



EDUCACIÓN

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Orizaba

“2020, Año de Leona Vicario, Benemérita Madre de la Patria”

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

OPCIÓN I.- TESIS

TRABAJO PROFESIONAL

“ANÁLISIS DINÁMICO DEL CICLO DE
ADSORCIÓN/DESORCIÓN EN EL PROCESO
DE DESHIDRATACIÓN DE ETANOL”.

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS
EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:

I.Q. Daniel Gutiérrez González

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Galo Rafael Urrea García

CODIRECTOR DE TESIS:

Dr. Javier Gómez Rodríguez



ORIZABA, VERACRUZ, MÉXICO.

MARZO 2020



"2020, Año de Leona Vicario, Benemérita Madre de la Patria"

FECHA: 06/03/2020
DEPENDENCIA: POSGRADO
ASUNTO: Autorización de Impresión
OPCIÓN: I

C. DANIEL GUTIERREZ GONZALEZ
CANDIDATO A GRADO DE MAESTRO EN:
CIENCIAS EN INGENIERIA QUIMICA

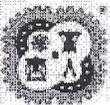
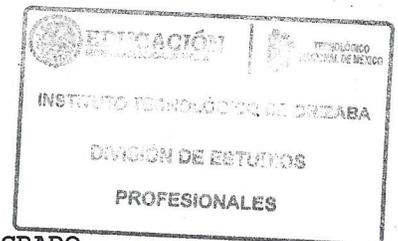
De acuerdo con el Reglamento de Titulación vigente de los Centros de Enseñanza Técnica Superior, dependiente de la Dirección General de Institutos Tecnológicos de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora le hizo respecto a su Trabajo Profesional titulado:

"ANALISIS DINAMICO DEL CICLO DE ADSORCION/DESORCION EN EL PROCESO DE DESHIDRATAACION DE ETANOL".

Comunico a Usted que este Departamento concede su autorización para que proceda a la impresión del mismo.

A T E N T A M E N T E

MARIO LEONCIO ARRIJOJA RODRIGUEZ
JEFE DE LA DIV. DE ESTUDIOS DE POSGRADO





EDUCACIÓN

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Orizaba

"2020, Año de Leona Vicario, Benemérita Madre de la Patria"

FECHA : 15/01/2020

ASUNTO: Revisión de Trabajo Escrito

C. MARIO LEONCIO ARRIOJA RODRIGUEZ
JEFE DE LA DIVISION DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACION.
P R E S E N T E

Los que suscriben, miembros del jurado, han realizado la revisión de la Tesis del (la) C. :

DANIEL GUTIERREZ GONZALEZ

la cual lleva el título de:

"ANALISIS DINAMICO DEL CICLO DE ADSORCION/DESORCION EN EL PROCESO DE DESHIDRATAACION DE ETANOL".

Y concluyen que se acepta.

A T E N T A M E N T E

PRESIDENTE : DR. GALO RAFAEL URREA GARCIA

FIRMA

SECRETARIO : DRA. GUADALUPE LUNA SOLANO

FIRMA

VOCAL : DR. DENIS CANTU LOZANO

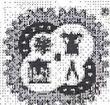
FIRMA

VOCAL SUP. : DR. JAVIER GOMEZ RODRIGUEZ

FIRMA

EGRESADO(A) DE LA MAESTRIA EN CIENCIAS EN INGENIERIA QUIMICA

OPCION: I **Tesis**



Declaración

Yo, Daniel Gutiérrez González, certifico que esta tesis, que tiene una extensión de 118 cuartillas, ha sido escrita por mí y constituye el registro escrito del trabajo de tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química bajo la asesoría y dirección de Dr. Galo Rafael Urrea García y Dr. Javier Gómez Rodríguez y no ha sido sometida en ningún otra institución previamente.

Fui admitido como estudiante de la maestría en Enero 2018 y mi trabajo de tesis fue liberado para su impresión el 6 de marzo de 2020.

También declaro que, al presentar esta tesis, el Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Orizaba tiene permiso para publicarla en formato electrónico bajo las regulaciones propias de la institución y que si existe algún acuerdo de confidencialidad de la información lo haré saber en forma escrita para que se omitan las secciones correspondientes.

Fecha: 6 de Marzo de 2020

Firma: _____



Vo. Bo.

Asesor: Dr. Galo Rafael Urrea García



Firma del asesor: _____

Dedicatoria

Esta tesis está dedicada a mi madre, quien me enseñó que incluso la tarea más grande se puede lograr si se hace un paso a la vez. También está dedicado a mi hermano, quien me enseñó que el mejor conocimiento que se puede tener es el que se aprende por sí mismo.

Reconocimientos académicos

Me gustaría agradecer en estas líneas la ayuda que muchas personas y colegas me han prestado durante el proceso de investigación de este trabajo. En primer lugar, quisiera agradecer a mi madre que me han ayudado y apoyado en todo momento, a mi asesor, el Dr. Galo Rafael Urrea García, por haberme orientado durante el desarrollo de mi formación durante el posgrado.

Así mismo, deseo expresar mi reconocimiento al Dr. Denis Cantú Lozano, la Dra. Guadalupe Luna Solano y al Dr. Javier Gómez Rodríguez, por todas las atenciones e información brindada a lo largo de estos dos años.

A mis compañeros de generación y futuros colegas que me ayudaron de una manera desinteresada, gracias infinitas por toda su ayuda y buena voluntad.

Al Instituto Tecnológico de Orizaba por ser la sede de todo el conocimiento adquirido en esta etapa.

Las presentaciones en congresos y publicaciones obtenidas de esta tesis se enlistan a continuación.

PRESENTACIONES EN CONGRESOS

- 2019 Ponencia Análisis dinámico del ciclo adsorción/desorción en el proceso de deshidratación de etanol. Memorias del Congreso Nacional de Control Automático de la Asociación Mexicana de Control Automático A. C. 23-25 de Octubre, Puebla, Puebla, México.
- 2019 Ponencia Numerical solution of adsorption cycle in ethanol dehydration process, en el 8th International Conference on Through-Life Engineering Service – TESConf 2019, October 27 – 29, 2019, Cleveland, Ohio, Estados Unidos de Norte America.

RESUMEN

“Análisis dinámico del ciclo de adsorción/desorción en el proceso de deshidratación de etanol”

Elaborado por: I.Q. Daniel Gutiérrez González

Dirigido por: Dr. Galo Rafael Urrea García

Dr. Javier Gómez Rodríguez

Un modelo matemático basado en balances de materia y energía para un proceso de adsorción por oscilación de presión aplicado al proceso de deshidratación de etanol de una mezcla binaria de etanol-agua (95% Etanol, 5% agua) ha sido adoptado para su solución numérica con un agente adsorbente compuesto por zeolita clinoptilolita. Los parámetros del modelo para la columna de adsorción se han adoptado de los trabajos de Kupiec et al., (2014). Los pasos que conforman el proceso de adsorción/desorción se describen a continuación (Sinha et al., 2019). Presurización y Adsorción para obtener etanol anhidro seguido de Despresurización y Desorción para la regeneración del adsorbente. El modelo basado en los balances del proceso de adsorción/desorción junto con los parámetros y condiciones iniciales y de frontera del caso de estudio seleccionado fueron introducidos en un código de programación en lenguaje Fortran. Se implementó un método numérico para resolver las ecuaciones diferenciales parciales que contenían los términos de los balances de materia y momento del caso de estudio seleccionado. El código de programación en lenguaje fortran empleado en conjunto con los métodos numéricos, dio como resultado la solución numérica del modelo del caso de estudio seleccionado. Se evaluó el efecto de diversas variables de operación como es la constante en la ecuación D-R (q_{ms}), la temperatura del proceso (T), la caída de presión (ΔP) sobre la concentración (y_{mol}), el contenido de agua promedio del lecho (\bar{q}_m) así como variaciones de la presión de operación donde los resultados de la fracción molar de agua a la salida y el agua promedio contenida en el lecho adsorbente fueron evaluados.

ABSTRACT

“Dynamic analysis of the adsorption/desorption cycle in the ethanol dehydration process”

Elaborado por: I.Q. Daniel Gutiérrez González

Dirigido por: Dr. Galo Rafael Urrea García

Dr. Javier Gómez Rodríguez

A mathematical model based on momentum and mass balance for the pressure swing adsorption process in the ethanol dehydration process on a binary mixture composed of 95% ethanol and 5% water was adopted with zeolite clinoptilolite as an adsorbent agent for the numerical solution. Parameters of Kupiec et al., (2014) was adopted. Four principal stages describe the pressure swing adsorption process, Pressurization, adsorption, depressurization, and desorption. focused on the mass and momentum balances the mathematical model was solved using a Fortran programming language by a discretization of variables in the partial differential equations to have the programming working together with the numerical methods, resulted in the numerical solution of the selected case study model. The effect of various operating variables was evaluated, such as the constant in the equation DR (q_{ms}), the process temperature (T), the pressure drop (CP) on the concentration (y_{mol}), the content of average water of the bed (\bar{q}_m) as well as variations of the operating pressure where the results of the molar fraction of water at the outlet and the average water contained in the adsorbent bed were evaluated.

INDICE

NOMENCLATURA.....	xiii
INTRODUCCIÓN	xiv
CAPITULO 1 FUNDAMENTOS TEORICOS.....	16
1.1 Etanol.....	17
1.1.1 Fabricación del etanol.....	17
1.1.1.1 Hidratación indirecta.....	17
1.1.1.2 Hidratación directa	18
1.1.1.3 Fermentación	18
1.1.2 Propiedades físicas	18
1.2 Producción global de etanol.....	19
1.2.1 Tendencias futuras en la producción de etanol	22
1.3 Adsorción	23
1.3.1 Ecuaciones de adsorción.....	24
1.4 Zeolitas.....	30
1.4.1 Estructura de las zeolitas.....	31
1.4.2 Adsorción y separación	32
1.5 Desorción	35
1.6 Adsorción por oscilación de presión (PSA)	36
1.7 Modelado de procesos.....	36
1.7.1 Balance de materia.....	37
1.7.2 Balance de energía.....	39
1.8 Estudios relacionados con la deshidratación de etanol por ciclos de adsorción/desorción.....	41
CAPITULO 2 MATERIALES Y METODOS.....	47

2.1	Materiales.....	48
2.2	Planteamiento del problema.....	48
2.3	Análisis del caso de estudio	50
2.4	Desarrollo del modelo matemático.....	52
2.4.1	Descripción del modelo matemático.....	53
2.4.2	Parámetros de diseño y operación	56
2.5	Métodos	49
2.5.1	Solución del modelo	58
2.5.1.1	Método de diferencias finitas.....	59
2.5.1.2	Método de Runge-Kutta.	60
CAPITULO 3		62
3.1	Análisis del caso de estudio	63
3.2	Análisis del modelo de adsorción.....	63
3.2.1	Análisis del modelo.....	63
3.2.2	Balance de masa general.....	64
3.2.3	Balance de masa del agua	65
3.2.4	Balance de momento.....	65
3.3	Adecuación del modelo.....	66
3.4	Programa para la solución del modelo obtenido.	69
3.4.1	Aplicación del método de diferencias finitas	72
3.5	Evaluación del modelo	73
3.5.1	Resultados de simulación en el proceso de adsorción.....	74
3.5.1.1	Cambios de temperatura a diferentes presiones.....	76
3.5.1.2	Cambios en la constante de la ecuación D-R.....	84
3.5.1.3	Variación de la velocidad de flujo	92

3.5.2	Resultados proceso de desorción.....	95
	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	107
	BIBLIOGRAFIA	109

INDICE DE FIGURAS

Figura

1.1 Producción global de etanol (Basado en EIA 2017).....	20
1.2 Isotherma de Langmuir, Freundlich y BET	26
1.3 Modelo conceptual utilizado para derivar la ecuación de la dinámica de adsorción.....	28
2.2 Metodología.....	50
2.1 Diagrama de proceso de adsorción por oscilación de presión	52
3.1. Corriente de salida de la concentración molar de agua (y_{mol}) respecto al tiempo.	74
3.2. Corriente de salida del agua promedio contenida en el lecho adsorbente respecto al tiempo.	75
3.3. Concentración molar de agua (y_{mol}) a la salida a diferentes temperaturas con una presión de alimentación de 101325 Pa.	77
3.4 Concentración molar de agua (y_{mol}) a la salida con variación de temperatura a una presión de alimentación de 101325 Pa.	78
3.5 Concentración molar de agua (y_{mol}) a la salida resultado de la solución numérica a diferentes temperaturas con una presión de alimentación de 253313 Pa.....	79
3.6 Concentración molar de agua (y_{mol}) a la salida con variación de temperatura a una presión de alimentación de 253313 Pa.	80
3.7. Concentración molar de agua (y_{mol}) a la salida con variación de temperatura a una presión de 303975 Pa.	81
3.8 Concentración molar de agua (y_{mol}) a la salida con variación de temperatura a una presión de alimentación de 303975 Pa.	82
3.9 Duración del ciclo de adsorción a diferentes presiones de alimentación.	83
3.10 Corriente de salida de la concentración (y_{mol}) con respecto al tiempo (t) en función de la constante q_{ms}	85
3.11 Corriente de salida de la concentración (y_{mol}) con respecto al tiempo (t) en función de la constante q_{ms}	85
3.12 Cambios en la constante q_{ms} a una presión de 2.5 atmosferas.	87
3.13 Corriente de salida de la concentración (y_{mol}) con respecto al tiempo (t) en función de la constante q_{ms}	87
3.14 Resultado de solución numérica con cambios en la constante q_{ms} a una presión de 303975 Pa.	89
3.15 Fracción molar de agua a la salida con Cambios en la constante q_{ms} a una presión de alimentación 303975 Pa.	89
3.16 Corriente de salida de la concentración y_{mol} (fracción molar) respecto al tiempo con variación inicial de la fracción molar de agua.	91

