ig7 P	Ig6 P	Ig5 P	Ig4 P	Ig3 P	Ig2 P	Ig1 P	P/A	Ig1 D	Ig2 D	Ig3 D
	7	Ig4 D	Ig5 D	Ig6 D	Ig7 D	Des	Ig7 P	Ig6 P	Ig5 P	Ig4 P	Ig3 P	Ig2 P	Ig1 P	P/A	Ig1 D
	8	Ig2 D	Ig3 D	Ig4 D	Ig5 D	Ig6 D	Ig7 D	Des	Ig7 P	Ig6 P	Ig5 P	Ig4 P	Ig3 P	Ig2 P	Ig1 P

En las tablas anteriores, “P/A” representa la etapa de presurización y la de alimentación, mientras que “Des” representa la etapa de despresurización, en la que se obtiene la corriente de producto pesado.

En el proceso con seis igualaciones en paralelo, en las etapas que ocupan una posición impar siempre hay algún lecho que se encuentra en la etapa de presurización y alimentación. La duración de esta etapa se ha fijado para alcanzar el 90 % de recuperación de dióxido de carbono, por lo que no es posible acortarla sin afectar a la separación. Para acortarla sería necesario aumentar la velocidad del gas en la etapa de alimentación, para introducir la misma cantidad de gas en el lecho en menos tiempo

pero, como se ha visto en los análisis de sensibilidad previos, esto repercute de manera negativa en la separación. En las etapas que ocupan una posición par siempre hay algún lecho que se encuentra en la etapa de despresurización, por lo que tampoco es posible acortarlas ya que esto empeora la separación. Las igualaciones 2, 4 y 6 siempre coinciden con la etapa de presurización y alimentación en algún lecho, por lo que su duración debe ser igual a la de la suma de estas etapas, mientras que las igualaciones 1, 3 y 5 coinciden con la etapa de despresurización, por lo que su duración debe ser de 30 s.

En el proceso con siete igualaciones en paralelo, la de presurización y alimentación y la despresurización tienen lugar en las etapas que ocupan una posición impar. En estas etapas también tienen lugar siempre las igualaciones 2, 4 y 6. Por la misma razón que en el caso anterior, no tiene sentido acortar la duración de estas igualaciones sin acortar las etapas de alimentación y despresurización, ya que sería necesaria una espera después y no se acortaría la duración del ciclo. Sin embargo, en las etapas que ocupan una posición par, siempre tienen lugar las igualaciones 1, 3, 5 y 7. En este caso se podría acortar la duración de estas etapas hasta los 5 s, de manera que se acorta la duración del ciclo completo y se mejora la productividad.

Se han simulado ambos procesos de separación teniendo en cuenta las limitaciones existentes a la hora de acortar la duración de las etapas. De la misma manera que en las simulaciones anteriores, para alcanzar el 90 % de recuperación de dióxido de carbono en la corriente de producto pesado marcada como objetivo, se va a modificar la duración de la etapa de alimentación.

Para el proceso con seis igualaciones y una sobreigualación, las igualaciones 2, 4 y 6 tendrán una duración igual a la suma de la presurización (5 s) y la etapa de alimentación, ya que siempre coinciden con estas etapas en algún lecho. Las igualaciones 1, 3 y 5, que coinciden con la etapa de despresurización, tendrán una duración de 30 s, que es la que se ha fijado para ésta última.

En el proceso con siete igualaciones en paralelo, las igualaciones 2, 4 y 6 son las que coinciden tanto con la etapa de presurización y alimentación como con la de despresurización. Por tanto, tanto estas igualaciones como la despresurización tendrán una duración igual a la suma de la presurización (5 s) y la alimentación. Con las igualaciones 1, 3, 5 y 7, es posible reducir su duración hasta los 5 s para incrementar la productividad del ciclo.

En las siguientes figuras se muestra el diagrama de flujo de cada uno de estos procesos:

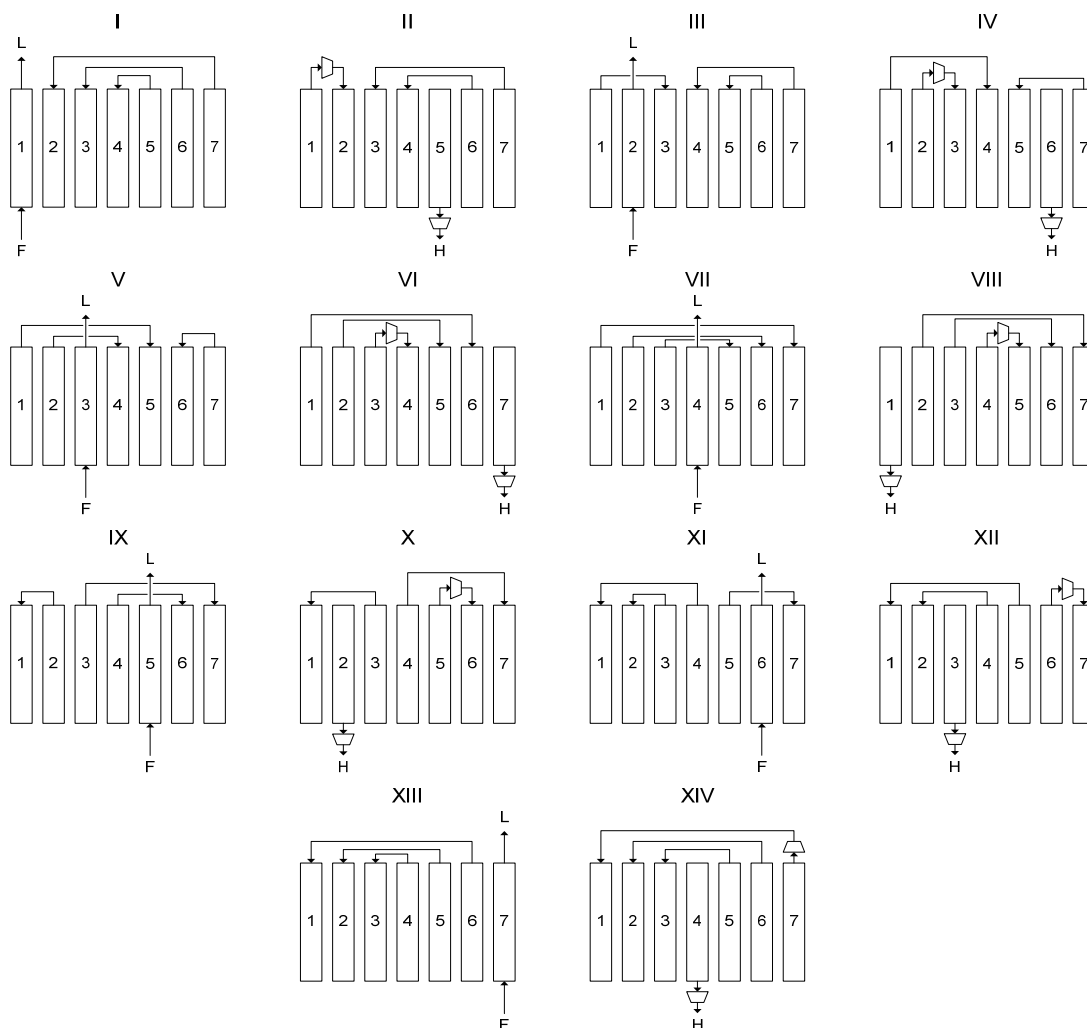


Figura 4.68. Diagrama de flujo del proceso PSA con seis igualaciones en paralelo y una sobreigualación. Las etapas de presurización y alimentación se muestran en una única etapa.

