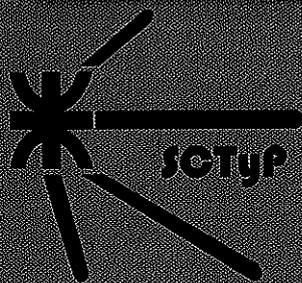
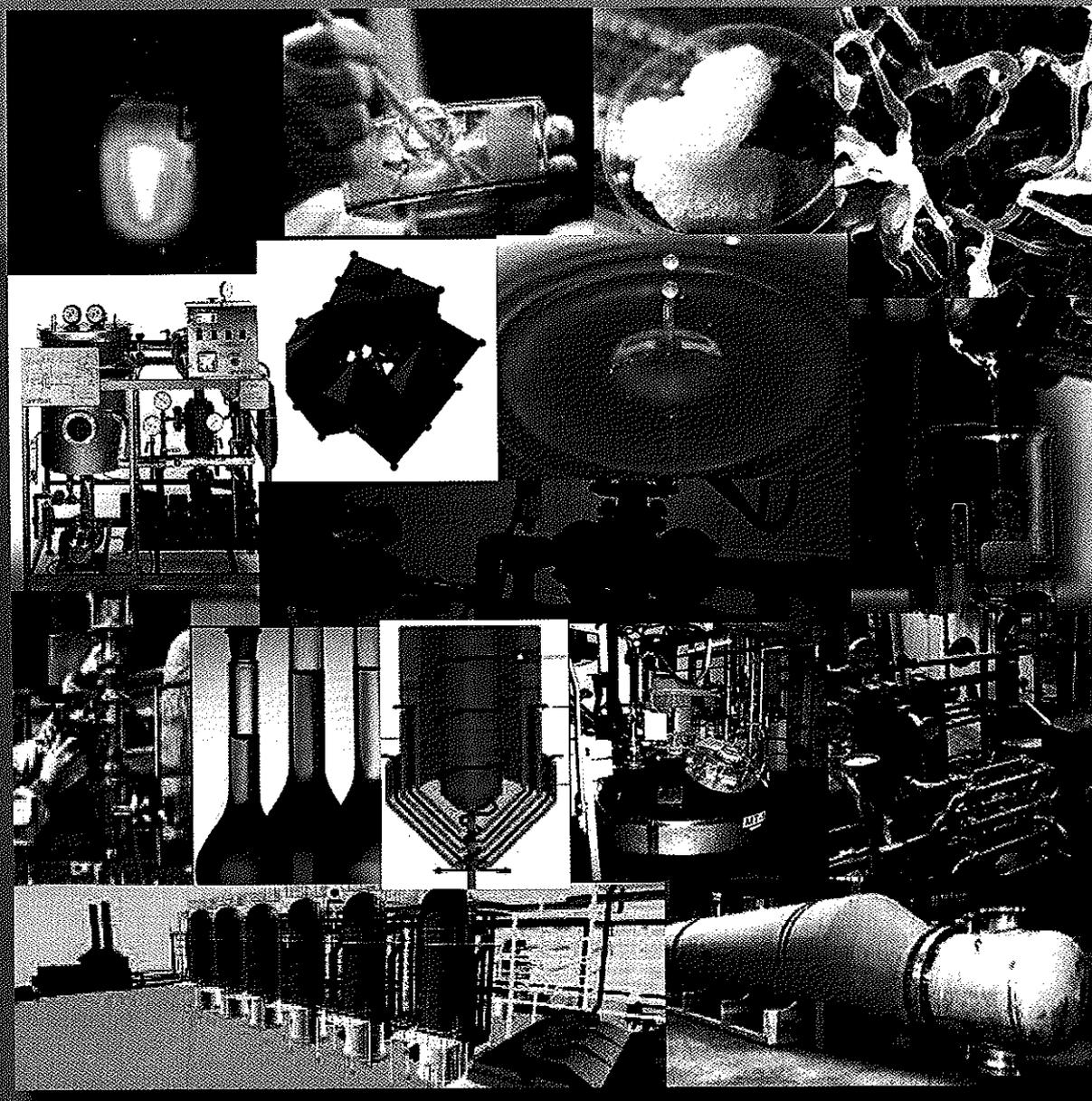


Año 12 - Número 24 - Mayo de 2014

ISSN 1666-6917

Tecnología y Ciencia

Revista de la Universidad Tecnológica Nacional - República Argentina



EDICIÓN ESPECIAL

1º CONGRESO DE INGENIERÍA
DE PROCESOS Y DE PRODUCTOS

3º JORNADA DEL PROGRAMA DE INGENIERÍA
DE PROCESOS Y DE PRODUCTOS DE LA UTN

Autoridades de la Universidad Tecnológica Nacional

Mayo de 2014

Rector	Ing. Héctor Carlos BROTTTO
Vicerrector	Ing. Pablo ROSSO
Secretario Académico	Ing. Rudy GRETHER
Secretario Administrativo	Dr. Rogelio Antonio GÓMEZ
Secretario de Cultura y Extensión Universitaria	Ing. Juan Carlos GOMEZ
Secretario de Ciencia, Tecnología y Posgrado	Dr. Walter E. LEGNANI
Secretario de Asuntos Estudiantiles	Sr. Juan Carlos AGUERO
Secretario de Consejo Superior	A. J. Ricardo Federico Oscar FALLER
Secretario de TICs	Ing. Andres Pablo Marcos BURSZTYN
Secretario de Relaciones Internacionales	Ing. Rubén SORO
Secretario de Planeamiento	Lic. María Rosa ALMANDOZ
Subsecretaria de Ciencia, Tecnología y Posgrado	Lic. Alicia ROMÁN
Subsecretaria de TICs	Arq. Juan María PALMIERI
Dirección de Asuntos Jurídicos	Dr. Victor Ernesto DAMIANO
Director General de Administración	Cdr. Hugo B. BARREIRO
Directora Gral. de Construcciones y Planeamiento Universitario	Ing. Patricia BROTTTO
Directora General de Recursos Humanos	Sra. Ángela Cristina DE BIASI
Directora Gral. de Coord. en la Sec. de Extensión Universitaria	Lic. Genoveva del Valle MEDINA
Director General de Asuntos Estudiantiles	Prof. Norberto Raúl GUTIÉRREZ
Directora Gral. de As. Ac. a/c de la Dir. de Capacitación No Docente	Lic. Esther J. YACA

Decanos de las Facultades Regionales

Avellaneda	Ing. Jorge DEL GENER	Paraná	Ing. Omar BÉRARDI
Baía Blanca	Ing. Liberto ERCOLI	Rafaela	Ing. Oscar DAVID
Buenos Aires	Ing. Guillermo OLIVETO	Reconquista	Ing. Nicolás DIPAOLO
Cámbut	Ing. Liliana M. YAZQUEZ	Resistencia	Ing. Liliana CUENCA PLET/CH
Concepción del Uruguay	Ing. María Estela MEIER	Río Grande	Ing. Mario FERREYRA
Concordia	Ing. José PENCO	Rosario	Ing. Rubén CICCARELLI
Córdoba	Ing. Héctor AIA/SA	San Francisco	Ing. Alberto Ramón TOLOZA
del Neuquén	Ing. Pablo LISCOV/SKY	San Nicolás	Ing. Haroldo AVETTA
Delta	Ing. Miguel S/O/A	San Rafael	Ing. Horacio PESSANO
General Pacheco	Ing. Eugenio RICCIOLINI	Santa Cruz	Ing. Martín GOICOECHEA
Haedo	Ing. Víctor CABALLINI	Santa Fe	Ing. Eduardo J. DONNET
La Plata	Ing. Carlos FANTINI	Trenque Lauquen	Ing. Gustavo RINALDI
La Rioja	Ing. Jorge ORTEGA	Tucumán	Ing. Walter SORIA
Mendoza	Esp. Ing. José BALACCO	Venado Tuerto	Dr. Hugo OUAGLIA
		Villa María	Ing. Pablo ROSSO

Directores de otras Dependencias

IN/PT	Ing. Héctor René GONZALEZ
Unidad Académica Mar del Plata	Lic. Juana BRAU

Staff

Revista Tecnología y Ciencia
ISSN 1666-6917

Editor Responsable

Universidad Tecnológica Nacional
Secretaría de Ciencia, Tecnología y Posgrado

Comité Editorial

Lic. Ernesto CARRIZO
Lic. Juan Pedro ESPERÓN
Ing. Jorge Félix FERNÁNDEZ
Dra. Manuela KIM
Lic. Juan Miguel LANGUASCO
Dr. Eugenio OTAL
Dr. Ing. Juan Carlos Jesús PITER
Mg. Ing. Luis Alberto TOSELLI