3.17 Corriente de salida de la concentración ymol (fracción molar) respecto al tiempo con variación inicial de la fracción molar de agua.	91
3.18. a) Concentración de agua a la salida con variación de la velocidad inicial a 1 atmosfera de presión. b) Concentración de agua a la salida con variación de la velocidad a 2 atmosferas de presión. c) 2.5 atmosferas de presión. d) 3 atmosferas de presión.....	93
3.19 Grafica del tiempo de ciclo de adsorción a diferentes presiones de operación respecto a la velocidad inicial del gas de alimentación.	94
3.20 Fracción molar de agua a la salida del lecho evaluada con diferentes valores de la fracción molar de agua en la alimentación a una presión de 90102.5 Pa. ...	96
3.21 Corriente de salida de la fracción molar de agua a la salida con variación de la fracción molar de agua inicial a una presión de 60795 Pa.	98
3.22 Agua promedio contenida en el lecho a la salida a una presión de 91102.5 Pa.....	100
3.23 Agua promedio contenida en el lecho a la salida a una presión de 60795 Pa.	102
3.24 Agua promedio a la salida contenida en el lecho a una presión de 91102.5Pa.	104
3.25 Agua promedio a la salida contenida en el lecho a una presión de 91102.5Pa.	104
3.26 Ciclo de adsorción-desorción.	105
3.27 Ciclo de adsorción-desorción con cambios en ymol inicial y temperatura de saturación.....	106

INDICE DE TABLAS

Tabla

1.1 Propiedades químicas del etanol	19
1.2 Aditivos y procesos comerciales en Zeolitas	34
2.1 Parámetros para solución numérica	57
3.1. Valores para la evaluación del proceso de adsorción.	76
3.2 Valores para la evaluación del proceso de desorción.	76
3.3 Duración del ciclo de adsorción a diferentes temperaturas con una presión de alimentación 101325 Pa	78
3.4 Duración del ciclo de adsorción a diferentes temperaturas con una presión de alimentación 253313 Pa.	80
3.5 Duración del ciclo de adsorción a diferentes temperaturas con una presión de alimentación 303975 Pa.	82
3.6 Duración del ciclo de adsorción a diferentes presiones de alimentación a una temperatura de 373.15 K.	84
3.7 Duración del ciclo de adsorción a diferentes valores de la constante de la ecuación D-R a una presión de alimentación de 202650 Pa.	86
3.8 Duración del ciclo de adsorción a diferentes valores de la constante de la ecuación D-R a una presión de alimentación de 253313 Pa.	88
3.9 Duración del ciclo de adsorción a diferentes valores de la constante de la ecuación D-R a una presión de alimentación de 253313Pa.	90
3.10 Duración del ciclo de adsorción a diferentes valores de la constante de la ecuación D-R a una presión de alimentación de 253313 Pa.	92
3.11 Duración del ciclo de adsorción a diferentes presiones de operación respecto a la velocidad inicial del gas de alimentación.	94
3.12 Duración del ciclo de desorción a una presión de alimentación de 91102.5Pa con variación de la fracción molar de agua inicial respecto al tiempo.	97
3.13 Duración del ciclo de desorción a una presión de alimentación de 60795 Pa con variación de la fracción molar de agua inicial respecto al tiempo.	99
3.14 Duración del ciclo de desorción a una presión de alimentación de 91102.5 Pa con variación de la fracción molar de agua inicial respecto al tiempo.	101
3.15 Duración del ciclo de desorción a una presión de alimentación de 60795 Pa con variación de la fracción molar de agua inicial respecto al tiempo.	103

NOMENCLATURA

Letra		Unidades
q_{ms}	Constante en la ecuación D-R	$Kg \cdot Kg^{-1}$
b	Constante en la ecuación D-R	K^{-2}
T	Temperatura	K
$P_{sat,w}$	Presión de saturación del vapor de agua a 100°C	Pa
t_D	Constante de difusión en el tiempo	s
u_0	Velocidad superficial del gas de alimentación	$m \cdot s^{-1}$
ε	Porosidad del lecho	—
ρ_p	Densidad del lecho	$kg \cdot m^{-3}$
R	Constante del gas ideal	$J \cdot mol^{-1}K^{-1}$
M_w	Masa molar del agua	$Kg \cdot mol^{-1}$
M_{et}	Masa molar del etanol	$Kg \cdot mol^{-1}$
μ_g	Viscosidad del gas	$Kg \cdot m^{-1}s^{-1}$
d_p	Diámetro del lecho adsorbente	m
P_H	Valor máximo de presión	Pa
u	Velocidad superficial del gas	$m \cdot s^{-1}$
z	Longitud del lecho	m
\bar{q}_m	Contenido de agua en el lecho (promediado)	$Kg \cdot kg^{-1}$
y_{mol}	Fracción molar de agua en la fase gaseosa.	FM
P	Presión total	Pa

INTRODUCCIÓN

La producción de combustibles con materias primas de bajo costo como el etanol, butanol y propanol tienen la posibilidad de sustituir eventualmente la comercialización de los producidos a base del petróleo, tal es el caso del etanol, usado actualmente como aditivo a la gasolina (Gabrus et al., 2017). Evaluaciones económicas realizadas por Kohler et al. (2019) indican que la tendencia en la producción y consumo ha aumentado en los últimos 10 años, enfocándose en el etanol, el 75% del volumen producido se emplea como combustible o aditivo (Kupiec et al., 2014). La producción de etanol requiere de un paso adicional de enriquecimiento el cual es la deshidratación; previo a la deshidratación el etanol tiene un 5% de agua el cual debe ser eliminada con el objetivo de evitar problemas como la corrosión prematura de los bloques de motor o la deposición de hidratos sólidos entre otros (Lu et al., 2007), los métodos disponibles para la separación de la mezcla etanol agua son la destilación, per vaporación, adsorción y la absorción estos procesos considerados de recuperación de productos puros representan entre el 10 y 15% del consumo energético del proceso (Sholl et al., 2016). La adsorción se caracteriza por un consumo energético bajo y es viable cuando lo que se busca es un punto de saturación bajo por lo que se deben considerar opciones que tengan el potencial de disminuir el consumo de energía y en consecuencia la reducción de costos. Una aplicación de la adsorción para la separación de mezclas gaseosas es la adsorción por oscilación de presión (PSA por sus siglas en inglés) este proceso es competitivo por su producto final con alta pureza (Bhatt et al., 2013) y aplicado ampliamente para la deshumidificación, separación y purificación de gases mediante la adsorción selectiva de gases con adsorbentes solidos (Ruthven et al., 1994; Grande et al., 2012). El proceso PSA consta de 4 pasos, el primero es la presurización, posteriormente la adsorción, seguido de la despresurización y desorción en donde la adsorción sucede al aumentar la presión en el lecho y la regeneración del adsorbente cuando la presión ha sido disminuida (también conocido como paso de purga) (Grande et al., 2012). Existen trabajos experimentales y de modelado empleando un lecho compuesto por aluminosilicatos

cristalinos bien estructurados conocidos como zeolitas (Karimi et al., 2016) que por su gran cantidad de poros y cavidades son útiles para la separación de diferentes moléculas alojándose en la entrada de los poros para después introducirse en secciones más profundas de las cavidades de la partícula (Mesgari-Shadi et al., 2018). Para este caso de estudio las características selectivas de la zeolita observadas en Simo et al. 2009 demuestran que la zeolita 3A; la cual es la más estudiada (Sowerby et al., 1988), presenta una retención mínima de etanol en el lecho, por lo que se puede asumir que la zeolita 3A adsorbe el agua de manera selectiva, esto aplica de igual forma para zeolita natural lo cual se demuestra en los trabajos de Tihmillioglu y Ulku (1996) y Chang et al. (2016) siendo la zeolita clinoptilolita el agente adsorbente seleccionado, el proceso de deshidratación de etanol se considera un proceso de separación de un solo componente en una mezcla binaria (Diagne et al., 1995; Ebner et al., 2002), sin embargo, cuando la mezcla de gases no tiene una selectividad significativa entre sus componentes en relación a la oscilación de presión, un proceso PSA convencional (Yoshida et al., 2003) no realiza la separación de manera adecuada (May et al., 2017), por lo que existen diferentes configuraciones del proceso, por ejemplo la adsorción por oscilación de presión con doble reflujo (DR-PSA por sus siglas en inglés) (Rossi et al., 2019). La simulación de un proceso de adsorción por oscilación de presión requiere de la selección de un modelo matemático adoptado de la literatura basado en la teoría de equilibrio cumpliendo con los siguientes criterios, (I) ecuaciones que detallen todas las características del proceso, (II) de fácil adaptabilidad a diferentes configuraciones de proceso y (III) enfocado en una solución numérica simple que evite un trabajo computacional exigente. El modelo seleccionado es una combinación de un sistema de ecuaciones diferenciales parciales (EDP) no lineales, para la solución numérica de este modelo los métodos de solución disponibles son, por ejemplo, el método de diferencias finitas, elementos finitos móviles o fijos (Coimbra et al., 2016) y el método seleccionado para este trabajo es el de diferencias finitas hacia adelante.

CAPITULO 1
FUNDAMENTOS TEORICOS

1.1 Etanol

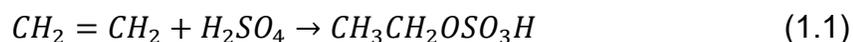
Conocido como etanol o alcohol etílico (CH_3CH_2OH), CAS # 64-17-5 y 97,281-11-3, el etanol es uno de los compuestos orgánicos más importantes disponibles en el mundo. Es utilizado como solvente, germicida, combustible, aditivo de combustible, aditivo en pinturas, recubrimientos, adhesivos, productos para el cuidado personal, fragancias, lubricantes y como intermedio para la síntesis y producción de otros compuestos orgánicos. Desde el establecimiento de un Estándar de Combustible Renovable en los Estados Unidos en 2005, la tendencia en la producción y el uso de etanol a base de almidón ha aumentado mientras se desarrollan mejores tecnologías para su producción a base de celulosa. La fermentación se ha utilizado para producir etanol desde la antigüedad, el registro más antiguo de producción de bebidas fermentadas proviene de la era neolítica (hace unos 9000 años) en China (McGovern et al., 2004). Como referencia histórica las bebidas alcohólicas ciertamente eran conocidas por los faraones del antiguo Egipto.

1.1.1 Fabricación del etanol

El etanol se fabrica mediante tres procesos principales: hidratación indirecta, hidratación directa y lo más común hoy en día, la fermentación (Criddle et al., 2019).

1.1.1.1 Hidratación indirecta

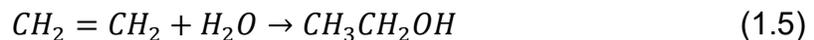
En este proceso, el eteno (etileno) se pasa al ácido sulfúrico para formar sulfatos de mono y dietilo, que luego pueden hidrolizarse para dar etanol. Las reacciones (1.1) - (1.4) muestran las reacciones equilibradas.





1.1.1.2 Hidratación directa

El eteno y el agua se mezclan y pasan a través de un catalizador (ácido fosfórico sobre sílice) a una temperatura de 300 ° C y una presión de 70 atm.



1.1.1.3 Fermentación

El proceso conocido como fermentación implica la descomposición de sustancias a base de azúcar en presencia de agua utilizando levaduras de varios tipos y es el método más antiguo conocido:



La producción global de etanol fue de 26.5 mil millones de galones estadounidenses (100 millones de m³) en 2016, el 58% fue producido por Estados Unidos, el 26% Brasil y el 5% la Unión Europea.

1.1.2 Propiedades físicas

El etanol es un líquido transparente e incoloro. Sus propiedades físicas se derivan principalmente de la presencia del grupo hidroxilo (Criddle et al., 2019), estudios infrarrojos (IR) indican que el etanol existe principalmente en estado líquido en forma dimérica. Las propiedades físicas más importantes del etanol se dan en la Tabla 1.1, algunas de las cuales son importantes en la química analítica del etanol.

