

IMPLEMENTACIÓN DE UN MODELO PARA LA REMOCIÓN DE H<sub>2</sub>S MEDIANTE  
SORBENTES SÓLIDOS

LUIS EDUARDO HIGUERA CALDERON

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA  
FACULTAD DE INGENIERÍAS  
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BOGOTÁ D.C.  
2018

IMPLEMENTACIÓN DE UN MODELO PARA LA REMOCIÓN DE H<sub>2</sub>S MEDIANTE  
SORBENTES SÓLIDOS

LUIS EDUARDO HIGUERA CALDERON

Proyecto de investigación para optar por el título de  
INGENIERO QUÍMICO

Director

Yovanny Morales Hernández.  
Ingeniero Químico.

Codirector

Jaime Eduardo Arturo Calvache.  
Ingeniero Químico

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA  
FACULTAD DE INGENIERÍAS  
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BOGOTÁ D.C.  
2018

Nota De Aceptación

---

---

---

---

---

---

---

Firma Docente Investigador

---

Firma Docente Jurado 1

---

Firma Docente Jurado 2

Bogotá, D.C. Octubre, 2018.

## **DIRECTIVAS DE LA UNIVERSIDAD**

Presidente de la Universidad y Rector del Claustro

**Dr. JAIME POSADA DÍAZ**

Vicerrector de Desarrollo y Recursos Humanos

**Dr. LUIS JAIME POSADA GARCÍA-PEÑA**

Vicerrectora Académica y de Posgrados

**Dra. ANA JOSEFA HERRERA VARGAS**

Secretario General

**Dr. JUAN CARLOS POSADA GARCÍA-PEÑA**

Decano Facultad de Ingenierías

**Ing. JULIO CÉSAR FUENTES ARISMENDI**

Director de Investigaciones

**Ing. ARMANDO FERNANDEZ CÁRDENAS**

Director del Programa de Ingeniería Química

**Ing. LEONARDO DE JESÚS HERRERA GUTIÉRREZ**

Las directivas de la Fundación Universidad de América, los jurados calificadores y el cuerpo docente no son responsables por los criterios e ideas expuestas en el presente documento. Estos corresponden únicamente a los autores.

## **DEDICATORIA**

Dedico esta tesis a mis papas a los cuales les debo todo de mí, a mi familia que estuvo siempre apoyándome y dándome fuerzas para realizar esta bella carrera, y a los amigos que siempre me estuvieron motivando para la terminación de este proyecto.

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco a mis papás por su apoyo incondicional, a mis hermanos por toda la colaboración prestada, a los profesores Yovanny Morales y Jaime Arturo por tenerme tanta paciencia, y por último a todos mis amigos que contribuyeron en este trabajo de grado.

## CONTENIDO

	pág.
RESUMEN	14
INTRODUCCIÓN	15
OBJETIVOS	16
1. MARCO REFERENCIAL	17
1.1 BIOGÁS	17
1.1.1 Limpieza del biogás.	18
1.1.2 Métodos de limpieza.	19
1.2 ADSORCIÓN	20
1.2.1 Equilibrio en la adsorción.	21
1.2.1.1 Isotermas de adsorción.	21
1.3 MÉTODOS NÚMERICOS PARA LA SOLUCIÓN DE PDE'S	22
1.3.1 Method of the Line (MOL).	23
1.3.2 Diferencias finitas.	23
2. SELECCIÓN DEL SORBENTE SÓLIDO	24
2.1 SORBENTES SÓLIDOS	24
2.2 PREDICCIÓN DE MEZCLAS MULTICOMPONENTE	26
2.3 SELECCIÓN DEL ADSORBENTE PARA LA REMOCIÓN	27
3. MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN	30
3.1 ECUACIONES QUE GOBIERNAN UN EQUIPO DE ADSORCIÓN	30
3.1.1 Cambio en la Presión.	32
3.1.2 Resistencia de la capa limite externa.	
3.1.3 Resistencia a la difusión de macroporo.	32
3.1.4 Resistencia a la difusión de microporo.	33
3.1.5 Coeficientes de transferencia de masa.	33
3.2 SIMPLIFICACIONES DEL MODELO	34
3.2.1 Equilibrio local instantáneo.	35



3.2.2 Linear Driving Force.	35
3.3 SOLUCIÓN ANALÍTICA	35
3.4 IMPLEMENTACIÓN DEL MODELO	36
3.5 VALIDACIÓN DEL MODELO	37
3.5.1 Validación frente a la solución analítica.	37
3.5.2 Validación frente a datos experimentales	40
4. CONCLUSIONES	43
5. RECOMENDACIONES	44
BIBLIOGRAFÍA	45

## LISTA DE GRÁFICAS

	pág
Gráfica 1. Diagrama circular de tecnologías usadas en la limpieza de biogás dentro de Task 37.	20
Gráfica 2. Volumen de control para un lecho fijo.	30
Gráfica 3. Curvas de ruptura de la solución numérica y solución analítica	39
Gráfica 4. Curva de ruptura simulada y experimental	41

## LISTA DE TABLAS

	pág
Tabla 1. Propiedades y composición de biogás crudo y gas natural.	17
Tabla 2. Especificaciones de calidad mínimas del biogás para redes aisladas	19
Tabla 3. Sorbentes encontrados en la literatura.	24
Tabla 4. Parámetros de los sorbentes usados en IAST.	27
Tabla 5. Selectividad de los adsorbentes.	28
Tabla 6. Parámetros de selección	28
Tabla 7. Diagrama de flujo del programa.	37
Tabla 8. Parámetros para la solución analítica	37
Tabla 9. Desviación media cuadrática de la solución numérica.	39

## LISTA DE SÍMBOLOS

“En el proyecto se utilizó el sistema internacional.”

### Subíndices

$e$	Difusividad efectiva.
$b_i$	Transporte de barrera.
$F$	Isoterma de Freundlich.
$H$	Isoterma Lineal.
$i$	Componente $i$ de la mezcla.
$k$	Difusividad de Knudsen.
$L$	Dispersión axial.
$m$	Difusividad molecular
$max$	Carga máxima.
$Lang$	Isoterma de Langmuir.
$o$	Inicial.
$p$	Propiedad en la partícula.
$pore$	Propiedad en el poro de la partícula.
$t$	Total.
$toth$	Isoterma de toth.
$\mu$	Propiedad en el microporo de la partícula

### Superíndices

*	Equilibrio.
°	Estado de referencia.

### Símbolo

$\mathcal{A}$	Área superficial.
$C$	Concentración.
$D$	Coefficiente de Difusión.
$d$	Diámetro.
$f_{tor}$	Factor de tortuosidad.
$K$	Coefficiente de equilibrio de isoterma.
$K_a$	Coefficiente global de transferencia de masa.
$k_{ext}$	Coefficiente de transporte externo.
$n_F$	Constante de Freundlich.
$MM_i$	Masa Molecular del componente $i$ .
$P$	Presión.
$q$	Carga del adsorbente.

$\bar{q}$	Carga promedio en la partícula de adsorbato por unidad másica de adsorbente.
$\bar{q}$	Carga promedio en la superficie de la partícula de adsorbato por unidad másica de adsorbente.
$R$	Radio.
$Ru$	Constante universal del gas ideal.
$Re$	Número adimensional de Reynolds
$S_{i,j}$	Selectividad del componente i en el componente j.
$Sc$	Número adimensional de Schmidt.
$Sh$	Número adimensional de Sherwood.
$T$	Temperatura.
$t$	Tiempo.
$u$	Velocidad Intersticial en el lecho.
$V$	Volumen de difusión.
$x$	Composición en la superficie del sorbente.
$y$	Composición en la fase de vapor
$z$	Eje Axial del lecho.
$Z$	Factor de compresibilidad.

#### Letras griegas

$\xi$	Eje axial adimensional.
$\varepsilon$	Fracción de lecho vacío.
$\mu$	Viscosidad en el <i>bulk</i> del fluido.
$\pi$	Presión de dispersión.
$\rho$	Densidad del <i>bulk</i> del fluido.
$\rho_p$	Densidad de partícula.
$\tau$	Tiempo adimensional.
$\Phi$	Concentración adimensional.
$\varphi$	Carga adimensional.

## RESUMEN

Se realizó la selección de un sorbente sólido para la remoción de ácido sulfhídrico a partir de la capacidad en equilibrio y la selectividad, para algunos sorbentes se calculó la selectividad usando *Ideal Adsorption Solution Theory* (IAST). El sorbente PSAC fue el que mostro tener la mejor capacidad de adsorción a 2000 ppm y la zeolita NaY mostro una selectividad de ácido sulfhídrico en metano de aproximadamente 7000.

Se realizó la implementación del modelo convección-dispersión para una columna de lecho fijo, usando la simplificación *Linear Driving Force* y las isothermas lineal y Langmuir, para la solución de las ecuaciones diferenciales parciales se usó *Method Of the Line* (MOL) junto con el método de las diferencias finitas, con la finalidad de predecir las curvas de ruptura de un lecho fijo para la remoción de ácido sulfhídrico proveniente de una corriente simulada de biogás.

Se validó el modelamiento con la solución analítica de Klinkenberg usando 100 pasos para el método numérico con una desviación media cuadrática de 0.0029. También se predijo la curva de ruptura a una concentración de  $8.8393 \times 10^{-2}$  mol  $H_2S/g$  ads, y se comparó gráficamente con los datos experimentales, dando como resultado que el modelo Lineal con dispersión axial se ajusta después de un tiempo de 150 minutos.

**PALABRAS CLAVE: Adsorción, Ácido Sulfhídrico, Biogás y Remoción.**

## INTRODUCCIÓN

Es creciente el interés que se ha tomado por el biogás en estas últimas dos décadas por ser una fuente de energía la cual puede provenir de diferentes tipos de biomasa y se obtiene por medio de la digestión anaerobia de la biomasa seleccionada. La presencia de ácido sulfhídrico en el biogás resulta en varios problemas con los equipos como agente oxidante en las tuberías, turbinas y equipos, así como la desactivación de catalizadores, y finalmente puede causar problemas medio ambientales como lluvia ácida o aumentar el calentamiento global<sup>1</sup>.

En el proyecto de grado de Angie García y Juan Gómez “Evaluación de la producción de biogás a partir de residuos vegetales obtenidos en la central de abastos de Bogotá mediante digestión anaerobia”. Se realizaron diferentes mezclas de sustratos con los residuos de Corabastos Bogotá para seleccionar cual entre las diferentes mezclas es el mejor sustrato para el digestor, en sus recomendaciones los autores precisan que es necesario implementar un sistema de limpieza del biogás para su aprovechamiento en generación de energía eléctrica, por este motivo el semillero de investigación en procesos de separación no convencionales (GPS) se interesa en realizar la remoción de las impurezas del biogás, siendo el ácido sulfhídrico una de las principales impurezas que se busca remover.