Coordinador del Comité Editorial

Ing. Héctor H. DABBADIE

Edición y Diseño de Tapa

Sra. Patricia CEJAS

Redacción y Administración

Sarmiento 440 - 3er piso
(1347) Ciudad Autónoma de Buenos Aires,
Argentina
Tel-Fax: 54-11-5371-5608
e-mail: sec-cyt@rec.utn.edu.ar
http: www.utn.edu.ar/scyt

Mayo 2014

Sumario

1 - Procesos de Productos Químicos y Biotecnológicos

"Degradación Fotocatalítica de Diclorvos mediante el uso de Fotocatalizadores del Tipo TiO ₂ /zeolitas (ZSM-5, Beta, Y)", Gómez, Marchena, Pizzio, Pierella.....	7
"Degradación Fotocatalítica de Naranja de Metilo mediante Ácido Tungstosfórico Impregnado en Zeolitas NH ₄ ZSM5", Marchena, Gómez, Pierella, Pizzio	11
"Desarrollo de Recubrimientos Resistentes a la Corrosión, de Alta Dureza y Durabilidad Aplicables sobre Maquinarias y Herramientas", Di Stefano, Sierra, Lasorsa, Ramos.....	17

"Estudio de los Parámetros de Reacción que Influyen en la Degradación Fotocatalítica de Ácido Naranja 7 (AO7)empleando Materiales MCM-41 modificados con Cr y Ti", Sabre, Elías, Eimer, Casuscelli.....	21
"Evaluación de la Reología y la Sinéresis de Geles de Goma Espina Corona y k-Carragenina", Ibarra, Masó, Schelover, Ramos.....	29
"Actividad Catalítica de Materiales Mesoporosos modificados con Ti y V en la Oxidación de α -pineno", Cánepa, Herrero, Eimer, Casuscelli.....	36
"Heteropolioxometalatos Soportados sobre Zeolita ZSM-5 como Catalizadores en Reacciones de Oxidación Selectiva", Saux, Bona, Pizzio, Pierella.....	43
"Obtención de Extractos con Capacidad Antioxidante a partir de Pimiento Morrón Rojo (Capsicum annum L.)", Masciarelli, Balzarini, Lucero, Tosi... ..	50
"Recubrimientos Superficiales Aplicados mediante el Proceso de Plasma", Lasorsa, Pineda Ramos, Pierpauli, Di Stefano.....	58
"Solución al Problema de Formación de Emulsiones Estables durante el Proceso de Extracción por Solventes de Uranio con Aminas Terciarias", Chocrón, Arias, Díaz, Avato.....	66
"Tratamiento de Efluente Fenólico bajo Proceso de Oxidación Húmeda en Presencia de Ferritas de Cobalto", Agú, Ramírez, Serassto, Casuscelli, Crivello.....	73

2 - Modelado y Simulación de Procesos

"Análisis del Proceso de Adsorción con Cambio de Presión (Pressure Swing Adsorption) para la Separación de CO ₂ Presente en Gases Exhaustos de Combustión", Arias, Mussati, Scenna, Mussati.....	79
"Correlación de Viscosidad de Jarabes Concentrados a partir de Vinazas Ligeras", Guerrero, Toselli, Beltrán, Maldonado	93
"Desarrollo de un Software para Diseño y Verificación de Intercambiadores de Calor de Tipo Espiral (Spiral Plate)", Toselli, Beltrán, Toselli.....	97
"Estimación de Parámetros en el Proceso de Pervaporación para la Recuperación de Aromas", Weschenfelder, Moreno, de Castilhos, Sheer.....	103
"Estudio Técnico de Factibilidad del Acople de una Planta Térmica de Desalinización de Aguas al Reactor Nuclear CAREM 25", Conti, Labollita, Chocrón, Halpert.....	109
"Modelado Cinético de la Degradación Fenton y Foto-Fenton de un Herbicida en Agua", Benzaquén, Isla, Eimer, Alfano.....	116
"Modelado de la Cinética de Conservación de Zanahoria (Daucus Carota) por Osmodehidrocongelación", Della Rocca, Roche, Languasco, Mascheroni.....	123
"Modelo de Predicción de Viscosidad de Mostos de Fermentación de Alta Concentración de Sólidos", Guerrero, Toselli, Beltrán, Maldonado.....	137
"Modelo Matemático de Equilibrio Líquido Vapor de CO ₂ en una Solución de PZ-MDEA-H ₂ O", Mores, Pettone, Scenna, Mussati.....	141
"Optimización de la Gestión del Hidrógeno en Refinería Luján de Cuyo", Guzmán, Vera, Tarifa.....	148
"Valoración Sustentable de Glicerol", Bálsamo, Oliva, Eimer, Crivello....	166

3 - Control y Dinámica de Procesos

"Minimización de los Consumos de Agua y Energía durante la Fermentación Alcohólica No Isotérmica en Vinos", Aballay, Scaglia, Vallejo, Ortiz... ..	175
"Modelización de Fallas en Reactor Químico con Agitación Continua (CSTR)", Cargnelutti, Ibarro, Muravshchik, Garrera.....	183

4 - Nanotecnología y Nanobiotecnología

"Influencia de las Sales en las Nanoestructuras de CMP", Fariás, Pílosof... ..	193
"Síntesis de Nanocatalizadores para Celdas de Combustible de Metanol Directo", Asteazarán, Bonesi, Triaca, Castro Luna.....	201
"Síntesis y Caracterización de Silicatos MCM-41 modificados con Ni por diferentes métodos para el Almacenamiento de Hidrogeno por Adsorción", Carraro, Elías, Oliva, Eimer.....	207
"Tamices Moleculares modificados con Metales de Transición por Incorporación Directa", Cuello, Elías, Crivello, Oliva, Eimer.....	213

Registro Nacional de la Propiedad Intelectual en trámite. Se autoriza la reproducción total o parcial en cualquier forma de edición o idioma, citando debidamente a las fuentes. Estando firmados los artículos y opiniones, la revista de Tecnología y Ciencia no asume responsabilidad alguna sobre su contenido ni hace suyas opiniones y posiciones de los autores.

INSTITUCIONES PARTICIPANTES

UNIVERSIDADES NACIONALES

Universidad Nacional de Córdoba

- Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales
- IFEG – CONICET Facultad de Matemática, Física y Química
- INFIQC-CONICET, Facultad de Ciencias Químicas
- Instituto de Física Enrique Gaviola, CONICET

Universidad Nacional de La Plata

- INIFTA - CONICET, Facultad de Ciencias Exactas
- CINDECA, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas
- CIDCA – CONICET, Facultad de Ingeniería
- LEICI, Facultad de Ingeniería
- Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería - Universidad Nacional del Litoral
- INTEC – CONICET
- FICH
- INCAPE, Facultad de Ingeniería Química

Universidad Nacional de San Martín

- Instituto Sábató

Universidad Nacional de Mar del Plata

- IIB-CONICET, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Universidad Nacional de Luján

- Departamento de Tecnología

Universidad Nacional de Buenos Aires

- Cátedra de Microbiología Industrial y Biotecnología, Facultad de Farmacia y Bioquímica
- Departamento de Industrias, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Universidad Nacional de Jujuy

- Facultad de Ingeniería

Universidad Nacional de Lanús

- Carrera Ciencia y Tecnología de los Alimentos

Universidad Nacional de Quilmes

- Departamento de Ciencia y Tecnología

Universidad Nacional del Sur

- PLAPIQUI

Universidad Nacional de San Juan

- Instituto de Ingeniería Química

- Instituto de Biotecnología

Universidad Tecnológica Nacional

- Facultad Regional Avellaneda
- Facultad Regional Buenos Aires: IDETQA
- Facultad Regional Córdoba
- CITEQ, CIQA, NANOTEC, GICAPP, CEMETRO
- Facultad Regional Haedo: IREM
- Facultad Regional La Plata: CITEMA
- Facultad Regional Resistencia: QUIMOBÍ
- Facultad Regional Rosario: CAIMI, CIDTA
- Facultad Regional San Nicolás: DEYTEMA, Departamento de Metalurgia
- Facultad Regional Villa María: GISIQ
- Cátedra Inteligencia Artificial, Carrera Ing. en Sistemas de Información

UNIVERSIDADES EXTRANJERAS

Universidad Complutense de Madrid, España

Universidad de la República, Uruguay

Universidad Federal de Paraná, Centro Politécnico, Curitiba, Brasil

Universidad Federal de Santa María, Santa María, Brasil

OTRAS INSTITUCIONES

CNEA: CAB, CAC,
Gerencia de Aplicaciones no nucleares

CONICET

CITEDEF - CINSO

CEDIT – CeDITec, Misiones

INGAR/CONICET – UTN -
Instituto de Desarrollo y Diseño

Y-TEC (YPF Tecnología S. A.)