Las propiedades químicas (Tabla 1.1) son importantes en algunos de los procedimientos para la determinación de etanol. El grupo hidroxilo es un importante componente en la estructura del etanol ya que todas las propiedades químicas del

etanol se derivan esencialmente de ese grupo. Desde un punto de vista analítico, la propiedad más importante es la relativa facilidad con la que la molécula puede oxidarse para dar un acetaldehído (etanal) y, en algunos casos, ácido acético (ácido etanoico). La ruta se muestra en la reacción (1.7):



Tabla 1.1 Propiedades químicas del etanol

Propiedad	Datos
Punto de ebullición (°C, a 1atm)	78.32
Punto de congelación (°C)	-114.1
Densidad(d_4^{20}) (g mL ⁻¹)	0.7893
Viscosidad (20 °C, cP)	1.17
Índice de refracción (n_D^{20})	1.36143
Solubilidad (agua)	Miscible
Punto de inflamabilidad (°C)	12

Nota: recuperado de WJ. Criddle JA Koziel, J(H) van Leeuwen, Ethanol, University of Wales, Cardiff, united kingdom Politécnica de Valencia, Valencia, España. copyright 2019 Elsevier Ltd.

1.2 Producción global de etanol

La producción mundial de biocombustibles ha crecido constantemente de aproximadamente 1 billón de L (6.3 millones de barriles) en 1981 a más de 130 billones de L (819 millones de barriles) en 2016 (Figura 1.1) (Kohler et al., 2016). Durante este período, la producción mundial de etanol combustible y biodiesel ha aumentado en un asombroso 10,458% y 26,335%, respectivamente. Se proyecta

que la producción global de biocombustibles alcanzará los 200 mil millones de L en 2020, con etanol de combustible y participaciones de biodiesel del 75% y 25%, respectivamente (EIA, 2014).

En 2016, los biocombustibles proporcionaron aproximadamente el 4.5% del combustible total para el transporte terrestre en todo el mundo y su cuota proyectada de combustible de transporte mundial para 2050 se estima en un 25% (IEA, 2011). Las aplicaciones del etanol son muchas y variadas e incluyen su uso como combustible de transporte en lugar de petróleo, fuente de energía en celdas de combustible a través de un efecto termoquímico, combustible en sistemas de cogeneración y como combustible en la industria química.

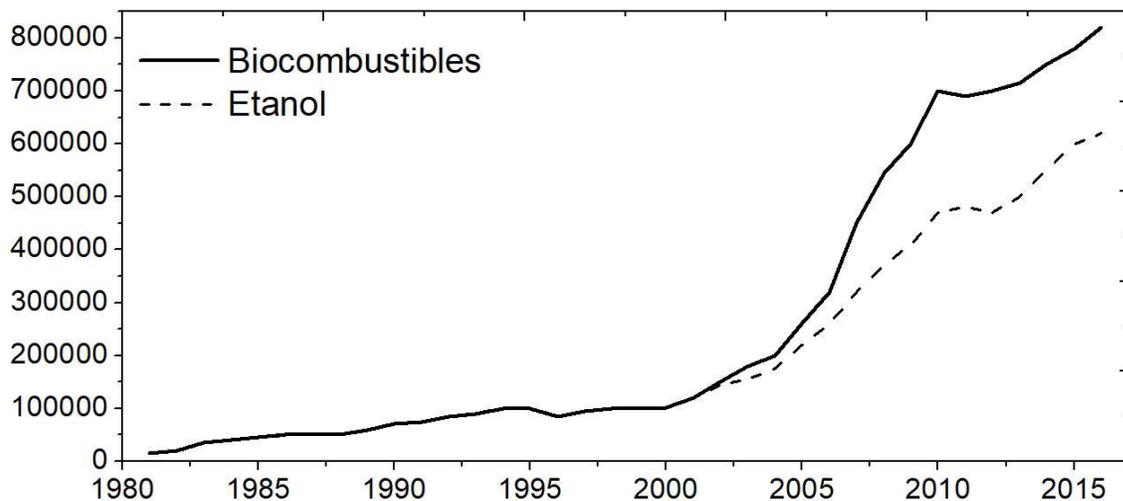


Figura 1.1 Producción global de etanol (Basado en EIA 2017)

Recuperado de M. Kohler 2019 Economic Assessment of Ethanol Production. University of KwaZulu-Natal, Durban, South Africa.

La aplicación más rentable del etanol es la mezcla de este con una pequeña cantidad de un combustible volátil como el petróleo; como resultado, se utilizan diversas mezclas de bioetanol con petróleo. Las mezclas más conocidas son (por volumen) las siguientes:

- E5G a E26G (5% y 26% etanol, 95% y 74% petróleo)

- E85G (85% etanol, 15% petróleo).

El uso del etanol como combustible de transporte se remonta al Modelo T de Ford. Henry Ford y Alexander Graham Bell fueron de los primeros en identificar que los azúcares y los almidones presentes en las plantas podrían convertirse en combustibles renovables de alcohol de combustión limpio.

A pesar de que la tecnología de la industria del etanol actual es la misma que en un principio ha habido muchos avances desde entonces. Hoy en día, las biorrefinerías utilizan tecnología de punta para convertir granos, bebidas y desperdicios de alimentos, biomasa celulósica y otras materias primas en etanol de alto octanaje (Kohler et al., 2019). Estados Unidos continúa manteniendo su posición como el productor con el costo más bajo a nivel mundial y como la fuente de etanol más confiable y asequible a nivel internacional, representando 57.8 mil millones de L o casi el 60% de la producción mundial en 2016. Brasil, que produjo aproximadamente 27.6 mil millones de litros, es responsable de aproximadamente el 27% de la producción mundial, mientras que la Unión Europea (UE) sigue con el 5%. China y Canadá son los productores líderes minoritarios.

La demanda de combustibles de mayor octanaje por parte del sector de transporte está creciendo a nivel mundial a medida que los fabricantes de automóviles introducen más vehículos que necesitan este tipo de combustibles. Las refinerías de petróleo en años pasados producían todo el combustible con el octanaje requerido. Sin embargo, los procesos de refinación necesarios para aumentar la producción de combustibles con un alto octanaje son costosos y requieren mucha energía, los refinadores han optimizado sus operaciones para reducir la producción de hidrocarburos con un alto octanaje y aprovechar las propiedades superiores de octanaje limpio del etanol. La mayoría de las refinerías hoy en día producen mezclas de petróleo con un octanaje de 83 y 84, luego lo actualizan a 87 (el requisito legal mínimo exigido en la mayoría de los países) agregando 10% de etanol.

1.2.1 Tendencias futuras en la producción de etanol

El etanol tiene un papel importante que desempeñar para promover la sostenibilidad a nivel mundial en el sector de transporte (Lemos y Mesquita, 2016). Su promoción y mayor adopción como alternativa a los combustibles fósiles sirve tanto para el logro de los objetivos de desarrollo socioeconómico como para el medio ambiente mundial. La producción de etanol tiene importantes vínculos que abarcan sectores tales como el agrícola y energético los cuales respaldan a múltiples industrias en todo el mundo (Lammers et al., 2014). Hasta que se produzcan nuevos avances tecnológicos importantes en relación a la producción de etanol, las políticas gubernamentales de apoyo son pieza clave para la sostenibilidad y el escalamiento de la producción de etanol como una fuente de combustible alternativa. Además, estas leyes y apoyos a la producción y al uso de biocombustibles son fundamentales para garantizar que la seguridad alimentaria y los ecosistemas naturales no se vean afectados progresivamente y se promuevan objetivos de conservación favorables. La investigación sobre el aumento del rendimiento de la producción de las materias primas probablemente será la base para apoyar la sostenibilidad futura del etanol. En el caso del etanol de primera generación, las mejoras en la durabilidad del sistema pueden avanzar con la rotación estratégica de cultivos. Para celulosa (segunda generación) la capacidad de producción global de etanol está en aumento, pero existe una empinada curva de aprendizaje tecnológico. Las biorrefinerías de segunda generación están operando en todas las regiones del mundo, aportando balances de energía mucho más favorables a la producción de biocombustibles de lo que se ha realizado anteriormente; se ha demostrado que el desplazamiento sustancial de una parte significativa de combustibles líquidos a base de fósiles es una posibilidad real. Si bien existen materias primas prometedoras, como la jatropha y la hierba de césped, estos procesos de producción de etanol de segunda generación esperan mejores condiciones económicas. Sin embargo, ante los bajos precios del petróleo, se necesitará un apoyo continuo del gobierno y una inversión en investigación y desarrollo para permitir que los biocombustibles alcancen su máximo potencial (Lima y Gupta, 2013). Entonces, el camino a seguir para la

producción de etanol sigue siendo mixto, ya que su futuro como fuente alternativa de combustible está vinculado a las incertidumbres asociadas con los límites de la ingeniería física, las condiciones económicas globales y las prioridades sociales en los países.

1.3 Adsorción

La adsorción es el proceso por el cual átomos, iones o moléculas gaseosas, líquidos o sólidos disueltos son retenidos en una superficie. La sustancia adsorbida es llamada adsorbato el cual está presente en una masa gaseosa o líquida (Artioli et al., 2008). Es considerado un proceso de superficie debido a que solo está involucrada la superficie del adsorbente. El proceso inverso, es decir, la caída de una molécula desde una superficie sólida, se llama desorción (Atkins et al., 2017). Este proceso ocurre naturalmente en el ambiente; También tiene muchas aplicaciones industriales (por ejemplo, para fraccionar la mezcla de aire o para depurar las emisiones de gases o líquidos). Puede desencadenar otros procesos importantes como reacciones enzimáticas o intercambio iónico.

Es posible definir dos tipos de adsorción: adsorción física (o fisisorción) cuando el adsorbato se adhiere a la superficie debido a las fuerzas físicas y la adsorción química (o Quimi sorción) si el adsorbato está unido químicamente a la superficie del adsorbente. La fisisorción se produce gracias a las interacciones de van der Waals: estas son fuerzas atractivas debido a las débiles interacciones electrostáticas que ocurren entre las moléculas. Si las moléculas de adsorbato golpean la superficie con poca energía, esto puede ser disipado como calor por vibración de la celosía de sólido, por lo tanto, pueden quedar atrapados en la superficie. Si las moléculas golpean la superficie con demasiada energía, el adsorbente no puede disiparlas y rebotan.

1.3.1 Ecuaciones de adsorción

La adsorción usualmente implica una baja entalpía y tiene una vida corta. Esto significa que la adsorción y desorción tienen baja energía de activación y luego la cantidad de moléculas adsorbidas/desorbidas del adsorbente es muy alta: el equilibrio se alcanza rápidamente, si las condiciones fisicoquímicas del entorno no cambian (Atkins et al., 2017).

Por lo tanto, la adsorción generalmente se describe a través de una relación independiente del tiempo entre la cantidad de adsorbato adherido al adsorbente y la cantidad en el ambiente (expresada como una presión si es un gas, una concentración si se disolvió en una solución). En caso de adsorbato disuelto,

$$q = f(c) \quad (1.8)$$

Donde q ($mg\ g^{-1}$) es la masa adsorbida por unidad de masa de adsorbente y C ($mg\ l^{-1}$) la concentración de adsorbato en el medio ambiente. Tales relaciones se llaman isothermas, lo que significa que su validez se limita al caso de temperatura constante. Hay varios tipos de isothermas. El más usado son la isoterma de Langmuir y la isoterma de Freundlich.

El isoterma de Langmuir se describe mediante la siguiente ecuación:

$$q = \frac{bq_m C}{1 + bC} \quad (1.9)$$

Donde q_m ($mg\ g^{-1}$) es la cantidad máxima de adsorbato en el adsorbente y b ($l\ mg^{-1}$) es la constante de equilibrio relacionada con la entalpía del proceso. Se puede derivar fácilmente considerando que en el equilibrio las cantidades (por unidad de tiempo) de las moléculas adsorbidas y desorbidas son iguales, es decir, las tasas de ambas reacciones son las mismas.

Cuatro hipótesis están detrás de esta formulación. El primer adsorbato no puede adherirse indistintamente a la superficie, sino solo en sitios particulares que satisfacen las condiciones apropiadas, es decir, son capaces de establecer un

vínculo con el adsorbato (por medio de las fuerzas de Van der Waals o enlaces químicos) (Atkins et al., 2017). En segundo lugar, la adsorción se produce solo en una monocapa, es decir, una vez que un sitio está ocupado por una molécula, no puede unirse a otra: esto conduce a la forma de saturación de la isoterma. Tercero, los sitios son energéticamente equivalentes, es decir, la energía involucrada es la misma en todos los sitios. Cuarto, las moléculas adsorbidas no son capaces de influir en la adsorción (y desorción) porque no interactúan con las otras moléculas de adsorbato. Las dos últimas suposiciones se pueden resumir indicando que la adsorción se produce de manera homogénea (aunque de manera discreta) en la superficie.

La isoterma de Langmuir se muestra en la Figura 1.2. La forma de la curva depende claramente de los parámetros; sin embargo, normalmente la saturación se alcanza bastante rápido.