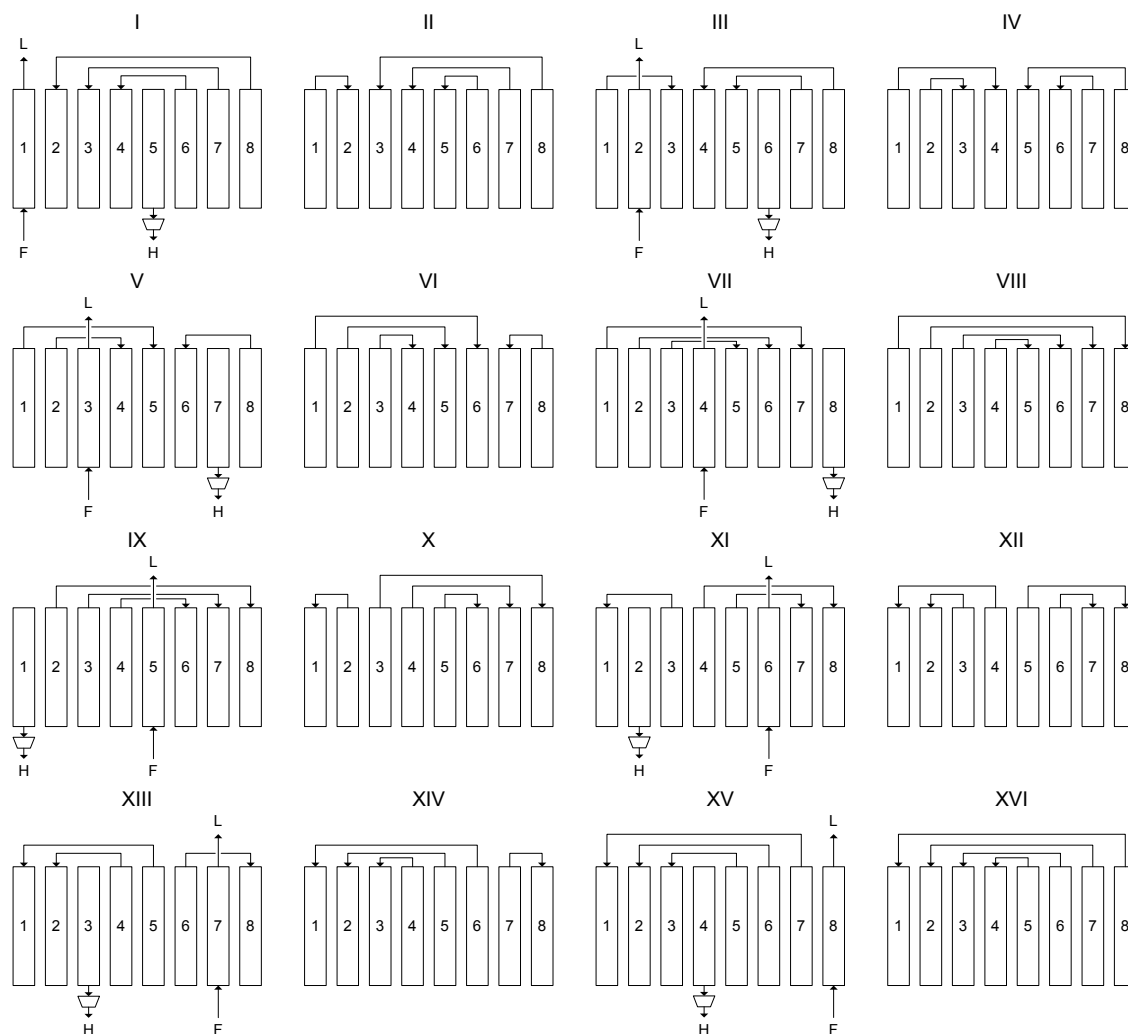


Figura 4.69. Diagrama de flujo del proceso PSA con siete igualaciones en paralelo. Las etapas de presurización y alimentación se muestran en una única etapa.

Los resultados de estas simulaciones se muestran en la Tabla 4.29.

Tabla 4.29. Resultados de las simulaciones del proceso PSA con los tiempos de igualación

Nº igualaciones	t _{alim} (s)	Rec. CO ₂ (%)	Pureza CO ₂ (%)	Productividad · 10 ⁴ (mol _{CO2} kg _{ads} ⁻¹ s ⁻¹)	Energía (kJ mol _{CO2} ⁻¹)
6 (1 sig)	31.8	90.01	97.13	1.962	24.083
7	32.8	90.06	94.60	3.226	23.014

La duración de cada una de las etapas para alcanzar los resultados anteriores son:

Tabla 4.30. Duración de cada una de las etapas del proceso PSA.

Nº igualaciones	t _{alim} (s)	t _{eq 1,3,5,7} (s)	t _{eq 2,4,6} (s)	t _{pres} (s)	t _{desp} (s)
6 (1 sig)	31.8	30	36.8	5	30
7	32.8	5	37.8	5	30

Ambos procesos alcanzan la pureza mínima necesaria para licuar la corriente de producto pesado a 20 °C y 120 bar. El proceso con siete igualaciones en paralelo alcanza una pureza inferior al de seis igualaciones, aunque suficiente según el criterio seleccionado. Además, su productividad es mayor y su consumo energético es más reducido. Por tanto, para maximizar la productividad y reducir el consumo energético del proceso, el ciclo más adecuado sería el de siete igualaciones en paralelo.

Se ha impuesto como criterio para seleccionar la pureza del dióxido de carbono en el producto pesado la posibilidad de licuar esta corriente a 20 °C y 120 bar, obteniéndose un valor del 92.85 %. La pureza alcanzada es de un 94.60 %, por lo que sería posible licuar esta corriente a una presión inferior, con el consiguiente ahorro de energía. Mediante una simulación con el programa informático Aspen Plus[®], utilizando la ecuación de estado de Peng-Robinson como ya se hizo para establecer la pureza mínima necesaria, se obtiene que la presión mínima necesaria para conseguir licuar esta corriente es de 104.4 bar.

En vez de licuar la corriente a una presión inferior, otra manera de optimizar el proceso es seguir reduciendo la duración de las etapas de igualación 1, 3, 5 y 7, cuya duración se ha fijado en 5 segundos. Al reducir la duración de estas etapas aparecen dos efectos contrapuestos sobre la eficacia de la separación: por un lado, la menor duración de las igualaciones hace que cobre una mayor importancia la resistencia al transporte de materia, pudiendo llegar a un punto a partir del cual se produce una reducción en la eficacia de la separación; por otro, la menor duración de estas etapas permite reducir la duración total del ciclo, mejorando su productividad. Se ha simulado el ciclo PSA con siete igualaciones en paralelo modificando la duración de las etapas de igualación, para tratar de aumentar su productividad manteniendo unos niveles adecuados de recuperación y pureza de dióxido de carbono. La reducción del tiempo de despresurización influye negativamente en el proceso (Tabla 4.26), por lo que su duración se ha mantenido en 30 s. No se ha modificado la duración de las etapas de igualación 2, 4 y 6 ya que, como se ha explicado anteriormente, coinciden con etapas de

alimentación y despresurización, cuya duración no es posible modificar sin afectar a la eficacia de la separación. En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos:

Tabla 4.31. Influencia del tiempo de igualación en la separación en el ciclo con siete igualaciones en paralelo.

t_{alim} (s)	$t_{\text{eq } 1,3,5,7}$ (s)	Rec. CO ₂ (%)	Pureza CO ₂ (%)	Productividad · 10 ⁴ (mol _{CO2} kg _{ads} ⁻¹ s ⁻¹)	Energía (kJ mol _{CO2} ⁻¹)
32.8	5	90.06	94.60	3.226	23.014
32.6	4	90.02	94.47	3.299	22.986
32.3	3	90.00	94.23	3.373	22.956
31.8	2	90.06	93.73	3.451	22.873
31.5	1	90.05	92.46	3.540	22.641

Al reducir la duración de las igualaciones, aumenta ligeramente la productividad y se reduce el consumo energético. No obstante, la pureza disminuye conforme lo hace la duración de estas etapas, debido a la mayor importancia de las limitaciones a la transferencia de materia.

Reduciendo hasta los 2 segundos la duración de las igualaciones, se mejora tanto la productividad como el consumo energético del ciclo alcanzando los niveles requeridos de recuperación y pureza de dióxido de carbono. Con etapas aún más cortas sigue mejorando tanto la productividad como el consumo energético, pero ya no se cumple el criterio de pureza impuesto. Por tanto, según los resultados de las simulaciones, la duración óptima de las etapas de igualación sería de 2 segundos. En un sistema real puede ser complicado controlar la duración de las etapas cuando se trabaja con tiempos tan cortos, lo que obligaría a trabajar con tiempos de igualación mayores.

La corriente de producto pesado obtenida en cada caso se podría licuar a 20 °C mediante un aumento de presión, hasta un valor que es función de la pureza alcanzada. La presión necesaria en cada uno de los casos se ha obtenido utilizando el programa informático Aspen Plus[®], de la misma manera que se ha descrito anteriormente, llegando a los resultados que se detallan en la siguiente tabla:

Tabla 4.32. Presión necesaria para licuar la corriente de producto pesado.

$t_{eq\ 1,3,5,7}$ (s)	Pureza CO ₂ (%)	P _{min} (bar)
5	94.60	104.4
4	94.47	105.5
3	94.23	107.7
2	93.73	112.2
1	92.46	123.8

Cuanto menor es el grado de pureza, mayor es la presión que es necesario alcanzar para licuar la corriente de producto pesado a 20 °C, aumentando los costes de compresión, aunque la productividad del ciclo es mayor y su consumo energético es más reducido. La duración de las etapas de igualación se debe seleccionar atendiendo a criterios económicos.

4.7. ESTUDIO ECONÓMICO

Se ha comprobado que el proceso PSA es una tecnología técnicamente viable para la captura de dióxido de carbono de gases de combustión.

Utilizando un proceso PSA con siete igualaciones en paralelo se ha alcanzado una recuperación mínima del 90 % y una pureza de dióxido de carbono entre el 92.4 y el 94.6 %.

Para estimar la cantidad de adsorbente necesario en una situación a escala real, se han considerado el caudal y la composición de una planta de producción de energía típica con una potencia de 500 MW (*Zhang et al., 2008*), que se muestran en la Tabla 4.33.

Tabla 4.33. Gases de combustión en una central térmica típica de 500 MW.

Parámetro	Valor
Caudal de gases de combustión (kg/s)	606.25
Composiciones (fracción molar)	
N ₂	0.710
CO ₂	0.126
Vapor de agua	0.111
O ₂	0.044
Ar	0.008

El caudal total de dióxido de carbono en la corriente anterior es de 1736 mol s⁻¹. Teniendo en cuenta la recuperación alcanzada por el proceso PSA propuesto, se puede estimar el caudal de dióxido de carbono capturado. Considerando la productividad del ciclo (Tabla 4.31), la cantidad de carbón activo necesaria sería:

$$Masa\ adsorbente = \frac{Caudal\ CO_2\ recuperado}{Productividad\ ciclo} \quad [4.30]$$

A partir de la cantidad de adsorbente necesario y del precio medio del carbón activo, que según datos de 2009 (Qiu y Guo, 2010) es de 2500 \$ por tonelada, se puede estimar el coste total del adsorbente. También se puede determinar el consumo energético total, teniendo en cuenta el caudal de dióxido de carbono recuperado y la energía consumida por cada mol capturado. Estos resultados se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 4.34. Estimación de la cantidad del adsorbente necesario, su coste y el consumo energético del ciclo para una planta de producción de energía con una potencia de 500 MW.

