

APROXIMACIÓN A UN PROCESO PSA PARA LA CAPTURA DE CO₂ PRECOMBUSTIÓN

Daniel Beneroso Vallejo¹, Covadonga Pevida García¹, Fernando Rubiera González¹, María Manuela Prieto González²

1 Grupo de Procesos Energéticos y Reducción de Emisiones (PrEM). Instituto Nacional del Carbón (INCAR-CSIC). Apartado 73. 33080 Oviedo.

2 Departamento de Energía. Universidad de Oviedo. Campus de Viesques. 33271. Gijón.

daniel.beneroso@incar.csic.es (D. Beneroso)

RESUMEN

En este Trabajo Fin de Máster se ha realizado una modelización del proceso de adsorción, con vistas a su aplicación a la captura de CO₂ de mezclas gaseosas en condiciones de precombustión. Se utilizaron resultados previos obtenidos en experimentos estáticos de adsorción de gases puros (CO₂, H₂ y N₂), y en experimentos dinámicos en un lecho de adsorción, para una mezcla gaseosa con 40% CO₂, 50% H₂ y 10% N₂, en condiciones representativas de la corriente de entrada al sistema de captura de CO₂, de la central térmica de gasificación integrada en ciclo combinado (GICC) de ELCOGAS, S.A. (Puertollano): 15 bar y 45 °C. Se llevó a cabo el diseño de un modelo de adsorción mediante el software comercial ASPEN Adsorption®, con objeto de simular los datos obtenidos experimentalmente.

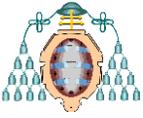
ABSTRACT

In this Master's Thesis modeling of an adsorption process to be applied to precombustion CO₂ capture has been conducted. Previous results obtained under static (adsorption isotherms of CO₂, H₂ and N₂) and dynamic (adsorption tests in a fixed-bed unit feeding a simulated precombustion gas stream) conditions have been used for this purpose. The adsorption model has been set up from the experimental results by means of the commercial software ASPEN Adsorption®.

1. INTRODUCCIÓN

Desde la era preindustrial, la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera ha crecido casi un 40%, hasta niveles actuales que rozan el valor de 400 ppm. El CO₂ es el gas de efecto invernadero (GEI) más importante, por lo que su incremento se relaciona directamente con el aumento de la temperatura global del planeta. Los aumentos de la concentración mundial de CO₂ se deben, principalmente, al uso de combustibles fósiles como fuente de energía en el transporte, la producción de energía eléctrica y en procesos industriales.

La única respuesta posible al cambio climático consiste en una adaptación a sus impactos y la reducción de las emisiones de GEI (mitigación). En este contexto, la captura y almacenamiento de CO₂ (CAC) está recibiendo una atención creciente, ya que se trata de procesos que evitan las emisiones directas de CO₂ a la atmósfera, estimándose que la CAC puede llegar a reducir las emisiones de CO₂ en un 20% en el año 2035. Actualmente, las tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂ se consideran fundamentales para reducir significativamente las emisiones de CO₂, procedentes de grandes fuentes estacionarias. El objetivo de la captura de CO₂ es obtener una corriente concentrada en CO₂, que pueda ser transportada fácilmente hasta un sitio adecuado para su almacenamiento. De esta forma, la CAC se presenta como un puente en el camino de



transición del sistema energético actual a un modelo energético más sostenible.

Aunque los costes de la captura y almacenamiento de CO₂ son elevados, las implicaciones y los costes medioambientales generados con el sistema energético actual, basado en centrales convencionales que emiten grandes cantidades de GEI a la atmósfera, serían mayores en el caso de no implantar la CAC. En comparación con una planta sin captura de CO₂, el coste de una planta con captura es mayor debido al aumento de los costes de inversión, la disminución de la eficiencia debida al consumo adicional de combustible, el aumento de los costes de mantenimiento, y los costes adicionales de transporte y de almacenamiento. Se estima que el coste de la CAC sea del orden de 25 €/t de CO₂ evitada (captura, transporte y almacenamiento), cuando la tecnología haya alcanzado su estado comercial [1], aunque este coste es función del tipo de instalación.

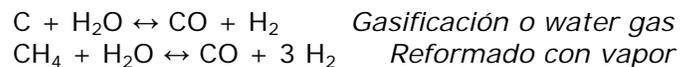
Aunque en algunos campos como la industria del petróleo, se ha venido aplicando la CAC desde hace varias décadas, se trata aún de una tecnología emergente dentro del sector energético. En la actualidad existen cuatro proyectos CAC a gran escala operando de una manera comercial. Tres de ellos –Sleipner, In Salah y Snøhvit- capturan CO₂ procedente de instalaciones de extracción de gas natural, en las que se separa el CO₂ del gas natural, que se destina al mercado, y el CO₂ se inyecta en acuíferos salinos que se encuentran a gran profundidad. En el cuarto proyecto, Weyburn, el CO₂ proviene de una planta de gasificación de lignito, y se usa para incrementar la recuperación de petróleo.

1.1 TECNOLOGÍAS DE CAPTURA DE CO₂ MEDIANTE ADSORCIÓN REVERSIBLE EN SÓLIDOS

Las tecnologías CAC constan de tres etapas sucesivas: captura, transporte y almacenamiento. Durante la etapa de captura, se lleva a cabo la separación de CO₂ de los gases contenidos en la mezcla, obteniéndose una corriente concentrada de CO₂ que posteriormente se comprime, y se transporta a su destino de almacenamiento.

Una de las tecnologías de captura con más potencial es la captura de CO₂ precombustión. La llamada tecnología GICC (Gasificación Integrada en Ciclo Combinado) con captura de CO₂ precombustión, representa una alternativa prometedora para plantas de generación de energía que utilizan carbón como combustible. Las plantas basadas en la tecnología GICC, se consideran las más cercanas a las denominadas plantas con “emisiones cero de CO₂”, y además pueden alcanzar eficacias más elevadas en la generación de energía eléctrica que el resto de centrales basadas en la utilización de carbón. En la Figura 1 se representa el proceso de captura de CO₂ integrado en el proceso de gasificación, con producción de electricidad, hidrógeno y otros productos químicos.

La captura precombustión consta de dos etapas fundamentales: la primera consiste en la gasificación o reformado del combustible (carbón, biomasa, coque de petróleo, residuos, gas natural, etc.) para generar gas de síntesis o *syngas* (CO + H₂):



El *syngas* se alimenta a un reactor catalítico que convierte el CO en CO₂, generando una corriente denominada *shifted-syngas*, que contiene más hidrógeno (reacción de desplazamiento de gas de agua):



La segunda etapa, de captura propiamente dicha, implica la separación del CO₂ (15-60%), de una corriente gaseosa que contiene mayoritariamente H₂, y que se encuentra a 20 - 70 bar de presión, obteniéndose una corriente concentrada de CO₂ lista para su almacenamiento. La clave de esta tecnología se encuentra en la etapa de separación CO₂/H₂, cuyo consumo energético debe ser minimizado para que pueda ser implantada a escala industrial.

Además, la captura precombustión no sólo se caracteriza por permitir la reducción de emisiones en centrales de generación de energía, sino también por la producción de hidrógeno que

puede ser utilizado como combustible para el movimiento de turbinas en la generación de electricidad, o para alimentar células de combustible para vehículos.

La planta piloto de captura de CO₂ de la GICC de ELCOGAS, S.A., en Puertollano (España) opera tratando el 2% del *shifted-syngas* (~ 3.600 Nm³/h) y el 98% restante se envía a una turbina de gas para su combustión. De esta forma, el *shifted-syngas* se utiliza para la producción de energía eléctrica en el mismo lugar, evitando los costes del transporte.