La ecuación para la isoterma de Freundlich es:

$$q = aC^{1/n} \quad (1.10)$$

Donde a ($mg\ g^{-1}$) es la masa adsorbida con una concentración unitaria y n es una constante empírica generalmente mayor que 1. A diferencia del método de Langmuir, el modelo de Freundlich no es empírico, sino que está basado en la teoría. Entre todos los supuestos detrás de este modelo, es importante mencionar dos de ellos.

En primer lugar, la adsorción ya no es una monocapa, sino que se pueden colocar varias capas de adsorbato en el adsorbente. La formulación matemática ni siquiera proporciona una asíntota: el adsorbente nunca se saturaría y se uniría continuamente al adsorbato. Obviamente, esto no es cierto en la naturaleza y, de hecho, la isoterma de Freundlich no puede ajustarse a los datos experimentales cuando la concentración de adsorbato es alta. El segundo supuesto importante es que la energía requerida para la adsorción no es constante, pero varía y se distribuye exponencialmente. La fuerza de los enlaces no es homogénea debido a las características fisicoquímicas de los sitios o al número de moléculas ya adsorbidas. En particular, más el número de moléculas unidas a un sitio, menos

probable es que otra molécula se une al mismo sitio porque se requiere una energía (exponencialmente) más alta.

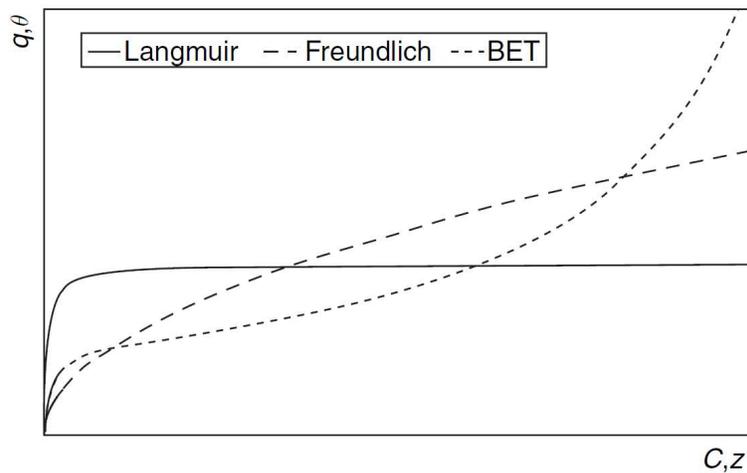


Figura 1.2 Isoterma de Langmuir, Freundlich y BET

Recuperado de Artioli, 2008 Adsorption University of Padua, Padua, Italy Elsevier B.V. All rights reserved.

Esto queda bien claro también al observar la curva de Freundlich (Figura 1.2): la pendiente disminuye cuando aumenta la concentración de adsorbato. Los valores de los parámetros para ambas isotermas generalmente se estiman mediante la interpolación de la observación empírica. Los parámetros cambian en respuesta a una variación de la temperatura, lo que lleva a una disminución de la fracción adsorbida cuando la temperatura aumenta, y viceversa. De hecho, una temperatura más alta significa un movimiento vibratorio más fuerte, es decir, una mayor probabilidad de que el adsorbato rompa los enlaces débiles de van der Waals. La pendiente de ambas curvas disminuye, y la curva de Langmuir alcanza la asíntota para una mayor concentración de adsorbato. Siempre a partir de la observación empírica, parece que el modelo de Freundlich suele ser más apropiado para describir la adsorción de soluciones líquidas, mientras que el de Langmuir tiende a ajustarse mejor a los datos sobre la adsorción de gases. Otra isoterma que se ajusta bien a los datos de adsorción de gases en sólidos es la isoterma BET (Brunauer, Emmet y Teller). El supuesto principal de este modelo es que la primera capa de

adsorbato se puede adsorber en su otra capa, y esta adsorción también está regulada por una ecuación de Langmuir:

$$\theta = \frac{cz}{(1-z)\{1-(1-c)z\}} \quad (1.11)$$

Donde θ es la fracción de sitios en el adsorbente que ha adsorbido una molécula, z es la relación entre la presión del adsorbato y su presión de saturación a la misma temperatura, y c es una constante que depende de la entalpía de desorción y vaporización. Al igual que en el modelo de Freundlich, la isoterma BET implica una adsorción sin fin, incluso si en este caso la pendiente de la curva aumenta con la presión del adsorbato (Figura 1.2). Hay varias otras isotermas, a veces es específico para algunas adsorbentes, parejas adsorbentes, por ejemplo, las isotermas de Redlich - Peterson, los Sips y Temkin. Un enfoque más simple es asumir que la adsorción depende linealmente de la concentración de adsorbato:

$$q = kC \quad (1.12)$$

donde k es el coeficiente de partición. Esta relación simple tiene claramente una fuerte limitación, dado que q aumenta muy rápido con la concentración. Sin embargo, para adsorbato diluido, este modelo se puede usar fácilmente con poco o ningún error: de hecho, es una aproximación del modelo de Langmuir en condiciones alejadas de la saturación. El valor del coeficiente de partición se puede estimar mediante observación empírica o, para compuestos no iónicos, como los químicos orgánicos, se puede estimar a través de:

$$k = f_{oc}k_{oc} \quad (1.13)$$

Donde f_{oc} es la fracción de carbono en el adsorbente y k_{oc} es el coeficiente de reparto del adsorbato en el carbono orgánico. Este último se puede estimar directamente a partir del conocido k_{ow} (coeficiente de partición de una sustancia en una mezcla de octanol y agua). Debido a la afinidad particular de los productos

químicos orgánicos y el carbono orgánico, se supone que la adsorción se produce solo en la fracción carbónica (es decir, los sitios se encuentran solo en esta fracción). Incluso si la adsorción suele ser un proceso en el equilibrio, a veces también es importante estudiar su dinámica, por ejemplo, en aquellos sistemas en los que el contacto entre el adsorbato y el adsorbente es demasiado pequeño (por ejemplo, las lluvias que se filtran a través de un suelo árido). El supuesto y la metodología para derivar la ley dinámica para la adsorción son similares a la teoría de las dos películas utilizadas para la absorción: la única película considerada para separar la mayor parte de la solución donde el adsorbato se diluye uniformemente debido a la difusión de remolinos, y la película cerca de la superficie del adsorbente, donde solo se produce difusión molecular (Figura 1.3). En este caso, la segunda película no es necesaria porque la adsorción es un proceso superficial; Las moléculas se adhieren a la superficie y no entran en la estructura sólida.

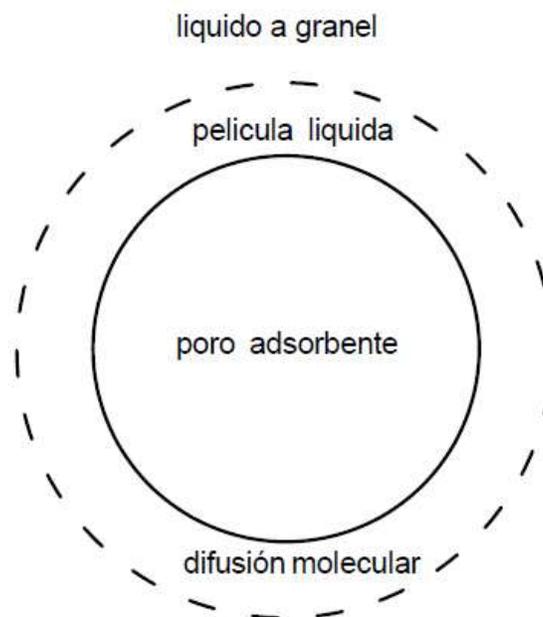


Figura 1.3 Modelo conceptual utilizado para derivar la ecuación de la dinámica de adsorción

Recuperado de Artioli et al., (2008) Adsorption University of Padua, Padua, Italy Elsevier B.V. All rights reserved.

No obstante, hay dos resistencias que contrastan el movimiento del adsorbato: la primera es la resistencia debida a la película estancada (es decir, difusión molecular, proporcional a la relación entre la difusividad molecular D_{AB} y el grosor de la película); la otra es la resistencia debida al movimiento en los poros de un sólido. Para completar la adsorción hasta el equilibrio, las moléculas deben moverse a través de poros tortuosos para llegar a todos los sitios disponibles. La transferencia de masa en la película fluida se describe por:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = k_f \sigma (C - C_i) \quad (1.14)$$

donde k_f es el coeficiente de transferencia de masa en la película fluida, σ es la relación entre área y volumen de adsorbente, y C_i la concentración en la interfaz. Esta es la misma ecuación que se usa en el caso de absorción, excepto para σ que entra en juego porque la adsorción es solo un proceso superficial y como consecuencia de los procesos de conservación de masa. El adsorbato fluye hacia el adsorbente poroso para alcanzar los sitios que se ocultan más profundamente en la partícula; esto conduce a la ecuación de transferencia de masa en sólido. Suponiendo forma esférica, la ecuación es:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (1.15)$$

donde D_s es el coeficiente de difusión del adsorbato en el adsorbente y r es el radio de la partícula (Atkins et al., 2017). Para simplificar la solución del sistema de las dos ecuaciones de transferencia de masa, esta última se puede simplificar asumiendo que la partícula sólida también se comporta como si hubiera una película sólida, es decir,

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_s \sigma (q_i - q) \quad (1.16)$$

donde k_s es el coeficiente de transferencia de masa en el sólido, q es la concentración de adsorbato en el volumen sólido (no másico como anteriormente) (Artioli et al., 2008), q_i la concentración en la interfaz. En la interfaz, el

(1.17)

adsorbato en fluido y sólido se encuentra en equilibrio, lo que, por simplicidad y con la restricción ya mencionada, se asume que es lineal, es decir,

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \left(\frac{m}{k_f} + \frac{1}{k_s} \right)^{-1} \sigma(mC - q) = \left(\frac{1}{k_f} + \frac{1}{k_s m} \right)^{-1} \sigma \left(C - \frac{q}{m} \right)$$

Dado el equilibrio lineal asumido, la ecuación se puede reescribir como:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \left(\frac{m}{k_f} + \frac{1}{k_s} \right)^{-1} \sigma(q^* - q) = \left(\frac{1}{k_f} + \frac{1}{k_s m} \right)^{-1} \sigma(C - C^*) \quad (1.18)$$

donde q^* y C^* son las concentraciones, respectivamente, en sólido y fluido en equilibrio. Una vez más, como en la absorción, la fuerza impulsora de la transferencia de masa global es la distancia desde el equilibrio, y la resistencia total es igual a la inversa de la suma de la inversa de resistencias simples (Atkins et al., 2017).

1.4 Zeolitas

Las zeolitas (Martinez y Corma, 2013) son materiales sólidos micro porosos inorgánicos cristalinos formados por tetraedros TO_4 (con $T = \frac{1}{4}Si, Al, P, Ge, B$, entre otros), cuyas estructuras encierran canales y/o cavidades de dimensiones moleculares (diámetro de 0.3 a 1.5 nm). Cuando se calientan rápidamente, liberan agua y parecen hervir, y este comportamiento inspiró al mineralogista sueco Axel Fredrik Cronstedt, quien descubrió estos minerales en 1756, para nombrarlos “zeolitas”, que se deriva de las palabras griegas Zeo y Lithos, y puede traducirse Como 'piedras que hierven'. Estos minerales a base de silicato se pueden encontrar en la naturaleza, comúnmente en áreas volcánicas, sedimentos y suelos alcalinos de lagos del desierto o sedimentos marinos. Hay alrededor de 45 zeolitas naturales, y aunque algunas de ellas se producen en grandes cantidades, Sus limitadas estructuras y composiciones, junto con la presencia de impurezas, reduce su

aplicación comercial principalmente a la alimentación animal, la basura de mascotas o la purificación del agua, aunque también se han descrito otros usos. Por lo tanto, la mayoría de las zeolitas empleadas en procesos industriales en la actualidad, relacionadas con la adsorción, el intercambio iónico y la catálisis, son materiales sintéticos y altamente puros, con una composición y unas dimensiones de poros bien definidas. Según la Asociación Internacional de Zeolitas, en la actualidad hay 197 estructuras diferentes registradas en su base de datos.

Las zeolitas están presentes en nuestra vida cotidiana, siendo ampliamente empleado como adsorbentes, Intercambiadores de iones en detergentes, o como catalizadores industriales para la mejora y/o producción de combustibles líquidos y productos intermedios para la industria petroquímica, química, o industria farmacéutica. Además de sus excepcionales propiedades fisicoquímicas y alta funcionalidad, las zeolitas tienen una ventaja adicional: son amigables con el medio ambiente, seguros y sostenibles, y esta es una fuerza impulsora clave para su implementación cada vez mayor como alternativas "verdes" al, por ejemplo, el cloro en piscinas, a las polifosfatos en detergentes o los ácidos minerales, como el clorhídrico, El ácido fluorhídrico o sulfúrico, en muchos procesos industriales catalíticos.

