



**Centro Universitario de la Defensa
en la Escuela Naval Militar**

TRABAJO FIN DE GRADO

*Simulación del proceso de adsorción en la purificación de
hidrógeno*

Grado en Ingeniería Mecánica

ALUMNO: Alfredo Hernando Romero

DIRECTORES: María del Rocío Maceiras Castro

Víctor Alfonsín Pérez

CURSO ACADÉMICO: 2022-2023

Universida_{de}Vigo



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

*Simulación del proceso de adsorción en la purificación de
hidrógeno*

Grado en Ingeniería Mecánica
Intensificación en Tecnología Naval
Infantería de Marina

Universida_{de}Vigo

RESUMEN

El hidrógeno es un elemento ampliamente utilizado en diversas aplicaciones, y su producción y purificación son procesos esenciales en su obtención. Para lograr la purificación del hidrógeno se emplea un proceso de adsorción, que se basa en el uso de un adsorbente para eliminar las impurezas. Uno de los modos de optimizar este proceso es realizando simulaciones previas que permitan ajustar los parámetros y condiciones necesarias. Para ello es necesario el empleo de modelos matemáticos ya existentes adaptados al proceso de adsorción. El software de código abierto DWSIM permite la adaptación de estos modelos a una interfaz con la cual se podrán realizar los experimentos bajo diferentes condiciones. En este Trabajo Fin de Grado se adaptaron los modelos matemáticos de Freundlich y Langmuir al software DWSIM apoyado por el empleo del lenguaje de programación Python. Gracias a este desarrollo se ha obtenido un módulo para la simulación del proceso de adsorción totalmente configurable, tanto para diferentes condiciones de entrada como para el empleo de diferentes gases de síntesis y adsorbentes.

PALABRAS CLAVE

Hidrógeno, Adsorción, Isotermas, Simulación, DWSIM

CONTENIDO

Contenido	1
Índice de Figuras	3
Índice de Tablas.....	5
1 Introducción y objetivos	6
1.1 Adsorción	6
1.2 Objetivos	7
2 Estado del arte	8
2.1 El hidrógeno, el sector energético y la industria	8
2.2 La producción del Hidrógeno	10
2.3 La purificación del Hidrógeno	11
2.3.1 Sistema PSA	13
2.3.2 Separación Criogénica	14
2.3.3 Separación mediante membranas.....	14
2.4 El proceso de Adsorción	16
2.4.1 Calor de Adsorción	16
2.4.2 Isoterma de Langmuir	17
2.4.3 Isoterma de Freundlich	18
2.4.4 Isoterma de BET	18
2.4.5 Isoterma lineal y Ley de Henry	19
2.4.6 Tipos de adsorción	20
2.5 Adsorbentes.....	21
2.5.1 Carbón activo	22
2.5.2 La dolomita.....	24
2.5.3 Conchas de mar (Carbonato cálcico).....	25
3 Desarrollo del TFG.....	26
3.1 Introducción	26
3.2 Proceso de Adsorción.....	26
3.2.1 Adsorción con una etapa.....	26
3.2.2 Adsorción con varias etapas en corriente cruzada	28
3.2.3 Adsorción contracorriente en múltiples etapas	28
3.3 Isotermas de adsorción.....	30
3.3.1 Isoterma de Freundlich	30
3.3.2 Isoterma de Langmuir	31
3.3.3 Modelado del sistema con 2 o más compuestos	32

3.3.4 Parámetros del sistema	33
3.4 Método Newton-Raphson	34
4 Simulación.....	36
4.1 Introducción	36
4.2 Software DWSIM	36
4.2.1 La herramienta Python Script	37
4.3 Comprobación de los modelos	39
4.3.1 Resultados del proceso de adsorción-PRUEBA 1	39
4.3.2 Resultados del proceso de adsorción-PRUEBA 2	41
4.4 Simulación con purificación de H ₂ en una fase.....	44
4.4.1 Simulación de Freundlich	44
4.4.2 Simulación de Langmuir.....	45
4.4.3 Comparativa de Langmuir y Freundlich en la adsorción en una fase.....	46
4.5 Simulación de purificación de H ₂ en dos fases	47
4.5.1 Simulación de Freundlich	47
4.5.2 Simulación de Langmuir.....	48
4.5.3 Comparativa de Langmuir y Freundlich en la adsorción en dos fases	49
4.6 Proceso de purificación de H ₂	51
4.6.1 Simulación de Freundlich	51
4.6.2 Simulación de Langmuir.....	52
4.6.3 Comparativa de Langmuir y Freundlich en la adsorción en tres fases	53
5 Conclusiones y líneas futuras	54
5.1 Conclusiones	54
5.2 Líneas Futuras	55
6 Bibliografía.....	56
Anexo I: Implicaciones Sociales, y/o Económicas, y/o Ambientales	58
Anexo II: Reflexiones Éticas y Sociales	59
Anexo III: CODIGO DE LANGMUIR.....	60
Anexo IV: CODIGO DE FREUNDLICH.....	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1 Gráfico de la demanda de hidrógeno de la industria [3].....	9
Figura 2-2 Esquema del funcionamiento de la electrólisis del agua [4].....	11
Figura 2-3-Esquema de los distintos métodos de purificación del H ₂ [2]	12
Figura 2-4 Esquema de un sistema PSA con 4 lechos de adsorbente [5].....	13
Figura 2-5 Esquema explicativo de la separación mediante membranas [7]	15
Figura 2-6 Gráfico de empleo en función del tipo de adsorbente	21
Figura 2-7 Imágenes microscópicas de 600 aumentos derecha y de 400 izquierda [9]	22
Figura 2-8 Capacidad de adsorción del C activo en función del compuesto y presión [10]	23
Figura 2-9 Imagen de la Microscópica de la Dolomita 10µm [11]	24
Figura 2-10 Composición química de la dolomita	24
Figura 2-11 Imágenes microscópicas, izquierda aumento de 4µm y derecha 1µm [12].....	25
Figura 3-1 Esquema de un proceso de adsorción en una etapa	27
Figura 3-2 Representación gráfica de un proceso de adsorción en una etapa	27
Figura 3-3 Proceso de adsorción en multietapa con corriente cruzada	28
Figura 3-4 Esquema de un proceso de adsorción multietapa en contracorriente	29
Figura 3-5 Representación gráfica de un proceso de adsorción multietapa en contracorriente	29
Figura 3-6 Diagrama de flujo del bucle “while” del programa	31
Figura 3-7 Imágen sacada de la simulación en DWSIM	33
Figura 3-8 Representación gráfica del método Newton-Raphson [13]	35
Figura 4-1 Símbolo del software DWSIM	36
Figura 4-2 Imagen de un Python Script sacada de DWSIM	37
Figura 4-3 Imagen de las entradas y salidas del DWSIM de un Python Script	38
Figura 4-4 Esquema del empleo del Python Script empleado en la simulación del proyecto.....	38
Figura 4-5 Variables de entrada para el Python Scrypt.....	39
Figura 4-6 Diagrama de flujo del modelo de adsorción de Freundlich en DWSIM	40
Figura 4-7 Diagrama de flujo del modelo de adsorción de Langmuir en DWSIM.....	41
Figura 4-8 Diagrama de flujo del modelo de adsorción de Freundlich para la PRUEBA 2	42
Figura 4-9 Diagrama de flujo del modelo de adsorción de Langmuir para PRUEBA-2	43
Figura 4-10 Diagrama de flujo del modelo de adsorción de Freundlich de DWSIM	45
Figura 4-11 Diagrama de flujo del modelo de Freundlich en DWSIM.....	46
Figura 4-12 Concentraciones de H ₂ en la corriente de salida “Solución final”.....	46
Figura 4-13 Diagrama de flujo de la simulación del modelo de Freundlich con 2 fases	48
Figura 4-14 Diagrama de flujo para el modelo de Langmuir con dos compuestos.....	49
Figura 4-15 Concentraciones de H ₂ en la corriente de salida “Solución final”	50
Figura 4-16 Diagrama de flujo de Freundlich para la purificación de H ₂	51

Figura 4-17 Diagrama de flujo de Langmuir para la purificación de H₂.....52
Figura 4-18 Concentraciones de H₂ en la corriente de salida “Solución final”53

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2-1 Rendimientos energéticos por combustible	10
Tabla 2-2- Porcentaje de distintos gases obtenidos en función del método de producción [2]	12
Tabla 2-3 Temperaturas de condensación	14
Tabla 2-4 Compatibilidad de las membranas en función de su material y fabricación [7]	16
Tabla 2-5 Tabla con valores característicos del carbón activo [6]	23
Tabla 4-1 Datos de ejercicio resuelto en DWSIM [14]	39
Tabla 4-2 Resultados de salida obtenidos de la simulación en DWSIM	40
Tabla 4-3 Resultados de salida obtenidos en la simulación de DWSIM	41
Tabla 4-4 Datos de entrada y salida para el ejercicio de DWSIM-PRUEBA 2	42
Tabla 4-5 Resultados de salida obtenidos en la simulación de DWSIM	43
Tabla 4-6 Datos de las condiciones de salida del proceso de adsorción en DWSIM	44
Tabla 4-7 Datos de entrada y resultados obtenidos de la simulación en DWSIM	44
Tabla 4-8 Datos de entrada y resultados de la simulación de Langmuir en DWSIM	45
Tabla 4-9 Datos comparativos con los datos de salida de Langmuir y Freundlich	47
Tabla 4-10 Datos de entrada y resultados de la simulación de Freundlich en DWSIM	48
Tabla 4-11 Datos de entrada y resultados de la simulación de Langmuir en DWSIM	49
Tabla 4-12 Datos de salida para los modelos de Langmuir y Freundlich	50
Tabla 4-13 Datos de entrada y resultados de salida de Freundlich en DWSIM	51
Tabla 4-14 Datos de entrada y resultados de Langmuir en DWSIM	52
Tabla 4-15 Tabla comparativa de los resultados obtenidos de Freundlich y Langmuir	53

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Adsorción

La purificación del hidrógeno es un proceso esencial para obtener hidrógeno puro, el cual es utilizado en una variedad de aplicaciones, desde la producción de energía hasta la fabricación de productos químicos. A medida que el interés en el hidrógeno como fuente de energía limpia y renovable aumenta, también lo hace la necesidad de desarrollar técnicas de purificación más eficientes y sostenibles.

La adsorción es un proceso utilizado para purificar el hidrógeno, que consiste en la retención de impurezas gaseosas en una superficie sólida, conocida como material adsorbente. En este proceso, el hidrógeno pasa a través del material adsorbente, donde las impurezas son retenidas mientras que el hidrógeno puro se separa y se recoge.

La adsorción es un proceso de purificación del hidrógeno muy importante a nivel industrial, ya que permite obtener hidrógeno de alta pureza que cumple con los estándares necesarios para su uso en diferentes aplicaciones industriales. El proceso de purificación del hidrógeno es un desafío debido a la presencia de impurezas, como el dióxido de carbono y el vapor de agua. La adsorción es una técnica ampliamente utilizada para la purificación de gases y líquidos, y se ha demostrado que los adsorbentes naturales, como la dolomita y las conchas de mar, son eficaces en la adsorción de impurezas del hidrógeno. [1, 2]

Uno de los puntos más prometedores en el uso de adsorbentes naturales en el proceso de purificación del hidrógeno, es el hecho de que normalmente los adsorbentes implicados en el proceso de purificación del hidrógeno requieren de materiales sintéticos. Los adsorbentes naturales son aquellos que se obtienen a partir de fuentes naturales, como minerales, plantas y animales. Los adsorbentes naturales suelen ser más económicos ya que se pueden obtener a partir de recursos renovables y no requieren procesos de producción costosos. Además, estos adsorbentes son más seguros para el medio ambiente, ya que no liberan sustancias tóxicas en su procesamiento o disposición. [1]

Si nos vamos al escenario de 2050 de emisiones cero (Net Zero Emissions Scenario) desarrollado en el “Global Hydrogen Review” de 2021, se establece la producción de hidrógeno como un pilar fundamental en el proceso de descarbonización de la industria.

Pero con el hidrógeno como base fundamental en todo este proceso, afecta de manera directa a su purificación, y centrando más el foco en el empleo de adsorbentes y el proceso de la adsorción.

Existen varios usos del hidrógeno como fuente renovable para la industria, entre los cuales podemos destacar los siguientes:

- Producción de energía eléctrica: El hidrógeno se puede utilizar como combustible en las celdas de combustible para producir energía eléctrica, siendo una opción especialmente atractiva para la generación de energía eléctrica en lugares remotos o de difícil acceso.
- Refinación de petróleo: El hidrógeno se utiliza en el proceso de refinación de petróleo para eliminar impurezas y mejorar la calidad del combustible. En este caso, se requiere una alta pureza del hidrógeno para evitar la contaminación del proceso.
- Producción de amoníaco: El hidrógeno es un insumo clave en la producción de amoníaco, que se utiliza como fertilizante en la agricultura. En este caso, se requiere una pureza del hidrógeno del 99,99%.
- Producción de metales: El hidrógeno se utiliza en la producción de algunos metales, como el hierro y el acero, para eliminar impurezas y mejorar la calidad del producto. En este caso, se requiere una alta pureza del hidrógeno para evitar la contaminación del proceso.

1.2 Objetivos

El objetivo principal de este Trabajo Fin de Grado consiste en desarrollar mediante el uso del software DWSIM un módulo capaz de simular el proceso de purificación de hidrógeno a partir de un gas de síntesis. Para alcanzar este objetivo principal se han planteado los siguientes objetivos secundarios:

- Búsqueda y estudio de un modelo teórico implementable al software DWSIM del proceso de purificación de gases, empleando para ello las isothermas de adsorción desarrolladas por Langmuir y Freundlich.
- Implementación de dicho modelo teórico en el software DWSIM, apoyándose en la utilización de código embebido Python.
- Simulación del proceso de adsorción, empleando ambos modelos de Freundlich y Langmuir, con el objetivo de purificar hidrógeno de una corriente de singas con composición similar a la obtenida en el proceso de reformado de glicerina.

2 ESTADO DEL ARTE

2.1 El hidrógeno, el sector energético y la industria

El hidrógeno, es la más antigua y simple de las moléculas del universo, está presente en todas las estrellas incluido en nuestro sol, donde se produce continuamente la transformación de hidrógeno en helio a través de una reacción termonuclear. El átomo de hidrógeno tiene una masa atómica de 1,007825 g/mol y una configuración electrónica de $1s^1$. El átomo de hidrógeno está formado por un núcleo positivo constituido por un protón.

La molécula de hidrógeno es el elemento más abundante del universo, se estima que, en el universo conocido, la masa de hidrógeno supone en torno a un 75% de la masa del universo. A pesar de ser un elemento conocido y presente en grandes cantidades también en el planeta Tierra, este siempre se presenta de manera combinada con otros elementos (especialmente en el agua). Se estima que el hidrógeno presente en la atmósfera de la tierra, en estado gaseoso, contiene apenas un 0,00005% del presente en el planeta. Por lo tanto, el gran problema y el origen de muchos quebraderos de cabeza es como producir el hidrógeno para su utilización práctica.

En primer lugar, habrá que entender el descubrimiento del hidrógeno y sus primeros pasos en la industria. El hidrógeno fue descubierto por el físico británico Cavendish que lo descubrió en 1766 mientras realizaba una mezcla de ácidos fuertes con metales, se percató de la formación de un gas muy ligero e inflamable, y que además quemando este nuevo gas se producía vapor de agua. Sin embargo, no fue hasta 1783 donde el químico francés Lavoisier decide llamarlo hidrógeno que proviene del griego y significa “lo que genera agua”.

Respecto al sector energético y la industria no tendremos avances en la utilización de este gas hasta 1838, cuando el químico alemán Christian Friedrich Schönbein descubre “el fuel cell effect” el cual permite la producción de electricidad a través del hidrógeno y oxígeno. Aunque será el Inglés William Grove el primero en construir una pila de combustible de hidrógeno en su laboratorio en 1841. El primer prototipo de “fuel cell” no saldrá hasta 1953, y este prototipo más adelante se empleó en la producción de los cohetes Apollo suponiendo un elemento clave para la realización de sus misiones espaciales. Actualmente el interés de este elemento por el sector espacial se ha trasladado al sector energético. [2]

Actualmente, las nuevas fuentes de energía y el calentamiento global son temas de gran preocupación e interés debido a su alta repercusión a medio y largo plazo que pueden tener en nuestra sociedad y calidad de vida. En el epicentro de este desarrollo en busca de energías renovables o menos contaminantes, se encuentran las tecnologías relacionadas con el hidrógeno. El hidrógeno tiene una gran cantidad de aplicaciones y cada vez el alcance de este gas es mayor, especialmente en todo lo relacionado con el transporte. El desarrollo de las pilas de combustible de hidrógeno hace cada día más accesible

esta tecnología y más rentable, desde 2008 según la IEA se ha reducido un 70% el coste de estos “fuel cells”, relacionado con esta bajada de precios también se ha incrementado en contrapartida la venta de vehículos eléctricos con pila de combustible especialmente en China, Japón y Corea, donde se ha pasado de 7000 unidades activas en 2017 a 43000 unidades en 2021. A parte del sector automovilístico, también se está investigando la utilización de hidrógeno con varios proyectos piloto para otros sectores del transporte como la aviación, el marítimo o el ferrocarril con un sistema de propulsión basado en este gas, y que se espera que al igual que en el sector del automóvil abra nuevas fronteras. [3]

Respecto a la Industria también se están realizando numerosos e importantes avances, el hidrógeno se está convirtiendo en un pilar en la descarbonización de la industria. Para la consecución de este objetivo se están realizando numerosos proyectos entre los que se encuentran: el primer proyecto piloto en Suecia para producir acero sin utilización de carbón, en España hay un proyecto piloto para la producción de amoníaco que comenzó a finales de 2021. Numerosos proyectos aparte de los mencionados anteriormente, se están desarrollando en otros sectores de la industria para la fabricación de cementos, cerámicas, fabricación de vidrio...

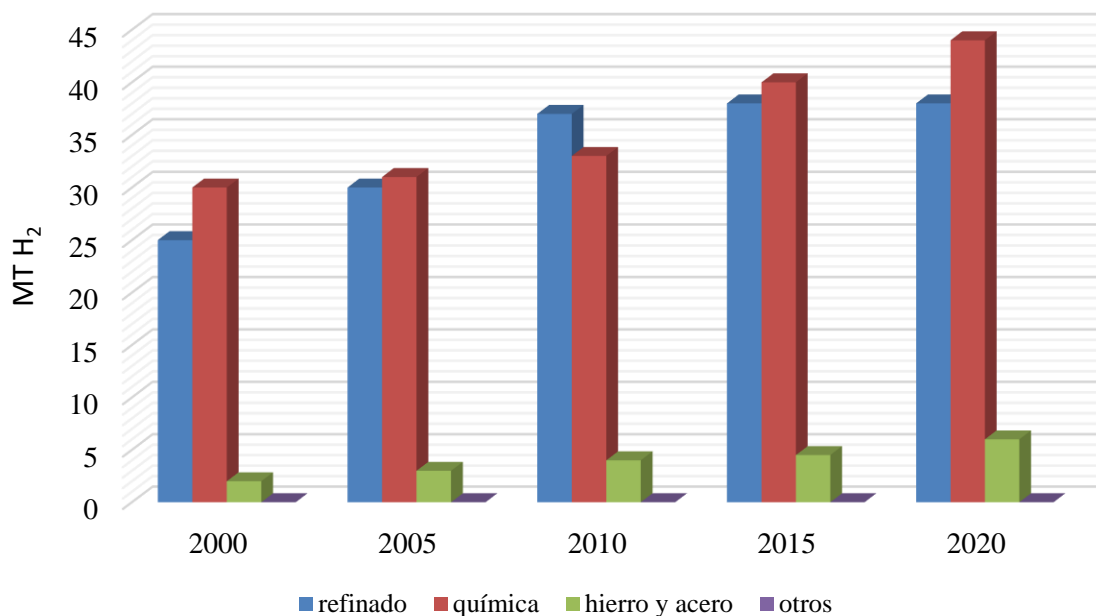


Figura 2-1 Gráfico de la demanda de hidrógeno de la industria [3]

El hidrógeno tiene varias ventajas en comparación con los combustibles fósiles e hidrocarburos. En primer lugar, el hidrógeno tiene un alto rendimiento energético, ya que su combustión libera una gran cantidad de energía en comparación con los combustibles fósiles.

Por ejemplo, el gas natural tiene un rendimiento energético de 55-60 MJ/kg, mientras que el hidrógeno tiene un rendimiento energético de 120-142 MJ/kg.

En segundo lugar, el hidrógeno no libera gases de efecto invernadero al quemarlo, ya que su único producto final es vapor de agua. En comparación, los combustibles fósiles liberan dióxido de carbono y otros gases de efecto invernadero, lo que contribuye al cambio climático. [4]

Además, el hidrógeno es un combustible renovable y puede ser producido a través de procesos de generación de energía renovable como la electrolisis de agua (entre otros), lo que lo hace más sostenible que los combustibles fósiles.

Elemento	Rendimiento energético (KJ/g)
Hidrógeno	142,8
Metano	55,5
Etano	55,6
Propano	50,1
Butano	47,6
Gas natural	55,5
Gasolina	44,8
Diésel	45,5
Carbón	29,3

Tabla 2-1 Rendimientos energéticos por combustible

Como podemos observar en esta tabla el rendimiento energético del hidrógeno es en torno a 3 veces más que el resto de los rendimientos energéticos de los combustibles fósiles, además todos ellos son fuentes agotables de energía y según vaya transcurriendo el tiempo el acceso a ellos se verá muy reducido hasta su completa extinción.

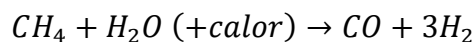
Sin embargo, el hidrógeno es una fuente inagotable de energía en el planeta Tierra ya que podemos obtener esto prácticamente a raíz del agua de mar.

2.2 La producción del Hidrógeno

Para la producción de hidrógeno tenemos una gran variedad de procesos, los dos más conocidos y empleados son:

- Reformado de metano con vapor de agua (SMR: steam methane reforming):
En este proceso se calienta el metano de una corriente de gas natural que reacciona con el vapor a muy alta temperatura entre 700 y 1000 °C en presencia de un catalizador, sometido a una presión de entre las 3-25 atmósferas de presión. La reacción que se produce es una reacción endotérmica y se forma un gas de síntesis.

El gas natural es la fuente principal de metano para la producción de hidrógeno en la industria y refinerías de petróleo.



- Electrólisis del Agua: La electrólisis es un proceso mediante el cual a través de una corriente eléctrica que se hace circular por un tanque de agua se separan las moléculas de hidrógeno y oxígeno presentes en la molécula de agua H₂O.

De manera explícita este proceso no implica ninguna contaminación, pero normalmente la electricidad utilizada para llevar a cabo este tipo de procesos viene del gas, petróleo, carbón... que convierten de manera indirecta la producción de H₂ en contaminante, mientras que si la energía empleada viniese de fuentes de energía renovable convierte la obtención de este gas en no contaminante. Además, la cantidad de H₂ obtenida mediante la electrólisis del

agua es inferior comparada con la cantidad obtenida en el proceso de reformado de vapor-metano.

