

*ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN. SANTANDER*

**SIMULACIÓN DE LA PURIFICACIÓN DE HIDRÓGENO
DE CORRIENTES RESIDUALES INDUSTRIALES
MEDIANTE ADSORCIÓN POR OSCILACIÓN DE
PRESIÓN (PSA) Y SISTEMAS HÍBRIDOS CON
TECNOLOGÍA DE MEMBRANA**

TRABAJO FIN DE MASTER (TFM)

**MASTER UNIVERSITARIO EN INGENIERIA QUIMICA
POR LA UNIVERSIDAD DE CANTABRIA Y LA UNIVERSIDAD DEL
PAÍS VASCO/EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATEA**

Alumna: Laia Ruiz García

Fecha: 1 de Julio de 2021

Firma:

Laia Ruiz

Directores: Alfredo Ortiz Sainz de Aja

Curso Académico: 2020/2021

Eugenio Daniel Gorri Cirella

ÍNDICE

| | |
|---|------|
| ÍNDICE | I |
| LISTA DE FIGURAS | III |
| LISTA DE TABLAS | IV |
| SUMMARY..... | VI |
| RESUMEN..... | VIII |
| 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS | 1 |
| 1.1. El hidrógeno y la energía..... | 1 |
| 1.2. Tecnologías de separación de gases | 5 |
| 1.2.1 Adsorción por oscilación de presión..... | 5 |
| 1.2.2 Tecnología de membranas..... | 6 |
| 1.2.3 Destilación criogénica | 7 |
| 1.2.4 Sistemas híbridos | 8 |
| 1.3. Corrientes residuales industriales..... | 9 |
| 1.3.1 Coke Oven Gas | 9 |
| 1.3.2 Ammonia Purge Gas | 9 |
| 1.3.3 Methanol Purge Gas | 10 |
| 1.4. Antecedentes y objetivos..... | 10 |
| 2. METODOLOGÍA | 12 |
| 2.1. Simulación de curvas de ruptura en el proceso de adsorción por oscilación de presión | 12 |
| 2.2. Simulación del ciclo de adsorción – desorción | 16 |
| 2.3. Simulación del sistema híbrido membrana - PSA | 18 |
| 3. RESULTADOS | 24 |
| 3.1. Diseño del proceso de adsorción para Coke Oven Gas | 24 |
| 3.2. Diseño del proceso de adsorción para Methanol Purge Gas..... | 28 |

| | | |
|-------|---|----|
| 3.3. | Diseño del proceso de adsorción para Ammonia Purge Gas..... | 31 |
| 3.4. | Diseño del proceso híbrido membrana - PSA | 34 |
| 3.4.1 | Coke Oven Gas | 35 |
| 3.4.2 | Methanol Purge Gas | 38 |
| 3.4.3 | Ammonia Purge Gas | 39 |
| 4. | CONCLUSIONS..... | 42 |
| 5. | NOMENCLATURA | 44 |
| 6. | BIBLIOGRAFÍA..... | 48 |
| 7. | ANEXOS..... | 52 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Esquema de funcionamiento del ciclo de Skarstrom (Bauer y cols., 2013)..... | 6 |
| Figura 2. Diagrama de flujo de la simulación..... | 13 |
| Figura 3. Diagrama de flujo para la simulación del proceso de adsorción – desorción. | 17 |
| Figura 4. Diagrama de flujo ejemplo para la etapa de permeación del sistema híbrido. | 22 |
| Figura 5. Variación de la concentración de salida con el tiempo para la corriente de COG. | 26 |
| Figura 6. Despresurización de la columna de adsorción. | 26 |
| Figura 7. Curva de regeneración de la columna de adsorción para la corriente de COG. | 27 |
| Figura 8. Presurización de la columna de adsorción. | 28 |
| Figura 9. Variación de la concentración de salida con el tiempo para la corriente de MPG. | 30 |
| Figura 10. Curva de regeneración de la columna de adsorción para la corriente de MPG. | 31 |
| Figura 11. Variación de la concentración de salida con el tiempo para la corriente de APG..... | 33 |
| Figura 12. Curva de regeneración de la columna de adsorción para la corriente de APG. | 34 |
| Figura 13. Ejemplo de sistema de membranas en serie-paralelo. | 35 |
| Figura 14. Desglose del coste anualizado del sistema híbrido para la corriente de COG. | 36 |
| Figura 15. Análisis de sensibilidad de la viabilidad económica con el precio de membrana para la corriente de COG. | 37 |
| Figura 16. Desglose del coste anualizado del sistema híbrido para la corriente de APG. | 40 |
| Figura 17. Análisis de sensibilidad de la viabilidad económica con el precio de membrana para la corriente de APG..... | 40 |

LISTA DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 1. Especificaciones técnicas del hidrógeno como vector energético (International Organization For Standarization, 2019)..... | 3 |
| Tabla 2. Características de la corriente de Coke Oven Gas (Oblanca, 2018)..... | 9 |
| Tabla 3. Características de la corriente de Ammonia Purge Gas (European Environment Agency, 2019). | 10 |
| Tabla 4. Características de la corriente de Methanol Purge Gas (European Environment Agency, 2019). | 10 |
| Tabla 5. Secuencia de operación. | 16 |
| Tabla 6. Posición de las válvulas en cada paso del ciclo. | 17 |
| Tabla 7. Estudio de la influencia de la presión de operación para la corriente de COG.24 | |
| Tabla 8. Estudio de la influencia de la relación longitud-diámetro de la columna para la corriente de COG. | 25 |
| Tabla 9. Estudio de la influencia del porcentaje de carbón activo en la columna para la corriente de COG. | 25 |
| Tabla 10. Estudio de la influencia de la presión de operación para la corriente de MPG. | 29 |
| Tabla 11. Estudio de la influencia de la relación longitud-diámetro de la columna para la corriente de MPG..... | 29 |
| Tabla 12. Estudio de la influencia del porcentaje de carbón activo en la columna para la corriente de MPG..... | 29 |
| Tabla 13. Estudio de la influencia de la presión de operación para la corriente de APG. | 32 |
| Tabla 14. Estudio de la influencia de la relación longitud-diámetro de la columna para la corriente de APG..... | 32 |
| Tabla 15. Estudio de la influencia del porcentaje de carbón activo en la columna para la corriente de APG..... | 32 |
| Tabla 16. Estudio económico de los sistemas híbridos para la corriente de COG. | 36 |
| Tabla 17. Estudio económico de los sistemas híbridos para la corriente de MPG..... | 38 |
| Tabla 18. Estudio económico de los sistemas híbridos para la corriente de APG..... | 39 |

Anexos

| | |
|--|----|
| Tabla A 1. Parámetros de isothermas de adsorción y coeficiente de transporte de materia (Ahn y cols., 2012)..... | 52 |
| Tabla A 2. Características de los adsorbentes (Jee, Kim y Lee, 2001). | 52 |
| Tabla A 3. Características de la columna de adsorción (Jee, Kim y Lee, 2001). | 53 |
| Tabla A 4. Calores de adsorción en cada adsorbente (Ribeiro y cols., 2008). | 53 |
| Tabla A 5. Variables de estudio de cada simulación del proceso de PSA..... | 54 |
| Tabla A 6. Características de las etapas de los ciclos de adsorción – desorción para cada corriente. | 55 |
| Tabla A 7. Factor modular del método de Guthrie de tanques (Biegler, Grossmann y Westerberg, 1997). | 55 |
| Tabla A 8. Factor modular del método de Guthrie de compresores (Biegler, Grossmann y Westerberg, 1997). | 55 |
| Tabla A 9. Permeabilidad en polisulfona a 5.5 bar y 35°C (Yáñez, 2019)..... | 56 |
| Tabla A 10. Dimensionado y costes de los sistemas híbridos para cada corriente residual industrial. | 56 |
| Tabla A 11. Concentraciones de permeado que se alimentan a la adsorción. | 57 |
| Tabla A 12. Resultados de las configuraciones óptimas para cada corriente. | 57 |

SUMMARY

KEYWORDS: Hydrogen, PSA, membrane, hybrid, simulation, residual stream, separation.

SCOPE

The exponential growth of energy demand, the depletion of fossil fuels and climate change have led to the search for more sustainable energy sources, among which hydrogen stands out for its abundance and high energy content (Strathmann, 2012). The current production market is not prepared to meet the energy demand with hydrogen, whereby alternative sources such as the valorization of industrial waste streams provide a sustainable solution. The most representative industries with hydrogen in their waste streams are steel mills, ammonia and methanol production plants.

The purity requirements of hydrogen for use as an energy carrier are demanding, being necessary a concentration >99.995% in hydrogen for its use in the most demanding energy application (International Organization For Standardization, 2019). To achieve this, it is necessary to use gas separation technologies, where pressure swing adsorption and membranes stand out for their low energy requirement and low investment cost. Adsorption is able to achieve very high purities but low recoveries, while membranes are not able to achieve such high purities but result in higher recoveries (Li y cols., 2016). It is possible to combine both in a hybrid system, which maximizes both variables.

The main purpose of this work is to find the optimal configuration of the hybrid membrane-PSA system for each of the industrial waste streams, so as to minimize the total annualized cost and maximize the production, maintaining the purity specification. To this effect, the pressure swing adsorption system will be optimized by means of simulations in Aspen Adsorption® for each of the streams and then the hybrid system will be designed.

RESULTS

Optimal conditions consist of operating at 10 bar pressure with activated carbon as adsorbent. The column sizing will keep a ratio of $L/D=2$, except for the methanol stream, where it has been reduced to 1.5. The column diameter will be 4 meters for the steel mill and methanol streams and 1.5 meters for the ammonia stream.

The adsorption-desorption cycle for the steel mill stream has a breakthrough time of 586 seconds and a regeneration time of 466 seconds, with a hydrogen purge of 30 kmol/h, achieving a recovery of 44.5% and a net product flow of 130.15 kmol/h. The one for the methanol stream has a breakthrough time of 567 seconds and 447 for regeneration with a flow rate of 25 kmol/h, obtaining a recovery of 40.4% and a net product flow of 83.12 kmol/h. The breakthrough time for the ammonia stream is 561 seconds and the regeneration time is 441 seconds with a hydrogen flow rate of 2.2 kmol/h, obtaining a total recovery of 81.7% and a net product flow of 11.46 kmol/h.

For the hybrid system, polysulfone membranes in hollow fiber configuration have been used, operating in countercurrent with a pressure gradient of 70 bar and maintaining adsorption optima.

The steel mill stream must be compressed to 80 bar to introduce it into the permeation system, which is composed of three stages in series, where 8 modules of 6 meters in parallel in the first stage, 5 in the second stage and 3 in the third stage are necessary to treat the entire flow. The permeate, which is extracted at 10 bar, is introduced into the adsorption column, 3.5 meters in diameter. The breakthrough time is 584 seconds and the regeneration time is 464 seconds, with a hydrogen purge of 20 kmol/h. This results in a recovery of 51.4%, a net flow of 150.03 kmol/h and annualized costs of $2.5 \cdot 10^6$ €/year.

The stream from methanol plants is the only one where the hybrid system is not favorable, so it will be treated only by adsorption as described above. The annualized cost is $81 \cdot 10^3$ €/año, maintaining the recovery in 40.4%.

The ammonia plant stream is at 200 bar and does not require compression. The optimum design consists of 3 permeation stages in series, with a 3-meter module in each. The permeate is obtained at 10 bar to be fed to the adsorption column, 1.25 meters in diameter. The breakthrough time is 568 seconds and the regeneration time is 448 seconds, with a hydrogen flow rate of 1.7 kmol/h. The overall recovery is 85.3%, the net flow is 11.96 kmol/h and the annualized cost is $17 \cdot 10^3$ €/year.

CONCLUSIONS

Firstly, the design and optimization of the adsorption operation for hydrogen separation as well as the hybrid membrane-PSA systems have been successfully carried out.

It has been found that the hybrid systems increase hydrogen recovery, but the economic feasibility depends directly on the compression costs, being favorable for steel mills and ammonia plants streams but not for methanol.

REFERENCES

- International Organization For Standardization. *UNE-ISO 14687: Hydrogen fuel quality - Product Specification. Especificaciones de producto*. S.l.: s.n. (2019)
- Li, B., He, G., Jiang, X., Dai, Y., Ruan, X. Pressure swing adsorption/membrane hybrid processes for hydrogen purification with a high recovery. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 10, 2, 255-264 (2016).
- Ruiz, L. *Modelado matemático de sistemas de membrana en configuración de fibra hueca para la purificación de hidrógeno en corrientes industriales*. S.l.: Universidad de Cantabria, Trabajo de Fin de Grado (2020).
- Strathmann, H. Membranes and Membrane Separation Processes. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th electr, 413-454 (2012).
- Yáñez, M. *Hydrogen recovery from industrial waste gas streams for fuel cell application*. S.l.: Universidad de Cantabria, Tesis Doctoral (2019).

RESUMEN

PALABRAS CLAVE: Hidrógeno, PSA, membrana, híbrido, simulación, corriente residual, separación.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El crecimiento exponencial de la demanda energética, el agotamiento de los combustibles fósiles y el cambio climático han llevado a la búsqueda de fuentes de energía más sostenibles, entre las que el hidrógeno destaca por su abundancia y alto contenido energético (Strathmann, 2012). El mercado productivo actual no está preparado para satisfacer la demanda energética con hidrógeno, con lo que las fuentes alternativas como la valorización de corrientes residuales industriales proporcionan una solución sostenible. Las industrias más representativas con hidrógeno en sus corrientes residuales son las acerías, plantas de producción de amoníaco y de metanol.

Las necesidades de pureza del hidrógeno para su uso como combustible son exigentes, siendo necesaria una concentración $>99.995\%$ en hidrógeno para su uso en la aplicación energética más exigente (International Organization For Standardization, 2019). Para alcanzarla, es necesario emplear tecnologías de separación de gases, donde la adsorción por oscilación de presión y las membranas destacan por su bajo requerimiento energético y bajo coste de inversión. La adsorción es capaz de alcanzar purezas muy elevadas pero recuperaciones bajas, mientras que las membranas no son capaces de alcanzar purezas tan altas pero dan lugar a mayores recuperaciones (Li y cols., 2016). Es posible combinar ambas en un sistema híbrido, que maximice ambas variables.

El principal objetivo de este trabajo consiste en encontrar la configuración óptima del sistema híbrido membrana-PSA para cada una de las corrientes residuales industriales, de forma que se minimice el coste total anualizado y se maximice la producción, manteniendo la especificación de pureza. Para ello, primero, se va a optimizar mediante simulaciones en Aspen Adsorption® el sistema de adsorción por oscilación de presión para cada una de las corrientes y después se diseñará el sistema híbrido.

RESULTADOS

Las condiciones óptimas consisten en operar a 10 bares con carbón activo como adsorbente. El dimensionamiento de la columna guardará una proporción de $L/D=2$, excepto la corriente de metanol, donde se ha reducido a 1.5. El diámetro de la columna será de 4 metros para la corriente de acerías y metanol y 1.5 metros para la de amoníaco.

El ciclo de adsorción-desorción para la corriente de acerías tiene un tiempo de ruptura de 586 segundos y de regeneración de 466, con una purga de hidrógeno de 30 kmol/h, alcanzando una recuperación del 44.5% y un flujo de 130.15 kmol/h. El de la corriente de metanol tiene un tiempo de ruptura de 567 segundos y 447 para la regeneración con un caudal de 25 kmol/h, obteniendo una recuperación del 40.4% y un flujo de 83.12 kmol/h. El tiempo de ruptura para la corriente de amoníaco es de 561 segundos y el de regeneración de 441 con un caudal de hidrógeno de 2.2 kmol/h, obteniendo una recuperación total del 81.7% y un flujo neto de 11.46 kmol/h.

Para el sistema híbrido se han empleado membranas de polisulfona en configuración de fibra hueca, operando en contracorriente con un gradiente de presión de 70 bar y mantenido los óptimos de la adsorción recogidos anteriormente.

La corriente de acerías se debe comprimir hasta 80 bares para introducirlo en el sistema de permeación, que está compuesto por tres etapas en serie, donde son necesarios 8 módulos de 6 metros en paralelo en la primera etapa, 5 en la segunda y 3 en la tercera para tratar todo el caudal. El permeado, que se extrae a 10 bar, es introducido a la columna de adsorción, de 3.5 metros de diámetro. El tiempo de ruptura es de 584 segundos y el de regeneración de 464, con una purga de hidrógeno de 20 kmol/h. Así, se obtiene una recuperación del 51.4%, un flujo neto de 150.03 kmol/h y unos costes anualizados de $2.5 \cdot 10^6$ €/año.

La corriente procedente de plantas de metanol es la única en donde el sistema híbrido no resulta favorable, con lo que se tratará únicamente mediante la adsorción. El coste anualizado es de $81 \cdot 10^3$ €/año, manteniendo la recuperación en 40.4%.

La corriente de plantas de amoniaco se encuentra a 200 bar y no necesita compresión. El diseño óptimo consiste en 3 etapas de permeación en serie, con un módulo de 3 metros en cada una. El permeado se obtiene a 10 bares para ser introducido a la columna de adsorción, de 1.25 metros de diámetro. El tiempo de ruptura es de 568 segundos y el de regeneración 448, con un caudal de hidrógeno de 1.7 kmol/h. La recuperación global es del 85.3%, el flujo de producto neto es de 11.96 kmol/h y el coste anualizado es de $17 \cdot 10^3$ €/año.

CONCLUSIONES

En primer lugar, se ha llevado a cabo satisfactoriamente el diseño y optimización de la operación de adsorción para la separación de hidrógeno, así como de los sistemas híbridos membrana-PSA. Se ha comprobado que los sistemas híbridos aumentan la recuperación de hidrógeno, pero la viabilidad económica depende directamente de los costes de compresión, resultando favorable para las corrientes de acerías y amoniaco, pero no para la de metanol.

BIBLIOGRAFÍA

- International Organization For Standarization. *UNE-ISO 14687: Hydrogen fuel quality - Product Specification. Especificaciones de producto*. S.l.: s.n. (2019)
- Li, B., He, G., Jiang, X., Dai, Y., Ruan, X. Pressure swing adsorption/membrane hybrid processes for hydrogen purification with a high recovery. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 10, 2, 255-264 (2016).
- Ruiz, L. *Modelado matemático de sistemas de membrana en configuración de fibra hueca para la purificación de hidrógeno en corrientes industriales*. S.l.: Universidad de Cantabria, Trabajo de Fin de Grado (2020).
- Strathmann, H. Membranes and Membrane Separation Processes. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th electr, 413-454 (2012).
- Yáñez, M. *Hydrogen recovery from industrial waste gas streams for fuel cell application*. S.l.: Universidad de Cantabria, Tesis Doctoral (2019).

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1. EL HIDRÓGENO Y LA ENERGÍA

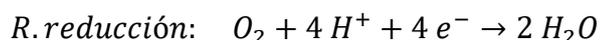
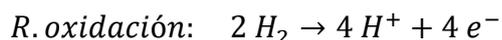
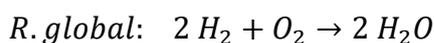
El aumento demográfico y la industrialización global ha generado en los últimos años un crecimiento exponencial de la demanda energética. Los combustibles fósiles tradicionales son una fuente limitada de energía, cuyo agotamiento cada día está más cercano. Su uso ha contribuido a la emisión de gases de efecto invernadero que provocan el cambio climático, un problema cada día más notable. Todo esto ha llevado en los últimos años a la necesidad de encontrar fuentes de energía más sostenibles, donde el hidrógeno está cobrando mucha importancia.

El hidrógeno es el elemento más abundante del universo (70-80%_m) y el noveno más abundante de nuestro planeta (0.88%_m) o el tercero si se considera la concentración atómica (15.4%) (Heinrich Strathmann, 2012). Lo más común es encontrarlo combinado en agua o compuestos orgánicos (Momirlan y Veziroglu, 2005). Se trata de un gas incoloro, inodoro, insípido, no tóxico e inflamable. En condiciones normales, se encuentra en forma gaseosa diatómica. Es el elemento más pequeño y ligero de la tabla periódica, lo que lo convierte en el elemento con mayor capacidad difusiva (Strathmann, 2012).

Las principales características que lo hacen especialmente interesante para su uso como combustible es su contenido energético, de 143 MJ/kg, mayor que en la mayoría de hidrocarburos, y la ausencia de gases de combustión, ya que únicamente produce vapor de agua en la reacción, lo que lo hace una energía limpia (Strathmann, 2012).

La generación de energía más habitual a partir de hidrógeno se lleva a cabo en pilas de combustible. Se tratan de celdas electroquímicas donde los reactivos se alimentan y los productos se extraen continuamente. En el ánodo se introduce el combustible, que se oxida produciendo electrones. Estos se trasladan hasta el cátodo, donde son adsorbidos reduciendo un agente oxidante.

En el caso de la pila de hidrógeno, el hidrógeno se emplea como combustible y se burbujea a través del electrodo negativo y en el cátodo se burbujea oxígeno, que actúa como agente oxidante (Winter y Brodd, 2004). A continuación se muestran las reacciones que se producen en el dispositivo:



El transporte de electrones por un circuito externo produce la corriente eléctrica. Para ello, es necesario que los electrodos estén aislados eléctricamente, con este fin se emplea un separador o membrana (Winter y Brodd, 2004).

Una de las mayores ventajas de los procesos electroquímicos es la posibilidad de invertir el proceso, de forma que si se parte de agua y se aplica una corriente eléctrica es posible producir hidrógeno y oxígeno, que pueden ser almacenados para una posterior producción de energía. Si esto se aplica junto con las fuentes de energía renovables, podría ser posible almacenar la energía en forma de hidrógeno en lugar de detener la producción en los momentos de menor demanda eléctrica.

Otra forma habitual de generación de energía a partir de hidrógeno son los motores de combustión. En estos, se lleva a cabo la combustión de hidrógeno con oxígeno como comburente mediante encendido provocado. De esta forma, el único gas que se forma en la reacción es vapor de agua, evitando los gases de combustión de los combustibles convencionales. La energía desprendida en la combustión provoca el movimiento de pistones, que pueden emplearse directamente en el movimiento de un vehículo o bien transformarlo en energía eléctrica mediante un alternador (World Nuclear Association, 2021).

