



Relazione scientifica
Programma Short Term Mobility 2014
Edimburgo 08/06/2014 – 29/06/2014

*“Analisi sperimentale delle capacità di adsorbimento di
CO₂ su materiali adsorbenti avanzati”*

Dr. Andrea Frazzica

Indice

INDICE	2
1. INTRODUZIONE ALL’ATTIVITÀ	3
2. DESCRIZIONE DELL’APPARATO SPERIMENTALE	3
3. DESCRIZIONE DEL MODELLO DI SIMULAZIONE	5
4. MATERIALI ADSORBENTI IMPIEGATI	7
5. SIMULAZIONE DP-PSA	10
5.1. Caso base zeolite 13X	10
5.2. Effetto del tempo di ciclo	11
5.3. Effetto dello sfasamento fra i pistoni	12
5.4. Effetto dell’ampiezza di oscillazione	12
5.5. Confronto con SAPO 34	13
6. CONCLUSIONI E PROSPETTIVE DI SVILUPPO	14
7. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	15

1. Introduzione all’attività

Nella presente relazione scientifica viene descritta l’attività svolta presso l’Università di Edimburgo all’interno del programma “Short Term Mobility 2014”, dedicata all’analisi delle possibili applicazioni di materiali adsorbenti per la separazione di CO₂.

In particolare il lavoro è stato orientato alla valutazione teorico-sperimentale delle proprietà di adsorbimento di CO₂ da parte di materiali adsorbenti tradizionali (zeolite 13X) e avanzati (silico-allumino-fosfato SAPO 34).

L’attività si è avvalsa dell’ausilio della strumentazione di laboratorio e software disponibile presso l’Università di Edimburgo e della collaborazione del gruppo di lavoro del Materials and Processes Research Institute.

2. Descrizione dell’apparato sperimentale

I processi basati sul fenomeno dell’adsorbimento (e.g. Pressure Swing Adsorption (PSA), Vacuum Swing Adsorption (VSA)), vengono considerati particolarmente promettenti per applicazioni di sequestrazione ed accumulo di CO₂ [1]. Uno dei punti centrali nello sviluppo di tale tecnologia risulta essere legato al tempo di ciclo caratteristico di tali apparati. Infatti, al fine di ottimizzare l’efficienza del sistema, è necessario giungere a tempi di ciclo dell’ordine dei secondi. Ciò significa che, dal punto di vista dell’indagine sperimentale, è necessario avere a disposizione strumentazione capace di testare materiali e componenti soggetti a cicli estremamente rapidi, allo scopo di ottenere parametri termo-fisici affidabili per poter predire, numericamente le prestazioni di tali sistemi.

In generale, la tecnologia PSA fu introdotta da Skarstrom [2] per l’essiccazione dell’aria, impiegando due letti adsorbenti. Nel prosieguo, diverse modifiche furono proposte, con lo scopo principale di incrementare le performance. Da tale evoluzione deriva per esempio il PSA rapido (RPSA) [3]. L’ultima evoluzione in termini di processi RPSA è il sistema PSA a doppio pistone (DP-PSA) [4]. Esso è basato sull’impiego di un doppio pistone a servizio di un’unica colonna adsorbente, il quale produce flussi gassosi ciclici, con associate variazioni di pressione all’interno della colonna stessa, garantendo elevate performance in termini di separazione di gas.

L’attività qui presente è basata sull’impiego di un sistema avanzato DP-PSA, disponibile presso i laboratori dell’Università di Edimburgo, ed impiegato per test di materiali adsorbenti a cicli rapidi.

La successiva Figura 1 riporta uno schema dell’apparato DP-PSA presente realizzato presso i laboratori dell’Università di Edimburgo. Fondamentalmente, risulta essere costituito da una colonna

di adsorbimento connessa in testa e sul fondo a due pistoni, controllati in maniera indipendente. Il sistema è inserito all'interno di un forno per controllare la temperatura di lavoro.

Tutto il sistema è controllato e gestito automaticamente da un software sviluppato in ambiente LabView. Il grado di automazione è tale da permettere test caratterizzati da tempi di ciclo di 1 s. Inoltre, la possibilità di controllare autonomamente i due pistoni, permette il setting di diverse condizioni operative, considerato che si può lavorare con rapporti di compressione compresi fra 1 e 10, e portate che vanno dall'ordine dei ml/s fino ai l/s. I parametri acquisiti durante il test sono le pressioni in testa e sul fondo della colonna, per conoscere sia le pressioni assolute che le cadute di pressione all'interno della colonna stessa, e 5 temperature, misurate mediante termocoppie. In particolare 4 termocoppie vengono inserite all'interno della colonna per misurare temperatura della fase gas e dalla fase solida in due posizioni diverse della colonna, mentre la quinta termocoppia monitora la temperatura esterna stabilita dal forno.

Generalmente, prima di ogni test, il materiale adsorbente deve essere rigenerato, allo scopo di rilasciare tutte le molecole di gas e vapore acqueo assorbite. A tale scopo, la colonna è riscaldata a 200°C mediante e connessa ad una pompa da vuoto, per un'evacuazione continua di circa 12 ore. Alla fine della fase di degasaggio, la colonna è lasciata raffreddare fino alla temperatura desiderata, impostata mediante il forno. La miscela gassosa da testare viene quindi preparata grazie all'ausilio di 4 cilindri contenuti all'interno del forno stesso. Successivamente la miscela preparata viene dosata all'interno del sistema. Conoscendo le pressioni ed il volume del sistema, risulta quindi possibile calcolare la quantità di gas inserita nella colonna. Risulta quindi possibile svolgere gli esperimenti previsti [5].