1.4.1 Estructura de las zeolitas

Los materiales de zeolita son materiales microporosos inorgánicos cristalinos, construido a partir de tetraedros TO_4 , siendo T el átomo en posición tetraédrica (Si, Al, pero también P, Ge, Ti, Ga, B, Zn, etc.). Los tetraedros adyacentes están conectados por oxígenos de puente compartidos, por lo que el marco resultante tiene una relación O / T total de 2. Por lo tanto, las zeolitas y los materiales similares a zeolitas pertenecen al grupo de los tectosilicatos, y pueden distinguirse de las fases más densas de acuerdo a su densidad estructural, definida como el número de átomos de T por 1000 \AA^3 . El FD mínimo para estructuras densas, como el cuarzo

o los feldespatos, varía de 20 a 22, mientras que las zeolitas se caracterizan por valores de FD. por debajo de 21, generalmente por debajo de 19.

Como veremos más adelante con más detalle, el FD está directamente relacionado con el volumen de poros, pero no refleja necesariamente el tamaño de las aberturas de poros. Sin embargo, un análisis temprano de 70 estructuras de marco realizado por Brunner y Meier (1989) mostró que cuando los marcos se agrupan en función del anillo más pequeño contenido, el FDSi mínimo (el FD calculado para una composición idealizada de SiO_2 para cada uno de los grupos disminuye con el anillo más pequeño. Se encontró la misma correlación⁹ al considerar las 191 Estructuras aceptadas por la Asociación Internacional de Zeolita (IZA por sus siglas en inglés) en 2010.

Desde un punto de vista estructural estricto, la estructura de zeolita conectada está formada por aluminato de esquina compartida $[\text{AlO}_4]$ y silicato $[\text{SiO}_4]$ tetraedros. Las estructuras de silicato puro (SiO_2) son neutrales, pero la sustitución de Si^{4+} con Al^{3+} en las posiciones de la estructura genera una carga negativa, que debe ser compensada por cationes de equilibrio de carga en posiciones fuera de la estructura, ubicadas dentro de las jaulas y / o poros de la estructura. Estos cationes pueden ser tanto orgánicos como inorgánicos, y los originales presentes en la muestra sintetizada pueden ser intercambiados por otros, más convenientes, que confieren la capacidad de intercambio catiónico de la zeolita, así como otras propiedades específicas que se presentarán más adelante. Las moléculas neutras invitadas, como el agua, también pueden estar presentes dentro de los microporos, en algunos casos hidratando los cationes mencionados anteriormente.

1.4.2 Adsorción y separación

Aunque la estructura compuesta por micro poros de las zeolitas y el término "tamiz molecular" podrían llevarnos a concluir que la separación en las zeolitas se produce principalmente por exclusión de tamaño, la mayoría de los procesos de separación

industrial aprovechan la gran capacidad de adsorción de estos materiales. Por lo tanto, la adsorción preferencial de moléculas polares por zeolitas ricas en Al es la base para la mayoría de la separación comercial de gases. Los primeros procesos de adsorción industrial aparecieron a mediados de la década de 1960 y en la década de 1970 para la producción de O₂, H₂ y purificación del aire y secado. Históricamente, se han propuesto zeolitas naturales para estas aplicaciones, debido a su abundancia y bajo costo. Sin embargo, la presencia de impurezas, falta de uniformidad, y la necesidad de procesar los adsorbentes basados en zeolitas naturales puede ser factores limitantes para su uso, actualmente las zeolitas sintéticas son empleadas con más frecuencia (Artioli et al., 2008).

El éxito y el número creciente de aplicaciones de zeolitas como adsorbentes se deben a las siguientes propiedades de la zeolita:

- Un gran número de estructuras disponibles comercialmente.
- Versatilidad de las zeolitas comerciales según su adsorción.

Características que pueden ser adaptadas por el marco de control:

- (Relación Si / Al) y composición extra marco (uso de diferentes cationes) así como por modificaciones pos síntesis, siendo el resultado final un ajuste fino de la capacidad de adsorción y diferenciación.
- Los procedimientos de conformación, como los procesos de extrusión y fabricación de cuentas, son fácilmente aplicables a las zeolitas, facilitando su uso en sistemas de lecho empacado.
- Alta estabilidad estructural.

A continuación, se muestran diversas variedades de zeolitas naturales y sus principales aplicaciones.

Tabla 1.2 Aditivos y procesos comerciales en Zeolitas

zeolita	Producto comercial	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Cationes	Aplicaciones
A	3 ^a	2	K>70%	Deshidratación de etanol/secado
	4 ^a	2	Na>99%	Desecante, O ₂ médico, PSA, procesamiento de gas natural
	5 ^a	2	Ca>70%	H ₂ PSA, O ₂ médico, VPSA O ₂ , procesamiento de gas natural
X	13X	2-2.5	>99% Na	Purificación previa de aire
	LiX	2-2.5	>88%Li	VPSA O ₂ , O ₂ médico
	AgX	2-2.5	>80%Ag	Disminución de CO, H
	BaX		Ba, K	Recuperación de p-Xileno
	CaX	2.5-2.0	>70% Ca	H ₂ PSA, Remoción de N ₂ O, O ₂ VPSA
Y	NaX	3-5	>99%Na	Desulfuración, separación de HC
	HY	20-100	H ⁺	Desulfuración, separación de HC
Modernite	Puerto grande/pequeño	5	Na	Desulfuración, separación de HC
Clinoptilolite	TSM-140/CS400	6	Mezclado(Na,K,Ca, Mg)	Remoción de N ₂ O

Nota. recuperado de C. Martínez y A. Corma, Zeolites, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España. copyright 2013 Elsevier Ltd.

1.5 Desorción

La desorción representa un proceso de emisión de especies químicas sobre una superficie sólida. Hay dos casos: (I) la emisión de la especie sin conversiones químicas justo después de romper su enlace con los átomos de la superficie, y (II) la emisión de nuevas moléculas después de una reacción química de la especie (asociación o descomposición). La tasa de desorción (frecuencia) depende de la densidad de las especies químicas, la fuerza de la unión a la superficie y la temperatura de la superficie. La distribución espacial de las especies emitidas a veces depende de la disposición de los átomos en la superficie o de la orientación de las especies en la superficie. Por lo tanto, la desorción debe caracterizarse tanto por la cinética química que trata con la velocidad de desorción como por la dinámica que maneja las distribuciones espaciales y de energía. El tiempo de relajación de las moléculas excitadas por vibración es del orden de los picosegundos en las superficies metálicas y de los nanosegundos en los semiconductores. Las moléculas de productos nacientes justo después de la formación pueden contener alta energía incluso en una superficie sólida, ya que aún pueden vibrar 10²-10⁵ veces antes de la disipación de energía. Sin embargo, la mayoría de las especies que abandonan la superficie se termalizan antes de la desorción porque es probable que queden atrapadas en un pozo de Atractivo potencial debido a las fuerzas de quimisorción o dispersión ejercidas desde la superficie en el camino hacia la desorción. Este pozo potencial proporciona el tiempo de residencia en el orden de microsegundos o más. Por lo tanto, solo los procesos limitados de desorción térmica entregan moléculas hipotermicas (alta energía). Esto es muy diferente de aquellos en la desorción inducida por fotones o electrones.

La desorción es muy necesaria cuando la síntesis, el procesamiento y la fabricación del material son costosos. La regeneración de los nanomateriales cargados es un factor clave para mejorar la economía de los procesos de adsorción. La viabilidad económica del uso de adsorbentes basados en nanomateriales para eliminar colorantes, fenoles, metales pesados, metaloides y contaminantes orgánicos de la solución acuosa depende de su capacidad de regeneración durante múltiples ciclos

de adsorción / desorción. Es posible disminuir el costo del proceso y también la dependencia del proceso en un suministro continuo de nanomateriales a través de la desorción.

1.6 Adsorción por oscilación de presión (PSA)

En las últimas décadas se ha informado de un aumento considerable en las aplicaciones de las tecnologías de separación de gases por adsorción, como la adsorción por oscilación de presión (PSA). Un proceso de adsorción por oscilación de presión (PSA) es un proceso de operación de unidad industrial ampliamente utilizado para separar mezclas de gases en donde uno o más gases se adsorben preferentemente a alta presión y luego se desorben a una presión más baja (Ruthven et al. 1984). La regeneración del adsorbente se realiza reduciendo la presión total del sistema, el proceso se denomina Adsorción por cambio de presión (PSA) y la presión total del sistema cambia. (columpios) entre alta presión en alimentación y baja presión en regeneración. Como todos los procesos de separación por adsorción, el proceso PSA requiere el uso de un lecho fijo empacado con un material adsorbente micro poroso-meso poroso que adsorbe selectivamente un componente (o un grupo de componentes relacionados) de una mezcla de gases (Ruthven et al., 1994). La corriente de efluentes durante la etapa de adsorción que ya no contiene las especies adsorbidas preferentemente se llama producto ligero o "refinado", mientras que la corriente de efluentes durante la etapa de desorción que contiene las especies fuertemente adsorbidas en proporciones más grandes en comparación con la corriente de alimentación, a menudo se llama el producto pesado o "extracto".

1.7 Modelado de procesos

Los modelos de procesos son necesarios siempre que se requiere analizar los sistemas de control. Para realizar un modelo de los procesos industriales generalmente se comienza con el balance de una cantidad que se conserva: masa o energía. Un modelo se refiere a la variedad de ecuaciones matemáticas que describen el comportamiento de un proceso, la aplicación del modelo en ingeniería puede ser aplicada en el área de investigación y desarrollo, donde los modelos son usados para la interpretación de conocimientos y mediciones; otra aplicación de los modelos es para el diseño de procesos, por lo general se utilizan para el diseño de plantas industriales y piloto, y evaluar cuestiones de seguridad y aspectos económicos.

Una aplicación importante de los modelos es en la optimización de procesos, donde los modelos principalmente deben ser modelos físicos estáticos, aunque para plantas de procesos grandes y pequeños pueden ser modelos dinámicos. En la operación de procesos, los modelos usualmente son usados para control y predicción, la aplicación de modelos para la predicción es útil cuando es difícil medir cierta calidad de productos, los modelos de los procesos son también utilizados en la aplicación de control de procesos, en base a los modelos se puede obtener el comportamiento dinámico del proceso, y con esto poder diseñar estructuras de control.

1.7.1 Balance de materia

Los balances de materia están basados en la ley de conservación de la materia, la cual, es aplicada al conjunto materia-energía, y no a la materia o energía por separado. No obstante, las condiciones que se dan en los procesos industriales, no existe transformación de materia en energía o viceversa. La forma del balance a cada uno de los componentes será la misma, excepto cuando existe reacción química, ya que en ese caso habrá que considerar la aparición o desaparición de los componentes individuales por efecto de la reacción (sin embargo, la masa total del sistema nunca variará). Por ello el Balance de Materia al componente 'i'. Una situación muy frecuente es que el proceso sea continuo, con lo cual el término de

acumulación será 0. Tal y como se ha indicado los balances de materia se pueden aplicar a una unidad de proceso (un equipo), como a todo el proceso completo. Para una unidad o equipo, podrán plantearse tantos balances de materia independientes como componentes intervienen en el mismo, y a un proceso completo se le podrán plantear un número de balances de materia independientes igual a la suma de los de todas las unidades del mismo, entendiendo como unidades de un proceso los equipos u operaciones que lo integran. Además, en algunos casos existen relaciones impuestas entre las distintas corrientes que nos pueden servir como ecuaciones adicionales al balance de materia.

Los balances de materia pueden ser integrales o diferenciales. El balance integral está enfocado en el comportamiento global del sistema, mientras que el diferencial lo hace en los mecanismos dentro del sistema (los cuales, a su vez, afectan al comportamiento global). En los casos más simples, el interior del sistema se considera homogéneo (perfectamente mezclado). Para poder hacer un balance integral de materia, primero se deben identificar los límites del sistema, es decir, cómo el sistema está conectado al resto del mundo y cómo el resto del mundo afecta al sistema. También pueden clasificarse de la siguiente forma:

- Balance de masa global o total: se realiza en todo el sistema, considerando las masas totales de cada una de las corrientes de materiales.
- Balance parcial: se realiza en los subsistemas, considerando un determinado componente en cada una de las corrientes.
- Balance molar: si en el sistema no se originan cambios químicos.
- Balance atómico: si en el sistema hay cambios químicos.
- Balance volumétrico: si no se originan cambios de estado.

Un ejemplo de un balance de materia tomado de la literatura para un proceso de adsorción para deshidratar etanol se muestra en la ecuación 1.19:

$$\frac{u}{P} \frac{\partial P}{\partial z} + \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\varepsilon}{P} \frac{\partial P}{\partial t} + \frac{\rho_p(1-\varepsilon)RT}{M_w} \cdot \frac{1}{P} \frac{\partial \bar{q}_m}{\partial t} = 0 \quad (1.19)$$

Dónde: u ($m \cdot s^{-1}$) es la velocidad superficial del gas, z (m) es la longitud del lecho, ε es la porosidad del lecho, ρ_p ($kg \cdot m^{-3}$) es la densidad del lecho, d_p (m) es el diámetro del sedimento adsorbente, R ($= 8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) es la constante del gas ideal, ρ_g ($kg \cdot m^{-3}$) es la densidad del gas, T_0 (K) es la temperatura inicial, M_w ($kg \cdot mol^{-1}$) es la masa molar del agua, M_{et} ($kg \cdot mol^{-1}$) es la masa molar del etanol, μ_g ($kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$) es la viscosidad del gas.