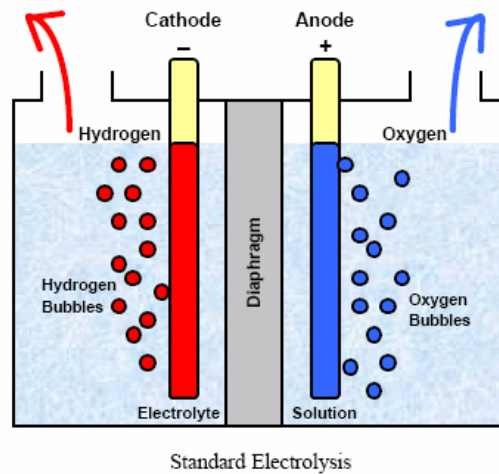


Figura 2-2 Esquema del funcionamiento de la electrólisis del agua [4]

- Otros métodos de producción: a parte de la electrólisis del agua y el reformado con vapor metano tenemos más procesos de producción de hidrógeno menos utilizados que los descritos anteriormente.
 - Producción de hidrógeno mediante la descomposición fotovoltaica del agua a través de la energía solar
 - Producción de hidrógeno a través de microorganismos que utilizan la luz para la producción de este.
 - Producción de hidrógeno mediante la conversión de la biomasa en un gas o líquido del que posteriormente se separa el hidrógeno. [4]

2.3 La purificación del Hidrógeno

La purificación del hidrógeno es un paso clave de gran relevancia entre la producción de hidrógeno y su utilización. Dependiendo de la finalidad de empleo del hidrógeno, necesitaremos una mayor o menor pureza de este gas. Por ejemplo, para los conocidos “fuel cells”, necesitaremos una calidad y pureza bastante altas para nuestro hidrógeno.

Al hidrógeno obtenido de los procesos de producción como la Electrólisis o el reformado de vapor-metano se le denomina hidrógeno crudo. Los métodos de purificación de hidrógeno se pueden clasificar principalmente en 2 categorías: Métodos Físicos y Métodos Químicos. En el Esquema de la Figura 2-3 se aprecia de una manera más gráfica y general los métodos existentes en la purificación de hidrógeno.

En este TFG se desarrollarán los métodos químicos con especial atención sobre los que implican un proceso de adsorción, y más en concreto por su gran aceptación y utilización el PSA (adsorción de oscilación de presión). [2]

Los métodos de purificación de hidrógeno se pueden clasificar principalmente en 2 categorías: Métodos Físicos y Métodos Químicos. En el Esquema de la Figura 2-3 se aprecia de una manera más gráfica y general los métodos existentes en la purificación de hidrógeno. En este TFG se desarrollarán los métodos químicos con especial atención sobre los que implican un proceso de adsorción, y más en concreto por su gran aceptación y utilización el PSA (adsorción de oscilación de presión). [2]

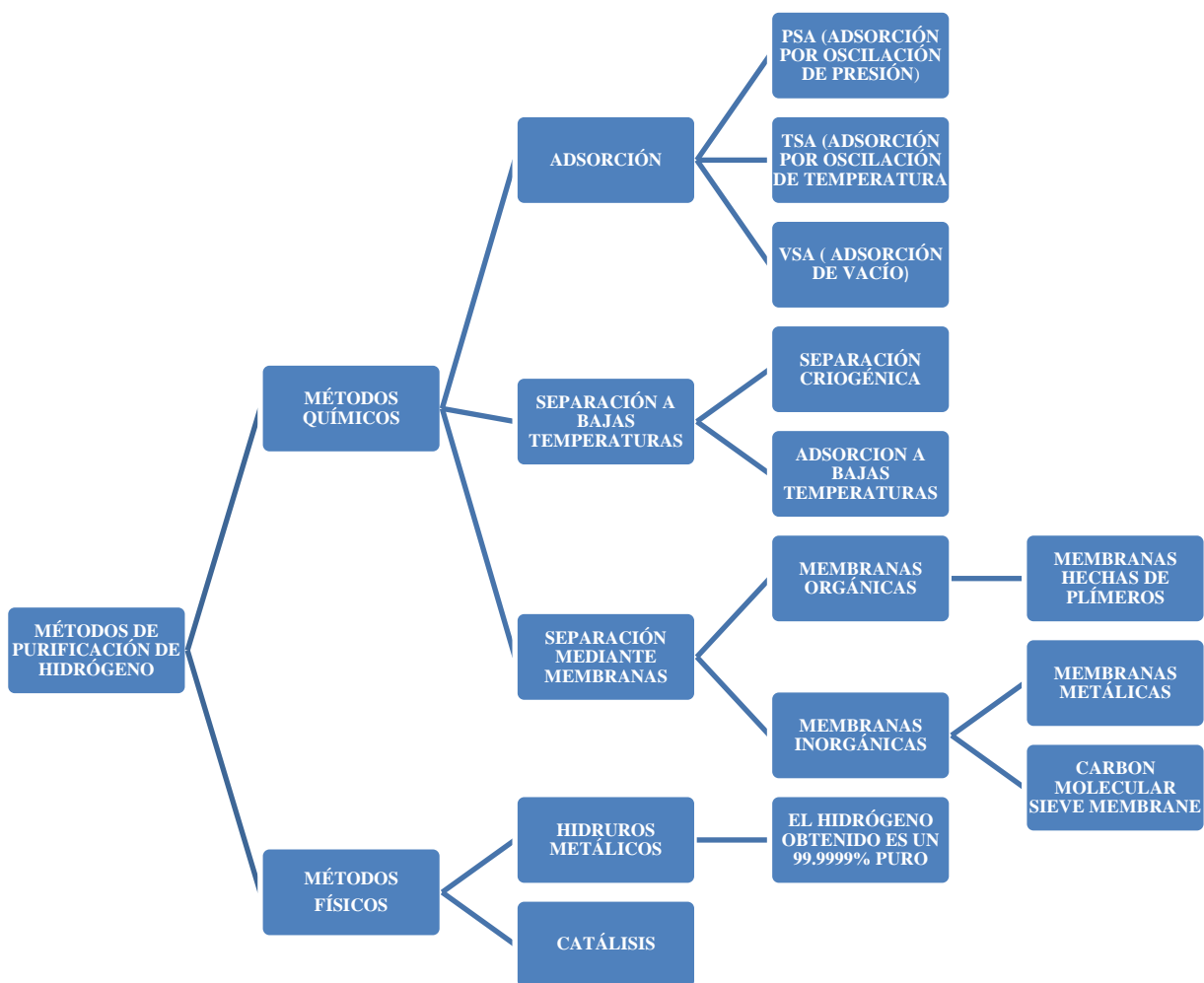


Figura 2-3-Esquema de los distintos métodos de purificación del H2 [2]

Componente %	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂	H ₂ O	O ₂
Gasificación del Carbón	25-35	35-45	15-25	0,1-0,3	0,5-1	15-20	-
Reformado de Gas natural	70-75	10-15	10-15	1-3	0,1-0,5	-	-
Reformado del Metanol	75-80	0.5-2	20-25	-	-	-	-
Gas de coquería	45-60	5-10	2-5	25-30	2-5	-	0,2-0,5
Gas de purga del Metanol	70-80	4-8	5-10	2-8	5-15	-	-
Gas sintético del amoniaco	60-75	-	-	-	15-20	1-3	10-15
Gasificación de la Biomasa	25-35	30-40	10-15	10-20	1	-	0,3-1

Tabla 2-2- Porcentaje de distintos gases obtenidos en función del método de producción [2]

En la Tabla 2-2 tenemos el hidrógeno crudo con los porcentajes medios de las principales mezclas de gases formadas en función de cada proceso de producción.

2.3.1 Sistema PSA

El PSA (adsorción de oscilación de presión) es un proceso de purificación de gas que se ha utilizado con éxito en la purificación del hidrógeno. El hidrógeno se encuentra generalmente en mezclas con otros gases, normalmente: el dióxido de carbono, el metano y el vapor de agua, lo que hace necesario purificarlo antes de su uso.

El PSA se basa en la diferencia en la afinidad de los componentes de la mezcla por el adsorbente. El hidrógeno tiene una afinidad menor por el adsorbente que otros componentes de la mezcla, como el dióxido de carbono, el metano y el vapor de agua. En el proceso de PSA, se utiliza una columna de adsorbente para retener estos componentes no deseados, mientras que el hidrógeno se desliza a través de la columna y es recolectado.

En primer lugar, el gas de hidrógeno se somete a un ciclo de adsorción en el que el gas es presurizado y luego se filtra a través de un adsorbente, como una resina de intercambio iónico o un material de carbono activado. Durante este proceso, las impurezas presentes en el gas se adsorben en el adsorbente, mientras que el hidrógeno puro continúa fluyendo a través del sistema. Una vez que el adsorbente ha alcanzado su capacidad de adsorción, se inicia el ciclo de desorción. Durante este proceso, el adsorbente se purga a baja presión para liberar las impurezas adsorbidas. El hidrógeno puro es entonces recuperado y se recicla de nuevo.

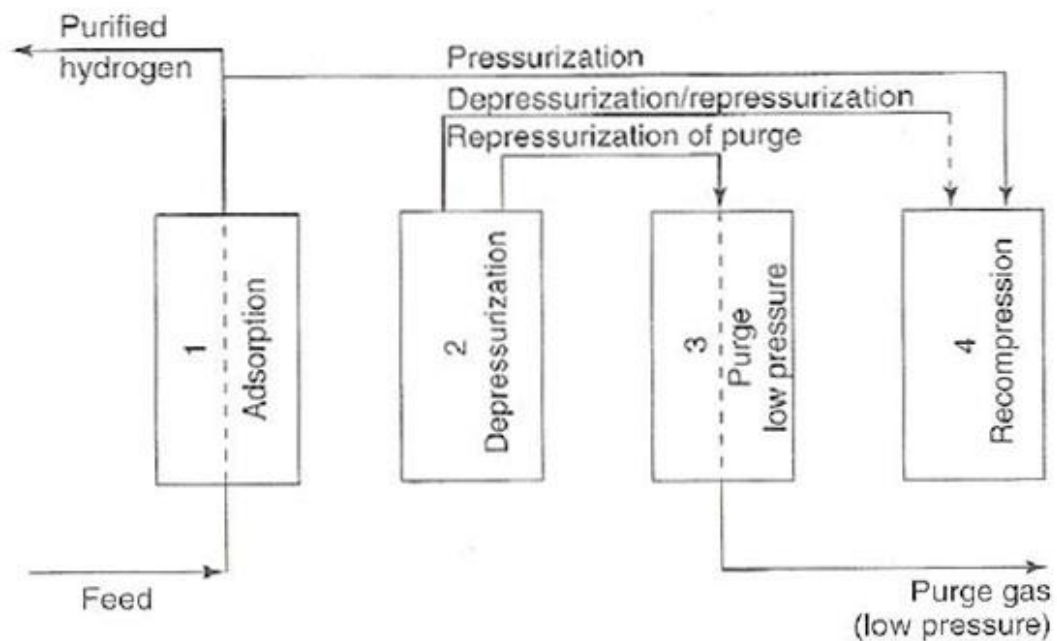


Figura 2-4 Esquema de un sistema PSA con 4 lechos de adsorbente [5]

El PSA es una opción atractiva para la purificación del hidrógeno debido a su eficiencia, fiabilidad y bajo coste. Sin embargo, también tiene algunas limitaciones. Por ejemplo, el proceso es sensible a la contaminación del adsorbente y la columna debe ser reemplazada con regularidad. Además, el proceso requiere una gran cantidad de energía para generar los cambios de presión necesarios para la regeneración del adsorbente.

A pesar de estas limitaciones, el PSA sigue siendo una de las opciones más populares y eficientes para la purificación del hidrógeno. [2]

2.3.2 Separación Criogénica

La separación criogénica es un proceso de purificación de gas que se basa en la diferencia en las propiedades físicas de los componentes de una mezcla de gases a temperaturas extremadamente bajas. El proceso se utiliza para separar y purificar el hidrógeno de mezclas con otros gases como el dióxido de carbono, el metano y el vapor de agua.

La separación criogénica se lleva a cabo en dos etapas: enfriamiento y separación. En la primera etapa, se enfría la mezcla de gases hasta temperaturas extremadamente bajas, generalmente entre -253°C y -163°C . En la segunda etapa, se utiliza un separador criogénico para separar los componentes de la mezcla debido a sus diferentes puntos de congelación.

El hidrógeno se separa debido a su baja temperatura de congelación de $-259,16^{\circ}\text{C}$, mientras que otros componentes de la mezcla, como el dióxido de carbono, el metano y el vapor de agua, permanecen en estado líquido o sólido y se separan fácilmente.

En la tabla siguiente se pueden apreciar la temperatura de condensación de los gases con los que más comúnmente encontramos mezclado el hidrógeno y se puede apreciar claramente la diferencia significativa de temperaturas que tienen estos compuestos con respecto al hidrógeno.

Tabla: Presión = 1 atm	T° de condensación (C°)
Dióxido de Carbono (CO ₂)	-78,5
Metano (CH ₄)	-161,5
Agua (H ₂ O)	0
Monóxido de carbono (CO)	-191,5

Tabla 2-3 Temperaturas de condensación

La separación criogénica es un proceso eficiente para purificar el hidrógeno, ya que es capaz de eliminar impurezas en altas concentraciones y puede lograr altas purezas de hidrógeno, hasta el 99,999%. Además, el proceso es capaz de manejar grandes volúmenes de gas y tiene una larga vida útil del equipo.

Sin embargo, el proceso también tiene algunas limitaciones, como el alto consumo de energía debido a la necesidad de mantener las temperaturas extremadamente bajas y el riesgo de congelación de las tuberías y equipos.

La separación criogénica se utiliza ampliamente en la industria del gas natural para purificar el hidrógeno de mezclas de gas. En conclusión, la separación criogénica es un proceso eficiente y confiable para purificar el hidrógeno de mezclas con otros gases.

Aunque tiene algunas limitaciones, como el alto consumo de energía, sigue siendo una opción aceptable y se espera que su uso continúe creciendo en el futuro. [6]

2.3.3 Separación mediante membranas

La separación mediante membranas es un proceso de purificación de gas que se basa en la diferencia en las propiedades físicas de los componentes de una mezcla de gases para separarlos a través de una membrana selectiva.

El proceso se utiliza para separar y purificar el hidrógeno de mezclas con otros gases como el dióxido de carbono, el metano y el vapor de agua (Figura 2-4).

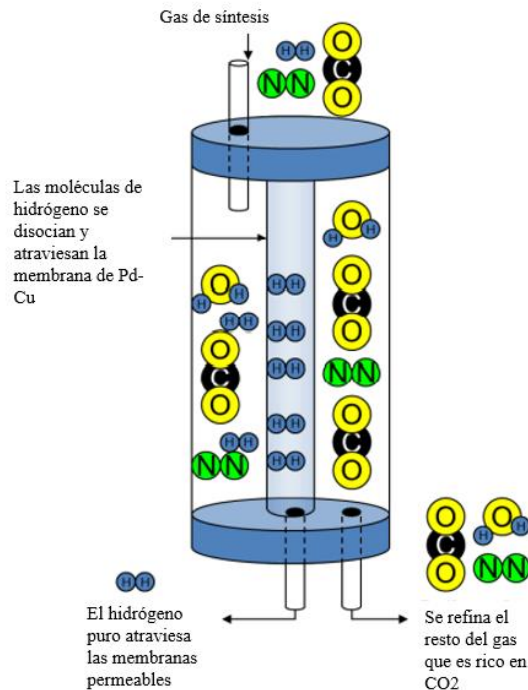


Figura 2-5 Esquema explicativo de la separación mediante membranas [7]

La separación mediante membranas se lleva a cabo mediante el uso de una membrana selectiva que permite el paso de hidrógeno mientras retiene otros componentes de la mezcla. La membrana selectiva puede ser de diferentes tipos, como las membranas de polímero, cerámica o metal. Cada tipo de membrana tiene sus propias ventajas y desventajas en términos de selectividad, estabilidad y resistencia.

Las membranas de polímeros son las más comúnmente utilizadas debido a su bajo coste y buena resistencia. Estas membranas son generalmente fabricadas a partir de polímeros termoplásticos o termoendurecibles, como el polietileno o la polisulfona. Sin embargo, tienen una selectividad limitada en comparación con otras membranas.

Las membranas de cerámica son más selectivas que las membranas de polímeros, pero también son más costosas y menos resistentes. Estas membranas se fabrican a partir de materiales como alúmina, silicatos y perovskitas. A menudo se utilizan en aplicaciones de alta presión debido a su alta resistencia mecánica.

Las membranas de metal son altamente selectivas y resistentes, pero también son las más costosas. Estas membranas se fabrican a partir de materiales como el platino, el oro o el paladio. A menudo se utilizan en aplicaciones de alta presión y altas temperaturas debido a su alta resistencia y selectividad. [7]

Cada tipo de membrana tiene sus propias ventajas y desventajas en términos de coste, resistencia y selectividad. Es importante elegir el tipo de membrana adecuado para la aplicación específica y tener en cuenta los costos asociados a su fabricación y sustitución. Además, es importante considerar la compatibilidad de la membrana con el proceso de purificación del hidrógeno y su resistencia a la corrosión (Tabla 2-4).

Una de las ventajas de la separación mediante membranas es su alta eficiencia y capacidad para lograr altas purzas de hidrógeno, hasta el 99,999%. Además, el proceso es capaz de manejar grandes volúmenes de gas y tiene una larga vida útil del equipo. La separación mediante membranas es un proceso más limpio y requiere menos energía en comparación con otros procesos de purificación de gas como la separación criogénica.

Sin embargo, también tiene algunas limitaciones, como la necesidad de mantener la estabilidad de la membrana y la posibilidad de obstrucción de la membrana debido a la acumulación de impurezas. Además, el costo de las membranas selectivas puede ser alto, lo que puede aumentar el costo total del proceso.

	Polímeros Densos	Cerámica microporosa	Cerámica Densa	Metálica
Rango de temperaturas (°C)	<100	200-600	600-900	300-600
Selectividad H₂	baja	moderada	muy alta	muy alta
Flujo de H₂	bajo	alto	moderado	alto
Elementos problemáticos	CO ₂	-	H ₂ S	CO
Ejemplos de materiales	polímeros	alúmina, sílice	SrCeO, BaCeO	Paladio, Pd-Cu, Pd-Au

Tabla 2-4 Compatibilidad de las membranas en función de su material y fabricación [7]

2.4 El proceso de Adsorción

La capacidad de adsorción de los sólidos porosos ya fue detectada en el siglo XVIII, por los experimentos llevado a cabo por Scheele y Fontana, [5] pero la aplicación práctica de este proceso en gran escala en la separación y purificación de caudales de fluidos a nivel industrial es bastante reciente.

Adsorción es un proceso físico en el cual están en contacto un sólido y un fluido, durante este proceso las moléculas del fluido se adhieren al sólido más en concreto a su superficie. Las moléculas que quedan retenidas en la superficie del sólido reciben el nombre de adsorbato, en este proceso de adherencia se produce energía en forma de calor. Igual que este proceso de adherencia recibe el nombre de adsorción, el proceso inverso por el cual el adsorbato se despegue de la superficie del sólido recibe el nombre de desorción.

En el proceso de adsorción están implicados muchos factores que pueden alterar el rendimiento del proceso. A las moléculas que forman parte del fluido que son susceptibles de ser adsorbidas reciben el nombre de absorbible. Uno de los principales factores que afectan a este proceso es la temperatura. Si la temperatura es constante, la adsorción pasa a depender únicamente de la concentración del adsorbato, y dando lugar a las isotermas de adsorción.

Las isotermas de adsorción son una herramienta utilizada para describir cómo la cantidad de adsorbato adsorbida en un adsorbente varía con la presión o concentración del adsorbato en el medio externo. Hay varios tipos diferentes de isotermas, cada una con características únicas que pueden proporcionar información sobre el proceso de adsorción y el comportamiento del sistema.

2.4.1 Calor de Adsorción

El calor de adsorción es la energía requerida para adsorber una molécula de un gas o líquido en una superficie sólida. La adsorción es un proceso exotérmico, lo que significa que libera calor. El calor de adsorción se puede medir utilizando técnicas calorimétricas, como la calorimetría diferencial de barrido (DSC) o la calorimetría de isoterma de adsorción (ICA). El calor de adsorción es una medida de la fuerza de la interacción entre la molécula adsorbida y la superficie del adsorbente. Los adsorbentes con un calor de adsorción más alto tienden a tener una mayor capacidad de adsorción y una mayor selección de

moléculas. El calor de adsorción puede utilizarse para caracterizar y comparar diferentes adsorbentes y para optimizar el diseño de procesos de adsorción. [6]

El calor de adsorción isostérico se refiere a la cantidad de calor necesario para cambiar la presión de adsorción de un gas en un adsorbente específico a una determinada temperatura. Este calor se relaciona con las interacciones entre el gas y el adsorbente y puede ser utilizado para caracterizar la estabilidad y la afinidad del gas hacia el adsorbente. El calor de adsorción isostérico se mide mediante un calorímetro de adsorción, el cual registra el cambio en la entalpía de un sistema de adsorción a medida que se adsorbe el gas.

La ecuación del calor de adsorción isostérico se relaciona con la constante de equilibrio de la adsorción mediante la ecuación:

$$\Delta H^{\circ} = nRT * \ln \left(\frac{Q_e}{Q_0} \right) \quad \text{Ec. 2-1}$$

Donde:

ΔH° es el calor de adsorción isostérico (J/mol)

n es el número de moles de adsorbato adsorbidos por unidad de masa del adsorbente.

R es la constante universal de los gases, medida en (J/mol*K)

T es la temperatura, medida en grados Kelvin (K).

ln es el logaritmo neperiano.

Q_e es la variable que mide la capacidad de adsorción del adsorbente en el estado de equilibrio. (mg/g)

Q_0 es la variable adimensional que mide la capacidad de adsorción del adsorbente en el estado inicial. (mg/g)

La ecuación anterior indica que el calor de adsorción isostérico es proporcional al logaritmo de la relación entre la capacidad de adsorción en el estado de equilibrio y en el estado inicial. Esto significa que cuanto mayor sea la diferencia entre estas dos cantidades, mayor será el calor de adsorción isostérico.

2.4.2 Isoterma de Langmuir

Una de las isotermas más comunes es la isoterma de Langmuir, se basa en la idea de que el adsorbato se adsorbe en sitios específicos y activos en la superficie del adsorbente, y que la adsorción se detiene cuando todos los sitios están ocupados. La ecuación matemática que representa esta isoterma es [8]:

$$q_e = \frac{K_{ads} * C_e}{1 + K_{ads} * C_e} \quad \text{Ec. 2-2}$$

Donde:

q_e es la cantidad de adsorbato adsorbida por unidad de masa de adsorbente (mg/g)

C_e es la concentración de adsorbato en el medio externo (mol/L)

K_{ads} es la constante de adsorción de Langmuir (L/mol)

La constante de adsorción de Langmuir, K_{ads} , es una medida de la afinidad del adsorbato por el adsorbente y está relacionada con la energía de adsorción.

La ecuación anterior se puede representar gráficamente como una recta en un gráfico de q_e vs C_e , con un punto de inflexión en $(1/K_{ads}, q_m)$, donde q_m es la cantidad máxima de adsorbato adsorbida.

Además, existe una ecuación relacionada con la isoterma de Langmuir llamada ecuación de la superficie libre, que se utiliza para calcular la energía de adsorción (ΔG) a partir de la constante de adsorción de Langmuir (K_{ads}):

$$\Delta G = -RT * \ln(K_{ads}) \quad \text{Ec. 2-3}$$

Donde:

R es la constante universal de los gases (L·atm/(mol·K))

T es la temperatura en grados Kelvin

En resumen, la ecuación principal de la isoterma de Langmuir es $q_e = (K_{ads}C_e) / (1+K_{ads}C_e)$ donde se describe la cantidad de adsorbato adsorbida en función de la concentración del adsorbato en el medio externo, y se relaciona con la constante de adsorción de Langmuir, K_{ads} , que a su vez está relacionada con la energía de adsorción.

2.4.3 Isoterma de Freundlich

Otra isoterma común es la isoterma de Freundlich [8], que se basa en la idea de que la adsorción es un proceso heterogéneo y que la energía de adsorción varía con la cantidad de adsorbato adsorbida.

