

300618

7

2g



UNIVERSIDAD LA SALLE

ESCUELA DE QUIMICA

INCORPORADA A LA U. N. A. M.

**EVALUACION COMPARATIVA DE ADSORBENTES PARA LA
DESHIDRATACION DE CORRIENTES DE
BIOXIDO DE CARBONO**

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A

MARIA DEL CARMEN GONZALEZ MARTINEZ

DIRECTOR DE TESIS:

ING. ADOLFO OBAYA VALDIVIA



MEXICO, D. F.

ENERO DE 1991



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

II. TABLA DE CONTENIDO

- I. Reconocimientos.
- II. Tabla de Contenido.
- III. Lista de Tablas.
- IV. Lista de Figuras.

1. Antecedentes.....	1
2. Generalidades.....	4
2.1 Proceso de deshidratación por absorción.	
2.2 Proceso de deshidratación por adsorción.	
2.3 Adsorbentes deshidratantes.	
3. Evaluación dinámica de los adsorbentes en planta a nivel de banco.....	41
3.1 Bases de la evaluación dinámica.	
3.2 Equipo experimental.	
3.3 Procedimiento experimental.	
3.4 Resultados de la experimentación	
4. Análisis de los resultados.....	58
4.1 Nivel de deshidratación.	
4.2 Capacidad dinámica de adsorción de agua.	
4.3 Propiedades físicas.	
5. Conclusiones.....	68
6. Literatura citada.....	70

7. Apéndices.....	74
Apéndice A. Procedimientos para evaluar propiedades físicas y fisicoquímicas de los adsorbentes.....	75
Apéndice B. Tablas de presión de vapor.....	81
Apéndice C. Programa para cálculo de Capacidad de Adsorción.....	83

III. LISTA DE TABLAS.

Tabla	Titulo	Página
2.1	Nivel de deshidratación de corrientes de gas natural obtenidos por diversos disolventes.....	8
2.2	Aplicaciones comerciales del proceso de adsorción en la industria química.....	13
2.3	Comparación de costos de los procesos de deshidratación de gas natural. Relativo a la unidad Maloney.....	34
2.4	Comparación del nivel de deshidratación de gas natural de los adsorbentes comerciales.....	40
3.1	Condiciones de operación en planta piloto e industrial para la deshidratación dinámica de CO ₂	50
3.2	Datos experimentales de planta piloto en la deshidratación dinámica de una corriente de CO ₂	52
4.1	Contenido de humedad en función del tiempo, en el gas efluente del deshidratador de la planta piloto.....	60
4.2	Capacidades de Adsorción a diferentes temperaturas de rocío en sus respectivos tiempos.....	63
4.3	Propiedades físicas y fisicoquímicas de los Adsorbentes.....	64

IV. LISTA DE FIGURAS.

Figura	Título	Página
2.1	Sistema típico de deshidratación con TEG.....	7
2.2	Esquema simplificado de un sistema dinámico de adsorción.....	16
2.3	Existencia y posición de las zonas dentro de una cama de adsorbente en operación.....	17
2.4	Avance de la onda de transferencia de masa a través de una cama de adsorbente.....	21
2.5	Curva de rendimiento (Y-t) en un sistema de adsorción de cama fija.....	22
2.6	Diagrama típico de las isotermas de adsorción de un adsorbato por un adsorbente.....	26
2.7	Proceso Maloney para deshidratación de gas natural.....	29
2.8	Proceso de deshidratación de CO ₂ por adsorción (C.P. Cosoleacaque, PEMEX).....	31
2.9	Ciclo adsorción-regeneración de los secadores de CO ₂ (C.P. Cosoleacaque, PEMEX).....	32
3.1	Diagrama de la planta piloto para deshidratación dinámica del bióxido de carbono.....	46
3.2	Deshidratación dinámica de CO ₂ con diversos adsorbentes en planta piloto.....	53

- 3.3 Vista parcial de la curva de rompimiento de los diversos adsorbentes en la deshidratación de CO2 en planta piloto.....55
- 3.4 Influencia del tamaño de la partícula y de la cantidad de masa de adsorbente Al en la deshidratación de CO2 en planta piloto.....57

1. ANTECEDENTES

1. ANTECEDENTES

Actualmente Petróleos Mexicanos (PEMEX), produce en su Complejo Petroquímico de Cosoleacaque, una cantidad cercana a los 2'260,000 toneladas de amoníaco por año. El bióxido de carbono (CO₂), es un producto secundario en los procesos de producción de amoníaco (NH₃). La cantidad de CO₂ obtenido en dichos procesos, es muy significativa, ya que asciende a 1.2 toneladas de CO₂ por tonelada de NH₃ producido (18). Dado que en este proceso el consumo de energía es muy alto, lo cual incide en el costo de producción del NH₃, uno de los medios disponibles para disminuir este costo es la utilización del CO₂.

Por otro lado, el C.P. de Cosoleacaque tiene su planta en las cercanías al C.P. La Cangrejera, el cual usa el CO₂ como refrigerante en la separación, por cristalización, del paraxileno; lo que implica que el CO₂ debe ser enviado a través de un gasoducto de aproximadamente 20 km. Para poder transportar la corriente de CO₂, sin problemas de corrosión, ésta debe ser deshidratada a contenidos de humedad de 7 ppm en volumen equivalentes a un punto de rocío de -35 C. Si este límite no se alcanza se presentará el problema antes mencionado y las consecuentes pérdidas económicas.

La deshidratación de una corriente de 100 ton CO₂/día, a una presión de 30 kg/cm², se lleva a cabo por adsorción. Se emplea como adsorbente a la alúmina activada de diversas compañías, todas ellas de importación y de un precio alto (0.7 USD/lb), para su vida media (3-4 años). Dado que las propiedades adsorbativas, físicas y fisicoquímicas de estos materiales varían entre compañía y compañía, y con el fin de ayudar en la

elección de un adsorbente que garantice, tanto la deshidratación deseada de la corriente, así como un comportamiento que no provoque problemas de operación, además de poseer una vida útil mayor, en este trabajo se presentan los resultados de una evaluación comparativa de los adsorbentes comerciales de mayor uso en PEMEX.

2. GENERALIDADES

2.GENERALIDADES

La deshidratación de corrientes gaseosas es una operación que tiene como finalidad el evitar dentro de un proceso u operación, los problemas asociados con el agua. Entre éstos se encuentran la corrosión del equipo y tubería, y el taponamiento de líneas cuando se opera a temperaturas cercanas a 0 C.

La remoción del agua de una corriente gaseosa puede efectuarse por absorción o por adsorción. El empleo de uno u otro proceso es función del contenido de agua en la corriente húmeda, del contenido máximo permisible en la corriente deshidratada; así como de un estudio económico particular (16).

En este capítulo se describen las particularidades del proceso absorbativo y principalmente del adsorbativo para la deshidratación de corrientes gaseosas, así como una descripción de los diferentes tipos de adsorbentes.

2.1 Procesos de deshidratación por absorción.

El proceso de absorción es empleado, en general, para separación "gruesa" del soluto (agua). En este proceso, la mezcla gaseosa se pone en contacto con un líquido a fin de disolver de manera selectiva uno o más componentes del gas. Esta operación implica la transferencia de masa de una sustancia de la corriente gaseosa al líquido.

La figura 2.1 representa un esquema típico de un proceso de deshidratación por absorción. En ésta, puede notarse que dicho sistema consta de una torre absorbidora, otra regeneradora y varios equipos adicionales tales como: bombas, intercambiadores de calor, y tanques separadores. El gas húmedo pasa primero por un tanque separador, en el cual son separados el agua líquida, los sólidos y los hidrocarburos líquidos. El efluente gaseoso de este tanque fluye hacia la parte inferior del absorbedor y sale por el domo de la torre con un contenido de agua con las especificaciones requeridas. Por otro lado el líquido absorbente, normalmente una solución acuosa de glicol, entra por la parte superior de la misma torre y sale por el fondo de la misma rico en el componente a separar (agua).

Después de la separación de los gases, y de un intercambio de calor, el disolvente rico en agua entra a una columna de regeneración donde las condiciones de temperatura entre 190-204 C y a una presión baja provocan la separación del agua. A continuación el absorbente regenerado es bombeado hacia la torre absorbidora. Antes de entrar a dicha torre la temperatura del disolvente debe ser acondicionada. A fin de retener las impurezas sólidas, así como los productos de degradación las corrientes del disolvente que entran a las torres son pasadas previamente por un sistema de filtros.

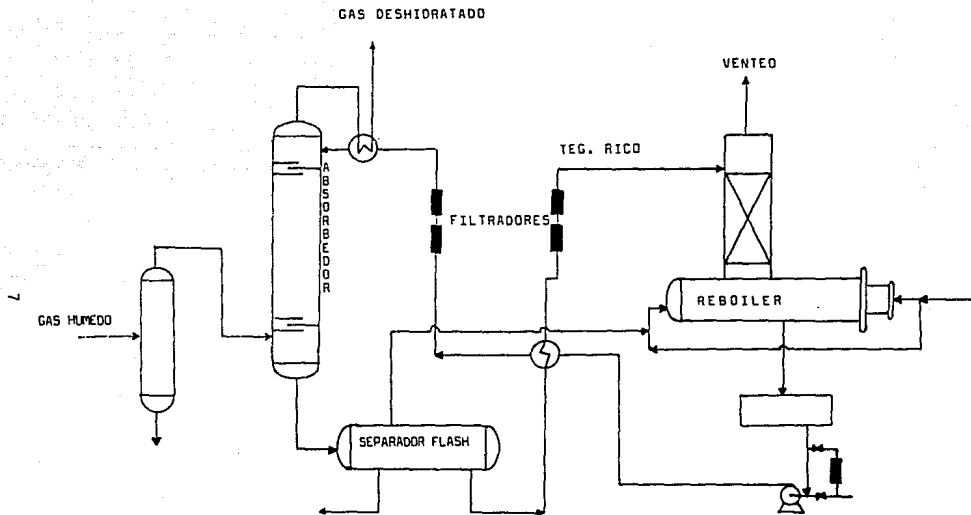


FIG. 2.1 SISTEMA TIPICO DE DESHIDRATACION CON TEG. (19)

La capacidad de deshidratación de una corriente gaseosa por el proceso absorbativo depende del líquido absorbente. La tabla 2.1 indica el abatimiento posible en el punto de rocío. Es obvio que el nivel de deshidratación es función, entre otros factores, de la cantidad de reflujo del disolvente (20).

Tabla 2.1 Nivel de deshidratación de corrientes de gas natural obtenidos por diversos disolventes.

ABSORBENTE	ABAT. DEL PUNTO DE ROCIO C
Cloruro de Calcio	28-44
Dietilén glicol (DEG)	11-22
Trietilén glicol (TEG)	39-50

Como puede observarse en la tabla anterior, el TEG muestra la mayor capacidad para deshidratar al gas natural, y aparentemente podría ser utilizado para deshidratar corrientes de CO₂. Sin embargo, en estos procesos se presentan algunos problemas operacionales serios. Estos están relacionados con las naturalezas tanto del disolvente como de la corriente, así como con las condiciones que prevalecerían en el proceso.

Los principales problemas y desventajas de los procesos de absorción, para el caso que nos ocupa, son los siguientes:

* Corrosión.

La corrosión en un sistema de deshidratación que emplea glicol es causado por la formación de ácidos, los cuales son producto de la degradación del glicol. Lo anterior se presenta cuando el oxígeno está presente. Por otro lado, la presencia de pequeñas cantidades del CO₂ y del ácido sulfhídrico (H₂S) también contribuyen a la corrosión del circuito del glicol (20). Debe ser mencionado que ha sido posible disminuir el problema de la corrosión mediante el control de pH en la solución de glicol. Este consiste en mantenerlo en un intervalo entre 6-8.5 (20). Otro tipo de protección al equipo es la que se logra mediante el empleo de ciertos inhibidores tales como mercaptolbenotiazol de sodio (Nacap), ó monoetanolamina (MEA). En el caso de corrosión por pequeñas cantidades de gases ácidos se usan pequeñas cantidades de MEA, DEA ó TEA, las cuales endulzan el gas ácido para la prevención de corrosión (20).

A pesar del uso de diversos químicos para la prevención de la corrosión, ésta sigue existiendo en el equipo como rehervidores, cambiadores de calor y en el espacio vapor de las torres.

* Degradación.

La degradación del disolvente es el resultado de su contaminación con los hidrocarburos o por un incremento de temperaturas que provocan una disminución del pH de la solución (17).

* Requerimiento de energía.

La experiencia de plantas en operación ha demostrado que este proceso, en general, requiere un consumo muy alto de energía para recircular el disolvente, pero principalmente para su regeneración. Más adelante se presenta una comparación económica con el consumo de energía de otro tipo de proceso.

* Formación de espuma.

Es común que en este tipo de procesos, bajo ciertas condiciones, se forme espuma en el absorbedor. Esta evita el contacto líquido-gas dando lugar a una ineficiente transferencia de masa. Las medidas que se usan para remover algunos contaminantes como los hidrocarburos y surfactantes son los filtros de carbón activado; éstos últimos deben ser cambiados periódicamente (17).

Los problemas anteriormente mencionados se refieren a la deshidratación del gas natural. Es obvio que estos problemas serían más grandes para la deshidratación de una corriente con más de 99% de CO₂.

2.2 Proceso de deshidratación por adsorción.

Más recientemente, se han desarrollado otros procesos de separación de los componentes de un fluido. Uno de estos procesos es el de adsorción. De ser un proceso que se usaba principalmente para la remoción de pequeñas cantidades de impurezas, se ha desarrollado hasta venir a ser una de las herramientas de separación más importantes que puede usarse para el fraccionamiento de los componentes con alta concentración.