ESSS Ltda, Argentina y Brasil

CONICET, CIDEPINT (CICpBA-CONICET La Plata)

TERNIUM SIDERAR San Nicolás, Argentina

CETMIC– (CICPBA, CCT CONICET La Plata)

Comisión organizadora

Presidente: Lic. Ernesto Carrizo

Integrantes:

Dra. Patricia Della Rocca

Dr. Roberto Sotelo

Ing. Graciela Celma

Ing. María del Carmen Gutiérrez

Ing. José Luis Guevara

Ing. Sandra Casuscelli

Ing. Leticia Abriola



2 - Modelado y simulación de Procesos

Análisis del Proceso de Adsorción con cambio de Presión (Pressure Swing Adsorption) para la Separación de CO₂ Presente en Gases Exhaustos de Combustión

Ana Arias¹, Miguel Mussati^{1,2}, Nicolás Scenna¹, Sergio Mussati^{1,2}

¹ CAIMI, UTN FRRO, Zeballos 1341, (S2000BQA) Rosario, Argentina, Tel.: +54 341 4480102
anamarisaarias@gmail.com, nscenna@santafe-conicet.gov.ar

² INGAR/CONICET - Instituto de Desarrollo y Diseño, Avellaneda 3657, (3000) Santa Fe, Argentina
Tel.: +54 342 4534451, Fax: +54 342 4553439, mmussati@santafe-conicet.gov.ar, mussati@santafe-conicet.gov.ar

Resumen - En este trabajo se desarrolló un modelo matemático de la etapa de adsorción que permite analizar de modo preciso el estado no estacionario del proceso de captura de CO₂ por Adsorción con Cambio de Presión (PSA) a partir de gases exhaustos de combustión. El modelo resultante, compuesto por ecuaciones diferenciales parciales y no lineales, fue implementado y resuelto en el software gPROMS (herramienta avanzada para la simulación y optimización de procesos).

Se realizó un análisis por simulación paramétrica para estudiar la influencia sobre la eficiencia de la adsorción de las principales hipótesis de modelado: condiciones isotérmicas y no-isotérmicas, diferentes modelos de equilibrio de adsorción, seleccionando el modelo más preciso en comparación con los datos experimentales de adsorción.

Además se investigó en detalle la performance de diferentes metodologías resolutivas (método de diferencias finitas centradas y de colocación ortogonal). Finalmente se realizó un estudio de sensibilidad de las dimensiones (longitud y diámetro) de la unidad de adsorción.

Palabras Clave: captura de CO₂, adsorción con cambio de presión (PSA), modelado matemático, simulaciones paramétricas, gPROMS

Pressure Swing Adsorption Process Analysis for Separation of CO₂ Present in Flue Gases

Abstract - In this work a mathematical model of the adsorption step was developed which allows analyzing the non-steady state behavior of the CO₂ capture from flue gasses using Pressure Swing Adsorption as gas separation technology. The resulting model, composed by differential partial and no-linear equations, was implemented and solved in the gPROMS software (advanced tool for simulation and process optimization).

An analysis was made through parametric simulations for studying the influence on adsorption efficiency of the main model hypothesis, isothermal and no-isothermal conditions, different adsorption equilibrium models. From the comparison of results between obtained results and experimental data, it is then possible to choose the most adequate mathematical model.

Furthermore, it was investigated in detail the performance of different solution strategies (Central Finite Differences Method and Orthogonal Collocation on Finite Elements Method). Finally, a sensitivity study of the diameter and length dimension of the adsorption bed on the adsorption efficiency is also investigated.

Keywords: CO₂ capture, Pressure Swing Adsorption (PSA), mathematical model, parametric simulation, gPROMS

INTRODUCCIÓN

El diseño de procesos eficientes para la captura de CO₂ desde el punto de vista energético y económico a través del modelado matemático, innovación de procesos, diseño de equipos, mantenimiento y otras prácticas de operación eficiente es un área de estudio que se encuentra en desarrollo.

El proceso de Adsorción con Cambio de Presión (Pressure Swing Adsorption - PSA) es una técnica de separación de gases bien conocida. Sin embargo su aplicación para la captura de CO₂ se está comenzando a investigar recientemente.

Descripción del Proceso

La adsorción es uno de los métodos más utilizados en la separación de mezclas de gases industriales y se basa fundamentalmente en el hecho que cada gas presenta una selectividad distinta respecto al material adsorbente (Zeolita 13X, Carbón Activado, etc.). El proceso de adsorción aumenta con la presión hasta alcanzar el equilibrio (saturación) entre la corriente de gas y el adsorbente, según se indica en la Fig. 1.

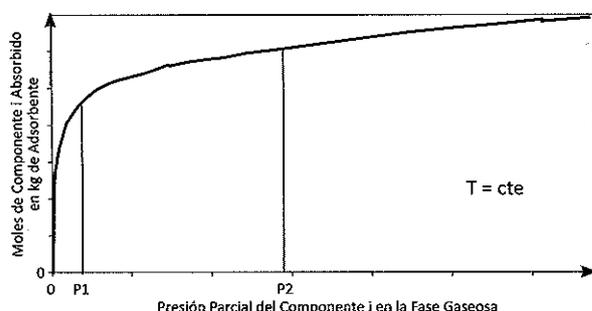


Figura 1- Isoterma de Adsorción

El proceso inverso, la desorción, se utiliza para regenerar el lecho y consiste en reducir la presión de operación desde P1 hasta P2 y purgar el sistema con un gas inerte (generalmente se recircula un poco de producto).

De este modo, cambiando la presión en el recinto se va modificando el equilibrio entre las fases gaseosa y sólida (adsorbente) lo que da origen al proceso PSA. El PSA es un proceso cíclico com-

puesto por cuatro etapas básicas sucesivas: a) Pre-saturización, b) Adsorción, c) Despresurización y d) Desorción.

Prácticamente el PSA consiste en hacer circular una mezcla gaseosa a través de una columna empacada con un adsorbente; variando la dirección, presión y la composición de la corriente gaseosa se obtendrá una u otra etapa.

Uno de los parámetros útiles para analizar la adsorción es la curva de quiebre/ruptura que indica la evolución de la concentración de adsorbato en la fase gaseosa al traspasar el lecho adsorbente en función del tiempo (Fig.2).

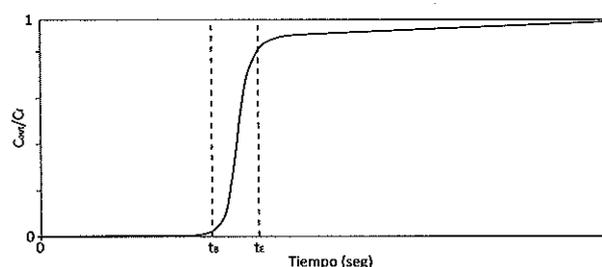


Figura 2 - Curva de Quiebre típica

Como se indica en la figura, al inicio del proceso de adsorción todo el adsorbato es adsorbido por la columna por lo que la concentración relativa en la fase gaseosa es cero. En el tiempo t_B el adsorbente comienza a saturarse, por lo que la concentración relativa comienza a crecer ($C_{out}/C_f=0.05$). En el tiempo t_E la concentración de salida es cercana a la de alimentación ($C_{out}/C_f=0.95$) porque el adsorbente se encuentra casi completamente saturado; pasado este tiempo el adsorbato atraviesa la columna sin ser adsorbido significativamente. El área comprendida entre t_B y t_E es conocida como la Zona de Transferencia de Masa (MTZ). Eventualmente la concentración de salida alcanza el valor inicial lo que indica el fin de la adsorción. Para lograr una buena separación es deseable una curva de ruptura acentuada (con una zona de transferencia de masa angosta) y un elevado tiempo de quiebre (t_B). La forma de la curva de ruptura se ve afectada por diferentes parámetros incluyendo las dimensiones de la columna (altura y diámetro), caudal de gas a tratar, y porosidad del lecho. Ciertamente existen muchas

relaciones de compromiso entre estos parámetros.