Una de las alternativas para la remoción es el uso de sorbentes sólidos la cual compete por su simplicidad y efectividad<sup>2</sup>. El presente proyecto tiene como objetivo dar los primeros pasos para la adsorción de H<sub>2</sub>S, donde es indispensable seleccionar el adsorbato idóneo para la eliminación de esta impureza, y la predicción correcta de las curvas de residuo.

---

<sup>1</sup> GARCÍA, G., et al. Use of Different Residues for High Temperature Desulphurisation of Gasification Gas. 2011. p. 644-651 1385-8947

<sup>2</sup> BALLON L., Hinge J. Biogas Upgrading Evaluation of Methods for H<sub>2</sub>S Removal. p. 1-31

## **OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GENERAL**

Realizar la implementación de un modelo para la remoción de H<sub>2</sub>S por medio de un sorbente sólido.

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Seleccionar el adsorbente indicado para el modelamiento.
- Deducir el modelo del diseño del adsorbedor para el sistema H<sub>2</sub>S – Biogás.
- Realizar la programación del modelo para la remoción de H<sub>2</sub>S.
- Validar el modelo frente a datos experimentales.



## 1. MARCO REFERENCIAL

### 1.1 BIOGÁS

El biogás es el producto de la degradación de materia orgánica bajo condiciones anaerobias en un digester, esta es una mezcla que contiene principalmente 60% de metano y 40% de dióxido de carbono<sup>3</sup>. Al ser producto de un proceso con microorganismos también trae trazas de otros componentes orgánicos e inorgánicos que resultan importantes para el crecimiento de la “biomasa”, estos son mostrados en la tabla 1 en donde también se encuentran su proporción e impacto que tendrá en la utilización del biogás.

Tabla 1. Propiedades y composición de biogás crudo y gas natural.

Parámetro	Unidad de unidades	Biogás de vertederos	Biogás de digestión anaeróbica	Gas Natural	Impacto en la utilización del biogás
Valor menor de Calentamiento	MJ/N m <sup>3</sup>	16	23	39	
CH <sub>4</sub>	% mol	35 - 65	60 - 70	85 - 92	
Hidrocarburos pesados	% mol	0	0	9	
H <sub>2</sub>	% mol	0 - 3	0	-	
CO <sub>2</sub>	% mol	15 - 40	30 - 40	0.2 - 1.5	Decrecimiento del poder calorífico, propiedades antidetonantes del motor, corrosión
H <sub>2</sub> O	% mol	1 - 5	1 - 5	-	Corrosión, daño durante la condensación y congelamiento
N <sub>2</sub>	% mol	15	0,2	0,3	Decrecimiento del poder calorífico, propiedades antidetonantes del motor
O <sub>2</sub>	% mol	1	0	-	Corrosión

<sup>3</sup> ZULKEFLI, Nurul, et al. Overview of H<sub>2</sub>S Removal Technologies from Biogas Production; En: International Journal of Applied Engineering Research. vol. 11, p. 10060-10066

Tabla 1. (Continuación)

Parámetro	Unidades	Biogás de vertederos	Biogás de digestión anaeróbica	Gas Natural	Impacto en la utilización del biogás
<b>H2S</b>	ppm	0 - 100	0 - 4000	1.1 - 5.9	Corrosión, envenenamiento del catalizador, emisiones al ambiente y salud
<b>NH3</b>	ppm	5	100	-	Emisiones al medio ambiente, propiedades antidetonantes del motor, corrosión
<b>Total CI</b>	mg/N m <sup>3</sup>	5	100	-	

Fuente: Sun, Qie, *et al.* Selection of appropriate biogas upgrading technology-a review of biogas cleaning, upgrading and utilisation. 2015.

La composición del biogás varía según el sustrato usado, la tecnología de fermentación y método de recolección<sup>4</sup>. Algunos de los sustratos usados ampliamente en la digestión anaerobia (DA) son: compostaje comercial, lodos de aguas residuales, estiércol de animales de granja, residuos agroindustriales<sup>5,6</sup>.

**1.1.1 Limpieza del biogás.** Según la aplicación que se le dé al biogás, este debe cumplir con ciertas especificaciones, con el fin de cumplir de manera adecuada su función. Para ser usado en redes aisladas la resolución 240 de 2016 de la Comisión de Regulación de Energía y Gas del Ministerio de Minas y Energía de la República de Colombia<sup>7</sup> establece las especificaciones de calidad mínimas que el biogás debe cumplir, estas son mostradas en la tabla 2.

<sup>4</sup> SUN,Qie, *et al.* Selection of Appropriate Biogas Upgrading Technology-a Review of Biogas Cleaning, Upgrading and Utilisation. 2015. p. 521-5321364-0321

<sup>5</sup> CASTRO,L., *et al.* Low Cost Digester Monitoring Under Realistic Conditions: Rural use of Biogas and Digestate Quality. 2017. p. 311-3170960-8524

<sup>6</sup> GARCIA,Angie Mariana y GÓMEZ,Juan Daniel. EVALUACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE BIOGÁS A PARTIR DE RESIDUOS VEGETALES OBTENIDOS EN LA CENTRAL DE ABASTOS DE BOGOTÁ MEDIANTE DIGESTIÓN ANAEROBIA; Fundación Universidad de América, 2016.

<sup>7</sup> COLOMBIA, COMISION DE REGULACIÓN DE ENERGIA Y GAS. Resolución no. 240 De 2016. 2016a.

Tabla 2. Especificaciones de calidad mínimas del biogás para redes aisladas

<b>Especificaciones</b>	<b>Cantidad</b>	<b>Unidad</b>
Poder calorífico inferior	>16	MJ/m <sup>3</sup>
Índice de Wobbe	>18	MJ/m <sup>3</sup>
Metano	>50	mol %
Ácido Sulfhídrico	<5.86x10 <sup>-4</sup>	mol/m <sup>3</sup>
Dióxido de Carbono	<45	mol %
Siloxanos*	<1.11x10 <sup>-4</sup>	mol/m <sup>3</sup>
Compuestos halogenados*	<2.82x10 <sup>-4</sup>	mol(Cl)/m <sup>3</sup>

\*Variables a controlar adicionales cuando el sustrato es de fuentes residuales, industriales o urbanas.

Fuente: Comisión De Regulación De Energía Y Gas. Resolución no. 240 De 2016. 2016a.

El biogás puede depurarse a biometano, retirando los componentes que además del metano están presentes. Siendo un proceso crucial retirar el dióxido de carbono de esta mezcla. Por otro lado, la remoción de ácido sulfhídrico es necesaria a pesar de ser un compuesto con una baja concentración, por ejemplo, a concentraciones superiores a 500 mg/m<sup>3</sup> muestra efectos corrosivos en equipos como motores, intercambiadores de calor, tuberías, turbinas y etc<sup>8</sup>; lo que disminuiría la vida útil de estos equipos y aumentaría los costos de mantenimiento.

**1.1.2 Métodos de limpieza.** Dada la importancia del biogás como fuente de energía, se ha establecido el grupo internacional Task 37 el cual cubre lo relacionado con la digestión anaerobia de alimentación de biomasa con diferentes sustratos<sup>9</sup>. Algunos de sus miembros son países como Alemania el cual produce en energía eléctrica a partir del biogás 36,775 GWh en el año 2015<sup>10</sup>, Reino Unido con 309 MWh en energía eléctrica con un número de plantas operacionales de 316<sup>11</sup>. Allí se reúnen los reportes de los países miembros, para el año 2016 el número de plantas de reformado dentro de Task 37 fue de 480, en la gráfica 1 se muestran las proporciones de tecnologías usadas en la limpieza de biogás<sup>12</sup>.

<sup>8</sup> GONZALEZ AGUILERA, PALOMA; GUTIERREZ ORTIZ, FRANCISCO JAVIER y Á. Estudio De La Adsorción De Sulfuro De Hidrógeno Usando Lodos Secos De Depuradora Con Aplicación Al Biogás De Vertedero. Evaluación Experimental, Modelado Y Simulación. UNIVERSIDAD DE SEVILLA,

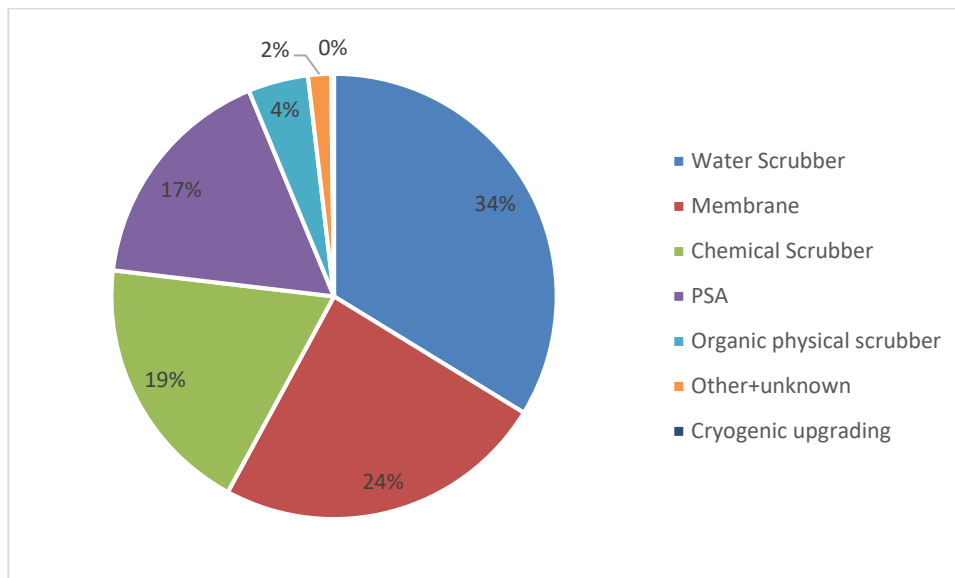
<sup>9</sup>[Anónimo]Task 37: Energy from Biogas. [Consultado el 31, Octubre] Disponible en: <http://task37.ieabioenergy.com/about-task-37.html>

<sup>10</sup>LIEBETRAU, Jan; DENYSENK, Velina y GROMKE, Jaqueline. IEA Bioenergy Task 37: Country Report Germany. 2017.

<sup>11</sup>LUKEHURST, Clare y ADBA. UK Country Report. 2017.

<sup>12</sup>[Anónimo]Upgradin Plant List 2016. 2016b.

Gráfica 1. Diagrama circular de tecnologías usadas en la limpieza de biogás dentro de Task 37.



Fuente: Task 37 Plant List 2016, [task37.ieabioenergy.com/plant-list.html](http://task37.ieabioenergy.com/plant-list.html)

Como se muestra en la gráfica 1, una de las tecnologías más usadas es la de *Water Scrubber* que es la absorción física de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  en agua, le sigue la tecnología de membranas cuyo principio es el transporte de masa a través de una membrana delgada debido a la diferencia de presión parcial sobre esta, *Chemical Scrubber* es la absorción química debido a los enlaces químicos formados entre el soluto y solvente, *Pressure Swing Adsorption (PSA)* es la adsorción con cambio de presión, esta se debe a las fuerzas y enlaces que puede formar el sorbente sólido con el adsorbato y el paso de regeneración del adsorbente debido al cambio de presión y *Cryogenic upgrading* el cual es un método que implica la compresión del biogás para lograr condensaciones fraccionadas<sup>13</sup>.