$t_{eq\ 1,3,5,7}$ (s)	m_{CO_2} (mol s ⁻¹)	w_{ads} (t)	Coste adsorbente (millones \$)	Energía (MW)
5	2291.9	7105	17.8	52.75
4	2290.9	6944	17.4	52.66
3	2290.4	6792	17.0	52.58
2	2291.9	6649	16.6	52.42
1	2291.7	6486	16.2	51.89

donde w_{ads} la cantidad total de adsorbente necesario y m_{CO_2} es el caudal molar de dióxido de carbono recuperado. La cantidad de adsorbente necesario para la separación es muy grande en cualquiera de los casos. Pese al bajo precio del carbón activo el coste total sería elevado, debió a la gran cantidad necesaria. El consumo energético total, teniendo en cuenta el caudal de dióxido de carbono recuperado y la energía consumida por cada mol capturado, sería de aproximadamente 52 MW, lo que supone algo más del 10 % de la energía generada en esta planta.

La implantación de este proceso en una central térmica de esta magnitud requeriría una gran inversión económica, debido a la enorme cantidad de adsorbente necesario. Por tanto, su utilización solamente tendría sentido para procesos a menor escala.

En términos de consumo energético, el proceso PSA presenta una ventaja respecto al tradicional de absorción con aminas, ya que con éste la energía necesaria se encuentra entre 52 y 54 kJ por cada mol de dióxido de carbono capturado (*Khoo y Tan, 2006*), superior a los 22-23 kJ mol⁻¹ obtenidos con el ciclo PSA con siete igualaciones en paralelo. El principal obstáculo para la aplicación de este proceso es su baja productividad, debida fundamentalmente a la baja capacidad de adsorción del sólido, que obligaría a emplear una gran cantidad de adsorbente.

En el presente trabajo se ha demostrado que la tecnología PSA es una alternativa válida a la absorción con aminas para la captura de dióxido de carbono, que es la más ampliamente utilizada en la actualidad. Pese a ser técnicamente viable, con los adsorbentes actuales los costes de operación en plantas de producción de electricidad serían muy elevados. El mayor margen para la mejora se encuentra en la selección de adsorbentes que permitan alcanzar una mayor productividad, reduciendo así la cantidad de sólido necesaria para la implantación del proceso.

El desarrollo de nuevos adsorbentes, con propiedades específicas para llevar a cabo una separación determinada, puede mejorar el rendimiento de los procesos de adsorción existentes. Por tanto, los futuros esfuerzos de investigación deberían avanzar en este sentido, aprovechando el enorme desarrollo que ha experimentado la ciencia de materiales en las últimas décadas, para obtener adsorbentes con un elevado rendimiento en la separación a un coste razonable.

5. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación sobre separación de gases mediante ciclos PSA, se deducen las siguientes conclusiones:

I. Equilibrio de adsorción.

- La afinidad por el dióxido de carbono es mayor que por el nitrógeno en todos los adsorbentes estudiados, debido a la mayor polarizabilidad del primero y a su momento cuadrupolar.
- Las isothermas obtenidas a partir de los experimentos se ajustan adecuadamente al modelo de Langmuir en el caso del dióxido de carbono, por lo que la isoterma es de tipo favorable; y a la ley de Henry en el caso del nitrógeno.
- La adsorción de dióxido de carbono es en general reversible, con la excepción de la zeolita beta en forma sódica y la mordenita tanto en forma sódica como en forma ácida, en las que las interacciones electrostáticas son más intensas debido a los cationes presentes en el interior de sus cavidades, provocando una cierta

desactivación de los adsorbentes que se observa al realizar sucesivos ciclos de adsorción-desorción.

- El adsorbente con una mayor capacidad de adsorción es el carbón activado. Tras éste se encontraría la zeolita beta en forma sódica, y a continuación la zeolita beta en forma ácida y la mordenita en forma sódica y en forma ácida. Por último, los adsorbentes con menor capacidad de adsorción son la zeolita ZSM-5 y la silicalita.
- El calor de adsorción es mayor para el dióxido de carbono que para el nitrógeno, debido a la mayor afinidad de los adsorbentes por el primero.
- La presencia de humedad en la mezcla de gases tiene poca influencia sobre la capacidad de adsorción tanto de dióxido de carbono como de nitrógeno que presentan los sólidos. La única excepción a este comportamiento es la mordenita, tanto en forma sódica como en forma ácida, que presenta un mayor carácter hidrofílico debido a su mayor contenido en aluminio.

II. Cinética de adsorción

- Se ha desarrollado un modelo matemático capaz de reproducir satisfactoriamente las curvas de rotura experimentales de helio en corriente de nitrógeno. Este modelo ha permitido la estimación del coeficiente de dispersión axial, mediante ajuste de los datos experimentales.
- Este modelo también es capaz de reproducir razonablemente bien las curvas de rotura experimentales de dióxido de carbono y de nitrógeno en corriente de helio, empleando el modelo de Langmuir para el primero y la ecuación de Henry para el segundo para describir el equilibrio de adsorción. Se han empleado los parámetros de las isothermas correspondientes a los compuestos puros. Así, este modelo ha permitido la estimación de los coeficientes de transferencia de materia del dióxido de carbono y del nitrógeno mediante el ajuste de las curvas obtenidas con el modelo matemático a las curvas de rotura experimentales.
- No hay una relación clara entre el tamaño de poro de cada adsorbente y el valor del coeficiente de transferencia de materia, lo que indica que el mecanismo de

transporte principal es la difusión molecular en el interior de los poros de mayor tamaño.

III. Ciclo PSA

- Se ha comparado el comportamiento de cada adsorbente para la separación de mezclas de dióxido de carbono y nitrógeno, que simula la composición de una corriente de gases de combustión, mediante la simulación de un ciclo PSA de tres etapas. Fijando la recuperación de dióxido de carbono en un 90 %, la mayor productividad se obtiene con el carbón activo, seguido de la zeolita beta en forma sódica. Con este ciclo no se alcanzan purezas elevadas en ningún caso.
- Se han simulado diversos ciclos PSA, cambiando la combinación de etapas utilizada, para comparar los resultados obtenidos y seleccionar la etapa con la que se alcanza una separación más eficaz. Atendiendo a la pureza del dióxido de carbono obtenido y a la productividad y consumo energético del ciclo, se ha determinado que la inclusión de una etapa de igualación en paralelo con presurización con la corriente de alimentación es la mejor opción.
- El adsorbente más idóneo entre los estudiados para separar mezclas de dióxido de carbono y nitrógeno es el carbón activo, ya que alcanza la mayor pureza de dióxido de carbono con la mayor productividad del ciclo. Además, es el más adecuado atendiendo a criterios económicos, debido a su menor coste.
- Se ha diseñado un ciclo PSA para la separación de mezclas de dióxido de carbono y nitrógeno con una concentración inicial del 13 % de dióxido de carbono. Se ha fijado una recuperación mínima del 90 % y una pureza del dióxido de carbono del 92.85 %, necesaria para licuar el dióxido de carbono a 20 °C y 120 bar, como especificaciones de diseño. Para alcanzar estas especificaciones se ha modificado el número de etapas de igualación en paralelo, siendo necesarias siete igualaciones, o seis si la primera de ellas es una sobreigualación.
- Se ha optimizado la duración de cada una de las etapas de los ciclos PSA propuestos para aumentar la productividad del ciclo, manteniendo pureza y recuperación de dióxido de carbono en niveles adecuados. Los mejores resultados se han obtenido con etapas de presurización y de igualación de 5 segundos y despresurización de 30 segundos.

- Es posible reducir la duración total del ciclo cuando se emplean siete igualaciones en paralelo, mejorando la productividad. Este ciclo ha alcanzado una mayor productividad y un menor consumo energético, cumpliendo con los criterios de recuperación y pureza de dióxido de carbono impuestos, por lo que se ha seleccionado como el más adecuado. Esta reducción de la duración total no es posible cuando se utilizan seis igualaciones en paralelo con una sobreigualación.
- Con el ciclo PSA con siete igualaciones en paralelo se ha alcanzado una pureza del 94.60 % de dióxido de carbono cuando la duración de las etapas de igualación es de 5 segundos, por lo que sería posible reducir la presión necesaria para licuar la corriente hasta los 104.4 bar, reduciendo así los costes de compresión.
- Se ha aumentado la eficacia de la separación de este ciclo reduciendo aún más la duración de las etapas de igualación, a costa de reducir la pureza del dióxido de carbono obtenido. Utilizando etapas de igualación de 2 segundos se ha alcanzado una pureza del 93.73 %, superior al mínimo fijado como especificación de diseño, que se podría licuar a una presión de 112.2 bar.

IV. Estudio económico

- Para emplear el ciclo PSA anterior en la separación de dióxido de carbono de los gases de combustión de una central térmica típica con una potencia de 500 MW, la cantidad de adsorbente necesaria es de 6600-7100 toneladas. Esta cantidad es muy grande, debido a la poca productividad del proceso en comparación con la absorción con aminas que se suele emplear actualmente.
- El consumo energético de la separación por PSA (22-23 kJ mol⁻¹) es menor que el necesario para la separación con aminas (52-54 kJ mol⁻¹), que se debe principalmente a la calefacción de las disoluciones empleadas para la recuperación del dióxido de carbono.
- La tecnología PSA es una alternativa viable para la separación de dióxido de carbono de gases de combustión, aunque para su empleo en instalaciones a gran escala sería necesario encontrar nuevos adsorbentes, con mejores propiedades, que permitan alcanzar un elevado rendimiento en la operación con un coste razonable. No obstante, puede ser una opción a considerar en instalaciones con caudales bajos de emisión de gases de combustión.

6. APÉNDICE

6.1. PROCEDIMIENTO PARA EL CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN ADSORBIDA CON CAUDAL VARIABLE

Para la determinación de las isothermas de adsorción de los compuestos puros se han obtenido curvas de rotura de dióxido de carbono y de nitrógeno en corriente de helio. La concentración adsorbida se determina mediante un balance de materia, calculando la diferencia entre el adsorbato alimentado al lecho y el que sale de éste, cuya medida constituye la curva de rotura.