La adsorción se puede definir, sencillamente, como el proceso en el cual el adsorbato (componente a separar de un fluido) es retenido en un sólido denominado adsorbente. En este proceso las moléculas del adsorbato entran en contacto con la superficie del adsorbente y son sujetadas por fuerzas intermoleculares de atracción (22,24).

2.2.1. Aplicación industrial del proceso de adsorción.

La adsorción puede ser usada para dos propósitos, estos son: la purificación de una corriente, y la separación gruesa de los componentes de una mezcla. La primera implica la reducción de las impurezas desde un contenido menor de 5 %, hasta el orden de partes por millón (PPM). La segunda se refiere a la separación de 20 a 50 % de un fluido.

Son tres los factores que han influido para que el proceso de adsorción haya encontrado aplicación industrial. Estos son los siguientes:

- * El avance tecnológico de nuevos materiales, tales como la malla molecular y la alúmina activada, los cuales tienen gran capacidad de adsorber el componente a separar.
- * El desarrollo de nuevos arreglos de procesos, los cuales ofrecen ventajas operacionales y económicas.
- * La posibilidad de regenerar el adsorbente por el cambio de presión.

Un resumen de las aplicaciones de la adsorción en la industria química se presenta en la Tabla 2.2. En ella destaca la deshidratación de corrientes.

Tabla 2.2 Aplicaciones comerciales del proceso de adsorción en la industria química

AREA	APLICACION
Refinación	<ul style="list-style-type: none"> * Deshidratación de corrientes de hidrógeno en diversos procesos. * Deshidratación y endulzamiento del LPG. * Deshidratación y/o endulzamiento de los siguientes productos: butano, pentano, hexano, heptano, benceno, etc.
Gas natural	<ul style="list-style-type: none"> * Deshidratación y/o endulzamiento del gas natural.
Petroquímica	<ul style="list-style-type: none"> * Deshidratación de algunas corrientes en la planta de etileno. * Deshidratación de alcoholes. * Purificación del ciclohexano. * Separación de n-iso parafinas. * Deshidratación y endulzamiento del LPG. * Separación de para-xileno de sus isómeros. * Separación de los aromáticos de corrientes de parafinas.
Gases inds.	<ul style="list-style-type: none"> * Deshidratación de aire, hidrógeno, argón, nitrógeno, etc. * Deshidratación de refrigerantes en sistemas de refrigeración industrial.

Existe además una infinidad de aplicaciones de este proceso en las industrias de la telecomunicación, farmacéutica, y de la alimentación. (21)

2.2.2 Naturaleza del proceso dinámico de adsorción

Un sistema dinámico de adsorción consta de dos o más torres, las cuales contienen una cama fija de adsorbente. Los adsorbedores operan ciclicamente a tiempos pre-establecidos. La figura 2.2 representa un arreglo típico de dicho sistema. Nótese en él que mientras la cama "A" se encuentra en la etapa de adsorción, la cama "B" está siendo regenerada. El tiempo de inversión de la operación de éstas depende del proceso, así como de las condiciones prevalecientes y de los requerimientos del proceso subsecuente.

La adsorción es un fenómeno de transferencia de masa. El transporte de los adsorbatos hacia los poros del adsorbente requiere de un tiempo finito, el cual está determinado por las variables tales como concentración del adsorbato en la corriente gaseosa, abertura de poro del adsorbente y resistencia del adsorbente a la transferencia de masa (15). En la deshidratación de corrientes de CO₂, la retención del agua por los adsorbentes se lleva a cabo mediante un mecanismo que no involucra reacción química, sólo se guía por la transferencia de masa.

En un sistema dinámico de cama fija la resistencia a la transferencia de un adsorbato, contenido en un líquido o en un gas, hacia el adsorbente puede ser determinada por dos caminos:

- * Por el empleo de los coeficientes de transferencia de masa, en el cual se consideran todas y cada una de las resistencias involucradas en el fenómeno. Por este camino se tiene una comprensión del mecanismo por el cual ocurre la adsorción (15).

- * Por el concepto de zona de transferencia de masa, en el cual se considera una resistencia total al transporte del adsorbato, la cual es expresada en términos de una longitud de cama sin usar (15).

Durante la deshidratación dinámica, las condiciones de la cama adsorbente cambian continuamente con el tiempo, dando lugar a la formación de las tres zonas anotadas en la figura 2.3. Las características principales de estas zonas son las siguientes:

- * Zona de Equilibrio (ZE).

En esta zona los adsorbentes se encuentran en equilibrio con el gas a deshidratar, en cuanto a los compuestos adsorbibles.

- * Zona de Transferencia de Masa (ZTM).

La zona de transferencia de masa es la longitud limitada de cama a través de la cual la concentración del adsorbato en el adsorbente se reduce desde la concentración de entrada hasta la concentración de salida.

- * Zona Activa (ZA).

En esta zona, el adsorbente está activo y el contenido de agua en la cama de éste depende de las condiciones (temperatura y presión), de la regeneración anterior.

A régimen estacionario, éstas 3 zonas se mueven a velocidad constante. El sentido de este desplazamiento es el mismo que el del flujo de gas a deshidratar.

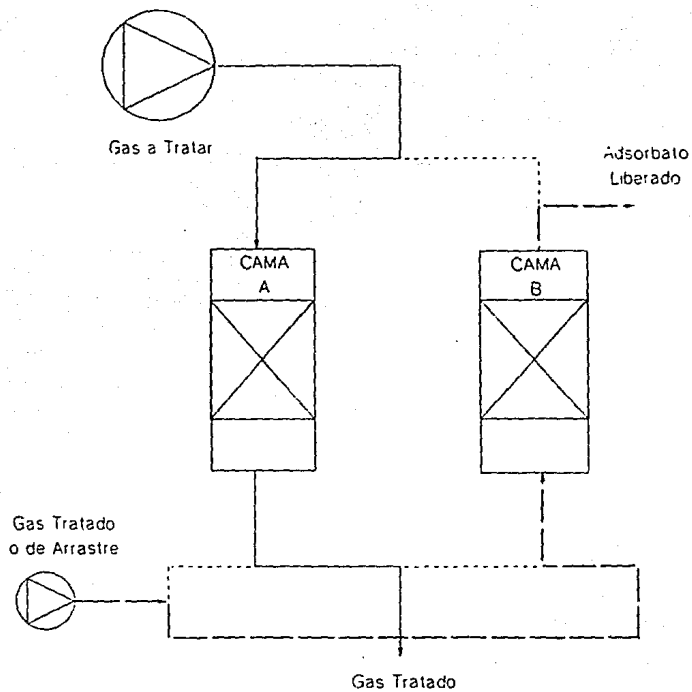


Fig. 2.2 Esquema simplificado de un sistema dinámico de adsorción.

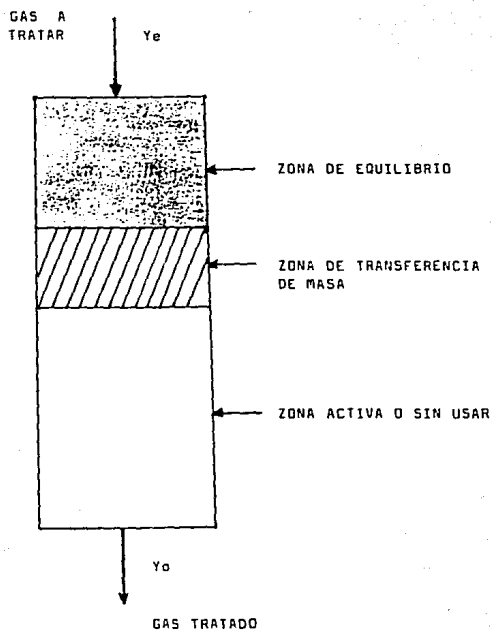


FIG. 2.3 EXISTENCIA Y POSICION DE LAS ZONAS DENTRO DE UNA CAMA DE ADSORBENTE EN OPERACION.

2.2.3 Modelo de la adsorción dinámica.

En esta operación, las concentraciones de cualesquier especie presente en las fases sólida o fluida dentro de la cama dependen ambas de su posición en la cama y del tiempo.

La figura 2.4 muestra la curva de operación de un adsorbedor de lecho fijo en estado no estacionario (15). La explicación del avance de la adsorción de un adsorbato, en función del tiempo y de la posición en la cama, se hará para la deshidratación de una corriente gaseosa.

* En el tiempo t menor a t_0 , o antes del inicio de la operación de adsorción, el adsorbente se encuentra activado. La concentración de agua en este último es X_0 , y depende de las condiciones a las que se llevó a cabo la regeneración de la cama.

* En cuanto comienza a pasar el gas húmedo, con una concentración de agua Y_e , a través de la cama de adsorbente, la concentración de agua hasta cierta longitud del desecante tiende a incrementarse hasta llegar a un valor máximo, X_e , el cual está en equilibrio con Y_e .

* En el tiempo $t=t$ se puede observar la aparición de la zona de transferencia de masa (ZTM). El adsorbente que se encuentra después de la ZTM aún constituye la sección activa de la cama.

* En el tiempo $t+At$, la onda de transferencia de masa es idéntica a la del tiempo t , excepto que se encuentra desplazada una distancia L . La figura correspondiente al tiempo $t+At$ muestra las tres secciones que conforman la cama de adsorbente en la etapa de adsorción.

* En el tiempo $t=t_b$, el frente de la zona de transferencia de masa alcanza el fin de la cama de adsorbente. Se dice que se ha llegado al punto de Rompimiento, al que le corresponde una concentración de rompimiento, la cual es la mínima detectable por un aparato ó la máxima permisible en un proceso. En un sistema dinámico de deshidratación de gas natural nunca se debe alcanzar el tiempo de rompimiento de un adsorbedor.

* En el tiempo $t=t_e$ ó tiempo de equilibrio, la onda de la zona de transferencia de masa ha desaparecido totalmente. La concentración de agua en el adsorbente es X_e en toda la cama y se encuentra en equilibrio con la concentración de agua en el gas húmedo Y_e .

La figura 2.5 muestra el comportamiento equivalente, del gas húmedo efluente de la cama de adsorbente con respecto al tiempo.

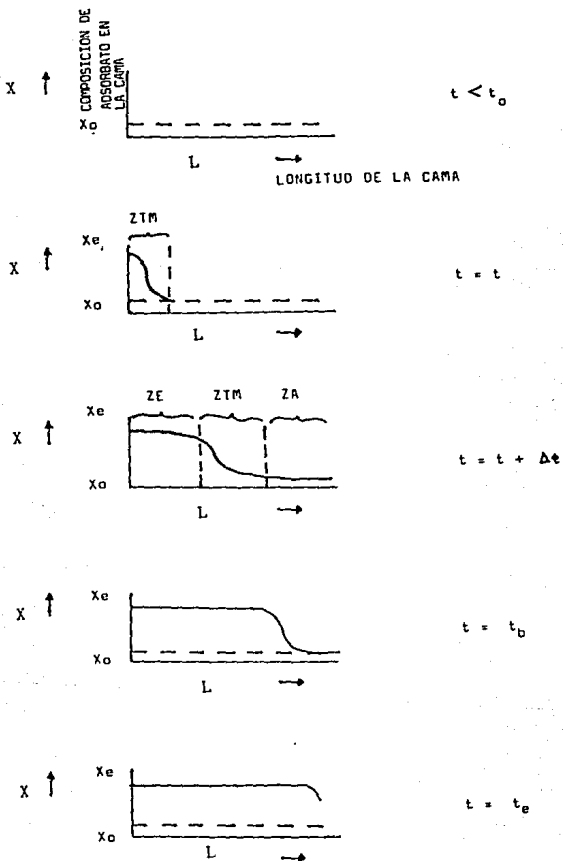
* Inicialmente la parte superior de la cama en contacto con el gas húmedo que entra, adsorbe al agua de una manera rápida y efectiva y lo poco que queda sin adsorber después de dejar esta zona es sustancialmente adsorbido por la parte inferior de la cama. Así la concentración del agua en el gas húmedo, (Y_e), en la entrada de la cama, varía al pasar a través de ella, saliendo el efluente con una concentración de agua Y_o , la cual se encuentra en equilibrio con la concentración inicial de agua en el adsorbente, X_o . Esto ocurre desde un tiempo t_o hasta $t < t_b$.

* Para el tiempo t_b el frente de la ZTM a llegado al fin de la cama y la concentración del adsorbato en el gas efluente es Y_b . A partir de este momento la concentración de agua en el efluente, aumenta rápidamente hasta llegar al valor Y_e . La porción de la curva entre los tiempos t_b y t_e , es denominada Curva de Rompimiento.

Si el frente de la ZTM pasa el término de la longitud de la cama hasta desaparecer, la concentración Y_e en la entrada estará en equilibrio con la cama que ya se ha saturado y por tanto el gas saldrá con la misma Y_e con la que entró.

Como puede observarse en las figuras 2.4 y 2.5, los frentes de estas gráficas; X-L y Y-t son similares pero invertidos (15).

FIG. 2.4. AVANCE DE LA ONDA DE TRANSFERENCIA DE MASA A TRAVES DE UNA CAMA DE ADSORBENTE.



La velocidad y el mecanismo del proceso de adsorción real, la naturaleza del equilibrio de adsorción, la velocidad del fluido, la concentración del adsorbato en la alimentación, la longitud del adsorbedor, etc., son aspectos que contribuyen a la forma de la curva de rompimiento producida por algún sistema en operación. La forma y el tiempo de aparición de la curva tiene una gran influencia en la operación de un adsorbedor de lecho fijo.

Generalmente el tiempo de rompimiento es menor al disminuir la altura del lecho, al incrementarse el tamaño de la partícula, al aumentar la velocidad del flujo de gas a través de la cama y al incrementarse la cantidad de adsorbato en la alimentación.