La ecuación matemática que representa esta isoterma es:

$$q_e = K_f * C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Ec. 2-4}$$

Donde:

q_e es la cantidad de adsorbato adsorbida por unidad de masa de adsorbente (mg/g)

C_e es la concentración de adsorbato en el medio externo (mol/L)

K_f es la constante de adsorción de Freundlich (L/g^(1/n) mol^(1-1/n))

n es una variable adimensional es el parámetro de heterogeneidad, un número real positivo, que indica el grado de heterogeneidad del proceso de adsorción.

La constante de adsorción de Freundlich, K_f , es una medida de la capacidad del adsorbente para adsorber el adsorbato, y el parámetro n es un indicador del grado de heterogeneidad del proceso de adsorción, siendo $n > 1$ para un proceso homogéneo y $n < 1$ para un proceso heterogéneo.

La ecuación anterior se puede representar gráficamente como una curva en un gráfico de q_e vs C_e , con un punto de inflexión en $(1/K_f, q_m)$, donde q_m es la cantidad máxima de adsorbato adsorbida.

2.4.4 Isoterma de BET

La isoterma de BET (Brunauer-Emmett-Teller) se basa en la idea de que la adsorción se produce en capas y que la energía de adsorción varía con la cantidad de adsorbato adsorbida. La ecuación matemática que representa esta isoterma es [8]:

$$q_e = \frac{C_e}{\left(1 + \frac{C_e}{C} * \left(1 - \frac{q_e}{Q_m}\right)\right)^{\frac{1}{m}}} \quad \text{Ec. 2-5}$$

Donde:

q_e es la cantidad de adsorbato adsorbida por unidad de masa de adsorbente (mg/g)

C_e es la concentración de adsorbato en el medio externo (mol/L)

C es una constante relacionada con la capacidad del adsorbente para adsorber el adsorbato (mg/g por mol/L)

Q_m es la cantidad máxima de adsorbato adsorbida (mg/g)

m es una variable adimensional relacionado con el tipo de adsorción.

La ecuación de BET se utiliza para describir la adsorción en sólidos microporosos, y se basa en la idea de que la adsorción se produce en dos etapas: una primera etapa de adsorción en sitios superficiales, seguida de una segunda etapa de adsorción en sitios intrínsecos. La ecuación de BET se representa gráficamente como una curva recta en un gráfico $\log(q_e)$ vs $\log(C_e)$.

La constante C y el exponente m se pueden obtener a partir de los puntos de inflexión de la curva de BET, y proporcionan información sobre el tipo de adsorción y la capacidad del adsorbente para adsorber el adsorbato.

Además, existe una ecuación relacionada con la isoterma de BET llamada ecuación de BET para área superficial específica (SBET), que se utiliza para calcular el área superficial específica (SBET) del adsorbente a partir de la constante de BET (C):

$$SBET = C * R * \frac{T}{P_0} \quad \text{Ec. 2-6}$$

Donde:

R es la constante universal de los gases (Joules por mol·K)

T es la temperatura en grados Kelvin

P_0 es la presión de vapor del gas adsorbato a la temperatura (Pa)

2.4.5 Isoterma lineal y Ley de Henry

La isoterma lineal se refiere a una relación matemática entre la cantidad de una sustancia adsorbida en un adsorbente y la presión del gas en el equilibrio. Esta relación se puede expresar mediante una ecuación lineal, en la cual la cantidad de gas adsorbida aumenta proporcionalmente a la presión del gas. Esta relación se da en adsorbentes microporosos. [6]

Por otro lado, la ley de Henry es una ecuación que describe la relación entre la concentración de un gas en una disolución y la cantidad de gas adsorbida en un adsorbente sólido.

La ley de Henry se puede expresar mediante una ecuación matemática lineal, en la cual la cantidad de gas adsorbida aumenta proporcionalmente a la concentración del gas en la solución. Esta relación se da en adsorbentes macro porosos.

La ley de Henry es una forma específica de la isoterma lineal que se utiliza para describir la adsorción de gases en los adsorbentes. La ecuación para la ley de Henry es:

$$Q = K * H * P \quad \text{Ec. 2-7}$$

Donde:

Q es la cantidad de gas adsorbida en el adsorbente (mg/L).

P es la presión parcial del gas en el gas (atm).

K es la constante de equilibrio de Henry, que es una constante que relaciona la concentración de gas disuelto en un líquido con la presión parcial del gas en el medio gaseoso en equilibrio con el líquido (atm).

H es la concentración molar del gas en la fase gaseosa (mol/L).

La ecuación de la isoterma lineal y la ley de Henry son útiles para describir cómo la cantidad de sustancia adsorbida en un adsorbente cambia con la presión parcial de la sustancia en el gas.

Estas ecuaciones se pueden utilizar para predecir cómo la adsorción de una sustancia en un adsorbente cambiará con la presión parcial de la sustancia en el gas y para diseñar sistemas de adsorción eficientes.

2.4.6 Tipos de adsorción

La fisisorción es un proceso físico en el cual una molécula o ion se adsorbe en la superficie de un sólido o líquido debido a las fuerzas intermoleculares entre ellos, como las fuerzas de Van der Waals o las fuerzas de London. Es importante mencionar que en la fisisorción no se producen cambios químicos en las moléculas adsorbida y adsorbente, y el proceso puede ser reversible.

Las fuerzas de Van der Waals son un tipo de interacción intermolecular que se da entre moléculas o entre moléculas y sólidos. Estas fuerzas se originan debido a fluctuaciones momentáneas en la distribución de cargas eléctricas dentro de las moléculas. Aunque estas fluctuaciones son pequeñas, pueden generar campos eléctricos que interactúan con otras moléculas cercanas, generando una atracción entre ellas.

En la fisisorción, las fuerzas de Van der Waals entre las moléculas adsorbida y el adsorbente son las responsables de la adsorción de la molécula en la superficie del adsorbente. Estas fuerzas son más débiles que las fuerzas de enlace químico, pero son suficientes para mantener unidas a las moléculas adsorbida y adsorbente.

La intensidad de las fuerzas de Van der Waals depende de varios factores, como la naturaleza de las moléculas involucradas y la distancia entre ellas. Por lo general, las moléculas con dipolos momentáneos más grandes tienen una mayor afinidad por los sólidos y tienden a adsorberse con mayor facilidad. Además, cuanto más cerca estén las moléculas, más intensas serán las fuerzas de Van der Waals entre ellas.

Respecto a las fuerzas de London son un tipo de interacción intermolecular debido a fluctuaciones en la densidad de los electrones en las moléculas. Estas fluctuaciones generan fluctuaciones momentáneas en la polarización de las moléculas, lo que a su vez genera campos eléctricos que interactúan con otras moléculas cercanas. Estas fluctuaciones son similares a las que se producen en las fuerzas de Van der Waals, pero son más débiles.

A parte de fisisorción el otro tipo de adsorción existente es la quimisorción. La quimisorción es un proceso en el cual una molécula se une a otra mediante enlaces químicos, es un proceso en que se produce

un cambio químico en las moléculas involucradas. En la quimisorción, se producen cambios en la estructura molecular de las moléculas adsorbida y adsorbente. Es importante mencionar que el proceso de quimisorción no siempre es reversible.

Un ejemplo común de quimisorción es el uso de catalizadores para convertir el metano en dióxido de carbono y agua mediante una reacción química conocida como oxido-reducción. La quimisorción es un proceso irreversible, ya que como se ha dicho anteriormente se producen cambios en la estructura molecular de las moléculas involucradas. [6]

2.5 Adsorbentes

Los adsorbentes son sustancias utilizadas para adsorber otras sustancias y tienen propiedades físicas específicas que les permiten ser eficientes en esta tarea. Algunas de las propiedades físicas ideales de los adsorbentes incluyen [6]:

- Alta porosidad:** los adsorbentes con alta porosidad tienen un gran número de poros o espacios vacíos en su estructura, lo que les permite adsorber grandes cantidades de sustancias.
- Superficie específica grande:** la superficie específica se refiere a la cantidad de área superficial disponible por unidad de masa del material. Los adsorbentes con una alta superficie específica tienen una gran cantidad de área de superficie disponible para adsorber sustancias.
- Buena estabilidad química:** los adsorbentes deben ser estables químicamente y resistentes a la degradación en presencia de diferentes compuestos químicos.
- Buena estabilidad térmica:** los adsorbentes deben ser estables térmicamente y resistentes a la degradación bajo diferentes condiciones de temperatura.
- Buena selectividad:** los adsorbentes deben ser capaces de seleccionar y adsorber solo los compuestos deseados, dejando los no deseados sin adsorber.
- Buena regenerabilidad:** los adsorbentes deben ser fácilmente regenerables y reutilizables después de haber sido utilizados para adsorber sustancias.

En la Figura 2-6, se pueden apreciar los tipos de adsorbentes más utilizados actualmente, en función de los parámetros expuestos anteriormente, su finalidad y el sector en el que son empleados, hay cierta preferencia por un tipo de adsorbentes u otros.

Como se puede observar el adsorbente más empleado a nivel industrial es el Carbón activo y seguido de la Zeolita. Entre la Zeolita y el carbón activo suponen dos tercios de los adsorbentes empleados a nivel industrial. El último tercio de los adsorbentes empleados a nivel industrial son de una gran variedad destacando ligeramente los silicatos y el carbonato de calcio.

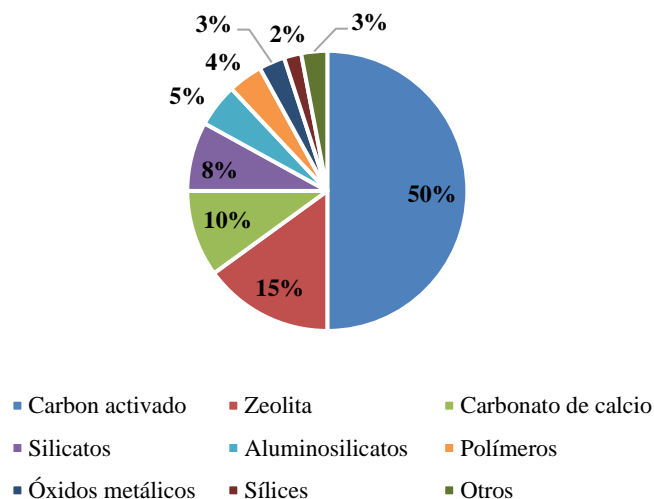


Figura 2-6 Gráfico de empleo en función del tipo de adsorbente

2.5.1 Carbón activo

El carbón activo es un material con propiedades físicas únicas debido a su alta porosidad y superficie específica. Estas propiedades se deben a la activación del carbón mediante procesos químicos o térmicos, lo cual rompe los enlaces químicos y aumenta la porosidad y la superficie específica del carbón.

La porosidad del carbón activo se refiere a la cantidad de espacio vacío o poroso en el material. Esta porosidad puede ser de diferente tipo, como poros de microporosidad y poros de mesoporosidad.

Los poros de microporosidad son pequeños y tienen un diámetro menor a 2 nm, mientras que los poros de mesoporosidad tienen un diámetro entre 2 y 50 nm. La alta porosidad del carbón activo es responsable de su gran capacidad de adsorción.

La superficie específica del carbón activo es muy alta, y puede llegar a ser varios cientos de veces mayor que la del carbón no activado.

Esta alta superficie específica es responsable de su gran capacidad de adsorción y su eficiencia en la eliminación de impurezas. El carbón activo tiene como superficie específica de 800 a 1500 m²/g y la capacidad de adsorción de 0,2 a 3 g/g. [9]

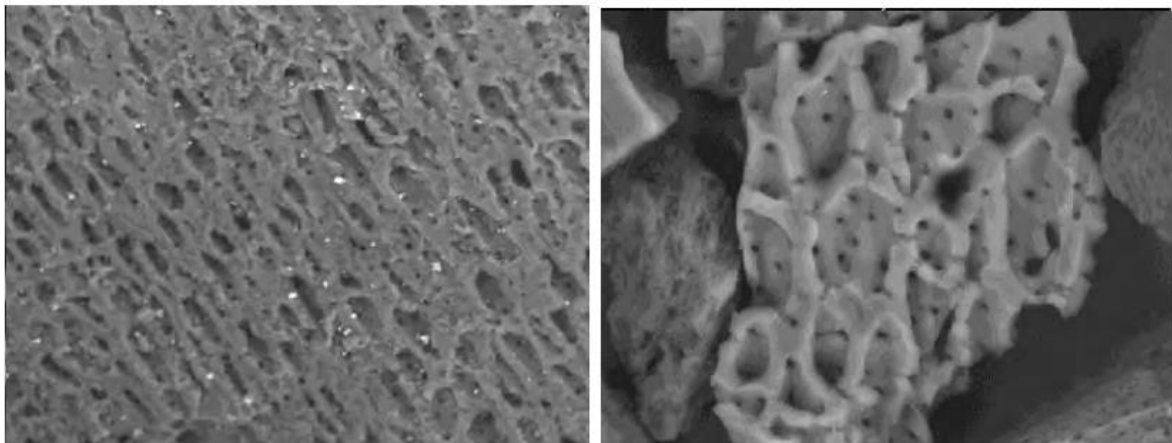


Figura 2-7 Imágenes microscópicas de 600 aumentos derecha y de 400 izquierda [9]

Existen diferentes tipos de carbón activo, cada uno con características y propiedades específicas. Los principales tipos de carbón activo son el carbón activo de origen vegetal, el carbón activo de origen animal y el carbón activo de origen mineral.

El carbón activo de origen vegetal es el más comúnmente utilizado en aplicaciones de purificación de agua y aire debido a su alta porosidad y superficie específica. El carbón activo de origen animal es menos común, pero se utiliza en aplicaciones de purificación de productos alimenticios debido a su alta pureza y baja cantidad de minerales.

El carbón activo de origen mineral es menos comúnmente utilizado, pero se utiliza en aplicaciones de purificación de petróleo y gas debido a su alta resistencia a la degradación térmica y química.

El proceso para tratar el carbón para convertirlo en carbón activo se conoce como activación, y existen dos métodos comunes: activación con vapor y activación con gas.

Ambos consisten en someter el carbón a altas temperaturas en presencia de vapor de agua o un gas activante para romper los enlaces químicos y aumentar la porosidad y superficie específica. El carbón activado se enfría, se somete a un proceso de tamizado.

A continuación, se adjunta una tabla resumen con los datos destacados del carbón activo:

Composición elemental	88% carbón, 12% hidrógeno, nitrógeno, azufre, oxígeno y cenizas
Materias primas comunes	Madera, carbones, coque de petróleo, huesos, cáscara de coco y frutos secos
Proceso de fabricación	Pirólisis con dos etapas: carbonización a baja temperatura (500-800 °C) y activación a alta temperatura (900-1100 °C) con gases oxidantes
Superficie específica	Entre 800-1500 m ² /g
Porosidad	Entre 15-40%
Propiedades	Superficie no polar, ideal para adsorción de moléculas orgánicas y difusión de moléculas lineales y ramificadas
Aplicaciones comunes	Eliminación de detergentes, pesticidas, desechos industriales y metales pesados en la purificación de recursos acuíferos

Tabla 2-5 Tabla con valores característicos del carbón activo [6]

Para la simulación el adsorbente empleado ha sido el carbón activo, debido a que es el adsorbente más empleado a nivel industrial.

En la figura 3-1, se puede observar cómo interactúa el carbón activo en un proceso de adsorción, con cada uno de los compuestos. El CO, el CH₄ y el CO₂ son los compuestos más comunes en procesos de purificación del hidrógeno. Como se aprecia, aunque se explicara más adelante en este punto tres de desarrollo de la memoria, el carbón activo en un proceso de adsorción donde estén presentes estos elementos, tiene una mayor afinidad por el CO₂, luego por el CO y por último por el CH₄, esto provoca que la concentración del compuesto por el que tenga mayor afinidad va a ser mayoritaria después del proceso de adsorción y es un factor a tener en cuenta a la hora de realizar posteriormente las simulaciones. [10]

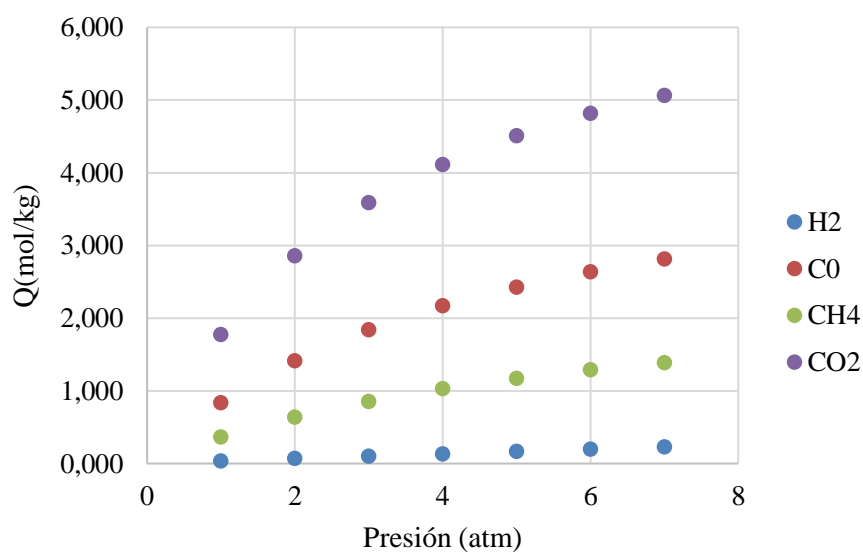


Figura 2-8 Capacidad de adsorción del C activo en función del compuesto y presión [10]

2.5.2 La dolomita

La dolomita es un mineral compuesto de carbonato de calcio y magnesio ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Es un mineral de color blanco, gris o rosado y cristaliza en el sistema trigonal. Es un mineral muy común en la corteza terrestre y se encuentra en rocas sedimentarias, como las rocas dolomíticas.

Como adsorbente, tiene propiedades físicas similares a las de la calcita (CaCO_3), ya que ambos son carbonatos. Sin embargo, debido a la presencia de magnesio en su estructura, la dolomita tiene una mayor dureza y resistencia a la abrasión en comparación con la calcita.

Existen diferentes tipos de dolomita según su origen geológico y su aplicación. La dolomita natural es utilizada como una fuente de magnesio, calcio y carbono para la agricultura, la industria química y la construcción.

La dolomita calcinada es utilizada como una fuente de magnesio y calcio para la fabricación de vidrio y cerámica. La dolomita refractaria se utiliza como un material refractario para la industria de la construcción de hornos y la industria siderúrgica.

La dolomita se utiliza como adsorbente en aplicaciones relacionadas con el tratamiento de agua y aguas residuales, debido a su capacidad para adsorber iones de calcio y magnesio.

También se utiliza en la purificación de aire, ya que es capaz de adsorber compuestos orgánicos volátiles y dióxido de carbono. La dolomita tiene como superficie específica de 20 a 50 m^2/g y capacidad de adsorción de 0,1 a 0,5 g/g .

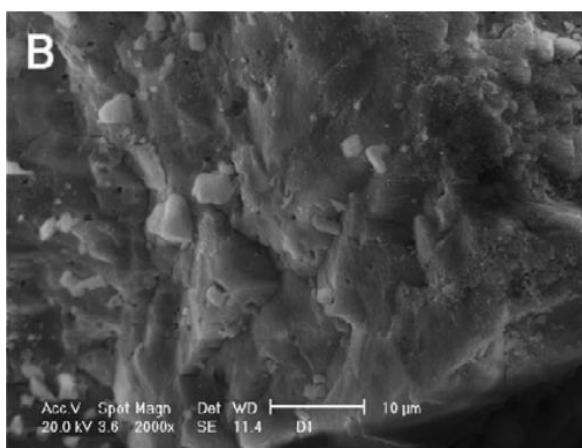


Figura 2-9 Imagen de la Microscópica de la Dolomita 10 μm [11]

La dolomita tiene una gran superficie específica y un alto volumen de poros, lo que le permite adsorber una gran cantidad de gases.

Además, su estructura cristalina hexagonal y la presencia de iones de magnesio en su composición química hacen que sea capaz de adsorber gases ácidos, como el dióxido de carbono. La presencia de iones de calcio en su estructura química también le da una alta selectividad para adsorber gases básicos, como el amoníaco. [11]

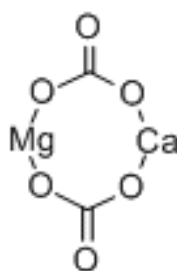


Figura 2-10 Composición química de la dolomita

2.5.3 Conchas de mar (Carbonato cálcico)

Las conchas de mar son un material natural compuesto principalmente de carbonato de calcio (CaCO_3). Como adsorbentes, tienen una alta capacidad de adsorción debido a su alto contenido de carbono. También tienen una gran superficie específica debido a su estructura porosa. Esto les permite adsorber moléculas de gases, líquidos y sólidos.

Además, las conchas de mar tienen una baja densidad y una buena resistencia mecánica, lo que las hace ideales para su uso en aplicaciones de tratamiento de agua y aire.

También son ampliamente disponibles y económicas, lo que las hace una opción atractiva para su uso como adsorbentes. Sin embargo, la eficacia de las conchas de mar como adsorbentes puede variar dependiendo del tipo de concha y del compuesto a ser adsorbido. Las conchas de mar tienen como superficie específica de 20 a 50 m^2/g y capacidad de adsorción de 0,1 a 0,5 g/g [12]

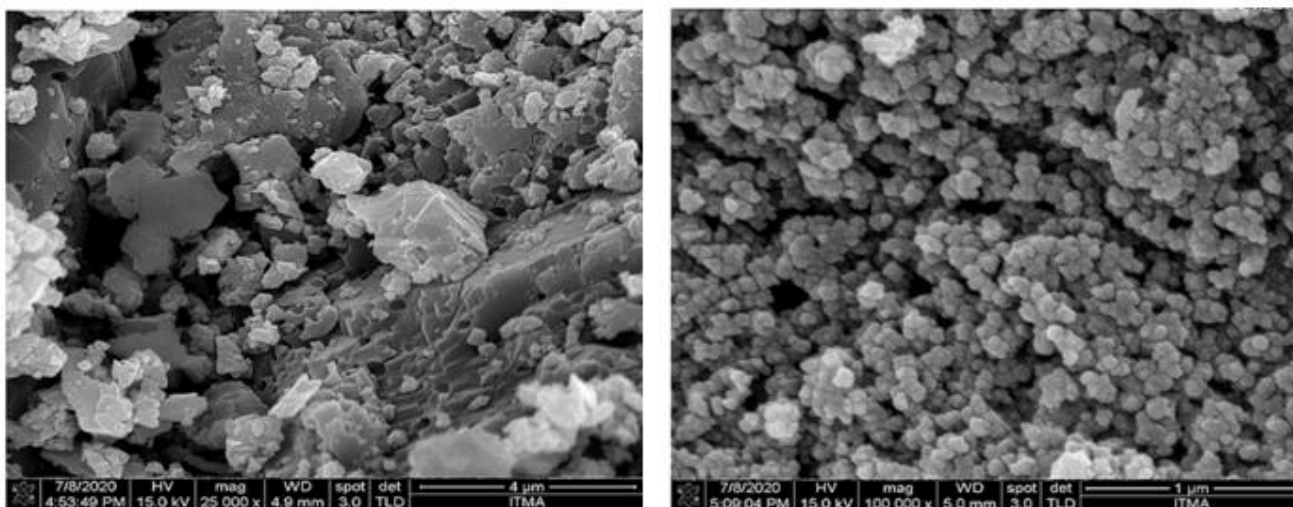


Figura 2-11 Imágenes microscópicas, izquierda aumento de 4 μm y derecha 1 μm [12]

3 DESARROLLO DEL TFG

3.1 Introducción

La adsorción es un proceso fundamental en la industria química e implica como se ha desarrollado en el apartado 2 de este documento, una adsorción de un soluto (adsorbato) de una corriente en la superficie de un sólido(adsorbente). Para optimizar la eficiencia de este proceso, se utilizan modelos matemáticos que permiten predecir la cantidad de adsorbato que puede ser adsorbida en una superficie determinada.