Con cada curva de rotura se obtiene un punto de equilibrio de la isoterma, correspondiente a la concentración utilizada en la corriente de alimentación. En el intervalo de concentraciones utilizado (5-70 %) no es correcto suponer que el caudal de gas permanece constante a lo largo del experimento, ya que éste experimenta variaciones importantes debido al proceso de adsorción. Por tanto, para obtener los datos de equilibrio, en vez de integrar la curva de rotura y considerar el caudal constante (como se describe en la ecuación 4.2), se debe utilizar el caudal molar de adsorbato, considerando variable tanto la concentración como el caudal (ecuación 4.3).

Cuando se obtiene una curva de rotura los datos registrados son la composición de la corriente de salida, medida con el espectrómetro de masas, y el caudal total, determinado con un medidor de caudal másico fabricado por Bronkhorst® a la salida de la instalación. El caudal molar de adsorbato no se mide directamente, sino que debe determinarse a partir de estos datos.

El medidor de caudal empleado basa su medida en la capacidad calorífica del gas. Aporta al gas una cierta cantidad de energía en forma de calor, y mide su temperatura antes y después de este aporte. Conociendo la capacidad calorífica y la cantidad de calor transferido, determina el caudal de gas.

Por tanto, para un mismo caudal, la respuesta es distinta para cada gas y, si se trata de una mezcla, la respuesta del medidor depende tanto del caudal total como de la composición de la corriente.

A modo de ejemplo, se va a explicar el cálculo detallado de la concentración adsorbida a partir de una curva de rotura genérica de dióxido de carbono en corriente de helio.

La señal de salida del medidor de corriente es proporcional al caudal de gas. La constante de proporcionalidad es distinta para cada gas, y se puede determinar mediante un calibrado. En caso de tener una mezcla de gases, la respuesta del medidor corresponde a la suma de las respuestas individuales para cada gas es:

$$S = \sum_{i=1}^N k_i m_i \quad [6.1]$$

donde S es la respuesta del medidor de caudal, k_i es la constante de proporcionalidad correspondiente a cada gas, m_i es su caudal molar y N el número de componentes de la mezcla.

La variación de esta señal con el tiempo durante la obtención de la curva de rotura se representa en la Figura 6.1.

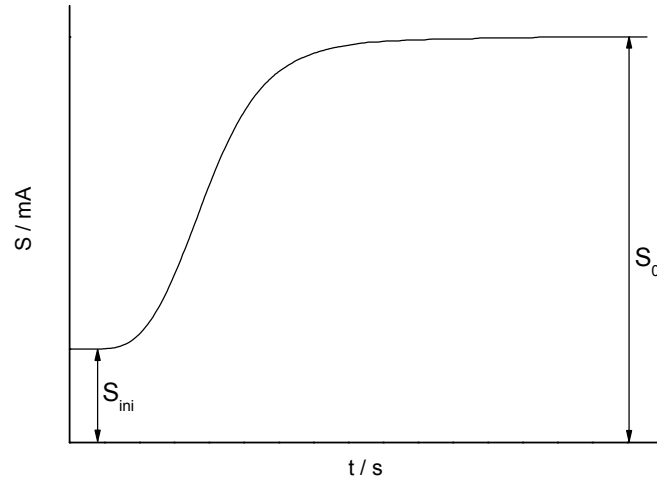


Figura 6.1. Señal del medidor de caudal durante la obtención de la curva de rotura.

En el instante inicial el dióxido de carbono queda retenido en el adsorbente, por lo que la corriente de salida está compuesta únicamente por helio. La respuesta del medidor de caudal en este momento es:

$$S_{ini} = k_{He} m_{He} \quad [6.2]$$

Cuando se alcanza el equilibrio deja de haber adsorción neta, por lo que la composición de la corriente de salida es la misma que la de entrada. En este instante, la respuesta del medidor de caudal es:

$$S_0 = k_{CO_2} m_{CO_2,0} + k_{He} m_{He,0} \quad [6.3]$$

Donde $m_{CO_2,0}$ y $m_{He,0}$ son los caudales molares de dióxido de carbono y de helio en la corriente de alimentación, respectivamente.

En un instante cualquiera durante la obtención de la curva de rotura, la respuesta del medidor de caudal es:

$$S = k_{CO_2} m_{CO_2} + k_{He} m_{He} \quad [6.4]$$

Reordenando la ecuación anterior:

$$S = k_{CO_2} m_{CO_2} \left(1 + \left(\frac{k_{He}}{k_{CO_2}} \right) \frac{m_{He}}{m_{CO_2}} \right) \quad [6.5]$$

Operando de la misma manera para la respuesta del medidor una vez alcanzado el equilibrio, se llega a:

$$S_0 = k_{CO_2} m_{CO_2,0} \left(1 + \left(\frac{k_{He}}{k_{CO_2}} \right) \frac{m_{He,0}}{m_{CO_2,0}} \right) \quad [6.6]$$

Al tratarse de una mezcla binaria de gases, se cumple la siguiente condición:

$$\frac{m_{He}}{m_{CO_2}} = \frac{y_{He}}{y_{CO_2}} = \frac{1 - y_{CO_2}}{y_{CO_2}} \quad [6.7]$$

Dividiendo las ecuaciones 6.5 y 6.6 y sustituyendo la expresión anterior, se tiene:

$$\frac{S}{S_0} = \frac{m_{CO_2}}{m_{CO_2,0}} \frac{1 + \frac{k_{He}}{k_{CO_2}} \left(\frac{m_{He}}{m_{CO_2}} \right)}{1 + \frac{k_{He}}{k_{CO_2}} \left(\frac{m_{He,0}}{m_{CO_2,0}} \right)} = \frac{m_{CO_2}}{m_{CO_2,0}} \frac{1 + \frac{k_{He}}{k_{CO_2}} \left(\frac{1 - y_{CO_2}}{y_{CO_2}} \right)}{1 + \frac{k_{He}}{k_{CO_2}} \left(\frac{1 - y_{CO_2,0}}{y_{CO_2,0}} \right)} \quad [6.8]$$

La curva de rotura se obtiene a partir de los datos registrados por el espectrómetro de masas. Las curvas se han normalizado para que varíen entre 0 y 1, representando la concentración de adsorbato de manera adimensional: $c_{CO_2}/c_{CO_2,0}$, siendo c_{CO_2} la concentración de la concentración de adsorbato que sale del lecho y $c_{CO_2,0}$ la concentración alimentada. La fracción molar de adsorbato se puede expresar como función del cociente $c_{CO_2}/c_{CO_2,0}$:

$$y_{CO_2} = \frac{c_{CO_2}}{C} = \frac{c_{CO_2,0} \left(\frac{c_{CO_2}}{c_{CO_2,0}} \right)}{C} = y_{CO_2,0} \left(\frac{c_{CO_2}}{c_{CO_2,0}} \right) \quad [6.9]$$

Así, combinando los datos obtenidos del espectrómetro de masas y los del registro de caudal durante el experimento, se tiene:

$$\frac{S}{S_0} = \frac{m_{CO_2}}{m_{CO_2,0}} \frac{1 + \frac{k_{He}}{k_{CO_2}} \left(\frac{m_{He}}{m_{CO_2}} \right)}{1 + \frac{k_{He}}{k_{CO_2}} \left(\frac{m_{He,0}}{m_{CO_2,0}} \right)} = \frac{m_{CO_2}}{m_{CO_2,0}} \frac{1 + \frac{k_{He}}{k_{CO_2}} \left(\frac{1 - y_{CO_2,0} \left(\frac{c_{CO_2}}{c_{CO_2,0}} \right)}{y_{CO_2,0} \left(\frac{c_{CO_2}}{c_{CO_2,0}} \right)} \right)}{1 + \frac{k_{He}}{k_{CO_2}} \left(\frac{1 - y_{CO_2,0}}{y_{CO_2,0}} \right)} \quad [6.10]$$

De la ecuación anterior se puede despejar el cociente $m_{CO_2}/m_{CO_2,0}$, que se utiliza para calcular la concentración adsorbida:

$$\frac{m_{CO_2}}{m_{CO_2,0}} = \frac{S}{S_0} \frac{1 + \frac{k_{He}}{k_{CO_2}} \left(\frac{1 - y_{CO_2,0}}{y_{CO_2,0}} \right)}{1 + \frac{k_{He}}{k_{CO_2}} \left(\frac{1 - y_{CO_2,0} \left(\frac{c_{CO_2}}{c_{CO_2,0}} \right)}{y_{CO_2,0} \left(\frac{c_{CO_2}}{c_{CO_2,0}} \right)} \right)} \quad [6.11]$$

La ecuación 4.3, utilizada para el cálculo de la concentración adsorbida cuando el caudal no permanece constante, se puede reordenar para expresar esta concentración en función del cociente $m_{CO_2}/m_{CO_2,0}$:

$$q = \frac{\int_0^{t_\infty} (m_{CO_2,0} - m_{CO_2}) dt - V_M c_{CO_2,0}}{w_{ads}} = \frac{m_{CO_2,0} \int_0^{t_\infty} \left(1 - \frac{m_{CO_2}}{m_{CO_2,0}} \right) dt - V_M c_{CO_2,0}}{w_{ads}} \quad [6.12]$$

En la expresión anterior, el cociente $m_{CO_2}/m_{CO_2,0}$ se determina a partir de la curva de rotura utilizando la ecuación 6.11. El resto de parámetros son conocidos, por lo que el cálculo de la concentración adsorbida es inmediato.

6.2. DATOS EXPERIMENTALES

A continuación se presentan los datos de equilibrio obtenidos experimentalmente para cada adsorbente. Se incluyen los datos de las isothermas de equilibrio y los parámetros utilizados para la determinación del calor de adsorción.

6.2.1. Isothermas de adsorción de dióxido de carbono en seco

Tabla 6.1. Isotherma de adsorción de dióxido de carbono en seco sobre carbón activo.