Aunque menos utilizado, también es posible emplear la energía desprendida por la combustión del hidrógeno en el movimiento de las palas de una turbina, que se transfiere nuevamente a un alternador para producir energía eléctrica (Mendoza-Medellín, 2006).

Para el uso de hidrógeno como combustible es necesario cumplir con los requisitos mínimos que establece la normativa actual en cuanto a concentración de hidrógeno y contaminantes, que se muestran en la Tabla 1.

La normativa establece distintos tipos y grados en función de la aplicación. El combustible tipo I se aplica a hidrógeno en estado gaseoso, tipo II en estado líquido y tipo III sólido. Dentro del combustible gaseoso, el grado A incluye la aplicación en motores de combustión o turbinas para uso residencial o comercial. El grado B incluye también su aplicación en pilas de combustible además de los motores de combustión y turbinas, para la generación de energía eléctrica o calorífica. El grado C se aplica a pilas de combustible, motores de combustión y turbinas para sistemas de apoyo terrestre a vehículos aéreos y espaciales. El hidrógeno de tipo II se puede aplicar con cualquier tecnología en aviones y vehículos espaciales para su propulsión, generación eléctrica a bordo o vehículos terrestres. El hidrógeno en estado semisólido también se puede emplear mediante cualquiera de las tecnologías, en este caso para la propulsión de aviones y vehículos espaciales (International Organization For Standardization, 2019).

Tabla 1. Especificaciones técnicas del hidrógeno como vector energético (International Organization For Standardization, 2019).

| Apartado | Características | Tipo I | | | Tipo II | Tipo III |
|---------------------------------|---|---------|---------|---------|---------|----------|
| | | Grado A | Grado B | Grado C | | |
| 6.2 | Fracción molar min hidrógeno, % | 98,0 | 99,90 | 99,995 | 99,995 | 99,995 |
| 6.3 | Fracción molar min para- hidrógeno, % | - | - | 95,0 | 95,0 | |
| Impurezas max (µmol/mol) | | | | | | |
| | Componentes | | | 50 | 50 | |
| 6.4 | Agua (cm ³ /m ³) | - | - | b | b | |
| 6.5 | Hidrocarburos totales | 100 | - | b | b | |
| 6.6 | Oxígeno | a | 100 | c | c | |
| 6.7 | Argón | a | - | c | c | |
| 6.7 | Nitrógeno | a | 400 | b | b | |
| 6.7 | Helio | | | 39 | 39 | |
| 6.8 | CO ₂ | | | d | d | |
| 6.9 | CO | 1 | | d | d | |
| 6.1 | Mercurio | | 0,004 | | | |
| 6.11 | Azufre | 2,0 | 10 | | | |
| 6.12 | Partículas | f | e | e | e | |

Actualmente, el 72% del consumo global de hidrógeno se emplea en las industrias química y petroquímica, donde la mitad es consumida en la producción de amoníaco, y algo más de un tercio en procesos de refinerías. El resto del consumo se reparte entre las industrias electrónicas, metalúrgicas y aeroespaciales. Con lo que, actualmente, solo una mínima cantidad del hidrógeno producido se emplea en el sector energético. De esta forma, el mercado productivo no está preparado para hacer frente a la demanda que resultaría del cambio de los combustibles convencionales al hidrógeno (Mendoza-Medellín, 2006).

Casi la mitad de la producción de hidrógeno se lleva a cabo a partir de gas natural y casi la totalidad de ella parte de combustibles fósiles (gas natural, petróleo y carbón), dejando tan solo un 2-4% de la producción a la electrólisis del agua (World Nuclear Association, 2021).

Las tecnologías más empleadas para la producción son el reformado, el craqueo y la gasificación, todos ellos consisten en la descomposición de combustibles fósiles en fracciones más ligeras, desprendiendo hidrógeno en este proceso.

El reformado emplea hidrocarburos líquidos o gaseosos como alimentación. Existen tres tipos de procesos de reformado: con vapor, oxidación parcial o autotérmico. El primero es exotérmico, opera a menores temperaturas, no requiere oxígeno y produce más hidrógeno, pero tiene el mayor impacto ambiental de los tres, es el más usado. El segundo requiere oxígeno, la temperatura es mayor, pero requiere menos aporte de calor, ya que lleva implícita una combustión controlada. No requiere catalizador. El último es una mezcla de los dos anteriores, se lleva a cabo a menor presión, no requiere un aporte energético, pero necesita alimentar oxígeno puro. Todos producen una corriente gaseosa formada por hidrógeno, monóxido y dióxido de carbono (Holladay y cols., 2009).

El craqueo consiste en la ruptura de hidrocarburos en otros más ligeros, liberando hidrógeno en este proceso. Para ello se emplean temperaturas y presiones elevadas. La alimentación son combustibles líquidos o gaseosos. Para la producción de hidrógeno, se emplea como alimentación metano o gas natural y el craqueo se produce sobre catalizadores de níquel (Villaampa y cols., 2004).

La gasificación consiste en convertir combustibles sólidos, como carbón, en gases por combustión con defecto de oxígeno de alta pureza, a alta presión y temperatura. Produce una corriente gaseosa compuesta por monóxido de carbono, dióxido de carbono, nitrógeno e hidrógeno (Mendoza-Medellín, 2006).

Otros procesos de producción menos empleados son la electrólisis del agua, la descomposición del amoníaco, del metanol, del sulfuro de hidrógeno, la pirólisis, etc.

A excepción de algunos procesos electrolíticos, ninguno de los procesos es capaz de producir por sí solo hidrógeno de la pureza requerida para su uso como combustible. Es por esto que es necesario emplear tecnologías de separación de gases antes de su uso en la generación de energía. Las principales técnicas empleadas para la separación de hidrógeno son la adsorción, la tecnología de membranas y la destilación criogénica, que se describirán en el siguiente apartado.

Una alternativa a la producción de hidrógeno convencional es la separación del mismo de corrientes residuales industriales. Esta opción proporciona una fuente más sostenible y da solución al posible agotamiento de los combustibles fósiles. En una sección posterior se analizarán las industrias con hidrógeno en sus corrientes residuales y las oportunidades de valorización.

1.2. TECNOLOGÍAS DE SEPARACIÓN DE GASES

A continuación, se van a describir las tecnologías de separación de gases más empleadas para la purificación de hidrógeno.

1.2.1 Adsorción por oscilación de presión

La adsorción es un fenómeno mediante el cual las moléculas de una corriente gaseosa interaccionan selectivamente con un sólido adsorbente quedándose retenidas en su superficie. Es un proceso favorecido por presiones altas y temperaturas bajas.

Los sólidos adsorbentes tienen una capacidad máxima, que una vez alcanzada no es capaz de retener más moléculas en su superficie. Entonces es necesario llevar a cabo el proceso reverso, la desorción, donde las moléculas retenidas se liberan de nuevo al fluido, regenerando de esta forma el adsorbente.

La termodinámica en los procesos de adsorción describe la cantidad máxima que es capaz de adsorber el sólido en el equilibrio. Las isothermas de equilibrio relacionan la concentración de cada componente en el fluido y lo retenido en el sólido adsorbente. Sin embargo, el escalado habitualmente se basa en la cinética de la operación, siendo necesario emplear las curvas de ruptura, que grafican la concentración a la salida de la columna de adsorción con el tiempo, de forma que se identifica el momento en el que comienzan a salir impurezas y se debe llevar a cabo la regeneración de la columna.

El fenómeno de adsorción se puede producir por fuerzas físicas o químicas. Las primeras fuerzas son más débiles y por tanto más fáciles de romper en el proceso de desorción, permiten varias capas de moléculas adsorbidas y habitualmente dan lugar a procesos exotérmicos (Hans-Jörg y Von Gemmingen, 2012). Es el caso de la adsorción empleada para la separación de hidrógeno. Por otro lado, la adsorción química produce enlaces químicos mediante una reacción con el sólido adsorbente y tan solo permite una capa de moléculas adsorbidas.

Existen diferentes tipos de procesos de adsorción en función de la forma en la que se lleva a cabo la regeneración del adsorbente. La adsorción por oscilación de presión o Pressure Swing Adsorption (PSA) es la empleada en el caso de la purificación de hidrógeno. Esta emplea altas presiones para la etapa de adsorción y la regeneración se lleva a cabo disminuyendo la presión. Otras opciones son la adsorción por oscilación de temperatura (TSA) que emplea temperaturas bajas en la operación y altas en la desorción y la adsorción por oscilación eléctrica (ESA) que emplea una corriente eléctrica para la regeneración (Ruthven 1985).

Se trata de un proceso dinámico, que opera de manera cíclica debido a la necesidad de parar el proceso para regenerar el sólido. Para poder operar de forma continua, es necesario emplear un mínimo de dos columnas en paralelo, de forma que cuando una se encuentra adsorbiendo, la otra puede estar regenerándose. El ciclo más básico fue definido por Skarstrom en 1960 (Grande, 2012) y está compuesto por cuatro etapas: presurización, adsorción, despresurización y desorción. Para llevar a cabo este ciclo se emplean dos columnas en paralelo, de forma que cuando una lleva a cabo la adsorción,

en la otra se están produciendo los otros tres pasos. Un esquema del funcionamiento de este ciclo se puede observar en la Figura 1.

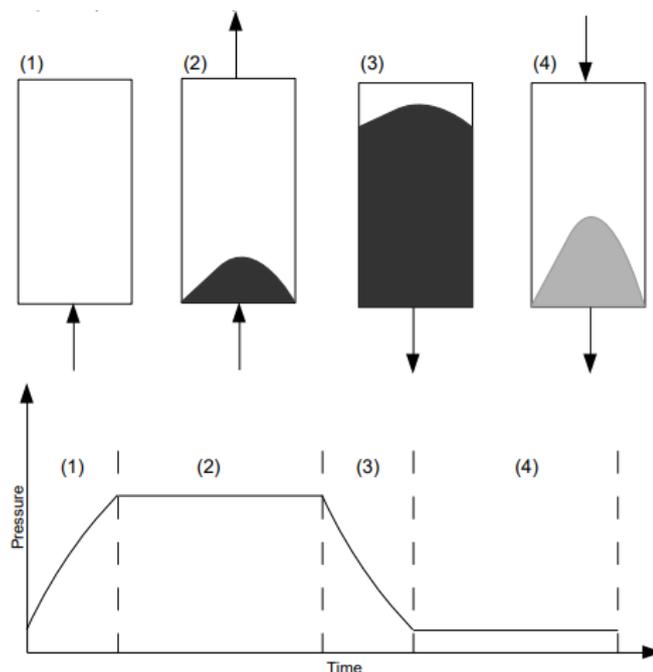


Figura 1. Esquema de funcionamiento del ciclo de Skarstrom (Bauer y cols., 2013).

A este ciclo se le pueden introducir modificaciones, como por ejemplo una etapa de igualación de presiones entre las columnas, de forma que es necesario operar con más equipos en paralelo para trabajar en modo continuo, pero se puede optimizar el consumo energético.

Las características buscadas en los adsorbentes incluyen una gran capacidad de adsorción, facilidad en la regeneración, estabilidad, selectividad, durabilidad y resistencia (Ben-Mansour y cols., 2016). Los adsorbentes más empleados en los procesos de adsorción son la alúmina, sílica gel, carbón activo o distintos tamices moleculares. En el caso de la purificación de hidrógeno, los más empleados son el carbón activo y la Zeolita 5A (Ahn y cols., 2012). La capacidad de adsorción de la Zeolita 5A es $\text{CO}_2 > \text{CO} > \text{CH}_4 > \text{N}_2 > \text{H}_2$ mientras que del carbón activo es $\text{CO}_2 > \text{CH}_4 > \text{CO} > \text{N}_2 > \text{H}_2$ (Lopes y cols., 2009). La separación, entonces, se produce porque el hidrógeno no se adsorbe, de forma que la corriente de salida tiene una gran pureza (Hans-Jörg y Von Gemmingen, 2012). Para el uso de la Zeolita 5A como adsorbente, es necesario tener en cuenta que establece fuerzas mayores con el dióxido de carbono, de forma que dificulta su desorción únicamente con la modificación de la presión (Lopes y cols., 2009).

1.2.2 Tecnología de membranas

La tecnología de membranas se basa en una barrera física, que debido a su estructura efectúa la separación de compuestos. La propiedad que define el paso a través de la membrana es la permeabilidad, que es una propiedad intrínseca de cada material de membrana para cada compuesto. Cuanto mayor sea, más rápido será su transporte. La habilidad para separar compuestos se caracteriza por la selectividad, que se define como el ratio entre las permeabilidades de dos compuestos (Adhikari y Fernando, 2006).

La operación de estos equipos es sencilla y se lleva a cabo en continuo. La alimentación se debe introducir presurizada, ya que la fuerza impulsora de la separación es el gradiente de presiones parciales a través de la membrana. Como salidas del módulo se obtiene una corriente de permeado, formada por los compuestos que han atravesado la membrana y por tanto con alta permeabilidad, y una de retenido con el resto. En función de la dirección de flujo de estas corrientes en el interior del módulo, es posible trabajar en cocorriente, contracorriente o flujo cruzado.

Atendiendo a la estructura de las membranas, estas pueden ser densas o porosas. En la primera, los compuestos que la atraviesan debe solubilizarse y difundir a través de la misma, mientras que en la segunda no es necesario, de forma que puede actuar como un tamiz molecular. En la separación de hidrógeno, es habitual emplear membranas densas para aprovechar la alta capacidad difusiva del hidrógeno, que resulta en una alta permeabilidad y por tanto selectividad (Baker y Low, 2014).

Por otro lado, el flujo a través de la membrana es inversamente proporcional al espesor de la membrana, con lo que es común emplear membranas asimétricas compuestas por un soporte poroso, que da resistencia mecánica para soportar la presión, pero que no efectúa separación, y una capa activa de pequeño espesor que aporta la selectividad (Häussinger, Lohmuller y Watson, 2012).

El material de fabricación de la membrana puede ser orgánico (polímeros) o inorgánico (metales y materiales cerámicos). Las primeras suelen ser densas y las segundas pueden ser tanto densas como porosas y soportan condiciones de temperatura, acidez, etc. más agresivas. A su vez, las membranas poliméricas se pueden clasificar en función de su estructura atómica en cristalinas y amorfas (Adhikari y Fernando, 2006).

Para la separación de hidrógeno de corrientes gaseosas, las membranas más estudiadas son las metálicas de plata o paladio, debido a su alta selectividad, y las poliméricas, que también ofrecen alta selectividad y permeabilidad a menor coste (Adhikari y Fernando, 2006). Las membranas de uso comercial son mayoritariamente poliméricas y los polímeros más empleados son polisulfonas, poliimididas y acetatos de celulosa (Häussinger, Lohmuller y Watson, 2012).

Las membranas habitualmente se empaquetan en módulos para obtener un diseño compacto, de gran área en poco volumen de equipo. Para ello, es posible enrollar membranas planas en espiral o fabricarlas en forma de fibras huecas. Las segundas pueden conseguir un área de hasta $9000 \text{ m}^2/\text{m}^3$, siendo un orden de magnitud mayor a las membranas en espiral (Häussinger, Lohmuller y Watson, 2012), con lo que es la configuración deseada para la separación de hidrógeno.

1.2.3 Destilación criogénica

La tecnología de destilación efectúa la separación de distintos componentes basándose en sus diferentes puntos de ebullición. En el caso de su uso para la separación de gases, es necesario condensarlos, para lo que se requiere operar a temperaturas criogénicas ($<123 \text{ K}$) (Windmeier y Barron, 2012).

El hidrógeno tiene un punto de ebullición de 20.55 K, menor que el de los contaminantes más comunes. Por tanto, en la destilación criogénica para su purificación los contaminantes permanecen en fase líquida y abandonan la columna por la cola de la misma, mientras que el hidrógeno gaseoso y sale de la columna por la cabeza. La pureza habitual alcanzada para el hidrógeno es del 98% y no se requieren concentraciones altas del mismo como alimentación (Häussinger, Lohmuller y Watson, 2012).

Esta tecnología requiere de un gran coste de capital, en comparación con las tecnologías de membranas y de adsorción, ya que las columnas de destilación son costosas. Además, tiene unos costes de operación elevados derivados de las necesidades de refrigeración (Elsherif, Manan y Kamsah, 2015).

1.2.4 Sistemas híbridos

La adsorción presurizada tiene como ventajas el bajo requerimiento energético para su operación y el bajo coste de inversión comparado con las tecnologías criogénicas (Nikolić y Kikkinides, 2015). Con esta tecnología es posible obtener un producto de pureza muy elevada, >99.999% pero recuperaciones bajas, <70% (Li y cols., 2016).

Por otro lado, la tecnología de membranas es muy fácil en su operación y barata tanto en operación como en inversión (Nikolić y Kikkinides, 2015). Sin embargo, no es capaz de alcanzar concentraciones tan elevadas como la anterior, pero sí mayores recuperaciones, >90% (Li y cols., 2016).

Es posible combinar las dos tecnologías anteriores en un sistema híbrido, de forma que se posibilite obtener un producto de alta pureza con una alta recuperación a bajo coste.

Existen dos configuraciones posibles de sistema híbrido: membrana seguido de PSA o viceversa. En el primer caso, las membranas se usan para una separación bulk y el permeado de esta etapa se alimenta a la columna de adsorción para refinar la pureza. Sin embargo, si no se requiere una alta concentración en la corriente de producto, se puede alimentar la corriente de retenido a la columna de adsorción para aumentar la recuperación. En el segundo caso, se alimenta la corriente de residuo obtenida en la etapa de desorción al módulo de membrana para aumentar la recuperación y también es posible usar el retenido de la membrana como corriente de purga de la adsorción (Nikolić y Kikkinides, 2015).

En la bibliografía se pueden encontrar aplicaciones de estos sistemas híbridos para la obtención de hidrógeno puro a partir de efluentes gaseosos del reformado de metano, donde se aumentó la recuperación en más de un 10% respecto a la obtenida por PSA (Sircar y cols., 1999) o se consigue una recuperación del 84-86% (Nikolić y Kikkinides, 2015). También se ha separado de mezclas de hidrógeno y metano, obteniendo purezas en el rango de 83-97% y recuperaciones de 77-99% (Esteves y Mota, 2002). Otra aplicación de estos sistemas híbridos es la producción de oxígeno a partir de aire (Zolandz y Fleming, 1992) o de oxígeno y nitrógeno simultáneamente también a partir de aire para su uso en aviones (Mercea y Hwang, 1994).

Para la aplicación en la recuperación de hidrógeno se busca tanto obtener una pureza muy elevada, para su uso como combustible en dispositivos electroquímicos, como

maximizar la recuperación del gas. Por tanto, la configuración seleccionada será membrana seguido de PSA, donde se alimenta la corriente de permeado a la columna de adsorción para alcanzar la concentración requerida. A su vez, es posible mejorar la recuperación empleando varias etapas de permeación en serie, que traten sucesivamente el retenido de la etapa anterior.

1.3. CORRIENTES RESIDUALES INDUSTRIALES

Un camino alternativo a la obtención de hidrógeno a partir de combustibles fósiles es la valorización de corrientes residuales. Algunas de las industrias que tienen involucrado hidrógeno en sus procesos, bien mediante su uso como materia prima, producción directa o como subproducto, emiten corrientes residuales con un contenido importante de hidrógeno. Estas, ocasionalmente, se emplean para la generación de calor mediante su combustión o se emiten a la atmósfera, pero es posible aplicar las tecnologías de separación presentadas anteriormente para la extracción del hidrógeno y su uso posterior como combustible. Tras un amplio estudio de las opciones, las elegidas para este estudio son las corrientes de Coke Oven Gas, Ammonia Purge Gas y Methanol Purge Gas (Yáñez, 2019).

1.3.1 Coke Oven Gas

En las acerías y plantas de producción de coque se introduce carbón en hornos a alta temperatura para su conversión en coque, donde como subproducto se genera una corriente gaseosa. De esta se extraen productos valorizables como aceites ligeros, naftaleno, azufre, etc. La corriente gaseosa resultante es lo que se llama Coke Oven Gas. Es habitual emplear una porción de esta para obtener energía térmica para los hornos y el resto quemarlo en una caldera de vapor (Razzaq, Li y Zhang, 2013).

Como referencia para el estudio de esta corriente, se va a tomar la corriente de Coke Oven Gas obtenida en la empresa ArcelorMittal, ubicada en Avilés, Asturias (Oblanca, 2018), cuyas características se muestran en la Tabla 2:

Tabla 2. Características de la corriente de Coke Oven Gas (Oblanca, 2018).

| | H ₂ (%v) | N ₂ (%v) | CO ₂ (%v) | CO (%v) | CH ₄ (%v) | T (°C) | P (bar) | F (kmol/h) |
|------------|---------------------|---------------------|----------------------|---------|----------------------|--------|---------|------------|
| COG | 56.4 | 5.5 | 3.1 | 8.4 | 26.6 | 25 | 1 | 518 |

1.3.2 Ammonia Purge Gas

El amoniaco se fabrica industrialmente mediante el proceso Haber-Bosh, que hace reaccionar el hidrógeno y nitrógeno en presencia de un catalizador a altas presiones y temperaturas. El amoniaco se separa de los reactivos sobrantes por condensación y estos se recirculan, pero es necesario purgar una porción para mantener en bajas concentraciones los gases inertes. Esta corriente de purga es la que se denomina Ammonia Purge Gas (Rahimpour y Asgari, 2009).

Como dato de la producción de esta corriente residual se han tomado varias plantas situadas en la Península Ibérica y el Sur de Francia (Yara France, ADP Fertilizantes S.A. y Fertiberia S.A.), entre las cuales se ha tomado un caudal característico (Yáñez, 2019). Las características de la corriente para su estudio se muestran en la Tabla 3:

Tabla 3. Características de la corriente de Ammonia Purge Gas (European Environment Agency, 2019).

| | H ₂ (% _v) | N ₂ (% _v) | CH ₄ (% _v) | T (°C) | P (bar) | F (kmol/h) |
|------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|--------|---------|------------|
| APG | 61.0 | 22.1 | 16.9 | 15 | >100 | 23 |

1.3.3 Methanol Purge Gas

La producción de metanol se efectúa por hidrogenación catalítica de monóxido y dióxido de carbono a alta temperatura y presión en presencia de un catalizador. Nuevamente, el producto se condensa y los reactivos en exceso se recirculan al reactor. También es necesario realizar una purga para evitar la acumulación de gases inertes. Esta corriente de purga toma el nombre de Methanol Purge Gas (Zhang y cols., 2017).