En el caso de la adsorción de CO_2 en Zeolita 13X debido al tipo de isoterma que la representa, si se mantiene una alimentación constante, la capacidad adsorbente aumenta al aumentar la presión por lo que un incremento en la presión se traduce en un aumento de la pureza y recuperación de producto. No obstante, elevar la presión de alimentación implica una mayor cantidad de energía de compresión, mayor costo de operación y de equipos.

Una operación isotérmica favorece la adsorción debido a que éste es un fenómeno exotérmico pero este tipo de operación resulta naturalmente más costoso.

El tamaño de partícula tiene una influencia significativa en la calidad de la separación. En particular, un menor radio de partícula aumenta la caída de presión, lo que implica un menor tiempo de ruptura y la degradación del desempeño de la torre.

Éstas son las razones por las cuales resulta imprescindible un análisis considerando los trade-offs existentes entre las distintas condiciones de operación y su influencia sobre la adsorción.

Para permitir una operación continua los sistemas basados en PSA se diseñan empleando dos o más lechos idénticos operando en forma paralela y desfasada (Figs. 3.a y 3.b) de modo tal que, abriendo y cerrando convenientemente las válvulas de operación, la alimentación ingrese y al mismo tiempo el producto se obtenga en forma continua. De esta manera es posible conectar en serie los dos lechos indicados en la Fig. 3.a. de manera tal que mientras en el lecho 1 se realiza la adsorción en el lecho 2 se realiza la desorción, y el trabajo en paralelo durante las etapas de presurización y despresurización. De este modo se ha desarrollado una gran cantidad de ciclos sofisticados y eficientes, incluyendo gran número de lechos y configuraciones complejas, para una amplia gama de aplicaciones comerciales (separación de Aire, purificación de H_2 , generación de N_2 , etc.).

Como se mencionó anteriormente, el objetivo principal de este trabajo es analizar, por simulación paramétrica, la influencia de las diferentes hipótesis asumiendo condición isotérmica vs. no-isotérmica y considerando diferentes modelos de equilibrio de adsorción y las dimensiones (relación longitud-radio) sobre el desempeño de la adsorción de un pro-

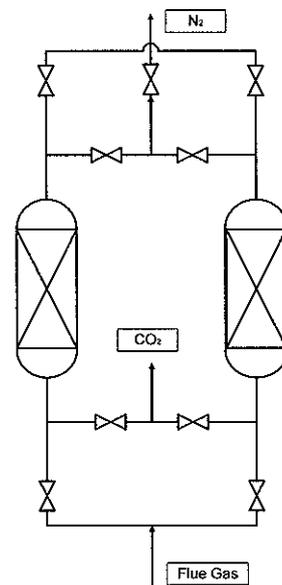


Figura 3a - Conexión de dos lechos para el Ciclo de Skartrom

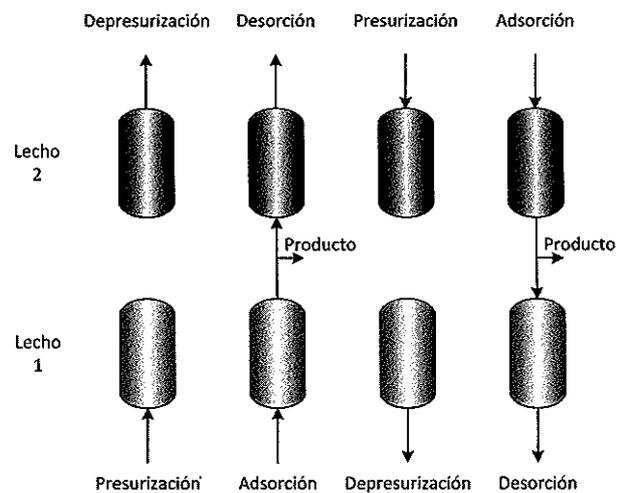


Figura 3b - Etapas de un Ciclo completo de PSA

ceso PSA. Finalmente se evalúa el desempeño de diferentes métodos de solución como Diferencias Finitas Centradas y Método de Colocación Ortogonal usando diferentes cantidades de puntos de discretización y tolerancias de error en los algoritmos de integración.

DESARROLLO

Modelado Matemático e Hipótesis Asumidas

En esta sección se presentan las hipótesis y las ecuaciones que describen el proceso de adsorción en estado no estacionario de dióxido de carbono en un lecho molecular de Zeolita 13X.

Hipótesis del Modelo

Se han asumido las siguientes hipótesis básicas para obtener el modelo matemático:

1. Estado no estacionario.
2. Condiciones No-isotérmicas.
3. Caída de presión despreciable a lo largo del lecho.
4. Gas Ideal.
5. Se selecciona la Isoterma de Toth como Modelo de equilibrio de Adsorción.
6. La velocidad de transferencia de masa se representa por un modelo empírico que combina los modelos de Fuerza Impulsora Lineal y Cuadrática: Linear Driving Force (LDF) and Quadratic Driving Force (QDF).
7. Flujo pistón con dispersión axial a lo largo del lecho.

Ecuaciones del Modelo

De la aplicación de las hipótesis arriba mencionadas y usando la nomenclatura ilustrada en la Fig. 4 se propone el siguiente modelo matemático.

Balance de Masa

El balance de masa diferencial para el componente *i* (CO₂ and N₂) en la fase gaseosa está dado por:

$$-D_{ax} \frac{\partial^2 C_i(z,t)}{\partial z^2} + \frac{1}{\epsilon} \frac{\partial [v(z,t)C_i(z,t)]}{\partial z} + \frac{\partial C_i(z,t)}{\partial t} = -\frac{(1-\epsilon)}{\epsilon} \rho_p \frac{\partial n_i(z,t)}{\partial t} \quad (1)$$

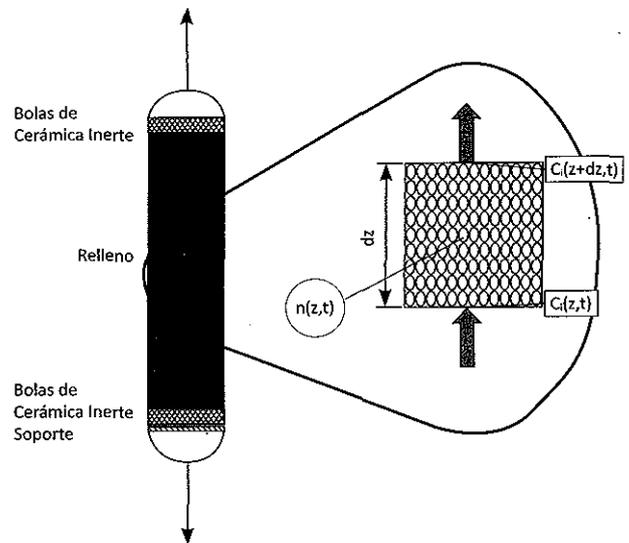


Figura 4 - Sistema de Lecho Empacado

donde $C_i \left[\frac{mol}{m^3} \right]$ y $n_i \left[\frac{mol}{kg} \right]$ se refieren a las concentraciones del componente *i* en fase gaseosa y adsorbida sobre el sólido respectivamente; $D_{ax,i} \left[\frac{m^2}{s} \right]$ se refiere al coeficiente de dispersión axial para cada componente *i*; *v* es la velocidad superficial de flujo de la mezcla gaseosa expresada en $\left[\frac{m^2}{s} \right]$; ϵ es la porosidad del lecho, de carácter adimensional; y ρ_p es la densidad de las partículas de adsorbente expresada en $\frac{kg}{m^3}$.