T (°C)	p_{CO_2} (Pa)	q_{CO_2} (mol kg ⁻¹)
45	0	0
45	5365	0.1207
45	12314	0.2438
45	24051	0.3689
45	38523	0.5013
45	52334	0.6069
45	66624	0.7303

Tabla 6.2. Isotherma de adsorción de dióxido de carbono en seco sobre silicalita.

T (°C)	p_{CO_2} (Pa)	q_{CO_2} (mol kg ⁻¹)
45	0	0
45	12560	0.1082
45	19163	0.1102
45	28693	0.1475
45	38103	0.1607
45	47849	0.1438
45	56656	0.1461
45	65958	0.1545

Tabla 6.3. Isotherma de adsorción de dióxido de carbono en seco sobre zeolita beta en forma sódica.

T (°C)	p_{CO_2} (Pa)	q_{CO_2} (mol kg ⁻¹)
45	0	0
45	5024	0.0749
45	12796	0.1705
45	23947	0.2841
45	38064	0.3931
45	51941	0.5082
45	65808	0.5534

Tabla 6.4. Isotherma de adsorción de dióxido de carbono en seco sobre zeolita beta en forma ácida.

T (°C)	p_{CO_2} (Pa)	q_{CO_2} (mol kg ⁻¹)
45	0	0
45	5007	0.0405
45	12871	0.0925
45	24253	0.1773
45	38101	0.2367
45	51809	0.2843
45	65873	0.3406

Tabla 6.5. Isotherma de adsorción de dióxido de carbono en seco sobre mordenita en forma sódica.

T (°C)	p_{CO_2} (Pa)	q_{CO_2} (mol kg ⁻¹)
45	0	0
45	5315	0.2003
45	12339	0.2570
45	22305	0.3555
45	37548	0.3494
45	51430	0.3701
45	65312	0.4049

Tabla 6.6. Isotherma de adsorción de dióxido de carbono en seco sobre mordenita en forma ácida.

T (°C)	p_{CO_2} (Pa)	q_{CO_2} (mol kg ⁻¹)
45	0	0
45	5014	0.0306
45	12317	0.1707
45	23814	0.3211
45	38046	0.4032
45	52196	0.4211
45	66311	0.4096

Tabla 6.7. Isotherma de adsorción de dióxido de carbono en seco sobre zeolita ZSM-5.

T (°C)	p_{CO_2} (Pa)	q_{CO_2} (mol kg ⁻¹)
45	0	0
45	4710	0.0411
45	12415	0.1070
45	23448	0.1570
45	37574	0.1943
45	37658	0.1958
45	51982	0.2557
45	66202	0.2796
45	65996	0.2690

6.2.2. Isotermas de adsorción de nitrógeno en seco

Tabla 6.8. Isoterma de adsorción de nitrógeno en seco sobre carbón activo.

T (°C)	p_{N_2} (Pa)	q_{N_2} (mol kg ⁻¹)
45	0	0
45	5003	0.0094
45	12349	0.0230
45	47549	0.0833

Tabla 6.9. Isoterma de adsorción de nitrógeno en seco sobre silicalita.

T (°C)	p_{N_2} (Pa)	q_{N_2} (mol kg ⁻¹)
45	0	0
45	4706	0.0033
45	12443	0.0077
45	47274	0.0256

Tabla 6.10. Isoterma de adsorción de nitrógeno en seco sobre zeolita beta en forma sódica.

T (°C)	p_{N_2} (Pa)	q_{N_2} (mol kg ⁻¹)
45	0	0
45	5090	0.0030
45	12441	0.0074
45	52394	0.0322

Tabla 6.11. Isoterma de adsorción de nitrógeno en seco sobre zeolita beta en forma ácida.

T (°C)	p_{N_2} (Pa)	q_{N_2} (mol kg ⁻¹)
45	0	0
45	4933	0.0025
45	12269	0.0071
45	46670	0.0509

Tabla 6.12. Isoterma de adsorción de nitrógeno en seco sobre mordenita en forma sódica.

T (°C)	p_{N_2} (Pa)	q_{N_2} (mol kg ⁻¹)
45	0	0
45	5059	0.0053
45	12273	0.0037
45	12831	0.0108
45	47354	0.0345

Tabla 6.13. Isoterma de adsorción de nitrógeno en seco sobre mordenita en forma ácida.

T (°C)	p_{N_2} (Pa)	q_{N_2} (mol kg ⁻¹)
45	0	0
45	4999	0.0024
45	12357	0.0053
45	46998	0.0211

Tabla 6.14. Isoterma de adsorción de nitrógeno en seco sobre zeolita ZSM-5.

T (°C)	p_{N_2} (Pa)	q_{N_2} (mol kg ⁻¹)
45	0	0
45	4520	0.0030
45	12054	0.0060
45	47260	0.0288

6.2.3. Isotermas de adsorción de dióxido de carbono en presencia de agua

Tabla 6.15. Isoterma de adsorción de dióxido de carbono en presencia de agua sobre carbón activo.

T (°C)	p_{CO_2} (Pa)	q_{CO_2} (mol kg ⁻¹)
45	0	0
45	5076	0.1130
45	12521	0.2434
45	23266	0.3878
45	37910	0.4690
45	51443	0.6234
45	66042	0.7512

Tabla 6.16. Isoterma de adsorción de dióxido de carbono en presencia de agua sobre silicalita.

T (°C)	p_{CO_2} (Pa)	q_{CO_2} (mol kg ⁻¹)
45	0	0
45	12314	0.0949
45	18985	0.1427
45	29017	0.1769
45	38136	0.2067
45	47509	0.1695
45	56951	0.1497
45	66287	0.1627

Tabla 6.17. Isotherma de adsorción de dióxido de carbono en presencia de agua sobre zeolita beta en forma sódica.

T (°C)	p_{CO_2} (Pa)	q_{CO_2} (mol kg ⁻¹)
45	0	0
45	5455	0.0807
45	12943	0.1682
45	23852	0.3220
45	38338	0.4469
45	52091	0.4580
45	66965	0.5526

Tabla 6.18. Isotherma de adsorción de dióxido de carbono en presencia de agua sobre zeolita beta en forma ácida.

T (°C)	p_{CO_2} (Pa)	q_{CO_2} (mol kg ⁻¹)
45	0	0
45	5298	0.0284
45	12640	0.1203
45	23608	0.1773
45	37484	0.2557
45	52173	0.2809
45	65598	0.3232

Tabla 6.19. Isotherma de adsorción de dióxido de carbono en presencia de agua sobre mordenita en forma sódica.

T (°C)	p_{CO_2} (Pa)	q_{CO_2} (mol kg ⁻¹)
45	0	0
45	5124	0.0867
45	12905	0.1578
45	19355	0.1986
45	28391	0.2066
45	28583	0.2524
45	37444	0.2505
45	46892	0.2673
45	56678	0.2911
45	64015	0.3029

Tabla 6.20. Isotherma de adsorción de dióxido de carbono en presencia de agua sobre mordenita en forma ácida.

T (°C)	p_{CO_2} (Pa)	q_{CO_2} (mol kg ⁻¹)
45	0	0
45	4947	0.0056
45	12161	0.1040
45	65602	0.2711
45	37752	0.2298
45	47026	0.2533
45	23457	0.1979

Tabla 6.21. Isoterma de adsorción de dióxido de carbono en presencia de agua sobre zeolita ZSM-5.

T (°C)	p_{CO_2} (Pa)	q_{CO_2} (mol kg ⁻¹)
45	0	0
45	4671	0.0392
45	12338	0.0812
45	23627	0.1461
45	37030	0.2140
45	51124	0.2512
45	65116	0.2851

6.2.4. Isotermas de adsorción de nitrógeno en presencia de agua

Tabla 6.22. Isoterma de adsorción de nitrógeno en presencia de agua sobre carbón activo.

T (°C)	p_{N_2} (Pa)	q_{N_2} (mol kg ⁻¹)
45	0	0
45	5177	0.0153
45	12331	0.0287
45	47186	0.1237

Tabla 6.23. Isoterma de adsorción de nitrógeno en presencia de agua sobre silicalita.

T (°C)	p_{N_2} (Pa)	q_{N_2} (mol kg ⁻¹)
45	0	0
45	5016	0.0047
45	12417	0.0122
45	48076	0.0472

Tabla 6.24. Isoterma de adsorción de nitrógeno en presencia de agua sobre zeolita beta en forma sódica.

T (°C)	p_{N_2} (Pa)	q_{N_2} (mol kg ⁻¹)
45	0	0
45	5318	0.0056
45	12387	0.0138
45	47664	0.0539

Tabla 6.25. Isoterma de adsorción de nitrógeno en presencia de agua sobre zeolita beta en forma ácida.

T (°C)	p_{N_2} (Pa)	q_{N_2} (mol kg ⁻¹)
45	0	0
45	5481	0.0070
45	13060	0.0180
45	47711	0.0689

Tabla 6.26. Isoterma de adsorción de nitrógeno en presencia de agua sobre mordenita en forma sódica.

T (°C)	p_{N_2} (Pa)	q_{N_2} (mol kg ⁻¹)
45	0	0
45	5207	0.0085
45	12212	0.0046
45	12820	0.0050
45	46538	0.0206

Tabla 6.27. Isoterma de adsorción de nitrógeno en presencia de agua sobre mordenita en forma ácida.

T (°C)	p_{N_2} (Pa)	q_{N_2} (mol kg ⁻¹)
45	0	0
45	4751	0.0020
45	46753	0.0199
45	12340	0.0046

Tabla 6.28. Isoterma de adsorción de nitrógeno en presencia de agua sobre zeolita ZSM-5.