Una manera de evaluar, comparativamente, los distintos adsorbentes para un caso particular es por la determinación experimental de la capacidad dinámica de adsorción de cada uno de ellos a condiciones similares en las que prevalecen en las plantas industriales. Dicha evaluación se lleva a cabo en planta piloto y se efectúa a través del seguimiento de la curva de rompimiento de la figura 2.5 y mediante un balance de masa durante la operación en adsorción hasta el punto de rompimiento.

2.2.4 Regeneración.

Debido a que la adsorción es una atracción de moléculas por medio de fuerzas físicas débiles, el agua adsorbida puede desorberse mediante una operación de regeneración del adsorbente; retornando éste a su estado químico original, sin ocasionarle daños a sus moléculas.

El principio de la regeneración se basa en cambiar las condiciones que rodean al adsorbente, llevando éstas a valores que den lugar a una menor capacidad de equilibrio del mismo. Los medios disponibles para regenerar un adsorbente en un sistema dinámico, son los siguientes:

- * Cambio Térmico
- * Cambio de Presión
- * Agotamiento
- * Desplazamiento
- * Combinación de los medios anteriores

* Regeneración por cambio térmico (TSA).

La figura 2.6 representa las isotermas de adsorción de un adsorbato dado a dos temperaturas distintas. En esta figura puede observarse que la temperatura de operación gobierna a la capacidad de adsorción del adsorbente en forma inversa. Por lo que, para efectuar una regeneración particular de la cama del adsorbente es necesario incrementar la temperatura de la misma de T1 a T2. Con este incremento se logra la reducción en la capacidad de adsorción del adsorbato por el adsorbente desde C1* hasta C2*.

Normalmente el calentamiento de la cama de adsorbente se efectúa por el flujo de gas caliente libre de adsorbato a través de la misma en un tiempo determinado.

Las temperaturas de adsorción (T1) y de regeneración (T2) son específicas del sistema particular. Para la deshidratación de gas natural éstas son 35 y 250 C, respectivamente.

* Regeneración por cambio de Presión (PSA).

Como puede observarse en la figura 2.6, la capacidad de adsorción de adsorbato es una función directa de su presión parcial en la fase gaseosa, por lo que para efectuar la liberación de éste sólo es necesario una disminución de la presión del sistema.

En la deshidratación de corrientes de CO₂, la regeneración se efectúa despresurizando el sistema de 30 a 1 kg/cm², y haciendo fluir una corriente de gas seco a través del adsorbedor, durante un tiempo determinado y con flujos volumétricos bajos.

* Regeneración por diferencia de Concentraciones o Purga Inerte.

Se elimina el adsorbato mediante el paso de un fluido (líquido ó gaseoso) que no contenga moléculas adsorbibles y en el cual el adsorbato es soluble o miscible.

CAPACIDAD DE
ADSORCION

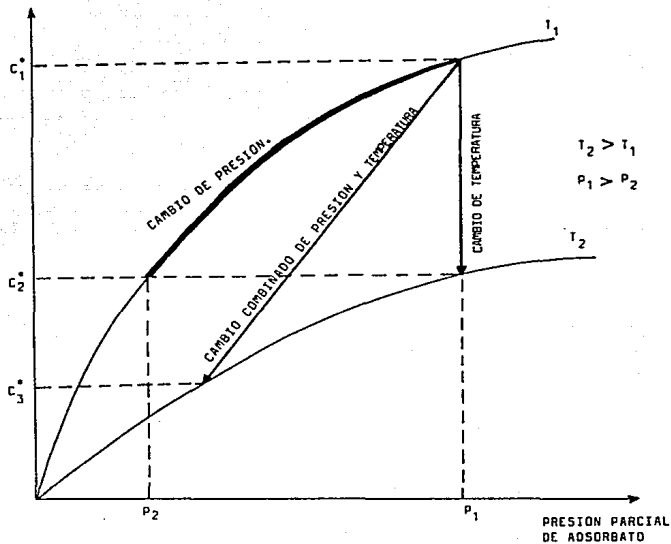


FIG. 2.6 DIAGRAMA TIPICO DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCION
DE UN ADSORBATO POR UN ADSORBENTE

* Regeneración por Desplazamiento.

Como en el caso anterior este tipo de regeneración, no involucra cambios de presión y temperatura. Esta se efectúa por el paso de un fluido que contenga una elevada concentración de una molécula que sea fácilmente adsorbible. Debido a esta concentración alta estas moléculas son capaces de desplazar el material adsorbido.

La elección del tipo de regeneración a emplear en un proceso dado, depende de factores económicos, así como de la disponibilidad de energía y de otras consideraciones técnicas.

2.2.5.1 Procesos de adsorción.

Proceso Maloney

Uno de los últimos desarrollos en el proceso de deshidratación de gas es el proceso Maloney. Este fue diseñado para minimizar costos, simplificar las operaciones, proteger el ambiente y conservar energía. El consumo de ésta es disminuido por el uso de camas de malla molecular más pequeñas, además se disminuye el empleo de enfriadores y válvulas.

Una unidad Maloney consta de un separador de alimentación, 3 torres de adsorción, un calentador para regeneración, un condensador-separador, intercambiadores gas-gas, válvulas y controles.

La figura 2.7 representa un diagrama típico de éste proceso. Para evitar el arrastre de agua líquida, el gas se hace pasar a través de un separador. El efluente gaseoso del separador es dividido en dos corrientes. Una de éstas dirige al gas saturado a dos adsorbedores paralelos T1 y T2 conteniendo malla molecular, de donde se obtiene finalmente gas deshidratado.

La otra rama se usa para la regeneración del adsorbente. La regeneración se lleva a cabo por el paso del gas húmedo a través del intercambiador gas-gas, donde será precalentado con el gas húmedo caliente proveniente de la torre en regeneración. El calentamiento final se logra en un segundo calentador.

Posteriormente la corriente caliente pasa a través de la cama de material deshidratante en regeneración. El gas efluente de esta cama es enviado como agente de calentamiento al intercambiador gas-gas.

Una vez que el gas húmedo caliente pasa a través de los intercambiadores, éste, ya frío, entra a un condensador-separador donde se condensa el agua que arrastró durante la regeneración y el gas se mezcla con el gas de alimentación para iniciar una vez más el ciclo. (16)

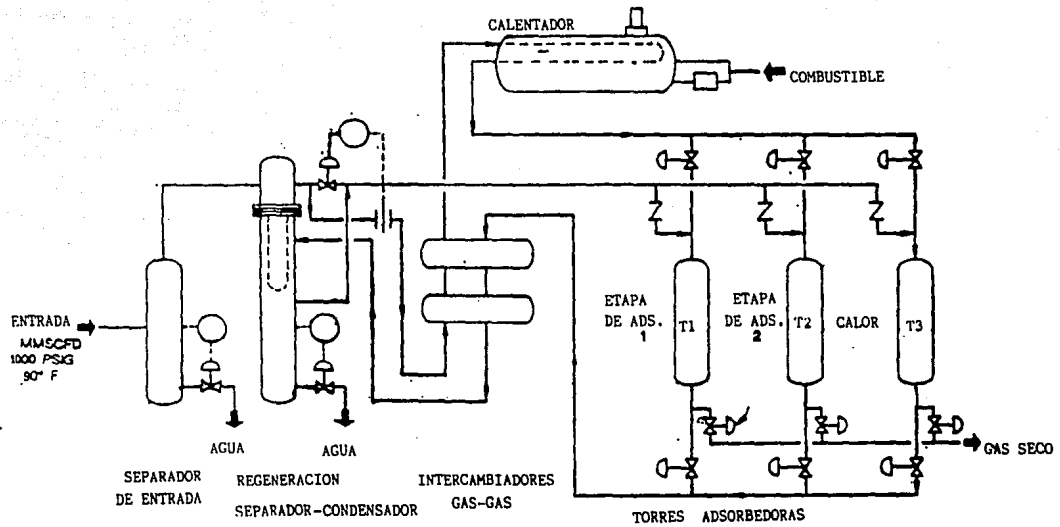


FIGURA 2.7 PROCESO MALONEY PARA DESHIDRATACION DE GAS NATURAL (16).

2.2.5.2 Descripción del proceso que emplea PEMEX

La fig. 2.8 muestra un esquema típico de un proceso de deshidratación por adsorción de una corriente de CO₂. La unidad de deshidratación está conformada por 2 torres deshidratadoras, tanques separadores, válvulas automáticas, reguladores de presión, etc.

En el arreglo que se muestra en la figura 2.7, una torre se encuentra en adsorción, en tanto que la otra en regeneración.

La deshidratación de la corriente de CO₂ se lleva a cabo a temperatura ambiente, y a una presión entre 30 y 40 kg/cm². Por otro lado la regeneración se efectúa a temperatura ambiente, y a presión baja (1-2 kg/cm²) con el gas fluyendo en sentido inverso al de adsorción. Como puede observarse, la regeneración tiene efecto por un cambio en la presión sobre el adsorbente. Este proceso es conocido comúnmente como PSA (24).

La duración del ciclo adsorción-regeneración es gobernada por un controlador automático. El tiempo de ciclo de esta operación es de diez minutos, distribuidos como lo indica la figura 2.9.

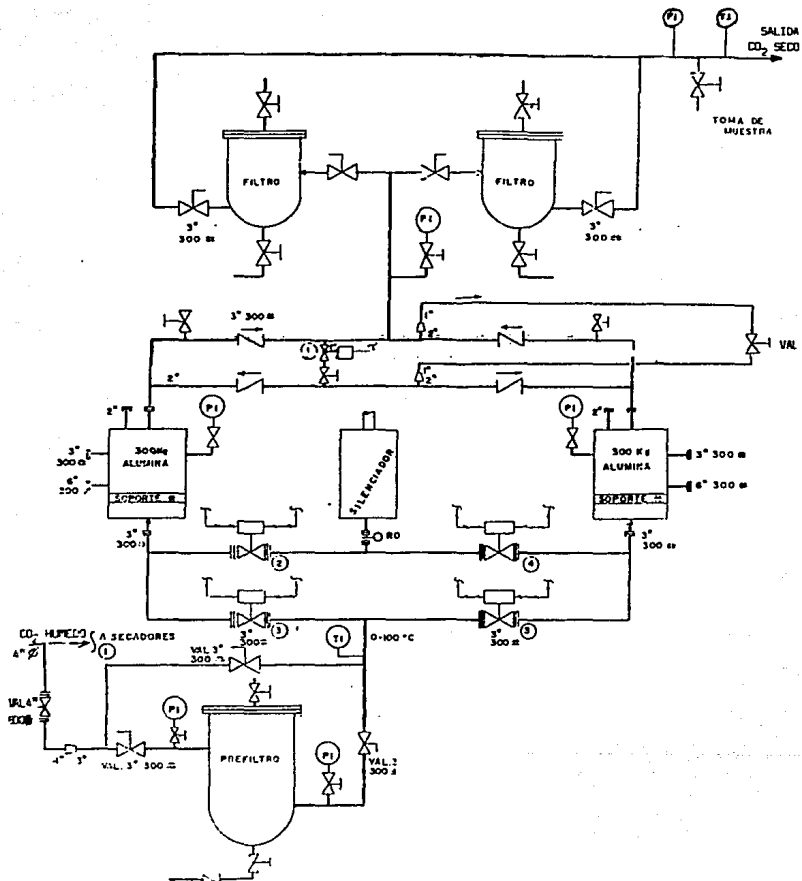


FIG. 2.0 PROCESO DE DESHIDRATACION DE CO₂ POR ADSORCION
(C.P. COSOLECAOUC, PEREY)

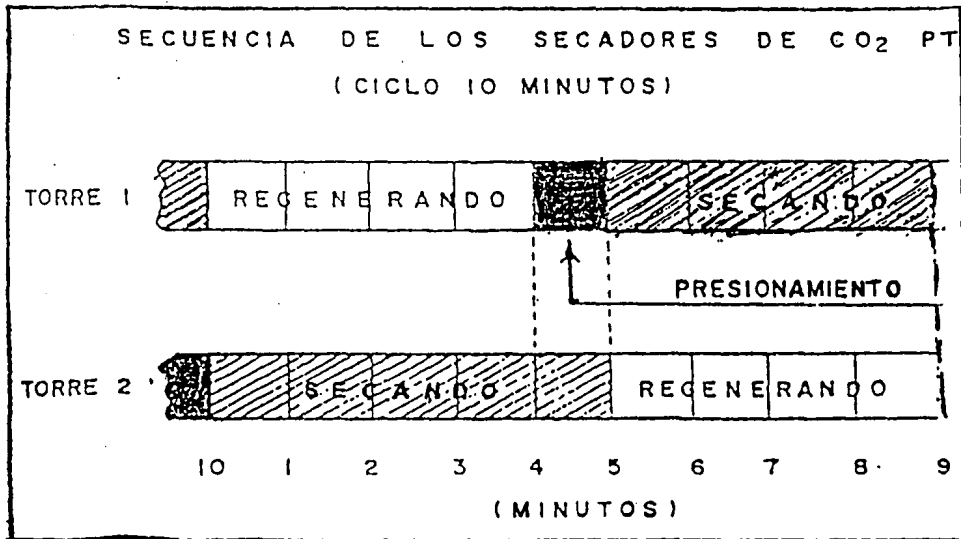


FIG. 2.9 CICLO ADSORCION-REGENERACION DE LOS SECADORES DE CO₂.
(C.P. COSOLEACAQUE, PEMEX)

2.2.6 Comparación económica de los procesos

Como ya se mencionó en la sección 2.1, la deshidratación de una corriente de CO₂ por el proceso de absorción presenta desventajas técnicas, que lejos de resolver el problema de corrosión lo acentúa. Desde el punto de vista económico, el proceso de adsorción, al parecer, también presenta ciertas ventajas. En la referencia 16, se encuentra resumido un estudio comparativo de costos, relativos a una unidad Maloney, para la deshidratación de gas natural. Los datos publicados en este trabajo, y resumidos en la tabla 2.3, corresponden a la deshidratación de una corriente de 40 MMSCFD de un gas natural amargo saturado a 90 F (32.2 C) y 1000 psig (70 kg/cm²), el cual fue deshidratado a un contenido de humedad correspondiente a un punto de rocío de 15 F (-9.4 C).