Estos modelos se basan en las propiedades físicas y químicas de los adsorbatos y adsorbentes, la superficie de adsorción y las condiciones operativas. En este apartado, se presentará un modelo matemático desarrollado para describir el proceso de adsorción.

Este apartado está planteado para entender paso a paso cual ha sido el proceso lógico detrás del desarrollo del modelo para poder efectuar las simulaciones. En primer lugar, se comienza con el desarrollo de las ecuaciones matemáticas para una sola etapa de adsorción con corriente cruzada que es el modelo más básico existente.

Posteriormente se plantearán las ecuaciones y los balances másicas para un proceso de adsorción con corrientes cruzadas en múltiples etapas. Las anteriores ecuaciones matemáticas planteadas serán la base para entender y aplicar el proceso de adsorción que se empleará en la simulación que es un proceso de adsorción en contracorriente en múltiples etapas.

Tras el desarrollo del modelo matemático empleado para el proceso de adsorción en múltiples etapas se desarrolla y se explica el método de cálculo Newton-Raphson que será el método de cálculo que finalmente se utilizará en el código del programa del Python script.

3.2 Proceso de Adsorción

3.2.1 Adsorción con una etapa

La manera más simple de realizar el proceso de adsorción es en una etapa en la cual tenemos una corriente de alimentación y una corriente que contiene el adsorbente.

En la Figura 3-1, la circunferencia con un 1 en su interior representa el bloque lógico donde ocurre la adsorción del soluto. La corriente de entrada de la disolución con el adsorbato es el flujo L(izquierda→derecha) y la corriente que contiene el adsorbente es el flujo S (arriba→abajo).

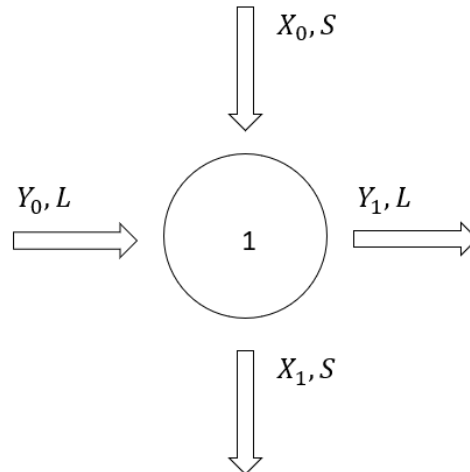


Figura 3-1 Esquema de un proceso de adsorción en una etapa

De manera esquemática aparece representado un proceso de adsorción realizado en una sola etapa en la siguiente figura, siendo X la concentración de soluto en el adsorbente e Y la concentración de soluto en la corriente de alimentación. Las concentraciones de soluto varían a lo largo del proceso, la concentración de soluto en el adsorbente se incrementa de $X_0 \rightarrow X_1$ mientras que la concentración de soluto en la disolución disminuye de $Y_0 \rightarrow Y_1$. Las corrientes vienen denominadas por S para la disolución y L para el adsorbente. El balance másico del soluto del sistema representado previamente viene dado entonces por la siguiente ecuación:

$$L[Y_0 - Y_1] = S[X_1 - X_0] \quad \text{Ec. 3-1}$$

En la Ec. 2-7 aparece representado el equilibrio másico del sistema donde el flujo de la corriente de alimentación L multiplicado por la diferencia de la concentración de soluto en la disolución $[Y_0 - Y_1]$ tiene que ser igual al flujo del adsorbente multiplicado por la diferencia de concentración de soluto en el adsorbente $[X_1 - X_0]$.

En la Figura 3-2, L/S representa la línea de la operación que pasa por los puntos $[X_0, Y_0]$, $[X_1, Y_1]$. Si las corrientes de entrada están en equilibrio perfecto entonces el punto P^* $[X_1^*, Y_1^*]$ se ubicará de manera exacta en la curva de equilibrio, en caso de no alcanzarse ese equilibrio por diversos factores, entonces el punto P $[X_1, Y_1]$ se aproximará con mayor o menor precisión a la curva de equilibrio.

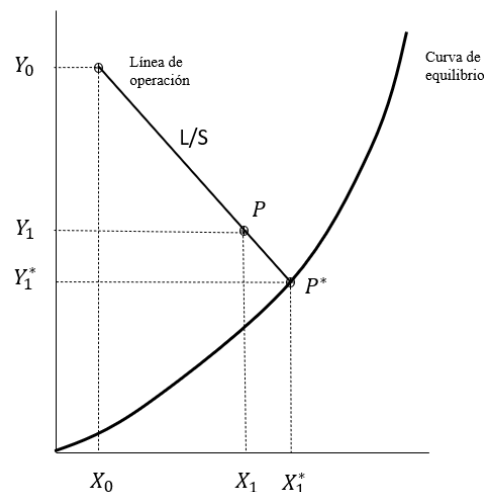


Figura 3-2 Representación gráfica de un proceso de adsorción en una etapa

3.2.2 Adsorción con varias etapas en corriente cruzada

Una vez desarrollada la ecuación matemática para un proceso de adsorción en una sola etapa, y una vez entendido su funcionamiento, la adsorción en varias etapas con corriente cruzada es bastante similar. La ecuación matemática del balance másico se puede establecer en varias etapas para el mismo proceso de adsorción, es decir, la ecuación del balance másico establecido en el Ec. 3-1 es el mismo para cada etapa.

La principal diferencia reside en que la corriente de alimentación de la segunda etapa N=2 es la corriente de salida de la primera etapa N=1 y lo mismo para la tercera etapa.

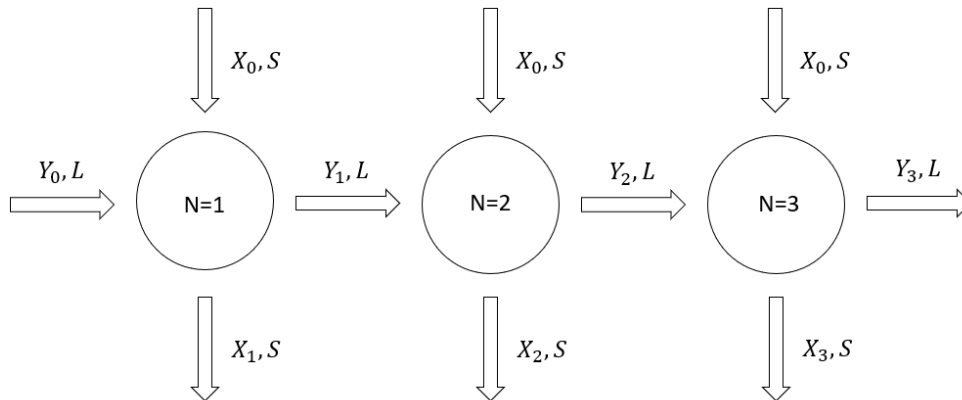


Figura 3-3 Proceso de adsorción en multietapa con corriente cruzada

Si se dispone de las concentraciones de soluto en la disolución y el adsorbente en función del número de etapas, la ecuación matemática del balance másico del soluto quedaría de la siguiente manera:

$$L[Y_{p-1} - Y_p] = S[X_p - X_0] \quad \text{Ec. 3-2}$$

Por lo tanto, para la gráfica anterior con N=3 etapas, la ecuación del balance másico vendría dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{L_3}{S} = \frac{[Y_2 - Y_3]}{[X_3 - X_0]} \quad \text{Ec. 3-3}$$

Por lo tanto, para un número indeterminado de etapas (p), la ecuación matemática del balance másico quedaría de la siguiente manera:

$$\frac{L_p}{S} = \frac{[Y_{p-1} - Y_p]}{[X_p - X_0]} \quad \text{Ec. 3-4}$$

3.2.3 Adsorción contracorriente en múltiples etapas

Una vez establecidas las bases de la adsorción en una sola etapa con corriente cruzada y posteriormente haber desarrollado la matemática para un proceso de adsorción con multietapas con corrientes cruzadas se desarrolla ahora el modelo matemático necesario para poder realizar un proceso de adsorción multietapa contracorriente en vez de cruzado.

La principal diferencia radica que la corriente del adsorbente (S) y por lo tanto la concentración de soluto en el adsorbente al igual que el soluto de la disolución de entrada, se mantienen y su flujo atraviesa por todas las etapas incrementando y disminuyendo las diferentes concentraciones de soluto en la disolución y en el adsorbente.

De manera esquemática la adsorción multietapa en contracorriente en vez de cruzada quedaría representado de la siguiente manera:

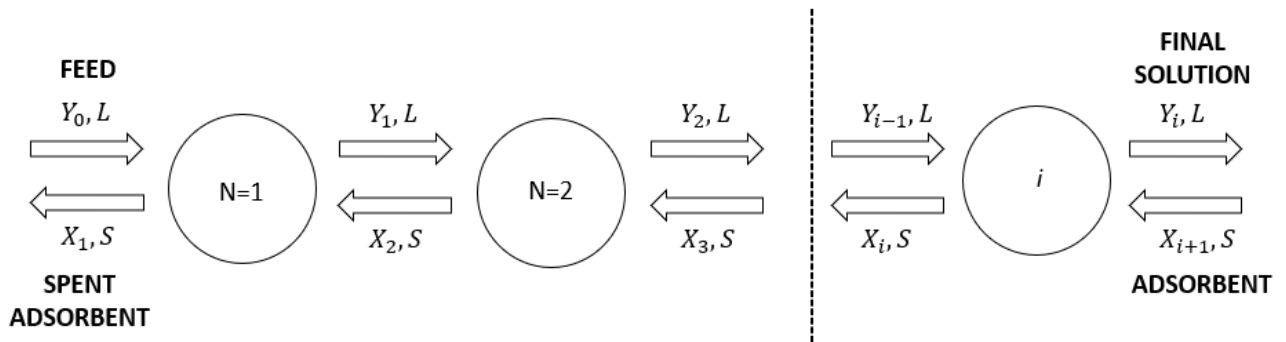


Figura 3-4 Esquema de un proceso de adsorción multietapa en contracorriente

La Figura 3-4 representa un esquema de la adsorción en multietapa en contracorriente y la ecuación matemática del balance del flujo másico queda definida de la siguiente manera:

$$L[Y_0 - Y_i] = S[X_1 - X_{i+1}] \tag{Ec. 3-5}$$

Por lo tanto, la línea de operación del proceso de adsorción en vez de trazarse entre los puntos $[X_0, Y_0], [X_1, Y_1]$, que es el caso de una sola etapa, se trazaría entre los puntos $[X_1, Y_0], [X_{i+1}, Y_i]$, si despejamos L/S la línea de operación queda de la siguiente manera:

$$\frac{L}{S} = \frac{[Y_0 - Y_i]}{[X_1 - X_{i+1}]} \tag{Ec. 3-6}$$

De manera gráfica se puede apreciar en la siguiente figura:

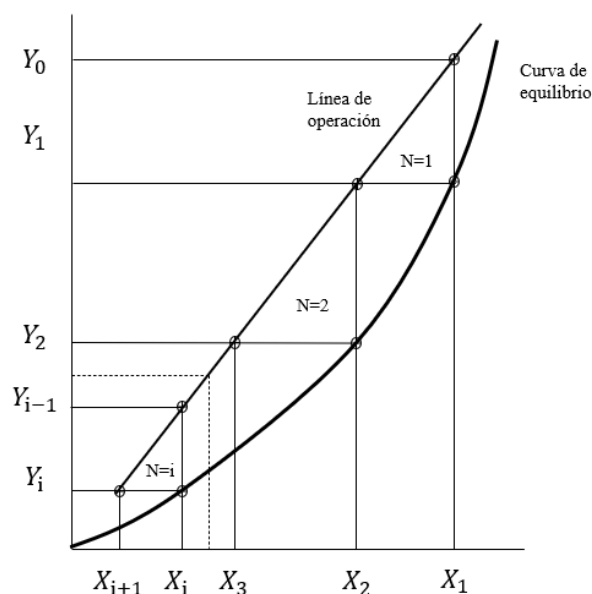


Figura 3-5 Representación gráfica de un proceso de adsorción multietapa en contracorriente

En este gráfico resaltar que los parámetros de la isoterma son conocidos, la pendiente de la línea de operación (L, S), los valores de entrada (Y_0, X_{i+1}) y el número de etapas N.

Sin embargo, para poder realizar la línea de operación exactamente faltaría información. Para ello se tendrá que realizar una aproximación inicial en la salida del adsorbente con la concentración de adsorbente X_1 y hallar el valor X_{i+1} correspondiente. Para hallar las soluciones de estos últimos valores se empleará el modelo matemático Newton-Raphson.

3.3 Isotermas de adsorción

3.3.1 Isoterma de Freundlich

Como se ha planteado anteriormente, DWSIM no presenta ninguna opción de simulado de procesos de adsorción. Para modelar este proceso uno de los modelos matemáticos seleccionados es la isoterma de Freundlich, que junto con el método matemático Newton-Raphson y las ecuaciones para el balance másico de un proceso de adsorción en multietapa a contracorriente se desarrolla el código para el Python Script.

- Balance Másico

$$L[Y_0 - Y_i] = S[X_1 - X_{i+1}] \quad \text{Ec. 4-1}$$

Del cual despejando X_{i+1} , se obtiene la siguiente expresión:

$$X_{i+1} = X_1 - \frac{L}{S}[Y_0 - Y_i] \quad \text{Ec. 4-2}$$

- Isoterma de Freundlich

$$Y_i = m * X_i^n \quad \text{Ec. 4-3}$$

Donde:

m es la constante de adsorción de Freundlich

n es una variable adimensional que indica el grado de heterogeneidad del proceso de adsorción

El proceso de cálculo iterativo que realizará el programa es el siguiente:

$$Y_1 = m * X_1^n; \quad X_2 = X_1 - \frac{L}{S}(Y_0 - Y_1) \quad \text{Ec. 4-4}$$

$$Y_2 = m * X_2^n; \quad X_3 = X_1 - \frac{L}{S}(Y_0 - Y_2) \quad \text{Ec. 4-5}$$

$$Y_3 = m * X_3^n; \quad X_4 = X_1 - \frac{L}{S}(Y_0 - Y_3) \quad \text{Ec. 4-6}$$

Como se puede observar para el cálculo de la concentración de soluto en la disolución Y, se necesita previamente la concentración de soluto en el adsorbente X. Por lo tanto, para poder iniciar el proceso iterativo hace falta una primera aproximación de X_1 .

Durante el proceso de cálculo se van realizando comparaciones hasta que las concentraciones de soluto en las respectivas corrientes X e Y son iguales, pudiendo tener como diferencia una tolerancia dada.

$$|x_{\{n+1\}} - x_n| \leq Tolerancia \quad \text{Ec. 4-7}$$

Ese $x_{\{n+1\}}$ será en el código desarrollado para la variable `X_estimate_final_stage`, y para la tolerancia se coge como valor de referencia 0,0001 es decir, se obtiene una precisión tal que la diferencia entre las concentraciones se convierte en despreciable.

Por lo tanto, una vez conocido el proceso iterativo, este se insertaría en un bucle “while” que nos permite repetir el proceso hasta lograr de manera precisa unos resultados con una diferencia inferior a la tolerancia establecida. El diagrama de flujo del bucle “while” es el siguiente:

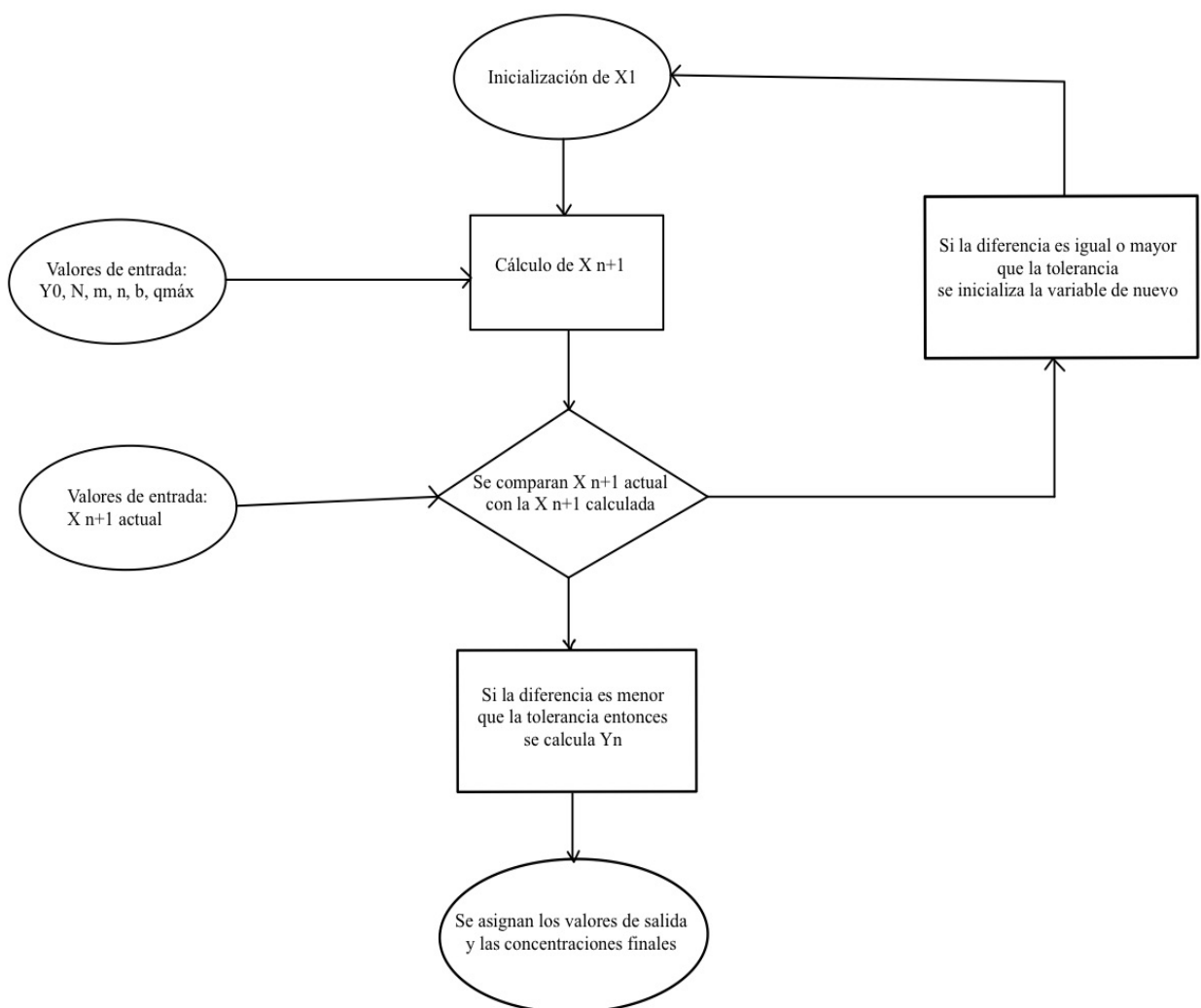


Figura 3-6 Diagrama de flujo del bucle “while” del programa

3.3.2 Isoterma de Langmuir

Al igual que se ha explicado en el código en el apartado del modelado de Freundlich, DWSIM no presenta ninguna opción de simulado de procesos de adsorción. Otra isoterma que se ha empleado para simular este proceso es el modelo matemático de Langmuir, que al igual que el método de Freundlich,

este irá asociado al método matemático Newton-Raphson y las ecuaciones para el balance másico de un proceso de adsorción en multietapa a contracorriente.

- Balance Másico

$$L[Y_0 - Y_i] = S[X_1 - X_{i+1}] \quad \text{Ec. 4-8}$$

Si despejamos X_{i+1} , se obtiene la siguiente expresión

$$X_{i+1} = X_1 - \frac{L}{S}[Y_0 - Y_i] \quad \text{Ec. 4-9}$$

- Isoterma de Langmuir

$$Y_i = \frac{q_{max} * b * X_i}{1 + b * X_i} \quad \text{Ec. 4-10}$$

El proceso de cálculo iterativo utilizando la isoterma de Langmuir es muy similar al de Freundlich, la principal diferencia consiste en que la concentración de soluto en la disolución Y depende de una expresión matemática distinta.

Por lo tanto, el proceso que realizará el programa es el siguiente:

$$Y_1 = \frac{q_{max} * b * X_1}{1 + b * X_1}; \quad X_2 = X_1 - \frac{L}{S}(Y_0 - Y_1) \quad \text{Ec. 4-11}$$

$$Y_2 = \frac{q_{max} * b * X_2}{1 + b * X_2}; \quad X_3 = X_1 - \frac{L}{S}(Y_0 - Y_2) \quad \text{Ec. 4-12}$$

$$Y_3 = \frac{q_{max} * b * X_3}{1 + b * X_3}; \quad X_4 = X_1 - \frac{L}{S}(Y_0 - Y_3) \quad \text{Ec. 4-13}$$

Al igual que el modelo de la isoterma de Freundlich, las concentraciones de soluto en las distintas corrientes de entrada irán reduciendo la diferencia hasta que esta sea menor que la tolerancia establecida.

El diagrama de flujo para la ejecución del proceso iterativo una vez conocida como se integra la isoterma de Langmuir en el programa en vez de la isoterma de Freundlich, es también el mismo para las dos isotermas.

3.3.3 Modelado del sistema con 2 o más compuestos

La adsorción como se ha desarrollado anteriormente es un proceso físico en el cual las moléculas de un fluido se adhieren a la superficie de un sólido quedando retenidas.

Este proceso a través de continuos análisis experimentales se ha llegado a diferentes modelos matemáticos, que cada uno con sus bases, logran aproximarse al proceso de adsorción real de manera más o menos precisa.

Sin embargo, los modelos planteados con anterioridad solo contemplan la adsorción de un único soluto con un único adsorbente. Para poder llegar a simular en DWSIM la adsorción de más de un compuesto se han tenido que realizar diversas acciones.

En primer lugar, la base del modelo de adsorción son las isotermas las cuales nos determinan como se ha de realizar ese proceso de adsorción, de ahí que la solución adoptada haya sido la de emplear Python Scripts en serie.

El emplear los Python script en serie permite aproximar una adsorción de diversos solutos por parte de un adsorbente. Cada proceso de adsorción tiene sus constantes en cada modelo matemático debido a que hay muchas de estas variables que dependen del tipo de compuesto que se esté empleando como soluto variarán las constantes entre unos rangos u otros.

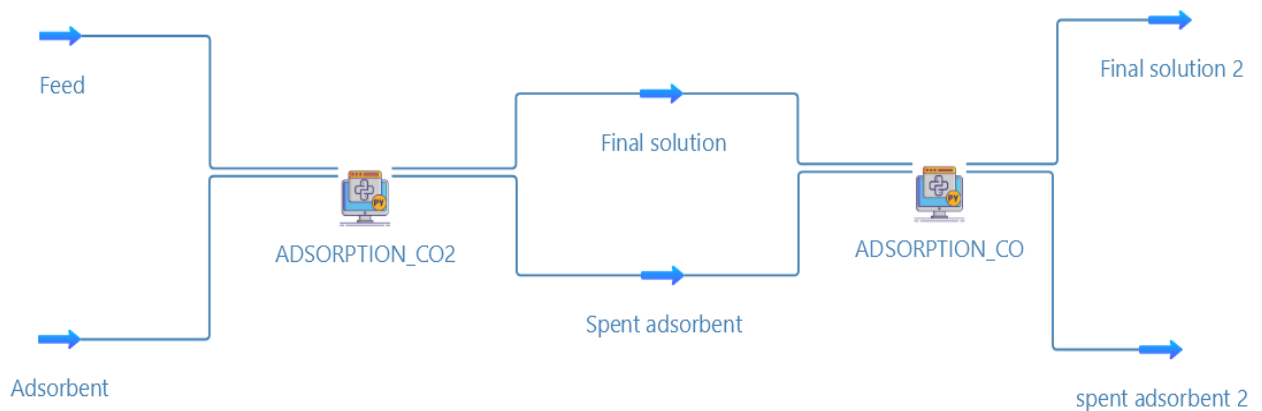


Figura 3-7 Imagen sacada de la simulación en DWSIM

En segundo lugar, el proceso de adsorción es un proceso que teóricamente se realiza de manera más o menos simultánea para los solutos de la alimentación, y en función de las características del adsorbente y de los compuestos, el proceso de adsorción tendrá mayor o menor afinidad por cada uno de los compuestos. Si hay una gran afinidad de un adsorbente sobre un determinado compuesto de una disolución, la concentración de ese soluto en el adsorbente una vez realizado el proceso de adsorción será mayoritaria.