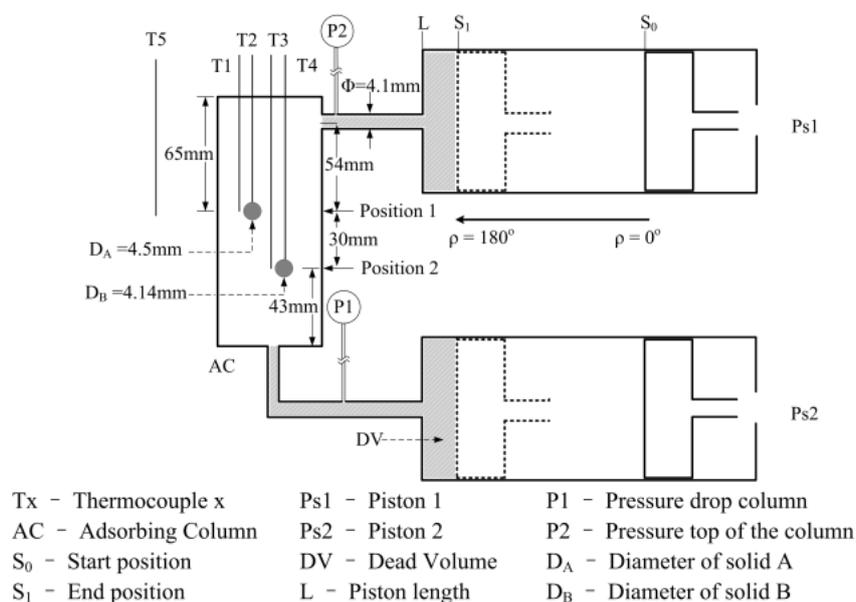


Figura 1: Schema generale dell'apparato DP-PSA impiegato [5].

La successiva Figura 2 riporta una fotografia dell'apparato DP-PSA presente presso i laboratori dell'Università di Edimburgo. In particolare è possibile apprezzare i cilindri per la preparazione della miscela e la colonna adsorbente posti all'interno del forno per il controllo della temperatura esterna. All'esterno del forno si possono notare i pistoni connessi ai motori, i lettori di pressione e il real-time computer Compact RIO [6].

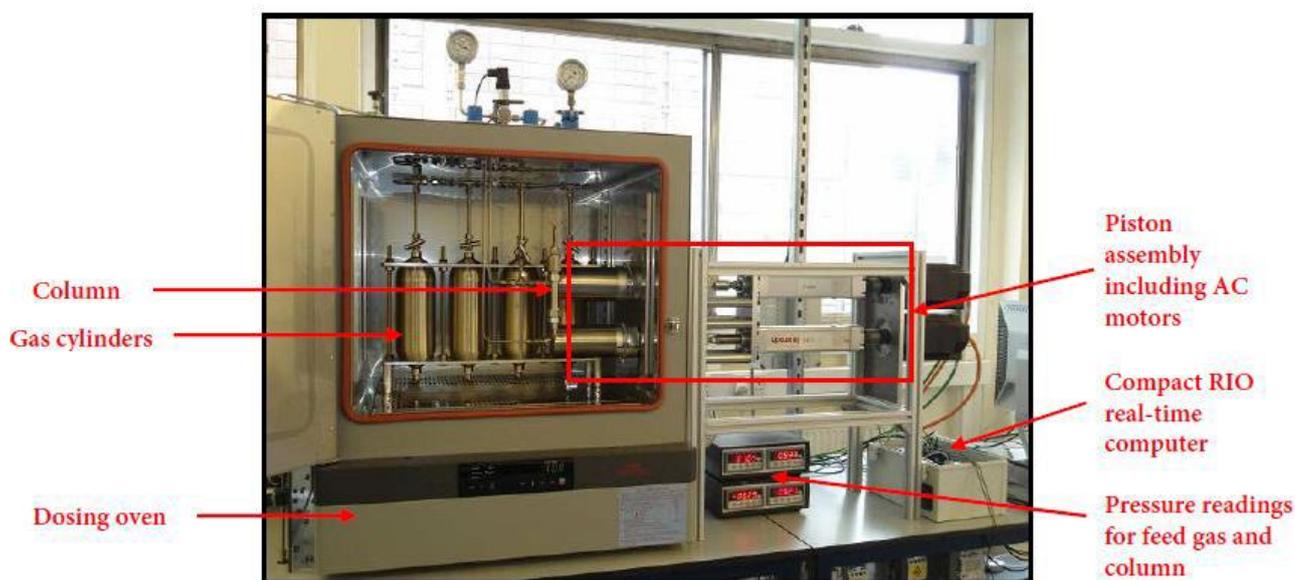


Figura 2: DP-PSA installato presso i laboratori dell'Università di Edimburgo.

Data la complessità del sistema, al fine di ottenere i parametri termo-fisici, è necessario effettuare un fitting dei dati sperimentali mediante un opportuno modello di simulazione capace di tenere conto di tutti i fenomeni fisici in gioco durante la fase sperimentale. Tale modello verrà di seguito introdotto.

3. Descrizione del modello di simulazione

Il modello di simulazione impiegato, sviluppato dal gruppo di ricerca presso l'Università di Edimburgo, risulta essere un'estensione non-isoterma di modelli già disponibili in letteratura [7,8].