1.7.2 Balance de energía

Los balances de energía son normalmente algo más complejos que los de materia, debido a que la energía puede transformarse de unas formas a otras (mecánica, térmica, química, etc.), lo que obliga a considerar este aspecto en las ecuaciones. En general, los balances de energía serán imprescindibles en equipos en los que el intercambio de energía sea determinante, lo que fundamentalmente sucederá en cambiadores de calor, evaporadores, columnas de destilación, etc., es decir, cuando haya que calentar o enfriar un fluido. En el caso de algunos procesos químicos, también son imprescindibles los balances de energía para su diseño, ya que en cualquier caso habrá que asegurarse de que la temperatura permanezca dentro del intervalo deseado, especialmente cuando los efectos térmicos de la reacción sean importantes. En reacciones bioquímicas dichos efectos no suelen ser muy significativos, así que se podrán ignorar en el dimensionamiento preliminar de los fermentadores o reactores enzimáticos, siempre que se justifique, en la mayoría de los otros equipos, y a efectos de dimensionamiento preliminar, la llamada ecuación de las entalpías, que se incluye a continuación, suele ser suficiente para su planteamiento

$$m_s H_s - m_e H_e = Q \quad (1.20)$$

Donde m_s y m_e son los caudales másicos de entrada y salida del sistema, H_e y H_e las entalpías de los mismos, y Q el calor intercambiado por el sistema, que si es positivo será ganado por el sistema, y si es negativo será cedido por el mismo a los alrededores. El cálculo de la entalpía de cada corriente puede realizarse usando de su capacidad calorífica, y una temperatura de referencia, aunque si hay cambios de fase también habrá que considerar el calor latente. Para el vapor de agua lo ideal es usar las tablas de vapor de agua saturado o recalentado, disponibles en bibliografía. La cantidad de movimiento, momento lineal, ímpetu o moméntum es una magnitud física fundamental de tipo vectorial que describe el movimiento de un cuerpo en cualquier teoría mecánica. En mecánica newtoniana, la forma más usual de introducir la cantidad de movimiento es como el producto de la masa (kg) de un cuerpo por su velocidad (m/s), para luego analizar su relación con las leyes de Newton. No obstante, tras el desarrollo de la física moderna, esta manera de operar no resultó ser la más conveniente para abordar esta magnitud fundamental. El defecto principal es que esta definición newtoniana esconde el concepto inherente a la magnitud, que resulta ser una propiedad de cualquier ente físico con o sin masa, necesaria para describir las interacciones.

La cantidad de movimiento obedece a una ley de conservación, lo cual significa que la cantidad de movimiento total de todo sistema cerrado (o sea uno que no es afectado por fuerzas exteriores, y cuyas fuerzas internas no son disipadoras) no puede ser cambiada y permanece constante en el tiempo.

Al estudiar los balances de cantidad de movimiento, energía y materia se puede resaltar una similitud en el modo en que son planteados y en la forma en que sus términos son análogos entre sí; este estudio plantea una comparación entre dichos balances analizando cuatro aspectos significativos: los métodos matemáticos utilizados, la ecuación general del balance, las condiciones límites y las leyes por las cuales está regido cada fenómeno. Primero se selecciona una envoltura delgada de fluido que tenga la misma geometría que el objeto sobre el cual se hace el balance. La ecuación para el flujo rectilíneo en estado estacionario, el balance de

cantidad de movimiento. Un ejemplo de un balance de momento tomado de la literatura para un proceso de adsorción para deshidratar etanol se muestra en la ecuación 1.21:

$$\frac{\partial P}{\partial z} + \frac{150\mu_g(1-\epsilon)^2u}{d_p^2} + \frac{1.75(1-\epsilon)\rho_gu^2}{d_p\epsilon^3} + \frac{M_{et}}{RT_0} \frac{\partial(Pu)}{\partial t} = 0 \quad (1.21)$$

Dónde: u ($m \cdot s^{-1}$) es la velocidad superficial del gas, z (m) es la longitud del lecho, ϵ es la porosidad del lecho, ρ_p ($kg \cdot m^{-3}$) es la densidad del lecho, d_p (m) es el diámetro del sedimento adsorbente, R ($= 8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) es la constante del gas ideal, ρ_g ($kg \cdot m^{-3}$) es la densidad del gas, T_0 (k) es la temperatura inicial, M_w ($Kg \cdot mol^{-1}$) es la masa molar del agua, M_{et} ($Kg \cdot mol^{-1}$) es la masa molar del etanol, μ_g ($kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$) es la viscosidad del gas.

1.8 Estudios relacionados con la deshidratación de etanol por ciclos de adsorción/desorción

Krzysztof *et al.* (2014) investigaron un proceso de eliminación de agua a partir de etanol, basado en ciclos de adsorción-desorción de oscilación de presión (PSA por sus siglas en inglés) en una instalación a escala de laboratorio. Realizaron la regeneración del adsorbente zeolítico bajo presión reducida purgando etanol no hidratado a través del lecho. Para la etapa de adsorción llevaron a cabo las curvas de ruptura y las variaciones temporales de temperatura a diferentes alturas de lecho, mientras que para la etapa de purga (regeneración) determinaron los perfiles de concentración final de agua en el lecho. Desarrollaron dos modelos matemáticos del proceso. Mostraron que los modelos matemáticos describen adecuadamente el proceso. También realizaron cálculos de simulación para las condiciones del proceso de deshidratación industrial. Diseñaron cálculos para evaluar los valores máximos de temperatura que pueden ocurrir en el lecho.

Samira *et al.* (2016) llevaron a cabo un estudio experimental de la adsorción de bioetanol en clinoptilolita natural. Utilizaron curvas dinámicas de avance para investigar las mejores condiciones de adsorción de bioetanol en fase líquida. Diseñaron y fabricaron una instalación de laboratorio para este propósito. Con el fin de encontrar las mejores condiciones de funcionamiento, el efecto de la presión, temperatura y la velocidad del flujo y, en consecuencia, estudiaron la captación máxima de etanol por adsorbente. Investigaron los efectos de diferentes variables sobre la concentración final de bioetanol utilizando la metodología de superficie de respuesta (RSM). Sus resultados mostraron que, al trabajar en condiciones óptimas, la concentración inicial de etanol del 96% (v/v) podría purificarse hasta 99.9% (v/v). Además, modelaron el proceso usando el modelo de Box-Behnken y las condiciones operacionales óptimas para llegar al 99.9% para la concentración final de etanol fueron iguales a 10.7 °C, 4.9 bares y 8 mL / min para la temperatura, presión y caudal del líquido, respectivamente. Por lo tanto, encontraron que la clinoptilolita natural seleccionada era un material adsorbente prometedor para el proceso de deshidratación del bioetanol.

Gabus *et al.* 2017 modelaron y estudiaron de manera experimental la regeneración térmica de los tamices moleculares 3A y zeolita 4A utilizados para la deshidratación de alcoholes alifáticos líquidos: etanol, propanol y butanol en el proceso de adsorción de oscilación de temperatura (TSA). Las pruebas se llevaron a cabo en un lecho fijo adsorbente de zeolita de 1270 g (3 A) o 1130 g (4 A) de peso, 76 cm de altura y 5 cm de diámetro. El lecho saturado líquido se regeneró en dos etapas principales: secado y desorción. En la etapa de secado, la mezcla no unida de alcohol y agua se evapora de la superficie del lecho adsorbente de zeolita. En la etapa de desorción se elimina el agua unida por las fuerzas de adsorción. Ambos pasos del proceso pueden superponerse parcialmente en capas sucesivas del lecho. La influencia de la temperatura T_0 de aire caliente de entrada (200-250°C), la fracción de masa de agua x_w en solución deshidratada alcohol (0.021-0.176 kg / kg), y la densidad de flujo de masa de aire N_{air} (0.170-0.306 kg/m²s) sobre la eficiencia de regeneración. Se estudió el lecho adsorbente de zeolita. De este

análisis se deduce que: T_0 , x_w y N_{air} ejercen una influencia mensurable (en el orden de impacto). El proceso de desorción se describe mediante el modelo matemático adecuado, que incluye la transferencia de calor entre las partículas de zeolita y la corriente de aire caliente, así como las pérdidas de calor a través de la pared de la columna. El modelo matemático desarrollado para una etapa de regeneración de zeolitas 3A y 4A en el proceso TSA se resolvió mediante el método numérico de líneas (NMOL). Se obtuvo el acuerdo bastante bueno de los resultados computados y experimentales con respecto a las características del proceso. Permite tanto el diseño como la ampliación del equipo de proceso TSA utilizado para la deshidratación adsorbente de alcoholes alifáticos líquidos.

Wibobo *et al.* (2017), investigaron las isothermas de adsorción, la termodinámica y la cinética de adsorción de sal en zeolitas. La isoterma de adsorción se estudió utilizando los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin-Radushkevich. El factor de separación, $R_L = 0.588$, indica que la naturaleza del proceso de adsorción es favorable. La adsorción es física, como lo indica la alta intensidad de adsorción ($n > 1$) y la energía libre media pequeña ($E < 20$ kJ / mol). La ΔG° negativa (-13.33 a -13.44 kJ / mol) indica la naturaleza espontánea de la adsorción. La ΔH° negativa (-16.71 kJ / mol) confirma la naturaleza exotérmica del proceso de adsorción, mientras que el ΔS° negativo (-0.0116 kJ / -mol K) sugiere que la configuración del adsorbido en la superficie de la zeolita es menos aleatoria. El modelo cinético de pseudo segundo orden se ajusta bien a los datos del experimento. En base a las características de las isothermas de adsorción, termodinámica y cinética de adsorción, la zeolita es un potencial para el proceso de desalinización de agua de mar.

Mutakkin *et al.* (2018) realizaron estudios aplicados a enfriadores de adsorción que requieren energía térmica para regenerar el adsorbente desorbiendo el vapor refrigerante. La temperatura de desorción mínima es el parámetro que define la fuente de calor más baja posible de la fuente de calor requerida para impulsar el

enfriador de adsorción. En este estudio, la temperatura mínima de desorción se evaluó para diferentes tipos de isothermas de adsorción clasificados por la Unión Internacional de Química Pura y aplicada (IUPAC). Para cada tipo, el modelo de isoterma de adsorción se utiliza para estimar la temperatura mínima de desorción y luego se compara con la expresión matemática reportada en la literatura, usando el modelo isotérmico Dubinin-Astakhov. Esto permite un escrutinio crítico de la validez universal de la expresión matemática. Se observa que esta expresión puede estimar la temperatura mínima de desorción con una precisión razonable para todos los modelos de isothermas.

Tatlier *et al.* (2018) llevaron a cabo una investigación para determinar el alcance de las relaciones entre las diversas propiedades estructurales de los marcos de zeolita y sus capacidades experimentales de adsorción de agua. Para este fin, se determinó los valores medios de capacidad de agua para diferentes estructuras de zeolita utilizando capacidades de adsorción de agua reportadas en la literatura para materiales relacionados. Se observó que las áreas superficiales teóricas y los volúmenes disponibles para la adsorción de agua en zeolitas, así como las dimensiones fractales de estos materiales exhibían cierta correlación con sus capacidades de adsorción experimentales. Los resultados pueden dar una indicación del potencial para el desarrollo de diferentes estructuras de zeolita, con respecto a sus capacidades de adsorción de agua. Se pueden preparar materiales análogos de estructuras de zeolita conocidas, con diferentes composiciones químicas, que pueden permitir capacidades de adsorción de agua relativamente altas para tal mejora. Las investigaciones también pueden ser informativas para el desarrollo de nuevos adsorbentes de tipo zeolita con capacidades relativamente altas.

Montes-Luna *et al.* (2018) modificaron la clinoptilolita mexicana con CaCl_2 en una solución acuosa para reemplazar los iones Na^+ con iones Ca_2^+ para mejorar su rendimiento de separación de gases en polímeros membranas híbridas. La zeolita modificada caracterizada por espectroscopia de absorción atómica, espectroscopía

infrarroja de reflectancia difusa, difracción de rayos X y electrón de barrido microscopía acoplada a un espectrómetro de rayos X de energía dispersiva (EDS). Además, los parámetros de porosimetría, tales como el área específica, el volumen y el tamaño de poro, se determinaron mediante los métodos estándar de Brunauer-Emmet-Teller y Monte-Carlo, respectivamente. Finalmente, los estudios de densidad se realizaron en todas las muestras de zeolita modificada, utilizando un picnómetro de helio. Los resultados muestran que la modificación de intercambio iónico se obtiene en las superficies de la zeolita y en sus cavidades sin ninguna modificación microestructural. Estudios preliminares en membranas de matriz mixta (MMM) basadas en poliéter-bloque-amida con clinoptilolita natural enriquecida con Ca^{2+} , mostraron mejoras en sus propiedades de separación de gases de mezclas de gases ternarios de $\text{CH}_4 / \text{CO}_2 / \text{N}_2$. Las clinoptilolitas modificadas por cationes pueden ser potencialmente útiles como rellenos en membranas poliméricas aplicadas en la separación de gases mixtos.