Conociendo la afinidad de cada adsorbente en función experimentación previa se puede llevar a cabo la simulación de un proceso de adsorción con varios solutos, utilizando el primer Python script para el soluto con mayor afinidad, el segundo Python script para el soluto con la segunda mayor afinidad y así sucesivamente.

Por último, el tercer problema planteado y resuelto en el modelo es la no interacción del proceso de adsorción con el resto de los solutos que no participen en la adsorción. Si la corriente de alimentación contiene un compuesto A otro B y uno C, y la adsorción se realiza entre el adsorbente y el compuesto B, los compuestos A y C no deben interactuar en el proceso y deben ser parte de las concentraciones de las entradas del siguiente Python script.

3.3.4 Parámetros del sistema

En este apartado tenemos representadas las ecuaciones de los diferentes parámetros empleados en el desarrollo del código. Tenemos el cálculo de las concentraciones de soluto y el número de etapas:

$$Y_0 = \frac{\text{masa de soluto}}{\text{masa de disolución}}$$

$$X_1 = \frac{\text{masa de soluto}}{\text{masa de adsorbente en la corriente de salida}}$$

$$Y_i = \frac{\text{masa de soluto}}{\text{masa de disolución en la corriente de salida}}$$

$$X_{i+1} = \frac{\textit{masa de soluto}}{\textit{masa de adsorbente en la corriente de entrada}}$$

N_i = número de etapas

3.4 Método Newton-Raphson

El método de Newton-Raphson es un algoritmo utilizado para encontrar aproximaciones de las soluciones de una ecuación no lineal. Este método se basa en la idea de que se puede obtener una mejor aproximación de la solución de la ecuación al ajustar la recta tangente a la curva en el punto actual de la aproximación.

El método de Newton-Raphson se realiza en los siguientes pasos:

- 1) Se selecciona una aproximación inicial de la solución, denotada por x_0 .
- 2) Se calcula el valor de la función $f(x)$ en x_0 .
- 3) Se calcula la pendiente de la curva en el punto x_0 , utilizando la derivada de la función $f(x)$.
- 4) Se ajusta una recta tangente a la curva en el punto x_0 .
- 5) Se encuentra la intersección de la recta tangente con el eje x , que corresponde a una nueva aproximación de la solución, denotada por x_1 .
- 6) Se repiten los pasos 2-5 hasta que se alcance una aproximación suficientemente precisa de la solución.

La fórmula para la aproximación de la solución en cada iteración del método de Newton-Raphson es:

$$x_{\{n+1\}} = x_n - \frac{f\{x_n\}}{f'\{x_n\}} \quad \text{Ec. 3-7}$$

- $x_{\{n+1\}}$ es la nueva aproximación de la solución
- x_n es la aproximación anterior,
- $f\{x_n\}$ es el valor de la función en x_n
- $f'\{x_n\}$ es la derivada de la función en x_n

De manera gráfica se puede apreciar el Método Newton-Raphson en la siguiente figura:

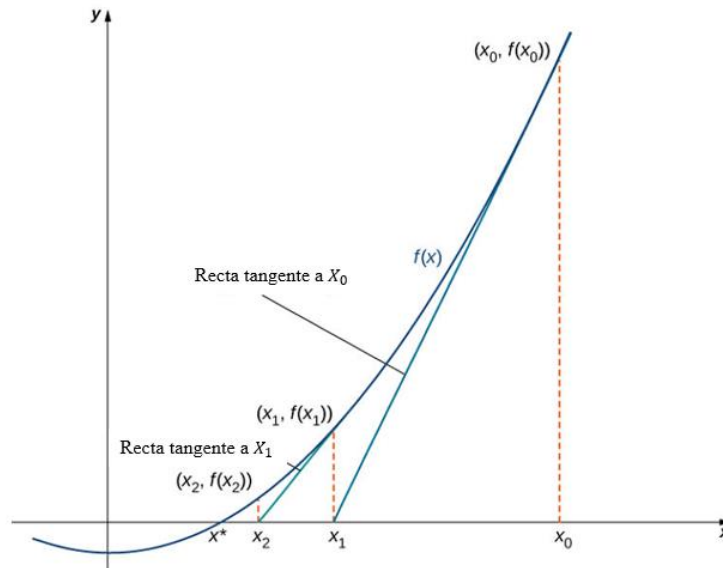


Figura 3-8 Representación gráfica del método Newton-Raphson [13]

A pesar de que el método Newton-Raphson puede llegar a ser muy eficaz a la hora de realizar las aproximaciones de los sistemas hay que tener en cuenta que este método no siempre converge y puede dar lugar durante el desarrollo del código a algún problema de estabilidad con ciertos valores límite.

Sin embargo, teniendo en cuenta estos posibles errores este modelo iterativo permite desarrollar un proceso como el de adsorción teniendo en cuenta que la $f\{x\}$ será el de los modelos matemáticos empleados y que serán explicados más adelante en la memoria como son: la Isotermas de Langmuir y la Isoterma de Freundlich.

Este modelo iterativo se puede realizar en bucle hasta conseguir la tolerancia deseada. Es decir, la iteración de este tipo de resolución matemática se puede repetir hasta conseguir una determinada precisión:

$$|x_{\{n+1\}} - x_n| \leq \text{Tolerancia} \quad \text{Ec. 3-7}$$

Debido a la complejidad inherente del modelo de adsorción y en consideración del objetivo último de este proyecto, que es la simulación del proceso de adsorción para su aplicación en procesos de purificación de hidrógeno, se ha seleccionado una tolerancia del orden de 10^{-5} .

Como se ha mencionado previamente en este proyecto, la purificación del hidrógeno puede requerir altos niveles de pureza, lo que exige una precisión considerable en el modelo para permitir el análisis de procesos de adsorción que se acerquen a este ideal.

4 SIMULACIÓN

4.1 Introducción

En esta sección se llevará a cabo una revisión detallada de la simulación de la adsorción. Para lograr esto, se utilizará el software de simulación de procesos químicos e industriales DWSIM, el cual será presentado en una sección previa con el objetivo de explorar sus capacidades y funcionalidades.

A continuación, se procederá a la simulación de los modelos previamente desarrollados, evaluando los resultados obtenidos en comparación con fuentes teóricas.

Por último, en línea con el objetivo central de este proyecto, se llevarán a cabo simulaciones para evaluar el desempeño de los modelos en la purificación de corrientes de hidrógeno.

4.2 Software DWSIM

En la actualidad, las herramientas informáticas juegan un papel crucial en la simulación de resultados en diferentes campos de la ciencia y la ingeniería. Una de estas herramientas relacionadas con la Química y sus procesos a nivel industrial es el software DWSIM, un software de simulación de procesos químicos y físicos que permite modelar y analizar sistemas termodinámicos complejos.

DWSIM ofrece una amplia gama de funcionalidades para la simulación y optimización de procesos, incluyendo la capacidad de modelar procesos químicos y físicos, realizar balances de materia y energía, y analizar el comportamiento de diferentes materiales y sustancias en diferentes condiciones.

Esta herramienta es especialmente útil para ingenieros químicos, investigadores y estudiantes que necesitan simular y analizar procesos en la industria química, farmacéutica, alimentaria y otras áreas de la ciencia y la ingeniería.

DWSIM es una herramienta poderosa y versátil que puede ayudar a los usuarios a mejorar la eficiencia, la seguridad y la rentabilidad (debido a que el gasto personal es prácticamente nulo) de sus procesos, lo que la convierte en una herramienta valiosa para cualquier persona involucrada en la simulación de resultados, ya que se logran resultados bastante próximos a la realidad.



Figura 4-1 Símbolo del software DWSIM

4.2.1 La herramienta Python Script

El software DWSIM, como se ha descrito anteriormente da una infinidad de posibilidades de simulación de diversos procesos químicos y físicos aplicables a la industria. Sin embargo, la columna de adsorción no se encuentra dentro de las posibilidades de este programa.

La adsorción es un proceso complejo de programar, debido a ello se ha tenido que utilizar la herramienta Python Script presente en el propio programa. La herramienta "Python Script" en el software DWSIM es una función que permite a los usuarios crear y ejecutar scripts personalizados utilizando el lenguaje de programación Python.



Figura 4-2 Imagen de un Python Script sacada de DWSIM

Con esta herramienta, el usuario puede crear scripts que interactúen con los modelos de proceso que se han construido en DWSIM, lo que permite automatizar tareas, realizar cálculos avanzados y personalizar la funcionalidad del software.

Por ejemplo, el usuario puede escribir scripts para realizar simulaciones en lotes, optimizar procesos y generar informes personalizados. Además, los scripts pueden incluir bibliotecas externas de Python para acceder a funciones avanzadas de análisis de datos y visualización.

En este Trabajo de fin de grado se ha empleado esta herramienta debido a que como bien se ha indicado anteriormente el software DWSIM no contempla ningún tipo de herramienta o bloque funcional que permita realizar una simulación de un proceso de adsorción.

Para ello, se ha programado utilizando el bloque lógico Python Script que permite modelar utilizando lenguaje Python que, junto con ciertas bibliotecas particulares, permiten que DWSIM simule ciertos procesos que químicos o industriales que no aparecen contemplados en esta herramienta.

Al igual que el resto de los módulos de DWSIM primero hay que configurarle las entradas y salidas, a las que hay se efectúan llamadas inicialmente en el código, que se explicará más adelante.

En la siguiente figura sale una captura del propio software y la interfaz que nos ofrece para modificar las conexiones ya sean de entrada, salida o flujos de energía. El software tiene capacidad para seis entradas y salidas distintas y capacidad para una sola entrada y salida de flujos de energía.

En la Figura 4-3 se aprecia una captura de la interfaz de DWSIM que permite la introducción de las entradas y salidas del módulo, en el caso de la adsorción se establecerán dos entradas y dos salidas. Las dos entradas harán referencia al adsorbente empleado, nombrado en el programa como ADSORBENT (adsorbente) y el gas que queremos purificar nombrado como FEED (alimentación).

Mientras que las dos salidas harán referencia al gas purificado nombrado FINAL SOLUTION (Solución final) y el adsorbente gastado con el material adsorbido o adsorbato cuya corriente es SPENT ADSORBENT (adsorbente gastado).

La siguiente figura es un extracto del programa del diagrama de flujo con sus entradas y salidas representadas:

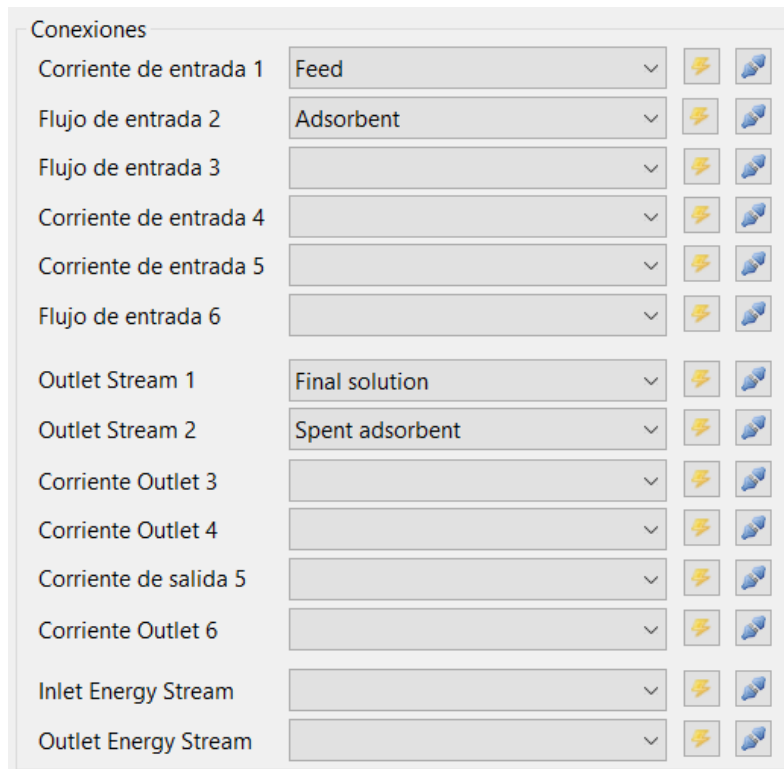


Figura 4-3 Imagen de las entradas y salidas del DWSIM de un Python Script

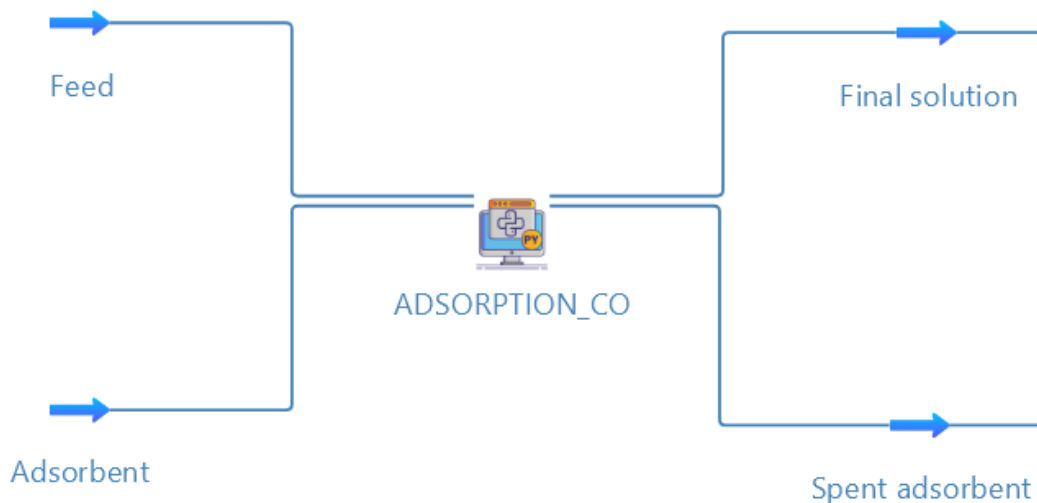


Figura 4-4 Esquema del empleo del Python Script empleado en la simulación del proyecto

A continuación, en la Figura 4-5 se aprecia una captura de la interfaz de DWSIM con la función del Python Script que permite la modificación del código con el que operará el bloque lógico. El tipo de motor de ejecución utilizado es el IronPython aunque también el software DWSIM permite la utilización de Python.NET. El Open Python Script Editor permite la modificación del código empleado.

A su vez en función de las variables que se empleen en el código, el propio software DWSIM tiene capacidad para hacer una llamada a las variables presentes en el PythonScript para no tener que modificar el código cada vez que cambia una variable de entrada. La propia interfaz del DWSIM ofrece

en el apartado de Input (Numbers) una opción para cambiar las variables de entrada otorgando cierta agilidad y flexibilidad en el manejo del Python Script y la interacción con el código.

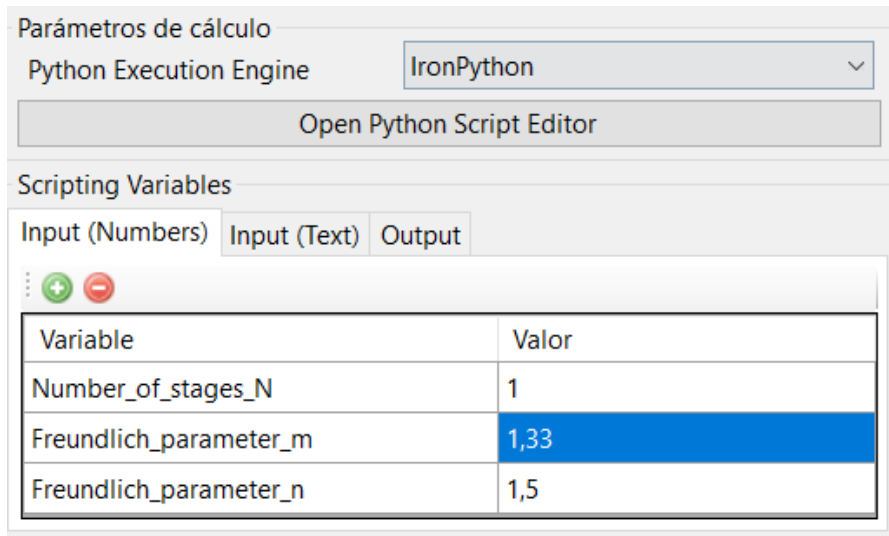


Figura 4-5 Variables de entrada para el Python Script

4.3 Comprobación de los modelos

En este apartado de la memoria se va a tratar de determinar la validez de los modelos de adsorción desarrollados anteriormente. Para entender como de precisos y cercanos a la realidad pueden ser estos modelos, se han empleado ejercicios resueltos.

4.3.1 Resultados del proceso de adsorción-PRUEBA 1

En esta primera prueba de simulación de los modelos de adsorción se ha empleado un ejercicio resuelto del “Counter current stagewise adsorption tower” [14]. Este problema de adsorción plantea la siguiente operación:

Datos:

Componentes → Aire, Benceno y Carbón

Flujo másico de entrada en la corriente de entrada FEED → 1 kg/s

Flujo másico de entrada en la corriente de entrada ADSORBENT → 1 kg/s

Número de etapas → 3

Los valores tanto de entrada como de salida para las concentraciones de cada compuesto para este problema resuelto son:

DATOS PRUEBA-1				
FRACCIÓN MÁSCICA	ENTRADA		SALIDA	
	Alimentación	Adsorbente	Adsorbente gastado	Solución final
Aire	0,6	0	0	0,999
Benceno	0,4	0	0,286	5,28E-06
Carbón	0	1	0,714	0

Tabla 4-1 Datos de ejercicio resuelto en DWSIM [14]

• **Modelo de Freundlich**

Para el modelo de adsorción basado en la isoterma de Freundlich se han introducido los valores de entrada planteados en el problema PRUEBA-1. Respecto a los valores específicos de este proceso de adsorción para la isoterma de Freundlich son los siguientes:

Datos:

$m = 1,33$

$n = 2,27$

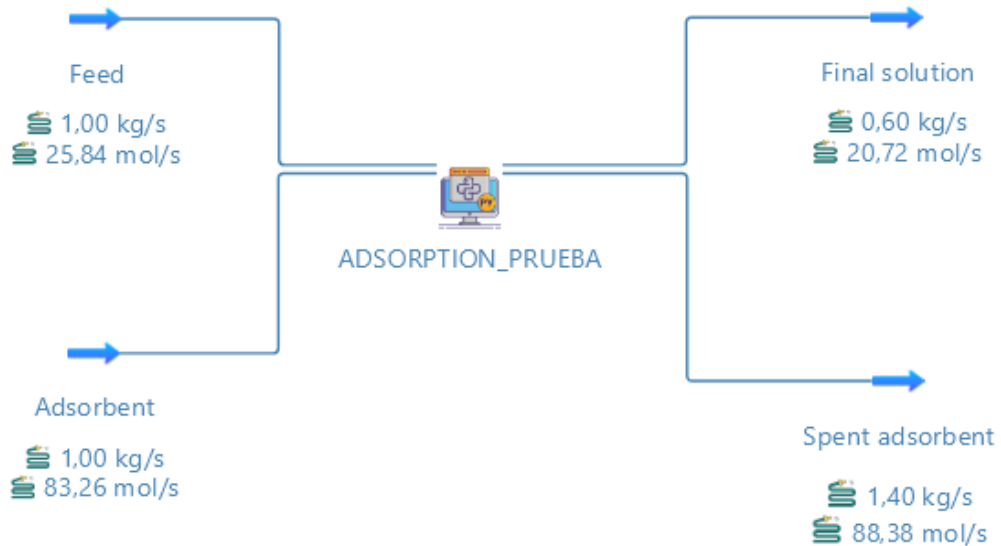


Figura 4-6 Diagrama de flujo del modelo de adsorción de Freundlich en DWSIM

Si se comparan con los valores obtenidos la diferencia es igual o menor que $1 \cdot 10^{-3}$, las concentraciones en la corriente Solución final de Benceno y de Aire son prácticamente iguales, al igual que los valores de concentración obtenidos de Carbón y Benceno.

TABLA FREUNDLICH-DWSIM		
Fracción másica	Adsorbente gastado	Solución final
Aire	0	0,9999
Benceno	0,2857	9,68E-06
Carbón	0,7142	0

Tabla 4-2 Resultados de salida obtenidos de la simulación en DWSIM

• **Modelo de Langmuir**

Para el modelo de adsorción basado en la isoterma de Langmuir se han introducido los valores de entrada planteados en el problema PRUEBA-1. Respecto a los valores específicos de este proceso de adsorción para la isoterma de Langmuir son los siguientes:

Datos:

$q_{max} = 0,0098$

$b = 0,1$

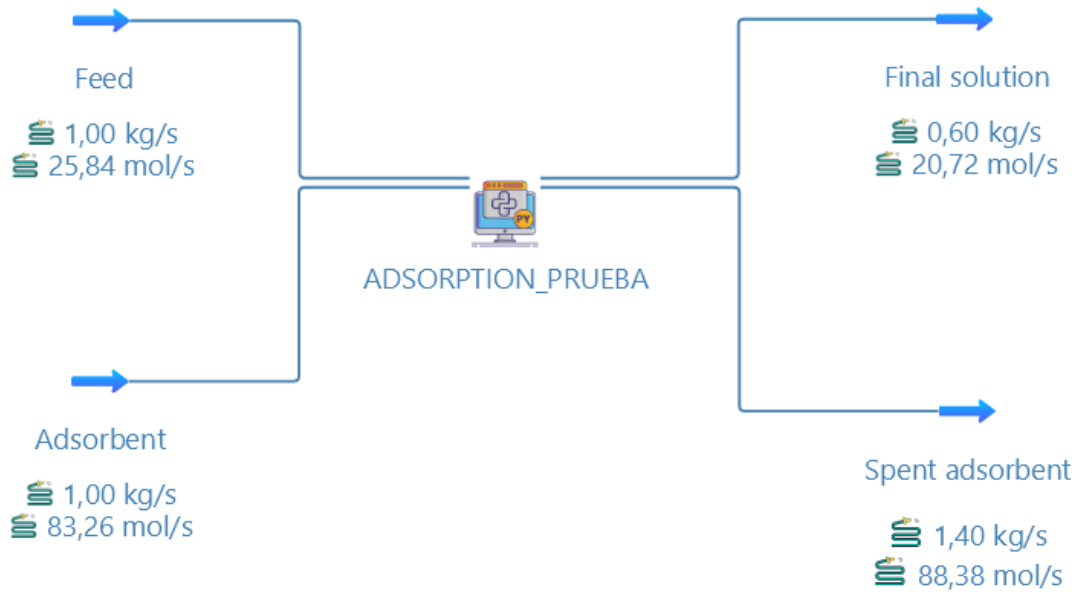


Figura 4-7 Diagrama de flujo del modelo de adsorción de Langmuir en DWSIM

Los resultados obtenidos con este modelo son los siguientes:

TABLA LANGMUIR-DWSIM		
Fracción másica	Adsorbente gastado	Solución final
Aire	0	0,9996
Benceno	0,2857	2,19E-04
Carbón	0,7142	0

Tabla 4-3 Resultados de salida obtenidos en la simulación de DWSIM

Al igual que en el modelo de Freundlich, el modelo de Langmuir obtiene unos valores cuya diferencia es igual o menor que $1 \cdot 10^{-3}$, las concentraciones en la corriente Solución final de Benceno y de Aire son prácticamente iguales, al igual que los valores de concentración de Carbón y Benceno obtenidos en la corriente Adsorbente gastado.