T (°C)	p_{N_2} (Pa)	q_{N_2} (mol kg ⁻¹)
45	0	0
45	4712	0.0028
45	12152	0.0096
45	12371	0.0084
45	46801	0.0446

6.2.5. Calor de adsorción del dióxido de carbono

Tabla 6.29. Determinación del calor de adsorción del dióxido de carbono sobre carbón activo.

T (°C)	b (Pa ⁻¹) · 10 ⁶
45	16.055
70	9.143
100	4.878

Tabla 6.30. Determinación del calor de adsorción del dióxido de carbono sobre silicalita.

T (°C)	b (Pa ⁻¹) · 10 ⁶
45	9.518
70	3.543
100	1.712

Tabla 6.31. Determinación del calor de adsorción del dióxido de carbono sobre zeolita beta en forma sódica.

$T (^{\circ}\text{C})$	$b (\text{Pa}^{-1}) \cdot 10^6$
45	12.240
70	7.064
100	4.134

Tabla 6.32. Determinación del calor de adsorción del dióxido de carbono sobre zeolita beta en forma ácida.

$T (^{\circ}\text{C})$	$b (\text{Pa}^{-1}) \cdot 10^6$
45	9.927
70	6.177
100	2.241

Tabla 6.33. Determinación del calor de adsorción del dióxido de carbono sobre mordenita en forma sódica.

$T (^{\circ}\text{C})$	$b (\text{Pa}^{-1}) \cdot 10^6$
45	124.202
70	30.142
100	26.840

Tabla 6.34. Determinación del calor de adsorción del dióxido de carbono sobre mordenita en forma ácida.

$T (^{\circ}\text{C})$	$b (\text{Pa}^{-1}) \cdot 10^6$
45	28.262
70	17.880
100	9.925

Tabla 6.35. Determinación del calor de adsorción del dióxido de carbono sobre zeolita ZSM-5.

$T (^{\circ}\text{C})$	$b (\text{Pa}^{-1}) \cdot 10^6$
45	23.245
70	10.239
100	5.236

6.2.6. Calor de adsorción del nitrógeno

Tabla 6.36. Determinación del calor de adsorción del nitrógeno sobre carbón activo.

$T (^{\circ}\text{C})$	$K (\text{mol kg}^{-1} \text{Pa}^{-1}) \cdot 10^6$
25	2.621
35	2.159
45	1.862
60	1.528

Tabla 6.37. Determinación del calor de adsorción del nitrógeno sobre silicalita.

T (°C)	K (mol kg ⁻¹ Pa ⁻¹) · 10 ⁶
25	0.924
35	0.753
45	0.749
60	0.532

Tabla 6.38. Determinación del calor de adsorción del nitrógeno sobre zeolita beta en forma sódica.

T (°C)	K (mol kg ⁻¹ Pa ⁻¹) · 10 ⁶
25	0.655
35	0.513
45	0.501
60	0.473

Tabla 6.39. Determinación del calor de adsorción del nitrógeno sobre zeolita beta en forma ácida.

T (°C)	K (mol kg ⁻¹ Pa ⁻¹) · 10 ⁶
25	0.686
35	0.586
45	0.528
60	0.423

Tabla 6.40. Determinación del calor de adsorción del nitrógeno sobre mordenita en forma sódica.

T (°C)	K (mol kg ⁻¹ Pa ⁻¹) · 10 ⁶
25	0.401
35	0.293
45	0.301
60	0.237

Tabla 6.41. Determinación del calor de adsorción del nitrógeno sobre mordenita en forma ácida.

T (°C)	K (mol kg ⁻¹ Pa ⁻¹) · 10 ⁶
25	0.677
35	0.528
45	0.429
60	0.352

Tabla 6.42. Determinación del calor de adsorción del nitrógeno sobre zeolita ZSM-5.

T (°C)	K (mol kg ⁻¹ Pa ⁻¹) · 10 ⁶
25	0.808
35	0.769
45	0.498
60	0.463

7. NOMENCLATURA

α	Polarizabilidad, m ³
ε	Energía de enlace, J; Porosidad del adsorbente
ε_0	Permitividad eléctrica del vacío, F m ⁻¹
ε_{12}	Energía de enlace media entre dos moléculas distintas (media geométrica), m
ε_L	Porosidad de lecho
ε_p	Porosidad de partícula
ϕ	Potencial de Lennard-Jones, J
ϕ_μ	Energía de interacción campo eléctrico-dipolo permanente, J
ϕ_D	Energía de atracción por fuerzas de dispersión, J
ϕ_P	Energía de polarización, J
ϕ_Q	Energía de interacción gradiente de campo eléctrico-cuadrupolo, J
ϕ_R	Energía de repulsión de corto alcance, J
γ	Relación volumétrica purga-alimentación
χ	Susceptibilidad magnética

λ	Coeficiente de dispersión axial térmico, W m ⁻¹ K ⁻¹
μ	Momento dipolar del adsorbato, Debyes; Viscosidad, kg m ⁻¹ s ⁻¹
σ	Diámetro de Van der Waals, m
σ_0	Distancia de enlace, m
σ_{12}	Diámetro de Van der Waals medio entre dos moléculas distintas (media aritmética, m)
ρ_g	Densidad del gas, kg m ⁻³
ρ_L	Densidad de lecho, kg m ⁻³
ρ_p	Densidad de partícula, kg m ⁻³
τ	Tortuosidad
θ	Ángulo entre el campo o gradiente de campo eléctrico y el momento dipolar o cuadrupolar, rad
A	Parámetro de atracción definido en la ecuación 2.8; Parámetro de la ecuación 2.29
A_1	Constante definida en la ecuación 2.2
A_2	Constante definida en la ecuación 2.2
A_3	Constante definida en la ecuación 2.2
B	Constante definida en la ecuación 2.3; Parámetro de la ecuación 2.29
b	Parámetro de la isoterma de Langmuir, Pa ⁻¹ ; Parámetro de la isoterma BET
C	Concentración de la corriente de salida del lecho, mol m ⁻³ ; Concentración total del gas, mol m ⁻³
c	Velocidad de la luz, m s ⁻¹ ; Concentración de adsorbato, mol m ⁻³
C_0	Concentración de adsorbible en la corriente de alimentación, mol m ⁻³
c_i	Concentración del componente i en el seno del gas, mol m ⁻³
$\overline{c_i}$	Concentración media en la fase gaseosa en el interior de los poros, mol m ⁻³
$c_{i,0}$	Concentración del componente i en la corriente de alimentación, mol m ⁻³
C_{iF}	Concentración del componente i en la alimentación, mol m ⁻³
c_p	Capacidad calorífica a presión constante, J mol ⁻¹ K ⁻¹
c_v	Capacidad calorífica a volumen constante, J mol ⁻¹ K ⁻¹
D_c	Difusividad intracristalina, m ² s ⁻¹
D_e	Difusividad efectiva, m ² s ⁻¹

D_K	Difusividad de Knudsen, m ² s ⁻¹
D_L	Coefficiente de dispersión axial, m ² s ⁻¹
D_m	Difusividad molecular, m ² s ⁻¹
d_p	Diámetro de partícula, m
d_{poro}	Diámetro de poro, m
D_s	Difusividad superficial, m ² s ⁻¹
E	Campo eléctrico, V/m
E_0	Contribución a la dispersión axial debida a la difusión molecular del gas en reposo
F	Corriente de alimentación al ciclo PSA
F_{alim}	Flujo de gas alimentado al lecho, mol m ⁻² s ⁻¹
F_i	Flujo de adsorbible (modelo LDF), mol m ⁻² s ⁻¹
H	Corriente de producto pesado en el ciclo PSA
ΔH , ΔH_{ads}	Entalpía de adsorción, J mol ⁻¹
$-\Delta H_i$	Calor de adsorción del componente i, J mol ⁻¹
h_w	Coefficiente de transmisión de calor entre el gas y la pared del lecho, W m ⁻² K ⁻¹
K	Constante de equilibrio de adsorción, m ³ kg ⁻¹
K'	Constante de equilibrio de adsorción, mol kg ⁻¹ Pa ⁻¹
k_{des}	Constante para definir la velocidad de despresurización
k_{eq}	Constante para definir la velocidad de igualación de presiones
k_f	Coefficiente de transferencia de materia externo, s ⁻¹
k_g	Conductividad térmica del gas, W m ⁻¹ K ⁻¹
k_i	Constante de proporcionalidad del medidor de caudal para el componente i
$k_{p,i}$	Coefficiente de transferencia de materia interno en poros, s ⁻¹
k_{pres}	Constante para definir la velocidad de presurización
$k_{s,i}$	Coefficiente de transferencia de materia interno en fase adsorbida, s ⁻¹ ; Coefficiente de transferencia de materia (modelo LDF), m s ⁻¹
L	Longitud del lecho, m; Corriente de producto ligero en el ciclo PSA
M	Masa molecular, kg mol ⁻¹
m	Masa del electrón, kg