## 1.2 ADSORCIÓN

La adsorción es un fenómeno de transferencia de materia, se da sobre la superficie de un sorbente sólido (adsorbente) y uno o varios componentes de una fase fluida (adsorbato), el adsorbato se transporta desde el *bulk* del fluido pasando por la capa limite, el macroporo y microporo del sorbente sólido<sup>14</sup>.

<sup>13</sup> MORERO, Betzabet; GROPELLI, Eduardo y CAMPANELLA, Enrique A. Revision de las principales tecnologías de purificación de biogas. En: Ciencia Y Tecnología. Jan 1, . p. 187

<sup>14</sup> SEADER, J. D.; HENLEY, E. J. y ROPER, D. K. Separation Process Principles with Applications using Process Simulators. Wiley, 2015. 9781118950746. P. 451

**1.2.1 Equilibrio en la adsorción.** Para la adsorción se forma un equilibrio dinámico, donde el soluto se está transportando entre el bulk del fluido y la superficie del sólido, los datos del equilibrio están en términos de la concentración y la carga del sorbato en el adsorbente. Usualmente los datos del equilibrio se realizan a temperatura constante, donde la relación entre la concentración y la carga está dada por una isoterma de adsorción.

**1.2.1.1 Isotermas de adsorción.** Existe una amplia gama de isotermas en la literatura, las cuales pueden tener un fundamento teórico desde el punto de vista termodinámico, cinético o empírico. Usualmente para los gases la concentración se expresa como la presión parcial del componente.

- **Isoterma de Gibbs**

La isoterma de Gibbs surge desde las relaciones clásicas de equilibrio termodinámico, teniendo en cuenta la vista gibbsiana, la cual adopta al adsorbente como un inerte termodinámico y una propiedad intensiva llamada presión de dispersión ( $\pi$ ) la cual se define como la diferencia de la tensión superficial entre una superficie cubierta de adsorbato y una superficie limpia.

$$\mathcal{A} * \left( \frac{\partial \pi}{\partial P} \right) = \frac{RT}{P} n_s \quad (1)$$

Donde  $\mathcal{A}$  representa el área superficial,  $R$  la constante universal del gas ideal,  $T$  la temperatura,  $P$  la presión y  $n_s$  denota las moles del sorbente. La isoterma de Gibbs es usada para obtener isotermas de adsorción a partir de ecuaciones de estado en las cuales se reemplaza el termino  $V(P, T)$  por  $\mathcal{A}(\pi, T)$ <sup>15</sup>.

- **Isoterma lineal**

La isoterma lineal está dada por el uso de la ley del gas ideal sobre la isoterma de Gibbs, la cual es análoga a la ley de Henry<sup>16</sup>, donde  $q(P_i)$  es la carga en equilibrio con la presión parcial del componente  $i$  y  $K_H$  es la constante de equilibrio de la isoterma lineal.

$$q(P_i) = K_H P_i \quad (2)$$

Usualmente se comprueba que una isoterma es consistente termodinámicamente cuando esta se reduce a la isoterma lineal cuando la presión parcial del soluto tiende a 0.

---

<sup>15</sup> RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. Wiley, 1984. 9780471866060. P. 68

<sup>16</sup> Ibid., p. 66

- **Isoterma de Langmuir**

La Isoterma de Langmuir se desarrolla a partir de la ley de acción de masas, en donde se supone una reacción de quimisorción, una superficie homogénea de los poros del sorbente y está restringida a una capa monomolecular<sup>17</sup>.  $K_L$  representa la constante de equilibrio de Langmuir y  $q_{max}$  la carga máxima del sistema adsorbente-adsorbato.

$$q(P_i) = q_{max} \frac{K_{Lang} P_i}{1 + K_{Lang} P_i} \quad (3)$$

- **Isoterma de Freundlich**

La isoterma de Freundlich es un desarrollo empírico en donde sus constantes son dependientes de la temperatura, el problema de esta isoterma es que no es consistente termodinámicamente pues no se reduce a la ley de Henry además que la ecuación no predice la carga máxima de la isoterma<sup>18</sup>.

$$q(P_i) = K_F P_i^{n_F} \quad (4)$$

Donde  $K_F$  es el coeficiente de equilibrio de Freundlich y  $n_F$  es una constante de Freundlich.

- **Isoterma de Toth**

La isoterma de Toth formulada en 1971 por Jozsef Toth, tiene como suposiciones una monocapa molecular y una superficie no homogénea en donde el parámetro  $n_{toth}$  se encuentra en el intervalo de 0 a 1 siendo 0 para extremadamente no homogéneo<sup>19</sup>,  $K_{toth}$  hace referencia a la constante de equilibrio de la isoterma de Toth.

$$q(P) = q_m \frac{K_{toth} P}{(1 + (K_{toth} P)^n)^{\frac{1}{n_{toth}}}} \quad (5)$$

### 1.3 MÉTODOS NÚMERICOS PARA LA SOLUCIÓN DE PDE'S

Debido a que los modelos que incluyen isotermas no lineales y/o dispersión axial no tienen una solución exacta es necesario utilizar un método numérico para la solución

---

<sup>17</sup> SEADER, J. D.; HENLEY, E. J. y ROPER, D. K. Separation Process Principles with Applications using Process Simulators. Wiley, 2015. 9781118950746 p. 464.

<sup>18</sup> *Ibíd.*, p. 463.

<sup>19</sup> TOTH, J. State Equation of the Solid-Gas Interface Layers. En: Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae. vol. 69, no. 3, p. 311-328

del sistema de ecuaciones diferenciales parciales, a continuación, se presentan los utilizados en este trabajo.

**1.3.1 Method of the Line (MOL).** En este método se usa un modelo de discretización para el espacio como diferencias finitas, con el fin de obtener un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, las cuales se pueden integrar usando un método para solución de ODE's<sup>20</sup>.

**1.3.2 Diferencias finitas.** La aproximación de las diferencias finitas consiste discretizar el espacio y el tiempo por medio de la serie de Fourier para obtener ecuaciones algebraicas las cuales se pueden solucionar fácilmente, al realizar la discretización de los términos diferenciales se obtiene una cuadrícula en términos del espacio y el tiempo.

La notación utilizada se muestra a continuación en la ecuación 6.

$$\frac{\partial f(z_i, t^n)}{\partial z} = \frac{\partial f}{\partial z} \Big|_i^n = f_z \Big|_i^n \quad (6)$$

Para la discretización se cuenta con las diferencias finitas hacia atrás ecuación 7, centradas ecuación 8 y hacia adelante ecuación 9,  $\Delta z$  denota el paso que hay en la cuadrícula para el espacio y  $\Delta t$  el cambio que hay en el tiempo, estos dos valores están relacionados con la estabilidad del método<sup>21</sup>.

$$f_z \Big|_i^n = \frac{f_i^n - f_{i-1}^n}{\Delta z} \quad (7)$$

$$f_z \Big|_i^n = \frac{f_{i+1}^n - f_{i-1}^n}{2\Delta z} \quad (8)$$

$$f_z \Big|_i^n = \frac{f_{i+1}^n - f_i^n}{\Delta z} \quad (9)$$

Las ecuaciones 7, 8 y 9 pueden expandirse respecto a los puntos tomados, para así aumentar el orden en error de las ecuaciones, las diferenciales de segundo orden también se pueden discretizar por diferencias finitas.

---

<sup>20</sup> VANDE WOUWER, Alain; SAUCEZ, Philippe y VILAS, Carlos. Simulation of ODE/PDE Models with MATLAB®, OCTAVE and SCILAB : Scientific and Engineering Applications. 1 ed. Cham: Springer, 2014. 9783319067896

<sup>21</sup> HOFFMAN, J. D. y FRANKEL, S. Numerical Methods for Engineers and Scientists, Second Edition, Taylor & Francis, 2001. 9780824704438. p. 605

## 2. SELECCIÓN DEL SORBENTE SÓLIDO

### 2.1 SORBENTES SÓLIDOS

La selección del sorbente sólido es uno de los factores más importantes en la etapa de diseño de un proceso de adsorción, debido a que este representa una alta porción en los costos de operación del equipo. La interacción entre el sorbente sólido y el soluto determina el comportamiento del equilibrio y el transporte de masa, factores que juegan un papel muy importante en el diseño del equipo<sup>22</sup>.

Los parámetros para la selección del sorbente sólido fueron la capacidad de adsorción en la mezcla y la selectividad del ácido sulfhídrico en el metano, para los sorbentes en los que se realizó la experimentación en condiciones dinámicas no fue posible determinar la selectividad puesto que solo se mostraban los datos del ácido sulfhídrico.

Para la remoción de H<sub>2</sub>S de una corriente de biogás simulada se ha encontrado algunos sorbentes, los cuales disponen de datos experimentales suficientes del equilibrio y de las curvas de ruptura. Algunas propiedades básicas del sorbente son puestas en la tabla 3, junto con las condiciones de operación y el material del sorbente.

Tabla 3. Sorbentes encontrados en la literatura.

Nombre Sorbente	Material del sorbente	Propiedades Sorbente	Condiciones de operación	Referencia
LG700PA*	Lodos secos de depuradora	Densidad aparente ( $kg/m^3$ ) = 481.0, Área superficial BET ( $m^2/g$ ) = 89.937, Volumen de poro ( $cm^3/g$ ) = 0.062	25°C, velocidad de flujo 1.1 L/min, rango de H <sub>2</sub> S 162-1980 ppm	(Gutiérrez Ortiz et al. 2014)
PSAC*	Carbón activado de cascara de palma impregnado con hidróxido de sodio y nitrato de cerio	Densidad aparente ( $kg/m^3$ ) = 420~520, Área superficial BET ( $m^2/g$ ) = 1183, Volumen de poro ( $cm^3/g$ ) = 0.35	30-70 °C, velocidad de flujo 500 mL/min, concentración de H <sub>2</sub> S 1000-3000 ppm	(Lau et al. 2016)

<sup>22</sup> YANG, Ralph T. CHAPTER 2 - Adsorbents and Adsorption Isotherms. En: YANG, Ralph T. Gas Separation by Adsorption Processes. Butterworth-Heinemann, 1987. p. 9-48.