Hao *et al.* (2018) determinaron que en la técnica de adsorción por oscilación de presión (PSA) para la separación de gases, el rendimiento de trabajo del adsorbente determina la eficacia de la unidad de separación. Excelente rendimiento cinético, alta capacidad de adsorción y selectividad son todos puntos críticos para la utilización de adsorbentes. Este trabajo presenta un modelo de PSA de 4 camas para la separación de H_2 / CO_2 para evaluar la capacidad de purificación de H_2 en tiempo real de los adsorbentes con diferente rendimiento cinético, capacidad de adsorción y selectividad. Los datos experimentales en un aparato de PSA a escala de prueba se usaron para la validación del modelo. La pureza del H_2 en la salida fue exactamente del 99% y la tasa de recuperación de H_2 varió del 70% a más del 95%; por lo tanto, el grado de recuperación de gas era representativo del rendimiento. El análisis teórico del proceso de PSA indica que el H_2 se descarga en los pasos de purga y descarga, y que la cantidad de H_2 desperdiciada en estos pasos es inversamente proporcional a la capacidad de adsorción y selectividad. Esta relación inversa se demostró mediante simulación, en la que el coeficiente de correlación alcanzó 0.99. Cuando el rendimiento cinético fue pobre, el parámetro cinético $k_a\text{CO}_2$

fue menor a 0.1, y la separación fue altamente dependiente de la velocidad de adsorción y desorción. Cuando $ka_{CO_2} > 0.3$, la dependencia no era evidente. Los resultados de la simulación se utilizaron para analizar las limitaciones de los tipos de adsorbentes de CO_2 , identificar áreas de mejora y, por lo tanto, lograr un mejor rendimiento.

CAPITULO 2
MATERIALES Y METODOS

2.1 Materiales

Una descripción del modelo se presenta en la siguiente sección. El proceso de simulación consta de tres tareas principales: 1) Planteamiento del problema, 2) Desarrollo del modelo matemático y 3) Solución numérica del modelo. Cada una de estas tres tareas serán descritas a detalle en las siguientes secciones. Las descripciones generales del modelo presentado en estas secciones y las teorías matemáticas detrás de este modelo se presentaron en el capítulo anterior.

Básicamente, el primer paso del modelado numérico en un caso de estudio y particularmente en nuestro caso radica en que se relacione específicamente con el modelado de un proceso de deshidratación de etanol por adsorción por oscilación de presión mediante un tamiz molecular compuesto de zeolitas. Para este propósito, una serie de tareas específicas deben ser completadas, por ejemplo, definir el modelo matemático a emplear, obtención de los parámetros, balances de masa y momento que describen el proceso de deshidratación de etanol conforme al caso de estudio seleccionado.

2.2 Planteamiento del problema

Se desea analizar un proceso donde la operación de adsorción y desorción trabajen en conjunto, por lo que es necesario conocer las condiciones de operación, iniciando de lo general hasta llegar a lo particular contextualizando los siguientes aspectos:

1. Identificar los parámetros, valores numéricos para la solución del modelo analizar un estudio dinámico de los ciclos de adsorción/ desorción.
2. Identificar como los factores, tales como tiempo, temperatura, presión o velocidad de flujo influyen en el proceso.

2.3 Métodos

Se presenta la metodología a utilizar para la solución de los balances con el objetivo de obtener un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias a partir de las ecuaciones diferenciales parciales basadas en los balances de materia y momento del proceso de deshidratación de etanol por medio de adsorción por oscilación de presión mediante zeolitas (Figura 2.2).

La metodología general para el cumplimiento de los objetivos se describe a continuación:

Planteamiento del problema: se debe realizar una revisión bibliográfica para seleccionar un caso de estudio del proceso de adsorción para la deshidratación de etanol que contenga los modelos matemáticos de dicho proceso.

Análisis del caso de estudio: se analizarán los balances de transferencia de masa y momento bajo condiciones isotérmicas.

Adecuar el programa para la solución de los modelos: se realizó un análisis detallado del código a utilizar para la solución de los modelos y así transformar los términos de las ecuaciones diferenciales parciales en ecuaciones diferenciales ordinarias y/o algebraicas.

Aproximar los modelos para obtener ecuaciones diferenciales ordinarias y/o algebraicas: se resolvieron los modelos matemáticos que describen el proceso de adsorción en la deshidratación de etanol por medio de zeolitas en base a las leyes de conservación de energía y momento, por medio de un método de aproximación numérica para ecuaciones diferenciales parciales, se utilizó el método de diferencias finitas para llegar a un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias y/o algebraicas.

Implementación de una solución numérica para ecuaciones diferencias ordinarias y/o algebraicas: el conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias y/o algebraicas

se resolvieron mediante el método de Runge-Kutta de 4° orden, para dicha solución se empleó un programa en lenguaje Fortran.

Evaluación del efecto de los parámetros de los modelos: se evaluarán las soluciones de los modelos bajo condiciones iniciales y de frontera empleando un programa en lenguaje Fortran.

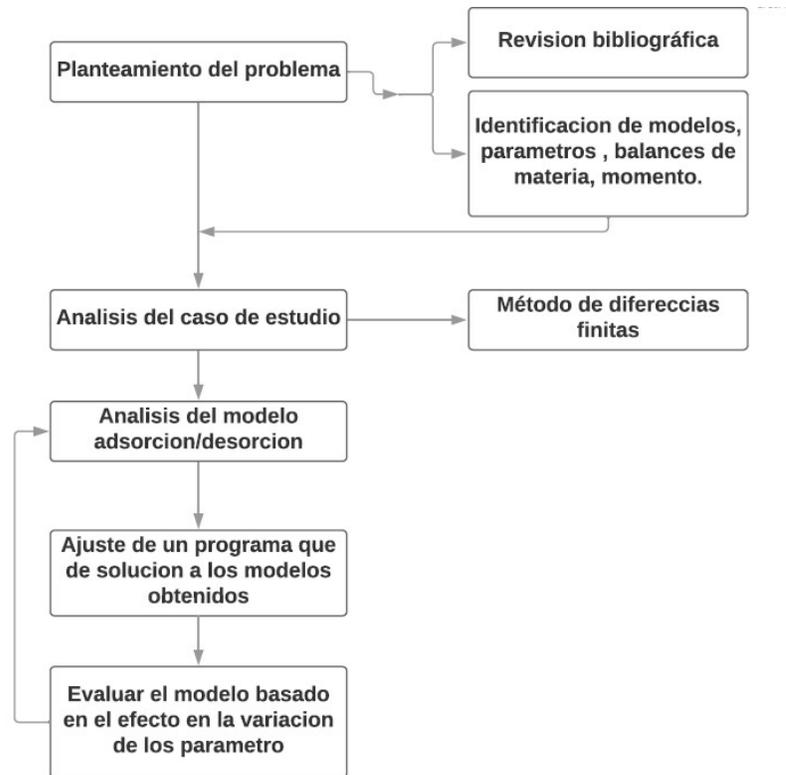


Figura 2.1 Metodología

2.4 Análisis del caso de estudio

Para el caso de estudio se consultó la literatura disponible y se resaltaron los alcances de las investigaciones realizadas hasta el momento con el objetivo de detectar áreas de oportunidad para investigación, cabe mencionar que es necesario conocer cómo se han desarrollado y determinado las problemáticas solucionadas en otras investigaciones ya que podrían aportar conocimiento para este trabajo, es

necesario de igual forma enfatizar en los modelos matemáticos que podrían ser útiles en el desarrollo del análisis dinámico del ciclo de adsorción/desorción para la determinación de las condiciones que permitan un proceso eficiente.

El marco de modelado propuesto se ha aplicado en un proceso de adsorción por oscilación de presión para la separación de H₂O de una mezcla binaria de etanol-agua (95% Etanol, 5% agua) utilizando zeolita clinoptilolita como adsorbente. Los parámetros del modelo de columna de adsorción y los parámetros de la ecuación de dubinu radusckievich se han adoptado de los trabajos de Kupiec et al. (2014). Los pasos que conforman el proceso de adsorción/desorción se describen a continuación (Sinha et al., 2019):

Presurización (PR). El gas de alimentación ingresa a la columna desde la parte superior, la válvula de salida (válvula inferior) se mantiene cerrada para una presurización efectiva. Se permite que este paso suceda hasta que la presión en la columna alcance P_H (Alta presión).

Adsorción (AD). Se inicia la apertura de la válvula inferior para obtener el producto enriquecido (etanol anhidro). La alimentación se mantiene a alta presión constante para una adsorción eficiente. El agua se adsorbe en el lecho adsorbente. El producto final es etanol de alta pureza con una fracción de agua no adsorbida. Este paso se mantiene hasta alcanzar la saturación del lecho.

Despresurización (BD). Una vez que el lecho se satura, la presión de la columna es liberada con el objetivo de alcanzar la presión atmosférica cerrando completamente la válvula superior y abriendo lentamente la válvula inferior. A medida que la presión del lecho se disminuye para alcanzar P_L (Presión más baja).

Desorción (PU). También llamado regeneración, el lecho opera en P_L y una fracción de etanol anhidro obtenido en el paso de adsorción ingresa a la columna desde la parte inferior para crear una fuerza impulsora donde la mayor parte del agua que fue adsorbida en la adsorción es liberada de las cavidades de los gránulos de zeolita. Al final de este paso, la cama está lista para repetir nuevamente la presurización de la columna de manera cíclica. Un proceso de PSA de 4 pasos con

los perfiles de presión adoptados del trabajo de Kupiec et al. (2014) y Haghpanah et al. (2013) se ilustra en la Figura 2.1.

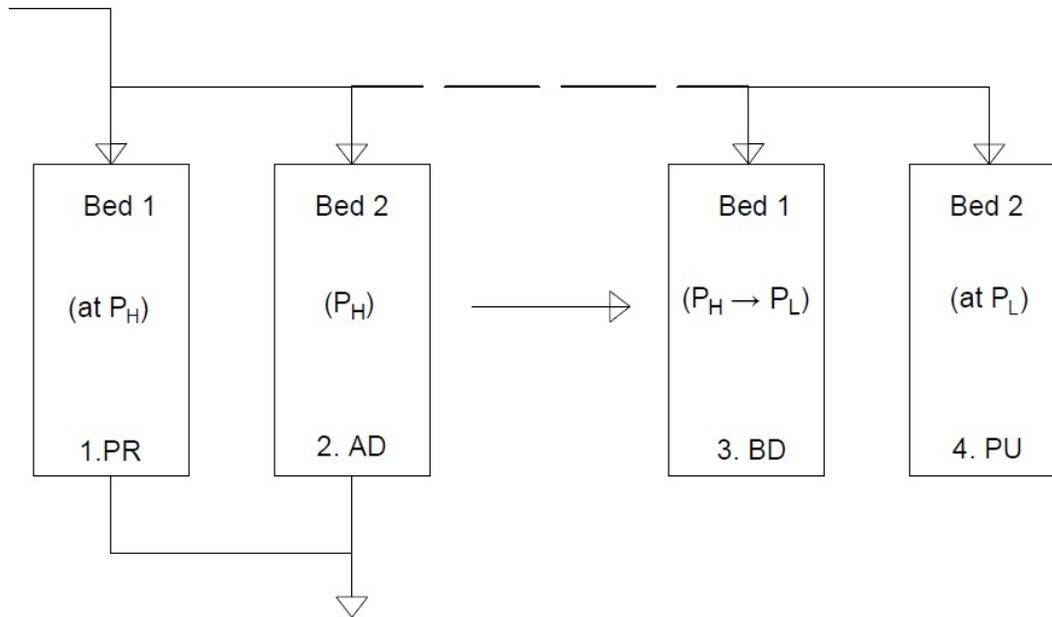


Figura 2.2 Diagrama de proceso de adsorción por oscilación de presión

2.5 Desarrollo del modelo matemático

Se considera un modelo matemático basado en balances de materia y momento los cuales describen el proceso de deshidratación de etanol mediante adsorción por medio de zeolitas bajo condiciones isotérmicas (Kupiec et al., 2014), es decir la temperatura del proceso es constante en tiempo y espacio, este modelo matemático usa una mezcla de alimentación de etanol-agua para producir etanol anhidro, así mismo está basado en las siguientes suposiciones:

- Solo un componente es adsorbido de la mezcla de etanol-agua;
- La ley del gas ideal es aplicable a la mezcla estudiada;
- La caída de presión en el relleno de la columna sigue la ecuación de Ergun;
- El equilibrio de adsorción sigue la ecuación de Dubini-Raduschkevich;

- La resistencia de transferencia de masa en la fase gaseosa es despreciable;
- Los efectos de dispersión en la corriente de gas son insignificantes;
- Los gránulos adsorbentes son esféricos;
- El proceso es isotérmico;
- La transferencia de masa dentro del gránulo puede describirse por el modelo de transferencia de masa de difusión homogénea; y
- La cinética de transferencia de masa dentro de los gránulos se puede describir por el modelo de fuerza de conducción lineal (LDF).