Il modello è in grado di poter simulare sia casi tipici di condizioni operative di equilibrio (e.g. sistema in condizioni isoterme ed assenza di cadute di pressione) sia condizioni operative lontane dall'equilibrio (e.g. condizioni non-isoterme e presenza di cadute di pressione). Implementa tre modelli classici per la definizione delle isoterme di equilibrio (Henry, Langmuir e Dual Langmuir) ed è in grado di simulare il funzionamento di un sistema alimentato da una miscela di 5 diversi gas.

In generale, alcune delle assunzioni principali di tale modello risultano essere le seguenti [5]:

- Flusso assialmente disperso

- Cadute di pressione modellizzate mediante equazione di Ergun
- Trasferimento di massa modellato mediante Linear Driving Force (LDF)
- Resistenza al flusso fra i pistoni e la colonna
- Temperature e concentrazioni, nella zona dei pistoni, uniformi
- Volume morto del sistema concentrato in testa alla camera del pistone

Di seguito vengono illustrate le principali equazioni implementate nel modello.

Il bilancio di massa lungo la colonna è dato da:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial \bar{Q}_i}{\partial t} + \frac{\partial(c_i \cdot v)}{\partial z} + \frac{\partial J_i}{\partial z} = 0$$

Dove c_i , mol/m³, rappresenta la concentrazione del componente i-esimo in fase gas, ε , la frazione di vuoto nel letto adsorbente, \bar{Q}_i , mol/m³, la concentrazione del componente i-esimo mediata sul pellet, v , m/s, la velocità interstiziale e J_i , mol/m² s, il flusso diffusivo del componente i-esimo.

La concentrazione del componente sul pellet è calcolata secondo la seguente equazione:

$$\bar{Q}_i = \varepsilon_p c_i^m + (1 - \varepsilon_p) \bar{q}_i$$

Dove ε_p , rappresenta la porosità del pellet, c_i^m , mol/m³, la concentrazione del componente i-esimo nei macropori e \bar{q}_i , mol/m³, la concentrazione del componente i-esimo mediata sul singolo cristallo di adsorbente.

Il trasferimento di massa in macro e micro-pori è espresso dalle seguenti espressioni rispettivamente:

$$\varepsilon_p \frac{dc_i^m}{dt} + (1 - \varepsilon_p) \frac{d\bar{q}_i}{dt} = k_i^p \frac{A_p}{V_p} (c_i - c_i^m)$$

$$\frac{d\bar{q}_i}{dt} = k_i^{cr} \frac{3}{r_p} (q_i^* - \bar{q}_i)$$

Dove k_i^p , m/s, rappresenta la costante di trasferimento di massa nel pellet dell’LDF, A_p , m², area superficiale del pellet, V_p , m³, volume del pellet, k_i^{cr} , m/s, la costante di trasferimento nel singolo cristallo dell’LDF, r_p , m, il raggio del pellet, q_i^* , mol/m³, la concentrazione all’equilibrio dell’adsorbato sul materiale adsorbente.

Come già detto in precedenza, le condizioni di equilibrio possono essere implementate mediante opportune isoterme a seconda della coppia adsorbente/adsorbato analizzata.

Di seguito viene riportato il bilancio di energia nella colonna, effettuato in termini di energia interna nel fluido e nel pellet più un termine legato alla temperatura della parete della colonna.

$$\varepsilon \frac{\partial \tilde{U}_f}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \frac{\partial \tilde{U}_P}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial (\tilde{H}_f \cdot v)}{\partial z} + \frac{\partial J_T}{\partial z} + \sum_{i=1}^{N_c} \frac{\partial (J_i \tilde{H}_i)}{\partial z} + h_w \frac{A_c}{V_c} (T_g - T_w) = 0$$

$$\frac{d\tilde{U}_P}{dt} = \varepsilon_P \frac{d\tilde{U}_g}{dt} + (1 - \varepsilon_P) \frac{d\tilde{U}_S}{dt} = h \frac{A_P}{V_P} (T_g - T_P)$$

$$\rho_w \hat{c}_{P,w} \frac{dT_w}{dt} + h_w \frac{A_c}{V_w} (T_w - T_f) + U \alpha_{wl} (T_w - T_\infty) = 0$$

Dove U_f , J/m³, rappresenta l'energia interna del fluido per unità di volume, U_p , J/m³, l'energia interna del pellet per unità di volume, H_f , J/m³, l'entalpia nel fluido per unità di volume, J_T , W/m², il flusso termico diffusivo, \tilde{H}_i , J/mol, entalpia parziale molare del componente i-esimo nel fluido, h_w , W/m² K, il coefficiente di trasferimento termico alla parete, A_c , m², area superficiale interna della colonna, V_c , m³, volume interno della colonna, T_g , °C, temperatura del fluido, T_w , °C, temperatura della parete, U_g , J/m³, l'energia interna nei macropori per unità di volume, U_s , J/m³, l'energia interna nel solido per unità di volume, h , W/m² K, il coefficiente di trasferimento termico sulla superficie del pellet, T_p , °C, la temperatura del pellet, ρ_w , kg/m³, la densità del materiale della parete, $c_{P,w}$, J/kg K, calore specifico del materiale della parete, U , W/m² K, coefficiente globale di trasferimento termico, α_{wl} , rapporto tra l'area superficiale ed il volume della parete della colonna, T_∞ , °C, la temperatura interna al forno.

Il set di equazioni sopra esposte, accoppiato alle equazioni di bilancio energetico e di massa dei pistoni, in base alle condizioni al contorno dipendenti dal setup sperimentale e dalle condizioni di prova, consentono di simulare l'evoluzione delle grandezze in gioco, e quindi di ottenere i parametri termo-fisici propri del sistema in analisi.