Las condiciones de contorno de Danckwert se imponen en la entrada y la salida del lecho según las restricciones (2) y (3):

$$D_{ax,i} \frac{\partial C_i(0,t)}{\partial z} = -\frac{v(0,t)}{\epsilon} (C_i(0^+,t) - C_i(0^-,t)) \quad (2)$$

$$D_{ax,i} \frac{\partial C_i(L,t)}{\partial z} = 0 \quad (3)$$

donde la velocidad a la entrada del lecho está dada por:

$$v(0,t) = \frac{4q_0}{\pi \cdot d^2} \quad (4)$$

Las condiciones iniciales del lecho, concentración adsorbida y concentración en fase gaseosa están dadas por las ecuaciones (5), (6) y (7):

$$n_i(z, 0) = n_{eq,i}(z, 0) \quad (5)$$

$$C_{CO_2}(z, 0) = 0 \quad (6)$$

$$C_{N_2}(z, 0) = \frac{P}{RT} \quad (7)$$

Velocidad de Transferencia de Masa

La velocidad de transferencia de masa $\frac{\partial n_i(z,t)}{\partial t}$ se representa a través de un modelo empírico propuesto por Won (Won et al., 2012) que es una combinación lineal del modelo LDF (Glueckauf and Coates, 1947) y del QDF (Vermeulen, 1953):

$$\frac{\partial n_i(z,t)}{\partial t} = k_i^L [n_{eq,i}(z,t) - n_i(z,t)] + k_i^Q |n_{eq,i}(z,t) - n_i(z,t)| \frac{[n_{eq,i}(z,t) - n_i(z,t)]}{n_i(z,t)} \quad (8)$$

k_i^L y k_i^Q (calculados mediante las ecuaciones (9) y (10)) son las constantes de proporcionalidad lineal y cuadrática para el componente i , respectivamente expresadas en $\frac{1}{s}$; $n_{eq,i} \left[\frac{mol}{kg} \right]$, es la concentración del componente i adsorbida en el seno del sólido en el equilibrio.

$$k_i^L = \alpha_i^L \exp\left(\frac{-\beta_i^L}{T(z,t)}\right) \quad (9)$$

$$k_i^Q = \alpha_i^Q \exp\left(\frac{-\beta_i^Q}{T(z,t)}\right) \quad (10)$$

donde α_i^L, α_i^Q en $[seg^{-1}]$ y β_i^L, β_i^Q en $[K^{-1}]$ son parámetros de la ecuación de Arrhenius para el componente i .

Isotermas de Equilibrio de Adsorción

La Tabla 1 lista algunos de los modelos clásicos utilizados para representar el equilibrio de adsorción.

Modelo	Ecuación
Langmuir	$n_{eq,i}(z,t) = \frac{n_{m,i} b_i P_i y_i(z,t)}{b_i P_i y_i(z,t) + 1}$ (11.a)
Sips	$n_{eq,i}(z,t) = \frac{n_{m,i} [b_i P_i y_i(z,t)]^{\frac{1}{n}}}{1 + [b_i P_i y_i(z,t)]^{\frac{1}{n}}}$ (11.b)
Toth	$n_{eq,i}(z,t) = \frac{n_{m,i} b_i P_i y_i(z,t)}{\{1 + [b_i P_i y_i(z,t)]^{m_i}\}^{\frac{1}{m_i}}}$ (11.c)
UNILAN	$n_{eq,i}(z,t) = \frac{n_{m,i}}{2m_i} \ln \left[\frac{1 + b_i P_i y_i(z,t) e^{m_i}}{1 + b_i P_i y_i(z,t) e^{-m_i}} \right]$ (11.d)

Tabla 1 - Modelos Tradicionales de Isotermas de Adsorción en Zeolitas

El parámetro b_i representa la constante de afinidad $\left[\frac{1}{P_a} \right]$ y es función de la temperatura T [K], el calor de adsorción $H_i \left[\frac{J}{mol \cdot K} \right]$ y la constante $b_{oi} \left[\frac{1}{P_a} \right]$, según se indica en la ec.(12).

$$b_i = b_{oi} e^{\left(\frac{H_i}{RT}\right)} \quad (12)$$

En el caso del modelo de Sips la constante de afinidad b_i se relaciona con la temperatura a través del parámetro A_i expresado en $\frac{1}{k}$:

$$b_i = b_{oi} e^{\left(\frac{A_i}{T}\right)} \quad (13)$$

En primer lugar, para seleccionar el modelo de equilibrio adecuado, se procedió a estimar los parámetros asociados a cada uno de los modelos utilizando datos experimentales de concentraciones de equilibrio como referencia (Mulgundmath et al., 2012) y comparar las predicciones de cada uno de ellos. La estimación de los parámetros se realizó con MS Excel utilizando la herramienta Solver. La Tabla 2 lista, respectivamente, los valores de los parámetros estimados para cada modelo y el coeficiente R^2 asociado mientras que las Figs. 5 a 7 comparan las predicciones obtenidas. Para el sistema en estudio es posible concluir que tanto el modelo Toth como el de UNILAN son preferidos respecto a los modelos de Sips y Langmuir. En consecuencia el modelo de Toth es el que se utilizará para describir las concentraciones en equilibrio.

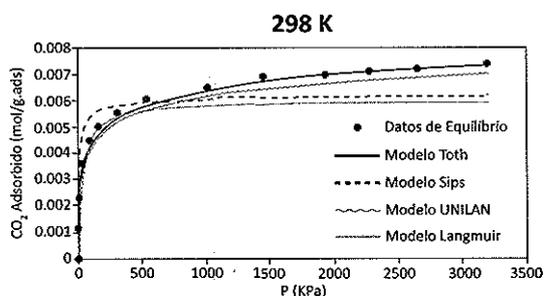


Figura 5 - Resultados de Ajuste de los diferentes Modelos a las Isotermas de Adsorción de CO_2 a 298K

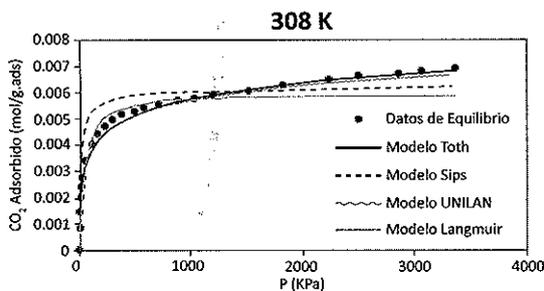


Figura 6 - Resultados de Ajuste de los diferentes Modelos a las Isotermas de Adsorción de CO_2 a 308K

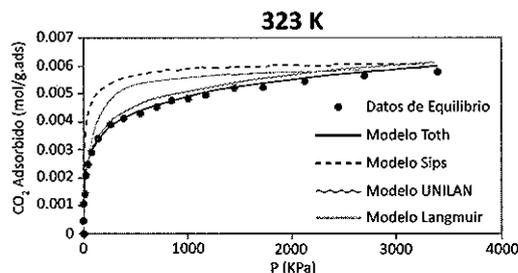


Figura 7 - Resultados de Ajuste de los diferentes Modelos a las Isotermas de Adsorción de CO_2 a 323K

Parámetro	CO_2	N_2
Modelo Toth		
$q_{m,i}$ [mol kg ⁻¹]	15.716	9.842
m_i	0.166	0.661
b_{oi} [Pa ⁻¹]	1.57E-8	9.84E-10
H_i [J(mol.K) ⁻¹]	54664.614	17190.009
R^2	0.9948	0.9996
Modelo UNILAN		
$q_{m,i}$ [mol kg ⁻¹]	8.455	9.745
m_i	5.005	2.982
b_{oi} [Pa ⁻¹]	5.00E-13	2.16E-09
H_i [J(mol.K) ⁻¹]	41969.640	9457.029
R^2	0.9897	0.9932
Modelo Langmuir		
$q_{m,i}$ [mol kg ⁻¹]	6.036	4.910
b_{oi} [Pa ⁻¹]	1.37E-09	2.44E-09
H_i [J(mol.K) ⁻¹]	24965.985	13761.609
R^2	0.9128	0.9921
Modelo Sips		
$q_{m,i}$ [mol kg ⁻¹]	6.036	5.210
m_i	1.645	0.928
b_{oi} [Pa ⁻¹]	1.21E-10	1.46E-09
A_i [K ⁻¹]	4257.567	1749.108
R^2	0.8836	0.9980

Tabla 2 - Parámetros Obtenidos del Ajuste a Datos Experimentales y el Coeficiente R^2 Asociado

Balance de Energía

El balance de energía se expresa de la siguiente manera:

$$\frac{C_p}{\varepsilon} \sum_{i=1}^2 \left\{ \frac{\partial [v(z,t)C_i(z,t)T]}{\partial z} \right\} + \frac{C_v}{\varepsilon} \sum_{i=1}^2 \left\{ \frac{\partial [C_i(z,t)T]}{dt} \right\} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \rho_p \sum_{i=1}^2 \left[H_i \frac{\partial n_i(z,t)}{dt} \right] + \rho_p C_{ps} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial T(z,t)}{dt} + K_{eq}(T(z,t)-T_a) - K_L \frac{\partial^2 T(z,t)}{\partial z^2} = 0 \quad (14)$$

donde C_p y C_v son los calores específicos de la mezcla de gases a presión constante y volumen constante, respectivamente, expresados en $\frac{J}{mol.K}$, K_{eq} y K_L son la conductividad radial $[\frac{W}{m.K}]$ y axial de la mezcla gaseosa $[\frac{W}{m.K}]$; C_{ps} es el calor específico a presión constante de la fase sólida expresado en $\frac{J}{Kg.K}$; y H_i es el calor de adsorción de cada componente i expuesto en Tabla 3.

