

### RESUMEN

Los procesos de separación de mezclas de hidrocarburos y gases ligeros mediante adsorción selectiva empleando sólidos microporosos son de interés en numerosas aplicaciones industriales. El objetivo de este trabajo se centra en la purificación de productos gaseosos de interés en la industria petroquímica y la separación de mezclas de  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  para la valorización de gas natural. Se pretende evaluar diferentes métodos sencillos que permitan determinar de forma experimental las isothermas de los gases puros a partir de mezclas, y por tanto evaluar la termodinámica de los procesos de adsorción competitiva de forma rigurosa. También se utiliza el método de cálculo de la teoría de la solución ideal adsorbida (IAST Ideal adsorbed Solution Theory) para estimar la adsorción binaria de los compuestos en una mezcla de gases a partir de las isothermas de los compuestos puros y se compara con los valores experimentales de adsorción competitiva.

En primer lugar, se evalúa la capacidad de diferentes zeolitas de poro medio, ZSM-5, IM-5 y TNU-9, en procesos de separación de mezclas de hidrocarburos ligeros lineales y ramificados (propano, isobutano, n-pentano y neopentano). Se establecen los modelos de ajuste de las isothermas de adsorción, así como las ecuaciones que permiten calcular el calor isostérico de adsorción y el cálculo de la predicción IAST.

## RESÚMENES

---

En un segundo apartado se ha desarrollado un método que, combinando isothermas gravimétricas y volumétricas de mezclas de dos gases de diferente peso molecular, permite obtener las isothermas de cada uno de los adsorbatos por separado. Para ello, se han utilizado mezclas de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  en distintas proporciones y las zeolitas Beta, ITQ-29 y B-DDR como adsorbentes. Se debe tener en cuenta que la zeolita Beta se utiliza como modelo de adsorbente no selectivo y como punto de comparación para las otras zeolitas. La combinación de isothermas volumétricas y gravimétricas permitió calcular la isoterma completa de cada gas en una mezcla binaria durante un proceso de adsorción competitiva. Por otro lado, se ha aplicado el método de cálculo IAST a este mismo caso de estudio. Los resultados obtenidos por ambos métodos no coinciden, especialmente para el caso de la zeolita B-DDR que presenta una adsorción muy preferencial por el  $\text{CO}_2$ . Sin embargo, la estimación termodinámica IAST se acerca mucho a los resultados experimentales obtenidos por la zeolita Beta, lo que indica que este método no es adecuado para la determinación de la selectividad en procesos de separación sobre sólidos microporosos en los que hay adsorción preferencial.

En un tercer apartado se presenta el estudio de la adsorción dinámica de mezclas  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  en condiciones variables de presión y composición a temperatura constante, sobre diferentes zeolitas. Como primera etapa, se llevó a cabo la adsorción dinámica de  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$  sobre la zeolita 13X con el objeto de poner

a punto un nuevo equipo de curvas de ruptura diseñado en el Instituto de Tecnología Química (ITQ), logrando encontrar resultados que están de acuerdo con los publicados en la literatura para esta separación. Adicionalmente, se han evaluado las propiedades de separación de mezclas de gases  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  por métodos dinámicos sobre las zeolitas Beta e ITQ-29, encontrando que los valores obtenidos para los gases puros  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  por métodos dinámicos y estáticos son muy similares para estas zeolitas y que, efectivamente, éstas son capaces de separar mezclas de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$ . Sin embargo, en el caso de las curvas de ruptura para las mezclas  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  sobre la zeolita Beta, se encuentran zonas de transferencia de masa menos abruptas que en el caso de la zeolita ITQ-29, confirmando que la zeolita Beta es un adsorbente menos eficiente para la separación de esta mezcla.

## RESÚMENES

---

### RESUM

Els processos de separació de mescles d'hidrocarburs i gasos lleugers mitjançant adsorció selectiva emprant sòlids microporosos són d'interès en nombroses aplicacions industrials. L'objectiu d'aquest treball se centra en la purificació de productes gasosos d'interès en la indústria petroquímica i la separació de mescles de  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  per a la valorització de gas natural. Es pretén avaluar diferents mètodes senzills que permeten determinar de forma experimental les isoterms dels gasos purs a partir de mescles, i per tant avaluar la termodinàmica dels processos d'adsorció competitiva de forma rigorosa. També s'utilitza el mètode de càlcul de la teoria de la solució ideal adsorbida (IAST Ideal Adsorbed Solution Theory) per a estimar l'adsorció binària dels compostos en una mescla de gasos a partir de les isoterms dels compostos purs i es compara amb els valors experimentals d'adsorció competitiva.

En primer lloc, s'avalua la capacitat de diferents zeolites de porus mitjà, ZSM-5, IM-5 i TNU-9, en processos de separació de mescles d'hidrocarburs lleugers lineals i ramificats (propà, isobutano, n-pentà i neopentano). S'estableixen els models d'ajust de les isoterms d'adsorció, així com les equacions que permeten calcular la calor isostérico d'adsorció i el càlcul de la predicció IAST.