4. Materiali adsorbenti impiegati

Come già riportato in precedenza, l'attività è stata svolta su due differenti materiali adsorbenti, una tradizionale zeolite 13X ed un silico-alluminato-fosfato SAPO 34.

Al fine di poter effettuare le simulazioni, è stato necessario raccogliere dati di equilibrio di adsorbimento di tali materiali. Per quanto riguarda la zeolite 13X, si è fatto riferimento a dati misurati sperimentalmente in precedenza presso i laboratori dell'Università di Edimburgo, mediante due differenti sistemi volumetrici: una Zero Length Column (ZLC) [9] realizzata presso i laboratori dell'Università di Edimburgo, ed un apparato commerciale Quantachrome Autosorb IQ [10]. La successiva Figura 3 riporta le misure sperimentali effettuate sulla 13X. Tali dati sono stati quindi fittati mediante l'isoterma dual-site Langmuir, la quale risulta essere disponibile fra le isoterme

impiegabili per la simulazione del processo. La seguente Tabella 1 riporta i dati ottenuti mediante il fitting.

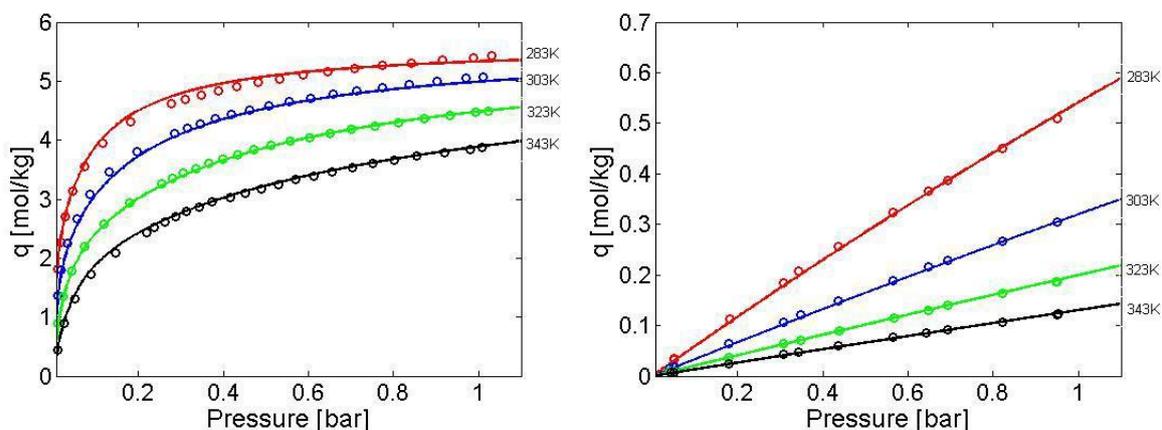


Figura 3: Isotherme di adsorbimento di CO₂, sulla sinistra, e N₂, sulla destra.

Tabella 1: Parametri di fitting, per l'isoterma dual-site Langmuir su zeolite 13X, per CO₂ ed N₂.

Capacità di equilibrio per CO ₂ , q_{A1}^* , mol/kg	3.0992
Capacità di equilibrio per CO ₂ , q_{A2}^* , mol/kg	1.9819
Capacità di equilibrio per N ₂ , q_{B1}^* , mol/kg	3.0992
Capacità di equilibrio per N ₂ , q_{B2}^* , mol/kg	1.9819
Costante di equilibrio per CO ₂ nel primo sito, b_{A1} , bar ⁻¹	2.9328*10 ⁻⁵
Costante di equilibrio per CO ₂ nel secondo sito, b_{A2} , bar ⁻¹	3.8307*10 ⁻⁵
Costante di equilibrio per N ₂ nel primo sito, b_{B1} , bar ⁻¹	1.9921*10 ⁻⁵
Costante di equilibrio per N ₂ nel secondo sito, b_{B2} , bar ⁻¹	1.9921*10 ⁻⁵
Calore di adsorbimento primo sito CO ₂ , ΔH_{A1} , J/mol	-30031
Calore di adsorbimento secondo sito CO ₂ , ΔH_{A2} , J/mol	-31006
Calore di adsorbimento primo sito N ₂ , ΔH_{B1} , J/mol	-37449
Calore di adsorbimento secondo sito N ₂ , ΔH_{B2} , J/mol	-20205

Per quanto riguarda i dati di adsorbimento di CO₂ da parte della SAPO 34 commerciale, essi sono stati misurati durante lo svolgimento del periodo di visita del dr. Frazzica presso l'Università di Edimburgo. In particolare, per tale materiale, si è deciso di effettuare misure isoterme a 15°C, 25°C e 35°C mediante Autosorb IQ [10]. La seguente Figura 4 riporta i dati misurati con il relativo fitting effettuato impiegando l'isoterma dual-site Langmuir. In particolare, il processo di fitting è stato effettuato impiegando un algoritmo di ottimizzazione implementato in ambiente Mathematica, il quale ha permesso di svolgere un fitting accurato e con ridotto onere di calcolo.