En el trabajo de Palmer (16), se comparan el proceso de absorción con TEG (figura 2.1), el proceso convencional de adsorción con dos torres conteniendo malla molecular (figura 2.2), y el proceso de adsorción Maloney, el cual también emplea como adsorbente a la malla molecular (figura 2.7). Como puede observarse en las figuras 2.2, 2.7, las diferencias fundamentales entre los procesos son las siguientes:

- a) Número de torres de deshidratación.
- b) Eliminación, en el proceso Maloney, del paso y del equipo enfriamiento del gas regenerado.

**Tabla 2.3 Comparación de costos de los procesos de deshidratación de gas natural. (16)
- Relativo a la unidad Maloney**

Rubro a comparar	PROCESO		
	Adsorción Maloney	Adsorción 2 torres	Absorción TEG
Costo de capital	100	116	45
Costo de químicos	100	108	303
Costo de servicios auxiliares	100	139	207

Aunque no se presentan valores absolutos en esta comparación, se puede observar, sin embargo, que los procesos adsorbativos tienen ventajas económicas sobre el proceso de absorción.

A pesar de que los datos reportados en la tabla 2.3 no se refieren al caso que ocupa el presente trabajo, si nos ofrecen una idea de la ventaja económica del proceso PSA. Máxime que en este proceso no se requiere ni de equipo, ni de energía para regenerar el adsorbente.

2.3 Adsorbentes Deshidratantes

El elemento fundamental de un proceso de adsorción es sin duda alguna el material adsorbente. Por lo que el propósito de esta sección es resumir la información técnica del mismo.

2.3.1 Características de los Adsorbentes.

Debido a las condiciones de operación a las que están sujetos, así como a los requerimientos de deshidratación de un proceso, los adsorbentes deben poseer ciertas propiedades muy específicas. A continuación se describen algunas de las características necesarias para una cama de lecho fijo de adsorbente.

- * A fin de que el adsorbente posea una capacidad de adsorción alta, es esencial una gran área de superficie. En el caso de la adsorción de gases, la superficie significativa no es la superficie total de las partículas granulares, sino la superficie de los poros internos. Cualquier adsorbente comercial cuenta con un área de superficie total de 200 a 800 m²/g. (7,22)
- * Se requiere que el adsorbente active a los componentes a remover.(7)
- * La regeneración del adsorbente debe ser fácil y económica.(7)
- * Buena actividad de retención del adsorbato con el tiempo.(7)

- * Debe presentar una pequeña resistencia al paso de corriente del gas. Los adsorbentes no deben provocar una caída de presión de flujo grande, ni deben ser arrastrados con facilidad por la corriente que fluyen.(7,22)
- * Debe poseer una resistencia adecuada a la compresión. Es decir, deben tener adecuada consistencia para que no se reduzca su tamaño al ser manejados y para soportar su propio peso.(7,22)
- * El adsorbente no debe ser corrosivo, ni tóxico; químicamente inerte y con una densidad alta.(7)
- * Durante las operaciones de adsorción-desorción, el adsorbente no debe sufrir apreciables cambios en el volumen y debe retener su peso cuando esté mojado o saturado, sin que vuelva pegajoso.(7)

2.3.2 Clasificación de los Adsorbentes Deshidratantes.

Existe una gran variedad de adsorbentes en el mercado, los que se diferencian entre sí por su composición, propiedades y costo.

La clasificación de los adsorbentes de acuerdo a su composición y origen es la siguiente:

TIPOS DE ADSORBENTES	}	ALUMINICOS	{ BAUXITA ALUMINA ACTIVADA
		ZEOLITICOS	{ SINTETICOS (MALLA MOLECULAR) NATURALES
		OTROS	{ SILICA GEL CARBON ACTIVADO

A continuación se presenta una descripción breve de los adsorbentes deshidratantes de mayor importancia comercial.

* Zeolitas Sintéticas

Dentro de los adsorbentes sintéticos se encuentran las mallas moleculares que son aluminosilicatos cristalinos metálicos de Na, K, ó Ca de elementos de los grupos IA y IIA de la tabla periódica.

Estructuralmente estos tipos de zeolitas sintéticas son polímeros inorgánicos, cristalinos y complejos. Son sólidos microporosos donde el tamaño de los poros es uniforme, dentro del rango de 3 a 10 Angstroms.

Estos compuestos al ser sintetizados se pueden hacer con un volumen de poro de casi 100% de un sólo tamaño. Esta propiedad da a las mallas moleculares ventajas únicas en ciertas aplicaciones debido a que muchos gases o líquidos pueden excluirse de la estructura microporosa, de ahí el término de Malla Molecular. (7)

Su designación se basa en el tamaño del diámetro de poro. La malla molecular 4A está constituida por cristales de aluminosilicato de sodio, la abertura de sus poros es de cuatro Angstroms. Esta zeolita adsorbe agua, amoníaco, ácido sulfúrico, bióxido de carbono, dióxido de azufre, y otros compuestos (7).

Otros tipos de zeolita son la 3 Å y 5 Å, que son producidas por intercambio iónico del 75% de los iones de Na por los de K y Ca, respectivamente. Todos estos tipos de mallas tienen un pH de alrededor de 10 y son estables en un rango de 5-12. Estos adsorbentes mantienen su capacidad de adsorción a temperaturas tan altas como 100°C.

* Zeolitas Naturales

Las zeolitas naturales son minerales que se formaron por la alteración natural de las cenizas volcánicas en medio ácido. De las zeolitas naturales se conocen 40 tipos de estructuras, basadas en una red extendida en forma infinita de tetrahedros de AlO_4 y SiO_4 enlazados por iones O_2 compartidos. Algunas zeolitas minerales conocidas son la Chabazita, Mordenita, Erionita, Faujasita, Clinoptilolita, Caolín, etc.

* Alúmina Activada

La Alúmina es un material elaborado por la calcinación de un gel de alúmina u trióxido de aluminio trihidratado ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$), produciendo cristales de alúminas de transición. Se activa por calentamiento para eliminar la humedad y puede reactivarse para volverse a usar calentando entre 150 y 200 C recuperándose con ello casi la capacidad inicial de adsorción de agua (22).

Este producto se utiliza como desecante de gases y líquidos, para purificar, decolorar y refinar aceites y ceras del petróleo.

* Sílica gel.

Siendo un polímero de sílica de estructura amorfa, es un producto muy duro, granular, muy poroso; se prepara a partir del gel precipitado por tratamiento ácido de una solución de silicato de sodio. Su contenido en humedad antes de utilizarse varía del 4 al 7% (22). Se utiliza principalmente para la deshidratación del aire y otros gases, y para el fraccionamiento de hidrocarburos. Para volverse a utilizar, debe ser reacondicionado mediante la evaporación de la materia adsorbida.

* Carbón activado

El Carbón Activado fue uno de los primeros adsorbentes que se usó a escala industrial. Se obtiene por la carbonización a 600 C de materiales como el carbón, hueso, carbón mineral y madera. El proceso de activación es esencialmente una oxidación selectiva de hidrocarburos residuales en el adsorbente utilizando algún oxidante. El carbón activado puede utilizarse para recuperar vapores de algún disolvente, purificar agua, decolorar soluciones de azúcar, para hidrocarburos es muy eficiente, sin embargo no tiene capacidad comercial para el agua; sus aplicaciones para el proceso de gas natural son muy limitadas. El área de la superficie interna en este material es de 1250 m²/g.

2.3.3 Capacidad de deshidratación de los adsorbentes.

En el tratamiento de corrientes de gas natural el nivel típico de deshidratación que se logra mediante el empleo de los adsorbentes disponibles en el mercado se resume en la tabla 2.3.

Tabla 2.4 Comparación del nivel de deshidratación de gas natural de los adsorbentes comerciales.

Adsorbente	Temperatura de rocío de salida (C)
Alúmina activada	-73
Sílica Gel	-60
Malla Molecular	-90

Considerando que existen en el mercado un buen número de adsorbentes deshidratantes, cada uno de ellos con un avance tecnológico determinado, y a fin de cumplir con el objetivo de este trabajo, se presenta a continuación como se determina la capacidad dinámica de adsorción, así como las propiedades físicas, químicas, estructurales y adsorbativas que los caracterizan.

3. EVALUACION DINAMICA DE LOS ADSORBENTES EN PLANTA A NIVEL BANCO.

3. EVALUACION DINAMICA DE LOS ADSORBENTES EN PLANTA A NIVEL BANCO.

Debido a la necesidad de realizar la elección del adsorbente adecuado para la deshidratación dinámica de la corriente de CO₂, se evaluaron comparativamente cada uno de los adsorbentes disponibles en el mercado. Las condiciones de operación del proceso industrial fueron llevados a la escala de planta piloto.

3.1 Bases de la evaluación dinámica.

Las bases de la evaluación dinámica del adsorbente son las siguientes:

- * El ciclo de operación deberá consistir de etapas continuas de adsorción-regeneración.
- * Las temperaturas y presiones en las etapas mencionadas deberán ser iguales a las del proceso industrial empleado por PEMEX.
- * La regeneración de la cama de adsorbente se efectúa por un cambio súbito de la presión y por el desplazamiento del adsorbato restante mediante el flujo de CO₂ seco en sentido inverso al de la adsorción.
- * La dinámica del flujo en las distantes etapas del ciclo deberán ser las que permitan la planta piloto.

3.2 Equipo Experimental.

Tomando en cuenta las bases anteriores, así como los materiales y equipos disponibles, se construyó una planta a nivel banco. La figura 3.1 muestra un esquema de la misma. A continuación se describen muy brevemente las características y la función de las partes esenciales de la planta piloto.

- * Cilindro con CO₂ (C).
Material: acero inoxidable
Capacidad: 24-26 lts
Presión: 61 kg/cm² (aprox.)

- * Válvula Reguladora de presión (VRP). Tiene como propósito el de proporcionar un flujo de gas a la presión requerida en la prueba dinámica de deshidratación.
Material: acero inoxidable
Intervalo de Operación: hasta 272 kg/cm².

- * Recipiente Humidificador (H). Su función es proporcionar humedad requerida al gas a tratar. El contenido de humedad del efluente de este recipiente es función del flujo y de la temperatura controlada del baño en el cual está sumergido el humidificador.
Material: cilindro de acero inoxidable
Presión: 60 kg/cm² (máx.)
Longitud: 50 cm
Diámetro interno: 5 cm
Tubo buzo con 80 perforaciones de 1.6 mm

- * Separador de líquido (S). Requerido para retener el agua líquida que es arrastrada por la corriente gaseosa.

Material: acero inoxidable

Presión: 60 kg/cm² (máx.)

Longitud: 10 cm

Diámetro interno: 2.54 cm

- * Deshidratador (D). Retiene la humedad del gas que proviene del cilindro de CO₂. El efluente deshidratado se empleará para la regeneración de la cama de adsorbente usado, también es usado para desplazar el gas contenido en el portasensor del higrómetro y para presionar el sistema en el valor pre-establecido.

Material: acero inoxidable

Presión: 60 kg/cm² (máx.)

Longitud: 20 cm

Diámetro int.: 2.54 cm

Cabezal superior roscado.

- * Adsorbedor (A). Contiene la cama del adsorbente a evaluar, así como del material inerte. Las dimensiones de éste y el flujo de gas permiten simular las condiciones de operación y de dinámica de las unidades industriales.

Material: acero inoxidable

Presión: 60 kg/cm² (máx.)

Longitud: 20 cm

Diámetro int.: 2.54 cm

Cabezal superior roscado.

* Sensor de humedad (SH).

Modelo: M2L

Material: acero inoxidable, óxido de aluminio, oro

Presión de operación: 340 kg/cm² (máx.)

Temperatura de op.: 70 gdo C

Precisión: +/- 2 gdo C

Tiempo de respuesta: Inferior a 5 seg.

* Higrómetro (H). Acoplado al sensor de humedad, detecta la humedad del gas que pasa por la línea.

Modelo: System 1

Marca: Panametrics

* Manómetro digital. Conectado justamente antes del tubo de vidrio graduado, permite determinar el flujo volumétrico de gas en esa posición. Su presión es de 0-1000 mmHg absolutos.

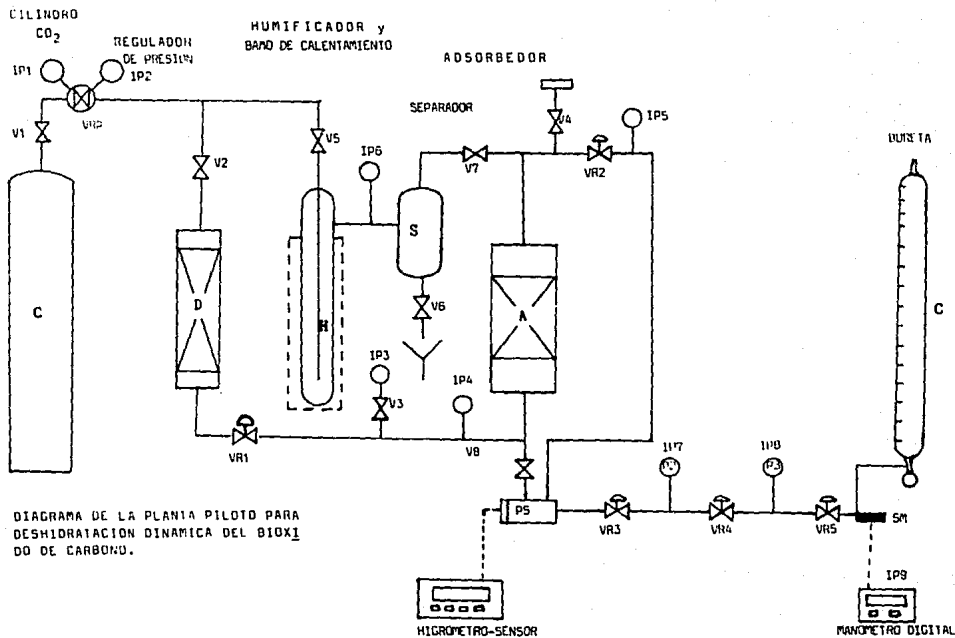


FIG. 3.1 DIAGRAMA DE LA PLANTA PILOTO PARA DESHIDRATACION DINAMICA DEL BIOXIDO DE CARBONO.