Dimensión del Lecho Adsorbente y Características de la Zeolita 13X

Longitud [m]	0.61
d [m]	0.044
Espesor de la pared [m]	0.0029
d_p [m]	0.00103
ε	0.35
ρ_p [Kg m ⁻³]	1085
C_{ps} [J (Kg.K) ⁻¹]	1130
K_L [W (mK) ⁻¹]	1.7948
K_{eq} [W (m ³ K) ⁻¹]	6614.68

Propiedades de la Mezcla Gaseosa de Alimentación

y_{0CO_2}	0.1
T_0 [K]	306
P [Pa]	652533
R [m ³ Pa (mol K) ⁻¹]	8.314472
q_0 [m ³ seg ⁻¹]	1.89E-05
μ [Pa seg]	0.00001871
ρ [Kg m ⁻³]	7.628
C_p [J (mol.K) ⁻¹]	30.52
C_v [J (mol.K) ⁻¹]	21.8781
D_{ax} [m ² seg ⁻¹]	5.68E-04

Parámetros de la Ecuación de Arrhenius	CO ₂	N ₂
α_i^L [seg ⁻¹]	0.0665	0.0486
α_i^0 [seg ⁻¹]	77.54	57.50
β_i^L [K ⁻¹]	462.3	447.9
β_i^0 [K ⁻¹]	431.1	471.1

Tabla 3 - Parámetros Utilizados en la Simulación

Las condiciones de contorno están definidas en las ecuaciones (15) y (16), mientras que las condiciones iniciales responden a la ecuación (17):

$$T(0,t) = T_0 \quad (15)$$

$$T(L,t) = T(L,t) \quad (16)$$

$$T(z,0) = T_0 \quad (17)$$

Método de Solución

Las ecuaciones del modelo fueron implementadas y resueltas usando gPROMS general Process Modelling System (Barton, 1992), una herramienta computacional utilizada ampliamente en el área de ingeniería de procesos. gPROMS ofrece un paquete para el modelado, simulación, optimización dinámica de procesos y estimación de parámetros tanto continuos como discretos así como con características agrupadas y separadas. Permite especificar en forma simbólica integrales, derivadas parciales y ecuaciones algebraicas (IPDAEs), condiciones de contorno e iniciales. El sistema de ecuaciones algebraicas y diferenciales parciales (PDAEs) se resuelve numéricamente usando el método de líneas (MOL) (Schiesser, 1991). Este método se basa en la discretización de ecuaciones distribuidas con respecto a todos los dominios espaciales lo que resulta en una mezcla de ecuaciones diferenciales y algebraicas (DAEs) dependientes del tiempo. El lengua

je de modelado gPROMS permite al usuario especificar el tipo de método de aproximación espacial (métodos de diferencias finitas o colocación ortogonal en elementos finitos) como también el orden de aproximación. La discretización numérica se aplica automáticamente, y el sistema DAEs resultante se integra respecto del tiempo empleando el código de integración DASOLV (Jarvis and Pantelides, 1992) o SRADAU. El resolvidor DASOLV se basa en una formulación de diferenciación hacia atrás "backward BDF", y ajusta automáticamente el tamaño del "paso" de tiempo así como el orden de integración para mantener el error asociado dentro de los límites de tolerancia especificados por el usuario.

RESULTADOS

Debido a que gPROMS ofrece la posibilidad de utilizar varios métodos de solución, en primer lugar se procedió a resolver el modelo utilizando el método de diferencias finitas centradas (CFDM) y el método de colocación ortogonal en elementos finitos (OCFEM). El objetivo de éste fue determinar el número de puntos de discretización mínimos necesarios para asegurar la convergencia de cada método además de comparar los resultados obtenidos. Al mismo tiempo, y para verificar las predicciones del modelo, los resultados obtenidos por ambos métodos fueron comparados con datos experimentales reportados por otros autores (Mulgundmath et al., 2012). Para tal fin se emplearon los parámetros listados en la Tabla 3. La Fig. 8 compara los resultados obtenidos por CFDM con 500 intervalos de discretización (adoptado como satisfactorio para este problema particular, según se discutirá seguidamente) con los datos experimentales. Como puede observarse el modelo predice en forma aceptable la concentración de CO₂ a lo largo del tiempo para el punto de medición ubicado a 0.102 m de la entrada del lecho indicando una correcta verificación del mismo.

Comparación de Métodos de Solución

La Fig. 9 muestra la influencia del número de intervalos de discretización usados por CFDM en los resultados predichos por el modelo. En la Tabla 4 se detalla el tiempo computacional asociado a cada corrida.

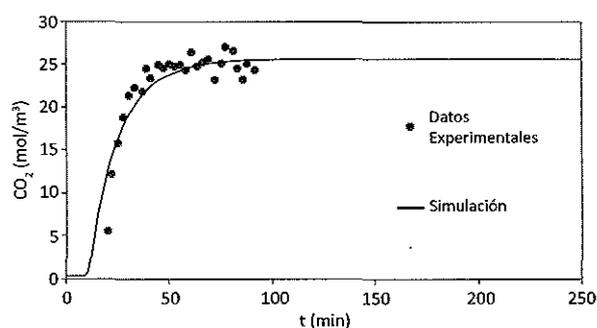


Figura 8 - Comparación de Curva de Quiebre obtenida por Simulación con Modelo de Toth y 500 Intervalos del Método CFDM en z=0.102m

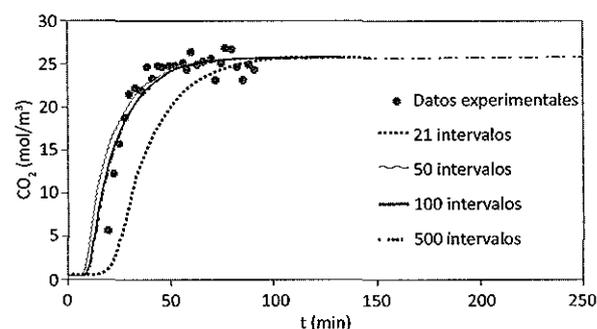


Figura 9 - Comparación de curvas de quiebre (z=0.102m) con diferentes números de intervalos CFDM

CFDM	Intervalos			
	500	100	50	21
Tiempo de simulación (seg)	13	4	2	1
Total CPU Time (seg)	10.046	2.652	1.529	0.874

Tabla 4 - Datos de Simulación con Método CFDM

El número mínimo de intervalos de discretización que garantizan la convergencia numérica del modelo matemático es 21. Los resultados del modelo son sensibles en un rango de entre 21 y 500 intervalos según se indica en las Figs. 9, 10 y 11. En la Fig. 10 se ve claramente cómo difieren los resultados predichos en el inicio de la simulación observándose una oscilación alrededor de la fracción molar inicial del lecho. Esta oscilación se va amor-

tiguando hasta desaparecer al aumentar la cantidad de intervalos. A partir 500 intervalos no se aprecian diferencias numéricas en las predicciones del modelo (resultados no reportados). Basados en el nivel de aproximación entre los resultados predichos por las diferentes cantidades de intervalos y el tiempo computacional que cada uno requiere se concluye que una grilla de 500 intervalos de discretización resulta ser una buena elección para la realización de la simulación de este modelo con el método CFDM.