Tabla 3. (Continuación)

<b>Nombre Sorbente</b>	<b>Material del sorbente</b>	<b>Propiedades Sorbente</b>	<b>Condiciones de operación</b>	<b>Referencia</b>
<b>IAC*</b>	Carbón activado impregnado con Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Densidad aparente (kg/m <sup>3</sup> ) = 451, Área superficial BET (m <sup>2</sup> /g) = 715, Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g) = 0.406	30°C, velocidad de flujo 120mL/min, concentración de H <sub>2</sub> S 100-1000 ppm	(Xiao et al. 2008)
<b>BasolitaA 100</b>	Tereftalato de aluminio en polvo	Área superficial BET (m <sup>2</sup> /g) = 829.9, Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g) = 0.549	30°C, 1.11 g de adsorbente, rango de presión de H <sub>2</sub> S 0 a 15 bar	(Heymans et al. 2012)
<b>TRI-PE-MCM-41</b>	Triamine-grafted pore-expanded mesoporous silica	Área superficial BET (m <sup>2</sup> /g) = 367, Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g) = 0.87	25°C, 1 g de adsorbente, rango de presión de H <sub>2</sub> S 0 a 1 bar	(Belmabkhout et al. 2009)
<b>NaY</b>	Zeolita	Área superficial BET (m <sup>2</sup> /g) = 835, Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g) = 0.34	30°C, rango de presión de H <sub>2</sub> S 0.02 a 1.8 bar	(OLIVEIRA et al. 2015)

\*Experimentos dinámicos

En la tabla 3 se muestran los sorbentes que se van a usar para la selección, se debe tener en cuenta que algunos experimentos del equilibrio fueron en condiciones dinámicas mientras que los demás en condiciones estáticas, esta diferencia en la experimentación es indiferente puesto que las cargas de equilibrio obtenidas deben tener valores cercanos<sup>23</sup>, sin embargo, se debe tener en cuenta que los experimentos dinámicos fueron obtenidos para un biogás simulado a una concentración constante de 60% metano, un rango de ácido sulfhídrico variable según el adsorbente y dióxido de carbono balanceado.

Los experimentos estáticos fueron realizados para cada uno de los componentes puro, la presencia del metano y carbono se deben tener en cuenta al momento de determinar los parámetros de equilibrio para la selección.

<sup>23</sup> LENZ, K.; BESTE, Y. A. y ARLT, W. Comparison of static and dynamic measurements of adsorption isotherms. En: Separation Science and Technology. vol. 37, no. 7, p. 1611-1629

## 2.2 PREDICCIÓN DE MEZCLAS MULTICOMPONENTE

IAST (Ideal Adsorption Solution Theory) propuesto en 1965 por (Myers, Prausnitz 1965) es una técnica que permite el cálculo del equilibrio de la adsorción para mezclas de gases, a partir de las isothermas de adsorción de componente puro<sup>24</sup>.

$$P y_i = P_i^0(\pi) x_i \quad (10)$$

$$Z = \frac{\pi \mathcal{A}}{RT} = \int_0^{P_i^0} \frac{q(P)}{P} dP \quad (11)$$

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1 \quad (12)$$

$$q(P) = f(P) \quad (13)$$

Donde  $y_i$  es la composición en la fase de vapor y  $x_i$  es la composición en la superficie del sorbente.

El set ecuaciones 10 a 13 permiten el cálculo de la composición en la fase adsorbida de una mezcla. Para la solución de estas ecuaciones es necesario los parámetros de la función de isoterma pura de cada componente (Ec. 13), estos parámetros por lo general son obtenidos de datos experimentales. La presión, temperatura y área superficial del sorbente son propiedades que hacen parte de la experimentación, por ende, son los mismos valores que se utilizan para resolver el sistema de ecuaciones.

$$S_{i,j} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{x_i/y_i}{x_j/y_j} = \frac{P_j^0}{P_i^0} \quad (14)$$

$$q_t = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{q(P_i^0)} \quad (15)$$

$$q_i = q_t * x_i \quad (16)$$

Donde  $K_i$  es el coeficiente de distribución,  $q_t$  la carga total y  $q_i$  la carga del componente  $i$  en la mezcla. La ecuación 14 es la selectividad en una mezcla de una sustancia uno en referencia de una sustancia dos, para este caso la sustancia  $i$  es la de interés  $\text{H}_2\text{S}$  mientras que la sustancia  $j$  es  $\text{CH}_4$ , pues es de nuestro interés que se adsorba más ácido sulfhídrico que metano. Las ecuaciones 15 y 16 son la carga total y la carga de la sustancia  $i$  en la mezcla.

<sup>24</sup> MYERS, A. L. y PRAUSNITZ, J. M. Thermodynamics of mixed-gas adsorption. En: AIChE Journal. vol. 11, no. 1, p. 121-127

### 2.3 SELECCIÓN DEL ADSORBENTE PARA LA REMOCIÓN

La selección de los sorbente se realizó bajo los criterios de carga en equilibrio en la mezcla y la selectividad del ácido sulfhídrico en el metano, estos parámetros son muy relevantes debido a que describen el comportamiento en equilibrio de los adsorbentes.

Para la predicción de la selectividad se utilizó la teoría IAST en los sorbentes que presentaban los datos de isoterma pura para los componentes del biogás simulado (H<sub>2</sub>S, CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>). Para el desarrollo de la teoría IAST, se solucionó el set de ecuaciones 10 a 13 para cada punto de la composición de la mezcla ternaria.

Tabla 4. Parámetros de los sorbentes usados en IAST.

<b>Zeolita NaY - Isotherma Langmuir</b>				Referencia
	q <sub>max</sub>	b	-	
<b>H2S</b>	10.2637	0.3002	-	(OLIVEIRA et al. 2015)
<b>CO2</b>	7.9881	0.1508	-	
<b>CH4</b>	4.6499	0.1015	-	
<b>TRI-PE-MCM-41 - Isotherma Langmuir*</b>				Referencia
	q <sub>max</sub>	b	r <sup>2</sup>	(Belmabkhout et al. 2009)
<b>H2S</b>	3.7472	5.9193	0.9735	
<b>CO2</b>	2.4617	42.0273	0.9972	
<b>CH4</b>	0.1055	7.7698	0.9878	
<b>BasolitaA100 - Isotherma Toth</b>				Referencia
	q <sub>max</sub>	K <sub>toth</sub>	n	(Heymans et al. 2012)
<b>H2S</b>	13.566	3.023	0.351	
<b>CO2</b>	9.307	0.66	0.524	
<b>CH4</b>	4.601	0.148	0.901	

\* Ajuste realizado por el Autor.

En la tabla 4 se presentan los datos de isoterma pura para los sorbentes con datos estáticos, y que presentaban los parámetros de cada una de las sustancias de las mezclas.

Las ecuaciones 10 a 13 se solucionaron simultáneamente en *Matlab*, para la concentración del biogás simulado, (60% CH<sub>4</sub>, 2000ppm H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> balanceado). Fue necesario utilizar una función para aproximar la integral en el caso de la isoterma de Toth, debido a que la integral de esta isoterma es muy compleja, por lo tanto se usó la función de *Matlab* *integral* la cual ayuda a aproximar esta integral definida.

Tabla 5. Selectividad de los adsorbentes.

<b>Adosorbente</b>	<b>Selectividad H<sub>2</sub>S en CH<sub>4</sub> @ 200 ppm H<sub>2</sub>S</b>	<b>Selectividad H<sub>2</sub>S en CH<sub>4</sub> @ 2000 ppm H<sub>2</sub>S</b>
Zeolita NaY	4402	4411
TRI-PE-MCM-41	2.049x10 <sup>28</sup>	1.939x10 <sup>28</sup>
BasolitaA100	31.84	31.78

En la tabla 5 se presenta la selectividad obtenida con IAST, el sorbente TRI-PE-MCM-41 es el que obtuvo la mayor selectividad en varios ordenes de diferencia, sin embargo, el intervalo de presión de la experimentación para la isoterma pura de este sorbente tuvo un rango muy corto (0 a 1 bar), mientras que en la experimentación de NaY y BasolitaA100 se tuvo un intervalo mayor de Presión. Es probable que el modelo IAST no pueda predecir correctamente la selectividad del TRI-PE-MCM-41, por lo tanto este no es un dato confiable.

Tabla 6. Parámetros de selección

<b>Sorbente sólido</b>	<b>Parámetros de isoterma</b>	<b>Capacidad [mmol H<sub>2</sub>S/g ads] @200ppm</b>	<b>CAPACIDAD [mmol H<sub>2</sub>S/g ads] @2000ppm</b>
<b>LG700 PA</b>	Freundlich KF (ppm/g ads) = 0,1039, nF = 0,6037, r <sup>2</sup> = 0,998	0.0745	0.2996
<b>PSAC</b>	Freundlich KF (ppm/g ads) = 3,7152E-8, nF = 2.2968, r <sup>2</sup> = 0.984	0.0072	14.182
<b>BasolitaA100</b>	IAST-Toth	0.0026	0.0256
<b>TRI-PE-MCM-41</b>	IAST-Langmuir	0.0005	0.0049
<b>NaY</b>	IAST-Langmuir	0.0057	0.0559

Las capacidades de adsorción de la tabla 6 fue calculada con los parámetros allí nombrados, para el caso de las mezclas calculadas con IAST se usaron las ecuaciones 11 y 12 para determinar las capacidades.

A 2000 ppm el PSAC muestra la capacidad de adsorción más alta 1.4182 mmol/g ads y a 200 ppm muestra una capacidad de 0.0072 mmol/g ads, este gran cambio se debe a que el PSAC muestra una isoterma de tipo III según la clasificación de

Brunauer<sup>25</sup>, lo que indica que a pesar de tener la capacidad más alta a 2000 *ppm* a 200 *ppm* es baja, lo que puede indicar que la adsorción sea multicapa, porque al disminuir la concentración diez veces de H<sub>2</sub>S la capacidad va a disminuir alrededor de 197, cabe resaltar que el experimento se realizó en un rango de concentración de 1000 a 3000 *ppm*, y este dato será una extrapolación del modelo.

El sorbente LG700PA mostro las segundas capacidades más altas en ambos casos y a pesar de tener el área superficial y volumen de poro más bajo, 89,937 m<sup>2</sup>/g y 0,062 cm<sup>3</sup>/g respectivamente, en comparación con los demás sorbentes que se encontraban en un orden superior de diferencia.

El sorbente seleccionado fue PSAC puesto que mostro la capacidad de adsorción más alta a 2000 ppm, sin embargo, es necesario realizar una experimentación para todo el rango de H<sub>2</sub>S para poder obtener un valor real de la capacidad a concentraciones menores a 1000 ppm.