Existen diferentes alternativas tecnológicas que se encuentran en fase de investigación o de

ejecución, aplicadas a la captura de CO₂. Una de ellas es la separación de CO₂ mediante adsorción. En un proceso de adsorción se establece una interacción de un gas (adsorbato) con una superficie sólida (adsorbente). La adsorción depende de la existencia de un campo de fuerzas en la superficie del sólido, que reduzca la energía potencial de las moléculas adsorbidas por debajo de la que tienen en fase gas. En función de la naturaleza de dichas fuerzas superficiales, la adsorción puede darse bien por enlaces débiles tipo *Van der Waals* (fisisorción) o por reacción química con grupos superficiales (quimisorción). Un proceso de adsorción con sólidos aplicado a la captura de CO₂, implica una etapa

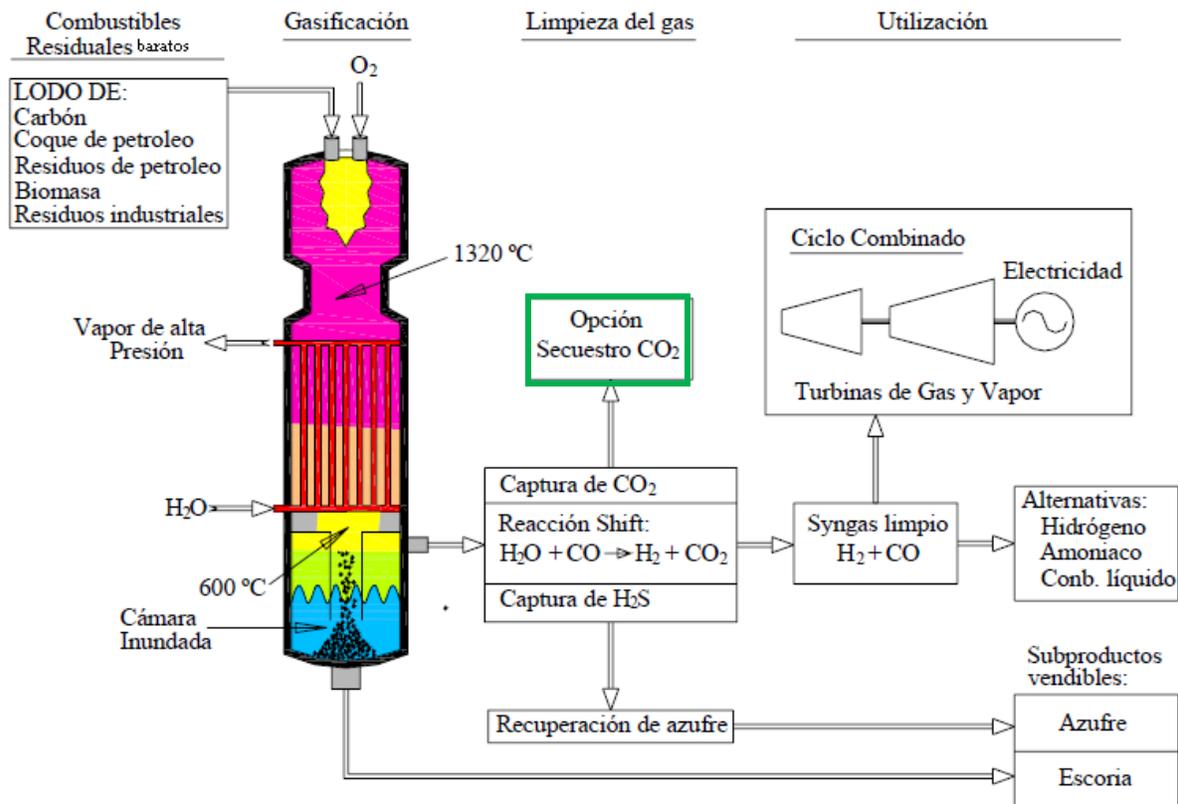


Figura 1 - Proceso de captura de CO₂ integrado en el proceso de gasificación

inicial de adsorción de CO₂ y la regeneración posterior del adsorbente. Así, existen dos vías para aplicar la tecnología de adsorción. Por una parte, la adsorción con oscilación de presión (*Pressure Swing Adsorption, PSA*), en la que tras la etapa de adsorción, el adsorbente se regenera reduciendo la presión del lecho o columna de

adsorción. La otra vía es la adsorción con oscilación de temperatura (*Temperature Swing Adsorption, TSA*), en la que tras la etapa de adsorción, el adsorbente se regenera aumentando la temperatura del lecho, normalmente introduciendo una corriente de gas precalentada. La ventaja principal de los procesos



de adsorción radica en su simplicidad y su eficiencia energética. En la actualidad se trabaja en el desarrollo de adsorbentes más eficaces, selectivos, fácilmente regenerables y con costes menores, para su aplicación a procesos de captura de CO_2 .

El problema que se plantea en la separación CO_2/H_2 es la necesidad de obtener una pureza elevada, en torno al 90-95%, tanto de la corriente de CO_2 que debe ser transportada a un emplazamiento seguro para su almacenamiento, como de la corriente de H_2 , destinado a uso industrial. Distintos investigadores han trabajado en el desarrollo, mejora y optimización de nuevas configuraciones PSA, para la purificación de H_2 y la separación de CO_2 . Sin embargo, en todos los casos, el componente de interés en la mezcla gaseosa sigue siendo el H_2 , mientras que el CO_2 abandona el lecho diluido en la corriente de producto.

En el caso de la captura de CO_2 precombustión en la central GICC de ELCOGAS, S.A., el *shifted-syngas* se encuentra a una temperatura de unos 45 °C y a una presión del orden de 15 bar. En estas condiciones, se han estudiado diferentes carbones activados como adsorbentes para la separación CO_2/H_2 .

Martín et al. compararon carbones activados obtenidos a partir de diferentes precursores, llegando a la conclusión de que la capacidad de adsorción de CO_2 depende del volumen de microporos. Una de las ventajas del uso de carbones activados frente a otros adsorbentes es que poseen calores isostéricos de adsorción menores y, por tanto, la energía necesaria para su regeneración también es inferior [2].

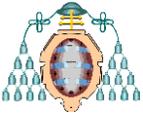
Martín et al. desarrollaron carbones activados a partir de resinas fenol-formaldehído [3]. Mediante este tipo de materiales, se ha conseguido hasta un 11% en masa de captura de CO_2 a 25 °C y 1 bar, mientras que al aumentar la presión hasta 25 bar, la capacidad de captura puede verse incrementada hasta alcanzar un 45%. En mezclas CO_2/H_2 a 25 °C y 15 bar, la capacidad de adsorción de CO_2 de estos materiales es muy próxima a la de CO_2 puro, lo que indica que estos adsorbentes presentan una

elevada selectividad hacia el CO_2 respecto del H_2 [4]. Los experimentos de adsorción llevados a cabo para uno de los carbones activados preparados por *Martín et al.* han sido utilizados en este trabajo para la modelización.

Por otra parte, además de poseer una alta capacidad de captura de CO_2 , para lograr una separación eficiente de la mezcla CO_2/H_2 , los adsorbentes sólidos deben lograr una elevada selectividad de adsorción del CO_2 respecto del H_2 .

Como ya se ha mencionado, un proceso de separación basado en la adsorción consta de dos etapas fundamentales: *adsorción*, en la que una especie gaseosa es adsorbida de forma preferente por el adsorbente, y *regeneración* o *desorción*, en la que el sólido adsorbente es regenerado para ser usado nuevamente. Durante la etapa de adsorción, la fase gaseosa se empobrece en la especie que experimenta adsorción preferencial. El producto final resultante tras la separación, recibe el nombre de *refinado*. Por otro lado, el producto obtenido en la etapa de desorción está enriquecido en la especie que se adsorbe preferentemente (adsorbato fuerte), y recibe el nombre de *extracto* [5].

En un proceso de adsorción en lecho fijo, la concentración de adsorbato en la fase fluida y en la fase sólida varía con el tiempo y la posición en el lecho, tal y como se representa en la Figura 2. Al principio, la mayor parte de la transferencia de materia tiene lugar cerca de la entrada del lecho, donde la alimentación se pone en contacto con el adsorbente fresco. Si el lecho está completamente regenerado (*lecho fresco*), la concentración de adsorbato en la fase fluida disminuirá exponencialmente a lo largo del lecho, siendo nula a la salida del mismo. A medida que pasa el tiempo, el sólido situado en la parte superior del lecho se va saturando, y la zona en la que tiene lugar la transferencia de materia se va desplazando en el sentido del flujo. Con el tiempo, todo el sólido se satura y la zona de transferencia de materia alcanza la salida del lecho; en este momento, la concentración de adsorbato a la salida del lecho será la misma que en la alimentación. Si se representa en una gráfica la concentración a la salida del lecho frente al tiempo, se obtiene una curva en forma



de S denominada *curva de ruptura*. Este término hace referencia a la respuesta del lecho regenerado, a una alimentación de composición constante.