Para obtener los datos de esta corriente gaseosa se han tomado las plantas de producción de metanol situadas en Europa (BioMCN, Metafrax, Azot, Statoil, Tomskneftekhim, Mider-Helm Methanol, BASF, Shell & DEA Oil, BP Refining & Petrochemicals, Viromet, Angarsk Petrochemical, MSK, Achema, Silekol y AOA Novatek) y se ha tomado un caudal característico (Yáñez, 2019). Las características de esta última corriente se muestran en la Tabla 4:

Tabla 4. Características de la corriente de Methanol Purge Gas (European Environment Agency, 2019).

| | H ₂ (% _v) | N ₂ (% _v) | CO ₂ (% _v) | CO (% _v) | CH ₄ (% _v) | T (°C) | P (bar) | F (kmol/h) |
|------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------|-----------------------------------|--------|---------|------------|
| MPG | 63.1 | 11.2 | 11.1 | 3.4 | 11.2 | 40 | 68 | 326 |

1.4. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

Este Trabajo de Fin de Máster se enmarca dentro de las actividades del proyecto europeo PEMFC SUDOE, del programa Interreg SUDOE, coordinado por el grupo Procesos Avanzados de Separación de la Universidad de Cantabria. Este se centra en el estudio de la viabilidad de la recuperación de hidrógeno de corrientes residuales industriales para su uso como combustible.

Anteriormente, se desarrolló en un Trabajo de Fin de Grado el estudio de la tecnología de membranas de fibra hueca con el mismo fin. Para ello, se desarrolló un modelo matemático y se implementó en un software de simulación, Aspen Plus®, donde se optimizó la recuperación de hidrógeno, manteniendo una concentración de hidrógeno del 98% en el producto. Esta concentración, según la normativa ISO 14687 (International Organization For Standardization, 2019), era suficiente para el uso de hidrógeno como

combustible en estado gaseoso para su aplicación en motores de combustión interna o turbinas para su uso en transporte, uso residencial y comercial.

Como conclusiones del mismo, se observó que, entre los polímeros estudiados, la polisulfona daba mejores resultados en términos de recuperación y la polieterimida en términos de pureza. El gradiente de presión que optimizaba la recuperación era de 70 bares, mientras que para optimizar la pureza debía disminuir hasta 35 bar. Por otro lado, se demostró que emplear módulos de la máxima longitud disponible en el mercado maximizaba la recuperación, al igual que operar con flujo en contracorriente. Además, para cada una de las corrientes residuales industriales se diseñó y optimizó un sistema de membranas, variando la colocación de módulos en serie y paralelo (Ruiz, 2020). Los módulos en paralelo tienen como objetivo tratar la totalidad del caudal, ya que a cada uno se debe introducir una alimentación media de 65 kmol/h (Häussinger, Lohmuller y Watson, 2012). Los módulos en serie tratan sucesivamente el retenido, de forma que permiten seguir extrayendo el hidrógeno restante y aumentar la recuperación del mismo. Los permeados de todas las etapas se mezclan para formar el producto, que no debe tener una pureza menor que la requerida para su uso como combustible, lo que limita el número de etapas en serie que es posible emplear.

En ese trabajo, se planteó como estudio futuro el diseño de un sistema híbrido de separación compuesto por módulos de membrana y columnas de adsorción, de forma que se permita alcanzar la concentración requerida para todas las aplicaciones del hidrógeno como combustible.

El principal objetivo de este Trabajo Final de Máster consiste en encontrar la configuración óptima del sistema híbrido compuesto por membranas y PSA para cada una de las corrientes residuales industriales, de forma que se minimice el coste de inversión del mismo y se maximice el flujo de producto. Para ello, se van a perseguir los siguientes objetivos individuales:

- Optimización del proceso de adsorción por oscilación de presión para cada una de las corrientes residuales industriales empleando simulaciones en la herramienta Aspen Adsorption®. Esto incluye el estudio de la influencia de las variables operacionales como presión, el diseño dimensional y el reparto de adsorbentes.
- Diseño y estudio de los ciclos de adsorción – desorción para cada una de las corrientes residuales industriales.
- Integración de los óptimos encontrados para el sistema de membranas y para el proceso de adsorción en un sistema híbrido.

2. METODOLOGÍA

Las simulaciones del proceso de adsorción por oscilación de presión empleadas para el diseño del sistema de separación de hidrógeno gaseoso se van a llevar a cabo mediante el paquete de software Aspen Plus®. Dentro de este paquete, el simulador empleado es Aspen Adsorption®, el cual ha sido diseñado para simular, diseñar y optimizar procesos de adsorción.

En primer lugar, se va a simular únicamente el proceso de adsorción con el objetivo de establecer las condiciones óptimas de operación mediante las curvas de ruptura, así como las especificaciones de la columna empleada para cada una de las corrientes residuales industriales. Una vez determinadas estas variables, se diseñará y simulará el proceso cíclico de adsorción – desorción.

Finalmente, se simulará el sistema híbrido compuesto por membranas poliméricas en configuración de fibra hueca, mediante el simulador Aspen Plus®, y columnas de adsorción, en Aspen Adsorption®, con el objetivo de optimizar su diseño de forma que se minimicen los costes de inversión de la planta y se maximice la producción de hidrógeno.

2.1. SIMULACIÓN DE CURVAS DE RUPTURA EN EL PROCESO DE ADSORCIÓN POR OSCILACIÓN DE PRESIÓN

Para el desarrollo de las simulaciones, se va a asumir (Jee, Kim y Lee, 2001; Yang, Lee y Chang, 1997):

- Gradientes radiales de presión, composición y temperatura despreciables.
- El flujo se describe mediante flujo pistón con dispersión axial.
- La transferencia de masa se representa mediante un modelo de fuerza impulsora lineal (Linear Driving Force, LDF).
- A tiempo cero, la columna se encuentra llena de hidrógeno.

Para el cálculo de las propiedades físicas del gas como densidad, viscosidad, masa molar, etc. se emplea una subrutina Aspen Properties®. Las propiedades termodinámicas son calculadas mediante la ecuación de Peng Robinson.

Aspen Adsorption® cuenta con un modelo de columna de adsorción donde se encuentran incluidas las ecuaciones necesarias para el desarrollo de las simulaciones. Este conjunto de ecuaciones se va a resolver empleando el método de discretización UDS1 (Upwind Differencing Scheme 1, first order) en 60 nodos. El diagrama de flujo del sistema se muestra en la Figura 2.

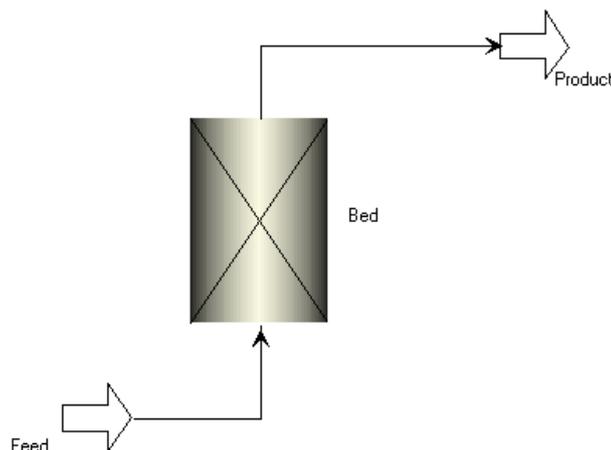


Figura 2. Diagrama de flujo de la simulación.

El balance de materia en la columna se describe mediante la ecuación (1):

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \rho \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial q_i}{\partial t} + u \frac{\partial C_i}{\partial z} = D_L \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \quad (1)$$

Donde C_i representa la concentración del compuesto i en la fase gas (kmol/m^3), q_i la concentración de soluto en el adsorbente (kmol/kg), ρ la densidad del adsorbente (kg/m^3), ε la porosidad del lecho (adimensional), u la velocidad superficial de la corriente gaseosa (m/s), z la posición axial en el lecho adsorbente (m), t el tiempo de operación (s) y D_L el coeficiente de dispersión axial (m^2/s).

El primer término del balance de materia describe la acumulación de materia en la fase gas, el segundo la acumulación en el adsorbente y el tercero se trata del término convectivo. El cuarto término sería la dispersión, que en este caso se desprecia y por tanto se iguala a cero.

La caída de presión en el lecho se calcula mediante la ecuación de Ergun, ecuación (2):

$$\frac{\partial P}{\partial z} = - \left[150 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{\mu \cdot u \cdot (1 - \varepsilon)^2}{(\theta_s \cdot 2 \cdot r_p)^2 \cdot \varepsilon^3} + 1.75 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{M \cdot \rho_g \cdot u^2 \cdot (1 - \varepsilon)}{(\theta_s \cdot 2 \cdot r_p) \cdot \varepsilon^3} \right] \quad (2)$$

Donde P representa la presión (bar), μ la viscosidad de la corriente gaseosa (cP), θ_s el factor de esfericidad de la partícula (adimensional), r_p el radio de partícula (m), ρ_g la densidad del gas (kg/m^3) y M la masa molar del gas (kg/kmol).

La transferencia de masa se va a describir mediante un modelo de fuerza impulsora lineal, representado en la ecuación (3), agrupando todas las resistencias al transporte de materia en un único parámetro, k_i , constante en todo el sistema.

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k_i \cdot (q_i^* - q_i) \quad (3)$$

Donde k_i el coeficiente de transferencia de masa ($1/\text{s}$) y q_i^* la concentración en el adsorbente en equilibrio con la fase gas (kmol/kg). Los coeficientes de transporte de

materia de cada compuesto en cada adsorbente se recogen en la Tabla A 1 de los Anexos.

Para describir el equilibrio de adsorción se va a emplear la isoterma de Langmuir Extendida 3 expresada en términos de presiones parciales, cuya expresión se muestra en la ecuación (4):

$$q_i = \frac{(k_{1i} + k_{2i} \cdot T) \cdot \left(k_{3,i} \cdot e^{\frac{k_{4,i}}{T}}\right) \cdot P_i}{1 + \sum_k \left(k_{3,k} \cdot e^{\frac{k_{4,k}}{T}}\right) \cdot P_k} \quad (4)$$

Donde $k_{1i}, k_{2i}, k_{3i}, k_{4i}$ son los parámetros de adsorción de cada compuesto, P_i la presión parcial del compuesto i (bar) y T es la temperatura (K). Los parámetros de adsorción para cada compuesto en cada lecho adsorbente se recogen en la Tabla A 1 de los Anexos.

Para el balance de energía, se va a considerar un sistema no isoterma sin conducción, ignorando de esta forma el gradiente axial de temperatura. Se plantea en primer lugar el balance de energía que se produce entre el fluido y el adsorbente en la ecuación (5):

$$Cp_g \frac{\partial}{\partial z} (u \cdot T) + \left(Cp_g + \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} Cp_s \right) \frac{\partial T}{\partial t} - \sum_i (-\Delta H_i) \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial q_i}{\partial t} + \frac{2h_i}{\varepsilon \cdot r_i} (T - T_w) = 0 \quad (5)$$

Donde Cp_g es la capacidad calorífica de la corriente gaseosa (MJ/kmol K), T es la temperatura del gas (K), Cp_s la capacidad calorífica del adsorbente (MJ/kg K), ΔH_i es la entalpía de adsorción de cada componente (MJ/kmol), h_i es el coeficiente de transporte de calor en la pared interna de la columna (MW m / K kmol), r_i es el radio interno de la columna (m) y T_w la temperatura de la pared de la columna (K). Las características de la columna de adsorción se recogen en la Tabla A 3 del Anexo y las capacidades caloríficas de cada adsorbente en la Tabla A 2. Las entalpías de adsorción de cada compuesto se recogen en la Tabla A 4 del Anexo.

El primer término del balance de energía representa el flujo convectivo de calor en la columna, que se desprecia ya que no hay conducción, el segundo representa la acumulación de calor en el gas y en el adsorbente, el tercero el calor que se genera por el fenómeno de adsorción y el último el intercambio de calor del gas con la pared de la columna.

Ahora se plantea el balance de energía de la columna con los alrededores en la ecuación (6):

$$\rho_w \cdot Cp_w \cdot A_w \frac{\partial T_w}{\partial t} = 2\pi \cdot r_i \cdot h_i \cdot (T - T_w) - 2\pi \cdot r_o \cdot h_o \cdot (T_w - T_{amb}) \quad (6)$$

Donde ρ_w es la densidad de la pared de la columna (kg/m³), Cp_w la capacidad calorífica de la pared (MJ/kg K), A_w el espesor de la pared (m), r_o el radio externo de la pared (m),

h_o el coeficiente de transferencia de calor en la pared exterior de la columna (MW m/K kmol) y T_{amb} la temperatura del entorno (K).

El primer término del balance energético en la columna representa la acumulación de calor en la pared, el segundo representa el intercambio de calor con el gas que circula por la columna y el último representa el intercambio de calor con el entorno.

No se producen reacciones químicas en la columna ni se emplean otras subrutinas más allá del cálculo de las propiedades físicas de los compuestos. Las simulaciones se van a llevar a cabo asumiendo una temperatura a la entrada de 25°C.

La principal variable de estudio para las simulaciones va a ser el tiempo de ruptura del hidrógeno, que es el momento en el que comienza a salir nitrógeno de la columna. Se va a definir este tiempo cuando se alcanza una concentración de hidrógeno del 99.995%, ya que es el requisito de pureza para su uso en pilas de combustible para cualquier aplicación.

Habitualmente, los tiempos de ruptura empleados en la industria se encuentran entre 3 (180 s) y 10 minutos (600 s), sin embargo, los tiempos de ruptura se reducen aproximadamente un 40% al trabajar en ciclos (Asgari y cols., 2014). Por lo tanto, se buscará obtener unos tiempos de ruptura de entre 4 (240 s) y 14 minutos (840 s). Con esta consideración se dimensionará la columna de adsorción.

Se va a usar un lecho compuesto por dos adsorbentes diferentes, carbón activo y zeolita 5A. Esta combinación es necesaria debido a la difícil desorción del dióxido de carbono de la zeolita, ya que se adhiere con mayor fuerza que el resto de compuesto. Si se coloca previamente una capa de carbón activo, todo el dióxido de carbono se retiene en este, facilitando la etapa de desorción (Ribeiro y cols., 2008; Jee, Kim y Lee, 2001; Yang, Lee y Chang, 1997; Lopes, Grande y Rodrigues, 2011). Las propiedades de estos dos adsorbentes se muestran en la Tabla A 2 de los Anexos. El porcentaje de cada uno de los adsorbentes en la columna será una de las variables de estudio.

Por otro lado, se deben definir las dimensiones de la columna de adsorción. La relación (R) entre la longitud de la columna y el diámetro de la misma se encuentra entre 1 y 5 para columnas industriales (Ribeiro y cols., 2008). Se ajustará el diámetro de la columna para obtener un tiempo de ruptura adecuado y posteriormente se estudiará el valor de R más adecuado.

Entre la bibliografía consultada (Ribeiro y cols., 2008; Lopes, Grande y Rodrigues, 2011; Lopes y cols., 2009; Yavary, Ale Ebrahim y Falamaki, 2016; Ahn y cols., 2012), las presiones más comunes de operación se encuentran entre 2 y 10 bar, por lo que la presión elegida para la operación se encontrará entre estas.

Las condiciones de operación y especificaciones de diseño que optimicen la recuperación de hidrógeno de cada una de las corrientes residuales industriales pueden ser diferentes. Es por esto que se estudiará cada una de las corrientes por separado.

Con estas variables de estudio, se ha construido la Tabla A 5 en los Anexos con las simulaciones a llevar a cabo para optimizar el proceso de adsorción para la recuperación

de hidrógeno. Una vez optimizado el proceso, se pasará al diseño de los ciclos de adsorción-desorción, y posteriormente al diseño del sistema híbrido de membrana-PSA.

2.2. SIMULACIÓN DEL CICLO DE ADSORCIÓN – DESORCIÓN

Una vez encontradas las condiciones óptimas de adsorción y su tiempo de ruptura, se van a simular los ciclos de adsorción – desorción que transcurren en el sistema. En una instalación real lo habitual es encontrar al menos dos columnas en paralelo, de forma que cuando una se está regenerando la otra continúa operando.

El ciclo más básico, desarrollado por Skarstrom en 1960 (Grande, 2012), está compuesto por cuatro pasos en cada una de las dos columnas en paralelo. El primer paso (Ad) consiste en la adsorción, donde se opera en flujo ascendente y con alta presión. Una vez alcanzado el tiempo de ruptura, se debe regenerar la columna. Para ello, el segundo paso (De) es la despresurización, donde cesa la alimentación, se cierra la válvula de salida superior de la columna y se abre la válvula de salida del residuo. Al ir disminuyendo la presión, los compuestos retenidos en el adsorbente comienzan a liberarse y abandonan la columna en sentido descendente. El tercer paso (Re), la regeneración, se produce cuando se ha alcanzado la presión baja, entonces se puede alimentar una corriente de purga del producto obtenido en la etapa de adsorción en sentido descendente, que arrastra los contaminantes restantes. El último paso (Pr) consiste en la presurización de la columna, para ello la corriente de purga se introduce a la presión de operación de la adsorción y se cierra la válvula de salida del residuo. La secuencia de pasos en cada una de las columnas se recoge en la Tabla 5.

Tabla 5. Secuencia de operación.

| | | | | | | |
|------------------|----|----|----|----|----|----|
| Columna 1 | Ad | | | De | Re | Pr |
| Columna 2 | De | Re | Pr | Ad | | |

Para las simulaciones se considerará solamente la primera columna de adsorción, ya que la segunda arrojaría los mismos resultados, pero en diferentes tiempos de operación. Se va a mantener la temperatura a la entrada en 25°C.

Para poder simular los distintos pasos del ciclo es necesario modificar el diagrama de flujo presentado en la Figura 2, añadiendo una corriente de purga que entra por la parte superior de la columna y una de residuo que sale por la parte inferior de esta, de forma que se consigue un flujo en contracorriente. Además, se añaden válvulas con las que manipular las corrientes activas en cada momento y tanques de mezcla a la entrada y salida de la columna de adsorción.

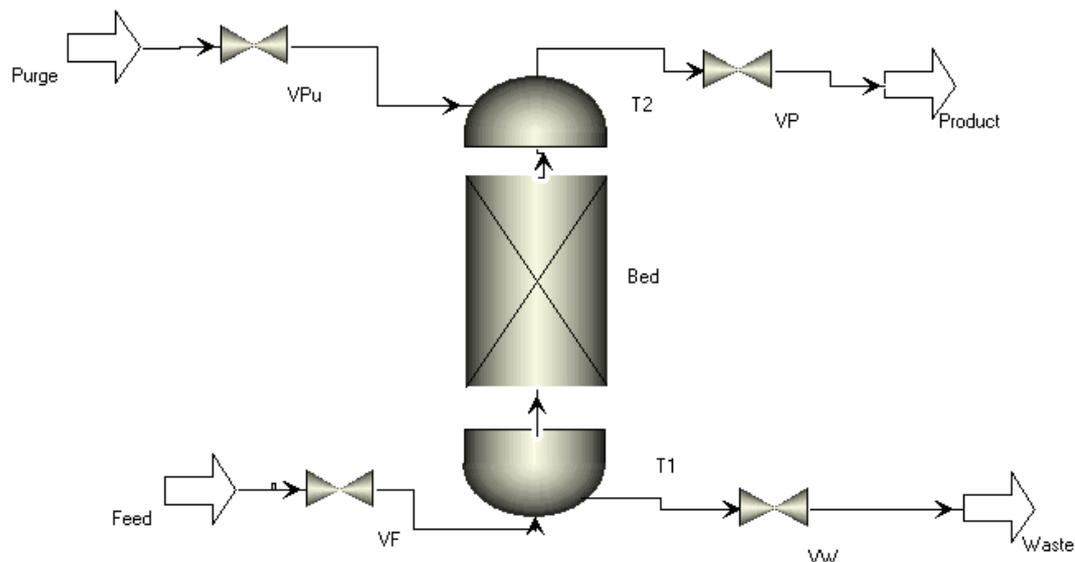


Figura 3. Diagrama de flujo para la simulación del proceso de adsorción – desorción.

Para pasar a un paso de otro del ciclo bastará con modificar la posición de las válvulas del sistema. En la Tabla 6 se marca con una x las válvulas que se deben mantener abiertas para cada uno de los pasos.

Tabla 6. Posición de las válvulas en cada paso del ciclo.

| | VF | VP | VW | VPu |
|-------------------------|----|----|----|-----|
| Adsorción | x | x | | |
| Despresurización | | | x | |
| Regeneración | | | x | x |
| Presurización | | | | x |

Los procesos de presurización y despresurización durarán un minuto. El tiempo de adsorción viene dado por las curvas de ruptura determinadas anteriormente. El tiempo de regeneración será la diferencia entre el tiempo de adsorción y los de presurización y despresurización, ya que el proceso completo de desorción debe ocupar el mismo tiempo que la adsorción como se observa en la Tabla 5.

El tiempo de regeneración marcará el caudal de purga necesario para conseguir la limpieza de los contaminantes de la columna. Se va a regenerar la columna de forma que se alcance un tiempo de ruptura de aproximadamente 10 minutos en el siguiente ciclo de adsorción, que ya se mantendrá de forma estacionaria en los posteriores ciclos de la columna. Para ello, será necesario un ligero reajuste del caudal de purga en el segundo ciclo, ya que el tiempo de regeneración se verá disminuido respecto al primero y se debe mantener el tiempo de adsorción igual a la suma de tiempos de las 3 etapas de regeneración para poder operar en continuo con dos columnas de adsorción en paralelo.

2.3. SIMULACIÓN DEL SISTEMA HÍBRIDO MEMBRANA - PSA

Una vez determinadas las condiciones de operación de la columna de adsorción óptimas para cada corriente residual y las del sistema de membranas también para cada corriente, se busca diseñar un sistema híbrido de ambas tecnologías para abaratar costes, aumentar la recuperación y conseguir la especificación de pureza de hidrógeno requerida.