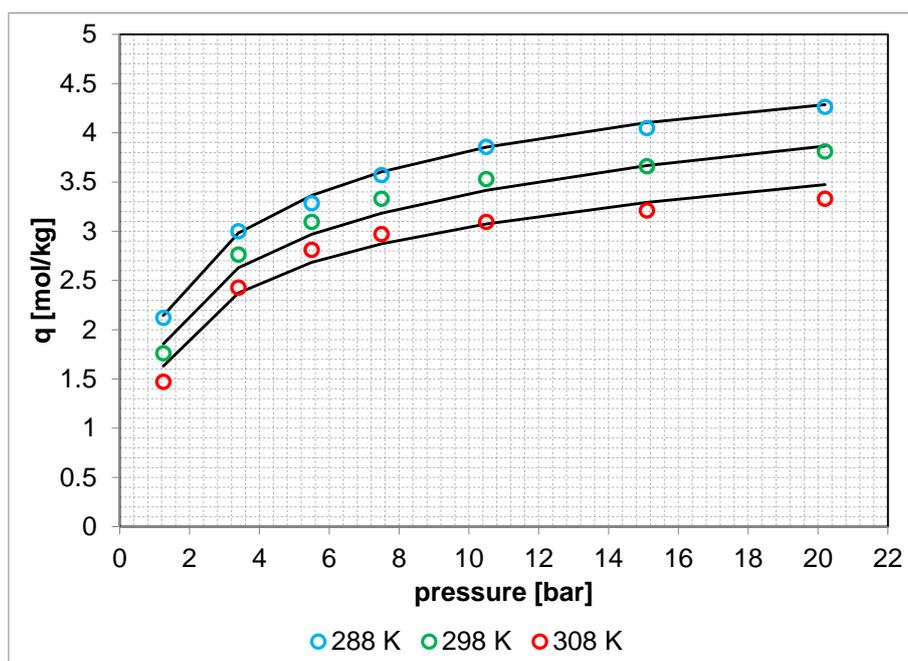


Figura 4: Isotherme di adsorbimento di CO₂ su SAPO 34, misurate presso l'Università di Edimburgo.

La seguente Tabella 2 riporta i parametri di fitting dual-site Langmuir ottenuti a partire dai dati sperimentali misurati su SAPO 34/CO₂.

Tabella 2: Parametri di fitting, per l'isoterma dual-site Langmuir su SAPO 34, per CO₂.

Capacità di equilibrio per CO ₂ , q_{A1}^* , mol/kg	2.89834
Capacità di equilibrio per CO ₂ , q_{A2}^* , mol/kg	2.24382
Costante di equilibrio per CO ₂ nel primo sito, b_{A1} , bar ⁻¹	8.4212*10 ⁻⁴
Costante di equilibrio per CO ₂ nel secondo sito, b_{A2} , bar ⁻¹	3.5629*10 ⁻¹¹
Calore di adsorbimento primo sito CO ₂ , ΔH_{A1} , J/mol	-17974.6
Calore di adsorbimento secondo sito CO ₂ , ΔH_{A2} , J/mol	-51988.7

Come chiaramente evidenziato sia dalle misure che dai dati di fitting, appare chiaro come, a parità di condizioni di funzionamento, la zeolite 13X presenti capacità di adsorbimento di CO₂ leggermente superiori a quelli mostrati dalla SAPO 34, come già atteso.

Allo scopo di valutare le possibili performance dinamiche dei materiali, si è quindi proceduto allo svolgimento di simulazioni del processo DP-PSA, impiegando come parametri di simulazione dati ricavati da letteratura scientifica e i dati misurati presso i laboratori dell'Università di Edimburgo.

5. Simulazione DP-PSA

A partire dai dati sperimentali di equilibrio raccolti, si è proceduto allo svolgimento di simulazioni del processo DP-PSA mediante il modello realizzato presso l'Università di Edimburgo e descritto in precedenza. In particolare, si è deciso di simulare le medesime condizioni di funzionamento del sistema impiegando un unico gas, la CO₂, ed entrambi i materiali adsorbenti testati: zeolite 13X e SAPO 34.

5.1. Caso base zeolite 13X

La successiva Tabella 3 riassume i principali parametri impiegati per la simulazione. In particolare si è deciso di simulare un sistema che tenesse in conto le perdite di carico lungo la colonna adsorbente, in condizioni di funzionamento non isoterme, a causa dei cicli rapidi simulati, e cinetica di adsorbimento governata dalla Linear Driving Force (LDF).

Tabella 3: Parametri di simulazione del caso base.

Tempo di ciclo [s]	10
Numero di cicli simulati [-]	10
Temperatura iniziale del sistema [°C]	30
Ampiezza di oscillazione pistoni [mm]	100
Sfasamento fra i pistoni [rad]	0.5π
Frazione di vuoto della colonna [-]	0.44
Coefficiente LDF [1/s]	0.0112 [11]