3.3 Procedimiento Experimental

El desarrollo llevado a cabo para la evaluación dinámica de los diversos adsorbentes se describirá mediante la figura 3.1. Esta representa el diagrama de flujo de la planta de deshidratación de CO₂ a escala banco. La planta piloto opera a condiciones de operación muy similares a las industriales.

3.3.1 Procedimiento de calibración de válvulas para control de flujo.

A fin de lograr una dinámica de flujo específica en el deshidratador de la unidad experimental, la cual fuera lo más cercana a la del deshidratador industrial, debió calcularse el flujo de gas en la etapa de adsorción. Este fue de 500 ml/5 seg (23 C, 643 mmHg).

Dado que no se dispuso de controladores de flujo del gas, dicho control se llevó a cabo mediante el empleo de tres válvulas reguladoras de presión conectadas en serie. Estas corresponden a las válvulas VR3, VR4 y VR5 de la figura 3.1. El procedimiento que se siguió fue el siguiente:

1. Se checó que todas las válvulas estuviesen cerradas.
2. Se procedió a abrir totalmente las válvulas de paso V5, V7 y V8.
3. Se abrió totalmente la válvula V1 y posteriormente con lentitud la válvula reguladora de presión VRP, hasta que el indicador de presión IP2 señaló 30 kg/cm².
4. De manera coordinada y lentamente se abrieron las válvulas VR3, VR4 y VR5. Esto se hizo hasta que los indicadores IP7, IP8, e IP9 señalaron 9.0, 2.0 kg/cm² y 643 mmHg, respectivamente. Estas caídas de presión garantizan un flujo

de 500 ml/5 seg ó un Reynolds de 90 en la cama empacada de adsorbente.

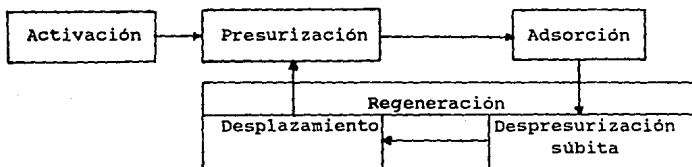
- Se procedió a cerrar las válvulas V5, V7 y una vez despresurizado el adsorbedor la V8.

Una vez logrado el control del flujo deseado, las válvulas V1, VRP, VR3, VR4 y VR5 ya no deben ser maniobradas.

Antes de comenzar la operación de la planta, se checó que el sistema estuviera libre de fugas. Para tener un mejor manejo del sistema, éste se calibró de tal forma que sólo quedaran por abrir "Válvulas Claves" según la etapa a realizar.

3.3.2 Metodología experimental en planta piloto.

Un desglose de las etapas y de las acciones que conformaron la evaluación de la capacidad dinámica de adsorción de agua en la planta piloto es el siguiente:



Activación.

Con la finalidad de que todos los adsorbentes a evaluar estuviesen a las mismas condiciones, cada uno de ellos fue activado por calentamiento a una temperatura de 200 C durante 30 minutos. Posteriormente se dejó enfriar a vacío en un desecador. Finalmente se cargó en el deshidratador la cantidad previamente calculada.

Ciclos de Operación.

Los pasos que se efectuaron para la operación cíclica de la planta piloto fueron los siguientes:

1. Presurización.

Encontrándose la planta en el estado correspondiente a los puntos 4 y 5 del procedimiento de calibración, la presurización del sistema con gas seco, se logró abriendo las válvulas V2 y VR1. Una vez lograda la presión a la que se efectuó la adsorción, 30 kg/cm² indicada en IP4, las mismas válvulas son cerradas.

2. Adsorción.

El sistema quedó en la etapa de adsorción al abrir las válvulas V5, V7 y V8. En ese momento se procedió a efectuar el seguimiento del contenido de humedad en el gas efluente del deshidratador. Una vez llegado el término de la etapa fueron cerradas las válvulas V8, V7 y V5, en este orden.

3. Regeneración.

Esta etapa del ciclo consta de dos subetapas. La primera de ellas, despresurización súbita, se efectuó mediante la abertura de la válvula V4. Una vez despresurizado el sistema, dicha válvula fue cerrada. La segunda subetapa de regeneración fue el desplazamiento del adsorbato (agua) aún presente en el

adsorbente. Esta se efectuó por el flujo de gas (CO₂) deshidratado a través de la cama en sentido inverso al de la adsorción. Para ello se abrieron completamente las válvulas V2, V3 y VR2. Posteriormente se abrió la VR1 a fin de proporcionar una corriente de CO₂ deshidratada a una presión de 0.5 kg/cm². A partir de este momento se efectuó un seguimiento de la humedad en el gas efluente de la cama. La etapa de regeneración se dió por terminada cuando dicho gas contenía una humedad equivalente a una temperatura de rocío de -45 C. Una vez logrado esto, fueron cerradas las válvulas V3 y VR2.

De esta forma el sistema experimental quedó en condiciones de iniciar un nuevo ciclo.

Las condiciones de operación que prevalecieron en la deshidratación de la corriente de CO₂ se resumen en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Condiciones de operación en planta piloto e industrial para la deshidratación dinámica de CO₂.

Variable	Presurización		Adsorción		Regeneración			
	ind.	pil.	ind.	pil.	Despresurización súbita		Desplazamiento	
	ind.	pil.	ind.	pil.	ind.	pil.	ind.	pil.
Presión (kg/cm ²)	30	30	30	30	0.5-1	0.5	0.5-1	0.5
Temperatura (C)	35	22	35	22	35	22	35	22
Tiempo de operación (min)	1	1	5	5	0.5	0.5	3.5	3.5
Reynolds	-	-	1000	900	-	-	-	-

El contenido de humedad en la corriente de CO₂ que entra a la cama de adsorbente en la etapa adsorción corresponde a las condiciones de saturación del separador (S) de la figura 3.1. En el caso particular que nos ocupa fue de 875 ppm(vol.).

3.4 Resultados de la Experimentación

Siguiendo el procedimiento experimental, fueron sometidos a operación dinámica de deshidratación de una corriente de CO₂, seis muestras de adsorbentes comerciales. De éstos, cinco fueron alúminas activadas y la restante de malla molecular tipo 4A. Las primeras que son esféricas se identifican en este trabajo como A1, A2, A3, A4 y A5, en tanto que la restante como M, siendo su forma cilíndrica.

El dato experimental detectado directamente por el sensor del higrómetro a través del cual fluye el gas deshidratado fue la humedad, ésta en términos de la temperatura de rocío. La tabla 3.2 contiene un resumen de los datos experimentales obtenidos para una muestra de adsorbente de 15 gramos. Cabe mencionar que dichos resultados fueron repetitivos entre ciclo y ciclo. El total de ciclos efectuados para cada adsorbente fue de quince.

Tabla 3.2 Datos experimentales de planta piloto en la deshidratación dinámica de una corriente de CO₂.

Adsorbente Clave	diámetro (mm)	Tiempo de operación en Adsorción (min)					
		0	1	2	3	4	5
Temperatura de rocío en el gas deshidratado							
A1	3.2	-46.8	-38.7	-38.7	-38.7	-38.7	-38.7
A1.1	4.8	-36.8	-38.0	-38.0	-38.0	-37.4	-36.8
A2	3.2	-38.0	-38.0	-38.0	-38.6	-38.6	-38.6
A3	3.2	-38.0	-38.0	-38.6	-38.6	-38.6	-38.6
A4	4.8	-38.0	-37.5	-29.8	-15.8	-	-
A5	4.8	-38.0	-38.6	-37.5	-36.3	-35.1	-33.3
M	3.2	-38.6	-38.6	-39.2	-39.2	-39.8	-40.7

Una representación objetiva de los resultados obtenidos en la tabla 3.2 se muestra en la figura 3.2. Como puede observarse en ella los adsorbentes A1, A2, A3 y M satisfacen el requerimiento de deshidratar la corriente a menos del límite máximo permitido en la operación industrial, no así los adsorbentes A4 y A5. Respecto a éste último, y considerando el comportamiento de las muestras A1 y A1.1, probablemente se debe al tamaño de partícula empleado en la corrida experimental. Pero del adsorbente A4 su ineficacia es el resultado del desarrollo pobre de su tecnología.

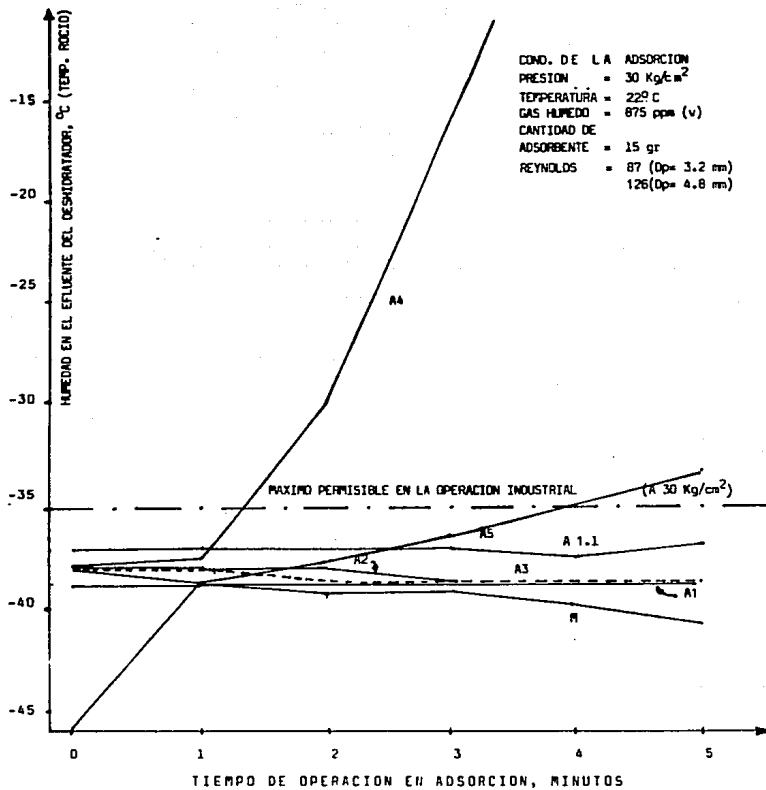


FIG. 3.2. DESHIDRATACION DINAMICA DE CO₂ CON DIVERSOS ADSORBENTES EN PLANTA PILOTO

Con el fin de conocer más ampliamente el comportamiento de cada adsorbente, o su tendencia a la saturación, se extendió el tiempo de operación en adsorción. De esta manera se obtuvo una parte de la curva de rompimiento para cada muestra. Los datos obtenidos se muestran en la figura 3.3.

Como se puede observar en dicha figura, entre los adsorbentes con diámetro de partícula de 3.2 mm, las muestras A1 y A3 presentan un comportamiento similar y ambas alcanzan a deshidratar la corriente a un valor correspondiente a una temperatura de rocío de -38.6 C. Aunque la curva M permite disminuir el contenido de humedad a -42.4 C, su pendiente indica que ésta tiende a la saturación más rápidamente que A1 y A3. Por otro lado la alúmina A2 es entre todas éstas la que tiende más rápido a la saturación, lo que implica una capacidad de adsorción más baja.

Las curvas A1.1, A4 y A5 en un principio deshidratan al mismo nivel, es decir, con un punto de rocío común, pero después A4 y A5 no cumplen el requerimiento de deshidratación o ppm de agua en el gas. La curva A5 es capaz de deshidratar a niveles más bajos pero tiende a una saturación rápida. El mismo comportamiento tiene la curva A4 pero con una saturación más acentuada.

Para el caso que nos ocupa, la alúmina más adecuada es la A1 que aunque no llega a niveles tan bajos de deshidratación como la malla molecular, si satisface los requerimientos de operación, además la tendencia que presenta hacia la saturación indica que posee una capacidad de adsorción dinámica de agua más alta que la de los otros adsorbentes con los que es comparada.