El objetivo en el diseño del sistema híbrido será minimizar los costes de inversión del sistema manteniendo el producto con la pureza requerida, de un 99.995% de hidrógeno para su uso como combustible, y alcanzando una alta recuperación. Para ello, será necesario estimar los costes de inversión tanto de la unidad de membrana como del sistema de adsorción y los costes de operación del sistema.

Para la estimación de los costes de inversión de la unidad de membranas se empleará la ecuación (7):

$$I_{memb} = A_{memb} \cdot P_{memb} \quad (7)$$

Donde I_{memb} es el coste de inversión del sistema de membranas (€), A_{memb} el área de la membrana (m^2) y P_{memb} el coste de la misma (€/m²). Este último se estimará de 55 €/m² (Ohs, Falkenberg y Wessling, 2019).

Cabe destacar que existe cierta discrepancia entre autores en cuanto al coste de las membranas, algunos (Giordano y cols., 2019) emplean un precio de 200€/m² para una membrana polimérica de la empresa MTR, y establecen un análisis de sensibilidad entre 50 y 500€/m², otros (Lin y cols., 2015), que incluyen módulos, válvulas y diversa instrumentación, establecen un coste de 500€/m², (Baker y Lokhandwala, 2008) usan módulos de membrana para el procesamiento de gas natural y establecen un precio de 20€/m² para la membrana, 100€/m² para incluir el módulo y 500€/m² para el montaje completo y (Xu y cols., 2015) establece un coste de 80€/m² con una vida útil de 5 años. En resumen, los costes varían entre 50-500€/m², con lo que resulta interesante plantear un análisis de sensibilidad de la viabilidad económica de las configuraciones híbridas cuando el coste varían en este intervalo.

Para la estimación del coste de inversión del sistema de adsorción, se va a dividir el mismo en el tanque que forma la columna y el adsorbente. De tal forma, que el coste vendrá dado por la suma de ambos como se muestra en la ecuación (8):

$$I_{PSA} = (I_{tanque} + I_{adsorb}) \cdot n_{col} \quad (8)$$

Donde I_{PSA} es el coste de inversión del sistema de PSA (€), I_{tanque} es el coste de inversión del tanque que forma la columna de adsorción, I_{adsorb} es el coste de inversión del adsorbente (€) y n_{col} es el número de columnas del sistema, que en este caso son dos para poder trabajar en continuo como se diseñó en el apartado anterior.

El coste del adsorbente se puede calcular mediante la ecuación (9):

$$I_{adsorb} = \pi \cdot \frac{D^2}{4} \cdot L \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \rho \cdot P_{adsorb} \quad (9)$$

Donde D es el diámetro de la columna de adsorción (m), L es su longitud (m) y P_{adsorb} es el precio del adsorbente (€/kg). El precio del carbón activo es de 3€/kg (Ohs, Falkenberg y Wessling, 2019).

Para el cálculo del coste de inversión del tanque se empleará el método de Guthrie (Biegler, Grossmann y Westerberg, 1997). La ecuación (10) estima el coste de este equipo.

$$I_{tanque} = UF \cdot BC \cdot (MPF + MF - 1) \quad (10)$$

Donde UF es el factor de actualización (adimensional), BC es el coste base del equipo (€), MPF es el factor de corrección de presión (adimensional) y MF es el factor modular (adimensional). Para el año 2019, el factor de actualización toma un valor de 5.28 (Chemical Engineering Online, 2020). Para seleccionar el valor de MPF , se empleará un tanque de acero que soporte una presión de hasta 500 psig, tomando de esta forma un valor de 1.45 (Biegler, Grossmann y Westerberg, 1997). El valor de MF depende del rango en el que se encuentra el coste base, los valores para diferentes rangos se muestran en la Tabla A 7 de los Anexos.

El coste base del tanque se calcula por el método de Guthrie (Biegler, Grossmann y Westerberg, 1997) mediante la ecuación (11):

$$BC = C_o \cdot \left(\frac{L}{L_o}\right)^w \cdot \left(\frac{D}{D_o}\right)^e \quad (11)$$

Donde C_o es el coste de referencia para tanques (€), que es de 1000 €, L_o es la longitud de referencia del tanque (m), que es de 1.22 m y D_o es el diámetro de referencia del tanque (m), que es de 0.91 m. El exponente de las longitudes, w , toma un valor de 0.81 y el de los diámetros, e , de 1.05 (Biegler, Grossmann y Westerberg, 1997).

Cuando el diámetro de los tanques supere los dos metros de longitud, se considerarán dos equipos en paralelo para el cálculo de los costes.

Además de los costes de inversión de la columna de adsorción y las membranas, se deben tener en cuenta los costes asociados a la compresión de las corrientes gaseosas de alimentación a las membranas y a la columna de adsorción. En este sentido, se generan tanto costes de operación como de inversión en la adquisición de los compresores. Ambos se pueden relacionar con la potencia necesaria para efectuar la compresión, que se calcula mediante la ecuación (15):

$$Pot = \frac{1}{\eta} \cdot \dot{n} \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P_{out}}{P_{in}}\right) \quad (12)$$

Donde Pot es la potencia (kW), \dot{n} el flujo molar de la corriente a comprimir (kmol/h), η es la eficacia del compresor (adimensional), R es la constante de los gases ideales

(KJ/kmol K), T es la temperatura (K), P_{in} la presión de entrada de la corriente gaseosa al compresor y P_{out} la de salida del mismo (bar). La eficacia del compresor se asume de 0.72 (Ohs, Falkenberg y Wessling, 2019).

Mediante la ecuación (13) se calcula el coste de operación de la compresión:

$$C_{op} = Pot \cdot C_{elec} \cdot OF \quad (13)$$

Donde C_{op} es el coste de operación (€), C_{elec} es el coste de la electricidad, que se asume de 0.08 €/kWh y OF es el factor de operación (h/año), que se asume de 8000 horas/año por paradas de planta (Ohs, Falkenberg y Wessling, 2019).

Por último, el coste de inversión de los compresores se calcula nuevamente con el método de Guthrie mediante la ecuación (14):

$$I_{comp} = UF \cdot C_{o, comp} \cdot \left(\frac{Pot}{Pot_o} \right)^\alpha \cdot (MPF_{comp} + MF_{comp} - 1) \quad (14)$$

Donde $C_{o, comp}$ es el coste de referencia para compresores (€), que es de 23000 €, Pot_o es la potencia de referencia del compresor (kW), que es de 74.6 kW, el exponente α toma un valor de 0.77, MPF_{comp} para comprimir las corrientes gaseosas hasta la presión requerida de 80 bar toma un valor de 2.9 (Biegler, Grossmann y Westerberg, 1997). El valor de MF nuevamente depende del rango en el que se encuentra el coste base, los valores para diferentes rangos para compresores se muestran en la Tabla A 8 de los Anexos.

Las necesidades de compresión de cada una de las corrientes van a ser diferentes y sujetas a diferentes opciones. Para empezar, la corriente de Ammonia Purge Gas se encuentra a alta presión, con lo que no es necesario emplear un compresor para elevar la presión de la corriente antes de ser introducida al módulo de membrana. Además, se puede introducir a 80 bares, manteniendo el gradiente de presión de 70 bar, de forma que el permeado abandona el módulo a 10 bar y puede ser introducido directamente en la columna de adsorción, eliminando al completo los costes derivados de la compresión. Por otro lado, la corriente de Methanol Purge Gas se encuentra a 68 bar, con lo que surgen dos opciones diferentes de compresión. La primera consiste en elevar su presión hasta 80 bar, de forma que nuevamente el permeado abandone el módulo de membrana a 10 bares para ser introducido directamente en la adsorción. La segunda consiste en aumentar la presión de la alimentación hasta 70 y comprimir el permeado previamente a la etapa de adsorción. Por último, la corriente de Coke Oven Gas se encuentra a presión atmosférica y se plantean dos opciones similares a las de la anterior corriente.

Finalmente, el coste total de inversión del sistema híbrido al completo viene dado por la ecuación (15):

$$I_{total} = I_{memb} + I_{PSA} + I_{comp} \quad (15)$$

Para poder unificar los costes de operación y los de inversión, es necesario anualizar estos últimos. Los costes anuales totales finalmente se calculan por la ecuación (16):

$$C = C_{op} + \frac{I_{total}}{\frac{1 - \frac{1}{(1+r)^{t_{planta}}}}{r}} \quad (16)$$

Donde C son los costes anuales totales (€/año), r es el interés, que se asume del 9% (Ohs, Falkenberg y Wessling, 2019) y t_{planta} la vida útil del sistema, que se asume que es de 15 años (Ohs, Falkenberg y Wessling, 2019).

De esta forma, las variables a optimizar para el diseño del sistema híbrido son el área de membrana y la longitud y diámetro de la columna de adsorción. En el primer apartado, se definió una relación óptima para cada una de las corrientes entre la altura y el diámetro de la columna que se mantendrá para el sistema híbrido.

La comparación de las distintas configuraciones de los sistemas se hará en base a los costes y la producción de hidrógeno. Para tener en cuenta ambas variables, se ha definido un ratio entre ambos para facilitar la elección del mejor sistema, con unidades €/kmol H₂. Cuanto menor sea este, menor será el coste por kmol/h de hidrógeno producido y, por tanto, más favorable el sistema.

Las membranas empleadas en el sistema se encuentran en configuración de fibra hueca. Las fibras tienen un radio exterior de $2 \cdot 10^{-4}$ metros, la capa activa de la membrana tiene un espesor de 10^{-7} metros, cada módulo está compuesto por 10000 fibras huecas y por cada módulo se debe alimentar un flujo medio de 65 kmol/h (Häussinger, Lohmuller y Watson, 2012). La longitud de los módulos es de 3 o 6 metros, con lo que el área no puede tomar cualquier valor, sino que será modular al colocar módulos en paralelo o serie de estas longitudes. De esta forma, cada uno de los módulos tiene 37.7 m² o 75.4 m² respectivamente.

Anteriormente, en el Trabajo de Fin de Grado “Modelado matemático de sistemas de membrana en configuración de fibra hueca para la purificación de hidrógeno en corrientes industriales” (Ruiz, 2020), se determinaron las condiciones óptimas de operación para maximizar la recuperación de hidrógeno o la concentración de hidrógeno en el permeado. También se determinó que el comportamiento de los módulos de membrana es prácticamente isoterma, de forma que se trabajará con 25°C a la entrada de las membranas, de forma que se mantenga hasta la entrada a la adsorción.

En este caso, los módulos de membrana se colocarán antes de la unidad de adsorción, con lo que el interés de los primeros es maximizar la recuperación y después, en la adsorción, se alcanzará la pureza de hidrógeno requerida. Para maximizar la recuperación en el módulo de membrana, el material empleado en la membrana será la polisulfona, se operará en contracorriente y con un gradiente de presión de 70 bares. Las permeabilidades de los distintos compuestos en la membrana de polisulfona se muestran en la Tabla A 9 de los Anexos.

Las simulaciones para la optimización se van a llevar a cabo de forma iterativa (Ohs, Falkenberg y Wessling, 2019), es decir, en primer lugar se ejecutará la etapa de separación con membranas en Aspen Plus®, empleando el modelo desarrollado anteriormente en el Trabajo de Fin de Grado (Ruiz, 2020) en Aspen Custom Modeler®. Después, se emplearán los datos de la corriente de salida de permeado como alimentación al sistema de PSA, simulado en Aspen Adsorption®.

Se van a emplear hasta tres etapas de membrana en serie, tratando siempre el retenido de la etapa anterior, para aumentar la recuperación del sistema. No se emplearán más ya que a partir de este momento, la pureza del producto disminuye demasiado. Un diagrama de flujo ejemplo se muestra en la Figura 4.

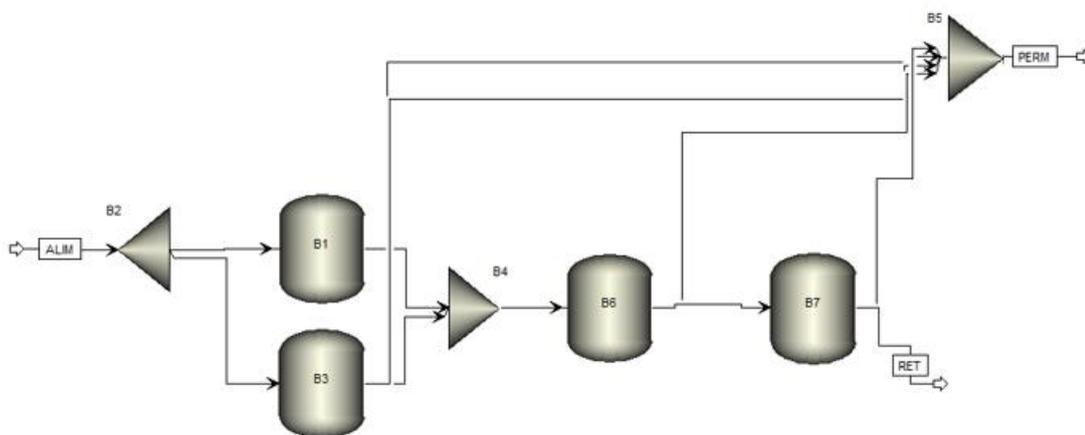


Figura 4. Diagrama de flujo ejemplo para la etapa de permeación del sistema híbrido.

En este ejemplo, para tratar todo el caudal de alimentación es necesario emplear dos módulos en paralelo, pero se pueden añadir tantos como sea necesario, al igual que en las etapas posteriores. Como se observa, las corrientes de permeado de cada uno de los módulos se van incorporando a un mezclador para formar finalmente la corriente de permeado final, que se alimentaría a la columna de adsorción. Por otro lado, el retenido de cada etapa se alimenta a la siguiente.

Después, se dimensionará la columna de adsorción para el tratamiento de la corriente de permeado resultante del sistema de membranas para obtener un tiempo de ruptura de entre 3 y 10 minutos, teniendo en cuenta que posteriormente se reducirá hasta un 40%. Para ello, se mantendrá la relación óptima entre la longitud de la columna y su diámetro calculada en el anterior apartado, y el diámetro se variará hasta alcanzar un tiempo de ruptura adecuado. El diagrama de flujo de estas simulaciones será similar al que se empleó anteriormente para determinar las curvas de ruptura, en la Figura 2.

Por tanto, para el diseño del sistema híbrido no se tiene en cuenta el ciclo completo de adsorción – desorción, sino que únicamente se va a estudiar la curva de ruptura de la adsorción. En este sentido, el flujo de producto presentado se verá disminuido en el proceso real por el uso de la corriente de purga en la regeneración. Para el proceso encontrado óptimo entre los estudiados en estas condiciones ya se diseñará el ciclo completo, donde el resultado de flujo de producto ya es real, habiéndose descontado el empleado para la purga y la presurización.

En resumen, se va a optimizar el sistema de membranas a través de su área y la configuración en serie-paralelo; y del sistema de PSA en función de sus dimensiones, de forma que se minimice el ratio del coste entre la producción ($\text{€}/\text{kmol H}_2$). Esto va a dar lugar a diferentes configuraciones, entre las que se elegirá la óptima.

3. RESULTADOS

En primer lugar, se van a analizar las condiciones óptimas para la purificación de hidrógeno de cada una de las corrientes residuales industriales únicamente empleando adsorción por oscilación de presión. Se presentarán los resultados para cada una de las corrientes por separado, ya que las diferencias de caudal y composición en cada una de ellas puede llevar a distintos óptimos. La secuencia de simulaciones realizadas para el diseño de la columna de adsorción se encuentran en la Tabla A5 de los Anexos. Posteriormente, con cada configuración óptima se diseñarán los ciclos de adsorción-desorción para cada una de las corrientes residuales industriales.

Por último, se diseñará el sistema híbrido de membranas-PSA para optimizar, en términos económicos y de producción, la recuperación de hidrógeno de las corrientes residuales industriales. Una vez elegida la configuración óptima para cada corriente, se diseñará el ciclo de adsorción-desorción.

3.1. DISEÑO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN PARA COKE OVEN GAS

Para la corriente de Coke Oven Gas, debido a su alto caudal, es necesario emplear un diámetro de columna de al menos 4 metros para poder obtener un tiempo de ruptura de entre 3 y 10 minutos con las condiciones base para la simulación (5 bares, R=1, 50% CA). Se recuerda que se ha definido como tiempo de ruptura aquel en el que la concentración de hidrógeno disminuye del 99.995%, concentración requerida para su uso como combustible.

Los resultados del estudio de la influencia de la presión de operación se recogen en la Tabla 7. En esta, R representa la relación que existe entre la altura de la columna y su diámetro y % CA el porcentaje del adsorbente que es carbón activo, siendo el resto Zeolita 5A.

Tabla 7. Estudio de la influencia de la presión de operación para la corriente de COG.

| Nº simulación | Corriente | P (bar) | R | % CA | t ruptura (s) |
|---------------|-----------|---------|---|------|---------------|
| 1 | COG | 5 | 1 | 50 | 162 |
| 2 | | 7 | | | 257 |
| 3 | | 10 | | | 408 |

Se observa que, cuanto mayor sea la presión de operación, mayor es el tiempo de ruptura. Este resultado era previsible, ya que todos los procesos de adsorción se favorecen al aumentar la presión y disminuir la temperatura.

A continuación, se ha estudiado cómo influye la relación longitud-diámetro de la columna en la operación de la misma. Los resultados se recogen en la Tabla 8:

Tabla 8. Estudio de la influencia de la relación longitud-diámetro de la columna para la corriente de COG.

| Nº simulación | Corriente | R | P (bar) | % CA | t ruptura (s) |
|---------------|-----------|---|---------|------|---------------|
| 1 | COG | 1 | 5 | 50 | 162 |
| 4 | | 2 | | | 452 |
| 5 | | 5 | | | > 1500 |

El tiempo de ruptura aumenta con R, ya que aumenta la masa de adsorbente disponible para capturar las impurezas. No se empleará una relación igual a 5, ya que el tiempo de ruptura es excesivamente elevado. Por tanto, la longitud de la columna de adsorción será el doble que el diámetro, es decir, 8 metros.

La última variable de estudio es el porcentaje de carbón activo y de zeolita en el interior de la columna. Los tiempos de ruptura obtenidos se muestran en Tabla 9:

Tabla 9. Estudio de la influencia del porcentaje de carbón activo en la columna para la corriente de COG.

| Nº simulación | Corriente | %CA | P (bar) | R | t ruptura (s) |
|---------------|-----------|-----|---------|---|---------------|
| 6 | COG | 25 | 5 | 1 | 123 |
| 1 | | 50 | | | 162 |
| 7 | | 75 | | | 192 |
| 8 | | 100 | | | 215 |

Cuanto mayor es el porcentaje de carbón activo en la columna de adsorción, mayor tiempo de operación se obtiene hasta la saturación de la columna. Este resultado indica que el adsorbente más adecuado para la purificación de hidrógeno de esta corriente es el carbón activo, con lo que no se usará la capa de Zeolita 5A.

En base a estos resultados, la columna de adsorción para la separación de hidrógeno de la corriente de Coke Oven Gas se llevará a cabo en una columna de adsorción rellena de carbón activo con una presión de operación de 10 bares, con una longitud igual al doble de su diámetro, es decir, 4 metros de diámetro y 8 de altura. En la Figura 5 se pueden observar la variación de la fracción molar de cada uno de los compuestos a la salida de la columna con el tiempo.

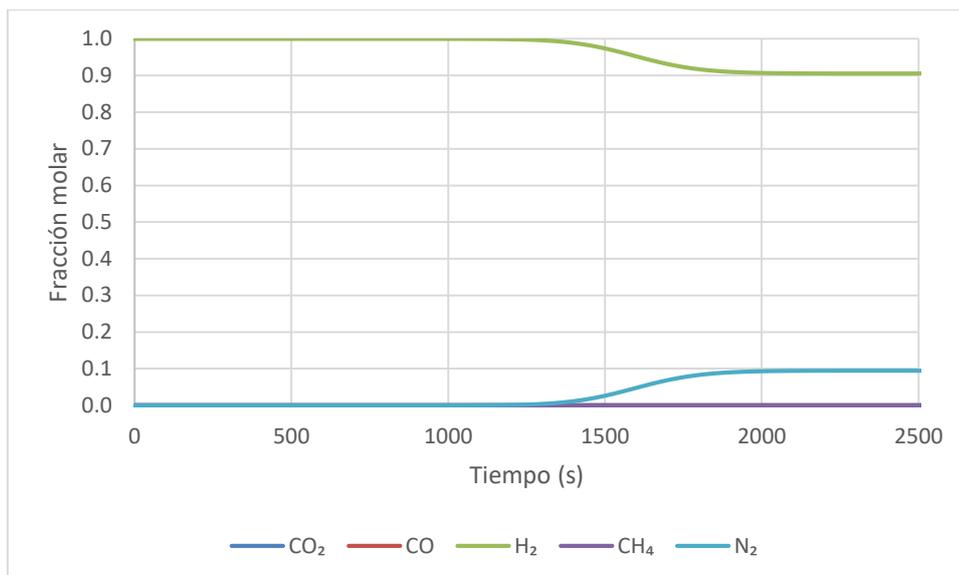


Figura 5. Variación de la concentración de salida con el tiempo para la corriente de COG.

En estas condiciones, el tiempo de ruptura obtenido es de 1025 segundos (17 minutos). Como se ha comentado anteriormente, al trabajar por ciclos los tiempos de ruptura se ven disminuidos en aproximadamente un 40%, resultado así en un tiempo de adsorción por ciclo de unos 10 minutos. Se observa que la concentración de hidrógeno cae debido a la salida de nitrógeno, es decir, se ha alcanzado la saturación del adsorbente para el nitrógeno, pero no para el monóxido, el dióxido de carbono ni el metano. El tiempo de ruptura para estos últimos es mayor, por lo que una vez sale tanto nitrógeno como se alimenta al sistema, la concentración de hidrógeno se estabiliza.

Después de la adsorción, se debe despresurizar la columna para comenzar con el proceso de desorción. La variación de la presión durante el minuto que dura la despresurización se muestra en la Figura 6.