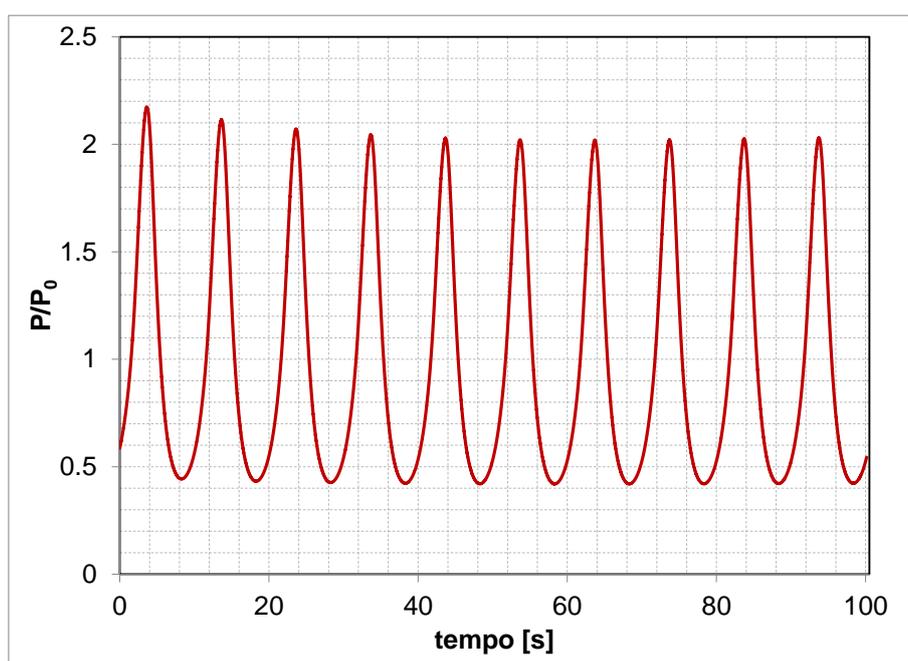


Figura 5: Evoluzione della pressione misurata all'interno del sistema durante i cicli.

In Figura 5 è riportata l’evoluzione della pressione all’interno del sistema soggetto alle condizioni cicliche riportate nella precedente Tabella 3. Come visibile, il sistema raggiunge condizioni stazionarie, in cui la pressione oscilla sempre attorno agli stessi valori, dopo circa 5 cicli.

Analoghe considerazioni possono essere effettuate andando ad analizzare l’andamento della concentrazione all’interno della colonna di zeolite.

Successivamente è stata analizzata l’influenza di alcuni parametri operativi sugli andamenti dinamici ottenibili.

5.2. Effetto del tempo di ciclo

Il primo parametro analizzato è stato essere il tempo di ciclo. La seguente Figura 6 riassume gli andamenti ottenuti in termini di pressione. Come atteso, a tempi di ciclo più lunghi si evidenziano pressioni (e dunque cadute di pressione) inferiori lungo la colonna. Viceversa, si apprezza un chiaro incremento della pressione nel caso di cicli più brevi. Ciò è giustificato, a parità di materiale e configurazione testati, dal fatto che la portata di gas all’interno del letto risulta essere maggiore, il che a sua volta tende ad aumentare le cadute di pressione totali del sistema.

Risulta inoltre interessante notare come, il numero di cicli richiesto dal sistema per portarsi in condizioni stazionarie rimanga sostanzialmente inalterato al variare del tempo di ciclo. Ciò conferma che tale parametro non influenza la cinetica del sistema.

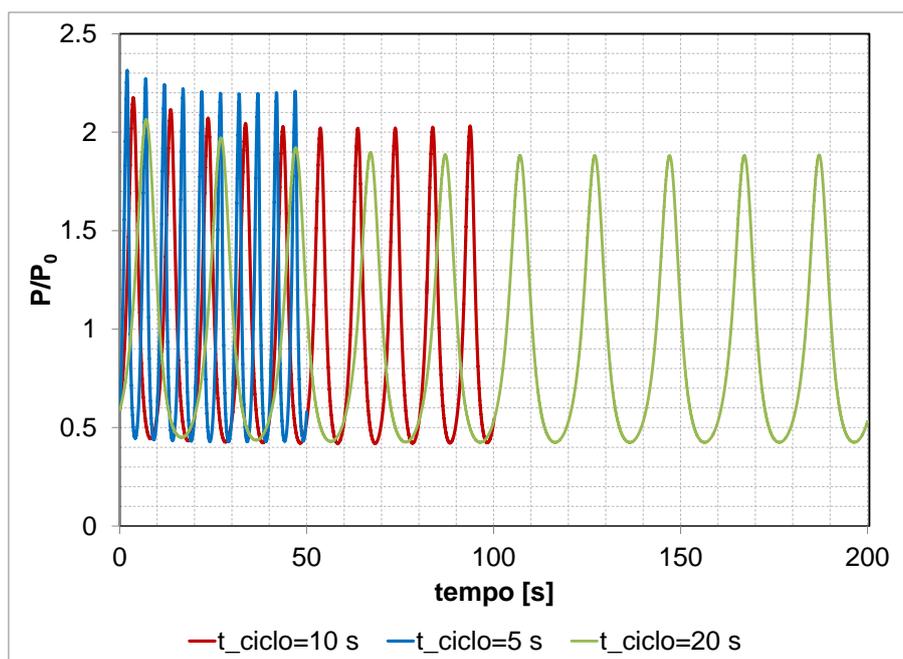


Figura 6: Andamento delle pressioni all’interno del sistema per 3 tempi di ciclo.

5.3. Effetto dello sfasamento fra i pistoni

Successivamente si è passati all'analisi dell'effetto dello sfasamento fra il moto dei pistoni. In particolare il caso base è stato confrontato con un sistema in cui il moto dei pistoni fosse sfasato di 0.5π . I risultati sono riportati in Figura 7. Come evidente l'evoluzione delle pressioni risulta essere esattamente uguale nei due sistemi ma semplicemente sfasata temporalmente, il che ci permette di concludere che in queste condizioni lo sfasamento fra i pistoni ha un'influenza minimale in un sistema a singolo componente.