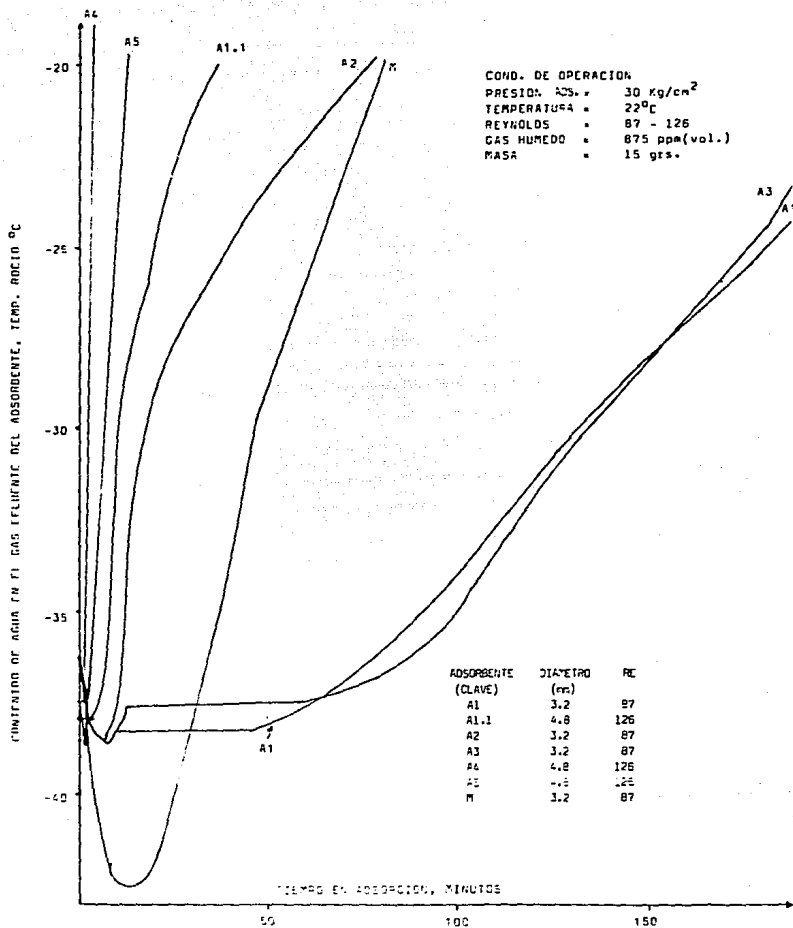


FIG. 3.3. VISTA PARCIAL DE LA CURVA DE POMPAMIENTO DE LOS DIVERSOS ADSORBENTES EN LA CONDENSACION DE CO₂ EN PLANTA PILOTO.

Dado que el deshidratador de la planta piloto tiene un diámetro interno de 2.54 cm, era de esperarse que tanto el diámetro de la partícula así como la cantidad de adsorbente empleado tuviesen una gran influencia en el comportamiento del adsorbente y en el nivel de deshidratación de la corriente gaseosa de CO₂. La figura 3.4 muestra los resultados al respecto para el adsorbente A1.

Como se puede observar en ella, al nivel que se trabajó, el diámetro de partícula tiene la mayor influencia en el nivel de deshidratación de la corriente. Es decir, el empleo de adsorbentes con diámetros de partícula pequeños permite obtener una corriente gaseosa con menor contenido de humedad, compárense las curvas 1 con 2 y 3 con 4. Debido al nivel en que se efectuó la experimentación, la cantidad de adsorbente tiene menor influencia que el diámetro de partícula en la obtención de una corriente deshidratada. Esta afirmación puede observarse al comparar las curvas 3 y 2. Sin embargo, esta diferencia es nulificada en deshidratadores industriales.

Por otro lado los resultados de esta experimentación también permiten corroborar que el nivel de deshidratación depende directamente de la cantidad de adsorbente empleado en la operación, compárense las curvas 1 con 3 y 2 con 4.

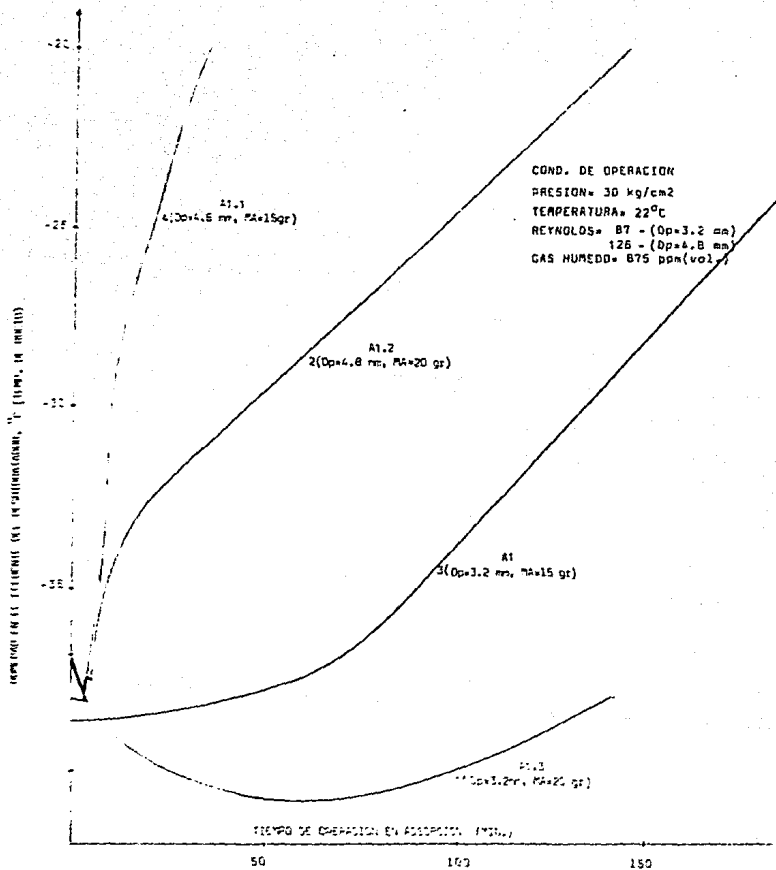


FIG. 3.4 INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE LA PARTÍCULA Y DE LA CANTIDAD DE FASE DE ABSORBENTE A1 EN LA DESORCIÓN DE CO₂ EN PLANTA PÍLITO.

4. ANALISIS DE LOS RESULTADOS

4. ANALISIS DE LOS RESULTADOS

La evaluación comparativa de los diversos adsorbentes comerciales para la deshidratación de una corriente gaseosa implica el conocimiento preciso, tanto del comportamiento en la operación, así como de la capacidad dinámica de adsorción de agua y de las propiedades que los caracterizan. Este capítulo tiene como finalidad la de presentar los factores antes mencionados, así como el de dilucidar cual de los adsorbentes es el más adecuado para el sistema de deshidratación de CO₂ del C.P. Cosoleacaque.

4.1 Nivel de deshidratación.

Los datos experimentales contenidos en la tabla 3.2 fueron tratados a fin de determinar el nivel de deshidratación de la corriente gaseosa en términos más objetivos. La cuantificación del contenido de humedad en el gas deshidratado se efectuó transformando el dato experimental de temperatura de rocío a su correspondiente presión de vapor de agua, y éste a su vez a concentración de agua en el gas en términos de partes por millón en volumen (ppm vol.). La expresión empleada fue la siguiente:

$$\text{PPM(vol)} = p(\text{vap}) / P_t \cdot 1E6$$

donde:

$p(\text{vap})$ = presión de vapor de agua a la temperatura de rocío detectada. (Véase Apéndice B)

P_t = presión total del sistema.

Los resultados se resumen en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Contenido de humedad en función del tiempo, en el gas efluente del deshidratador de la planta piloto.

Adsorbente	Clave m dp (grs mm)	Tiempo de Adsorción (min)						
		1	2	3	4	5	10	60
		Contenido de humedad en el gas efluente, ppm (vol.)						
A1	15 3.2	4.9606	4.9608	4.9608	4.9608	4.9608	5.2333	5.603
A1.1	15 4.8	5.3407	5.3407	5.3407	5.7356	6.1305	12.2363	-
A1.2	20 4.8	5.7356	5.3407	5.3407	5.7356	5.7356	8.4704	14.73
A1.3	20 3.2	5.3407	5.3407	5.0186	5.0186	4.6966	4.6966	4.004
A2	15 3.2	5.3407	5.3407	5.0186	5.0186	5.0186	6.0647	26.15
A3	15 3.2	5.3407	5.0186	5.0186	5.0186	5.0186	5.3407	5.669
A4	15 4.8	5.6698	12.8989	50.9329	-	-	-	-
A5	15 4.8	5.0186	5.6698	6.4596	7.3846	8.9630	25.3781	-
M	15 3.2	5.0186	4.6966	4.6966	4.8549	3.9611	3.2521	18.28

De esta tabla se puede hacer notar que el adsorbente que alcanza el mayor nivel de deshidratación (4.96 ppm), durante el primer minuto es la alúmina A1 (dp = 3.2 mm y m = 15 grs); los demás adsorbentes provocan una deshidratación de la corriente en el mismo orden. A los cinco minutos de operación en la etapa de adsorción, la malla molecular M es capaz de deshidratar con mayor eficacia a la corriente gaseosa, ó 3.96 ppm(v) en el efluente. El nivel de deshidratación logrado por los otros adsorbentes fue entre 4.69 y 8.96 ppm(v), a excepción de A4, que los tres minutos sólo era capaz de deshidratar la corriente gaseosa hasta 50.9 ppm(v).

Por otro lado esta tabla abarca resultados experimentales para el tiempo de diez y sesenta minutos con el fin de observar la tendencia a la saturación, la cual ya se mostró en gráficas anteriores.

La tabla 4.1 y la fig. 3.3 muestran que para algunos adsorbentes, y durante los primeros minutos en la etapa de adsorción, el contenido de humedad en el gas efluente decrece en función del tiempo, esto se puede atribuir a efectos de coadsorción. Los diámetros moleculares del agua y del CO₂ son 3.2 y 2.8 Å, respectivamente (7). En el principio de la adsorción, se adsorben agua y CO₂ en cierta competencia, hasta llegar un momento en que por efecto de selectividad, las moléculas de agua desplazan a las de CO₂, es entonces cuando la concentración de agua en el efluente comienza a aumentar, esto es más notorio cuando el adsorbente es la malla molecular.

Los adsorbentes que operan con mayor eficacia de deshidratación de la corriente de CO₂ en una etapa en adsorción más larga son la malla molecular m y las alúminas activadas A1 y A3. Sin embargo, éstas últimas resultan más eficaces en periodos en adsorción de 60 minutos.

4.2 Capacidad dinámica de Adsorción de agua.

La capacidad dinámica de adsorción de agua se puede definir como la cantidad de agua adsorbida y acumulada en el adsorbente durante un tiempo determinado, o hasta un límite determinado de concentración de agua en el gas efluente del adsorbente. Su relación es la siguiente:

$$\% \text{ Cap. de Ads.} = \text{grs de agua adsorbida/grs de adsorbente} * 100$$

Las capacidades dinámicas de adsorción de agua de los distintos adsorbentes se presentan en la Tabla 4.2. Para su cálculo se efectuaron los balances de masa alrededor del adsorbedor durante un tiempo dado (Ver Apéndice C). Puesto que, a condiciones constantes de las variables involucradas en el fenómeno de adsorción, la capacidad dinámica del adsorbente es función de la concentración de adsorbato máxima permisible en el efluente o de rompimiento, en la misma tabla se presenta dicha funcionalidad. En ella se señala tanto la capacidad dinámica de adsorción de agua a las distintas concentraciones de rompimiento, así como el tiempo en el cual alcanzaron dicha concentración.

Tabla 4.2 Capacidades de Adsorción a diferentes temperaturas de rocío en sus respectivos tiempos.

Adsorbentes Clave m Dp	C	-38 /t	Capacidad dinámica de adsorción de agua				
			C -35 /t	C -30 /t	C -25 /t	C -20 /t	grs agua 100 grs adsorbent
A1 15	3.2	1.2513/46	2.3925/88	3.5840/132	4.9025/181	6.0200/2	
A1.1 15	4.8	0.0787/3	0.1791/6	0.2749/10	0.5040/19	0.9320/3	
A1.2 20	4.8	0.0588/3	0.1519/8	0.8952/46	1.8527/95	2.8486/1	
A1.3 20	3.2	2.7989/142	-	-	-	-	-
A2 15	3.2	0.2274/9	0.2925/11	0.4273/16	0.9183/36	1.9966/7	
A3 15	3.2	0.2582/11	2.5980/99	3.5391/135	4.6557/178	5.4010/2	
A4 15	4.8	0.0173/0.6	0.0391/1	0.0521/2	0.0651/2	0.0697/3	
A5 15	4.8	0.0042/0.2	0.1049/4	0.1742/7	0.2342/9	0.3197/1	
M 15	3.2	0.7624/29	0.9634/37	1.2706/48	1.6707/64	2.1191/8	

Nota: Las concentraciones C -38, C -35, C -30 etc, so concentraciones de rompimiento en términos de la temperatura d rocío, en C; éstas están dadas en los tiempos en los que se alcanz la concentración máxima permisible en el gas efluente, en minutos.

La alúmina A1 y A3 resultan ser las de mayor capacidad d adsorción, sea cual fuere la concentración de rompimient establecida. La malla molecular M posee menor capacidad que la primeras debido a que tiende más rápido a la saturación.

4.3 Propiedades Físicas y Físicoquímicas

En la Tabla 4.3 se presentan los valores de las propiedades físicas y físicoquímicas de mayor trascendencia en la operación de una unidad industrial. Los valores fueron obtenidos por los métodos experimentales descritos en el apéndice A.

Tabla 4.3 Propiedades Físicas y Físicoquímicas de los Adsorbentes

Adsorbente	A1	A2	A3	A4	A5	M
Forma	Esfera	Esfera	Esfera	Esfera	Esfera	Cilíndrica
Dp (pulg)	3/16	1/8	1/8	1/8	3/16	1/4
(mm)	4.8	3.2	3.2	3.2	4-8	6.4
Resistencia a la Trituración (kg)	24.9	13	14	7.5	23	15.6
Densidad Aparente (g/cc)	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77
Atrición (177 micrones) (% P)	0.03	0.06	0.06	0.30	0.30	0.45
Cap. en Equilibrio						
HR 100%	-	41.1	40.2	37.2	-	36.2
HR 90%	33.6	36.1	38.1	32.5	35.6	-
HR 60%	19.1	18.8	19.4	21.06	18.4	-
Area Superficial (m ² /g)	226	270	342	342	303	372
Vol. de Poro (cc/gr)	0.33	0.34	0.38	0.41	0.40	0.40
						0.061

4.4 Evaluación global de los adsorbentes.

De acuerdo a todos los resultados expuestos en las tablas anteriores es posible hacer los siguientes comentarios evaluativos para cada uno de los adsorbentes. Estos abarcan desde sus propiedades físicas y fisicoquímicas hasta resultados de capacidad dinámica y nivel de deshidratación logrado.