m_1	Caudal molar de adsorbato en la corriente de salida, mol s ⁻¹
$m_{1,0}$	Caudal molar de adsorbato en la corriente de entrada, mol s ⁻¹
m_i	Caudal molar del componente i en la corriente de salida, mol s ⁻¹
N	Número de componentes; Flujo por difusión superficial, mol m ⁻² s ⁻¹
N_i	Velocidad de adsorción del componente i, mol s ⁻¹
P	Presión total, Pa
p	Presión parcial del gas, Pa
p_{alim}	Presión de la corriente de alimentación al lecho, Pa
p_E	Presión de igualación del ciclo PSA, Pa
Δp_E	Diferencia de presión entre dos lechos unidos en una etapa de igualación, Pa
p_{final}	Presión final de la etapa del ciclo PSA, Pa
p_H	Presión alta del ciclo PSA, Pa
$p_{inicial}$	Presión inicial de la etapa del ciclo PSA, Pa
p_L	Presión baja del ciclo PSA, Pa
P_{min}	Presión mínima necesaria para licuar la corriente de producto pesado, Pa
p_s	Presión de saturación del gas, Pa
Pe	Número de Peclet ($Pe = u_{feed} L / D_L$)
Pr	Número de Prandtl ($Pr = c_p \mu / k_g$)
pr	Propiedad genérica
Q	Momento cuadrupolar del adsorbato, J ^{1/2} m ^{5/2} ; Caudal de alimentación, m ³ s ⁻¹
q	Carga eléctrica de los iones en la superficie del adsorbente, C; Concentración adsorbida, mol kg ⁻¹
$\overline{q_i}$	Concentración media adsorbida, mol kg ⁻¹
q_i^*	Concentración adsorbida en equilibrio con la fase gaseosa, mol kg ⁻¹
q_{iF}	Concentración adsorbida en equilibrio con C_{iF} , mol kg ⁻¹
q_s	Concentración adsorbida de saturación, mol kg ⁻¹
R	Constante universal de los gases, 8.314 J mol ⁻¹ K ⁻¹
r	Distancia entre dos moléculas, m
r_{12}	Distancia entre los centros de moléculas que interaccionan, m

r_c	Radio de los cristales, m
R_i	Radio interno del lecho, m
R_{ml}	Radio medio logarítmico de la pared, m
Re	Número de Reynolds ($Re = u \rho_g d_p / \mu$)
S	Señal del medidor de caudal de la instalación experimental, mA
S_0	Señal del medidor de caudal de la instalación experimental una vez alcanzado el equilibrio, mA
S_{BET}	Superficie específica determinada por el método BET, m ² g ⁻¹
S_{ini}	Señal del medidor de caudal de la instalación experimental al inicio del experimento, mA
Sc	Número de Schimdt ($Sc = \mu / (\rho_g D_m)$)
T	Temperatura, K
t_∞	Tiempo necesario para considerar que el lecho se encuentra en equilibrio con la concentración alimentada, s
T_0	Temperatura inicial, K
$t_{a\ lim}$	Tiempo de alimentación, s
T_c	Temperatura crítica, K
t_{desp}	Tiempo de despresurización, s
t_{eq}	Tiempo de igualación, s
T_{ext}	Temperatura del aire exterior, K
T_g	Temperatura del gas, K
$T_{g,alim}$	Temperatura de la corriente de alimentación, K
t_{pres}	Tiempo de presurización, s
T_{ref}	Temperatura de referencia, K
T_w	Temperatura de la pared del lecho, K
U	Coeficiente global de transmisión de calor entre la pared del lecho y el aire del exterior, W m ⁻² K ⁻¹
u	Velocidad superficial del gas, m s ⁻¹
ΔU	Variación de energía interna de adsorción, J mol ⁻¹
$u_{a\ lim}$	Velocidad superficial del gas en la etapa de alimentación, m s ⁻¹
V_{alim}	Volumen de gas introducido al lecho en la etapa de alimentación, m ³
V_M	Volumen muerto de la instalación, m ³

$V_{meso+macro}$	Volumen de meso y macroporos, cm ³ g ⁻¹
V_{micro}	Volumen de microporos, cm ³ g ⁻¹
V_{purga}	Volumen de gas introducido al lecho en la etapa de purga con ligero, m ³
w_{ads}	Masa de adsorbente en el interior del lecho, kg
x	Coordenada axial adimensional
y_i	Fracción molar del componente i
$\overline{y_i}$	Fracción molar media del compuesto i en el lecho
$y_{i,alim}$	Fracción molar del componente i en la alimentación

8. BIBLIOGRAFÍA

Akbar, S., *Characterization of Beta Zeolites by X-Ray Diffraction, Scanning Electron Microscope, and Refractive Index Techniques*. Journal of the Chemical Society of Pakistan, **32** (2010). p. 592-598.

Anuwattana, R., Balkus Jr, K.J., Asavapisit, S., Khummongkol, P., *Conventional and microwave hydrothermal synthesis of zeolite ZSM-5 from the cupola slag*. Microporous and Mesoporous Materials, **111** (2008). p. 260-266.

Aroon, M.A., Ismail, A.F., Matsuura, T., Montazer-Rahmati, M.M., *Performance studies of mixed matrix membranes for gas separation: A review*. Separation and Purification Technology, **75** (2010). p. 229-242.

Baerlocher, C., McKusker, L.B., Olson, D.H., *Atlas of Zeolite Framework Types*. Elsevier, Amsterdam (2007).

Barrer, R.M., *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*. Academic Press, Londres (1978).

Breck, D.W., *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use.*, John Wiley & Sons, New York (1974).

Buckingham, A.D., Disch, R.L., *The Quadrupole Moment of the Carbon Dioxide Molecule*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical, **273** (1963). p. 275-289.

Cong, H., Radosz, M., Towler, B.F., Shen, Y., *Polymer-inorganic nanocomposite membranes for gas separation*. Separation and Purification Technology, **55** (2007). p. 281-291.

Costa, E., Calleja, G., Ovejero, G., Lucas, A.d., Aguado, J., Uguina, M.A., *Ingeniería Química. 2. Fenómenos de transporte*. Alhambra, Madrid (1984).

Chen, H., Li, Y., Yang, W., *Preparation of silicalite-1 membrane by solution-filling method and its alcohol extraction properties*. Journal of Membrane Science, **296** (2007). p. 122-130.

Chen, J., Loo, L.S., Wang, K., *An Ideal Absorbed Solution Theory (IAST) Study of Adsorption Equilibria of Binary Mixtures of Methane and Ethane on a Templated Carbon*. Journal of Chemical & Engineering Data, **56** (2011). p. 1209-1212.

Dantas, T.L.P., Luna, F.M.T., Silva Jr, I.J., de Azevedo, D.C.S., Grande, C.A., Rodrigues, A.E., Moreira, R.F.P.M., *Carbon dioxide-nitrogen separation through adsorption on activated carbon in a fixed bed*. Chemical Engineering Journal, **169** (2011). p. 11-19.

Dave, N., Do, T., Puxty, G., Rowland, R., Feron, P.H.M., Attalla, M.I., *CO₂ capture by aqueous amines and aqueous ammonia-A Comparison*. Energy Procedia, **1** (2009). p. 949-954.

Delgado, J.A., Rodrigues, A.E., *Analysis of the boundary conditions for the simulation of the pressure equalization step in PSA cycles*. Chemical Engineering Science, **63** (2008). p. 4452-4463.

Delgado, J.A., Uguina, M.A., Sotelo, J.L., Ruíz, B., *Fixed-bed adsorption of carbon dioxide-helium, nitrogen-helium and carbon dioxide-nitrogen mixtures onto silicalite pellets*. Separation and Purification Technology, **49** (2006). p. 91-100.

Do, D.D., *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. Imperial College Press, Singapur (1998).

Farooq, S., Ruthven, D.M., *Heat Effects in Adsorption Column Dynamics. 2. Experimental Validation of the One-Dimensional Model*. Ind. Eng. Chem. Res., **29** (1990). p. 1084-1090.

Favre, E., *Carbon dioxide recovery from post-combustion processes: Can gas permeation membranes compete with absorption?* Journal of Membrane Science, **294** (2007). p. 50-59.

Feron, P.H.M., Jansen, A.E., *The production of carbon dioxide from flue gas by membrane gas absorption*. Energy Conversion and Management, **38, Supplement** (1997). p. S93-S98.

Gaffney, T.R., Golden, T.C., Mayorga, S.G., Brozowski, J.R., Tayler, F.W., *Carbon dioxide pressure swing adsorption process using modified alumina adsorbents*. US patent 5917136 (1999).

Garnier, C., Finqueneisel, G., Zimny, T., Pokryszka, Z., Lafortune, S., Défossez, P.D.C., Gaucher, E.C., *Selection of coals of different maturities for CO₂ Storage by modelling of CH₄ and CO₂ adsorption isotherms*. International Journal of Coal Geology, **87** (2011). p. 80-86.

Ghezini, R., Sassi, M., Bengueddach, A., *Adsorption of carbon dioxide at high pressure over H-ZSM-5 type zeolite. Micropore volume determinations by using the Dubinin–Raduskevich equation and the “t-plot” method*. Microporous and Mesoporous Materials, **113** (2008). p. 370-377.

Gomes, V.G., Yee, K.W.K., *Pressure swing adsorption for carbon dioxide sequestration from exhaust gases*. Separation and Purification Technology, **28** (2002). p. 161-171.

Grande, C.A., Rodrigues, A.E., *Biogas to Fuel by Vacuum Pressure Swing Adsorption I. Behavior of Equilibrium and Kinetic-Based Adsorbents*. Industrial & Engineering Chemistry Research, **46** (2007). p. 4595-4605.

Heeribout, L., Dorémieux-Morin, C., Nogier, J.P., Vincent, R., Fraissard, J., *Study of high-silica H-ZSM-5 acidity by 1H NMR techniques using water as base*. Microporous and Mesoporous Materials, **24** (1998). p. 101-112.

Ho, M.T., Allinson, G.W., Wiley, D.E., *Reducing the cost of CO₂ capture from flue gases using pressure swing adsorption*. Industrial & Engineering Chemistry Research, **47** (2008). p. 4883-4890.

Ho, M.T., Leamon, G., Allinson, G.W., Wiley, D.E., *Economics of CO₂ and Mixed Gas Geosequestration of Flue Gas Using Gas Separation Membranes*. Industrial & Engineering Chemistry Research, **45** (2006). p. 2546-2552.

Israel, A., Gavrieli, J., Glazer, A., Friedlander, M., *Utilization of flue gas from a power plant for tank cultivation of the red seaweed Gracilaria cornea*. Aquaculture, **249** (2005). p. 311-316.