---

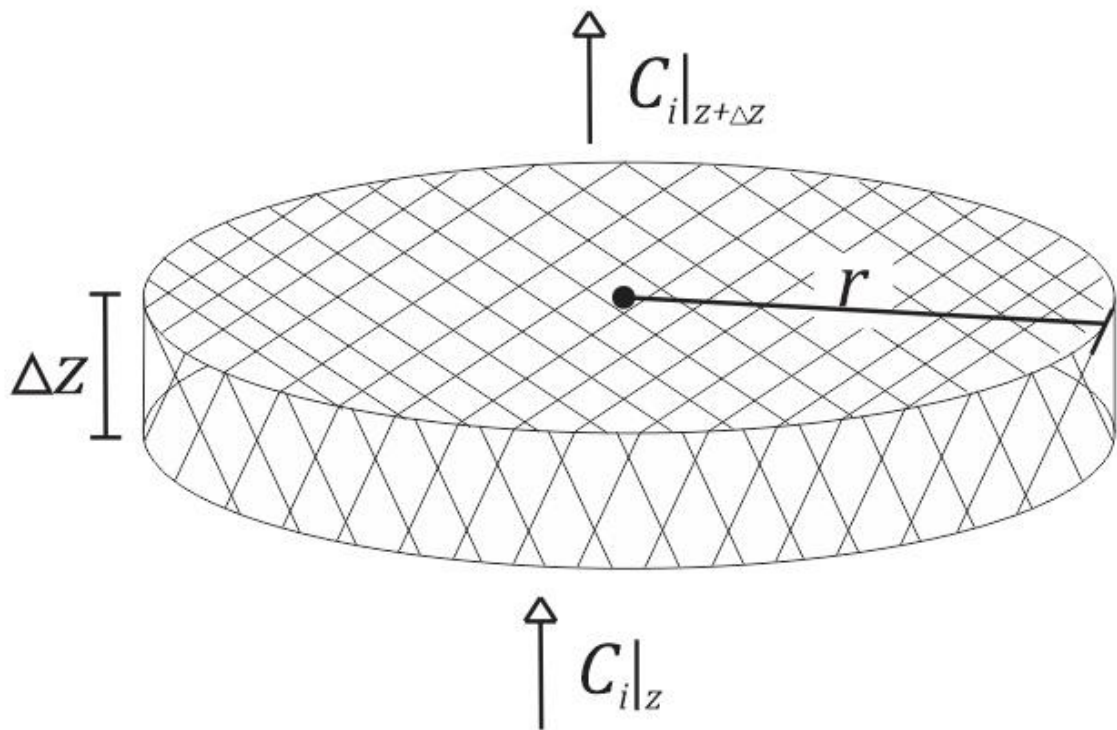
<sup>25</sup> SEADER, J. D.; HENLEY, E. J. y ROPER, D. K. Separation Process Principles with Applications using Process Simulators. Wiley, 2015. 9781118950746

### 3. MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN

#### 3.1 ECUACIONES QUE GOBIERNAN UN EQUIPO DE ADSORCIÓN

Para simular las curvas de ruptura de un equipo de adsorción, se realizó el balance de materia para un lecho fijo, es decir para una columna de adsorción el balance se realiza no sobre el equipo sino solo en el lecho fijo, que es donde ocurre el proceso de adsorción.

Gráfica 2. Volumen de control para un lecho fijo.



En la gráfica 6 se encuentra el volumen de control para un lecho fijo, el balance de materia se realiza en coordenadas cilíndricas, sin embargo, en este proyecto no se tuvo en cuenta el cambio de concentración en el eje radial, por lo tanto, el balance queda en términos solo del eje axial.

$$\epsilon u A_t C_i|_z = \epsilon u A_t C_i|_{z+\Delta z} + \epsilon u A_t \Delta Z \frac{\partial C_i}{\partial t} + (1 + \epsilon) A_t \Delta Z \rho_p \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \quad (17)$$

La ecuación 17 es el balance de materia para una altura diferencial ΔZ, se tiene en cuenta el cambio de la concentración en el tiempo y la acumulación en el tiempo del lecho fijo, donde  $A_t$  es el área transversal,  $C_i$  es la concentración en el componente

$i$ ,  $z$  es el eje axial del lecho,  $\varepsilon$  es la fracción de lecho vacío,  $\rho_p$  es la densidad de partícula y  $\bar{q}_i$  corresponde a la carga promedio en la superficie de la partícula  $i$  de adsorbato por unidad másica de adsorbente. Igualando la ecuación a 0, dividiendo la todos los términos entre  $\varepsilon A_t \Delta z$  y tomando el limite cuando  $\Delta z = 0$  obtenemos la ecuación 18 el balance de masa diferencial para un lecho fijo.

$$u \frac{\partial C_i}{\partial z} + \frac{\partial C_i}{\partial t} + \rho_p \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0 \quad (18)$$

El primer término del lado izquierdo de la ecuación es el cambio de la concentración en el eje axial el segundo término del lado izquierdo es el cambio de la concentración en el tiempo y el tercer término del lado izquierdo es la acumulación en la superficie del componente  $i$  en el lecho.

- La operación del lecho fijo es isotérmica.
- Se desprecia la convección y dispersión en el espacio radial.
- Se considera solo la adsorción del ácido sulfhídrico, al ser tan baja la concentración de este componente no se tiene en cuenta el cambio en el caudal de salida y, de entrada, por lo tanto, la velocidad intersticial se toma constante.
- En los experimentos a escala laboratorio el diámetro del lecho es pequeño por lo tanto se debe tener en cuenta la dispersión axial.
- Para el modelo cinético no se toma en cuenta las reacciones químicas que puede haber en el adsorbente (solo se toma en cuenta la fisisorción).

$$\frac{\partial C_{H_2S}}{\partial t} - D_L \frac{\partial^2 C_{H_2S}}{\partial z^2} + u \frac{\partial C_{H_2S}}{\partial z} + \rho_p \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}_{H_2S}}{\partial t} = 0 \quad (19)$$

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = f(C, q) \quad (20)$$

Al añadir las suposiciones anteriores la ecuación 18 toma la forma de la ecuación 19, donde  $D_L$  el coeficiente de dispersión axial. La ecuación 20 hace referencia a que el termino acumulativo es una función de la concentración y la isoterma.

$$C_{H_2S} = 0 \ \& \ \bar{q}_{H_2S} = 0 \ a \ t = 0 \ para \ 0 < Z < L \quad (21)$$

$$C_{H_2S} = C_{o_{H_2S}} \ a \ z = 0 \ para \ t > 0 \quad (22)$$

$$\frac{\partial C_{H_2S}}{\partial t} = 0 \ a \ z = L \ para \ t > 0 \quad (23)$$

La ecuación 21 es la condición inicial y las ecuaciones 22 y 23 son las condiciones de frontera, esta última es una condición de frontera de Neumann.

La ecuación 20 está dado por toda la cinética de transporte de masa que hay desde el *bulk* hasta la superficie de la partícula del sorbente sólido, el cual está dado por

la isoterma de equilibrio y el balance de masa dentro de las partículas del sorbente sólido que depende de la estructura del adsorbente<sup>26</sup>.

Existen tres resistencias principales en la cinética de esta fenomenología las cuales son, la capa límite del fluido alrededor de la partícula, la difusión de macroporo y la difusión de microporo<sup>27</sup>.

**3.1.1 Cambio en la Presión.** Debido a que la concentración de H<sub>2</sub>S es muy baja el cambio de la presión debe ser muy pequeño, para comprobar esto se usó la ecuación de Ergun puesto que es la ecuación que más se usa para calcular la caída de presión<sup>28</sup>.

$$\frac{dP}{dz} = -\frac{u}{D_p} \left( \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \left[ \frac{150(1-\varepsilon)\mu}{D_p} + 1.75\rho u \right] \quad (24)$$

La ecuación 21 es la caída de presión donde  $\varepsilon$  es la fracción de lecho vacío,  $D_p$  es el diámetro de la partícula,  $u$  es la velocidad intersticial y  $\mu$  es la viscosidad de la mezcla.

**3.1.2 Resistencia de la capa limite externa.** La ecuación 22 está basada en la diferencia del potencial químico a través de las fronteras de las partículas de sorbente. Depende fuertemente de las condiciones hidrodinámicas del bulk del fluido.

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = \frac{3}{R_p} \varepsilon D_e \frac{\partial C_i}{\partial R} \Big|_{(t,R_p)} \quad (25)$$

Donde  $D_e$  es la difusividad efectiva, y  $R_p$  el radio de la partícula de adsorbente.

**3.1.3 Resistencia a la difusión de macroporo.** Cuando el tamaño de los poros es lo suficientemente grande tal que las moléculas que se encuentran propagándose puedan escapar del campo de fuerza en la superficie del sorbente a esto se le denota como difusión de macroporo. Esta se puede dar por los siguientes mecanismos: difusión de Knudsen, difusión molecular o difusión efectiva.

<sup>26</sup> SHAFEEYAN, Mohammad Saleh; Wan Daud, Wan Mohd Ashri y SHAMIRI, Ahmad. A Review of Mathematical Modeling of Fixed-Bed Columns for Carbon Dioxide Adsorption. 2014. p. 961-9880263-8762

<sup>27</sup> SHAFEEYAN, Mohammad Saleh; Wan Daud, Wan Mohd Ashri y SHAMIRI, Ahmad. A Review of Mathematical Modeling of Fixed-Bed Columns for Carbon Dioxide Adsorption. 2014. p. 961-9880263-8762

<sup>28</sup> FOGLER, H. S. Elementos De Ingeniería De Las Reacciones Químicas. Pearson Educación, 2001. 9789702600794



$$\frac{\partial C_{pi}}{\partial t} + \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 D_e \frac{\partial C_{pi}}{\partial R} \right) \quad (26)$$

La ecuación 23 es un balance de materia en coordenadas esféricas para la partícula de adsorbente, donde  $C_{pi}$  es la concentración en la partícula.

**3.1.4 Resistencia a la difusión de microporo.** La difusión en el microporo se da debido a que el tamaño de las moléculas y el poro de la partícula son muy cercanos, por lo que la molécula ya no puede escapar del campo de fuerza, esto implica que la fase de gas dentro de la partícula sea despreciada.

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = K_{bi}(q_i - \bar{q}_i) \quad (27)$$

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = \frac{3}{R_\mu} D_\mu \frac{\partial q_i}{\partial r} \Big|_{(t, R_\mu)} \quad (28)$$

Donde  $K_{bi}$  es el coeficiente de transporte de barrera,  $\bar{q}_i$  es la carga promedio en la partícula  $i$  de adsorbato por unidad másica de adsorbente,  $q_i$  carga de la partícula en el microporo,  $R_\mu$  radio de microporo y  $D_\mu$  es la difusividad en el microporo.

Las ecuaciones 24 y 25 son los mecanismos que presenta la resistencia a la difusión de microporo siendo resistencia de barrera o la distribución interior de la partícula.

Las ecuaciones 22 a 25 representan el caso general en un proceso de adsorción del término acumulativo del lecho fijo, estas ecuaciones se deben solucionar en simultaneo para encontrar los respectivos perfiles de concentración, los coeficientes de transferencia de masa se calculan usando diferentes correlaciones.

**3.1.5 Coeficientes de transferencia de masa.** Para la resistencia de la capa limite externa se deben tener en cuenta los números adimensionales de Reynolds, Schmidt y Sherwood, Estos números se definen con las siguientes ecuaciones<sup>29</sup>.

$$Re = \frac{u \varepsilon d_p \rho}{\mu} \quad (29)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_m} \quad (30)$$

$$Sh = \frac{k_{ext} d_p}{D_m} \quad (31)$$

La ecuación 26 es el número de Reynolds el cual puede ser interpretado como la relación entre las fuerzas inercial y viscosa<sup>30</sup>, el número de Schmidt (Ec.27)

<sup>29</sup> BIRD, BAYRON, et al. Introductory Transport Phenomena. 1ST EDITION ed. WILEY, 2014. 978-1-118-95372-3., p. 4.