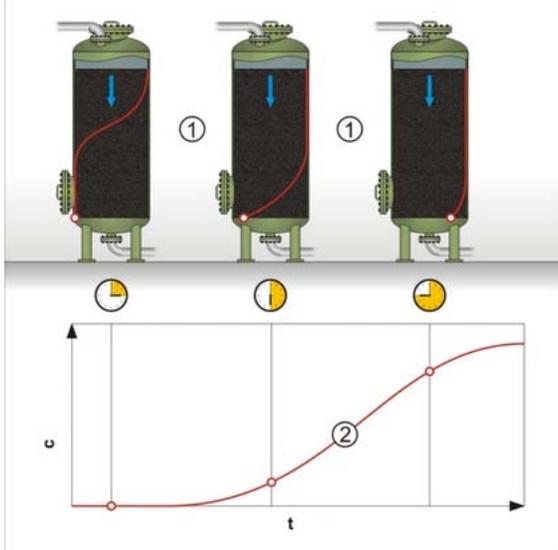


Figura 2 - Avance de la zona de transferencia de materia en un lecho fijo (1) y curva de ruptura correspondiente (2)

A continuación se definen varios conceptos utilizados en el campo de los procesos de separación como son la *pureza* del producto, la *recuperación* del producto y la *productividad* del adsorbente. La separación implica la presencia de más de un componente en la mezcla, y los términos de pureza y recuperación pueden referirse a cualquiera de los componentes. La *pureza del producto* es la concentración de uno de los componentes en el producto. La *recuperación del producto* mide la cantidad de componente que contiene el producto, dividido por la cantidad del mismo en la mezcla alimentada al sistema. La *productividad del adsorbente* es la cantidad de componente recuperada, por unidad de tiempo y cantidad de adsorbente. Para una separación determinada, la pureza del producto está predefinida, los requerimientos energéticos son, normalmente, proporcionales a la recuperación, y el tamaño de las columnas de adsorción es inversamente proporcional a la productividad del adsorbente. La interrelación de estos tres parámetros sólo puede ser evaluada a través de un modelo para el proceso de adsorción.

El primer ciclo PSA patentado fue el ciclo de Skarstrom [6]. En sus primeras patentes, diseña un ciclo PSA para la separación O_2/N_2 usando una zeolita como sólido adsorbente. Este ciclo consta de cuatro etapas que se llevan a cabo en dos lechos de adsorción, tal como se muestra en la Figura 3.

Las cuatro etapas en que se divide el ciclo son: adsorción, despresurización en contracorriente (o *blowdown*), purga en contracorriente y presurización. Durante la primera etapa, se alimenta la mezcla O_2/N_2 a su presión correspondiente, al lecho 2 en el que tiene lugar la adsorción del N_2 . El oxígeno abandona el lecho 2 como *refinado*. Una parte del refinado se recircula a menor presión al lecho 1 para purgarlo.

En la segunda etapa, el lecho 1 es presurizado con O_2 y el lecho 2 es despresurizado, obteniéndose el *extracto*, rico en N_2 , que quedaba adsorbido de la etapa anterior. Esto completa la primera mitad del ciclo. La otra mitad se realiza de manera similar en la tercera y cuarta etapas, con adsorción en el lecho 1 y purga en el lecho 2, seguido de una despresurización del lecho 1 y presurización del lecho 2 [5].

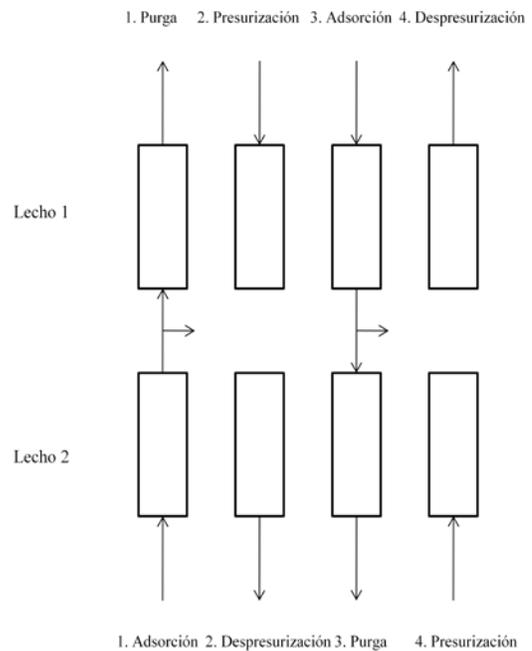
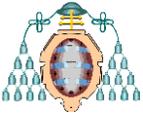


Figura 3 - Etapas del ciclo Skarstrom



Sobre este ciclo base se han introducido nuevas etapas, como la despresurización en co-corriente tras la etapa de adsorción para la separación de una mezcla CO/H₂ [7], lo que permite incrementar la concentración del componente más fuertemente adsorbido en el lecho, CO, y por ende, la pureza del extracto y la recuperación del H₂ en el refinado.

Otra etapa que se ha introducido en los ciclos PSA es la *igualación de presiones* [8], mediante la que dos lechos son interconectados y sus presiones se igualan, conservándose la energía mecánica contenida en el gas del lecho de presión mayor (que es un gas que contiene una baja concentración del componente fuertemente adsorbido), lo que supone una mejora en la eficiencia energética del proceso. Además, se consigue mejorar la pureza del componente fuertemente adsorbido en la corriente de extracto. Esta etapa suele introducirse justo antes de la despresurización en contracorriente.

Actualmente, se utilizan adsorbentes en sistemas PSA para la purificación de hidrógeno; sin embargo, aún no se aplica a la captura de CO₂ conjuntamente, existiendo pocas referencias en la literatura sobre ciclos PSA para purificación del CO₂ producido en un proceso de reformado o gasificación (condiciones de gas precombustión). Por ello, es interesante desarrollar una tecnología que permita capturar el CO₂ a la vez que se obtiene una corriente de hidrógeno de elevada pureza, siendo necesario que los adsorbentes presenten una alta selectividad hacia el CO₂.

Mediante una configuración basada en el ciclo Skarstrom, no es posible llevar a cabo la separación CO₂/H₂, pues los valores de pureza y recuperación que se obtienen no satisfacen los criterios para CO₂ (almacenamiento) y H₂ (comercialización). Por ello, es necesario usar más de dos lechos de adsorción y/o adicionar otro tipo de etapas.

Para lograr una corriente con alta pureza en el componente pesado, es necesaria una etapa denominada *Heavy Reflux* (HR), en la que el gas desorbido (contiene una concentración de CO₂ alta) se introduce en co-corriente en otro lecho como gas de purga, tras la etapa de adsorción,

incrementando la concentración de CO₂ en el mismo. Esta etapa ya fue estudiada por *Kikkides et al.* [9], con carbón activado como adsorbente para la separación CO₂/N₂, consiguiendo recuperar el CO₂ de los gases de combustión con una pureza del 99,997% mediante un ciclo PSA que constaba de 4 lechos y 4 etapas (Etapa III en la Figura 4).

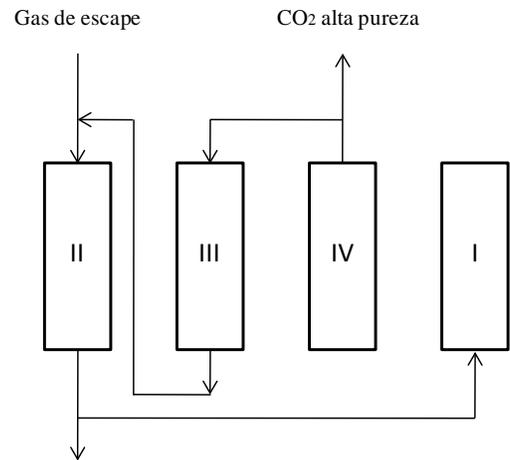


Figura 4 - Proceso PSA utilizando una etapa Heavy Reflux

Para lograr una mayor recuperación del componente pesado, es necesaria una etapa denominada *Light Reflux* (LR), que consiste en una etapa de purga utilizando el componente ligero obtenido tras la etapa de adsorción. *Schell et al.* plantearon un proceso PSA de doble reflujo (*Dual-Reflux*) basándose en las etapas HR y LR, con CO₂ como componente pesado y H₂ como componente ligero [10].