4.3.2 Resultados del proceso de adsorción-PRUEBA 2

Para la segunda prueba realizada para la comprobación de los modelos empelados en la simulación se ha utilizado un ejercicio sobre un proceso de adsorción del libro “Mass Transfer Theory and Practice” [8].

Este ejercicio incluye las siguientes condiciones:

Datos:

Componentes → Aire, Benceno y Carbón

Flujo másico de entrada en la corriente de entrada FEED → 8,42 kg/s

Flujo másico de entrada en la corriente de entrada ADSORBENT → 0,42 kg/s

Número de etapas → 4

Los valores tanto de entrada como de salida para las concentraciones de cada compuesto para este problema resuelto son:

DATOS PRUEBA-2				
FRACCIÓN MÁSICA	ENTRADA		SALIDA	
	Alimentación	Adsorbente	Adsorbente gastado	Solución final
Aire	0,9901	0	0	0,9992
Agua	0,0099	0	0,1547	8,00E-04
Carbón	0	1	0,8453	0

Tabla 4-4 Datos de entrada y salida para el ejercicio de DWSIM-PRUEBA 2

• **Modelo de Freundlich**

Para el modelo de adsorción basado en la isoterma de Freundlich se han introducido los valores de entrada planteados en el problema PRUEBA-2. Respecto a los valores específicos de este proceso de adsorción para la isoterma de Freundlich son los siguientes:

Datos:

$m = 0,027$

$n = 0,897$

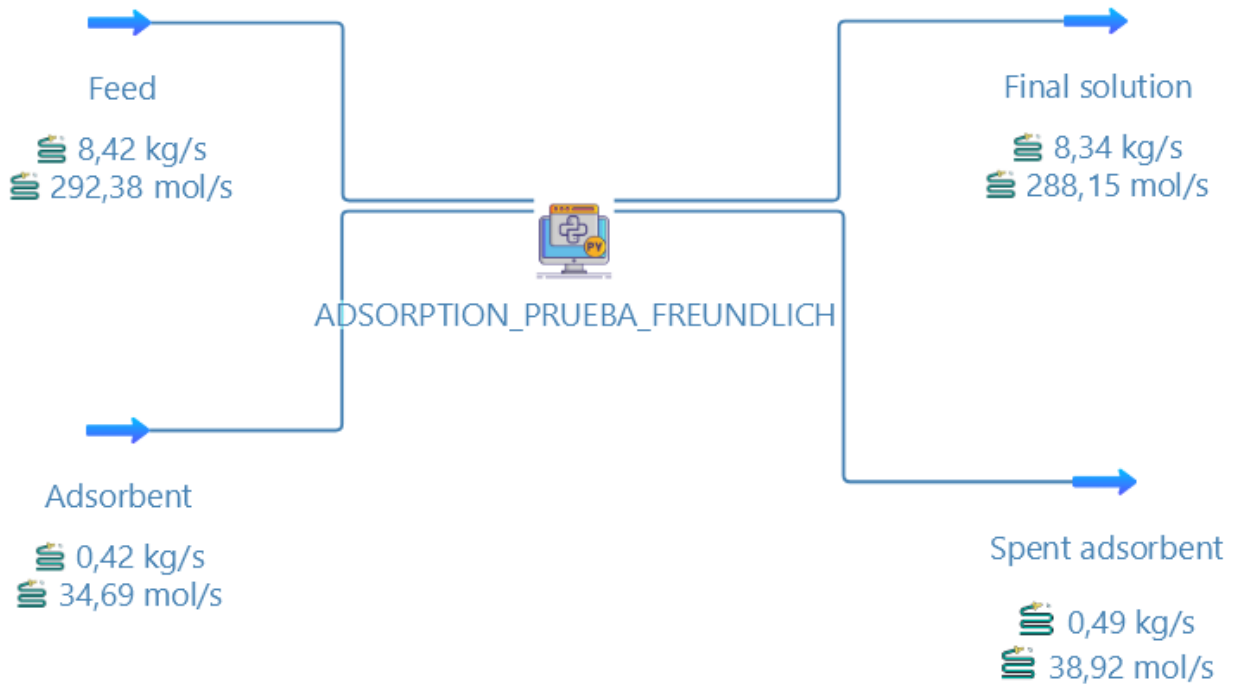


Figura 4-8 Diagrama de flujo del modelo de adsorción de Freundlich para la PRUEBA 2

Los resultados obtenidos con este modelo son los siguientes:

TABLA FREUNDLICH-DWSIM-2		
Fracción másica	Adsorbente gastado	Solución final
Aire	0	0,9991
Agua	0,1545	8,58E-04
Carbón	0,8454	0

Tabla 4-5 Resultados de salida obtenidos en la simulación de DWSIM

Si se comparamos con los valores obtenidos la diferencia es igual o menor que $1 \cdot 10^{-3}$, las concentraciones en la corriente solución final de Agua y de Aire son prácticamente iguales, al igual que los valores de concentración de Carbón y Agua obtenidos en la corriente Adsorbente gastado.

- **Modelo de Langmuir**

Para el modelo de adsorción basado en la isoterma de Langmuir se han introducido los valores de entrada planteados en el problema PRUEBA-1. Respecto a los valores específicos de este proceso de adsorción para la isoterma de Langmuir son los siguientes:

Datos:

$$q_{\max} = 0,398$$

$$b = 0,00399$$

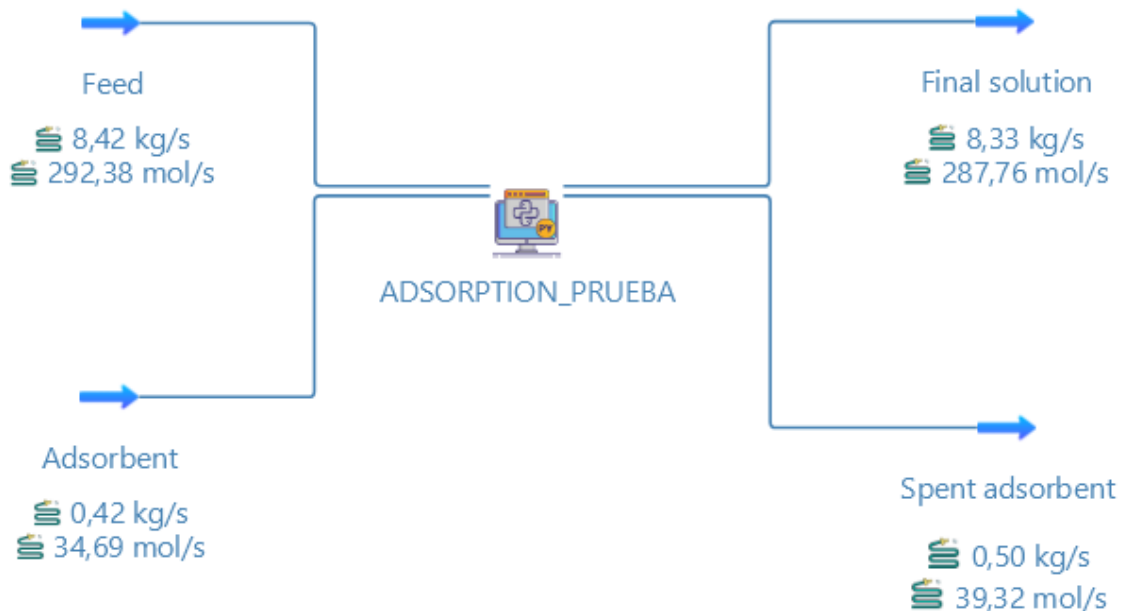


Figura 4-9 Diagrama de flujo del modelo de adsorción de Langmuir para PRUEBA-2

Los resultados obtenidos con este modelo son los siguientes:

TABLA LANGMUIR-DWSIM-2		
Fracción másica	Adsorbente gastado	Solución final
Aire	0	0,9999
Agua	0,1665	1,65E-07
Carbón	0,8334	0

Tabla 4-6 Datos de las condiciones de salida del proceso de adsorción en DWSIM

Los resultados obtenidos con el modelo de Langmuir si difieren más en esta prueba, como se puede ver los datos de Langmuir con respecto a los resultados del problema o los datos bastante aproximados de Freundlich están en un paso más avanzado de la adsorción, es decir, el modelo de Langmuir simula un proceso de adsorción más efectivo del que en realidad es. Por ello la concentración de Aire en la alimentación se puede aproximar a 1 ya que la concentración de Agua es del orden de $1 \cdot 10^{-7}$. Mientras que en el adsorbente tenemos una mayor proporción de soluto en el adsorbente.

4.4 Simulación con purificación de H₂ en una fase

Una vez validado los dos modelos realizados para las simulaciones, realizaremos un proceso de adsorción en una sola etapa con el hidrógeno para los dos modelos. Para las pruebas utilizaremos una mezcla en masa de 50% de H₂, 0,15 de CO₂, y 0,35 de CO. El flujo de entrada estará fijo a 1 kg/s al igual que el flujo de adsorbente de carbón activo 1 kg/s. Respecto a las condiciones de simulación la adsorción se realiza a presión de 1 atm y temperatura de 300K. Para analizar que el comportamiento de los adsorbentes nos da unos resultados coherentes con procesos normales de purificación de hidrógeno hemos empleado la fuente "Performance Analysis of four-bed H₂ PSA process using Layered Beds" [10].

4.4.1 Simulación de Freundlich

Para la simulación en Freundlich se han empleado los siguientes valores de entrada:

Datos específicos de la isoterma:

$$m = 0,745$$

$$n = 1,342$$

FREUNDLICH-1				
FRACCIÓN MÁSCICA	ENTRADA		SALIDA	
	Alimentación	Adsorbente	Adsorbente gastado	Solución final
Hidrógeno	0,5	0	0	0,5611
Dióxido de Carbono	0,15	0	0,1033	4,60E-02
Carbón	0	1	0,8966	0
Monóxido de Carbono	0,35	0	0	0,3928

Tabla 4-7 Datos de entrada y resultados obtenidos de la simulación en DWSIM

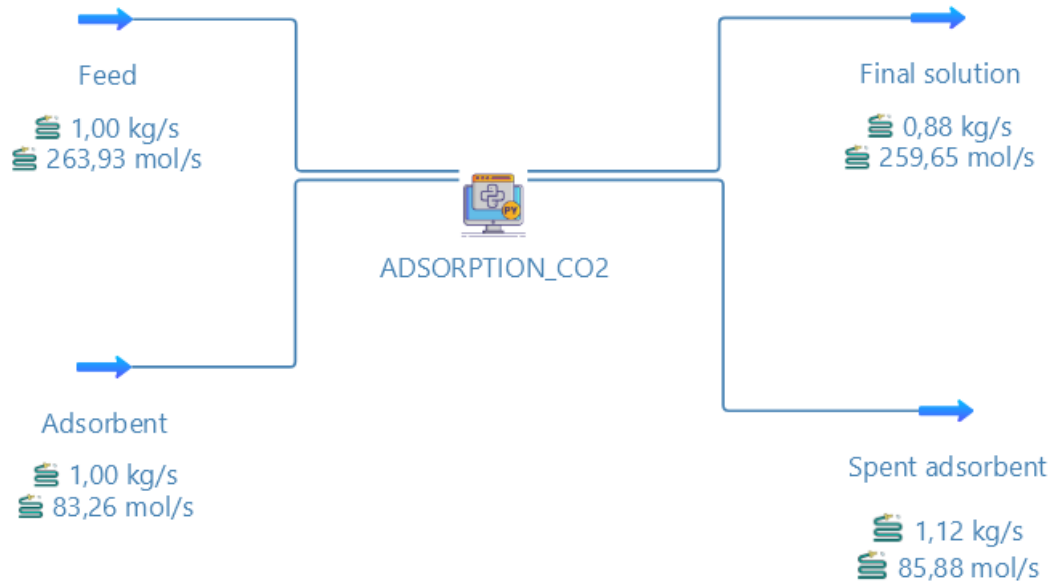


Figura 4-10 Diagrama de flujo del modelo de adsorción de Freundlich de DWSIM

Con un proceso de adsorción de una sola etapa se ha logrado una gran efectividad en la eliminación de dióxido de carbono, se ha pasado de una concentración de 0,15 kg CO₂/kg de disolución a una concentración de 0,046 kg CO₂ / kg de disolución en la corriente de salida.

4.4.2 Simulación de Langmuir

Para la simulación en Langmuir se han empleado los siguientes valores de entrada:

Datos específicos de la isoterma:

$$b = 0,000426$$

$$q_{max} = 1,775$$

DATOS LANGMUIR-1				
FRACCIÓN MÁSICA	ENTRADA		SALIDA	
	Alimentación	Adsorbente	Adsorbente gastado	Solución final
Hidrógeno	0,5	0	0	0,5881
Dióxido de Carbono	0,15	0	0,1304	1,22E-04
Carbón	0	1	0,8695	0
Monóxido de Carbono	0,35	0	0	0,4117

Tabla 4-8 Datos de entrada y resultados de la simulación de Langmuir en DWSIM

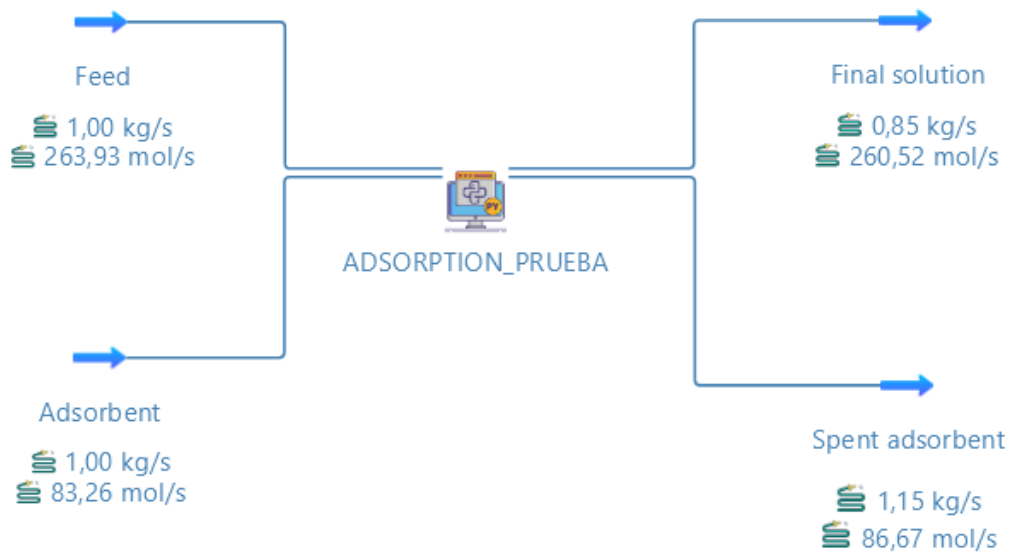


Figura 4-11 Diagrama de flujo del modelo de Freundlich en DWSIM

Al igual que con Freundlich, la isoterma de Langmuir con solo un proceso de adsorción de una etapa logrado una gran efectividad en la eliminación de dióxido de carbono, se ha pasado de una concentración de 0,15 kg CO₂ /kg de disolución a una concentración de 0,00012 kg CO₂ / kg de disolución en la corriente de salida, lo cual es una diferencia del orden de 10² de Langmuir con Freundlich.

4.4.3 Comparativa de Langmuir y Freundlich en la adsorción en una fase

Como se puede observar en los datos de las Tablas 5-12 y 5-10 existen ligeras diferencias para el mismo proceso de adsorción. Para poder observar la discrepancia entre los dos modelos se ha realizado la construcción de una gráfica para las diversas fases adsorción de 1→3(figura 5-7), y poder comprobar como varían las concentraciones.

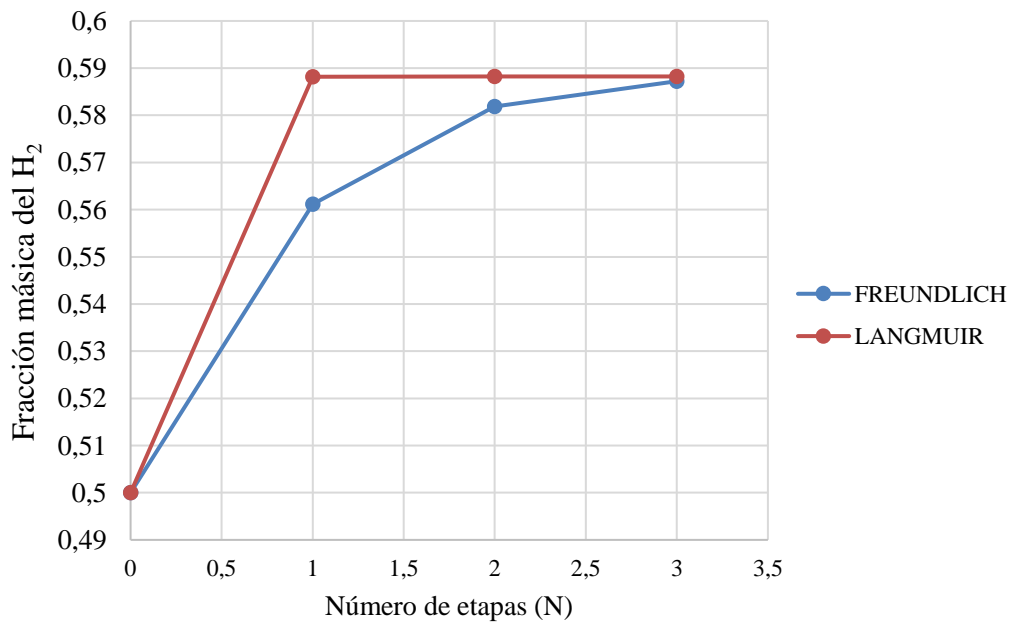


Figura 4-12 Concentraciones de H₂ en la corriente de salida “Solución final”.

Como se puede observar el modelo de simulación de Langmuir da una adsorción ligeramente más efectiva para una sola etapa (N=1), mientras que Freundlich nos da un resultado ligeramente inferior al de Langmuir para la misma etapa. Después de la etapa número uno (N=1), Langmuir apenas adsorbe más cantidad y se mantiene constante entre la segunda (N=2) y la tercera etapa (N=3), por lo tanto, podemos deducir que para etapa número dos (N=2) con el modelo de Langmuir ya habríamos alcanzado las condiciones de equilibrio, mientras que el modelo de Freundlich realiza la adsorción de manera más progresiva y va convergiendo con el modelo de Langmuir hasta coincidir en resultados con una tolerancia de $1 \cdot 10^{-3}$ en la etapa número tres (N=3).

En la tabla 5-14 tenemos los resultados de las concentraciones de las corrientes de salida:

COMPARATIVA-1 COMPUESTO				
	LANGMUIR		FREUNDLICH	
Fracción másica	Adsorbente gastado	Solución final	Adsorbente gastado	Solución final
Hidrógeno	0	0,5881	0	0,5611
Dióxido de carbono	0,1304	1,22E-04	0,1033	4,60E-02
Carbón	0,8695	0	0,8966	0
Monóxido de carbono	0	0,4117	0	0,3928

Tabla 4-9 Datos comparativos con los datos de salida de Langmuir y Freundlich

4.5 Simulación de purificación de H₂ en dos fases

Para la adsorción en dos fases diferentes se ha planteado un diagrama de flujo basado en la afinidad del adsorbente por el soluto. La resolución adoptada fue desarrollada y explicada previamente en el apartado tres de esta memoria donde se explica que uno de los principales problemas del código debido a los modelos matemáticos empleados es que solo plantean la adsorción entre únicamente dos compuestos, el adsorbato y el adsorbente.

Por ello para el montaje de la simulación para la purificación de hidrógeno se introduce primero el Python script con el proceso de adsorción primario (adsorbente-adsorbato_1) y luego se introduce el Python script con el proceso de adsorción el secundario (adsorbente-adsorbato_2), si hubiese más compuestos en la corriente de entrada solo habría que replicar el código para que aceptase otro compuesto más a la entrada, y realizase los balances másicos de acuerdo con ese nuevo compuesto incorporado. Sin embargo, una vez desarrollada y entendida la matemática para una corriente de entrada en dos fases solo hay que replicar el código y el Python script para poder realizar una entrada de más de dos compuestos.

Para las pruebas utilizaremos una mezcla en masa de 0,5 de H₂, 0,35 de CO₂, y 0,15 de CO. El flujo de entrada estará fijo a 0,1 kg/s, mientras que el flujo de adsorbente de carbón activo será de 1 kg/s. Respecto a las condiciones de simulación la adsorción se realiza a presión de 1 atm y una de temperatura de 300K.

4.5.1 Simulación de Freundlich

Para la simulación en Freundlich se han empleado los siguientes valores de entrada:

Los nuevos datos específicos de la isoterma, para la adsorción de CO:

$$m = 0,001$$

$$n = 1,43$$

FREUNDLICH-2				
FRACCIÓN MÁSCA	ENTRADA		SALIDA	
	Alimentación	Adsorbente	Adsorbente gastado	Solución final
Hidrógeno	0,5	0	0	0,9973
Dióxido de Carbono	0,35	0	0,0071	0,0026
Carbón	0	1	0,9583	0
Monóxido de Carbono	0,15	0	0,0344	8,701E-8

Tabla 4-10 Datos de entrada y resultados de la simulación de Freundlich en DWSIM

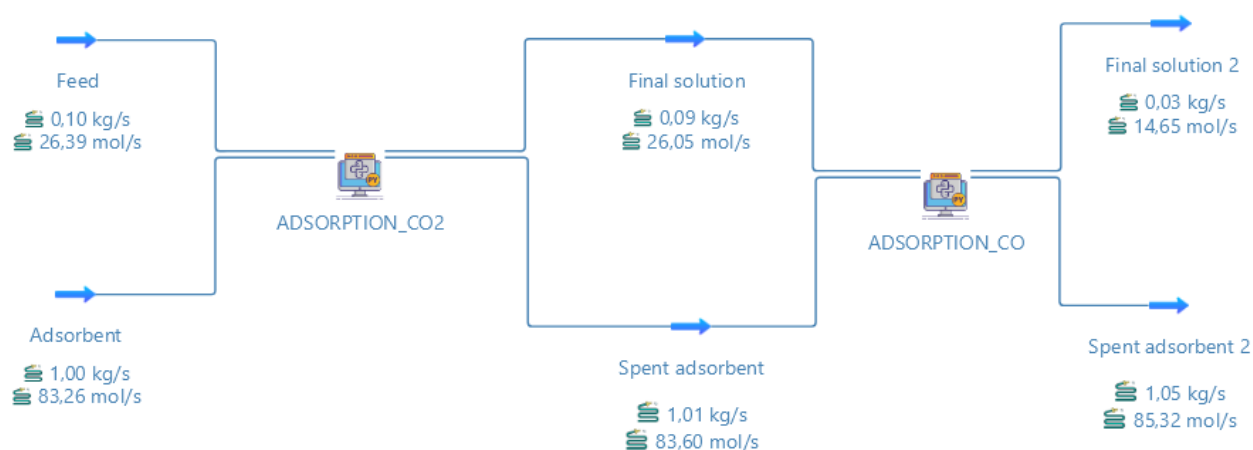


Figura 4-13 Diagrama de flujo de la simulación del modelo de Freundlich con 2 fases

En esta simulación que emplea la isoterma de Freundlich, se han obtenido rendimientos muy altos para la eliminación de dióxido de carbono que pasa de una concentración de 0,35 kg CO₂ / kg de disolución en la corriente de entrada a una concentración de 0,0026 kg CO₂ / kg de disolución en la corriente de salida.