<sup>30</sup> MOUKALLED, F.; MANGANI, L. y DARWISH, M. The Finite Volume Method in Computational Fluid Dynamics. 1st ed. 2015 ed. Springer International Publishing, 2016. p. 7919783319168739., p. 72.

representa el espesor de las capas limites de transferencia de masa<sup>31</sup> y el número de Sherwood (Ec.28) es el análogo al número de Nusselt para la transferencia de masa, donde  $k_{ext}$  es el coeficiente de transporte externo <sup>32</sup>.

Donde  $d_p$  es el diámetro de la partícula,  $D_m$  la difusividad molecular en la mezcla y  $k_{ext}$  es el coeficiente de transporte externo.

Para el número de Sherwood se usa la correlación de Ranz-Marshall (Ec.29)<sup>33</sup>.

$$Sh = 2.0 + 1.8 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (32)$$

Para la difusividad molecular se usó la correlación de Fuller-Schettler-Gridding (Ec.30), la difusividad efectiva está dada por la ecuación de Bosanquet (Ec.32) y la dispersión axial se calcula con la correlación de Wakao y Funazkri<sup>34</sup> (Ec.33).

$$D_{m_{i,j}} = \frac{10^{-3} T^{1.75} (MM_i^{-1} + MM_j^{-1})^2}{P (V_i^{1/3} + V_j^{1/3})^2} \quad (33)$$

$$D_{m_i} = \frac{1 - y_a}{\sum_{i=2}^n \frac{y_i}{D_{a,b}}} \quad (34)$$

$$D_e = \frac{\varepsilon}{f_{tor}} \left[ \frac{1}{D_{m_i}} + \frac{1}{D_k} \right]^{-1} \quad (35)$$

$$\frac{\varepsilon D_L}{D_{m_i}} = 20 + 0.5 Sc Re \quad (36)$$

La difusividad de Knudsen se define como la ecuación 34<sup>35</sup>.

$$D_k = 4850 d_{pore} \left( \frac{T}{MM_i} \right)^{1/2} \quad (37)$$

Donde  $MM_i$  es la masa molecular del componente i,  $V_i$  es el volumen de difusión del componente i,  $D_k$  es la difusividad de Knudsen,  $f_{tor}$  es el factor de tortuosidad y  $d_{pore}$  es el diámetro del poro.

### 3.2 SIMPLIFICACIONES DEL MODELO

La solución del modelo de la resistencia a la transferencia de masa anterior resulta en un problema muy complejo debido a la alta rigidez del sistema de ecuaciones parciales diferenciales. Como alternativas para el término acumulativo del soluto en

<sup>31</sup> Ibid., 76.

<sup>32</sup> TREYBAL, Robert E. Operaciones De Transferencia De Masa (2a. Ed.). México: McGraw-Hill Interamericana, 2000. 9789686046342., p. 59.

<sup>33</sup> YANG, R. T. Adsorbents: Fundamentals and Applications. Wiley, 2003. 9780471462415. p. 106

<sup>34</sup> RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. Wiley, 1984. 9780471866060., p. 135.

<sup>35</sup> Ibid., p. 136.

el lecho se tienen *Linear Driving Force* (LDF) o la suposición de equilibrio local instantáneo<sup>36</sup>.

**3.2.1 Equilibrio local instantáneo.** Para este modelo cinético se desprecian los efectos de la resistencia a la transferencia de masa, igualando la carga promedio en la partícula del sorbente por la carga en equilibrio a la concentración en el bulk (Ec.51). Las curvas de ruptura calculadas difieren mucho de las experimentales cuando la simplificación es realizada en la ecuación de convección-dispersión del lecho fijo.

$$\frac{\partial \bar{q}_l}{\partial t} = \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (38)$$

**3.2.2 Linear Driving Force.** Esta aproximación propuesta por Glueckauf & Cotes<sup>37</sup> en 1947 consiste en la existencia de una diferencia lineal entre la concentración en el bulk del adsorbato y la concentración en la superficie del adsorbente (Ec.36). Esta aproximación junta todas las resistencias del modelo general en un coeficiente global de transferencia de masa  $K_a$ .

$$\frac{\partial \bar{q}_l}{\partial t} = K_a(q_i - \bar{q}_l) \quad (39)$$

Para el cálculo del coeficiente global de transferencia de masa se han propuesto diferentes correlaciones siendo la más popular de la Farooq & Ruthven (Ec.37), puesto que esta es la suma de las resistencias a la transferencia de masa<sup>38</sup>.

$$\frac{1}{K_a} = \frac{R_p q_{io}}{3k_{ext} \varepsilon \rho_p C_{io}} + \frac{R_p^2 q_{io}}{15 \varepsilon \rho_p D_e C_{io}} + \frac{R_\mu^2}{15 D_\mu} \quad (40)$$

### 3.3 SOLUCIÓN ANALÍTICA

Se puede obtener una solución analítica a la ecuación 19 usando el procedimiento y suposiciones de Adriaan Klinkenberg<sup>39</sup>: para el modelo cinético se usa la aproximación LDF, se desprecia el término de la dispersión axial y se usa la isoterma lineal. Para llegar a la solución analítica se definen las siguientes variables adimensionales, ecuaciones 38 a 41.

<sup>36</sup> SHAFEEYAN, Mohammad Saleh; Wan Daud, Wan Mohd Ashri y SHAMIRI, Ahmad. A Review of Mathematical Modeling of Fixed-Bed Columns for Carbon Dioxide Adsorption. 2014. p. 961-9880263-8762

<sup>37</sup> GLUECKAUF, E. y COATES, J. I. Theory of chromatography; the influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation. En: Journal of the Chemical Society. Oct. p. 1315

<sup>38</sup> FAROOQ, S.; HASSAN, M. M. y RUTHVEN, D. M. Heat Effects in Pressure Swing Adsorption Systems. 1988. p. 1017-10310009-2509

<sup>39</sup> KLINKENBERG, Adriaan. Numerical Evaluation of Equations Describing Transient Heat and Mass Transfer in Packed Solids. En: Industrial & Engineering Chemistry. vol. 40, no. 10, p. 1992-1994

$$\Phi = \frac{C_i}{C_{io}} \quad (41)$$

$$\varphi = \frac{q_i}{q_{io}} \quad (42)$$

$$\xi = \frac{K_H K_a z}{u} \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \quad (43)$$

$$\tau = K_a \left( t - \frac{z}{u} \right) \quad (44)$$

Para el coeficiente global de transferencia de masa despreciando la resistencia a la difusión de microporo y usando la isoterma lineal se obtiene la correlación 42.

$$\frac{1}{K_a K_H} = \frac{R_p}{6k_{ext}} + \frac{R_p^2}{15D_e} \quad (45)$$

Haciendo el cambio de variable sobre la ecuación 20 y 36 se obtiene.

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \xi} + \frac{\partial \varphi}{\partial \tau} = 0 \quad (46)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \tau} = \Phi - \varphi \quad (47)$$

Solucionando el sistema de PDE's (*Partial Differential Equations*) se obtiene la ecuación 45 la cual es la solución exacta del sistema de PDE's.

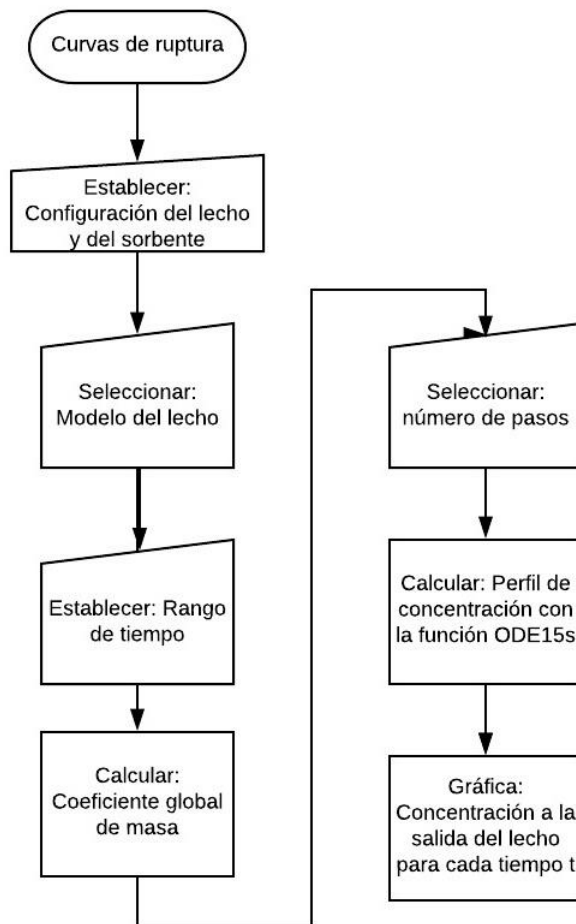
$$\Phi = \varphi = \frac{1}{2} \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \sqrt{\tau} - \sqrt{\xi} + \frac{1}{8\sqrt{\tau}} + \frac{1}{8\sqrt{\xi}} \right) \right] \quad (48)$$

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad (49)$$

### 3.4 IMPLEMENTACIÓN DEL MODELO

La solución analítica y solución numérica fue implementada en el entorno de programación *Matlab 2012b*, la cual incluye una variedad de funciones con métodos numéricos como *erf* la cual calcula la función de error de Gauss, *integral* es cual soluciona integrales definidas con una cuadratura adaptativa, ODE15s el cual usa formulas numéricas de diferenciación de orden 1 a 5 con un paso variable, entre otras. En la gráfica 6 se puede ver el diagrama de flujo que sigue el programa realizado en Matlab.

Tabla 7. Diagrama de flujo del programa.



### 3.5 VALIDACIÓN DEL MODELO

**3.5.1 Validación frente a la solución analítica.** Se realizó la simulación numérica del modelo convección-dispersión para un lecho fijo con las mismas suposiciones y datos para poder comparar las curvas de ruptura obtenidas con ambos métodos. El sorbente usado para esta validación fue LG700PA pues este presentaba todos los datos requeridos para la simulación, el PSAC a pesar de ser el adsorbente que fue seleccionado en el capítulo 2 no presentaba los datos necesarios para el cálculo del coeficiente de masa global por lo que no fue usado en la simulación. La tabla 5 presenta todos los parámetros de diseño.