Xiao et al. propusieron un proceso VSA (*Vacuum Swing Adsorption*), dividido en dos secciones, con dos lechos y ocho etapas, que permite recuperar más del 90% de CO₂ con una pureza del 95%, a partir de una alimentación compuesta por 21,5% de CO₂ y 76,8% de H₂, utilizando zeolita 13X como adsorbente y trabajando a 250 °C [11].

La necesidad práctica de tratar una corriente multicomponente en procesos PSA a nivel comercial, ha llevado a la utilización simultánea de diferentes tipos de adsorbente, cada uno de los cuales presenta una selectividad diferente

hacia un componente determinado. Por ello, se han propuesto procesos que usan lechos de adsorción con diferentes capas de adsorbente. La compañía Air Products desarrolló el proceso *Gemini* para producir simultáneamente CO_2 y H_2 con alta pureza y recuperación [12]. El proceso consta de nueve lechos, seis adsorben selectivamente CO_2 mediante un carbón activado y los otros tres purifican H_2 mediante una zeolita, consiguiéndose purezas superiores al 99% para ambos componentes. Sin embargo, los requerimientos energéticos son altos debido a que no se aprovecha la energía contenida en la alimentación a alta presión.

Por otra parte, *Sircar et al.* diseñaron un proceso PSA multilecho para la producción simultánea de H_2 y CO_2 a partir de SMROG (*Steam Methane Reforming Off-Gas*), obteniéndose H_2 y CO_2 con purezas del 99,999% y 99,4%, respectivamente [13].

En el desarrollo de un proceso PSA óptimo, la etapa clave es la adsorción. Los experimentos de ruptura proporcionan un análisis detallado de la dinámica de adsorción del lecho fijo para un proceso PSA. Por ello, en este trabajo se ha investigado la dinámica de adsorción de una mezcla representativa de gases precombustión con 40% de CO_2 , 50% de H_2 y 10% de N_2 a 15 bar y 45 °C. Los resultados experimentales se

han analizado según un modelo dinámico de adsorción en condiciones isotérmicas.

2. EXPERIMENTAL

Las curvas de ruptura para cada uno de los componentes de la mezcla ternaria se han obtenido en un lecho fijo a escala de laboratorio de acero inoxidable (Figura 5). La altura del mismo es 203 mm, con un diámetro de 9 mm y contiene en su interior una placa porosa situada a 46 mm de la base del lecho, que permite soportar el peso del adsorbente. El flujo de los gases de entrada se ajusta mediante controladores de flujo másico *Bronkhorst High-Tech* que trabajan entre 1 y 200 NmL/min. Un mezclador helicoidal asegura una mezcla homogénea del gas de alimentación que entra al lecho fijo. La temperatura se monitoriza de forma continua mediante un termopar situado a 45 mm por encima de la placa porosa, y es controlada mediante aire comprimido y una resistencia eléctrica. La presión se controla mediante un transductor de presión que regula la apertura de una válvula situada a la salida del lecho fijo. Los gases de salida se analizan mediante un microcromatógrafo de gases CP 4900 de Varian.

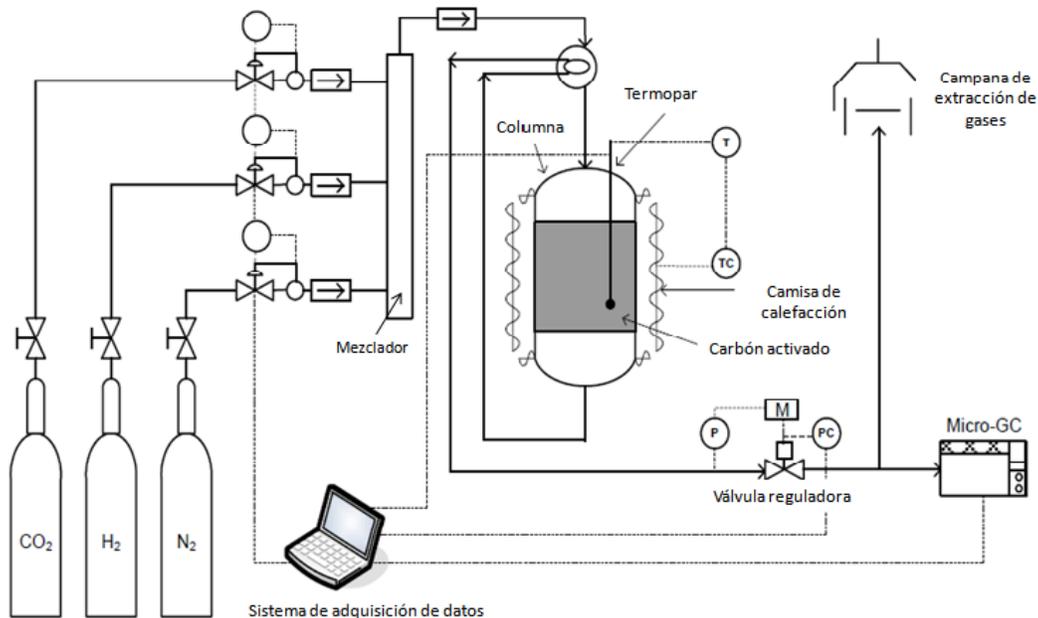
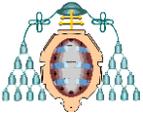


Figura 5 - Dispositivo experimental para el estudio de procesos PSA



Los experimentos se llevaron a cabo con una composición de gases en la alimentación, presión y temperatura representativas de una corriente de gases precombustión, tras la reacción *water-gas shift*, que alimenta la unidad de absorción de la planta piloto de captura de CO₂ de la central GICC de ELCOGAS, S.A. La corriente de gases precombustión se encuentra a una temperatura de 45 °C y 15 bar de presión, y la concentración de los componentes gaseosos es: 37,5% CO₂, 50% H₂, 3% CO y 9,5% N₂. En este trabajo la corriente alimentada al lecho fijo no contiene CO. El N₂ de la alimentación no compite con el CO₂, debido a la cinética de adsorción más lenta que presenta. De tal manera, la composición de la mezcla gaseosa estudiada fue la siguiente: 40% de CO₂, 50% de H₂ y 10% de N₂.

En este trabajo, el lecho se empaquetó con el carbón activado E1A, un adsorbente granular microporoso obtenido a partir de resina fenol-formaldehído y preparado en el grupo de investigación [4], con objeto de evaluar la dinámica de adsorción del CO₂ en la columna. Las características del adsorbente y del lecho fijo figuran en la Tabla 1.

Tabla 1 - Características del lecho de adsorción y del adsorbente

Parámetros	Unidades	E1A
L	m	0,111
d	m	0,009
r_p	m	0,001
ρ_p	kg m ⁻³	931
ρ_b	kg m ⁻³	520
ε_D	-	0,53
ε_b	-	0,44

3. MODELO MATEMÁTICO

Desde un punto de vista ingenieril, la descripción de un proceso se puede realizar a través de la simulación. Se puede predecir el comportamiento de un lecho fijo usando las ecuaciones correspondientes a la conservación de materia, cantidad de movimiento y energía, aplicadas a todo su volumen. Mediante una comparación con los datos experimentales, es posible validar el modelo propuesto.

Para un proceso de adsorción de gases en un lecho de adsorbente, la transferencia de materia desde la fase gas al sólido adsorbente puede modelarse mediante un patrón de flujo de pistón con dispersión axial. Este modelo, empleado en el presente trabajo, se basa en las siguientes asunciones:

- (1) El flujo del fluido sigue un patrón de flujo de pistón con dispersión axial.
- (2) La caída de presión en el lecho se determina a partir de la ecuación de *Ergun* [14].
- (3) Puesto que la temperatura se fija en todo momento a 45 °C, el balance de energía se reduce a considerar que el sistema es isoterma.
- (4) La capacidad de adsorción en el equilibrio está descrita por el modelo *Langmuir*.
- (5) La velocidad de transferencia de materia entre la fase gas y la fase sólida está representada por la aproximación LDF (*Linear Driving Force*) de Glueckauf [15, 16].
- (6) El comportamiento del gas está descrito por la ecuación de estado de *Peng-Robinson* [17].