Respecto a la segunda fase de adsorción, se puede considerar el monóxido de carbono como adsorbido en su totalidad, pues la concentración en el adsorbente es inferior a $1 \cdot 10^{-5}$ kg CO / kg de disolución en la corriente de salida.

4.5.2 Simulación de Langmuir

Para la simulación en Langmuir se han empleado los siguientes valores de entrada:

Nuevos datos específicos de la isoterma, para la adsorción de CO:

$$b = 0,000217$$

$$q_{\max} = 0,365$$

LANGMUIR-2				
FRACCIÓN MÁSCICA	ENTRADA		SALIDA	
	Alimentación	Adsorbente	Adsorbente gastado	Solución final
Hidrógeno	0,5	0	0	0,9999
Dióxido de Carbono	0,35	0	0,0169	2,65E-5
Carbón	0	1	0,9641	0
Monóxido de Carbono	0,15	0	0,0188	1,95E-06

Tabla 4-11 Datos de entrada y resultados de la simulación de Langmuir en DWSIM

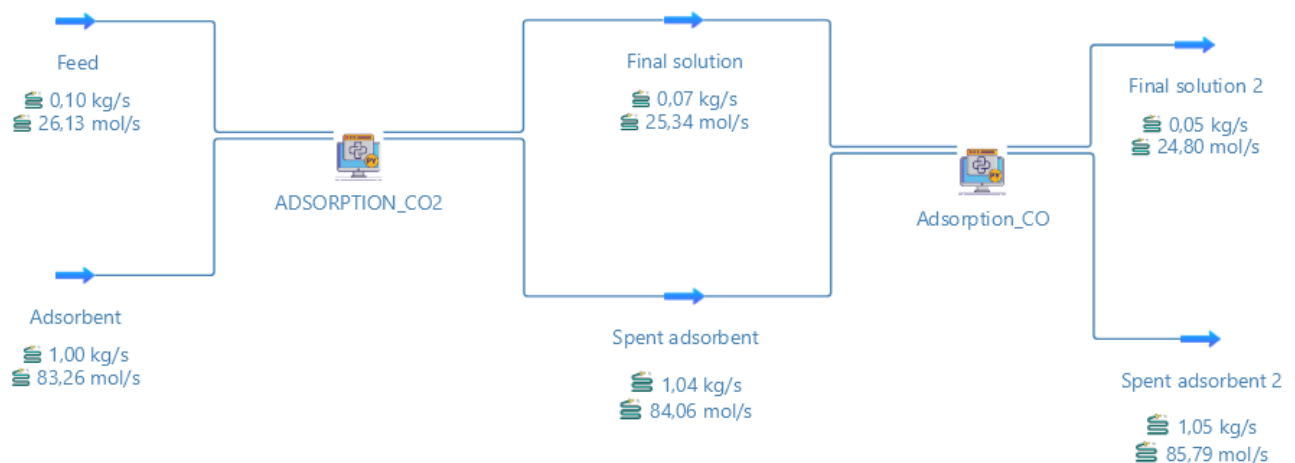


Figura 4-14 Diagrama de flujo para el modelo de Langmuir con dos compuestos

Al igual que en Freundlich, los rendimientos obtenidos en la adsorción mediante Langmuir han sido muy altos, en la primera fase de adsorción se ha logrado pasar de una concentración de 0,35 kg CO₂ / kg de disolución en la corriente de entrada a una concentración inferior a $1 \cdot 10^{-4}$ kg CO₂ / kg de disolución a la salida.

En la segunda fase de adsorción al igual que en la primera la eliminación del CO se puede considerar total debido a que el adsorbente ha sido capaz de reducir la concentración de 0,15 kg CO / kg de disolución en la entrada a una concentración inferior a $1 \cdot 10^{-5}$ kg CO / kg de disolución en la corriente de salida.

4.5.3 Comparativa de Langmuir y Freundlich en la adsorción en dos fases

Como se puede observar en los datos de las Tablas 5-11 y 5-10 existen ligeras diferencias para el mismo proceso de adsorción. En la figura 1-10 se observa la discrepancia entre los dos modelos:

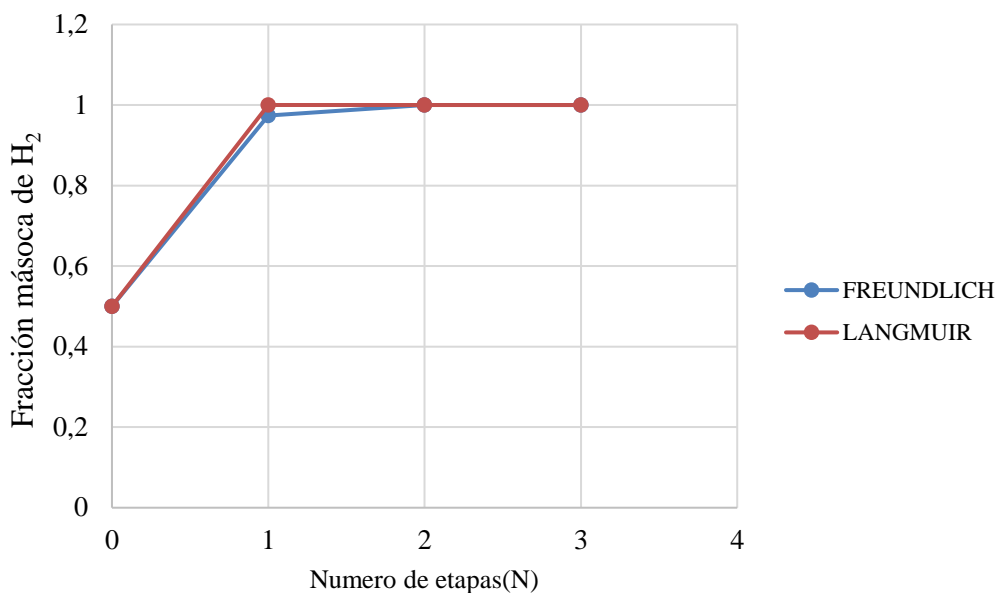


Figura 4-15 Concentraciones de H₂ en la corriente de salida “Solución final”

Al igual que la adsorción con un compuesto, se puede observar que el modelo de simulación de Langmuir da una adsorción ligeramente más efectiva para una etapa (N=1), mientras que Freundlich nos da un resultado ligeramente inferior al de Langmuir.

Después de la primera etapa (N=1), Langmuir apenas adsorbe más cantidad y se mantiene constante entre la segunda (N=2) y la tercera etapa (N=3), por lo tanto, podemos deducir que para la etapa número dos (N=2), con el modelo de Langmuir ya habríamos prácticamente alcanzado las condiciones de equilibrio, mientras que el modelo de Freundlich realiza la adsorción de manera más progresiva ya que hasta que este no llega a su tercera etapa (N=3) las concentraciones en las corrientes de salida no se mantiene estables. En la tabla 5-14 tenemos los resultados de las concentraciones de las corrientes de salida:

COMPARATIVA-2 FASES				
Fracción másica	LANGMUIR		FREUNDLICH	
	Adsorbente gastado	Solución final	Adsorbente gastado	Solución final
Hidrógeno	0	0,9999	0	0,9973
Dióxido de carbono	0,0169	2,65E-5	0,0071	0,0026
Carbón	0,9641	0	0,9583	0
Monóxido de carbono	0,0188	1,95E-06	0,0344	8,701E-8

Tabla 4-12 Datos de salida para los modelos de Langmuir y Freundlich

A pesar de la pequeña diferencia analizada previamente entre los modelos de Freundlich y de Langmuir, lo que se puede concluir contundentemente a raíz de estos resultados es la efectividad del proceso de adsorción del CO₂ y del CO con carbón activo.

Con una sola etapa en Langmuir se ha logrado alcanzar concentraciones del 99,99% de pureza del H₂, mientras que con Freundlich en una sola etapa se ha logrado una pureza del H₂ del 99,73%.

4.6 Proceso de purificación de H₂

El H₂ como se ha mencionado anteriormente tras su producción suele estar en mezcla con los mismos gases, obviamente depende del método de producción empleado, pero en mayor o menor medida el H₂ suele estar mezclada a la salida de ese proceso industrial con el CO₂, CO y el CH₄. Por lo tanto, en este apartado intentaremos obtener unos datos más realistas que se acerquen a resultados de un proceso de adsorción.

Para el montaje de esta simulación se han aplicado los cambios explicados en el apartado 4.5, para este proceso de adsorción tenemos tres fases el primario que es la adsorción de CO₂, posteriormente el secundario que la adsorción de CO y la última fase que es la adsorción del CH₄.

La mezcla para esta simulación es de 0,5 de H₂, de 0,15 de CO₂, 0,2 de CO y 0,15 de CH₄, el flujo de entrada para el adsorbente es de 1 kg/s mientras que el flujo de la corriente de entrada es de 0,1 kg/s, todo el proceso se realizará a una presión de 1 atm y una temperatura de 300K.

4.6.1 Simulación de Freundlich

Para la simulación en Freundlich se han empleado los siguientes valores de entrada:

Los nuevos datos específicos de la isoterma, para la adsorción de CH₄:

$$m = 1,21$$

$$n = 0,132$$

FREUNDLICH-3				
FRACCIÓN MÁSCICA	ENTRADA		SALIDA	
	Alimentación	Adsorbente	Adsorbente gastado	Solución final
Hidrógeno	0,5	0	0	0,999181
Dióxido de Carbono	0,15	0	0,0037	1,593E-6
Carbón	0	1	0,98	0
Monóxido de Carbono	0,2	0	0,0038	1,23E-6
Metano	0,15	0	0,0121	8,16E-4

Tabla 4-13 Datos de entrada y resultados de salida de Freundlich en DWSIM

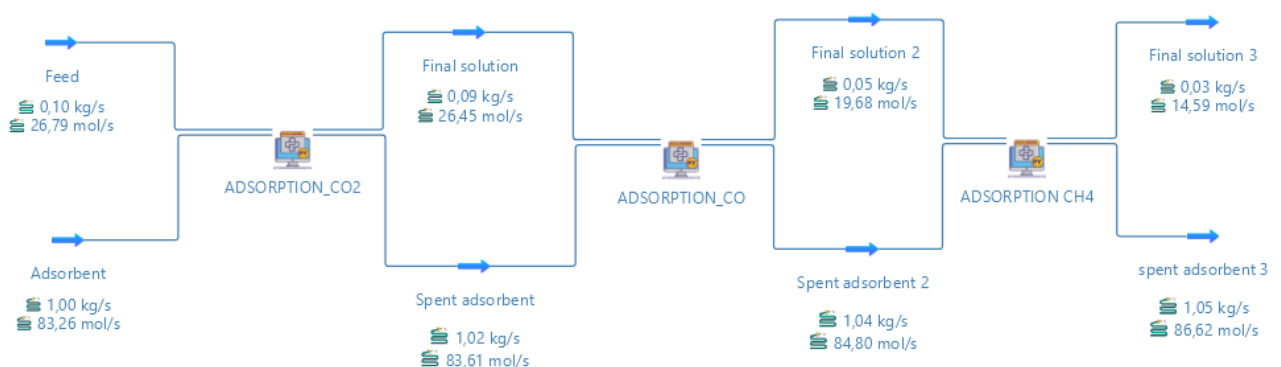


Figura 4-16 Diagrama de flujo de Freundlich para la purificación de H₂

En esta simulación que emplea la isoterma de Freundlich, se han obtenido rendimientos muy altos para la eliminación de todos los compuestos presentes en la alimentación.

El hidrógeno en la corriente de salida tiene una pureza del 99,918 % ya que la efectividad en eliminación del resto de compuestos mediante la adsorción en la corriente de salida ha sido muy alta.

4.6.2 Simulación de Langmuir

Para la simulación en Langmuir se han empleado los siguientes valores de entrada:

Nuevos datos específicos de la isoterma, para la adsorción de CH₄:

$$b = 0,000292$$

$$q_{max} = 0,834$$

LANGMUIR-3				
FRACCIÓN MÁSCICA	ENTRADA		SALIDA	
	Alimentación	Adsorbente	Adsorbente gastado	Solución final
Hidrógeno	0,5	0	0	0,9999
Dióxido de Carbono	0,15	0	0,00037	5,71E-6
Carbón	0	1	0,9812	0
Monóxido de Carbono	0,2	0	0,0038	5,14E-7
Metano	0,15	0	0,0112	3,53E-6

Tabla 4-14 Datos de entrada y resultados de Langmuir en DWSIM

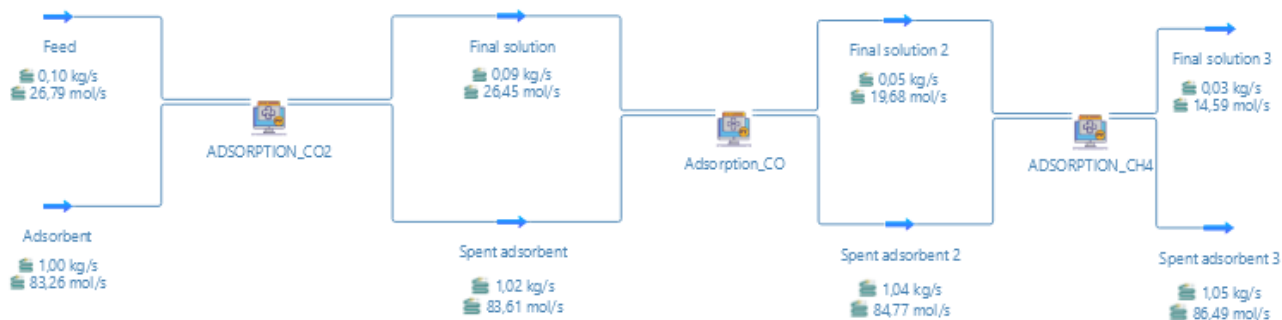


Figura 4-17 Diagrama de flujo de Langmuir para la purificación de H₂

Al igual que en Freundlich, los rendimientos obtenidos en la adsorción mediante Langmuir han sido muy altos, la pureza del hidrógeno obtenido es del 99,999 %. El carbón activo en la simulación de Langmuir ha logrado en una sola etapa la eliminación de las impurezas ya que el nivel de concentración de hidrógeno alcanzado en la corriente de salida se puede considerar como puro.

4.6.3 Comparativa de Langmuir y Freundlich en la adsorción en tres fases

En este apartado podemos apreciar las ligeras diferencias que hay entre las dos isothermas de adsorción Freundlich y Langmuir.

A pesar de lograr muy altos niveles de pureza en la concentración de hidrógeno en una sola fase, Langmuir sigue siendo ligeramente más efectiva en la adsorción de impurezas que Freundlich con relación a procesos de purificación de hidrógeno.

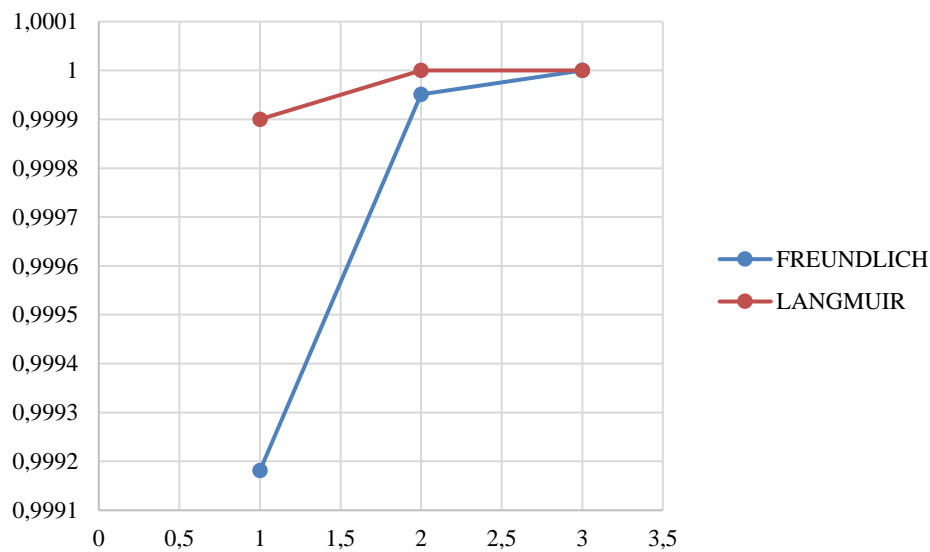


Figura 4-18 Concentraciones de H₂ en la corriente de salida “Solución final”

COMPARATIVA-3 FASES				
Fracción másica	LANGMUIR		FREUNDLICH	
	Adsorbente gastado	Solución final	Adsorbente gastado	Solución final
Hidrógeno	0	0,9999	0	0,999181
Dióxido de carbono	0,00037	5,71E-6	0,0037	1,593E-6
Carbón	0,9812	0	0,98	0
Monóxido de carbono	0,0038	5,14E-7	0,0038	1,23E-6
Metano	0,0112	3,53E-6	0,0121	8,16E-4

Tabla 4-15 Tabla comparativa de los resultados obtenidos de Freundlich y Langmuir

A pesar de la pequeña diferencia analizada previamente entre los modelos de Freundlich y de Langmuir, lo que se puede extraer de estos resultados es la capacidad de este modelo del modelo de lograr la adsorción de las impurezas en lo que podría ser una corriente de entra estándar que viene de un proceso de producción de hidrógeno industrial. Con una sola etapa en Langmuir se ha logrado alcanzar concentraciones del 99,99% de pureza del H₂, mientras que con Freundlich en una sola etapa se ha logrado una pureza del H₂ del 99,91%.

5 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

El Trabajo de fin de grado como se expuso al principio de la memoria, tiene como objetivo principal desarrollar un modelo de adsorción en el software DWSIM para simular el proceso de purificación del hidrógeno. Para alcanzar este objetivo, se han plantearon una serie de objetivos secundarios que incluyen el estudio y comprensión del proceso de adsorción, la implementación del proceso en DWSIM utilizando Python, y la simulación de ambos modelos (Langmuir y Freundlich) en DWSIM para su comparación en un proceso de purificación del hidrógeno.

5.1 Conclusiones

En este trabajo se ha desarrollado un script en Python para DWSIM capaz de simular el proceso de adsorción en contracorriente con múltiples etapas, empleando para ello las isothermas de Freundlich y Langmuir.

En cuanto a la implementación de este script de Python en el software de procesos químicos DWSIM se llevó a cabo de manera satisfactoria ya que la interfaz del software DWSIM no presentó ningún problema aparente en el procesamiento de los datos obtenidos.

Para la verificación de los resultados, se realizaron simulaciones previas, empleando ejemplos obtenidos a partir de diferentes fuentes bibliográficas teóricas, obteniendo resultados positivos en todos los casos.

En cuanto a las simulaciones del gas de síntesis propuesto, y cuyo objetivo era la purificación del hidrógeno a partir de un adsorbentes, se ha obtenido que para el empleo del carbón activo como adsorbente se han alcanzado purificaciones de hidrógeno que llegan a una pureza del 99,9999 %, por lo que se considera que se ha obtenido hidrógeno puro, apto para su uso en pilas de combustible. Se observó que el modelo de Freundlich obtuvo resultados más progresivos y coherentes en el proceso de adsorción que el modelo de Langmuir, con una diferencia de tolerancia menor de 10^{-3} frente a la diferencia de orden 10^{-2} presentada por el modelo de Langmuir en la prueba 2. Asimismo, se comprobó que el modelo de Langmuir se aproxima demasiado rápido a las condiciones de equilibrio en una sola etapa, mientras que el modelo de Freundlich es más progresivo. Sin embargo, ambos modelos convergen en las mismas condiciones de equilibrio al final.

En conclusión, tras analizar los resultados estos resultados, se puede afirmar que se ha logrado satisfactoriamente el objetivo principal de este trabajo. El modelo de adsorción desarrollado para DWSIM es capaz de utilizar eficazmente las isothermas de Freundlich y Langmuir en un proceso de purificación del hidrógeno empleando carbón activo como adsorbente.

5.2 Líneas Futuras

A pesar de haber trabajado con ejercicios resueltos de diferentes libros para validar los modelos como aptos para una simulación de un proceso de adsorción, es cierto que no se ha contrastado en el propio laboratorio. Por lo tanto una línea futura de cara a emplear estos modelos de simulación como una ayuda en el laboratorio sería contrastarlo de manera experimental.

Otra línea futura es el empleo de diferentes adsorbentes. Tanto para la resolución de los ejercicios de los libros como para las simulaciones de los procesos de purificación de H_2 se ha utilizado el carbón activo como adsorbente principal, a pesar de ser el adsorbente más utilizado a nivel industrial sería muy conveniente y recomendable introducir y validar las simulaciones con otro tipo de adsorbentes como pueden ser las Zeolitas o adsorbentes naturales como la Dolomita y el carbonato cálcico.

En relación con los adsorbentes naturales, estos son una muy buena línea futura de cara al cuidado del medioambiente y de cara a lograr una energía verde a través del empleo del H_2 . Introducir más adsorbentes en esta simulación implica únicamente el conocimiento de una serie de datos químicos y termodinámicos sobre el material a emplear que el software DWSIM necesita para poder operar y trabajar con ellos.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Kamaruddin, «Synthesis of composite Adsorbent from calcium Carbonate and Cocos Nucifera Carbon Powder Crosslinked with Biopolymer Matrix,» *IOP conference series*, 2018.
- [2] Z. Du, «A Review of Hydrogen Purification Technologies for Fuel Cell Vehicles,» 2021.
- [3] International Energy Agency , «Global Hydrogen review,» 2021.
- [4] «Milestone for H₂ Production by High-Temperature Electrolysis,» *Green Car Congress*, 2004.
- [5] G. Bourbonneux, «Hydrogen Production».
- [6] P. B. Prieto, «Recuperación de hidrógeno de mezclas gaseosas mediante un proceso PSA,» 2018.
- [7] J. Stanislawski, «Impact of coal derived impurities on the performance of hydrogen separation membranes,» 2012.
- [8] N. ANANTHARAMAN, *MASS TRANSFER Theory and Practice*, 2013.
- [9] M. d. R. Sun-Kou, «Adsorción de metales pesados empleando carbones activados preparados a partir de semillas de aguaje,» 2014.
- [10] J.-H. Park, «Performance Analysis of four-bed H₂ PSA process using Layered Beds,» *Korea Institute of energy Research*, 2000.
- [11] K. Galluci, «CO₂ capture by means of dolomite in hydrogen production from syn gas,» 2008.
- [12] I. B. Bwatanglang, «Adsorption of phenol over bio-based silica/calcium carbonate(CS-SiO₂/CaCO₃) nanocomposite synthesized from waste eggshells and rice husks,» 2021.
- [13] «www.ingenieraquimicareviews.com,» [En línea].
- [14] J. J. Sai, «Counter current stagewise adsorption tower».
- [15] A. M. A. González, «Aproximación a la Purificación de Bio-hidrógeno por adsorción en columnas de carbon activado granular a baja presión.,» 2014.

- [16] M. B. Reddy, «Carbon dioxide adsorption based on porous materials,» 2021.
- [17] B. He, «Comparison of structured activated carbon and traditional adsorbents for purification H₂,» 2020.
- [18] M. d. R. L. Carayol, «Estudio electroscópico y termodinámico de la adsorción de hidrógeno en zeolitas,» 2012.
- [19] International Energy Agency, «Global Energy Review,» 2021.
- [20] I. B. Bwatangllang, «Adsorption of phenol bio-based silica/calcium carbonate (CS-SiO₂/CaCO₃) nanocomposite synthesized from waste eggshells and rice husks».
- [21] K. Galluci, «CO₂ capture by means of dolomite in hydrogen production from syn gas».

ANEXO I: IMPLICACIONES SOCIALES, Y/O ECONÓMICAS, Y/O AMBIENTALES

La purificación del hidrógeno es un proceso clave en la producción de energía limpia y sostenible. Uno de los métodos más utilizados para purificar el hidrógeno es el proceso de adsorción, el cual implica la eliminación de impurezas del hidrógeno mediante la utilización de adsorbentes, que son materiales capaces de adsorber las impurezas.