Tabla 8. Parámetros para la solución analítica

Parámetro	Valor	Unidades
Densidad de partícula	2505.4	kg/m <sup>3</sup>
Densidad aparente del lecho	481	kg/m <sup>3</sup>
Fracción de lecho vacío	0.808	-
Longitud del lecho	0.10	m
Velocidad intersticial	0.026	m/s
Diámetro de partícula	0.002	m
Diámetro de poro	6.52x10 <sup>-9</sup>	
Factor de tortuosidad	3	-
Concentración inicial de H <sub>2</sub> S	8.8393x10 <sup>-2</sup>	mol/kg
Densidad del <i>bulk del fluido</i>	1.1012	kg/m <sup>3</sup>
Viscosidad del <i>bulk del fluido</i>	1.32x10 <sup>-5</sup>	kg/m s

Fuente: Gutiérrez, F. et al. Modeling and simulation of the adsorption of biogas hydrogen sulfide on treated sewage–sludge. En: Chemical Engineering Journal. vol. 253, p. 305-315

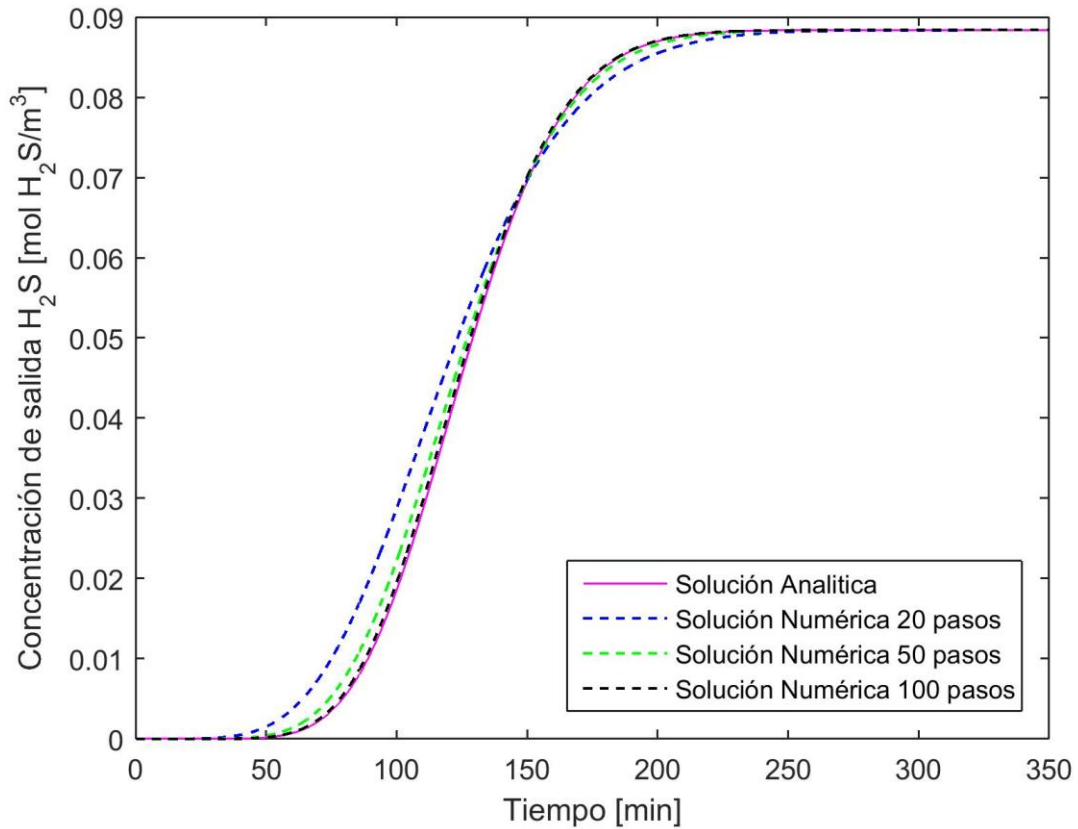
El cambio de la presión con la ecuación de Ergun (Ec.21) fue calculado usando los parámetros de la tabla 7 dando como resultado -1.1365 Pa, por lo tanto el cambio en la presión de la columna va a ser una disminución en la presión de salida, sin embargo este valor no es significativo.

El método de la línea fue usado para la solución numérica la ventaja de este método frente al de diferencias finitas es la estabilidad que tiene el método, además de su rápida convergencia cuando se usa el *solver* de ODE's correcto. En la gráfica 7 se puede ver el comportamiento del método, y como este tiende a la solución analítica a medida que aumentan los pasos en la cuadrícula de la discretización espacial.

La constante de equilibrio fue calculada sacando la pendiente en los datos experimentales de la isoterma de adsorción de los datos presentados por Gutiérrez<sup>40</sup> a la concentración de 8.8393x10<sup>-2</sup> mol/m<sup>3</sup> la cual es la concentración de entrada para el modelo. Para solo ese punto de la concentración el coeficiente de equilibrio de la isoterma lineal tuvo un valor de 8.2622x10<sup>3</sup> m<sup>3</sup>gas/m<sup>3</sup>ads. El coeficiente global de transferencia se calculó sin tener en cuenta la resistencia a la difusión de microporo y tuvo un valor de 4.963x10<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup>.

<sup>40</sup> GUTIÉRREZ ORTIZ, F. J.; AGUILERA, P. G. y OLLERO, P. Modeling and simulation of the adsorption of biogas hydrogen sulfide on treated sewage–sludge. En: Chemical Engineering Journal. vol. 253, p. 305-315

Gráfica 3. Curvas de ruptura de la solución numérica y solución analítica



En la gráfica 6 se encuentra la comparación entre el modelo analítico de Klinkenberg y las soluciones numéricas con el método MOL a distintos pasos, el número de pasos hace referencia al número de puntos  $n$  tomados en el espacio ( $L/n$ ) siendo  $L$  la longitud del lecho. Al aumentar el número de pasos se puede ver como la solución numérica se ajusta mejor a la solución analítica, en la tabla 6 están la desviación media cuadrática de la concentración de la salida del lecho (RMSD por sus siglas en inglés) que se calcula con la ecuación 47.

$$RMSD = \left( \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k (C_i^{numérica} - C_i^{analítica})^2 \right)^{0.5} \quad (50)$$

Tabla 9. Desviación media cuadrática de la solución numérica.

Número de pasos	20	50	100
RMSD	$3.8216 \times 10^{-3}$	$1.4348 \times 10^{-3}$	$5.7829 \times 10^{-4}$

Tal como se ve en la tabla 6 la RMSD tuvo un valor de  $5.7829 \times 10^{-4}$  para 100 pasos, el valor de la RMSD disminuye con el número de pasos, sin embargo, se debe tener en cuenta que para un mayor número de pasos mayor va a ser el tiempo computacional consumido.

**3.5.2 Validación frente a datos experimentales.** Luego de validado el modelo se procedió a añadir el efecto de la dispersión axial y una isoterma no lineal usando la concentración inicial de  $8.8393 \times 10^{-2}$  mol/m<sup>3</sup>, a la cual están los datos experimentales. Fueron comparados la isoterma lineal y de Langmuir con y sin dispersión axial. El coeficiente de dispersión axial calculado fue de  $4.616 \times 10^{-4}$  m<sup>2</sup>/s. Los parámetros de la isoterma de Langmuir fueron  $q_{\max} = 898.13$  mmol/g ads y  $KL = 20.83$  m<sup>3</sup>/mol estos se obtuvieron en una regresión lineal con los datos del equilibrio dinámico presentado por Gutiérrez<sup>41</sup>, el coeficiente de regresión fue de 0.9736.

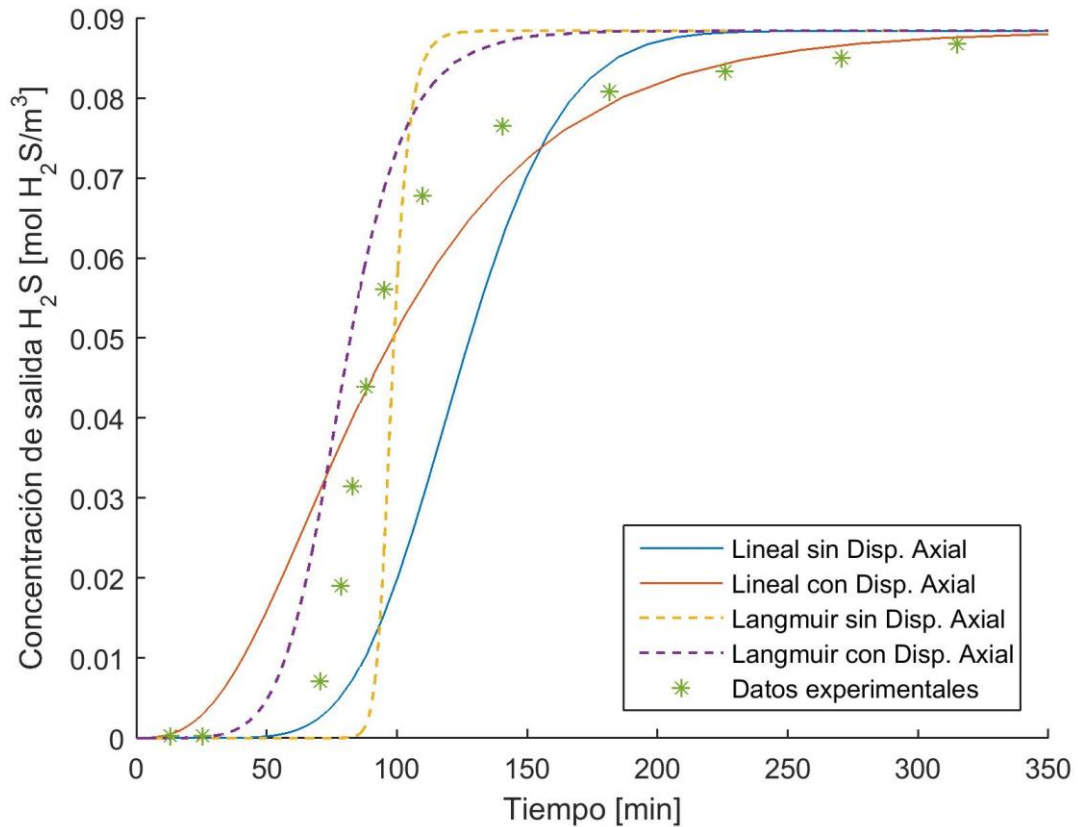
La simulación del modelo implementado fue realizado solo para una torre de adsorción de manera que se puedan validar los resultados de la curva de ruptura con los datos experimentales, en este proyecto no se simuló un proceso de adsorción.

---

<sup>41</sup> GUTIÉRREZ ORTIZ, F. J.; AGUILERA, P. G. y OLLERO, P. Modeling and simulation of the adsorption of biogas hydrogen sulfide on treated sewage–sludge. En: Chemical Engineering Journal. vol. 253, p. 305-315



Gráfica 4. Curva de ruptura simulada y experimental



En la gráfica 9 se puede ver como ninguno de los modelos empleados se ajusta en todo el rango a los datos experimentales, el modelo lineal con dispersión axial se ajusta en la parte superior después del tiempo de 150 minutos, mientras que para la parte inferior antes de la concentración 0.06 mol H<sub>2</sub>S/m<sup>3</sup> el modelo de Langmuir con dispersión axial sigue la misma tendencia, pero con un desplazamiento hacia la izquierda. Es destacable como el cambio de isoterma tiene un gran impacto en la curva de ruptura, y a pesar de que la isoterma de Langmuir tiene un coeficiente de regresión lineal de 0.9736, esta no reproduce los datos experimentales de la curva de ruptura.