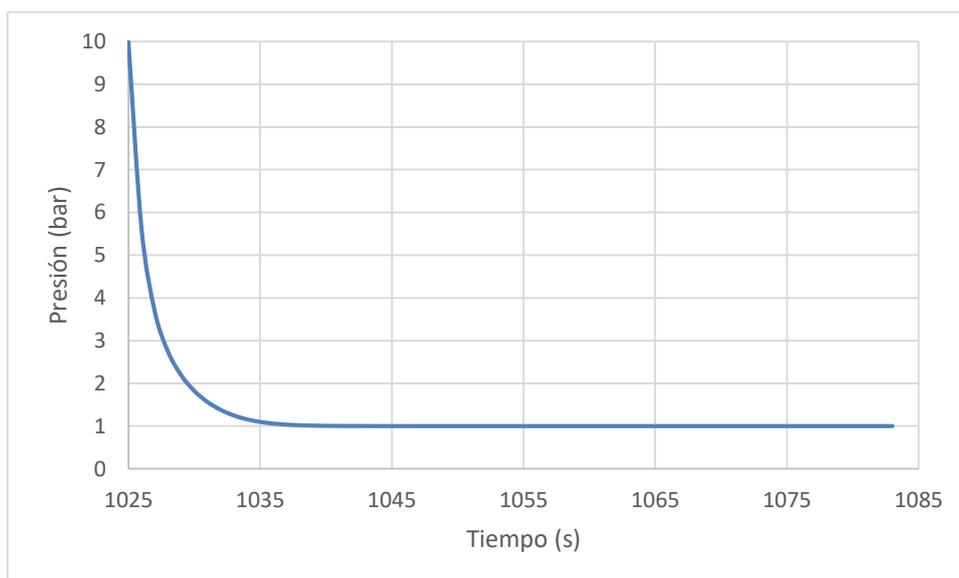


Figura 6. Despresurización de la columna de adsorción.

A continuación, se debe introducir la corriente de purga para comenzar con la etapa de regeneración. En este caso, tendrá una duración de 905 segundos. Para poder regenerar

la columna en este tiempo se debe introducir una corriente de purga con un caudal mínimo de 25 kmol/h de hidrógeno puro. Como se quiere minimizar el consumo de hidrógeno, este será el caudal elegido. La curva de regeneración se muestra en la Figura 7, se representa la fracción molar en la parte inferior de la columna, ya que es la posición que alcanza la regeneración más tarde.

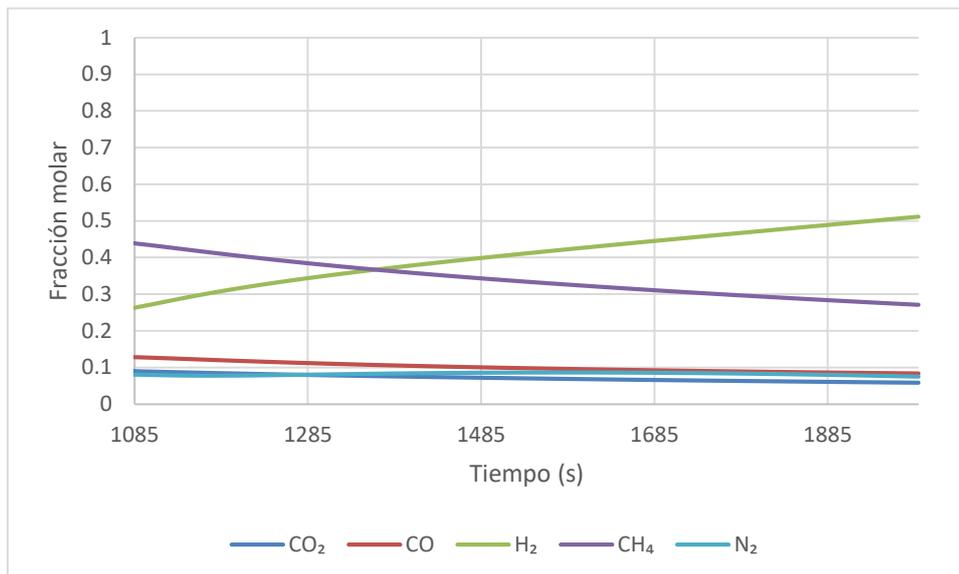


Figura 7. Curva de regeneración de la columna de adsorción para la corriente de COG.

Como se puede observar, mediante la regeneración la columna se enriquece progresivamente de hidrógeno, pero no se alcanza el 100% de la regeneración, sino que se regenera hasta aproximadamente el 50%, de forma que en el siguiente ciclo de adsorción es capaz de mantener un tiempo de ruptura de 10 minutos. La regeneración completa de la columna daría lugar a una corriente de residuo enriquecida en hidrógeno, que afecta negativamente a la recuperación del mismo de la corriente residual industrial.

Finalmente, el último paso para completar la desorción es volver a presurizar la columna con hidrógeno, de forma que queda llena del mismo. Para ello se abre la válvula de purga de hidrógeno puro durante un minuto a 10 bar. El aumento progresivo de la presión se muestra en la Figura 8:

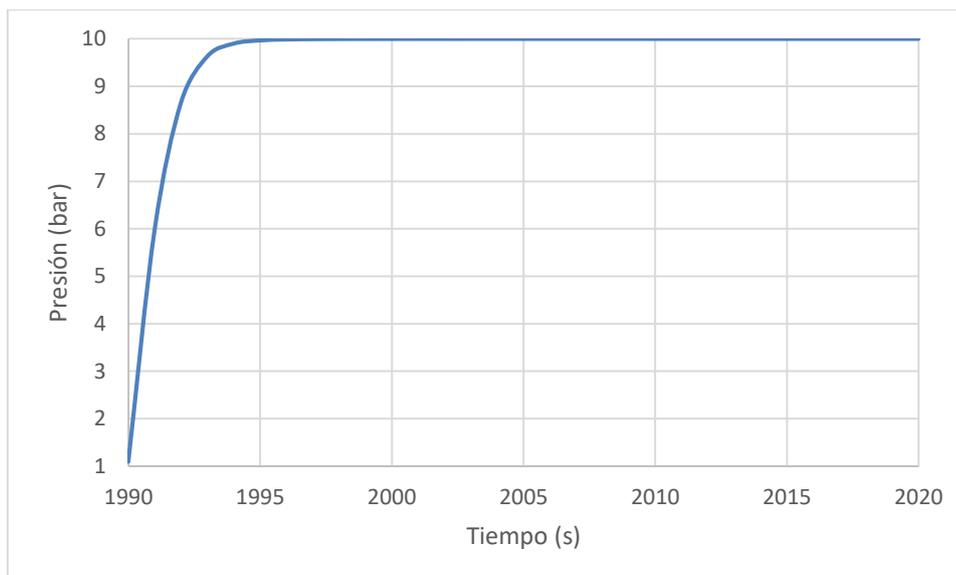


Figura 8. Presurización de la columna de adsorción.

Con este paso se completa el ciclo completo de adsorción – desorción, por lo que a continuación volvería a realizarse el primero de los pasos, la adsorción. Al volver a ejecutar un nuevo ciclo de adsorción, se obtiene un tiempo de ruptura de 586 segundos, lo que deja a la regeneración en los ciclos posteriores un tiempo de 466 segundos. Para poder mantener estos tiempos en estado estacionario, es necesario reajustar el caudal de la purga de manera que llegue al mismo porcentaje de regeneración de la columna con este nuevo tiempo, lo que se consigue con 30 kmol/h de H₂ puro. Desde este momento, la operación será estacionaria, empleando siempre 586 segundos para la adsorción y 466 para la desorción.

Se obtiene un flujo de producto neto, descontando el hidrógeno empleado en la purga y presurización, de 130.14 kmol/h, equivalente a una recuperación de hidrógeno del 44.5%. A modo de resumen, se recoge en la Tabla A 6 de los Anexos los tiempos de operación de cada paso del ciclo, así como las válvulas activas y las especificaciones de cada una de ellas.

3.2. DISEÑO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN PARA METHANOL PURGE GAS

La corriente de Methanol Purge Gas tiene un caudal similar al de la de Coke Oven Gas, con lo que se empleará nuevamente una columna de 4 metros de diámetro para obtener un tiempo de ruptura entre 3 y 10 minutos para el hidrógeno con las condiciones base (5 bares, R=1, 50% CA).

Al igual que se hizo con la corriente de COG, se va a comenzar estudiando la influencia de la presión de operación en el tiempo de ruptura. Se espera una tendencia similar al caso anterior. Los resultados se muestran en Tabla 10:

Tabla 10. Estudio de la influencia de la presión de operación para la corriente de MPG.

| Nº simulación | Corriente | P (bar) | R | % CA | t ruptura (s) |
|---------------|-----------|---------|---|------|---------------|
| 9 | MPG | 5 | 1 | 50 | 247 |
| 10 | | 7 | | | 285 |
| 11 | | 10 | | | 435 |

Nuevamente, cuanto mayor es la presión de operación mayor es el tiempo de ruptura obtenido, al igual que ocurría en la corriente de COG y como recoge la teoría de adsorción. Los tiempos son ligeramente superiores a los obtenidos en el caso de la corriente de COG, esta diferencia se debe a un menor caudal molar y una mayor concentración de hidrógeno en la alimentación.

A continuación, se estudian los tiempos de ruptura al aumentar la relación longitud – diámetro de la columna de adsorción. En la Tabla 11 se recogen los resultados obtenidos:

Tabla 11. Estudio de la influencia de la relación longitud-diámetro de la columna para la corriente de MPG.

| Nº simulación | Corriente | R | P (bar) | % CA | t ruptura (s) |
|---------------|-----------|---|---------|------|---------------|
| 9 | MPG | 1 | 5 | 50 | 247 |
| 12 | | 2 | | | 678 |
| 13 | | 5 | | | > 1500 |

Los resultados son análogos a los obtenidos en la corriente de COG. Se empleará una columna con el doble de longitud que de diámetro, ya que al quintuplicar la longitud el tiempo de ruptura es excesivo.

Por último, se estudiará la influencia de variar el porcentaje de cada adsorbente en el interior de la columna, cuyos resultados se encuentran en la Tabla 12:

Tabla 12. Estudio de la influencia del porcentaje de carbón activo en la columna para la corriente de MPG.

| Nº simulación | Corriente | %CA | P (bar) | R | t ruptura (s) |
|---------------|-----------|-----|---------|---|---------------|
| 14 | MPG | 25 | 5 | 1 | 198 |
| 9 | | 50 | | | 247 |
| 15 | | 75 | | | 284 |
| 16 | | 100 | | | 308 |

Para la separación de hidrógeno de la corriente de MPG también es preferible emplear únicamente carbón activo como adsorbente, ya que al aumentar su porcentaje aumentan los tiempos de ruptura. Las composiciones de las dos corrientes estudiadas son similares, con lo que el adsorbente idóneo para una de ellas también lo será para la otra.

De esta forma, las condiciones óptimas de operación para la corriente de Methanol Purge Gas son idénticas que para la corriente de Coke Oven Gas: una columna de 4

metros de diámetro y 8 de altura, rellena de carbón activo que opera a 10 bar. El tiempo de ruptura obtenido es de 1359 segundos (22.65 minutos). Al trabajar por ciclos este se puede ver reducido hasta los 13 minutos, tiempo mayor que el recomendado. Para no sobredimensionar el equipo, es posible disminuir la relación diámetro – longitud de la columna hasta 1.5, de forma que el tiempo de ruptura se encuentra en 1020 segundos (17 minutos), que al trabajar por ciclos de adsorción desorción disminuye hasta los 10 minutos. Con lo que finalmente, el dimensionado seleccionado para la columna de adsorción consiste en un diámetro de 4 metros y una longitud de 6. La variación de la concentración a la salida de la columna con el tiempo se grafica en la Figura 9.

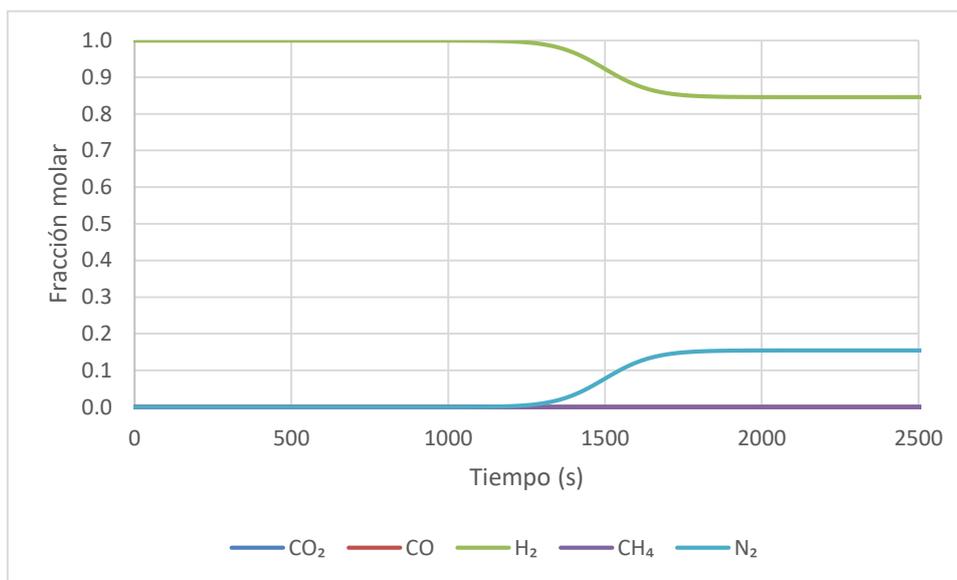


Figura 9. Variación de la concentración de salida con el tiempo para la corriente de MPG.

Nuevamente, se observa que se produce la saturación del nitrógeno, con un escalón más pronunciado que en la corriente de COG ya que ahora el porcentaje de nitrógeno en la alimentación es mayor. Tampoco se alcanza el tiempo de ruptura para el monóxido, el dióxido de carbono ni el metano.

Una vez completada la adsorción, se debe proceder con la despresurización de igual forma que se hizo en la corriente de Coke Oven Gas, para ello se abre la válvula de residuo y se obtiene una variación de la presión en la columna con el tiempo similar a la de la Figura 6.

A continuación, se debe hacer pasar la corriente de purga en contracorriente por la columna para regenerar el adsorbente. En esta corriente, este paso tendrá una duración de 900 segundos. Para poder regenerar la columna en este tiempo, es necesario emplear un flujo de purga de 20 kmol/h. La curva de regeneración obtenida de esta forma se muestra en la Figura 10.

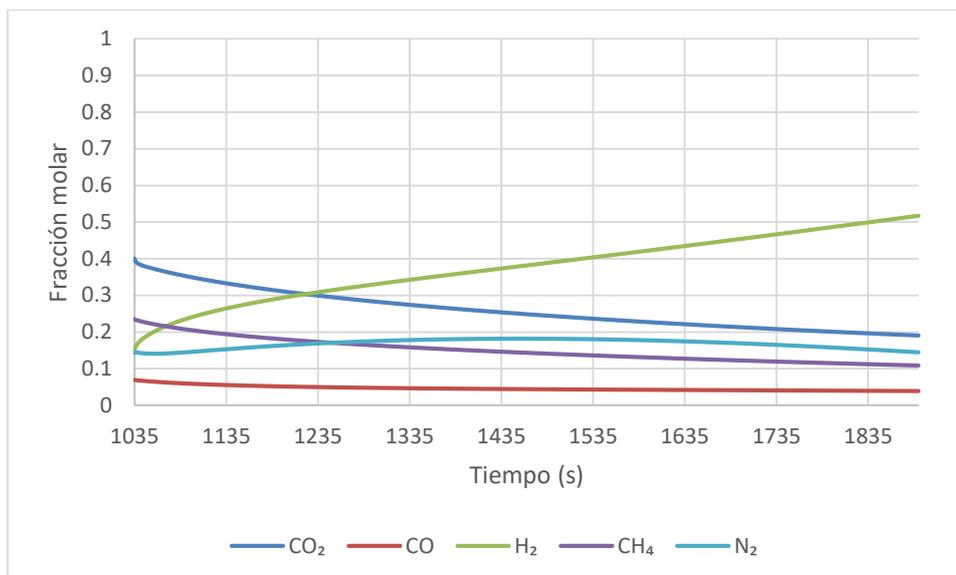


Figura 10. Curva de regeneración de la columna de adsorción para la corriente de MPG.

Al igual que en la corriente de COG, la regeneración de la columna se lleva a cabo hasta aproximadamente el 50%, de forma que se consigue un tiempo de ruptura en el nuevo ciclo de unos 10 minutos y se desecha la mínima cantidad de hidrógeno posible en la corriente de residuo.

Finalmente, el último paso del ciclo es la presurización de la columna, para ello se cierra la válvula de salida del residuo y se alimenta la corriente de purga a 10 bar de presión durante un minuto. En este paso se obtiene una gráfica similar al de la corriente de Coke Oven Gas mostrado en la Figura 8.

Después se ejecuta nuevamente la adsorción, donde se obtiene un tiempo de ruptura de 567 segundos, lo que deja a la purga un tiempo de 447 segundos, siendo necesario emplear un caudal de hidrógeno de 25 kmol/h para mantener el nivel de regeneración de la columna de adsorción. Al igual que en la anterior corriente, desde este momento la operación será estacionaria, manteniendo estos tiempos de operación. Se obtiene un flujo neto de producto de 83.12 kmol/h, equivalente a un porcentaje de recuperación de hidrógeno del 40.4%. El resumen de las conclusiones en cuanto a tiempos de operación, válvulas y sus especificaciones también se refleja en la Tabla A 6 de los Anexos.

3.3. DISEÑO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN PARA AMMONIA PURGE GAS

La corriente de Ammonia Purge Gas tiene un caudal menor que las dos corrientes estudiadas hasta el momento. Para obtener un tiempo de ruptura de entre 3 y 10 minutos, es necesario disminuir el diámetro de la columna hasta los 1.5 metros en las condiciones base de simulación (5 bar, 50% CA, R=1).

De igual manera que con las anteriores corrientes, se va a comenzar con el estudio de la influencia de la presión de operación en el tiempo de ruptura. Los resultados se muestran en la Tabla 13:

Tabla 13. Estudio de la influencia de la presión de operación para la corriente de APG.

| Nº simulación | Corriente | P (bar) | R | % CA | t ruptura (s) |
|---------------|-----------|---------|---|------|---------------|
| 17 | APG | 5 | 1 | 50 | 131 |
| 18 | | 7 | | | 206 |
| 19 | | 10 | | | 316 |

Como se ha demostrado hasta ahora, a mayor presión de operación mayor tiempo de ruptura se obtiene, ya que los procesos de adsorción se favorecen con la presión. Aunque los tiempos de ruptura son menores que los obtenidos en las corrientes anteriores, los resultados no son comparables ya que se ha modificado el diámetro de la columna de adsorción.

A continuación, se va a estudiar la influencia de la variación de la longitud de la columna, de la misma forma que se ha procedido anteriormente. Los resultados se recogen en Tabla 14:

Tabla 14. Estudio de la influencia de la relación longitud-diámetro de la columna para la corriente de APG.

| Nº simulación | Corriente | R | P (bar) | % CA | t ruptura (s) |
|---------------|-----------|---|---------|------|---------------|
| 17 | APG | 1 | 5 | 50 | 131 |
| 20 | | 2 | | | 367 |
| 21 | | 5 | | | 1389 |

Al aumentar la longitud de la columna de adsorción, y con ello la masa de adsorbente, aumentan los tiempos de ruptura. Se empleará, también en este caso, una longitud de columna igual al doble del diámetro, es decir, de 3 metros, ya que con una relación igual a 5 se obtendrá un tiempo de ruptura excesivo cuando se trabaje con 10 bares de presión.

Por último, se estudiará la influencia del porcentaje de cada adsorbente. En este caso, la corriente no contiene dióxido de carbono, con lo que no es necesario colocar una capa de carbón activo antes de la zeolita, por lo tanto, también se estudiará el caso de colocar únicamente zeolita como adsorbente. En la Tabla 15 se muestran los tiempos de ruptura obtenidos en cada caso:

Tabla 15. Estudio de la influencia del porcentaje de carbón activo en la columna para la corriente de APG.

| Nº simulación | Corriente | %CA | P (bar) | R | t ruptura (s) |
|---------------|-----------|-----|---------|---|---------------|
| 22 | APG | 0 | 5 | 1 | 53 |
| 23 | | 25 | | | 93 |
| 17 | | 50 | | | 131 |
| 24 | | 75 | | | 163 |
| 25 | | 100 | | | 183 |

En todas las corrientes se ha demostrado el mejor comportamiento del carbón activo como adsorbente, con lo que no se empleará la Zeolita 5A en ninguna de las columnas de adsorción.

Finalmente, las condiciones determinadas como óptimas para la purificación de hidrógeno de la corriente de purga de la producción de amoníaco consisten en emplear una columna de 1.5 metros de diámetro y 3 de altura, rellena de carbón activo como adsorbente y emplea una presión de operación de 10 bar. El tiempo de ruptura obtenido en estas condiciones es de 885 s (15 min), que al trabajar por ciclos puede verse reducido hasta los 9 minutos. En la Figura 11 se puede observar la variación de la concentración de cada especie a la salida de la columna de adsorción con el tiempo de operación.