El balance de materia para cada componente de la fase gaseosa en la columna de adsorción viene dado por:

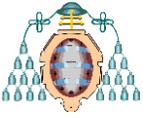
$$\varepsilon_b \frac{\partial c_i}{\partial t} - \varepsilon_b D_L \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} + \frac{\partial (v_G c_i)}{\partial z} + \rho_b \frac{\partial q_i}{\partial t} = 0$$

La dispersión axial del flujo depende del coeficiente de dispersión D_L . Dicho coeficiente es variable con la velocidad del gas y puede estimarse a partir de la correlación dada por *Kast* [18]:

$$D_L = 0,73 D_M + \frac{v_G r_p}{\varepsilon_b \left(1 + 9,49 \frac{\varepsilon_b D_M}{2 v_G r_p} \right)}$$

La difusión molecular, D_M , de un componente i en otro j puede estimarse a partir de la siguiente correlación [19]:

$$D_{M_{i-j}} = \frac{10^{-7} T^{1,75} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{0,5}}{P \left((\sum V_i')^{1/3} + (\sum V_j')^{1/3} \right)^2}$$



El valor de los volúmenes difusionales, V' , para cada gas es: $V'_{CO_2} = 6,9$, $V'_{H_2} = 7,1$ y $V'_{N_2} = 17,9$.

La difusión molecular de un componente i en la mezcla ternaria puede aproximarse mediante la siguiente expresión [20], en la que Y_j es la fracción molar del componente j en base libre de i :

$$D_{Mi} = \frac{1}{\sum_j \frac{Y_j}{D_{Mi-j}}}$$

Tal como describen *Sircar y Hufton* [21], el modelo cinético LDF ha sido ampliamente utilizado con buenos resultados en el estudio de procesos de adsorción debido a su simplicidad, facilidad de análisis y consistencia física. Para separaciones controladas por la afinidad del adsorbente hacia los gases, más que por la velocidad de difusión de los gases dentro de la estructura porosa, el modelo LDF es adecuado para todas las condiciones de operación [4]. En este trabajo, la velocidad de adsorción de cada gas en el interior del adsorbente se describe mediante el modelo LDF, con un único coeficiente global de transferencia de materia, k_i :

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k_i(q_i^* - q_i)$$

Los valores del coeficiente de transferencia de materia para cada gas se han obtenido ajustando el modelo a las curvas de ruptura experimentales. Dichos valores se muestran en la Tabla 2 junto con los valores de la difusión molecular de cada componente en la mezcla, y de los coeficientes de dispersión axial.

Tabla 2 - Parámetros de transferencia de materia

Componente	Difusión molecular $D_M \cdot 10^2$ (cm^2s^{-1})	Dispersión axial, $D_L \cdot 10^2$ (cm^2s^{-1})	Número de Peclet (-)	k (s^{-1})
CO ₂	2,16	3,62	60,75	0,30
H ₂	7,32	2,96	74,29	1,83
N ₂	3,00	3,47	63,37	0,03

Los resultados concuerdan con los encontrados en la bibliografía [22]. Cuanto mayor es el coeficiente k , la resistencia a la transferencia de materia desde la fase gas a la

fase sólida es menor, difundiendo el gas con mayor facilidad a través de la estructura porosa.

Para determinar la influencia del término difusional en el balance de materia, se determina el número adimensional de *Peclet* (Tabla 2), que relaciona el transporte convectivo con el difusional. Al ser el número de Peclet alto ($Pe > 60$), el transporte de materia es predominantemente convectivo.

La capacidad de adsorción de CO₂, N₂ y H₂ en condiciones de equilibrio termodinámico (máxima capacidad de adsorción) sobre el carbón activado E1A, se ha determinado mediante una balanza de suspensión magnética, Rubotherm-VTI, siguiendo el procedimiento descrito en anteriores trabajos del grupo [23]. Se determinaron las isothermas de adsorción de los componentes puros a 45 °C en el intervalo de presiones 0 – 30 bar. Los datos experimentales de cada componente fueron ajustados con el modelo *Langmuir*. La ecuación que describe dicho modelo relaciona la capacidad máxima de adsorción del gas con la presión mediante la expresión:

$$q^* = \frac{q_s b P}{1 + b P}$$

En la Figura 6, se representan las isothermas de adsorción obtenidas experimentalmente a 45 °C y ajustadas mediante el modelo de *Langmuir*.

En la Tabla 3 se muestran los parámetros de ajuste a dicho modelo de cada isoterma. Cabe destacar que la adsorción de H₂ en el material es prácticamente nula.

Tabla 3 - Parámetros del modelo Langmuir

	CO ₂	H ₂	N ₂
q_s (mol·kg ⁻¹)	8,89	3,54	4,73
b (bar ⁻¹)	0,220	0,075	0,057

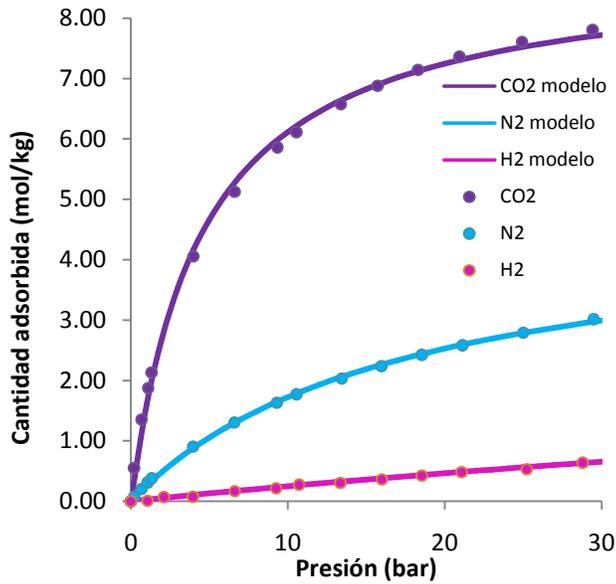
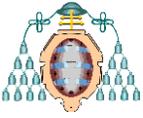


Figura 6 - Isothermas de adsorción de CO₂, N₂ y H₂ a 45 °C

En las mismas condiciones de trabajo, el CO₂ se adsorbe significativamente más que el N₂ y el H₂, lo que sugiere que estos gases se podrían separar mediante un proceso PSA. Sin embargo, esta conclusión debe fundamentarse en medidas de adsorción de la mezcla, ya que el comportamiento de la adsorción de gases puros difiere del que presentan en una mezcla, en la que existe una adsorción competitiva, resultando en una cantidad adsorbida inferior a la que se tendría si se encontrasen como componentes puros. Una posibilidad es usar la isoterma *Langmuir* multicomponente para determinar la cantidad adsorbida de un componente *i* en una mezcla de *k* componentes:

$$q_i^* = \frac{q_{s,i} b_i P_i}{1 + \sum_k b_k P_k}$$

Para ello, se utilizaron los parámetros de la Tabla 3 obtenidos para el ajuste de las isothermas de los gases puros. El resultado se muestra en la Figura 7. En la mezcla de gases, las cantidades de H₂ y N₂ adsorbidas son despreciables respecto a las de CO₂, es decir, el adsorbente es muy selectivo hacia el CO₂.