La simulación del proceso de adsorción en el proceso de purificación del hidrógeno ofrece varias ventajas. La simulación es una herramienta que es cada vez más utilizada en la industria química, ya que permite prever y mejorar el rendimiento del proceso antes de llevarlo a cabo en un ambiente real. Sin embargo, como en cualquier herramienta, existen ventajas y desventajas en su aplicación.

Por un lado, la simulación del proceso de adsorción en la purificación del hidrógeno permite la reducción de costes en la implementación del proceso. La simulación permite anticipar y solucionar problemas potenciales, evitando costosos errores que podrían afectar el resultado final del proceso.

Una desventaja es la complejidad de la simulación. La implementación de la simulación del proceso de adsorción en la purificación del hidrógeno requiere la utilización de software especializado, además del personal capacitado en su uso. Además, la simulación es un proceso complejo y puede requerir una gran cantidad de tiempo y recursos para llevar a cabo.

Respecto a las consecuencias ambientales, la simulación en términos generales puede permitir un mejor diseño y optimización del proceso de purificación, lo que puede tener impactos ambientales positivos en términos de eficiencia y reducción de emisiones de gases de efecto invernadero.

Por un lado, la simulación puede reducir la necesidad de realizar experimentos en laboratorios, lo que puede disminuir la cantidad de residuos generados y minimizar los riesgos asociados con la manipulación de sustancias químicas. Además, la simulación puede permitir una mejor comprensión del proceso de adsorción, lo que puede llevar a una optimización del uso de los adsorbentes, reduciendo así la cantidad de materiales requeridos y, por lo tanto, disminuyendo el impacto ambiental asociado con la producción y disposición de estos materiales.

Sin embargo, es importante tener en cuenta que la simulación puede no ser completamente precisa debido a la falta de datos de entrada precisos y la simplificación de los modelos matemáticos utilizados. Si se utilizan modelos simplificados o se omiten variables importantes, la simulación puede producir resultados inexactos que podrían afectar negativamente la eficiencia del proceso de purificación y aumentar el impacto ambiental. Por lo tanto, es importante validar los resultados de la simulación mediante la comparación con experimentos de laboratorio y pruebas en campo para garantizar que se estén obteniendo resultados precisos y confiables.

En conclusión, la simulación del proceso de adsorción para la purificación del hidrógeno puede tener impactos ambientales positivos si se utiliza de manera responsable y se verifica adecuadamente. Es importante utilizar la simulación como una herramienta complementaria a la experimentación en laboratorio y no como un reemplazo completo para garantizar que se estén obteniendo resultados precisos y confiables. Si se utiliza de manera responsable, la simulación puede llevar a una optimización del proceso de purificación y una reducción en el impacto ambiental asociado con la producción y disposición de materiales y residuos.

ANEXO II: REFLEXIONES ÉTICAS Y SOCIALES

El desarrollo tecnológico y científico ha permitido el avance de la humanidad en diferentes campos, desde la medicina hasta la industria. En este último ámbito, la utilización y el empleo del hidrógeno, ha ido cobrando gran relevancia en los últimos años, la simulación del proceso de adsorción en la purificación del hidrógeno se ha convertido como consecuencia en un tema relevante de estudio en los últimos años, a raíz de esto pueden surgir distintos pensamientos y reflexiones éticos-sociales.

Desde una perspectiva ética, es importante tener en cuenta que la simulación es una herramienta que puede mejorar la eficiencia y reducir el impacto ambiental de los procesos industriales, pero su uso debe ser responsable. Es importante considerar que la transparencia en la presentación de los resultados obtenidos mediante la simulación es fundamental para que otros investigadores puedan validar y mejorar los modelos propuestos. La apertura de los datos y la colaboración entre diferentes equipos de investigación contribuyen a la mejora continua del proceso de purificación del hidrógeno y a la generación de conocimiento científico y tecnológico.

Desde una perspectiva social, la simulación puede ser una herramienta para lograr una transición hacia una economía más sostenible y reducir la dependencia de los combustibles fósiles. La purificación del hidrógeno es un proceso importante para la producción de energía limpia, y la simulación puede ayudar a optimizar y mejorar la eficiencia del proceso, reduciendo la emisión de gases de efecto invernadero y otros contaminantes.

Sin embargo, es importante tener en cuenta que la simulación no puede ser vista como una solución infalible para todos los problemas relacionados con la purificación del hidrógeno. La simulación no puede reemplazar la experimentación en el laboratorio, y la validación de los modelos propuestos mediante la simulación debe ser cuidadosamente evaluada antes de su implementación en la industria.

En conclusión, la simulación del proceso de adsorción en la purificación del hidrógeno es una herramienta valiosa que puede mejorar la eficiencia y reducir el impacto ambiental de la producción de energía limpia. No obstante, su uso debe ser ético, responsable y transparente, considerando los posibles efectos negativos en el medio ambiente y la sociedad.

ANEXO III: CODIGO DE LANGMUIR

```

#Modelo de Adsorción en contracorriente multietapa usando Langmuir

from DWSIM.Thermodynamics import *
import math

tolerance = 0.0001 #La tolerancia del bucle "while"

N = int(Number_of_stages_N+1)
b = Langmuir_paramether_b
qmax = Langmuir_paramether_qmax

#Condiciones de entrada
feed = ims1
adsorbent_in = ims2

molflow_1 = feed.GetProp("totalFlow", "Overall", None, "", "mole")
molflow_2 = adsorbent_in.GetProp("totalFlow", "Overall", None, "", "mole")

mol_1 = feed.GetProp("fraction", "Overall", None, "", "mole")
mol_2 = adsorbent_in.GetProp("fraction", "Overall", None, "", "mole")

Pin_1 = feed.GetProp("pressure", "Overall", None, "", "")
Pin_2 = adsorbent_in.GetProp("pressure", "Overall", None, "", "")

temp_1 = feed.GetProp("temperature", "Overall", None, "", "")
temp_2 = adsorbent_in.GetProp("temperature", "Overall", None, "", "")

y0 = feed.GetProp("fraction", "Overall", None, "", "mass")
xf = adsorbent_in.GetProp("fraction", "Overall", None, "", "mass")

flow_feed = feed.GetProp("totalFlow", "Overall", None, "", "mass")
flow_adsorbent = adsorbent_in.GetProp("totalFlow", "Overall", None, "", "mass")

Mol_wt_1 = y0[0]*flow_feed[0]/(mol_1[0]*molflow_1[0])
Mol_wt_2 =
y0[1]*flow_feed[0]/(mol_1[1]*molflow_1[0])+xf[1]*flow_adsorbent[0]/(mol_2[1]*molflow_2[0])
Mol_wt_3 = xf[2]*flow_adsorbent[0]/(mol_2[2]*molflow_2[0])
Mol_wt_4 =
y0[3]*flow_feed[0]/(mol_1[3]*molflow_1[0])+xf[3]*flow_adsorbent[0]/(mol_2[1]*molflow_2[0])
Mol_wt_5 = y0[4]*flow_feed[0]/(mol_1[4]*molflow_1[0])

Solute_free_flow_rate_solution_Ls = (y0[0]*
flow_feed[0]+y0[3]*flow_feed[0]+y0[1]*flow_feed[0])
Solute_free_flow_rate_adsorbent_Ss = (xf[2] * flow_adsorbent[0] + xf[1] *
flow_adsorbent[0]+xf[3] * flow_adsorbent[0])

#PROCESO DE ADSORCIÓN
#CALCULO DE LA CONCENTRACIÓN FINAL DEL SOLUTO EN EL ADSORBENTE UTILIZANDO EL
MÉTODO NEWTON-RAPHSON

```

```

#X_dummy primera aproximación
X_dummy = (999*((y0[4]/(1-y0[4]))/(b*(qmax-(y0[4]/(1-y0[4])))))+(xf[4]/(1-xf[4])))/1000
#X_estimate_final_stage sirve para comprobar si el cálculo de xt es correcto
X_estimate_final_stage = (xf[4]/(1-xf[4]))+tolerance+0.001
Y = [0]*(N)
Y[0] = (y0[4]/(1-y0[4]))
X = [0]*(N)

while abs(X_estimate_final_stage-(xf[4]/(1-xf[4]))) > tolerance:
    X[0]= X_dummy

    for iter in range(1,N):
        #Isoterma de Langmuir
        Y[iter] = (qmax * b * X[iter-1]) / (1 + b * X[iter-1])
        X[iter] = X_dummy + Solute_free_flow_rate_solution_Ls*(Y[iter]-(y0[4]/(1-y0[4])))/Solute_free_flow_rate_adsorbent_Ss

    X_estimate_final_stage = X[N-1]

    if X_estimate_final_stage<(xf[4]/(1-xf[4])):
        X_dummy = ((9999*((y0[4]/(1-y0[4]))/(b*(qmax-(y0[4]/(1-y0[4])))))+X_dummy)/10000
    elif X_estimate_final_stage>(xf[4]/(1-xf[4])):
        X_dummy = ((xf[4]/(1-xf[4]))+9999*X_dummy)/10000

#Cálculo de las fracciones máxicas en la corriente de salida
yn = [y0[0]/(y0[0]+y0[1]+y0[3]+Y[N-1]), y0[1]/(y0[0]+y0[1]+y0[3]+Y[N-1]),
0.0,y0[3]/(y0[0]+y0[1]+y0[3]+Y[N-1]),Y[N-1]/(y0[0]+y0[1]+y0[3]+Y[N-1])] #vector
which stores the final compositions
x1 = [0.0, xf[1]/(xf[1]+X[0]+xf[2]+xf[3]),
xf[2]/(xf[1]+X[0]+xf[2]+xf[3]),xf[3]/(xf[1]+X[0]+xf[2]+xf[3]),X[0]/(xf[1]+X[0]+xf[2]+xf[3])] #vector which stores composition of used adsorbent

#Cálculo del resto de condiciones de entrada
flow_finalsolution = [Solute_free_flow_rate_solution_Ls*(y0[0]+y0[1]+Y[N-1]+y0[3])]
flow_spentadsorbent =
[Solute_free_flow_rate_adsorbent_Ss*(xf[1]+X[0]+xf[2]+xf[3])]

molflow_finalsolution =
[(yn[0]*flow_finalsolution[0]/Mol_wt_1)+(yn[1]*flow_finalsolution[0]/Mol_wt_2)+(yn[2]*flow_finalsolution[0]/Mol_wt_3)+(yn[3]*flow_finalsolution[0]/Mol_wt_4)+(yn[4]*flow_finalsolution[0]/Mol_wt_5)]
molflow_spentadsorbent =
[(x1[0]*flow_spentadsorbent[0]/Mol_wt_1)+(x1[1]*flow_spentadsorbent[0]/Mol_wt_2)+(x1[2]*flow_spentadsorbent[0]/Mol_wt_3)+(x1[3]*flow_spentadsorbent[0]/Mol_wt_4)+(x1[4]*flow_spentadsorbent[0]/Mol_wt_5)]

yn_mole = [(flow_finalsolution[0]/molflow_finalsolution[0])*yn[0]/Mol_wt_1,
(flow_finalsolution[0]/molflow_finalsolution[0])*yn[1]/Mol_wt_2,
(flow_finalsolution[0]/molflow_finalsolution[0])*yn[2]/Mol_wt_3,(flow_finalsolution[0]/molflow_finalsolution[0])*yn[3]/Mol_wt_4,(flow_finalsolution[0]/molflow_finalsolution[0])*yn[4]/Mol_wt_5]
x1_mole = [(flow_spentadsorbent[0]/molflow_spentadsorbent[0])*x1[0]/Mol_wt_1,
(flow_spentadsorbent[0]/molflow_spentadsorbent[0])*x1[1]/Mol_wt_2,
(flow_spentadsorbent[0]/molflow_spentadsorbent[0])*x1[2]/Mol_wt_3,

```

```

(flow_spentadsorbent[0]/molflow_spentadsorbent[0])*x1[3]/Mol_wt_4, (flow_spentadsorbent[0]/molflow_spentadsorbent[0])*x1[4]/Mol_wt_5]

#Flash calculations
P_finalsolution = [0]
P_spentadsorbent = [0]

temp_finalsolution = [(temp_1[0]+temp_2[0])/2]
temp_spentadsorbent = [(temp_1[0]+temp_2[0])/2]

P_finalsolution[0] =
(flow_finalsolution[0]/(flow_finalsolution[0]+flow_spentadsorbent[0]))*(Pin_1[0]*flow_feed[0] + Pin_2[0]*flow_adsorbent[0])/(flow_feed[0]+flow_adsorbent[0])
P_spentadsorbent[0] =
(flow_spentadsorbent[0]/(flow_finalsolution[0]+flow_spentadsorbent[0]))*(Pin_1[0]*flow_feed[0] + Pin_2[0]*flow_adsorbent[0])/(flow_feed[0]+flow_adsorbent[0])

#En este bloque se asignan las salidas
finalsol = oms1
adsorbent_spent = oms2

finalsol.Clear()
adsorbent_spent.Clear()

finalsol.SetProp("fraction", "Overall", None, "", "mass", yn)
adsorbent_spent.SetProp("fraction", "Overall", None, "", "mass", x1)

finalsol.SetProp("fraction", "Overall", None, "", "mole", yn_mole)
adsorbent_spent.SetProp("fraction", "Overall", None, "", "mole", x1_mole)

finalsol.SetProp("totalFlow", "Overall", None, "", "mole", molflow_finalsolution)
adsorbent_spent.SetProp("totalFlow", "Overall", None, "", "mole", molflow_spentadsorbent)

finalsol.SetProp("totalFlow", "Overall", None, "", "mass", flow_finalsolution)
adsorbent_spent.SetProp("totalFlow", "Overall", None, "", "mass", flow_spentadsorbent)

finalsol.SetProp("pressure", "Overall", None, "", "", P_finalsolution)
adsorbent_spent.SetProp("pressure", "Overall", None, "", "", P_spentadsorbent)

finalsol.SetProp("temperature", "Overall", None, "", "", temp_finalsolution)
adsorbent_spent.SetProp("temperature", "Overall", None, "", "", temp_spentadsorbent)

finalsol.PropertyPackage.DW_CalcEquilibrium(PropertyPackages.FlashSpec.T, PropertyPackages.FlashSpec.P)
adsorbent_spent.PropertyPackage.DW_CalcEquilibrium(PropertyPackages.FlashSpec.T, PropertyPackages.FlashSpec.P)

```

ANEXO IV: CODIGO DE FREUNDLICH

```
#Modelo de Adsorción en contracorriente multietapa usando Freundlich

from DWSIM.Thermodynamics import *
import math

tolerance = 0.0001 #La tolerancia del bucle "while"

N = int(Number_of_stages_N+1)
b = Langmuir_paramether_b
qmax = Langmuir_paramether_qmax

#Condiciones de entrada
feed = ims1
adsorbent_in = ims2

molflow_1 = feed.GetProp("totalFlow", "Overall", None, "", "mole")
molflow_2 = adsorbent_in.GetProp("totalFlow", "Overall", None, "", "mole")

mol_1 = feed.GetProp("fraction", "Overall", None, "", "mole")
mol_2 = adsorbent_in.GetProp("fraction", "Overall", None, "", "mole")

Pin_1 = feed.GetProp("pressure", "Overall", None, "", "")
Pin_2 = adsorbent_in.GetProp("pressure", "Overall", None, "", "")

temp_1 = feed.GetProp("temperature", "Overall", None, "", "")
temp_2 = adsorbent_in.GetProp("temperature", "Overall", None, "", "")

y0 = feed.GetProp("fraction", "Overall", None, "", "mass")
xf = adsorbent_in.GetProp("fraction", "Overall", None, "", "mass")

flow_feed = feed.GetProp("totalFlow", "Overall", None, "", "mass")
flow_adsorbent = adsorbent_in.GetProp("totalFlow", "Overall", None, "", "mass")

Mol_wt_1 = y0[0]*flow_feed[0]/(mol_1[0]*molflow_1[0])
Mol_wt_2 =
y0[1]*flow_feed[0]/(mol_1[1]*molflow_1[0])+xf[1]*flow_adsorbent[0]/(mol_2[1]*molflow_2[0])
Mol_wt_3 = xf[2]*flow_adsorbent[0]/(mol_2[2]*molflow_2[0])
Mol_wt_4 =
y0[3]*flow_feed[0]/(mol_1[3]*molflow_1[0])+xf[3]*flow_adsorbent[0]/(mol_2[1]*molflow_2[0])
Mol_wt_5 = y0[4]*flow_feed[0]/(mol_1[4]*molflow_1[0])

Solute_free_flow_rate_solution_Ls = (y0[0]*
flow_feed[0]+y0[3]*flow_feed[0]+y0[1]*flow_feed[0])
Solute_free_flow_rate_adsorbent_Ss = (xf[2] * flow_adsorbent[0] + xf[1] *
flow_adsorbent[0]+xf[3] * flow_adsorbent[0])

#PROCESO DE ADSORCIÓN
#CALCULO DE LA CONCENTRACIÓN FINAL DEL SOLUTO EN EL ADSORBENTE UTILIZANDO EL
MÉTODO NEWTON-RAPHSON
```

```

#X_dummy primera aproximación
X_dummy = (999*pow((y0[4]/(1-y0[4]))/m,1/n)+(xf[4]/(1-xf[4])))/1000
#X_estimate_final_stage sirve para comprobar si el cálculo de xt es correcto
X_estimate_final_stage = (xf[4]/(1-xf[4]))+tolerance+0.001
Y = [0]*(N)
Y[0] = (y0[4]/(1-y0[4]))
X = [0]*(N)

while abs(X_estimate_final_stage-(xf[4]/(1-xf[4]))) > tolerance:
    X[0]= X_dummy

    for iter in range(1,N):
        #isoterma de Freundlich
        Y[iter] = m*pow(X[iter-1],n)
        X[iter] = X_dummy + Solute_free_flow_rate_solution_Ls*(Y[iter]-(y0[4]/(1-
y0[4]))) / Solute_free_flow_rate_adsorbent_Ss

    X_estimate_final_stage = X[N-1]

    if X_estimate_final_stage<(xf[4]/(1-xf[4])):
        X_dummy = (9999*pow((y0[4]/(1-y0[4]))/m,1/n)+X_dummy)/10000
    elif X_estimate_final_stage>(xf[4]/(1-xf[4])):
        X_dummy = ((xf[4]/(1-xf[4]))+9999*X_dummy)/10000

#Calculo de las fracciones másicas en la corriente de salida
yn = [y0[0]/(y0[0]+y0[1]+y0[3]+Y[N-1]), y0[1]/(y0[0]+y0[1]+y0[3]+Y[N-1]),
0.0,y0[3]/(y0[0]+y0[1]+y0[3]+Y[N-1]),Y[N-1]/(y0[0]+y0[1]+y0[3]+Y[N-1])] #vector
which stores the final compositions
x1 = [0.0, xf[1]/(xf[1]+X[0]+xf[2]+xf[3]),
xf[2]/(xf[1]+X[0]+xf[2]+xf[3]),xf[3]/(xf[1]+X[0]+xf[2]+xf[3]),X[0]/(xf[1]+X[0]+xf[
2]+xf[3])] #vector which stores composition of used adsorbent

#Cálculo del resto de condiciones de entrada
flow_finalsolution = [Solute_free_flow_rate_solution_Ls*(y0[0]+y0[1]+Y[N-
1]+y0[3])]
flow_spentadsorbent =
[Solute_free_flow_rate_adsorbent_Ss*(xf[1]+X[0]+xf[2]+xf[3])]

molflow_finalsolution =
[(yn[0]*flow_finalsolution[0]/Mol_wt_1)+(yn[1]*flow_finalsolution[0]/Mol_wt_2)+(yn
[2]*flow_finalsolution[0]/Mol_wt_3)+(yn[3]*flow_finalsolution[0]/Mol_wt_4)+(yn[4]*
flow_finalsolution[0]/Mol_wt_5)]
molflow_spentadsorbent =
[(x1[0]*flow_spentadsorbent[0]/Mol_wt_1)+(x1[1]*flow_spentadsorbent[0]/Mol_wt_2)+(
x1[2]*flow_spentadsorbent[0]/Mol_wt_3)+(x1[3]*flow_spentadsorbent[0]/Mol_wt_4)+(x1
[4]*flow_spentadsorbent[0]/Mol_wt_5)]

yn_mole = [(flow_finalsolution[0]/molflow_finalsolution[0])*yn[0]/Mol_wt_1,
(flow_finalsolution[0]/molflow_finalsolution[0])*yn[1]/Mol_wt_2,
(flow_finalsolution[0]/molflow_finalsolution[0])*yn[2]/Mol_wt_3,(flow_finalsolutio
n[0]/molflow_finalsolution[0])*yn[3]/Mol_wt_4,(flow_finalsolution[0]/molflow_final
solution[0])*yn[4]/Mol_wt_5]
x1_mole = [(flow_spentadsorbent[0]/molflow_spentadsorbent[0])*x1[0]/Mol_wt_1,
(flow_spentadsorbent[0]/molflow_spentadsorbent[0])*x1[1]/Mol_wt_2,
(flow_spentadsorbent[0]/molflow_spentadsorbent[0])*x1[2]/Mol_wt_3,
(flow_spentadsorbent[0]/molflow_spentadsorbent[0])*x1[3]/Mol_wt_4,(flow_spentadsor
bent[0]/molflow_spentadsorbent[0])*x1[4]/Mol_wt_5]

```

```

#Flash calculations
P_finalsolution = [0]
P_spentadsorbent = [0]

temp_finalsolution = [(temp_1[0]+temp_2[0])/2]
temp_spentadsorbent = [(temp_1[0]+temp_2[0])/2]

P_finalsolution[0] =
(flow_finalsolution[0]/(flow_finalsolution[0]+flow_spentadsorbent[0]))*(Pin_1[0]*f
low_feed[0] + Pin_2[0]*flow_adsorbent[0])/(flow_feed[0]+flow_adsorbent[0])
P_spentadsorbent[0] =
(flow_spentadsorbent[0]/(flow_finalsolution[0]+flow_spentadsorbent[0]))*(Pin_1[0]*
flow_feed[0] + Pin_2[0]*flow_adsorbent[0])/(flow_feed[0]+flow_adsorbent[0])

#En este bloque se asignan las salidas
finalsol = oms1
adsorbent_spent = oms2

finalsol.Clear()
adsorbent_spent.Clear()

finalsol.SetProp("fraction", "Overall", None, "", "mass", yn)
adsorbent_spent.SetProp("fraction", "Overall", None, "", "mass", x1)

finalsol.SetProp("fraction", "Overall", None, "", "mole", yn_mole)
adsorbent_spent.SetProp("fraction", "Overall", None, "", "mole", x1_mole)

finalsol.SetProp("totalFlow", "Overall", None, "", "mole", molflow_finalsolution)
adsorbent_spent.SetProp("totalFlow", "Overall", None, "", "mole", molflow_spentadsorben
t)

finalsol.SetProp("totalFlow", "Overall", None, "", "mass", flow_finalsolution)
adsorbent_spent.SetProp("totalFlow", "Overall", None, "", "mass", flow_spentadsorbent)

finalsol.SetProp("pressure", "Overall", None, "", "", P_finalsolution)
adsorbent_spent.SetProp("pressure", "Overall", None, "", "", P_spentadsorbent)

finalsol.SetProp("temperature", "Overall", None, "", "", temp_finalsolution)
adsorbent_spent.SetProp("temperature", "Overall", None, "", "", temp_spentadsorbent)

finalsol.PropertyPackage.DW_CalcEquilibrium(PropertyPackages.FlashSpec.T, PropertyP
ackages.FlashSpec.P)
adsorbent_spent.PropertyPackage.DW_CalcEquilibrium(PropertyPackages.FlashSpec.T, Pr
opertyPackages.FlashSpec.P)

```