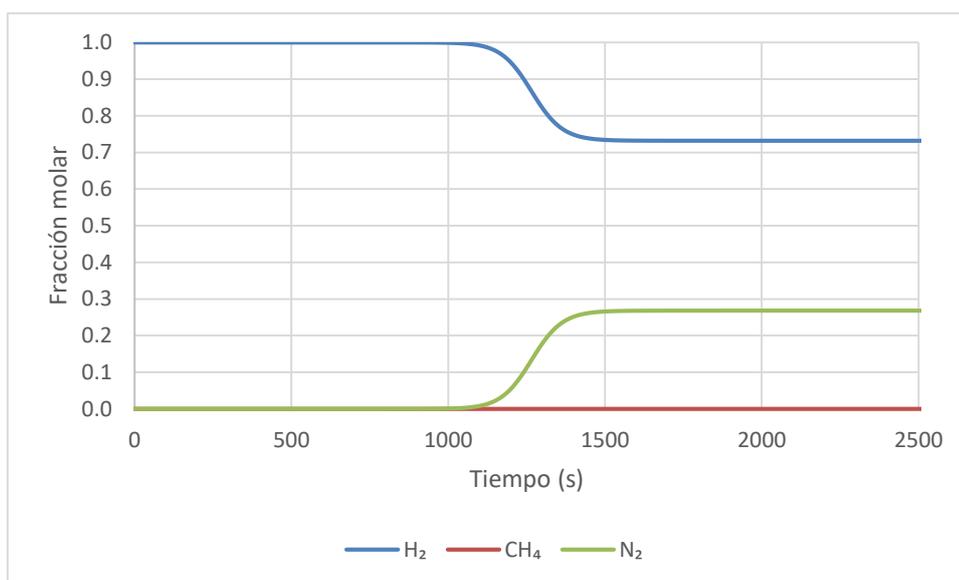


Figura 11. Variación de la concentración de salida con el tiempo para la corriente de APG.

Al igual que en las anteriores corrientes, el tiempo de ruptura del hidrógeno se produce por la salida de nitrógeno, de forma que una vez sale tanto como entra la concentración se vuelve a estabilizar. En este caso el escalón está más pronunciado por una mayor concentración de nitrógeno en la corriente de alimentación.

A continuación de la adsorción se debe llevar a cabo la despresurización igual que se ha hecho hasta ahora con las otras corrientes. Nuevamente, la curva que describe la variación de la presión del tiempo es similar a la que se observa en la Figura 6.

Después se debe alimentar la corriente de purga a la columna en sentido descendente durante 765 segundos en este caso, para ello se emplea un flujo de 2 kmol/h. En la Figura 12 se grafica la curva de regeneración de la columna de adsorción.

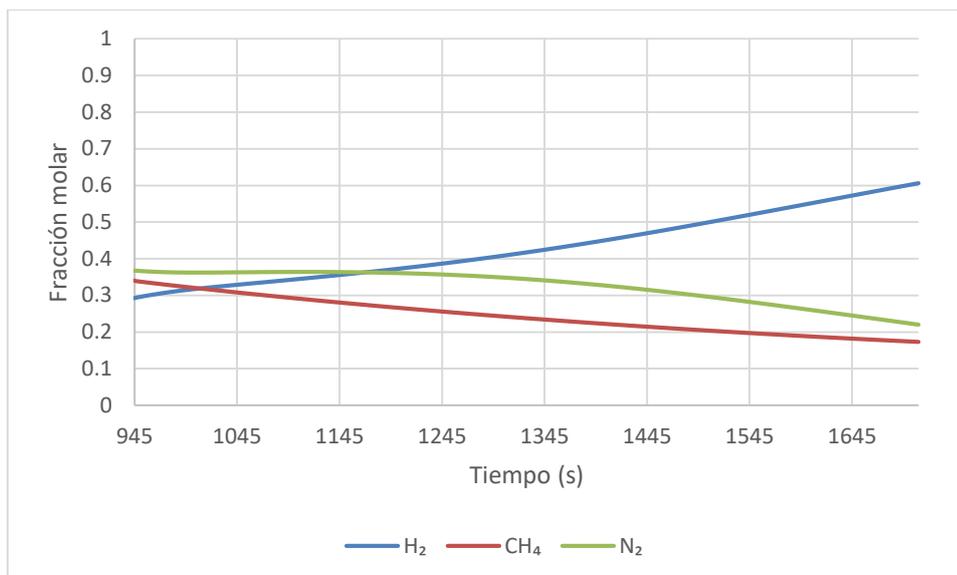


Figura 12. Curva de regeneración de la columna de adsorción para la corriente de APG.

En el caso de la corriente de Ammonia Purge Gas es necesario llevar a cabo la regeneración hasta el 60% de forma que se mantenga el tiempo de ruptura de 10 minutos en el siguiente ciclo de adsorción.

Por último, se presuriza la columna alimentando hidrógeno puro a 10 bar durante un minuto con todas las válvulas de salida cerradas. La curva de presurización nuevamente es similar a las anteriores.

A modo de comprobación, se vuelve a ejecutar la adsorción y se comprueba que el tiempo de ruptura es de 561 segundos, dejando un tiempo para la purga de 441 segundos, con lo que es necesario reajustar su caudal a 2.2 kmol/h para mantener el nivel de regeneración. Finalmente, el flujo neto de hidrógeno producido es de 11.46 kmol/h, dando lugar a una recuperación del 81.7%. Desde este momento la operación es estacionaria, manteniendo los tiempos de operación, el flujo de producto y el porcentaje de recuperación obtenido. Nuevamente, se recogen en la Tabla A 6 de los Anexos las principales conclusiones del diseño de los ciclos de adsorción – desorción.

3.4. DISEÑO DEL PROCESO HÍBRIDO MEMBRANA - PSA

Para el proceso híbrido para la recuperación de hidrógeno se asumirán las condiciones que se consideraron óptimas para los procesos de membrana y de adsorción por separado. Al igual que se ha hecho hasta ahora, se analizará cada una de las corrientes residuales industriales por separado, ya que sus diferencias en caudal, composición o presión pueden llevar a diferentes configuraciones para el proceso híbrido.

El proceso híbrido óptimo para cada una de las corrientes se comparará a su vez con el proceso en el que únicamente se emplea adsorción por oscilación de presión, con el objetivo de determinar si realmente supone una mejora el uso del sistema híbrido. No es comparable con el sistema de purificación de hidrógeno por membranas, ya que este no era capaz de producir hidrógeno de la pureza requerida para su uso en celdas de combustible para cualquier aplicación.

3.4.1 Coke Oven Gas

Para tratar esta corriente de 518 kmol/h, es necesario emplear un sistema de 8 módulos de membrana en paralelo, de forma que la alimentación a cada uno de ellos se mantenga en la recomendación de 65 kmol/h. Si se emplean dos etapas en serie para el tratamiento del retenido, la segunda etapa debe emplear 5 módulos de membrana en paralelo para abordar la totalidad del flujo si se emplean los módulos de 6 metros, si son los de 3 metros se necesitan 6 módulos. Si se añade una tercera etapa, deberá contar con 4 módulos en paralelo en el caso de 6 metros o 5 módulos en el caso de 3 metros. Para facilitar la comprensión de estas configuraciones, se ha elaborado un esquema simplificado del sistema descrito anteriormente en 3 etapas en serie con módulos de 2 metros (derecha) y de 6 metros (izquierda) en la Figura 13.

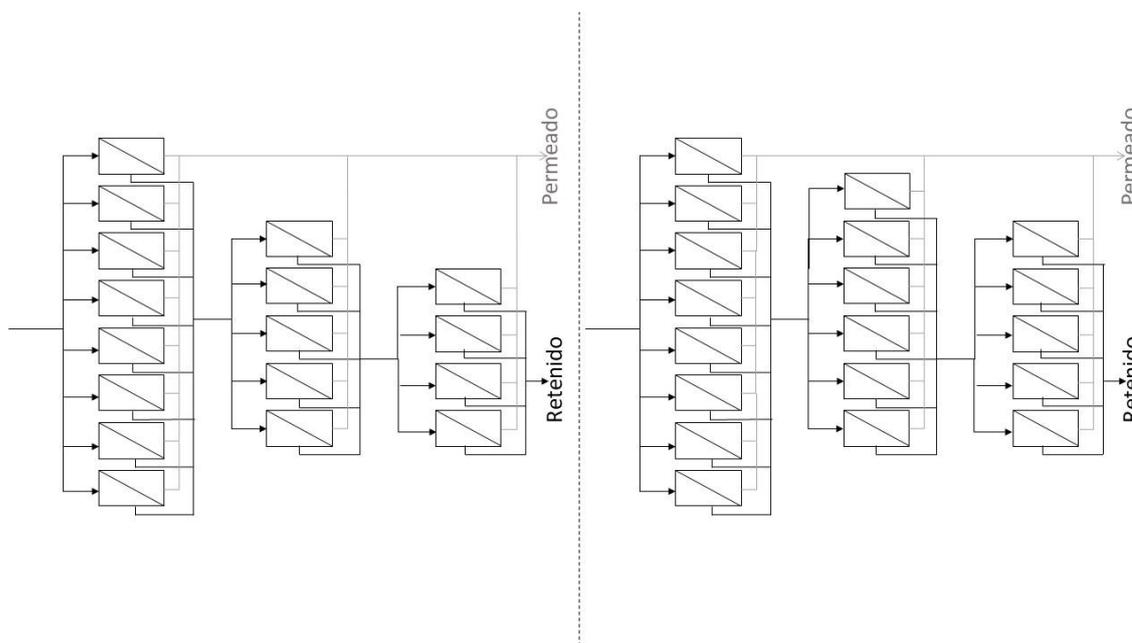


Figura 13. Ejemplo de sistema de membranas en serie-paralelo.

Para cada una de estas configuraciones del sistema de membranas, posteriormente se dimensionará la columna de adsorción para tratar la corriente de permeado resultante, determinando el diámetro necesario para conseguir un tiempo de ruptura adecuado y con ello la longitud, que como se determinó en un apartado anterior, será el doble del diámetro.

Además, como se presentó anteriormente, se cuenta con dos opciones diferentes de compresión. La opción A comprime la alimentación hasta 80 bar, obteniendo un permeado a 10 bar que se alimenta directamente a la etapa de adsorción. La opción B eleva la presión de la alimentación hasta los 70 bares, creando la necesidad de comprimir luego la corriente de permeado hasta 10 bar antes de ser introducida en la columna de adsorción.

Con estas consideraciones se han simulado 12 sistemas híbridos diferentes, cuyos resultados se muestran en la Tabla 16. Por otro lado, la purificación de hidrógeno llevada a cabo únicamente mediante PSA, como se diseñó en anteriores apartados, se ha

evaluado económicamente para compararla con el sistema híbrido, cuyos resultados se recogen también en esta tabla.

Tabla 16. Estudio económico de los sistemas híbridos para la corriente de COG.

| | C anual (€/año) | F (kmol/h) | Ratio (€/kmol) |
|--------------|-----------------------|-----------------------|----------------|
| Compresión A | 1 etapa L=6 m | $2.44 \cdot 10^{+06}$ | 220.78 |
| | 1 etapa L=3 m | $2.42 \cdot 10^{+06}$ | 130.42 |
| | 2 etapas L=6 m | $2.46 \cdot 10^{+06}$ | 273.39 |
| | 2 etapas L=3 m | $2.44 \cdot 10^{+06}$ | 201.23 |
| | 3 etapas L=6 m | $2.46 \cdot 10^{+06}$ | 288.30 |
| | 3 etapas L=3 m | $2.44 \cdot 10^{+06}$ | 211.88 |
| Compresión B | 1 etapa L=6 m | $3.03 \cdot 10^{+06}$ | 220.78 |
| | 1 etapa L=3 m | $2.76 \cdot 10^{+06}$ | 130.42 |
| | 2 etapas L=6 m | $3.20 \cdot 10^{+06}$ | 273.39 |
| | 2 etapas L=3 m | $2.98 \cdot 10^{+06}$ | 201.23 |
| | 3 etapas L=6 m | $3.25 \cdot 10^{+06}$ | 288.30 |
| | 3 etapas L=3 m | $3.09 \cdot 10^{+06}$ | 211.88 |
| Sistema PSA | $1.38 \cdot 10^{+06}$ | 143.15 | 1.21 |

El desglose de precios, así como el dimensionado de las membranas y la adsorción para cada una de las configuraciones híbridas se muestra en la Tabla A 10 de los Anexos.

De acuerdo a los anteriores resultados, el sistema óptimo está compuesto por 3 etapas de permeación en serie, con módulos de membrana de 6 metros de longitud. La alimentación se comprime hasta 80 bares obteniéndose un permeado a 10 bar listo para ser introducido en la adsorción. Esta configuración también coincide con la de mayor producción de hidrógeno y supone una mejora respecto al uso de un sistema simple de adsorción. En la Figura 14 se muestra un gráfico circular de la contribución de cada uno de los costes al total anualizado del sistema.

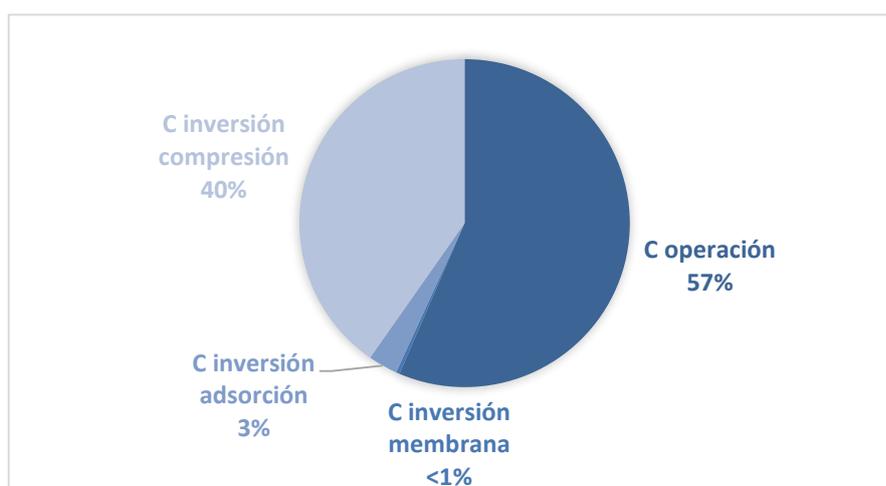


Figura 14. Desglose del coste anualizado del sistema híbrido para la corriente de COG.

Como se puede observar, los costes de inversión son menos de la mitad de los costes anualizados. La mayor parte de los costes, el 97%, se debe a la necesidad de compresión a lo largo de todo el proceso. En cuanto al sistema híbrido per se, el equipo para llevar

a cabo la adsorción por oscilación de presión supone más costes que los módulos de membrana.

Por otro lado, se ha llevado a cabo un análisis de sensibilidad de la viabilidad económica de este sistema híbrido optimizado cuando el precio de las membranas varía entre 50 y 500 €/m², cuyo resultado se muestra en la Figura 15. La comparación se hace en base al ratio coste anual/producción de hidrógeno, como se ha empleado hasta ahora para elegir la configuración óptima.

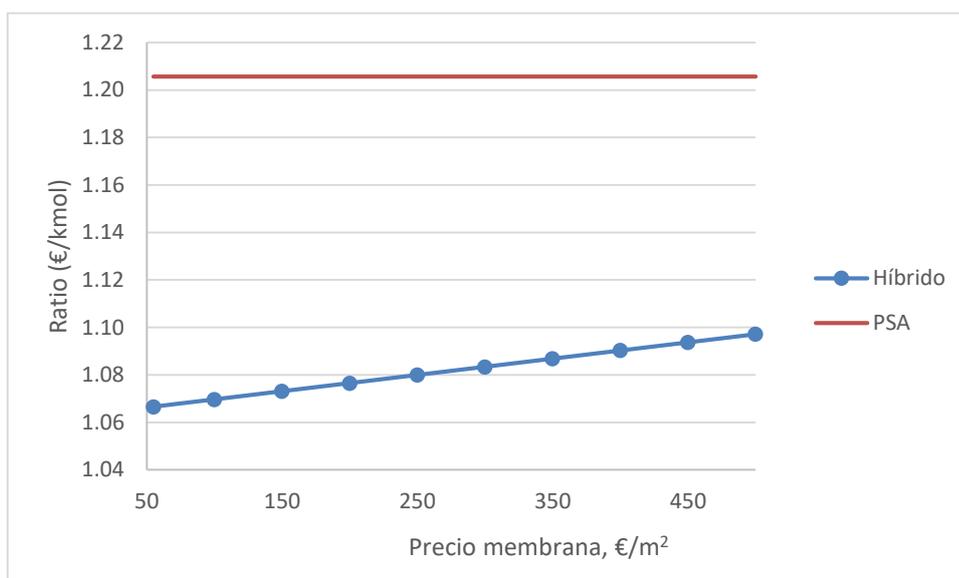


Figura 15. Análisis de sensibilidad de la viabilidad económica con el precio de membrana para la corriente de COG.

Como se puede ver, el proceso sigue siendo viable económicamente en todo el rango de precios de estudio, obteniendo un ratio menor que al emplear únicamente PSA para la separación. Esto se debe a que, como se observaba en los gráficos circulares, el coste de las membranas ocupa un porcentaje mucho menor que la compresión y el equipo de PSA, de forma que, aunque el precio de las membranas aumente, no llega a superar a estos.

Para poder operar de forma continua con el sistema híbrido se han colocado dos columnas de adsorción en paralelo que operan de forma cíclica. Se mantienen los tiempos de presurización y despresurización en un minuto como anteriormente, con lo que la regeneración se debe llevar a cabo en 848 segundos. Para mantener un tiempo de ruptura en posteriores ciclos de adsorción de 10 minutos, es necesario emplear un flujo molar de hidrógeno puro como corriente de purga de 15 kmol/h. Al volver a ejecutar la adsorción, esta se ha reducido hasta 584 segundos, de forma que le deja un tiempo a la purga de 464 segundos. Para mantener el nivel de regeneración de forma estacionaria es necesario aumentar el flujo de la purga hasta 20 kmol/h.

La recuperación final de hidrógeno de la corriente residual industrial es del 51.4%, superior a la que se obtenía con el sistema simple de adsorción (44.5%). El flujo neto de hidrógeno es de 150.03 kmol/h. Para el resto de detalles de la configuración óptima, en la Tabla A 10 de los Anexos se dispone del dimensionado del sistema, en la Tabla A 11 se recogen las concentraciones del permeado que son alimentadas a la unidad de

adsorción y los resultados más importantes de la configuración final se recogen en la Tabla A 12.

3.4.2 Methanol Purge Gas

La corriente de Methanol Purge Gas tiene un caudal de 326 kmol/h, con lo que es necesario emplear 5 módulos de membrana en paralelo para tratar la totalidad de su flujo. En el caso de emplear dos etapas de separación en serie, esta segunda necesita de 3 módulos en el caso de emplear una longitud de 6 metros o 4 si son 3 metros para tratar el retenido de la etapa anterior. Por último, una tercera etapa necesitaría contar con 3 módulos en paralelo de 6 metros de longitud o 4 de 3 metros.

Nuevamente, existen dos opciones diferenciadas a la hora de alcanzar las presiones de operación de cada equipo. La opción A comprime la alimentación desde 68 bar hasta 80, obteniendo de esta forma un permeado a 10 bar que se puede introducir directamente a adsorción. La opción B presuriza la alimentación hasta 70 bar y luego requiere comprimir el permeado hasta 10 bar.

Al igual que se ha hecho anteriormente, se han simulado los 12 sistemas híbridos y estimado sus costes de manera que se pueda elegir el óptimo teniendo en cuenta tanto el flujo de producto como su coste de inversión. Además, se ha evaluado económicamente el sistema simple de adsorción para su comparación. Los resultados de dicho estudio se recogen en la Tabla 17.

Tabla 17. Estudio económico de los sistemas híbridos para la corriente de MPG.

| | | C anual (€/año) | F (kmol/h) | Ratio (€/kmol) |
|---------------------|-----------------------|------------------------|-------------------|-----------------------|
| Compresión A | 1 etapa L=6 m | 1.21·10 ⁺⁰⁵ | 101.19 | 0.15 |
| | 1 etapa L=3 m | 1.25·10 ⁺⁰⁵ | 53.86 | 0.29 |
| | 2 etapas L=6 m | 1.33·10 ⁺⁰⁵ | 125.73 | 0.13 |
| | 2 etapas L=3 m | 1.20·10 ⁺⁰⁵ | 92.41 | 0.16 |
| | 3 etapas L=6 m | 1.38·10 ⁺⁰⁵ | 178.00 | 0.10 |
| | 3 etapas L=3 m | 1.32·10 ⁺⁰⁵ | 125.73 | 0.13 |
| Compresión B | 1 etapa L=6 m | 3.92·10 ⁺⁰⁵ | 101.19 | 0.48 |
| | 1 etapa L=3 m | 2.54·10 ⁺⁰⁵ | 53.86 | 0.59 |
| | 2 etapas L=6 m | 5.33·10 ⁺⁰⁵ | 125.73 | 0.53 |
| | 2 etapas L=3 m | 3.66·10 ⁺⁰⁵ | 92.41 | 0.49 |
| | 3 etapas L=6 m | 6.24·10 ⁺⁰⁵ | 178.00 | 0.44 |
| | 3 etapas L=3 m | 4.73·10 ⁺⁰⁵ | 125.73 | 0.47 |
| | Sistema PSA | 8.11·10 ⁺⁰⁴ | 123.42 | 0.08 |

Nuevamente, el desglose de costes y el dimensionado de los equipos se muestra la Tabla A 10 de los Anexos y las concentraciones de permeado obtenidas en las membranas se recogen en la Tabla A 11.

En el caso de esta corriente, el óptimo se obtiene con el sistema simple de adsorción. Esto se debe a que, en este, no se generan costes de compresión, ya que la corriente de alimentación se encuentra a 68 bares y se requieren solamente 10 para la operación de

la adsorción, lo que favorece enormemente a la economía del proceso. Por tanto, el ciclo empleado es el diseñado anteriormente y recogido en la Tabla A 6 del Anexo, dando lugar a una recuperación de hidrógeno del 40.4% y un flujo neto de hidrógeno de 83.12 kmol/h. Todos los costes anualizados se deben a los costes de inversión del equipo de adsorción, ya que no existen módulos de membranas ni compresores en el sistema. Los resultados más importantes de la configuración final se recogen en la Tabla A 12

3.4.3 Ammonia Purge Gas

La corriente de Ammonia Purge Gas tiene un caudal mucho menor al resto, de 23 kmol/h, con lo que no necesita de módulos en paralelo en ninguna de las configuraciones posibles.

Se recuerda que el flujo recomendado por módulo de membrana es de 65 kmol/h, con lo que, con el objetivo de no sobredimensionar el sistema de membranas, tan solo se emplearán módulos de 3 metros de longitud.

Además, esta corriente se encuentra a alta presión, con lo que no va a necesitar ninguna etapa de compresión, eliminándose de esta forma los costes asociados. La alimentación se introducirá a 80 bar al módulo de membranas y se obtendrá un permeado a 10 bar que se alimentará directamente a la columna de adsorción.