En los modelos en los que se tuvo en cuenta el efecto de la dispersión axial se ve que las curvas están más cerca a los datos experimentales por lo tanto este efecto debe tenerse en cuenta. Las curvas de ruptura simuladas presentan un comportamiento sigmoide simétrica, en la gráfica 8 las curvas de los datos experimentales no son simétricos, esto se puede deber a que la suposición de que el coeficiente global de transferencia de masa no sea constante con la

concentración y carga del soluto, de modo que la correlación de Farooq & Ruthven no sea apropiada para calcular las curvas de ruptura de manera exacta, y por ello sea necesario buscar otra expresión que involucre la concentración y carga de manera apropiada o bien utilizar un modelo que describa mejor el comportamiento del término de acumulación del balance de especie del lecho fijo.

## 4. CONCLUSIONES

- El modelo IAST fue empleado para la predicción del equilibrio de una mezcla a partir de datos de isoterma pura, se encontró que la zeolita NaY es la más selectiva al ácido sulfhídrico de entre los sorbentes estudiados, teniendo un valor alrededor de 5000 en el rango de concentración de un biogás. A bajos rangos de presión de las isotermas puras el modelo falla en el cálculo de la selectividad en partes del diagrama ternario, arrojando valores de 0.
- En la mezcla de biogás se vio una disminución de la capacidad de adsorción frente a la isoterma pura, por lo tanto, el efecto del metano y el dióxido de carbono debe ser tenido en cuenta al momento de modelar una operación de adsorción.
- El sorbente seleccionado fue PSAC por su alta capacidad en equilibrio siendo 1.4182 mmol H<sub>2</sub>S/g ads a 2000 ppm a pesar de que a 200 ppm presenta una capacidad de 0.0072 mmol H<sub>2</sub>S/g ads.
- El modelo del diseño del adsorbedor se dedujo desde los balances de materia diferenciales del equipo, teniendo en cuenta una serie de suposiciones validas.
- El modelo lineal sin dispersión axial fue validado frente a la solución analítica con 100 pasos de discretización en el espacio, teniendo una desviación media cuadrática de  $5.7829 \times 10^{-4}$ . Esto prueba que el modelo numérico usando el método MOL fue exitosamente implementado en el entorno de programación.
- Frente a datos experimentales ningún modelo tuvo un ajuste completo a la concentración de  $8.8393 \times 10^{-2}$  mol H<sub>2</sub>S/m<sup>3</sup>, sin embargo, casi al final después de un tiempo de 150 minutos el modelo de dispersión axial con la isoterma lineal muestra un ajuste a los datos experimentales.

## 5. RECOMENDACIONES

- Para obtener mejores resultados en la predicción del equilibrio en la mezcla se recomienda utilizar la RAST (Real Adsorption Solution Theory) en la cual se hace uso en la fase de vapor del coeficiente de fugacidad, y en la fase adsorbida de un coeficiente de actividad para soluciones adsorbidas, y compararlo con los resultados obtenidos en este trabajo.
- Como se vio en la selección del sorbente, hay adsorbentes que trabajan mejor a 2000 ppm y otros a 200 ppm, por lo tanto, estudiar la posibilidad de trabajar un lecho mixto en un proceso de adsorción.
- Implementar el modelo con otros tipos de isothermas, además de reconsiderar las suposiciones iniciales del modelo, como la adsorción del CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, y la posible existencia de reacciones químicas en el sorbente.
- Implementar el modelo matemático sin la aproximación LDF usando la descripción matemática de la fenomenología para ver si este se ajusta a los datos experimentales, para ello se sugiere utilizar métodos de discretización más rigurosos como elementos finitos o colocación ortogonal.

## BIBLIOGRAFÍA

BALLON L.,Hinge J. Biogas upgrading Evaluation of methods for H<sub>2</sub>S removal. 1-31

BELMABKHOUT,Youssef; DE WEIRELD,Guy andSAYARI,Abdelhamid. Amine-Bearing Mesoporous Silica for CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S Removal from Natural Gas and Biogas. En: LANGMUIR. vol. 25, no. 23, p. 13275-13278

BIRD,BAYRON, *et al.* INTRODUCTORY TRANSPORT PHENOMENA. 1ST EDITION ed. WILEY, 2014. ISBN 978-1-118-95372-3

CASTRO,L., *et al.* Low cost digester monitoring under realistic conditions: Rural use of biogas and digestate quality. 2017. 311-317

FAROOQ,S.; HASSAN,M. M. andRUTHVEN,D. M. Heat effects in pressure swing adsorption systems. 1988. 1017-1031

FOGLER,H. S. Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. Pearson Educación, 2001.

GARCIA,Angie Mariana andGÓMEZ,Juan Daniel. EVALUACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE BIOGÁS A PARTIR DE RESIDUOS VEGETALES OBTENIDOS EN LA CENTRAL DE ABASTOS DE BOGOTÁ MEDIANTE DIGESTIÓN ANAEROBIA; Fundación Universidad de América, 2016.

GARCÍA,G., *et al.* Use of different residues for high temperature desulphurisation of gasification gas. 2011. 644-651

GLUECKAUF,E. andCOATES,J. I. Theory of chromatography; the influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation. En: JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY. Oct.p. 1315

GONZALEZ AGUILERA,PALOMA; GUTIERREZ ORTIZ,FRANCISCO JAVIER andÁ. ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE SULFURO DE HIDRÓGENO USANDO LODOS SECOS DE DEPURADORA CON APLICACIÓN AL BIOGÁS DE VERTEDERO. EVALUACIÓN EXPERIMENTAL, MODELADO Y SIMULACIÓN. UNIVERSIDAD DE SEVILLA,

GUTIÉRREZ ORTIZ,F. J.; AGUILERA,P. G. andOLLERO,P. Modeling and simulation of the adsorption of biogas hydrogen sulfide on treated sewage–sludge. En: CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL. vol. 253, p. 305-315

HEYMANS,N.; VAESEN,S. and DE WEIRELD,G. A complete procedure for acidic gas separation by adsorption on MIL-53 (Al). 2012. 93-99

HOFFMAN,J. D. and FRANKEL,S. Numerical Methods for Engineers and Scientists, Second Edition, Taylor & Francis, 2001.

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Referencias bibliográficas. Contenido, forma y estructura. NTC 5613. Bogotá D.C.: El instituto, 2008. 33p. c.

\_\_\_\_\_. Documentación. Presentación de tesis, trabajos de grado y otros trabajos de investigación. NTC 1486. Bogotá D.C.: El instituto, 2008. 36p. 2008.

\_\_\_\_\_. Referencias documentales para fuentes de información electrónicas. NTC 4490. Bogotá D.C.: El instituto, 1998. 23p.

KLINKENBERG, Adriaan. Numerical Evaluation of Equations Describing Transient Heat and Mass Transfer in Packed Solids. En: INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY. vol. 40, no. 10, p. 1992-1994

LAU, Lee Chung, et al. Adsorption Isotherm, Kinetic, Thermodynamic and Breakthrough Curve Models of H<sub>2</sub>S Removal Using CeO<sub>2</sub> / NaOH/PSAC. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF PETROCHEMICAL SCIENCE & ENGINEERING. Oct 20, vol. 1, no. 2,

LENZ,K.; BESTE,Y. A. and ARLT,W. Comparison of static and dynamic measurements of adsorption isotherms. En: SEPARATION SCIENCE AND TECHNOLOGY. vol. 37, no. 7, p. 1611-1629

LIEBETRAU, Jan; DENYSENK, Velina and GROMKE, Jaqueline. IEA Bioenergy Task 37: Country Report Germany. 2017.

LUKEHURST, Clare and ADBA. UK Country Report. 2017.

MORERO, Betzabet; GROPELLI, Eduardo and CAMPANELLA, Enrique A. Revision de las principales tecnologías de purificación de biogas. En: CIENCIA Y TECNOLOGIA. Jan 1, p. 187

MOUKALLED, F.; MANGANI, L. and DARWISH, M. The Finite Volume Method in Computational Fluid Dynamics. 1st ed. 2015 ed. Springer International Publishing, 2016. 791 p.

MYERS,A. L. andPRAUSNITZ,J. M. Thermodynamics of mixed-gas adsorption. En: AICHE JOURNAL. vol. 11, no. 1, p. 121-127

OLIVEIRA,L.,H. de, et al. PREDICTION OF THREE COMPONENT GAS ADSORPTION WITH IAST AND LANGMUIR. En: Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química&nbsp; COBEQ 2014.2015. p. 16272-16279

COLOMBIA, COMISION DE REGULACIÓN DE ENERGIA Y GAS. RESOLUCIÓN NO. 240 DE 2016. 2016a.

RUTHVEN,D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. Wiley, 1984.

SEADER,J. D.; HENLEY,E. J. andROPER,D. K. Separation Process Principles with Applications Using Process Simulators. Wiley, 2015.

SHAFEEYAN,Mohammad Saleh; Wan Daud, Wan Mohd Ashri andSHAMIRI,Ahmad. A review of mathematical modeling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption. 2014. 961-988

SUN,Qie, *et al.* Selection of appropriate biogas upgrading technology-a review of biogas cleaning, upgrading and utilisation. 2015. 521-532

TASK 37. Task 37: Energy from Biogas. Disponible en línea: <http://task37.ieabioenergy.com/about-task-37.html>. Consultado el 31 de Octubre 2017.

TASK 37. Upgrading Plant List 2016. Disponible en línea: <http://task37.ieabioenergy.com/plant-list.html>. Consultado el 31 de Octubre 2017.

TOTH,J. State Equation of the Solid-Gas Interface Layers. En: ACTA CHIMICA ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE. vol. 69, no. 3, p. 311-328

TREYBAL,Robert E. Operaciones de transferencia de masa (2a. ed.). México: McGraw-Hill Interamericana, 2000.

VANDE WOUWER,Alain; SAUCEZ,Philippe andVILAS,Carlos. Simulation of ODE/PDE Models with MATLAB®, OCTAVE and SCILAB : Scientific and Engineering Applications. 1st ed. Cham: Springer, 2014.

XIAO,Yonghou, et al. Experimental and simulation study of hydrogen sulfide adsorption on impregnated activated carbon under anaerobic conditions. En: JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS. vol. 153, no. 3, p. 1193-1200

YANG,R. T. Adsorbents: Fundamentals and Applications. Wiley, 2003.

YANG,Ralph T. CHAPTER 2 - Adsorbents and Adsorption Isotherms. En: YANG,Ralph T. ed. Gas Separation by Adsorption Processes. Butterworth-Heinemann, 1987. 9-48 p.

ZULKEFLI,Nurul, et al. Overview of H<sub>2</sub>S Removal Technologies from Biogas Production ; En: INTERNATIONAL JOURNAL OF APPLIED ENGINEERING RESEARCH. vol. 11, p. 10060-10066