Las condiciones iniciales y de contorno dependerán de la etapa del ciclo PSA que se

estudie. Para el caso de la etapa de adsorción, experimentalmente se saturó el lecho de adsorbente de nitrógeno, previamente a la adsorción de la mezcla ternaria estudiada. Por lo tanto, las condiciones iniciales son:

$$y_{N_2}(z, 0) = 1; y_{H_2}(z, 0) = y_{CO_2}(z, 0) = 0$$

$$q_{N_2}(z, 0) = q_{N_2}^*; q_{H_2}(z, 0) = q_{CO_2}(z, 0) = 0$$

Por otra parte, las condiciones de contorno para la etapa de adsorción son las siguientes:

$$c_i|_{z=0} = c_{i\text{alimentación}}, \quad \left. \frac{\partial c_i}{\partial z} \right|_{z=L} = 0$$

$$v_G|_{z=0} = v_{G\text{alimentación}}, \quad \left. \frac{\partial v_G}{\partial z} \right|_{z=L} = 0$$

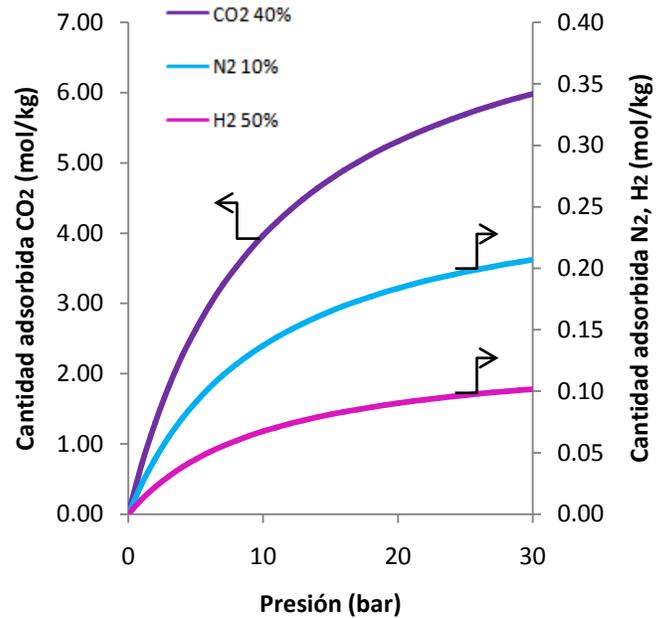
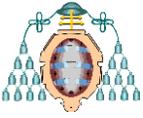


Figura 7 - Modelización de las isothermas de adsorción de CO₂, N₂ y H₂ a 45 °C en la mezcla

4. RESULTADOS DE LA MODELIZACIÓN

Para resolver el modelo matemático de adsorción planteado, se ha utilizado el software comercial ASPEN Adsorption®. Este programa ya ha sido utilizado anteriormente por otros autores para simular procesos PSA [24]. Para ello, se ha dividido el lecho en 10 nodos y se ha utilizado el método numérico UDS (*Upwind Differencing Scheme*), porque es muy estable y preciso.



En la Figura 8, se representa la evolución de la composición de la mezcla gaseosa a la salida del lecho de adsorción durante 60 minutos de experimento. Se representan tanto los resultados experimentales como la resolución del modelo matemático para cada gas. Como se observa, la composición inicial es del 100% de N_2 (debido a

que el lecho se encuentra inicialmente saturado de N_2), y comienza a disminuir progresivamente hasta alcanzar el valor de 10%, cantidad de N_2 que contiene la mezcla gaseosa alimentada, que se corresponde con el instante en que el lecho se encuentra saturado de CO_2 .

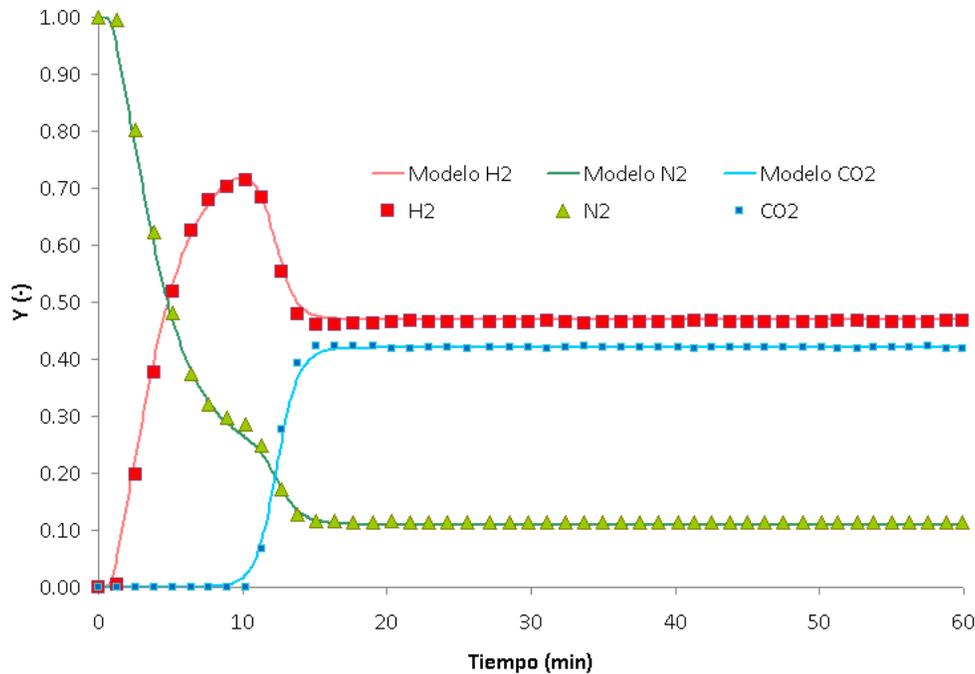
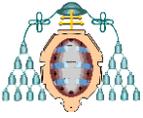


Figura 8 - Perfiles de concentración de CO_2 , H_2 y N_2 a la salida del lecho de adsorción

El H_2 es el segundo componente en alcanzar la salida del lecho y, posteriormente, el CO_2 . Se observa un fenómeno para el H_2 , denominado *roll-up*, caracterizado por valores de concentración de H_2 a la salida superiores a la concentración en la alimentación. Este máximo se debe a que el H_2 se adsorbe débilmente y es desplazado por el CO_2 a medida que éste avanza en el lecho, ya que la afinidad del adsorbente por el mismo respecto del H_2 es mucho mayor.

El momento en que comienza a detectarse CO_2 a la salida del lecho de adsorción se corresponde con el tiempo de ruptura, aproximadamente 10 minutos. A partir de este punto, la concentración de CO_2 aumenta y la de H_2 disminuye hasta alcanzar los valores que poseen en la corriente de alimentación (40 y 50%, respectivamente).

Mediante este proceso de adsorción se puede separar el CO_2 del resto de componentes, haciendo que el tiempo de adsorción sea inferior al tiempo de ruptura y evitando que el CO_2 abandone el lecho, tal como se muestra en la Figura 9. En dicha figura se representan los perfiles de transferencia de materia de cada uno de los componentes, calculados a partir del modelo de adsorción, a lo largo de la longitud del lecho. Como se observa, la cantidad adsorbida de CO_2 desde la entrada del lecho hasta 0,04 m, es constante y se corresponde con la cantidad adsorbida de equilibrio (saturación) obtenida en la isoterma multicomponente. A la salida del lecho ($z = 0,111$ m), la cantidad adsorbida de CO_2 es nula, por lo que aún no ha llegado el frente de transferencia de materia hasta esa posición.



Sin embargo, la cantidad adsorbida de H_2 y de N_2 es prácticamente nula desde la entrada del lecho ($z = 0$ m) hasta la posición $z = 0,04$ m. A partir de esa posición, la cantidad adsorbida de

los mismos es apreciable, debido a que el frente de transferencia de materia de CO_2 aún no ha alcanzado dicha posición.

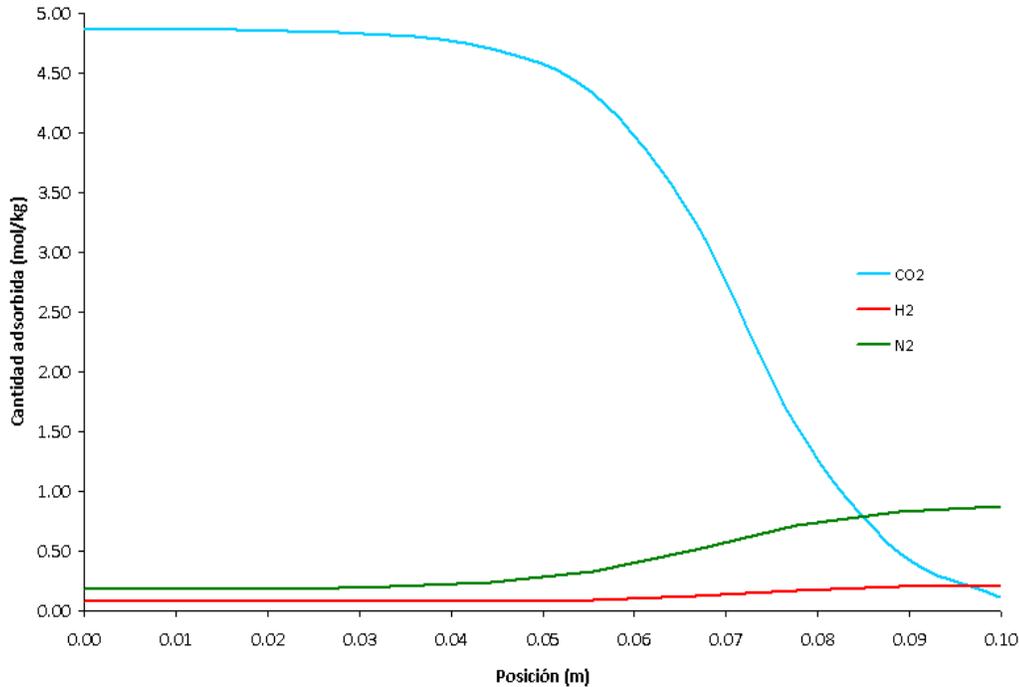


Figura 9 - Evolución de los perfiles de transferencia de materia de CO_2 , H_2 y N_2 en un instante anterior al tiempo de ruptura