En esta ocasión, se han simulado los 3 sistemas híbridos disponibles al no considerar los módulos de mayor longitud. También se ha evaluado económicamente el caso base para su comparación. Los resultados se muestran en la Tabla 18.

Tabla 18. Estudio económico de los sistemas híbridos para la corriente de APG.

| | C anual (€/año) | F (kmol/h) | Ratio (€/kmol) |
|--------------------|------------------------|-------------------|-----------------------|
| 1 etapa | $1.28 \cdot 10^{+04}$ | 8.88 | 0.18 |
| 2 etapas | $1.64 \cdot 10^{+04}$ | 13.12 | 0.16 |
| 3 etapas | $1.67 \cdot 10^{+04}$ | 14.26 | 0.15 |
| Sistema PSA | $2.31 \cdot 10^{+04}$ | 9.82 | 0.29 |

El desglose de costes como los resultados del dimensionado se recogen en la Tabla A 10 de los Anexos.

El sistema óptimo está formado por tres etapas de permeación en serie, que también coincide con el sistema con mayor producción de hidrógeno. En la Figura 16 se grafica en un gráfico circular la contribución de cada uno de los costes al coste anualizado total.

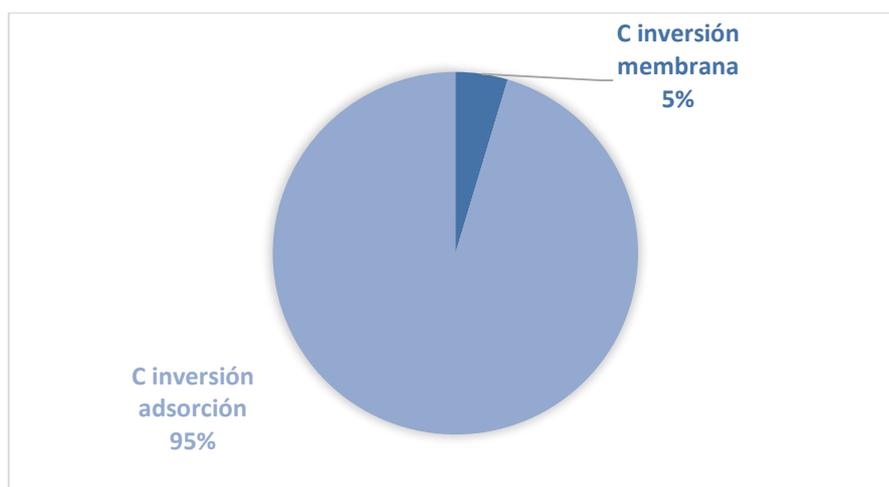


Figura 16. Desglose del coste anualizado del sistema híbrido para la corriente de APG.

La mayor parte de los costes de inversión se deben al equipo empleado para llevar a cabo la adsorción por oscilación de presión, con un 95%. En esta corriente no se necesita compresión en ningún punto del sistema, con lo que se eliminan los costes de operación.

La diferencia respecto a la corriente de MPG reside en que era necesario emplear una ligera compresión en el caso de usar el sistema híbrido para introducirlo a las membranas, pero no para tratar la corriente únicamente mediante PSA, eliminando en este último los costes de operación. Por otro lado, para la corriente de COG se requiere compresión tanto para el sistema híbrido como para el tratamiento mediante adsorción, con lo que ninguna de las configuraciones elimina estos costes de operación.

Por otro lado, se ha llevado a cabo un análisis de sensibilidad de la viabilidad económica de este sistema híbrido optimizado cuando el precio de las membranas varía entre 50 y 500 €/m², cuyo resultado se muestra en la Figura 17, al igual que se hizo en la corriente de COG.

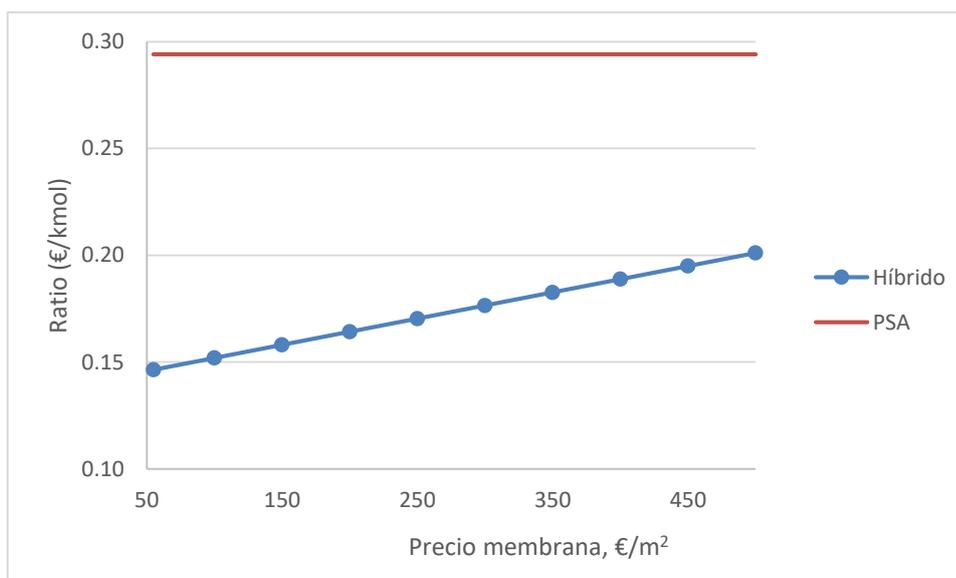


Figura 17. Análisis de sensibilidad de la viabilidad económica con el precio de membrana para la corriente de APG.

En este caso, al igual que para la corriente de COG, el proceso sigue siendo viable económicamente en todo el rango de precios de estudio, ya que, como se observaba en los gráficos circulares, el coste de las membranas es mucho menor que el equipo de PSA, de forma que, aunque el precio de las membranas aumente, no llega a superarlo.

Para el diseño del ciclo de adsorción y desorción, se mantienen los tiempos de presurización y despresurización en un minuto, lo que deja un tiempo de 654 segundos para la regeneración de la columna con una purga de hidrógeno. El flujo necesario para llevarlo a cabo en este tiempo es de 1.5 kmol/h, de forma que se mantiene un tiempo de ruptura de 10 minutos en ciclos posteriores. De esta forma, el segundo ciclo de adsorción tiene un tiempo de 586 segundos, dejando a la purga un tiempo de 448 segundos, siendo necesario aumentar el caudal de la purga hasta 1.7 kmol/h para mantener el nivel de regeneración de la columna.

La recuperación final de hidrógeno de la corriente residual industrial es del 85.3%, superior al 81.7% que se obtenía empleando únicamente adsorción por oscilación de presión para su tratamiento. El flujo neto final de hidrógeno es de 11.96 kmol/h. El resto de detalles del dimensionamiento se encuentran recogidos en la Tabla A 10 de los Anexos, los detalles de las concentraciones de permeado que se alimentan a la adsorción se tienen en la Tabla A 11 y los resultados más importantes de la configuración final se recogen en la Tabla A 12.

4. CONCLUSIONS

In this work, the separation of hydrogen from industrial waste streams by pressure swing adsorption has been satisfactorily simulated and a product stream of enough purity, >99.995% H₂, has been obtained in all cases to be used as an energy vector in any of the applications.

Firstly, the optimum conditions for carrying out the adsorption process have been determined, which consist of using an operating pressure of 10 bar and using activated carbon as adsorbent. The optimum ratio between the length of the column and its diameter is 2, although in the Methanol Purge Gas stream it has been reduced to 1.5 in order not to over-dimension the equipment.

The adsorption column for the hydrogen purification of the Coke Oven Gas, Methanol Purge Gas and Ammonia Purge Gas streams has been dimensioned, taking a diameter of 4, 4 and 1.5 meters respectively.

The adsorption - desorption cycles for each of these streams have been designed below. The COG stream has a break time of 586 seconds and a regeneration time of 466 seconds, with a pure hydrogen purge flow rate of 30 kmol/h. The MPG stream has a break time of 567 seconds, a regeneration time of 447 seconds and a purge flow of 25 kmol/h. The APG stream has a break time of 561 seconds and a generation time of 441, with a purge flow of 2.2 kmol/h. In all cycles, the pressurization and depressurization stages take 60 seconds. Under these conditions, a hydrogen recovery of 44.5% for the COG stream, 40.4% for the MPG stream and 81.7% for the APG stream is achieved. The net hydrogen flow obtained is 130.45, 83.12 and 11.46 kmol/h respectively.

Next, several hybrid systems have been designed including membrane technology prior to pressure swing adsorption, which have been evaluated economically and in terms of production to locate the optimal system. For this purpose, polysulfone membranes have been used, in a hollow fiber configuration, operating in countercurrent and with a pressure gradient of 70 bar, using active carbon as an adsorbent, operating the PSA at 10 bar and maintaining the optimal length-diameter ratios found previously.

The COG stream will be compressed at the start of the hybrid process to 80 bar. It will then be introduced into the permeation system composed of 3 stages in series for the treatment of the retentate, with a total of 17 modules, distributed in 8 in parallel in the first stage, 5 in the second and 3 in the third. The modules will be 6 meters long. The permeate, obtained at 10 bar, is then introduced into the adsorption column, with a diameter of 3.5 m and a height of 7 m. The break time in these conditions is 584 seconds, the regeneration time is 464 seconds and a purge flow of 20 kmol/h is required. Finally, hydrogen recovery from the system is 51.4%, producing a net flow of 150.03 kmol/h, and the total annualized cost is 2.5 million euros. Most of this, 97%, is derived from the compression requirements of the current, which is initially at atmospheric pressure.

The MPG stream will be treated using the simple pressure oscillation adsorption system described above, as it represents a great economic improvement by eliminating compression costs. This is because the industrial stream is at 68 bar, which is sufficient

pressure to carry out the adsorption. The annualized cost of this system is 81 thousand euros.

The APG stream does not require compression either, as it is at a high pressure of 200 bar, so there is no need for compressors when using membranes prior to adsorption. The optimum system is therefore also the hybrid system, consisting of 3 permeation stages in series, with 3 modules in total, 3 meters long. The permeate is also obtained at 10 bar and introduced directly into the adsorption. The adsorption column is 2.5 m high and 1.25 m in diameter, obtaining a breaking time of 568 seconds. The regeneration is carried out during 448 seconds with a purge flow of 1.7 kmol/h. The hydrogen recovery from this waste flow is 85.3%, the net product flow is 11.96 kmol/h and the total annualized cost is 17 thousand euros.

As the results have been satisfactory, future work includes experimentation with both the permeation system and the adsorption columns, with the aim of corroborating the results obtained through simulation and the viability of separation.

5. NOMENCLATURA

Parámetros

| | |
|--------------|---|
| A_d | Paso 1 del ciclo: adsorción |
| A_{memb} | Área de membrana (m^2) |
| APG | Ammonia Purge Gas |
| A_w | Espesor de la pared de la columna de adsorción (m) |
| BC | Coste base del tanque (€) |
| C | Costes totales anualizados (€/año) |
| CA | Carbón Activo |
| C_{elec} | Coste de la electricidad (€/kWh) |
| C_i | Concentración del compuesto i en la fase gas ($kmol/m^3$) |
| COG | Coke Oven Gas |
| C_o | Coste de referencia del tanque (€) |
| $C_{o,comp}$ | Coste de referencia del compresor (€) |
| C_{op} | Costes de operación (€/año) |
| Cp_g | Capacidad calorífica de la corriente gaseosa (MJ/kmol K) |
| Cp_s | Capacidad calorífica del adsorbente (MJ/kg K) |
| Cp_w | Capacidad calorífica de la pared de la columna (MJ/kg K) |
| D | Diámetro de la columna de adsorción (m) |
| De | Paso 2 del ciclo: despresurización |
| D_o | Diámetro de referencia del tanque (m) |
| D_L | Coefficiente de dispersión axial (m^2/s) |
| e | Exponente de diámetros en la estimación del coste base (adimensional) |
| h_i | Coefficiente de transferencia de calor en el interior de la columna (MW m/K kmol) |
| h_o | Coefficiente de transferencia de calor en el exterior de la columna (MW m/K kmol) |

| | |
|--------------|--|
| HTC | Coeficiente de transferencia de calor fluido-adsorbente (MW/m ² K) |
| H_w | Coeficiente de transferencia de calor fluido-pared (MW/m ² K) |
| I_{adsorb} | Coste de inversión del adsorbente (€) |
| I_{comp} | Coste de inversión del compresor (€) |
| I_{memb} | Coste de inversión de las membranas (€) |
| I_{PSA} | Coste de inversión del sistema de adsorción por oscilación de presión (€) |
| I_{tanque} | Coste de inversión del tanque empleado como columna de adsorción (€) |
| k_{1i} | Primer parámetro de adsorción del compuesto i de la isoterma de Langmuir Extendida 3 (mol/kg) |
| k_{2i} | Segundo parámetro de adsorción del compuesto i de la isoterma de Langmuir Extendida 3 (mol/kg K) |
| k_{3i} | Tercer parámetro de adsorción del compuesto i de la isoterma de Langmuir Extendida 3 (1/bar) |
| k_{4i} | Cuarto parámetro de adsorción del compuesto i de la isoterma de Langmuir Extendida 3 (K) |
| k_i | Coeficiente de transferencia de masa (1/s) |
| L | Longitud de la columna de adsorción (m) |
| L_o | Longitud de referencia de la columna de adsorción (m) |
| M | Masa molar del gas (kg/kmol) |
| MF | Factor modular para la estimación de costes de tanques por el método de Guthrie (adimensional) |
| MF_{comp} | Factor modular para la estimación de costes de compresores por el método de Guthrie (adimensional) |
| MPF | Factor de corrección para la estimación de costes de tanques por el método de Guthrie (adimensional) |
| MPF_{comp} | Factor de corrección para la estimación de costes de compresores por el método de Guthrie (adimensional) |
| MPG | Methanol Purge Gas |
| \dot{n} | Flujo molar de la corriente a comprimir (kmol/h) |
| n_{col} | Número de columnas de adsorción del sistema de PSA (adimensional) |

| | |
|--------------|--|
| OF | Factor de operación (h/año) |
| P | Presión (bar) |
| P_{adsorb} | Precio del adsorbente (€/kg) |
| P_{comp} | Precio unitario de inversión del compresor (€/kW) |
| P_i | Presión parcial del compuesto i (bar) |
| P_{in} | Presión de la corriente gaseosa de entrada al compresor (bar) |
| P_{memb} | Precio del sistema de membranas (€/m ²) |
| P_{out} | Presión de la corriente gaseosa de salida del compresor (bar) |
| Pot | Potencia de compresión (kW) |
| Pot_{comp} | Potencia de referencia de compresión (kW) |
| Pr | Paso 4 del ciclo: presurización |
| q_i | Concentración de soluto en el adsorbente (kmol/kg) |
| q_i^* | Concentración del compuesto i en el adsorbente en equilibrio con la fase gas (kmol/kg) |
| R | Relación entre la longitud y el diámetro de la columna de adsorción (adimensional) |
| r | Interés (%) |
| Re | Paso 3 del ciclo: regeneración |
| r_i | Radio interior de la columna de adsorción (m) |
| r_o | Radio exterior de la columna de adsorción (m) |
| r_p | Radio de partícula (m) |
| t | Tiempo de operación (s) |
| T | Temperatura (K) |
| T_{amb} | Temperatura del entorno del sistema (K) |
| t_{planta} | Vida útil de la planta (años) |
| T_w | Temperatura en la pared de la columna (K) |
| u | Velocidad superficial de la corriente gaseosa (m/s) |

| | |
|------|--|
| UF | Factor de actualización (adimensional) |
| w | Exponente de longitudes en la estimación del coste base (adimensional) |
| Z 5A | Zeolita 5A |
| Z | Posición axial en el lecho adsorbente (m) |

Símbolos griegos

| | |
|-----------------|---|
| ΔH | Entalpía de adsorción (MJ/kmol) |
| α | Exponente de potencias en la estimación del coste base de compresión (adimensional) |
| ε | Porosidad del lecho (adimensional) |
| ε_p | Porosidad de la partícula (adimensional) |
| η | Eficacia del compresor (adimensional) |
| μ | Viscosidad de la corriente gaseosa (cP) |
| θ_s | Factor de esfericidad de la partícula (adimensional) |
| ρ | Densidad del adsorbente (kg/m ³) |
| ρ_g | Densidad del gas (kg/m ³) |

Subíndices/superíndices

| | |
|---|--------------------|
| i | Componente gaseoso |
|---|--------------------|

6. BIBLIOGRAFÍA

- Adhikari, S., Fernando, S.. Hydrogen membrane separation techniques. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45, 3, 875-881 (2006).
- Ahn, S., You, Y.W., Lee, D.G., Kim, K.H., Oh, M., Lee, C.H. Layered two- and four-bed PSA processes for H₂ recovery from coal gas. *Chemical Engineering Science*, 68, 1, 413-423 (2012).
- Asgari, M., Anisi, H., Mohammadi, H., Sadighi, S. Designing a commercial scale pressure swing adsorber for hydrogen purification. *Petroleum and Coal*, 56, 5, 552-561 (2014).
- Baker, R.W., Lokhandwala, K. Natural Gas Processing with Membranes: An Overview. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, 7, 2109-2121 (2008).
- Baker, R.W., Low, B.T. Gas separation membrane materials: A perspective. *Macromolecules*, 47, 20, 6999-7013 (2014).
- Bauer, F., Hulteberg, C., Persson, T., Tamm, D. Biogas upgrading – Review of commercial technologies. [en línea]. Disponible en: <http://www.sgc.se/ckfinder/userfiles/files/SGC270.pdf> (2013).
- Ben-Mansour, R., Habib, M.A., Bamidele, O.E., Basha, M., Qasem, N.A.A., Peedikakkal, A., Laoui, T., Ali, M. Carbon capture by physical adsorption: Materials, experimental investigations and numerical modeling and simulations - A review. *Applied Energy*, 161, 225-255 (2016).
- Biegler, L.T., Grossmann, I.E., Westerberg, A.W. (1997). Equipment Sizing and Costing. En: PRENTICE HALL PTR (ed.), *Systematic Methods of Chemical Process Design*. 1st. New Jersey: s.n., 796.
- Chemical Engineering Online. 2019 Chemical Engineering Plant Cost Index Annual Average. [en línea]. [Consulta: 25 agosto 2020]. Disponible en: <https://www.chemengonline.com/2019-chemical-engineering-plant-cost-index-annual-average/> (2020).
- Elsherif, M., Manan, Z.A., Kamsah, M.Z. State-of-the-art of hydrogen management in refinery and industrial process plants. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 24, 346-356 (2015).
- Esteves, I.A.A.C., Mota, J.P.B. Simulation of a new hybrid membrane/pressure swing adsorption process for gas separation. *Desalination*, 148, 1-3, 275-280 (2002).
- European Environment Agency. E-PRTR. [en línea]. [Consulta: 14 octubre 2019]. Disponible en: <https://prtr.eea.europa.eu/#/home> (2019).
- Giordano, L., Gubis, J., Bierman, G., Kapteijn, F. Conceptual design of membrane-based pre-combustion CO₂ capture process: Role of permeance and selectivity on performance and costs. *Journal of Membrane Science*, 575, November 2018, pp. 229-241 (2019).

- Grande, C.A. Advances in Pressure Swing Adsorption for Gas Separation. *ISRN Chemical Engineering*, 2012, 1-13 (2012).
- Hans-Jörg, B., Von Gemmingen, U. Adsorption. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 550-620 (2012).
- Häussinger, P., Lohmuller, R., Watson, M.A. Hydrogen, 3. Purification. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. 7th electr, 309-334 (2012).
- Holladay, J.D., Hu, J., King, D.L., Wang, Y. An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*, 139, 4, 244-260 (2009).
- International Organization For Standardization. *UNE-ISO 14687: Hydrogen fuel quality - Product Specification. Especificaciones de producto*. S.l.: s.n. (2019)
- Jee, J.G., Kim, M.B., Lee, C.H. Adsorption characteristics of hydrogen mixtures in a layered bed: Binary, ternary, and five-component mixtures. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40, 3, 868-878 (2001).
- Li, B., He, G., Jiang, X., Dai, Y., Ruan, X. Pressure swing adsorption/membrane hybrid processes for hydrogen purification with a high recovery. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 10, 2, 255-264 (2016).
- Lin, H., He, Z., Sun, Z., Kniep, J., Ng, A., Baker, R.W., Merkel, T.C. CO₂-selective membranes for hydrogen production and CO₂ capture - Part II: Techno-economic analysis. *Journal of Membrane Science*, 493, 794-806 (2015).
- Lopes, F.V.S., Grande, C.A., Ribeiro, A.M., Loureiro, J.M., Evaggelos, O., Nikolakis, V., Rodrigues, A.E. Adsorption of H₂, CO₂, CH₄, CO, N₂ and H₂O in activated carbon and zeolite for hydrogen production. *Separation Science and Technology*, 44, 5, 1045-1073 (2009).
- Lopes, F.V.S., Grande, C.A., Rodrigues, A.E. Activated carbon for hydrogen purification by pressure swing adsorption: Multicomponent breakthrough curves and PSA performance. *Chemical Engineering Science*, 66, 3, 303-317 (2011).
- Mendoza-Medellín, A. (2006). *El hidrógeno y la energía*. Colección: Avances en Ingeniería, Análisis de situación y prospectiva de nuevas tecnologías energéticas. Madrid: Asociación Nacional de Ingenieros del ICAI y Universidad Pontificia Comillas
- Mercea, P. V., Hwang, S.T. Oxygen separation from air by a combined pressure swing adsorption and continuous membrane column process. *Journal of Membrane Science*, 88, 2-3, 131-144 (1994).
- Momirlan, M., Veziroglu, T.N. The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, 7, 795-802 (2005).
- Nikolić, D.D., Kikkinides, E.S. Modelling and optimization of hybrid PSA/membrane separation processes. *Adsorption*, 21, 4, 283-305 (2015).