En un segon apartat s'ha desenvolupat un mètode que, combinant isoterms gravimètriques i volumètriques de mescles de dos gasos de diferent pes molecular, permet obtenir les isoterms de cadascun dels adsorbats per separat. Per a açò, s'han utilitzat mescles de  $\text{CO}_2$  i  $\text{CH}_4$  en diferents proporcions i les zeolites Beta, ITQ-29 i B-DDR com a adsorbents. S'ha de tenir en compte que la zeolita Beta s'utilitza com a model d'adsorbent no selectiu i com a punt de comparació per a les altres zeolites. La combinació d'isoterms volumètriques i gravimètriques va permetre calcular la isoterma completa de cada gas en una mescla binària durant un procés d'adsorció competitiva. D'altra banda, s'ha aplicat el mètode de càlcul IAST a aquest mateix cas d'estudi. Els resultats obtinguts per tots dos mètodes no coincideixen, especialment per al cas de la zeolita B-DDR que presenta una adsorció molt preferencial pel  $\text{CO}_2$ . No obstant açò, l'estimació termodinàmica IAST s'acosta molt als resultats experimentals obtinguts per la zeolita Beta, la qual cosa indica que aquest mètode no és adequat per a la determinació de la selectivitat en processos de separació sobre sòlids microporosos en els quals hi ha adsorció preferencial.

En un tercer apartat es presenta l'estudi de l'adsorció dinàmica de mescles  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  en condicions variables de pressió i composició a temperatura constant, sobre diferents zeolites. Com a primera etapa, es va dur a terme l'adsorció dinàmica de  $\text{CO}_2$  i  $\text{N}_2$  sobre la zeolita 13X amb l'objecte de posar a punt un nou equip de corbes de ruptura dissenyat en l'Institut de Tecnologia Química (ITQ),

## RESÚMENES

---

aconseguint trobar resultats que estan d'acord amb els publicats en la literatura per a aquesta separació. Addicionalment, s'han avaluat les propietats de separació de mescles de gasos  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  per mètodes dinàmics sobre les zeolites Beta i ITQ-29, trobant que els valors obtinguts per als gasos purs  $\text{CO}_2$  i  $\text{CH}_4$  per mètodes dinàmics i estàtics són molt similars per a aquestes zeolites i que, efectivament, aquestes són capaces de separar mescles de  $\text{CO}_2$  i  $\text{CH}_4$ . No obstant açò, en el cas de les corbes de ruptura per a les barreges  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  sobre la zeolita Beta, es troben zones de transferència de massa menys abruptes que en el cas de la zeolita ITQ-29, confirmant que la zeolita Beta és un adsorbent menys eficient per a la separació d'aquesta mescla.

**ABSTRACT**

The separation processes of hydrocarbons and light gas mixtures by selective adsorption using microporous solids are interesting in numerous industrial applications. The objective of this work focuses on the purification of gaseous products of interest in the petrochemical industry and the separation of CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> mixtures in order to increase the natural gas' value. The aim is to evaluate different simple methods that allow to determine experimentally the isotherms of pure gases from mixtures, and therefore to evaluate the thermodynamics of competitive adsorption processes in a rigorous way. The Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST) calculation method is also used to estimate the binary adsorption of the compounds in a mixture of gases from the isotherms of the pure compounds and it is compared to the values of competitive adsorption experiments.

Firstly, the capacity of different medium pore zeolites, ZSM-5, IM-5 and TNU-9, is evaluated in separation processes of linear and branched light hydrocarbon mixtures (propane, isobutane, n-pentane and neopentane). The adjustment models of the adsorption isotherms are established, as well as the equations that allow to calculate the isotheric heat of adsorption and the calculation of the IAST prediction.

## RESÚMENES

---

In a second section, a method has been developed that, combining gravimetric and volumetric isotherms of mixtures of two gases of different molecular weight, allows to obtain the isotherms of each of the adsorbates separately. For this, mixtures of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> have been used in different proportions and zeolites Beta, ITQ-29 and B-DDR as adsorbents. It must be taken into account that zeolite Beta is used as a model of a non-selective adsorbent and as a point of comparison for the other zeolites. The combination of volumetric and gravimetric isotherms allowed to calculate the complete isotherm of each gas in a binary mixture during a competitive adsorption process. On the other hand, the IAST calculation method has been applied to this same case study. The results obtained by both methods do not coincide, especially for the case of zeolite B-DDR which presents a very preferential adsorption by CO<sub>2</sub>. However, the thermodynamic estimation with IAST is very close to the experimental results obtained by the zeolite Beta, which indicates that this method is not suitable for the determination of the selectivity in separation processes on microporous solids in which there is preferential adsorption.

In a third section we present the study of the dynamic adsorption of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixtures under variable conditions of pressure and composition at constant temperature, on different zeolites. As a first step, the dynamic adsorption of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> was carried out on the 13X zeolite in order to fine-tune the breakthrough curve equipment designed by the Chemical Technology Institute (ITQ),



achieving results that are in accordance with the published results in the literature for this separation. Additionally, the separation properties of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gas mixtures were evaluated by dynamic methods on Beta and ITQ-29 zeolites, finding that the values obtained for pure CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> gases by dynamic and static methods are very similar for these zeolites and that, indeed, they are capable of separating mixtures of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>. However, in the case of the breakthrough curves for the CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixtures on the Beta zeolite, less abrupt mass transfer zones are found than in the case of the ITQ-29 zeolite, confirming that the Beta zeolite is an adsorbent less efficient for the separation of this mixture.