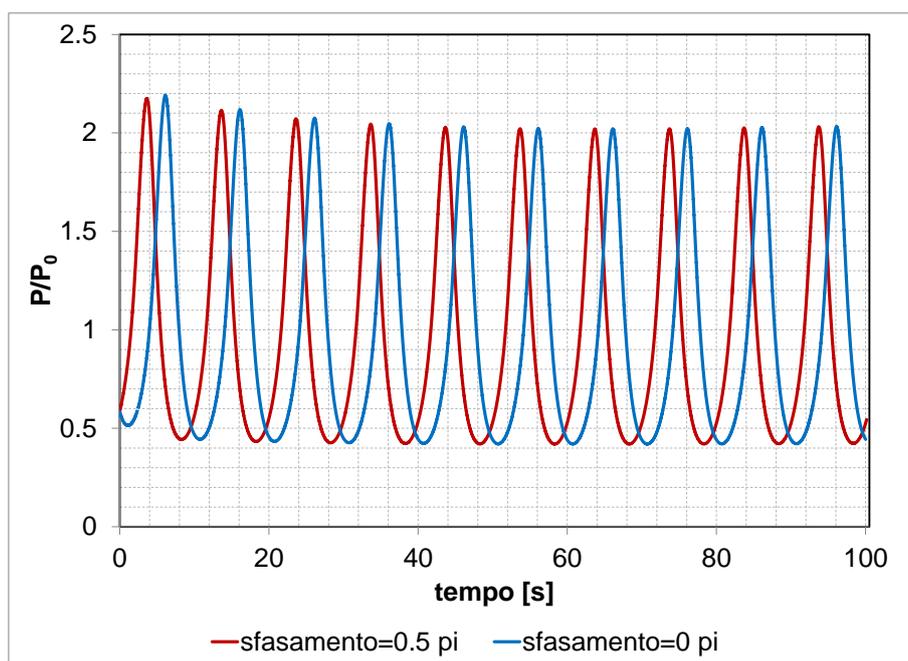


Figura 7: Andamento delle pressioni all'interno del sistema per sfasamento 0.5π e 0π .

5.4. Effetto dell'ampiezza di oscillazione

L'ultimo parametro analizzato è stata l'ampiezza di oscillazione dei pistoni durante la prova. In tal caso tutti i restanti parametri sono stati mantenuti costanti. La successiva Figura 8 sintetizza gli andamenti delle pressioni ottenute nei due casi analizzati. Come atteso, al diminuire dell'ampiezza di oscillazione, mantenendo costante il tempo di ciclo, si ottengono variazioni di pressione notevolmente ridotte, a causa del minore flusso di gas che attraversa la colonna. Inoltre, grazie al flusso minore, la cinetica risulta giocare un ruolo inferiore, garantendo condizioni stazionarie in un numero di cicli inferiore.

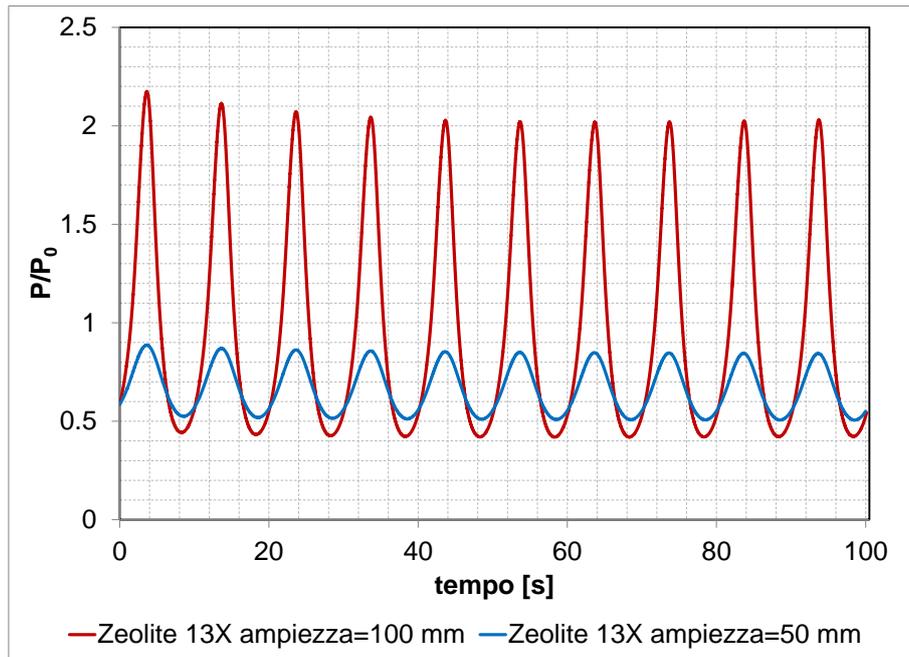


Figura 8: Andamento delle pressioni all'interno del sistema dimezzando l'ampiezza di oscillazione dei pistoni.

5.5. Confronto con SAPO 34

Infine è stata operata una valutazione comparativa delle prestazioni ottenibili con andamenti dinamici impiegando la SAPO 34. In tal caso, allo scopo di rendere le simulazioni il più comparabili possibile, si sono mantenuti i medesimi parametri di simulazione riportati in Tabella 3, variando esclusivamente la costante LDF per la cinetica.