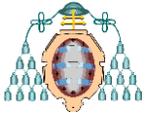
Si se calculan los perfiles de transferencia de materia para un instante posterior al tiempo de ruptura, la cantidad adsorbida de CO_2 a la salida del lecho ($z = 0,111$ m), ya no es nula y el CO_2 comenzará a abandonar el lecho. Por lo tanto, la regeneración del lecho de adsorbente para recuperar el CO_2 que se encuentra adsorbido, deberá llevarse a cabo a partir de ese instante (10 min).

El modelo matemático de adsorción desarrollado reproduce de forma adecuada los valores obtenidos experimentalmente, por lo que se usará para simular una hipotética etapa de despresurización en contracorriente a la alimentación, correspondiente a la fase de regeneración del adsorbente y, por tanto, a la recuperación del CO_2 en una corriente de refinado.

Dicha etapa de regeneración se simula para diferentes variaciones de presión, con el fin de

evaluar la influencia de dicha variable en la pureza y recuperación del CO_2 refinado. Además, la despresurización puede llevarse a cabo de manera controlada (determinando el valor de un coeficiente de válvula) o de manera instantánea (abriendo completamente la válvula a la salida del lecho). A modo de ejemplo, en la Figura 10 se representan los perfiles de desorción de los tres gases, para una etapa de despresurización en contracorriente a la alimentación hasta 1 bar de presión, cuya duración se asume igual a la de la etapa de adsorción (10 min), despresurizando de forma instantánea (Figura 10a) o de forma controlada (Figura 10b).

Para determinar la pureza en CO_2 de la corriente refinado (composición media en CO_2 en dicha corriente), se aplica una fórmula semejante a la utilizada en [25]:



$$Pureza_{CO_2} = \frac{1}{t_{desorción}} \cdot \int_0^{t_{desorción}} y_{CO_2,desorción} dt$$

Por otra parte, la recuperación de CO₂ en la corriente refinada se determina a partir de la siguiente expresión:

$$Recuperación_{CO_2} = \frac{\int_0^{t_{desorción}} F_{desorción} y_{CO_2}^{desorción} dt}{\int_0^{t_{adsorción}} F_{adsorción} y_{CO_2}^{adsorción} dt}$$

La productividad de CO₂ en la corriente refinada se calcula así:

$$Productividad_{CO_2} = \frac{\int_0^{t_{desorción}} F_{desorción} y_{CO_2}^{desorción} dt}{m_{adsorbente} \cdot t_{ciclo}}$$

En la Tabla 4, se presentan los anteriores parámetros para el CO₂ en la corriente de refinado, para diferentes presiones mínimas alcanzadas al final de la etapa de despresurización, en el caso de que ésta se lleve a cabo de forma controlada. Cuanto mayor es la variación de presión entre la etapa de adsorción y la etapa de desorción, mayor es la pureza en CO₂. Sin embargo, cuanto mayor sea esa variación de presión, mayores serán los costes de compresión

de CO₂ posterior a la etapa de captura. Así mismo, tanto la recuperación como la productividad disminuyen al disminuir la variación de presión.

Tabla 4 – Valores promedio de pureza, recuperación y productividad de CO₂ en función de la presión de despresurización (Despresurización controlada)

P _{mínima} (bar)	ΔP (bar)	Pureza CO ₂ (%)	Recuperación CO ₂ (%)	Productividad (mol CO ₂ · kg ⁻¹ · h ⁻¹)
1	14	77,9	67,2	10,4
5	10	60,9	26,3	4,1
10	5	45,0	9,2	1,4

Por otra parte, se aprecia que la pureza de CO₂ alcanzada dista de la que debe poseer para su transporte y almacenamiento (superior al 90%). Esto sugiere que sería necesario incorporar otro tipo de etapas a este ciclo PSA como la etapa *Heavy Reflux*.

El trabajo futuro incluirá el diseño de un ciclo PSA con la adición de nuevas etapas, con objeto de aumentar la pureza de extracto y refinado, y mejorar la eficiencia del proceso.

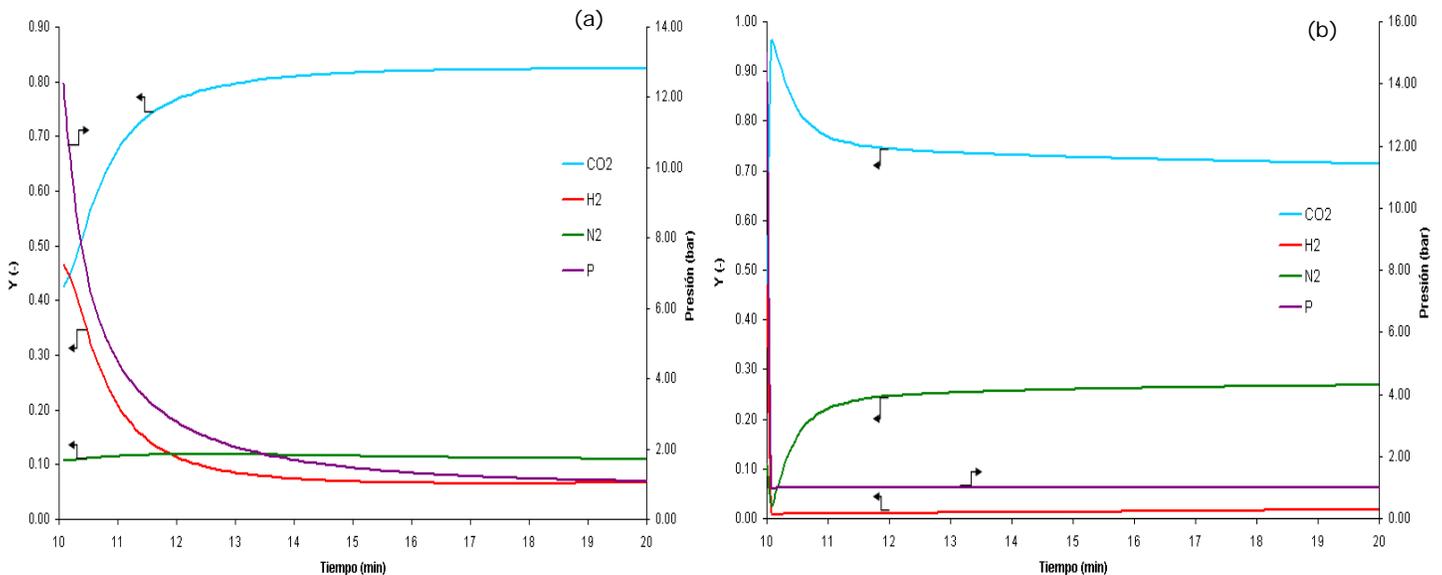
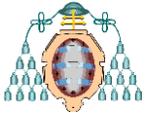


Figura 10 - Perfiles de concentración de CO₂, H₂ y N₂ a la salida del lecho durante la etapa de despresurización en contracorriente (10 min), (a) Despresurización controlada; (b) Despresurización instantánea



El tiempo de duración de la etapa de despresurización es otro factor que influye en el cálculo de los parámetros anteriores. Es evidente que si la duración de la etapa de despresurización fuese mayor, la recuperación del CO₂ aumentaría, puesto que la cantidad de CO₂ aún adsorbido no es nula.