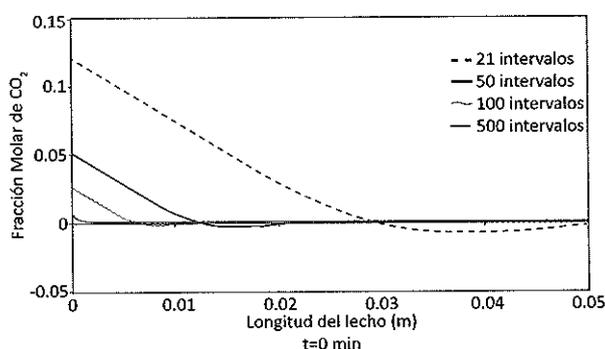


Figura 10 - Fracción Molar de CO₂ para diferentes cantidades de Intervalos de Discretización del Método CFDM, en t=0 min

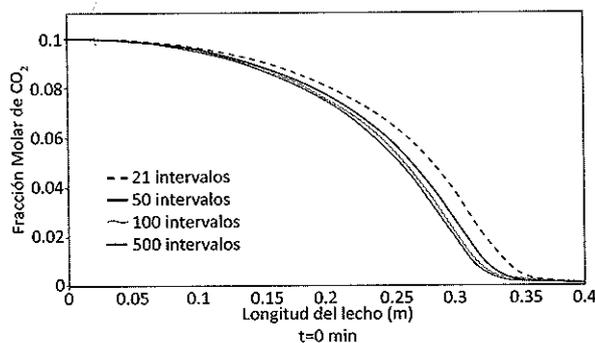


Figura 11 - Fracción Molar de CO₂ para diferentes cantidades de Intervalos de Discretización del Método CFDM, en t=50 min

Un análisis análogo se realizó para el método OCFEM (Fig. 12, Tabla 5).

El sistema converge para una cantidad de elementos discretos iguales o mayores a 230. Se observa que para un mayor número de elementos los valores de concentración calculados son idénticos, mientras que el costo computacional aumenta considerablemente.

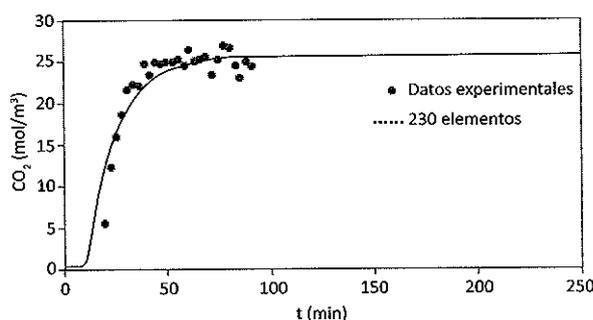


Figura 12 - Curvas de quiebre (z=0.102m) para 230 elementos OCFEM

OCFEM	Elementos			
	2000	1000	500	230
Tiempo de simulación (seg)	112	55	28	11
Total CPU Time (seg)	109.372	53.976	25.225	10.062

Tabla 5 - Datos de Simulación con Método OCFEM

En la Fig. 13 se presenta una gráfica comparativa de ambos métodos en la que no se evidencian diferencias entre las curvas de quiebre predichas.

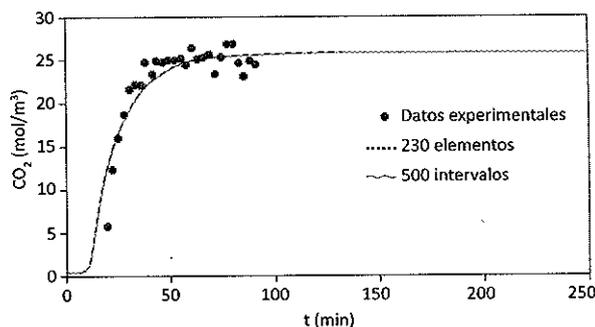


Figura 13 - Comparación Métodos OCFEM y CFDM

Considerando el esfuerzo computacional y las diferencias entre los resultados predichos y evaluando el tiempo de cómputo requerido para las diferentes cantidades de elementos e intervalos se concluye que una grilla de 500 intervalos de discretización resulta una buena elección para la realización de la simulación con el método CFDM.

Influencia de la Temperatura y Parámetros de Diseño sobre el Desempeño del Lecho

Una vez verificado que el modelo propuesto predice en forma adecuada resultados experimentales reportados por otros autores se procedió a estudiar la influencia de la temperatura y parámetros de diseño sobre la eficiencia del proceso de adsorción. Con el fin de analizar los parámetros de diseño del lecho adsorbente se comparan los perfiles de concentración de CO₂ a lo largo del tiempo para condiciones isotérmicas y No-Isotérmicas a dos distancias diferentes del lecho.

Condiciones Isotérmicas y No-Isotérmicas

La Fig. 14 compara los perfiles de concentración de CO₂ en fase gaseosa para las longitudes $z = 0.102$ m (punto de medición) y $z = 0.61$ m (salida del lecho) desde el ingreso de la alimentación para ambos casos y para cada instante de tiempo. Según se observa el tiempo requerido para alcanzar el punto de quiebre ($C_{CO_2} = 1.25$ mol/m³) para el caso isotérmico ($t_{B,I} = 11.17$ min) corresponde aproximadamente al doble del tiempo requerido por el caso no-isotérmico ($t_{B,NI} = 23.50$ min) en las inmediaciones de la entrada del lecho ($z = 0.102$ m) aumentando esta variación a la salida del lecho ($t_{B,I} = 107.17$ min vs $t_{B,NI} = 125.67$ min).

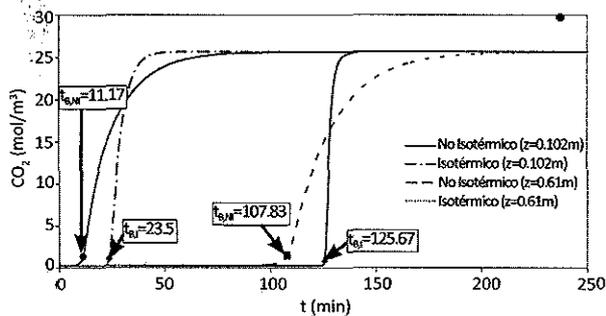


Figura 14 - Modelo Isotérmico vs No Isotérmico, curva de quiebre para $z=0.102$ m y $z=0.61$ m

En la Fig. 15 se puede apreciar la variación de la temperatura del lecho comparandola con la variación de la concentración de CO₂ en fase ga-

seosa. Se advierte que los frentes de temperatura se adelantan a los de concentración mientras el gas recorre el lecho, encontrándose el pico máximo de temperatura unos 3.83 min más tarde que el punto de quiebre de la curva de concentración en $z = 0.102$ m y 4.17 min después para la salida. Esto concuerda con el hecho que inicialmente prácticamente todo el CO₂ se va adsorbiendo, y como éste es un fenómeno exotérmico se va liberando calor, lo que hace que la temperatura del lecho vaya en aumento. El aumento de temperatura se mantiene hasta que la adsorción comienza a disminuir (la torre se comienza a saturar) por lo que al irse adsorbiendo menor cantidad de CO₂ la liberación de energía no es la suficiente como para mantener la temperatura alcanzada del lecho y ésta comienza a decrecer hasta alcanzar la temperatura de equilibrio cuando el lecho se encuentra completamente saturado y la adsorción se detiene.

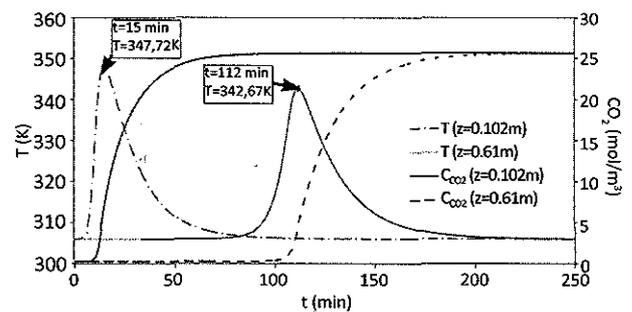


Figura 15 - Curva de Quiebre y Curva de Temperatura en $z=0.102$ m y $z=0.61$ m. Modelo No Isotérmico

Se observa que una operación isotérmica favorece un mayor aprovechamiento del lecho ya que éste se satura de forma más lenta pudiendo así prolongarse la etapa de adsorción (etapa de producción) del proceso PSA. En este caso la diferencia en los tiempos de quiebre estimados a la salida del lecho difiere en 18.5 min, lo que indica una mayor duración de la etapa de adsorción en operación isotérmica con su correspondiente aumento en la producción de gas libre de CO₂.