Alúminas A1 y A2.

- Ambas alúminas poseen una excelente resistencia a la trituración, la cual es necesaria debido a los cambios bruscos de presión en el ciclo adsorción-regeneración en los sistemas de deshidratación industriales. Por otro lado, estas muestras presentan el valor más bajo de atrición o desgaste por fricción, lo cual es importante para la duración de una vida prolongada del adsorbente, pero sobre todo porque evita que la caída de presión en un sistema industrial no sea incrementada significativamente.
- A pesar de que la alúmina A2 posee un área superficial mayor que A1, ésta última tiene una mayor capacidad de retención de agua en prueba estática a 100% de humedad relativa, en la prueba dinámica, la figura 3.2 indica una similitud en el nivel de deshidratación de la corriente gaseosa. Ambos adsorbentes son capaces de deshidratar el CO₂ por abajo del máximo permisible en la operación industrial durante los primeros cinco minutos de la etapa de adsorción. Sin embargo se presenta un comportamiento muy distinto si esta etapa se prolonga demasiado (véase la figura 3.3).

Alúmina A3.

- A pesar de que esta alúmina posee una capacidad dinámica de adsorción de agua de las más altas, también tiene los inconvenientes de una resistencia mecánica muy baja y una atrición de las más altas. De lo anterior se deduce que provocará principalmente problemas operativos de caída de presión muy alta en los deshidratadores y una vida útil menor que las alúminas A1 y A2.

Alúmina A4.

- La alúmina A4 no es capaz de deshidratar la corriente de CO₂ a un contenido de humedad por abajo del permisible durante la etapa de adsorción, (ver figura 3.2) además existen dos objeciones más para su uso. Una de ellas es un valor muy alto de atrición, dando lugar a la formación de finos los cuales provocarán caídas de presión superiores a la permisible dentro de los deshidratadores. Por otro lado también provocarán una disminución acelerada en la capacidad de adsorción de agua, esto por la pérdida de área superficial, disminuyendo finalmente su vida útil.
- Otra desventaja es la no uniformidad del diámetro de las partículas que provocará un envejecimiento disperejo de la cama, y por lo tanto un factor más de disminución en la vida útil del material.
- El valor de capacidad dinámica de esta alúmina es el más bajo de todos los adsorbentes comparada en este trabajo.

Alúmina A5.

- Esta muestra resultó ser la de mayor atrición y la de menor capacidad estática y dinámica de adsorción de agua de todas las alúminas. Además no satisface el requerimiento de deshidratar la corriente de CO₂ por abajo de una temperatura de rocío de -35 C durante toda la etapa de adsorción (ver figura 3.2). Por tanto su capacidad de adsorción dinámica es de las más bajas.

Malla Molecular M

- Sobre el comportamiento de la malla se puede observar que es la que tiene la más baja resistencia a la trituration, característica no conveniente. Además la atrición de ésta resultó ser más baja que las alúminas A3, A4 y A5, pero no así con la A1 y A2.
- Este adsorbente presenta la capacidad de deshidratar la corriente de CO₂ por abajo del nivel requerido en una operación industrial.
- Los resultados de la tabla 4.2 indican que la malla molecular, M, posee una capacidad dinámica de adsorción de agua inferior (40%) a la de las alúminas A1 y A3. Sin embargo, la diferencia entre las áreas superficiales es mucho más notoria.

5. CONCLUSIONES

5. Conclusiones

Los resultados obtenidos en este trabajo permiten asegurar que la elección del adsorbente más adecuado para una operación de deshidratación específica requiere de la evaluación y comparación de todas las propiedades físicas, adsorbativas y dinámicas que caracterizan a los materiales adsorbentes disponibles. Es decir que no es garantizable una elección si se toma en cuenta únicamente cualquiera de las propiedades que los productores de adsorbentes proporcionan en los folletos técnicos de sus productos.

De los resultados presentados se puede demostrar que el valor de la capacidad dinámica de adsorción no es el parámetro suficiente para efectuar una evaluación comparativa.

Por razones de mayor capacidad de adsorción dinámica, y de equilibrio, así como por mejores propiedades físicas y mayor vida útil, los adsorbentes A1, A2 y M, en ese orden, son los más adecuados para deshidratar una corriente de CO₂ proveniente de las plantas de amoniaco.

6. LITERATURA CITADA

6. LITERATURA CITADA

1. Barrer R.M., "Chemistry of soil minerals. Reactions of metakaolinite with single and mixed bases", J. Chem. Soc. Dalton, 1972, pág. 2534.
2. Barrer R.M., "Chemistry of soil minerals. Action of some basic solutions on metakaolinite and kaolinite", J.C.S. Dalton, 1974, págs. 934-941.
3. Barrer R.M., "Zeolites. Synthesis, Structure, Technology and Application".
4. Barret, E.P. and Joyner L., Anal. Chem. 23, 741, 1951.
5. Barrow J.A., "Proper Design Saves Energy", Hydrocarbon Processing, Coastal Chemical Co., Houston, Texas, January, 1983, pags. 117-120,
6. Brunauer S., PH. Emmet y E. Teller J., American Chem. Soc., 60, 1938, pág. 309.
7. Campbell Petroleum Series, Inc., "Adsorption Processing and Sweetening", Gas Conditioning and Processing, Vol. 2, USA, 1981, págs. 190-221.
8. Drzaj. B., S. Hocevar y S. Pejovnik, "Zeolites", Elsevir Science Publishers B.V., Amsterdam, 1985, pág. 24.
9. Glaves Paul S., Mc Kee Robert L., y Kensell Wendell W., "Glycol Dehydration of high CO2 gas", Gas Conditioning Conference, 1983, pág. 1-11.

10. Grosso S., R.L. Pearce, "Glycol Analysis: Dehydrator Problem Solving", Proceedings Gas Conditioning Conference, 1983, J-29.
11. Harris T.B., "Natural Gas Treating with Molecular Sieves", Pipeline and Gas Journal, Union Carbide Corp., N.Y., June, 1972, págs. 76-89; y August, 1972, págs. 40-49.
12. Innes W.B., "Analytical Chemistry", 23, 759, 1951.
13. Kohl Riesenfeld, "Gas Purification", Gulf Publishing Company, Third Edition, Houston Texas, 1979.
14. Kunkel L.V. y Chobotuk J.W., "NGPA Meeting", Dallas, Texas, 1973.
15. Lukchis George M., "Adsorption System. Part I: Design by Mass-Transfer-Zone Concept", Chemical Engineering, June 11, 1973.
16. Palmer G.H., "Maloney Gas Dehydration", Hydrocarbon Processing, Maloney Steel Ltd, Calgary, Canada, April 1977, págs. 103-106.
17. Pearce R.L., "Fundamentals of Gas Dehydration with Glicol Solutions", Proceedings Gas Conditioning Conference, 1983.
18. Perry Robert H., "Manual del Ingeniero Químico", Mc Graw Hill, Quinta edición inglés, segunda español, México, 1982.
19. Simpson E.A., Chem. Engineering Prog., Vol. 60, No. 4, April 1964, p. 57.
20. Swerdloff Will, "Dehydration of Natural Gas", Gas Cond. Conf. April 1967, p. 4-5.

21. Trent Robert E., "Adsorption Theory and Practice", American Institute of Chemical Engineers, Los Angeles, CA. November 1982.
22. Treybal Robert E., "Operaciones de Transferencia de Masa", Mc Graw Hill, Segunda edición, México 1980, pág. 625.
23. Wunder J.W.J., "Oil Gas J.", Aug. 6, 1962, p. 137.
24. Yang Ralph T., "Gas Separation by Adsorption Processes", Butterworths Series in Chemical Engineering, New York, 1987.
25. 1000 MTPD Ammonia from Natural Gas Feedstock, Technical Specification of Humphreys and Glasgow LTD., 1977

APENDICES

APENDICE A: Procedimientos para evaluar las propiedades adsorbativas, físicas y fisicoquímicas de los adsorbentes.

A.1 Resistencia a la trituration.

Principio: Está basado en la medida de la carga requerida para romper una partícula de adsorbente entre dos placas paralelas. El equipo requerido es un compresómetro.

Procedimiento:

1. Seleccionar 25 piezas de adsorbente del mismo tamaño. Si la forma del adsorbente es extruída, deberán formarse 3 grupos de 25 piezas de diferente longitud.
2. Colocar una partícula de adsorbente en posición longitudinal; entre las placas del compresómetro.
3. Leer la fuerza necesaria para romper la partícula y anotar la longitud de la misma.
4. Efectuar los pasos 2 y 3 para todas las partículas seleccionadas y obtener un valor promedio.

A.2 Densidad Aparente

Principio: Medida del volumen ocupado por una cantidad conocida de adsorbente.

Equipo: Balanza granatoria con aproximación +/- 0.1 gr, probeta de 250 ml.

Procedimiento:

1. Pesar una probeta con capacidad de 250 ml (P1).
2. Colocar aproximadamente 250 ml de adsorbente en la probeta previamente pesada, y mediante golpecitos en la probeta, obtener volumen constante del adsorbente (V).
3. Pesar la probeta y su contenido (P2).

Resultados:

Densidad aparente = $(P2-P1)/V$ [=] gr/cc

A.3 Atrición

Principio: Medida de la cantidad de finos formados por el sacudimiento uniforme del adsorbente.

Equipo: Malla metálica con abertura de 0.177 mm (tamiz, 177 micrones), sacudidor mecánico, balanza analítica.

Procedimiento:

1. Colocar 100 +/-0.05 gr. de material adsorbente sobre el tamiz de 177 micrones.
2. Sacudir por 10 minutos.
3. Pesar los finos formados (P1).
4. Efectuar los pasos 2 y 3 tantas veces como se requiera.

Resultados:

% Atrición = $(P1 \text{ ó } Pn) / \text{peso del adsorbente original} * 100$

A.4 Area Superficial.

El área superficial de un adsorbente puede ser determinada por el método desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller (BET) ó más simplemente por el método del punto B (24). Ambos métodos se basan en la adsorción de Nitrógeno a la temperatura de éste líquido, 77 gdo K.

Aunque se han propuesto varios métodos para calcular el área superficial, la forma convencional para medir la adsorción, es agregar incrementos de volumen de gas N₂ y permitir el equilibrio con el adsorbente después de cada adición.(6,12)

A.5 Volumen de Poro.

Para la caracterización del volumen de poro, se requiere la determinación del volumen total de poro, así como su distribución. El primero es determinado por desplazamientos de Helio y de Mercurio. Debido al pequeño tamaño molecular del helio y a su adsorción despreciable, es posible obtener el volumen total de huecos.

Por otro lado, el Mercurio no penetra en los poros y proporciona los huecos entre partículas. El volumen total de poro es la diferencia entre los valores anteriores.(24)

La distribución del tamaño de poro es determinado por 2 métodos; cuyo empleo depende del tamaño de poro. Para poros entre 100-150 Amstrons se emplea la porosimetría con Mercurio. En cambio para el intervalo comprendido entre 10-250 Amstrons se emplea la desorción o adsorción de Nitrógeno.

El primer método consiste esencialmente en la medición del grado de penetración del Mercurio en las sólidos como una función de la presión hidrostática aplicada. El segundo método está basado en la suposición de que los poros son llenados con Nitrógeno líquido a una presión relativa alta (0.97 po). (4,12)

A.6 Propiedad Adsorbativa en el Equilibrio.

Una de las propiedades importantes que se utilizan en la comparación de varios adsorbentes es la capacidad de adsorción en el equilibrio.

Esta nos da una idea de la tendencia adsorbativa de los puntos de rocío límites a los cuales el adsorbente establece un equilibrio con el agua adsorbida. Esta agua proviene de ciertas atmósferas de humedad provocadas por sustancias características.

Debido a que estas capacidades muestran el comportamiento adsorbativo de cada adsorbente se determinaron a 2 puntos de la ruta, 60 y 90 % de humedad relativa saturada.

Método para la determinación de la capacidad de adsorción en 10, 60 y 90% de Humedad Relativa (E0.1, E0.6, E0.9).

Principio:

Medida de la cantidad de agua adsorbida en equilibrio por un adsorbente en una atmósfera de humedad relativa saturada a 10, 60 ó 90%, a 20-25 gdo.C.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

La correspondiente presión de agua parcial está dada:

- Para 10% de humedad relativa por una solución saturada de ácido ortofosfórico.
- Para 60% de humedad relativa por una solución saturada de bromuro de sodio.
- Para 90% de humedad relativa por una solución saturada de monofosfato de amonio.

Todas las soluciones tienen que ser guardadas en equilibrio con el correspondiente sólido cristalizado con el reactivo analítico.

Equipo:

- Regeneración bajo flujo de gas seco en mufla.
- Bomba de Vacío.
- Desecador con cierre de vacío de cerca de 2lt de capacidad.
- Balanza Analítica (presición de +/- 1 mg).

Procedimiento:

- Llena el fondo del desecador con 2250 ml de solución acuosa saturada con un gran exceso de sólido cristalizado.
- Regenerar 100 gr del adsorbente para ser probada en la mufla, en un flujo de gas seco (punto de rocío < 20 gdo C, con una relación de flujo de $1\text{m}^3/\text{hr}$ mientras que se incrementa la temperatura a 225 gdo C. Se mantienen estas condiciones durante cerca de 2 horas.
- Dejar enfriar el adsorbente regenerado en una atmósfera absolutamente seca con un desecador a vacío; con anhídrido fosfórico.
- Pesar cerca de 2 grs de adsorbente muestra aproximadamente. 1 mg en un recipiente tapado y tarado. Este peso es llamado W.
- Colocar el recipiente pesado y abierto en el desecador, cerrarlo y con la bomba sacar el aire.