Jeon, J.-K., Ihm, S.-K., Park, Y.-K., Kim, J.S., Dong, J.-I., Kim, S., Kim, J.M., Kim, S.-S., Yoo, K.-S., *Membrane/PSA Hybrid Process for Carbon Dioxide Recovery at Low Concentration*, en *Studies in Surface Science and Catalysis*. Ed: J.-S.C. Sang-Eon Park and L. Kyu-Wan, Elsevier (2004), p. 543-546.

Kansha, Y., Kishimoto, A., Nakagawa, T., Tsutsumi, A., *A novel cryogenic air separation process based on self-heat recuperation*. Separation and Purification Technology, **77** (2011). p. 389-396.

Katoh, M., Yoshikawa, T., Tomonari, T., Katayama, K., Tomida, T., *Adsorption Characteristics of Ion-Exchanged ZSM-5 Zeolites for CO₂/N₂ Mixtures*. Journal of Colloid and Interface Science, **226** (2000). p. 145-150.

Khoo, H.H., Tan, R.B.H., *Life Cycle Investigation of CO₂ Recovery and Sequestration*. Environmental Science & Technology, **40** (2006). p. 4016-4024.

Kim, J.-N., Park, J.-H., Beum, H.-T., Han, S.-S., Cho, S.-H., *PSA Processes for Recovery of Carbon Dioxide*, en *Greenhouse Gas Control Technologies - 6th International Conference*. Ed: J. Gale and Y. Kaya, Pergamon, Oxford (2003), p. 1563-1566.

Kunkeler, P.J., Zuurdeeg, B.J., Waal, J.C.v.d., Bokhoven, J.A., Koningsberger, D.C., Bekkum, H.v., *Zeolite Beta: The Relationship between Calcination Procedure, Aluminum Configuration, and Lewis Acidity*. Journal of Catalysis, **180** (1998). p. 234-244.

Li, G., Wang, X., Yan, H., Liu, Y., Liu, X., *Epoxidation of propylene using supported titanium silicalite catalysts*. Applied Catalysis A: General, **236** (2002). p. 1-7.

Lito, P.F., Santiago, A.S., Cardoso, S.P., Figueiredo, B.R., Silva, C.M., *New expressions for single and binary permeation through zeolite membranes for different isotherm models*. Journal of Membrane Science, **367** (2011). p. 21-32.

Longya, X., Jinxiang, L., Yide, X., Hong, Y., Qingxia, W., Liwu, L., *The suppression of coke deposition by the modification of Mn on Fe/silicalite-2 catalyst in dehydrogenation of C₂H₆ with CO₂*. Applied Catalysis A: General, **193** (2000). p. 95-101.

Madsen, N.K., Sincovec, R.F., *ALGORITHM 540 PDECOL, General collocation software for partial differential equations [D3]*. ACM Transactions on Mathematical Software, **5** (1979). p. 326-351.

Mike, P., *Algal capture of carbon dioxide; biomass generation as a tool for greenhouse gas mitigation with reference to New Zealand energy strategy and policy*. Energy Policy, **37** (2009). p. 3428-3437.

Myers, A.L., Prausnitz, J.M., *Thermodynamics of mixed-gas adsorption*. AIChE Journal, **11** (1965). p. 121-127.

Pachauri, R.K., Reisinger, A., *Cambio climático 2007. Informe de síntesis*. IPCC, Ginebra (2007).

Pakseresht, S., Kazemeini, M., Akbarnejad, M.M., *Equilibrium isotherms for CO, CO₂, CH₄ and C₂H₄ on the 5A molecular sieve by a simple volumetric apparatus*. Separation and Purification Technology, **28** (2002). p. 53-60.

Perry, R.H., Green, D.W., Maloney, J.O., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. McGraw-Hill, New York (1999).

Petersen, G., Viviani, D., Magrini-Bair, K., Kelley, S., Moens, L., Shepherd, P., DuBois, D., *Nongovernmental valorization of carbon dioxide*. Science of The Total Environment, **338** (2005). p. 159-182.

Qiu, G., Guo, M., *Quality of poultry litter-derived granular activated carbon*. Bioresource Technology, **101** (2010). p. 379-386.

Reddy, S., Vyas, S., *Recovery of Carbon Dioxide and Hydrogen from PSA Tail Gas*. Energy Procedia, **1** (2009). p. 149-154.

Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Poling, B.E., *The properties of gases and liquids*. McGraw-Hill, New York (1987).

Ribeiro, A.M., Santos, J.C., Rodrigues, A.E., *PSA design for stoichiometric adjustment of bio-syngas for methanol production and co-capture of carbon dioxide*. Chemical Engineering Journal, **163** (2010). p. 355-363.

Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., *Adsorption by Powders and Porous Solids*. Academic Press, London (1999).

Ruthven, D.M., *Principles of adsorption and adsorption processes*. John Wiley & Sons, New York (1984).

Ruthven, D.M., Farooq, S., Knaebel, K.S., *Pressure Swing Adsorption*. VCH, New York (1994).

Seginer, I., Angel, A., Kantz, D., *Optimal CO₂ enrichment strategy for greenhouses: a simulation study*. Journal of Agricultural Engineering Research, **34** (1986). p. 285-304.

Silva, F.A.D., Rodrigues, A.E., *Propylene/Propane separation by vacuum swing adsorption using 13X zeolite*. AIChE Journal, **47** (2001). p. 341-357.

Sircar, S., Kumar, R., *Adiabatic adsorption of bulk binary mixtures: analysis by constant pattern model*. Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development, **22** (1983). p. 271-280.

Skarstrom, C.W., *Method and Apparatus for Fractionating Gaseous Mixtures by Adsorption*. US Patent 2944627 (1960).

Sulikowski, B., Find, J., Karge, H.G., Herein, D., *Solid-state ion exchange in zeolites: Part 8. Interaction of lanthanum(III) chloride with zeolites under anhydrous conditions*. Zeolites, **19** (1997). p. 395-403.

Surovtseva, D., Amin, R., Barifcani, A., *Design and operation of pilot plant for CO₂ capture from IGCC flue gases by combined cryogenic and hydrate method*. Chemical Engineering Research and Design, **89** (2011). p. 1752-1757.

Suzuki, M., *Adsorption Engineering*. Kodansha, Tokyo (1990).

Thiele, G.F., Roland, E., *Propylene epoxidation with hydrogen peroxide and titanium silicalite catalyst: Activity, deactivation and regeneration of the catalyst*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **117** (1997). p. 351-356.

Thomas, M.A., Humberston, J.W., *The polarizability of helium*. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, **5** (1972). p. 229-232.

Tóth, J., *Uniform interpretation of gas/solid adsorption*. Advances in Colloid and Interface Science, **55** (1995). p. 1-239.

Valencia, S., Cambor, M.Á., Corma, A., Pérez, J., *Síntesis de zeolita beta*. Patente española 2124142 (1999).

Wakao, N., Kaguei, S., Nagai, H., *Effective diffusion coefficients for fluid species reacting with first order kinetics in packed bed reactors and discussion on evaluation of catalyst effectiveness factors*. Chemical Engineering Science, **33** (1978). p. 183-187.

Walton, K.S., Abney, M.B., Douglas LeVan, M., *CO₂ adsorption in Y and X zeolites modified by alkali metal cation exchange*. Microporous and Mesoporous Materials, **91** (2006). p. 78-84.

Wang, Y., Lin, F., Pang, W., *Ion exchange of ammonium in natural and synthesized zeolites*. Journal of Hazardous Materials, **160** (2008). p. 371-375.

Wankat, P.C., *Rate-controlled separations*. Chapman & Hall, London (1994).

Watson, R.T., *Climate Change 2001: Synthesis Report*. Cambridge (2001).

Weitkamp, J., *Zeolites and catalysis*. Solid State Ionics, **131** (2000). p. 175-188.

Wirawan, S.K., Creaser, D., *CO₂ adsorption on silicalite-1 and cation exchanged ZSM-5 zeolites using a step change response method*. Microporous and Mesoporous Materials, **91** (2006). p. 196-205.

Yang, H., Xu, Z., Fan, M., Gupta, R., Slimane, R.B., Bland, A.E., Wright, I., *Progress in carbon dioxide separation and capture: A review*. Journal of Environmental Sciences, **20** (2008). p. 14-27.

Yang, R.T., *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, New Jersey (2003).

Yang, S.-T., Kim, J., Ahn, W.-S., *CO₂ adsorption over ion-exchanged zeolite beta with alkali and alkaline earth metal ions*. Microporous and Mesoporous Materials, **135** (2010). p. 90-94.

Yazbek, W., Delebarre, A., *Separation of volatile compounds by condensation in a fluidized bed*. Chemical Engineering Science, **60** (2005). p. 577-588.

Yeong, Y.F., Abdullah, A.Z., Ahmad, A.L., Bhatia, S., *Separation of p-xylene from binary xylene mixture over silicalite-1 membrane: Experimental and modeling studies*. Chemical Engineering Science, **66** (2011). p. 897-906.

Zhang, J., Webley, P.A., Xiao, P., *Effect of process parameters on power requirements of vacuum swing adsorption technology for CO₂ capture from flue gas*. Energy Conversion and Management, **49** (2008). p. 346-356.

Zhou, H., Su, Y., Chen, X., Yi, S., Wan, Y., *Modification of silicalite-1 by vinyltrimethoxysilane (VTMS) and preparation of silicalite-1 filled polydimethylsiloxane (PDMS) hybrid pervaporation membranes*. Separation and Purification Technology, **75** (2010). p. 286-294.

Zukal, A., Arian, C.O., Delgado, M.R., Nachtigall, P., Pulido, A., Mayerová, J., Čejka, J., *Combined volumetric, infrared spectroscopic and theoretical investigation of CO₂ adsorption on Na-A zeolite*. Microporous and Mesoporous Materials, **146** (2011). p. 97-105.