Estudio de la Influencia de las Dimensiones (diámetro y longitud del lecho) en la Producción del Proceso (performance)

Finalmente el modelo propuesto fue resuelto considerando diferentes valores de diámetros y longitudes. Los resultados presentados en las Figs. 16 y 17 indican cómo varían los perfiles de concentración y temperatura al variar el diámetro manteniendo el resto de los parámetros constantes.

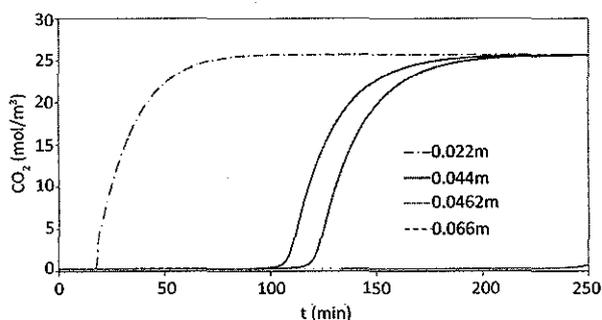


Figura 16 - Curvas de Quiebre para diferentes Diámetros de Lecho (z=0.61m)

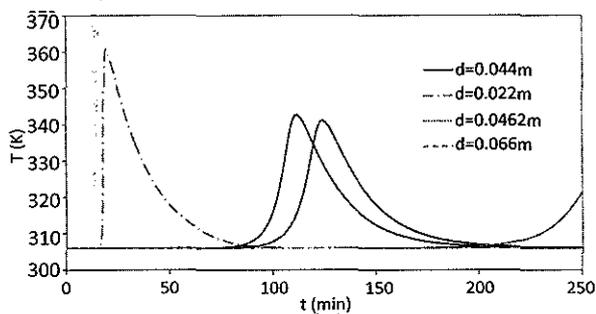


Figura 17 - Curvas de Variación de Temperatura para diferentes Diámetros de Lecho (z=0.61m)

Como es de esperar un aumento en el diámetro implica una disminución de la velocidad superficial, como se observa en la Fig. 18, con lo que el aporte convectivo a la transferencia de materia se ve disminuido tomando mayor importancia el fenómeno difusivo produciéndose así una adsorción más lenta sobre el lecho.

De acuerdo a la Fig. 16, al incrementar el diámetro en tan sólo en un 5% (de 0.044 m a 0.0462 m)

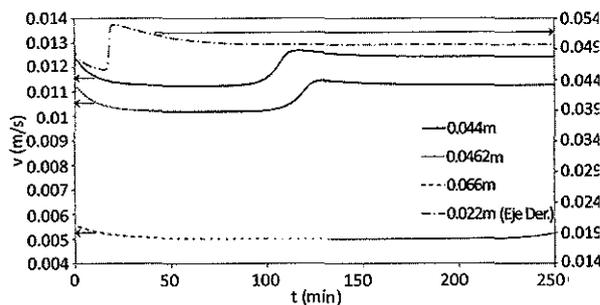


Figura 18 - Variación de la Velocidad Superficial para diferentes Diámetros de Lecho, en z=0.61m

el tiempo necesario para alcanzar el punto de quiebre aumenta de 107.83 min a 119.67 min (aprox. un 10% más) mientras que aumentando el diámetro en un 50% (0.066 m) el lecho tardaría un 130% más ($t_B > 250$ min) en saturarse (resultados no reportados). De modo inverso, si se reduce el diámetro a 0.022 m el punto de quiebre se alcanza rápidamente (18 min). Es posible concluir que a mayor diámetro mayor es la duración de la etapa de adsorción.

En la Fig. 17 se evidencia también cómo la temperatura máxima se ve afectada por el diámetro del lecho. A menor diámetro el pico de temperatura es mayor, así también lo es la velocidad con que varía la temperatura (curva más empinada). Para mayores diámetros las temperaturas máximas alcanzadas van decreciendo y del mismo modo decrece la velocidad de variación de la temperatura en el lecho. Esto concuerda con el descenso de la velocidad superficial por lo que se atenúa el transporte convectivo de energía en el lecho (predominando el transporte difusivo).

La Fig. 19 muestra la concentración de CO₂ en fase gaseosa a la salida del adsorbedor y para cada instante de tiempo para diferentes longitudes del lecho. Como era de esperar, se observa claramente que el tiempo requerido para alcanzar el punto de quiebre se reduce significativamente con la disminución de la longitud del adsorbedor. Por ejemplo para un lecho de longitud $L = 0.305$ m el punto de quiebre se alcanza a los 46 min y transcurridos 62 min más la concentración final de CO₂ es de 24.55 mol/m³ (igual al 95% de la concentración de alimentación, C_{0CO_2}). En cambio para un lecho de 0.61 m de longitud el punto de quiebre recién se alcanza a los 108 min.

En este punto la diferencia de concentración entre una torre de 0.305 m y otra de 0.61 m es de 23.3 mol/m³ (alrededor de un 90% mayor).

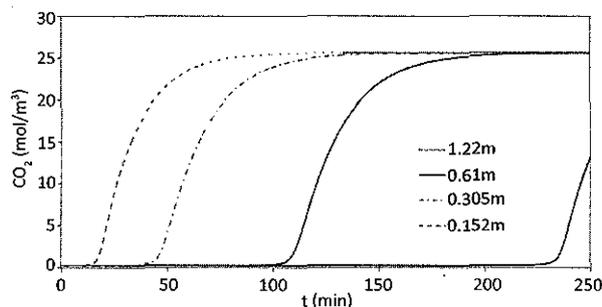


Figura 19 - Concentración de CO₂ a la salida de Lechos de diferentes Longitudes

CONCLUSIONES

En este trabajo se presentaron diferentes resultados de simulación obtenidos para el proceso de adsorción de CO₂ en Zeolita 13X. El modelo propuesto incluye tanto ecuaciones diferenciales como algebraicas y ha sido implementado en gPROMS. En primer lugar, mediante estimación de parámetros, se procedió a seleccionar el modelo de Toth a utilizar para describir el equilibrio de adsorción del CO₂. Luego el modelo fue utilizado para analizar la influencia de algunas de las hipótesis de modelado y las dimensiones del adsorbedor sobre la eficiencia de adsorción. Precisamente el modelo fue resuelto considerando condiciones isotérmicas y no-isotérmicas pudiendo concluirse que la variación de temperatura a lo largo del adsorbedor influye significativamente en la capacidad de adsorción. Los resultados simulados también muestran que al aumentar el diámetro de la columna, manteniendo fijos los demás parámetros, disminuye la velocidad superficial con lo cual disminuye el transporte convectivo de materia aumentando el tiempo de quiebre del lecho.

Por otra parte, al variar la longitud del adsorbe-

dor se concluye que cuanto mayor sea la longitud del lecho mayor será capacidad de adsorción.

El modelo desarrollado junto a los resultados alcanzados representan la primera etapa de un desafío más ambicioso como la optimización simultánea de la configuración (número de columnas, presencia de reciclos) diseño (dimensiones de equipos) y condiciones de operación del proceso completo del ciclo PSA (alimentación, adsorción, purga, desorción, equalización de presión).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen en especial los recursos brindados tanto por la UTN (Rectorado UTN y FRRo) como así también a CONICET.

REFERENCIAS

- Won, Lee and Lee, "Modeling and parameter estimation for a fixed-bed adsorption process for CO₂ capture using zeolite 13X", *Sep. Purif. Technol.* 85; 120-129, (2012).
- Glueckauf and Coates, "241. Theory of chromatography. Part IV. The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation", *J. Chem. Soc. Resumed*; 1315-1321, (1947).
- Vermeulen, "Theory for Irreversible and Constant-Pattern Solid Diffusion", *Ind. Eng. Chem.* 45; 1664-1670, (1953).
- Mulgundmath, Jones, Tezel and Thibault, "Fixed bed adsorption for the removal of carbon dioxide from nitrogen: Breakthrough behaviour and modelling for heat and mass transfer", *Sep. Purif. Technol.* 85; 17-27, (2012).
- Barton, "The Modelling and simulation of Combined Discrete/Continuous Processes". Thesis (Ph. D. in Chemical Engineering), Imperial College of Science, Technology and Medicine London, University of London UK; 278, (1992).
- Schiesser, "The Numerical Method of Lines Integration of Partial Differential Equations", Academic Press, San Diego, (1991).
- Jarvis and Pantelides, "DASOLV-a differential-algebraic equation solver", technical report, Centre for Process Systems Engineering, Imperial College, (1992).