- Mantener el desecador durante 24 horas a una temperatura constante entre 20 y 25 gdo C.
- Retroducir aire cuidadosamente dentro del desecador. Evitar que el producto se mueva fuera del recipiente.
- Pesarse el desafiltro tapado considerando el peso del recipiente y la tapa. El incremento en peso es llamado AW.

El cálculo de la capacidad de adsorción en 10, 60 y 90 % de humedad relativa está dado por:

$$EO.1, EO.6, EO.9 = (AW * 100) / W$$

APPENDICE B
VAPOR PRESSURE OF WATER

PRESSURE OF AQUEOUS VAPOR

Vapor Pressure of Ice

Temperature of saturated vapor given in mm of Hg for temperatures from -40 to 0°C.

Temp °C	0	2	4	6	8
-40	0.00770	0.00814	0.00858	0.00902	0.00945
-30	0.0140	0.0147	0.0154	0.0161	0.0168
-20	0.0254	0.0264	0.0274	0.0284	0.0294
-10	0.0445	0.0461	0.0477	0.0493	0.0509
0	0.0611	0.0630	0.0649	0.0668	0.0687

Temp °C	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8
-22	0.317	0.311	0.304	0.299	0.292
-24	0.351	0.344	0.337	0.330	0.324
-26	0.389	0.381	0.374	0.368	0.359
-28	0.430	0.422	0.414	0.405	0.397
-30	0.478	0.467	0.457	0.448	0.439
-32	0.528	0.515	0.505	0.497	0.486
-34	0.580	0.569	0.558	0.547	0.535
-36	0.640	0.627	0.615	0.603	0.592
-38	0.705	0.691	0.678	0.665	0.652
-40	0.778	0.761	0.747	0.733	0.719
-10	0.854	0.838	0.822	0.806	0.791
-12	0.929	0.911	0.894	0.877	0.860
-14	1.011	1.012	0.993	0.975	0.956
-16	1.123	1.111	1.091	1.070	1.051
-18	1.261	1.219	1.198	1.175	1.153
-14	1.361	1.336	1.312	1.288	1.264
-12	1.490	1.464	1.437	1.411	1.386
-10	1.632	1.602	1.574	1.545	1.518
-8	1.785	1.753	1.722	1.691	1.661
-6	1.950	1.916	1.883	1.847	1.817
-4	2.131	2.093	2.057	2.021	1.985
-2	2.328	2.285	2.246	2.207	2.168
0	2.537	2.483	2.430	2.408	2.347
2	2.765	2.718	2.672	2.625	2.641
4	3.013	2.962	2.912	2.862	2.813
6	3.280	3.225	3.171	3.117	3.065
8	3.568	3.509	3.451	3.393	3.336
10	3.886	3.818	3.753	3.691	3.630
12	4.217	4.147	4.079	4.012	3.946
14	4.570	4.504	4.431	4.359	4.287

TEMPERATURES LISTED AS

- 1. Ice Point
- 2. 0°C
- 3. Air-Sat. of water gas temperature

LINE VALUES LISTED FOR

- F. (Partial pressure H₂O)
- E. (Saturated vapor pressure)

VAPOR PRESSURE OF WATER BELOW 100°C

Pressure of saturated vapor in mm of Hg for temperatures from 0 to 100°C. Values for fractional degrees between 0 and 100 are obtained by interpolation.

Temp °C	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8
0	4.570	4.647	4.715	4.785	4.855
1	4.925	4.998	5.070	5.144	5.219
2	5.204	5.270	5.347	5.425	5.503
3	5.585	5.786	5.848	5.911	6.015
4	6.101	6.187	6.274	6.361	6.451
6	6.541	6.635	6.728	6.822	6.917
8	7.013	7.111	7.209	7.307	7.411
10	7.513	7.617	7.722	7.828	7.936
12	8.042	8.155	8.267	8.380	8.494
14	8.609	8.727	8.845	8.965	9.086
16	9.290	9.333	9.458	9.585	9.714
18	9.844	9.976	10.109	10.244	10.380
20	10.518	10.658	10.799	10.941	11.085
22	11.231	11.377	11.525	11.680	11.837
24	11.987	12.144	12.302	12.462	12.624
26	12.795	12.953	13.121	13.290	13.461
28	13.674	13.849	14.027	14.206	14.387
30	14.540	14.715	14.891	15.072	15.254
32	15.677	15.873	16.071	16.271	16.472
34	16.677	16.885	17.094	17.305	17.517

APENDICE B

VAPOR PRESSURE OF WATER BELOW 100 C. (Continued)

T _{sat} °C	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8
20	17.535	17.752	17.974	18.197	18.422
21	18.630	18.849	19.112	19.349	19.587
22	19.871	20.078	20.316	20.565	20.814
23	21.068	21.274	21.583	21.815	22.119
24	22.377	22.548	22.922	23.198	23.476
26	23.726	24.039	24.326	24.617	24.912
28	25.209	25.509	25.817	26.117	26.438
27	26.776	27.053	27.374	27.696	28.021
28	28.319	28.590	28.915	29.314	29.687
29	30.043	30.292	30.745	31.102	31.461
30	31.854	32.181	32.561	32.934	33.312
31	33.693	34.082	34.471	34.904	35.281
32	35.662	36.068	36.477	36.891	37.308
33	37.729	38.155	38.584	39.018	39.457
34	39.898	40.344	40.798	41.231	41.710
38	42.175	42.644	43.117	43.595	44.078
38	44.563	45.054	45.549	46.050	46.556
37	47.067	47.582	48.102	48.627	49.157
38	49.692	50.231	50.774	51.323	51.879
39	52.442	53.009	53.580	54.158	54.777
40	55.324	55.911	56.511	57.111	57.727
41	58.34	58.96	59.58	60.22	60.89
42	61.50	62.14	62.80	63.46	64.12
43	64.80	65.48	66.16	66.86	67.56
44	68.26	68.97	69.69	70.41	71.14
45	71.88	72.62	73.36	74.12	74.86
46	75.65	76.43	77.21	78.00	78.80
47	79.60	80.41	81.23	82.07	82.87
48	83.71	84.56	85.42	86.28	87.14
49	88.02	88.90	89.79	90.69	91.58
50	92.51	93.5	94.4	95.3	96.3
51	97.20	98.2	99.1	100.1	101.1
52	102.06	103.1	104.1	105.1	106.2
53	107.20	108.2	109.3	110.4	111.4
54	112.51	113.6	114.7	115.8	116.9
55	118.04	119.1	120.3	121.4	122.6
56	123.80	125.0	126.2	127.4	128.6
57	129.82	131.0	132.3	133.5	134.7
58	136.08	137.3	138.5	139.8	141.1
59	142.60	143.9	145.2	146.5	148.0

VAPOR PRESSURE OF WATER BELOW 100°C. (Continued)

T _{sat} °C	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8
60	149.38	150.7	152.1	153.5	155.0
61	156.43	157.8	159.3	160.8	162.3
62	163.77	165.2	166.8	168.3	169.8
63	171.38	172.9	174.5	176.1	177.7
64	179.31	180.9	182.5	184.2	185.8
65	187.54	189.2	190.9	192.6	194.3
66	196.09	197.8	199.5	201.2	202.9
67	204.98	206.8	208.6	210.3	212.1
68	214.17	216.0	217.9	219.9	221.8
69	223.72	225.7	227.7	229.7	231.7
70	233.7	235.7	237.7	239.7	241.8
71	243.9	246.0	248.0	250.3	252.4
72	254.8	256.8	258.9	261.2	263.4
73	265.7	268.0	270.2	272.6	274.8
74	277.2	279.4	281.8	284.2	286.6
75	289.1	291.5	294.0	296.4	298.8
76	301.4	303.8	306.4	308.9	311.4
77	314.1	316.6	319.2	322.0	324.6
78	327.3	330.0	332.8	335.6	338.2
79	341.0	343.8	346.6	349.4	352.2
80	355.1	358.0	361.0	363.8	366.8
81	369.7	372.6	375.6	378.6	381.6
82	384.9	388.0	391.2	394.4	397.4
83	400.6	403.8	407.0	410.2	413.6
84	416.8	420.2	423.6	426.8	430.2
85	433.6	437.0	440.4	444.0	447.5
86	450.9	454.4	458.0	461.6	465.2
87	468.7	472.4	476.0	479.8	483.4
88	487.1	491.0	494.7	498.5	502.2
89	506.1	510.0	513.9	517.8	521.6
90	525.76	529.77	533.80	537.86	541.85
91	546.05	550.18	554.35	558.53	562.75
92	566.98	571.26	575.54	579.87	584.22
93	588.60	593.08	597.43	601.89	606.38
94	610.90	615.44	620.01	624.61	629.24
95	633.90	638.56	643.30	648.05	652.82
96	657.62	662.45	667.31	672.20	677.12
97	682.07	687.04	692.05	697.10	702.17
98	707.27	712.40	717.56	722.75	727.96
99	733.24	738.53	743.85	749.20	754.58
100	760.00	765.45	770.93	776.44	782.00
101	787.57	793.18	798.83	804.50	810.21

APENDICE C: Programa para cálculo de la Capacidad de Adsorción.

Para convertir las ppm(vol) a ppm en peso se tiene la relación:

$$\text{ppm}(w) = \text{ppm}(\text{vol}) * (\text{Magua}/\text{Mgas CO}_2) \quad \text{donde M= peso molecular}$$

$$\text{ppm}(w) = \text{ppm}(\text{vol}) * (18 \text{ gr/gmol} / 44 \text{ gr/gmol})$$

$$\text{ppm}(w) = 0.4275 \text{ ppm}(\text{vol}) \dots\dots\dots(2)$$

Sustituyendo (1) en (2) tenemos:

$$\text{ppm}(w) = 0.4275 \text{ p}(\text{vap})/30 * 1E6$$

$$\text{ppm}(w) = 18.071 \text{ ppm}(\text{vol}) \dots\dots\dots(3)$$

Convertidas las temperaturas de rocío a ppm en peso (w) se calcula el flujo másico con la relación:

$$\text{FM} = \text{FV} * \text{D} \quad \text{donde} \quad \begin{array}{l} \text{FV} = \text{Flujo Volumétrico del gas} \\ \text{D} = \text{Densidad del gas} \\ \text{FM} = \text{Flujo Másico del gas} \end{array}$$

Para obtener los gramos de agua adsorbida con los parámetros anteriores se tiene que:

$$\text{W1} = ((\text{PPMW O} - \text{PPMW AT}) * \text{FM} * \text{AT}) / 1E6$$

donde: PPMW 0= partes por millón en peso iniciales del gas de entrada al adsorbedor.

PPMW AT= partes por millón en peso de la corriente del gas a la salida del adsorbedor en el intervalo de tiempo AT.

W1= Agua adsorbida en el intervalo de tiempo AT.

Haciendo las iteraciones para el cálculo el peso W1 para todos los intervalos se obtiene el agua total adsorbida (WT) durante la operación de adsorción con la que se calcula la Capacidad de Adsorción de agua mencionada inicialmente.

El programa iterativo en basic para los cálculos de los parámetros anteriormente mencionados es el siguiente:

PROGRAMA DE CALCULO DE CAPACIDAD DE ADSORCION.

```
05 INPUT "N="; N
06 INPUT "FM="; FM
07 INPUT "T="; T
08 INPUT "FV="; FV
09 D= (0.5362)*(FM/760)/(273.15+T)
10 PRINT "D="; D
11 FM= FV*D*60
12 PRINT "FM="; FM
13 INPUT "M="; M, "DP="; DP
14 RE= FV*DP*D/(1.15E-4*5.067)
15 PRINT "RE="; RE
16 INPUT "K="; K, "J="; J, "L="; L, "O="; O
17 WT= 0
18 FOR I=1 TO N
19 INPUT "FV="; FV
20 INPUT "AT="; AT
21 PPMW= FV*18.071
22 W1= ((358.29-PPMW)*FM*AT)/1E6
23 WT= WT+W1
24 IF I=K THEN GOSUB 29
25 IF I=J THEN GOSUB 29
26 IF I=L THEN GOSUB 29
27 IF I=O THEN GOSUB 29
28 NEXT I
29 C= WT/M * 100
30 PRINT "C="; C
31 PRINT "WT="; WT
32 IF I=N THEN GOSUB 66
33 RETURN
34 END
```



**SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN
PARA LA APROBACIÓN E IMPRESIÓN DE TESIS
(INDIVIDUAL)**

C. DIRECTOR GENERAL DE INCORPORACIÓN
Y REVALIDACIÓN DE ESTUDIOS DE LA UNAM
Presente.

GONZALEZ MARTINEZ MARTA DEL CARMEN
Apellido Paterno Materno Nombre(s)

Número de cuenta: 817099947

Alumno de la carrera de: INGENIERO QUIMICO

Solicita la autorización de impresión de la tesis titulada: "EVALUACION COMPARATIVA DE
ADSORBENTES PARA LA DESHIDRATACION DE CORRIENTES DE BIXOXIDO DE CARBONO"

del área: _____
México, D.F., a 29 de OCTUBRE de 19 90

OTORGO EL VOTO APROBATORIO Y
CONFORMIDAD PARA ASISTIR COMO
SINODAL AL EXAMEN PROFESIONAL

ING. ADOLFO OBAYA VALDIVIA

Director de Tesis
(Nombre y firma)

Vo. Bo.

DRA. ARACELI SANCHEZ DE CORRAL

Director de la Carrera
(Nombre y firma)

Vo. Bo.

M. en G. JAIME TORAL GARIBAY

Revisor de Tesis
(Nombre y firma)

EL JEFE DEL DEPARTAMENTO DE EXÁMENES

11/20/90

Hace constar la aprobación de la tesis objeto de esta solicitud, y autoriza su impresión.

Ciudad Universitaria, D.F., a 26 de NOVIEMBRE de 19 90

POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU

LIC. DAVID CASARRUBIAS DAVILA

Nombre y firma