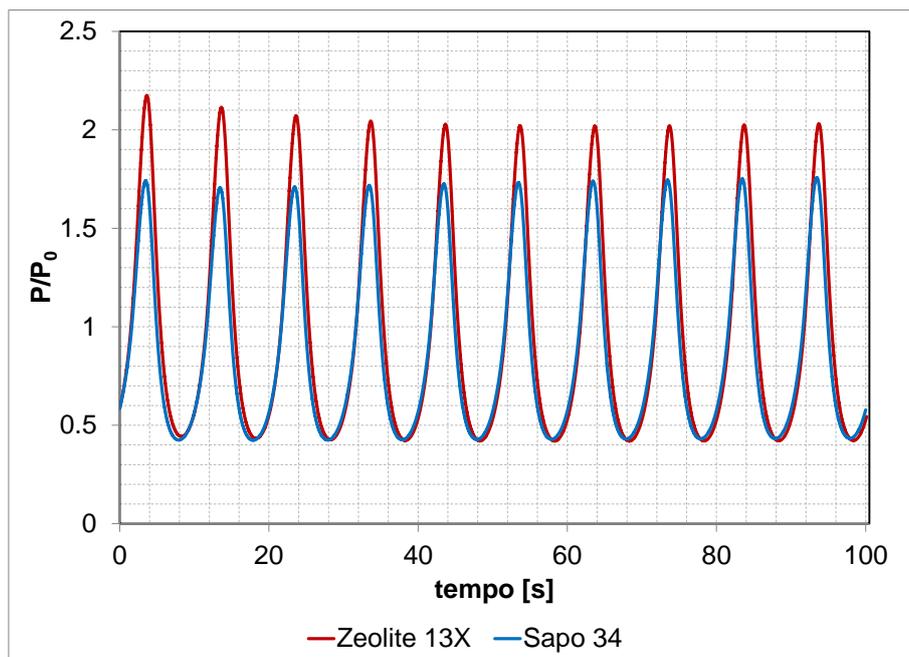


Figura 9: Confronto delle pressioni all'interno del sistema per Zeolite 13X e SAPO 34 nelle medesime condizioni di simulazione.

Non essendo disponibili in letteratura dati relativi a tale valore, facendo riferimento a test simili condotti con acqua, si considera che la SAPO 34 dovrebbe presentare una cinetica di adsorbimento più rapida rispetto alla zeolite 13X. Per tale motivo, per poter svolgere tale confronto, si è scelto un valore della cinetica pari a 0.1 s^{-1} . In Figura 9 sono riportati i risultati ottenuti. La variazione di pressione risulta essere inferiore, probabilmente a causa sia del minore assorbimento in valore assoluto che della maggiore rapidità con la quale esso avviene, a causa della più rapida cinetica ipotizzata. Ulteriore effetto legato alla cinetica risulta essere il fatto che il sistema sostanzialmente tende a raggiungere condizioni stabili immediatamente.

I risultati qui riportati dovranno essere successivamente validati mediante supporto di misure sperimentali sul sistema simulato.

6. Conclusioni e prospettive di sviluppo

L'attività svolta all'interno del programma Short Term Mobility 2014 dal dr. Frazzica presso l'Università di Edimburgo è stata incentrata sullo studio di materiali adsorbenti per storage di CO₂. I principali risultati sperimentali di adsorbimento di CO₂ su pellets di SAPO 34 hanno dimostrato l'applicabilità di tali materiali, grazie a buone proprietà di adsorbimento, leggermente inferiori rispetto al materiale considerato attualmente standard in tale settore, la zeolite 13X.

Successivamente, a partire dai dati di equilibrio, sono state effettuate simulazioni dinamiche del sistema, considerando che la cinetica della SAPO 34 dovrebbe risultare superiore a quella della zeolite 13X. I risultati hanno dimostrato ulteriormente l'applicabilità di tali materiali.

Lo svolgimento di tale attività presso l'Università di Edimburgo ha confermato la possibilità di ulteriori collaborazioni fra il CNR e l'ente ospitante, per cui si è deciso di proseguire il lavoro avviato nel presente progetto, ed in particolare, si prevede in futuro di svolgere le seguenti attività in stretta collaborazione:

- Misure di equilibrio di adsorbimento di CO₂ ed N₂ su materiali avanzati.
- Test cinetici con apparato DP-PSA, sui materiali selezionati, sia in adsorbimento di singolo gas che di miscele di interesse, capaci di simulare per esempio la composizione dell'aria o di flue gas provenienti da processi industriali.
- Fitting dei principali parametri termo-fisici mediante modello di simulazione dinamica.

7. Riferimenti bibliografici

- [1] Liu A., Grande C.A., Li P., Yu J., Rodrigues A.E., Adsorption and desorption of carbon dioxide and nitrogen on zeolite 5A, *Separ Sci Technol*, 2011.
- [2] Skarstrom C.W., US Patent 3,237,377, 1996.
- [3] Turnock P.H., Kadlec R.H., Separation of nitrogen and methane via periodic adsorption, *AIChE J*, 1971.
- [4] Keller G.E., Kuo C.H.A., US Patent 4, 354, 859, 1982.
- [5] Dang W., Friedrich D., Brandani S., Characterisation of an automated Dual Piston Pressure Swing Adsorption (DP-PSA) system, *Energy Procedia*, 2013.
- [6] Friedrich D., Ferrari M.C., Brandani S., Efficient simulation and acceleration of convergence for a dual piston pressure swing adsorption system, *I&EC research*, 2013.
- [7] Arvind R., Farooq S., Ruthven D.M., Analysis of a piston PSA process for air separation, *Chem Eng Sci*, 2002.
- [8] Farooq S., Tharon C., Ruthven D.M., Numerical simulation of a parallel-passage piston-driven PSA unit, *Sep Purif Technol*, 1998.
- [9] Hu X., Mangano E., Friedrich D., Ahn H., Brandani S., Diffusion mechanism of CO₂ in 13X zeolite beads, *Adsorption*, 2013.
- [10] http://www.quantachrome.com/gassorption/autosorb_iq.html.
- [11] Won W. Et al., Modeling and parameter estimation for a fixed-bed adsorption process for CO₂ capture using zeolite 13X, *Sep Purif Technol*, 2012.