En la Tabla 5, se presentan los valores de los mismos parámetros estudiados en el caso de una despresurización instantánea.

Tabla 5 – Valores promedio de pureza, recuperación y productividad de CO₂ en función de la presión de despresurización
(Despresurización instantánea)

P _{mínima} (bar)	ΔP (bar)	Pureza CO ₂ (%)	Recuperación CO ₂ (%)	Productividad (mol CO ₂ · kg ⁻¹ · h ⁻¹)
1	14	73,2	36,3	5,6
5	10	68,0	6,9	1,1
10	5	44,6	1,5	0,2

La pureza en CO₂ obtenida parece ser independiente de la forma de despresurizar el lecho. Sin embargo, existen grandes diferencias en cuanto a recuperación y productividad se refiere.

CONCLUSIONES

Los procesos PSA presentan un gran potencial para la captura de CO₂ precombustión en centrales GICC.

El carbón activado empleado presenta una elevada selectividad de adsorción hacia el CO₂ respecto del N₂ y H₂, lo que sugiere su viabilidad como adsorbente en procesos de captura de CO₂ precombustión.

El modelo de adsorción desarrollado predice con gran exactitud los datos experimentales obtenidos en el lecho de adsorción, por lo que se puede validar para ser empleado en simulaciones futuras.

En la etapa de regeneración del lecho de adsorbente, cuanto más elevada es la variación de presión, la pureza del CO₂ capturado, la recuperación y la productividad del mismo aumentan.

NOMENCLATURA

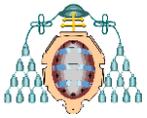
b	Afinidad de adsorción (bar ⁻¹)
c_i	Concentración del componente i en la fase gaseosa (kmol·m ⁻³)
d	Diámetro del lecho (m)
D_L	Dispersión axial (m ² ·s ⁻¹)
D_{Mi}	Difusividad molecular del componente i (m ² ·s ⁻¹)
F	Flujo molar (mol·s ⁻¹)
k_i	Coficiente de transferencia de materia del componente i (s ⁻¹)
L	Longitud del lecho (m)
m	Masa (kg)
p_i	Presión parcial del componente i (bar)
P	Presión (bar)
q_i	Concentración del componente i en la fase adsorbida (mol·kg ⁻¹)
q_i^*	Concentración del componente i en estado de equilibrio en la fase adsorbida (mol·kg ⁻¹)
q_S	Capacidad de saturación del adsorbente (mol·kg ⁻¹)
r_p	Radio de la partícula de adsorbente (m)
t	Tiempo (s)
T	Temperatura (K)
v_G	Velocidad del gas (m·s ⁻¹)
V'	Volumen atómico difusional (-)
y_i	Fracción molar del componente i en la fase gaseosa (-)
z	Coordenada axial (m)
Z	Factor de compresibilidad del gas (-)

Letras griegas

ϵ_b	Porosidad del lecho (-)
ϵ_p	Porosidad de la partícula (-)
ρ_b	Densidad del lecho (kg·m ⁻³)
ρ_p	Densidad de la partícula (kg·m ⁻³)

AGRADECIMIENTOS

D. Beneroso agradece al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) la concesión de una ayuda del programa JAE-Predoc, cofinanciada por el Fondo Social Europeo.



REFERENCIAS

1. Johnsson, F., *Perspectives on CO₂ capture and storage*. Greenhouse Gases: Science and Technology, 2011. **1**(2): p. 119-133.
2. Martín, C.F., Plaza, M. G., Pis, J. J., Rubiera, F., Pevida, C., Centeno, T. A. *On the limits of CO₂ capture capacity of carbons*. Separation and Purification Technology, 2010. **74**(2): p. 225-229.
3. Martín, C.F., Plaza, M. G., García, S., Pis, J. J., Rubiera, F., Pevida, C., *Microporous phenol-formaldehyde resin-based adsorbents for pre-combustion CO₂ capture*. Fuel, 2011. **90**(5): p. 2064-2072.
4. Martín, C.F., García, S., Pis, J. J., Rubiera, F., Pevida, C., *Doped phenol-formaldehyde resins as precursors for precombustion CO₂ capture adsorbents*. Energy Procedia, 2011. **4**: p. 1222-1227.
5. Ruthven, D. M., Farooq, S., Knaebel, K. S., *Pressure swing adsorption*. 1994, John Wiley & Sons, Inc., New York.
6. Skarstrom, C., *Method and apparatus for fractionating gaseous mixtures by adsorption*. 1960, Esso Research and Engineering Company: United States.
7. Cen, P., Yang, R.T., *Bulk gas separation by pressure swing adsorption*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1986. **25**: p. 758-767.
8. N. H. Berlin, N.J.M., *Method for providing an oxygen enriched environment*. 1966: United States.
9. Kikkinides, E.S., Yang, R.T., Cho, S.H., *Concentration and recovery of carbon dioxide from flue gas by pressure swing adsorption*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1993. **32**(11): p. 2714-2720.
10. Schell, J., Casas, N., Mazzotti M., *Pre-combustion CO₂ capture for IGCC plants by an adsorption process*. Energy Procedia, 2009. **1**(1): p. 655-660.
11. Xiao, P., Wilson, S., Xiao, G., Singh, R., Webley, P., *Novel adsorption processes for carbon dioxide capture within a IGCC process*. Energy Procedia, 2009. **1**(1): p. 631-638.
12. Sircar, S., *Fractionation of multicomponent gas mixtures by pressure swing adsorption*. 1988, Air Products and Chemicals, Inc.: United States.
13. Sircar, S., Golden T.C., *Purification of Hydrogen by Pressure Swing Adsorption*. Separation Science and Technology, 2000. **35**(5): p. 667-687.
14. Ergun, S., *Fluid flow through packed columns*. Chemical Engineering Progress, 1952. **48**: p. 89-94.
15. Glueckauf, E., Coates J.I., 241. *Theory of chromatography. Part IV. The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation*. Journal of the Chemical Society (Resumed), 1947: p. 1315-1321.
16. Sircar, S., *Linear-driving-force model for non-isothermal gas adsorption kinetics*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 1983. **79**(4): p. 785-796.
17. Peng, D.-Y., Robinson D.B., *A New Two-Constant Equation of State*. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1976. **15**(1): p. 59-64.
18. Kast, W. *Adsorption aus der gasphase - ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische verfahren*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim - Basel - Cambridge - New York, 1988, XV, 279 S., 223 Abb., 36 Tab., Preis: 220.-DM. Lipid / Fett, 1989. **91**(6): p. 240-240.
19. Fuller, E.N., Schettler, P.D., Giddings, J.C., *A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients*, Industrial and Engineering Chemistry Research, 1966. **58**(5): p. 19.
20. Ribeiro, A.M., Sauer, T.P., Grande, C. A., Moreira, R. F. P. M., Loureiro, J. M., Rodrigues, A. E., *Adsorption Equilibrium and Kinetics of Water Vapor on Different Adsorbents*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008. **47**(18): p. 7019-7026.
21. Sircar, S., Hufton J.R., *Why Does the Linear Driving Force Model for Adsorption Kinetics Work?* Adsorption, 2000. **6**(2): p. 137-147.
22. Biswas, P., Agrawal S., Sinha S., *Modeling and simulation for pressure swing adsorption system for hydrogen purification*. Chemical and Biochemical Engineering Quarterly, 2010. **24**(4): p. 409-414.
23. Martín, C.F., García, S., Beneroso, D., Pis, J. J., Rubiera, F., Pevida, C., *Precombustion CO₂ capture by means of phenol-formaldehyde resin-derived carbons: From equilibrium to dynamic conditions*. Separation and Purification Technology, 2012 (En Prensa).
24. Yang, S.-I., Choi, D.-Y., Jang, S.-C., Kim, S.-H., Choi, D.-K., *Hydrogen separation by multi-bed pressure swing adsorption of synthesis gas*. Adsorption, 2008. **14**(4): p. 583-590.
25. Jain, S., Moharir, A.S., Li, P., Wozny, G., *Heuristic design of pressure swing adsorption: a preliminary study*. Separation and Purification Technology, 2003. **33**: p. 25-43.