- Oblanca, A. *Simulación Del Proceso De Separación De Hidrógeno De Gases De Baterías De Coque Mediante Adsorción*. S.l.: Universidad de Cantabria, Trabajo de Fin de Máster (2018).
- Ohs, B., Falkenberg, M., Wessling, M. Optimizing hybrid membrane-pressure swing adsorption processes for biogenic hydrogen recovery. *Chemical Engineering Journal*, 364, October 2018, 452-461 (2019).
- Rahimpour, M.R., Asgari, A. Production of hydrogen from purge gases of ammonia plants in a catalytic hydrogen-permselective membrane reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 14, 5795-5802 (2009).
- Razaq, R., Li, C., Zhang, S. Coke oven gas: Availability, properties, purification, and utilization in China. *Fuel*, 113, 287-299 (2013).
- Ribeiro, A.M., Grande, C.A., Lopes, F.V.S., Loureiro, J.M., Rodrigues, A.E. A parametric study of layered bed PSA for hydrogen purification. *Chemical Engineering Science*, 63, 21, 5258-5273 (2008).
- Ruiz, L. *Modelado matemático de sistemas de membrana en configuración de fibra hueca para la purificación de hidrógeno en corrientes industriales*. S.l.: Universidad de Cantabria, Trabajo de Fin de Grado (2020).
- Ruthven, D.M. (1985). *Principles of adsorption and adsorption processes*. New York: Wiley-Interscience
- Sircar, S., Waldron, W.E., Rao, M.B., Anand, M. Hydrogen production by hybrid SMR-PSA-SSF membrane system. *Separation and Purification Technology*, 17, 1, 11-20 (1999).
- Strathmann, H. Membranes and Membrane Separation Processes. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th electr, 413-454 (2012).
- Villaampa, J.I., Latorre, N., T, U., Monzon, A., Royo, C. *Produccion de hidrogeno por craqueo catalitico de metano sobre catalizadores Ni-AlO3. Caracterizacion e influencia de las condiciones de operacion*. Lucas Mallada, 11, 229-244, (2004).
- World Nuclear Association. Hydrogen Production and Uses. [en línea]. Disponible en: <https://www.world-nuclear.org/information-library/energy-and-the-environment/hydrogen-production-and-uses.aspx> (2021).
- Windmeier, C., Barron, R.F. Cryogenic Technology. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. 7th Edition, (2012).
- Winter, M., Brodd, R.J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? *Chemical Reviews*, 104, 10, 4245-4269 (2004).
- Xu, J., Wang, Z., Zhang, C., Zhao, S., Qiao, Z., Li, P., Wang, J., Wang, S. Parametric analysis and potential prediction of membrane processes for hydrogen production and pre-combustion CO₂ capture. *Chemical Engineering Science*, 135, 202-216 (2015).

- Yáñez, M. *Hydrogen recovery from industrial waste gas streams for fuel cell application*. S.I.: Universidad de Cantabria, Tesis Doctoral (2019).
- Yang, J., Lee, C.H., Chang, J.W. Separation of Hydrogen Mixtures by a Two-Bed Pressure Swing Adsorption Process Using Zeolite 5A. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36, 7, 2789-2798 (1997).
- Yavary, M., Ale Ebrahim, H., Falamaki, C. Competitive Adsorption Equilibrium Isotherms of CO, CO₂, CH₄, and H₂ on Activated Carbon and Zeolite 5A for Hydrogen Purification. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 61, 10, 3420-3427 (2016).
- Zhang, D., Wang, H., Li, C., Meng, H. Modeling of purge-gas recovery using membrane separation. *Chemical Engineering Research and Design*, 125, 361-366 (2017).
- Zolandz, R.R., Fleming, G.K. (1992). Gas permeation. En: W.S.W. HO y K.K. SIRKAR (eds.), *Membrane Handbook*. New York: Van Nostrand Reinhold.

7. ANEXOS

Tabla A 1. Parámetros de isotermas de adsorción y coeficiente de transporte de materia (Ahn y cols., 2012).

| | k_1 (kmol/kg) | k_2 (kmol/kg K) | k_3 (1/bar) | k_4 (K) | k (1/s) |
|----------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Carbón activo | | | | | |
| CH ₄ | $2.39 \cdot 10^{-02}$ | $-5.62 \cdot 10^{-05}$ | $3.48 \cdot 10^{-03}$ | $1.16 \cdot 10^{+03}$ | $1.95 \cdot 10^{-01}$ |
| CO | $3.39 \cdot 10^{-02}$ | $-9.07 \cdot 10^{-05}$ | $2.31 \cdot 10^{-04}$ | $1.75 \cdot 10^{+03}$ | $1.50 \cdot 10^{-01}$ |
| CO ₂ | $2.88 \cdot 10^{-02}$ | $-7.00 \cdot 10^{-05}$ | $1.00 \cdot 10^{-02}$ | $1.03 \cdot 10^{+03}$ | $3.55 \cdot 10^{-02}$ |
| N ₂ | $1.64 \cdot 10^{-03}$ | $-7.30 \cdot 10^{-07}$ | $5.45 \cdot 10^{-02}$ | $3.26 \cdot 10^{+02}$ | $2.61 \cdot 10^{-01}$ |
| H ₂ | $1.69 \cdot 10^{-02}$ | $-2.10 \cdot 10^{-05}$ | $6.25 \cdot 10^{-05}$ | $1.23 \cdot 10^{+03}$ | $7.00 \cdot 10^{-01}$ |
| Zeolita 5A | | | | | |
| CH ₄ | $5.83 \cdot 10^{-03}$ | $-1.19 \cdot 10^{-05}$ | $6.05 \cdot 10^{-04}$ | $1.73 \cdot 10^{+03}$ | $1.47 \cdot 10^{-01}$ |
| CO | $1.18 \cdot 10^{-02}$ | $-3.13 \cdot 10^{-05}$ | $2.02 \cdot 10^{-02}$ | $7.63 \cdot 10^{+02}$ | $6.30 \cdot 10^{-02}$ |
| CO ₂ | $1.00 \cdot 10^{-02}$ | $-1.86 \cdot 10^{-05}$ | $1.58 \cdot 10^{+00}$ | $2.07 \cdot 10^{+02}$ | $1.35 \cdot 10^{-02}$ |
| N ₂ | $4.81 \cdot 10^{-03}$ | $-6.68 \cdot 10^{-06}$ | $5.70 \cdot 10^{-04}$ | $1.53 \cdot 10^{+03}$ | $9.90 \cdot 10^{-02}$ |
| H ₂ | $4.31 \cdot 10^{-03}$ | $-1.06 \cdot 10^{-05}$ | $2.52 \cdot 10^{-03}$ | $4.58 \cdot 10^{+02}$ | $7.00 \cdot 10^{-01}$ |

Tabla A 2. Características de los adsorbentes (Jee, Kim y Lee, 2001).

| Absorbente | Carbón Activo | Zeolita 5A | Unidades |
|--------------------------------------|---------------|------------|-------------------|
| Radio de partícula, r_p | 0.115 | 0.157 | cm |
| Porosidad de partícula, ϵ_p | 0.610 | 0.650 | Adim. |
| Porosidad del lecho, ϵ | 0.433 | 0.357 | Adim. |
| Densidad del lecho, ρ | 0.482 | 0.746 | g/cm ³ |
| Factor de esfericidad, θ_s | 1.000 | 1.000 | Adim. |
| Capacidad calorífica, Cp_s | 0.250 | 0.22 | cal/g K |

Tabla A 3. Características de la columna de adsorción (Jee, Kim y Lee, 2001).

| | Columna | Unidades |
|---|-----------------------|---------------------|
| Espesor de la pared, A_w | 0.00134 | m |
| Coefficiente de transferencia de calor fluido-sólido, HTC | 1 | MW/m ² K |
| Coefficiente de transferencia de calor fluido-pared, H_w | $1.423 \cdot 10^{-5}$ | MW/m ² K |
| Temperatura ambiente, T_{amb} | 298 | K |

Tabla A 4. Calores de adsorción en cada adsorbente (Ribeiro y cols., 2008).

| | Carbón activo | Zeolita 5A | Unidades |
|-----------------|---------------|------------|----------|
| CH ₄ | -17.949 | -22.175 | |
| CO | -17.991 | -20.920 | |
| CO ₂ | -21.924 | -39.037 | MJ/kmol |
| N ₂ | -12.050 | -11.715 | |
| H ₂ | -16.263 | -20.413 | |

Tabla A 5. Variables de estudio de cada simulación del proceso de PSA.

| Nº simulación | Corriente | P (bar) | R | % CA | |
|---------------|-----------|---------|---|------|-----|
| 1 | COG | 5 | 1 | 50 | |
| 2 | | 7 | | | |
| 3 | | 10 | | | |
| 4 | | 5 | 2 | 25 | |
| 5 | | | 5 | | |
| 6 | | | 1 | | 75 |
| 7 | | | | | 100 |
| 8 | | | | | |
| 9 | MPG | 5 | 1 | 50 | |
| 10 | | 7 | | | |
| 11 | | 10 | | | |
| 12 | | 5 | 2 | 25 | |
| 13 | | | 5 | | |
| 14 | | | 1 | | 75 |
| 15 | | | | | 100 |
| 16 | | | | | |
| 17 | APG | 5 | 1 | 50 | |
| 18 | | 7 | | | |
| 19 | | 10 | | | |
| 20 | | 5 | 2 | 0 | |
| 21 | | | 5 | | |
| 22 | | | 1 | | 25 |
| 23 | | | | | 75 |
| 24 | | | | | 100 |
| 25 | | | | | |

Tabla A 6. Características de las etapas de los ciclos de adsorción – desorción para cada corriente.

| | Tiempo (s) | Válvulas abiertas | Especificación |
|-------------------------|------------|-------------------|------------------------------|
| COG | | | |
| Adsorción | 586 | VF | F = 518 kmol/h P = 10 bar |
| | | VP | Abierta |
| Despresurización | 60 | VW | P = 1 bar |
| Regeneración | 466 | VW | Abierta |
| | | VPu | F = 30 kmol/h P = 1.002 bar |
| Presurización | 60 | VPu | P = 10 bar |
| MPG | | | |
| Adsorción | 567 | VF | F = 326 kmol/h P = 10 bar |
| | | VP | Abierta |
| Despresurización | 60 | VW | P = 1 bar |
| Regeneración | 447 | VW | Abierta |
| | | VPu | F = 25 kmol/h P = 1.002 bar |
| Presurización | 60 | VPu | P = 10 bar |
| APG | | | |
| Adsorción | 561 | VF | F = 23 kmol/h P = 10 bar |
| | | VP | Abierta |
| Despresurización | 60 | VW | P = 1 bar |
| Regeneración | 441 | VW | Abierta |
| | | VPu | F = 2.2 kmol/h P = 1.002 bar |
| Presurización | 60 | VPu | P = 10 bar |

Tabla A 7. Factor modular del método de Guthrie de tanques (Biegler, Grossmann y Westerberg, 1997).

| | Min (€) | Max (€) | Valor |
|-------------|---------|---------|-------|
| MF2 | 0 | 168000 | 4.23 |
| MF4 | 168000 | 336000 | 4.12 |
| MF6 | 336000 | 504000 | 4.07 |
| MF8 | 504000 | 672000 | 4.06 |
| MF10 | 672000 | 840000 | 4.02 |

Tabla A 8. Factor modular del método de Guthrie de compresores (Biegler, Grossmann y Westerberg, 1997).

| | Min (€) | Max (€) | Valor |
|-------------|---------|---------|-------|
| MF2 | 0 | 168000 | 3.11 |
| MF4 | 168000 | 336000 | 3.01 |
| MF6 | 336000 | 504000 | 2.97 |
| MF8 | 504000 | 672000 | 2.96 |
| MF10 | 672000 | 840000 | 2.93 |

Tabla A 9. Permeabilidad en polisulfona a 5.5 bar y 35°C (Yáñez, 2019).

| Compuesto | Permeabilidad (Barrer) |
|-----------------|------------------------|
| H ₂ | 10.47 |
| N ₂ | 0.08 |
| CH ₄ | 0.20 |
| CO | 0.11 |
| CO ₂ | 5.63 |

Tabla A 10. Dimensionado y costes de los sistemas híbridos para cada corriente residual industrial.

| | | A _{memb} (m ²) | L (m) | D (m) | t _{ruptura} (s) | C _{inv} (€) | C _{op} (€/año) | C _{anual} (€/año) | F (kmol/h) |
|----------------|----------------|-------------------------------------|-------|-------|--------------------------|------------------------|-------------------------|----------------------------|------------|
| COG Compres A | 1 etapa L = 6m | 600.20 | 6.00 | 3.00 | 866 | 8.44·10 ⁺⁰⁶ | 1.39·10 ⁺⁰⁶ | 2.44·10 ⁺⁰⁶ | 220.78 |
| | 1 etapa L = 3m | 301.60 | 5.00 | 2.50 | 851 | 8.30·10 ⁺⁰⁶ | 1.39·10 ⁺⁰⁶ | 2.42·10 ⁺⁰⁶ | 130.42 |
| | 2 etapa L = 6m | 980.20 | 7.00 | 3.50 | 1049 | 8.62·10 ⁺⁰⁶ | 1.39·10 ⁺⁰⁶ | 2.44·10 ⁺⁰⁶ | 273.39 |
| | 2 etapa L = 3m | 527.80 | 6.00 | 3.00 | 929 | 8.44·10 ⁺⁰⁶ | 1.39·10 ⁺⁰⁶ | 2.42·10 ⁺⁰⁶ | 201.23 |
| | 3 etapa L = 6m | 1281.80 | 7.00 | 3.50 | 968 | 8.63·10 ⁺⁰⁶ | 1.39·10 ⁺⁰⁶ | 2.44·10 ⁺⁰⁶ | 288.30 |
| | 3 etapa L = 3m | 716.30 | 6.00 | 3.00 | 861 | 8.45·10 ⁺⁰⁶ | 1.39·10 ⁺⁰⁶ | 2.42·10 ⁺⁰⁶ | 211.88 |
| COG Compres B | 1 etapa L = 6m | 600.20 | 6.00 | 3.00 | 866 | 1.09·10 ⁺⁰⁷ | 1.67·10 ⁺⁰⁶ | 3.03·10 ⁺⁰⁶ | 220.78 |
| | 1 etapa L = 3m | 301.60 | 5.00 | 2.50 | 851 | 9.89·10 ⁺⁰⁶ | 1.54·10 ⁺⁰⁶ | 2.76·10 ⁺⁰⁶ | 130.42 |
| | 2 etapa L = 6m | 980.20 | 7.00 | 3.50 | 1049 | 1.16·10 ⁺⁰⁷ | 1.76·10 ⁺⁰⁶ | 3.20·10 ⁺⁰⁶ | 273.39 |
| | 2 etapa L = 3m | 527.80 | 6.00 | 3.00 | 929 | 1.07·10 ⁺⁰⁷ | 1.64·10 ⁺⁰⁶ | 2.98·10 ⁺⁰⁶ | 201.23 |
| | 3 etapa L = 6m | 1281.80 | 7.00 | 3.50 | 968 | 1.18·10 ⁺⁰⁷ | 1.78·10 ⁺⁰⁶ | 3.25·10 ⁺⁰⁶ | 288.30 |
| | 3 etapa L = 3m | 716.30 | 6.00 | 3.00 | 861 | 1.11·10 ⁺⁰⁷ | 1.71·10 ⁺⁰⁶ | 3.09·10 ⁺⁰⁶ | 211.88 |
| COG PSA | | 0.00 | 8.00 | 4.00 | 1025 | 5.25·10 ⁺⁶ | 7.30·10 ⁺⁰⁵ | 1.38·10 ⁺⁰⁶ | 143.15 |
| MPG Compres A | 1 etapa L = 6m | 377.00 | 4.00 | 2.50 | 775 | 7.11·10 ⁺⁰⁵ | 3.24·10 ⁺⁰⁴ | 1.21·10 ⁺⁰⁵ | 101.19 |
| | 1 etapa L = 3m | 188.50 | 3.50 | 2.00 | 835 | 7.46·10 ⁺⁰⁵ | 3.24·10 ⁺⁰⁴ | 1.25·10 ⁺⁰⁵ | 53.86 |
| | 2 etapa L = 6m | 603.20 | 4.50 | 3.00 | 865 | 8.12·10 ⁺⁰⁵ | 3.24·10 ⁺⁰⁴ | 1.33·10 ⁺⁰⁵ | 125.73 |
| | 2 etapa L = 3m | 339.30 | 4.00 | 2.50 | 866 | 7.09·10 ⁺⁰⁵ | 3.24·10 ⁺⁰⁴ | 1.20·10 ⁺⁰⁵ | 92.41 |
| | 3 etapa L = 6m | 829.40 | 4.00 | 3.00 | 775 | 8.54·10 ⁺⁰⁵ | 3.24·10 ⁺⁰⁴ | 1.38·10 ⁺⁰⁵ | 178.00 |
| | 3 etapa L = 3m | 490.10 | 5.00 | 3.00 | 1025 | 8.05·10 ⁺⁰⁵ | 3.24·10 ⁺⁰⁴ | 1.32·10 ⁺⁰⁵ | 125.73 |
| MPG Compres B | 1 etapa L = 6m | 377.00 | 4.00 | 2.50 | 775 | 1.88·10 ⁺⁰⁶ | 1.59·10 ⁺⁰⁵ | 3.92·10 ⁺⁰⁵ | 101.19 |
| | 1 etapa L = 3m | 188.50 | 3.50 | 2.00 | 835 | 1.34·10 ⁺⁰⁶ | 8.79·10 ⁺⁰⁴ | 2.54·10 ⁺⁰⁵ | 53.86 |
| | 2 etapa L = 6m | 603.20 | 4.50 | 3.00 | 865 | 2.46·10 ⁺⁰⁶ | 2.27·10 ⁺⁰⁵ | 5.33·10 ⁺⁰⁵ | 125.73 |
| | 2 etapa L = 3m | 339.30 | 4.00 | 2.50 | 866 | 1.77·10 ⁺⁰⁶ | 1.46·10 ⁺⁰⁵ | 3.66·10 ⁺⁰⁵ | 92.41 |
| | 3 etapa L = 6m | 829.40 | 4.00 | 3.00 | 775 | 2.82·10 ⁺⁰⁶ | 2.74·10 ⁺⁰⁵ | 6.24·10 ⁺⁰⁵ | 178.00 |
| | 3 etapa L = 3m | 490.10 | 5.00 | 3.00 | 1025 | 2.24·10 ⁺⁰⁶ | 1.96·10 ⁺⁰⁵ | 4.73·10 ⁺⁰⁵ | 125.73 |
| MPG PSA | | 0.00 | 6.00 | 4.00 | 990 | 6.54·10 ⁺⁰⁵ | 0.00·10 ⁺⁰⁰ | 8.11·10 ⁺⁰⁴ | 123.42 |
| APG | 1 etapa L = 3m | 37.70 | 2.20 | 1.10 | 917 | 1.03·10 ⁺⁰⁵ | 0.00·10 ⁺⁰⁰ | 1.28·10 ⁺⁰⁴ | 8.88 |
| | 2 etapa L = 3m | 75.40 | 2.50 | 1.25 | 879 | 1.33·10 ⁺⁰⁵ | 0.00·10 ⁺⁰⁰ | 1.64·10 ⁺⁰⁴ | 13.12 |
| | 3 etapa L = 3m | 113.10 | 2.50 | 1.25 | 774 | 1.35·10 ⁺⁰⁵ | 0.00·10 ⁺⁰⁰ | 1.67·10 ⁺⁰⁴ | 14.26 |
| APG PSA | | 0.00 | 3.00 | 1.50 | 885 | 1.86·10 ⁺⁰⁵ | 0.00·10 ⁺⁰⁰ | 2.31·10 ⁺⁰⁴ | 9.82 |

Tabla A 11. Concentraciones de permeado que se alimentan a la adsorción.

| | | % _v CO ₂ | % _v CO | % _v H ₂ | % _v N ₂ | % _v CH ₄ |
|-----|----------------|--------------------------------|-------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| COG | 1 etapa L = 6m | 3.65 | 0.28 | 94.36 | 0.13 | 1.58 |
| | 1 etapa L = 3m | 3.22 | 0.20 | 95.33 | 0.10 | 1.16 |
| | 2 etapa L = 6m | 4.19 | 0.42 | 92.79 | 0.20 | 2.40 |
| | 2 etapa L = 3m | 3.54 | 0.26 | 94.62 | 0.12 | 1.46 |
| | 3 etapa L = 6m | 4.48 | 0.57 | 91.44 | 0.27 | 3.23 |
| | 3 etapa L = 3m | 3.83 | 0.32 | 93.91 | 0.15 | 1.80 |
| MPG | 1 etapa L = 6m | 0.32 | 7.15 | 91.30 | 0.44 | 0.79 |
| | 1 etapa L = 3m | 0.27 | 7.98 | 90.71 | 0.37 | 0.67 |
| | 2 etapa L = 6m | 0.40 | 6.28 | 91.77 | 0.56 | 1.00 |
| | 2 etapa L = 3m | 0.31 | 7.30 | 91.20 | 0.42 | 0.77 |
| | 3 etapa L = 6m | 0.52 | 5.64 | 91.84 | 0.72 | 1.29 |
| | 3 etapa L = 3m | 0.36 | 6.68 | 91.58 | 0.49 | 0.89 |
| APG | 1 etapa L = 3m | 0.00 | 0.00 | 97.39 | 1.10 | 1.51 |
| | 2 etapa L = 3m | 0.00 | 0.00 | 95.59 | 1.87 | 2.54 |
| | 3 etapa L = 3m | 0.00 | 0.00 | 93.06 | 2.97 | 3.97 |

Tabla A 12. Resultados de las configuraciones óptimas para cada corriente.

| | COG | MPG | APG |
|--------------------------------------|---------|-------|---------|
| Configuración | Híbrido | PSA | Híbrido |
| t adsorción (s) | 584 | 567 | 568 |
| t despresurización (s) | 60 | 60 | 60 |
| t purga (s) | 464 | 447 | 448 |
| t presurización (s) | 60 | 60 | 60 |
| F purga (kmol/h) | 20 | 25 | 1.7 |
| Recuperación (%) | 51.4 | 40.4 | 85.3 |
| F neto H₂ (kmol/h) | 150.03 | 83.12 | 11.96 |