La falta de variación tanto de las propiedades físicas como de los parámetros cinéticos en función de la temperatura en las ecuaciones del modelo no generan errores esenciales. En los procesos de PSA no existen cambios de temperatura considerables, especialmente después de alcanzar el estado estacionario cíclico.

Se presentan dos modelos matemáticos de adsorción por oscilación de presión.

El modelo I se refiere a la adsorción en condiciones isotérmicas, mientras que en el modelo II se tienen en cuenta los cambios de temperatura. En ambos modelos, el equilibrio de adsorción se describe mediante la ecuación de Dubinin-Raduschkevich (D – R):

2.5.1 Descripción del modelo matemático

En este modelo, además de los supuestos generales presentados anteriormente, se asume que:

- Las temperaturas de ambas fases son constantes en el tiempo y en el espacio.

Las ecuaciones de este modelo se basan en los siguientes balances.

- El balance general de masa (velocidad variable del gas u).
- El balance de masa de agua (concentración de adsorbato variable y_{mol}).

- El balance de momento (presión total variable P).

Balance de masa general:

$$\frac{u}{P} \frac{\partial P}{\partial z} + \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\varepsilon}{P} \cdot \frac{\partial P}{\partial t} + \frac{(\rho_p(1-\varepsilon)RT_0)}{M_w P} \cdot ksa(q_m^* - q_m) = 0 \quad (2.1)$$

Balance de masa del agua:

$$u \frac{\partial y_{mol}}{\partial z} + \varepsilon \cdot \frac{\partial y_{mol}}{\partial t} + \frac{\rho_p(1-\varepsilon)RT_0}{M_w} \frac{1}{P} (1 - y_{mol}) \cdot ksa \cdot (q_m^* - q_m) = 0 \quad (2.2)$$

Balance de momento:

$$\frac{\partial P}{\partial z} + \frac{150\mu_g(1-\varepsilon)^2 u}{d_p^2} + \frac{1.75(1-\varepsilon)\rho_g u^2}{d_p \varepsilon^3} + \frac{M_{et}}{RT_0} \cdot \frac{\partial(Pu)}{\partial t} = 0 \quad (2.3)$$

Dónde: u ($m \cdot s^{-1}$) es la velocidad superficial del gas, z (m) es la longitud del lecho, ε es la porosidad del lecho, ρ_p ($kg \cdot m^{-3}$) es la densidad del lecho, d_p (m) es el diámetro del lecho adsorbente, R ($= 8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) es la constante del gas ideal, ρ_g (kgm^{-3}) es la densidad del gas, T_0 (k) es la temperatura a la entrada, M_w ($Kgmol^{-1}$) es la masa molar del agua, M_{et} ($Kgmol^{-1}$) es la masa molar del etanol, μ_g ($kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$) es la viscosidad del gas y P (Pa) es la Presión total.

Otras ecuaciones de importancia para el modelo matemático son:

La ecuación de Duvinin-Raduschkevich (D-R) que describe el equilibrio de adsorción en donde el contenido de agua promedio (q_m^*) está en relación a la temperatura, presión y concentración del proceso y la ecuación de fuerza de Conducción Lineal (FDL) que se utiliza para describir la velocidad de transferencia de masa.

Ecuación de Dubinin-Raduschkevich (D-R):

$$q_m^* = q_{ms} \exp \left[-b \left(T \cdot \ln \frac{P_{sat,w}}{P_{ymol}} \right)^2 \right] \quad (2.4)$$

Ecuación de Fuerza de conducción Lineal (FDL):

$$\frac{\partial \bar{q}_m}{\partial t} = (k_s a) \cdot (q_m^* - \bar{q}_m) \quad (2.5)$$

Donde: $P_{sat,w}$ (Pa) es la presión de saturación del vapor de agua, P (Pa) es la presión total, q_{ms} ($kg \cdot kg^{-1}$) es una constante en la ecuación D-R, \bar{q}_m ($kg \cdot kg^{-1}$) es el contenido de agua en el lecho (promediado), b (K^{-2}) es una constante en la ecuación D-R, q_m^* ($kg \cdot kg^{-1}$) es el contenido de agua en el lecho estando en equilibrio con la concentración de agua en fase gaseosa, ksa es la coeficiente de transferencia de masa, t (s) es el tiempo, y_{mol} (fracción molar) es la fracción molar de agua en la fase gaseosa, ksa (s^{-1}) es el coeficiente de transferencia de masa y T (K) es la temperatura.

Las condiciones iniciales al comienzo de una secuencia completa de ciclos de adsorción-desorción (es decir, antes de la primera etapa de adsorción del primer ciclo) son los siguientes:

$$0 \leq z \leq L, \quad t = 0; \quad \bar{q}_m = 0 \quad y_{mol} = 0 \quad (2.6)$$

Las condiciones iniciales para un paso individual se determinan al final de un paso anterior (excepto por la adsorción en el primer ciclo para el que se aplican las condiciones). Para la etapa de adsorción, las condiciones iniciales para ambas fases son las siguientes:

$$0 \leq z \leq L; \quad \bar{q}_m = \bar{q}_m^{pur}(z, t_{pur}), \quad y_{mol} = y_{mol}^{pur}(z, t_{pur}) \quad (2.7)$$

Las condiciones iniciales para la etapa de adsorción son las siguientes:

$$0 \leq z \leq L, \quad t = 0, \quad \bar{q}_m = 0, \quad y_{mol} = 0 \quad (2.8)$$

Las condiciones de frontera para la etapa de adsorción están determinadas por las condiciones de la alimentación:

$$z = 0, t \geq 0, y_{mol} = y_{mol0}, u = u_0, P = P_0 \quad (2.9)$$

Las condiciones iniciales para la etapa de adsorción son determinadas por la etapa final de purga (PU):

$$0 \leq z \leq L; \bar{q}_m = \bar{q}_m^{pur}(z, t_{pur}), y_{mol} = y_{mol}^{pur}(z, t_{pur}) \quad T = T^{pur}(z, t_{pur}) \quad (2.10)$$

Las condiciones de frontera para la etapa de adsorción son determinadas por los valores relacionados a la alimentación del sistema de adsorción-desorción:

$$z = 0, t = 0; y_{mol} = y_{mol0}, \quad T = T_0 \quad (2.11)$$

Las condiciones iniciales para la etapa de purga son determinadas por la etapa final de la adsorción.

$$z = L, t \geq 0; y_{mol} = y_{mol}^{ads}(L, t), \quad T = T^{ads}(L, t) \quad (2.12)$$

Dónde: z (m) es la longitud del lecho, L (m), es la longitud de la columna, \bar{q}_m ($kg \cdot kg^{-1}$) es el contenido de agua en el lecho, y_{mol} (fracción molar) es la fracción molar de agua en la fase gaseosa y u ($m \cdot s^{-1}$) es la velocidad superficial del gas, P (Pa) es la Presión total y el subíndice 0 significa una concentración, velocidad superficial del gas y presión de alimentación.

En los cálculos de simulación, se asume un valor típico existente en instalaciones industriales de $y_{mol0} = 0.253$ correspondiente al 88.3% en masa de etanol.

2.5.2 Parámetros de diseño y operación

Para el caso de estudio seleccionado (Kupiec *et al.*, 2014) la Tabla 2.1 muestra los parámetros para la solución numerica.

Tabla 2.1 Parámetros para solución numérica

Parámetro		Valor
Coefficiente global de transferencia de calor ^c	U	0.3 W/(m ² k)
Densidad de granulo (pellet)	ρ_P	1190 kg/m ³
Diámetro de granulo adsorbente	d_P	0.00226 m
Viscosidad del gas ^a	μ_g	0.92x10 ⁻⁵ (kg/(m s))
Constante en ecuación de DR	q_{ms}	0.198 kg/kg
Constante en ecuación DR	b	2.33x10 ⁻⁷
Presión de saturación del vapor de agua a 100 °C	$P_{sat,w}$	101300 Pa
Presión de saturación del etanol a 0 °C ^a	$P_{sat,et}$	1623 Pa
Coefficiente de transferencia de masa en fase solida ^b	k_{sa}	0.012 s ⁻¹
Diámetro de columna	d_{col}	0.0136 m
Tamaño de cama	L	0.293 m
Temperatura a la entrada en fase de adsorción ^c	T_0	160 °C/433 k
Temperatura ambiente ^c	T_a	20°C/293k
Fracción molar del agua en alimentación del gas	y_{mol0}	0.250
Fracción molar del agua en purga del gas	y_{mol1}	0.0076
Presión más alta ^c	P_H	303975 Pa
Presión más baja ^c	P_L	60795 Pa
Tiempo de adsorción	t_{ads}	4000 s
Tiempo de desorción al vacío	t_{des}	4000 s
Tiempo de purga	t_{pu}	2700 s
Masa de gas de alimentación	m_{ads}	0.0285 kg
Masa de gas de purga	m_{pur}	0.00233 kg
Masa inicial de la cama	m_b^0	0.03038 kg
Porosidad de la cama	ϵ	0.399
Velocidad del gas en la entrada de la etapa de adsorción	u_0	0.0744 m/s
Velocidad del gas en la entrada del paso de purga	u_1	0.247 m/s
Concentración de adsorbato en el pellet en equilibrio con y_{mol0}	q_{m0}	0.186 kg/kg
Concentración de adsorbato en el pellet en equilibrio con y_{mol1}	q_{m1}	0.014 kg/kg
Calor isostérico	Q_{st}	2,880,000 J/kg

^a Perry et al., (1997), ^b Kupiec et al., (2008), ^c Kupiec et al., (2014).

Ecuación para la velocidad superficial del gas de alimentación:

$$u_0 = \frac{\dot{m}}{\rho_g \varepsilon A t} \quad (2.15)$$

Donde \dot{m} ($kg \cdot s^{-1}$) es el flujo molar, ρ_g ($kg \cdot m^{-3}$) es la densidad del gas, ε es la porosidad del lecho y $A t$ (m^2) es el área transversal de la columna.

Ecuación para la porosidad del lecho:

$$\varepsilon = 1 - \frac{m_b^0}{S L \rho_p} \quad (2.16)$$

Donde m_b^0 (kg) es la masa inicial en el lecho, S ($1.45 \times 10^{-4} m^2$) es el área transversal en el lecho, L (m) es la longitud del lecho y ρ_p ($kg \cdot m^{-3}$) es la densidad del lecho.

Ecuación para la densidad del gas:

$$\rho_g = \frac{P M}{R T} \quad (2.17)$$

Donde P (Pa) es la presión, M ($kg \cdot mol^{-1}$) es la masa molar, R ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) es la constante del gas ideal y T (K) es la temperatura.

2.5.3 Solución del modelo

Para dar solución a las ecuaciones diferenciales parciales (EDP) se debe utilizar un método de aproximación numérica, el método empleado es de diferencias finitas, en el cual se discretizan las variables de posición, de manera que cada ecuación diferencial parcial se convierte en varias ecuaciones diferenciales ordinarias. Una vez que se obtiene el conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias se procede a utilizar el método de Runge-Kutta de 4° orden.

2.5.3.1 Método de diferencias finitas

El método de diferencias finitas, es un método de aproximación numérica utilizado en ecuaciones diferenciales parciales, en el cual se discretizan las variables de posición, de manera que cada ecuación diferencial parcial se convierte en varias ecuaciones diferenciales ordinarias.

Para la solución de los modelos matemáticos del proceso de adsorción para la deshidratación de etanol se empleará el método de diferencias finitas el cual es utilizado para calcular de manera numérica las soluciones a las ecuaciones diferenciales usando ecuaciones diferenciales finitas para aproximar derivadas de manera que cada ecuación diferencial parcial se convierte en varias ecuaciones diferenciales ordinarias y/o algebraicas.

Para usar el procedimiento general de solución numérica mediante el método de diferencias finitas, debemos de:

- Generar una malla del dominio, la cual es un conjunto finito de puntos en los cuales se buscará la solución aproximada a la ecuación diferencial parcial.
- Sustituir las derivadas correspondientes con alguna de las fórmulas de diferencias finitas, en cada punto donde la solución es desconocida para obtener un sistema algebraico de ecuaciones

Se tienen tres opciones para hacer la aproximación de la diferencia finita de la derivada en un punto dado:

Diferencia hacia adelante:

$$\frac{\partial x}{\partial z} = \frac{x_{j+1} - x_j}{\Delta z} \quad (2.18)$$

Diferencia hacia atrás:

$$\frac{\partial x}{\partial z} = \frac{x_j - x_{j-1}}{\Delta z} \quad (2.19)$$

Diferencia central:

$$\frac{\partial x}{\partial z} = \frac{x_{j+1} - x_{j-1}}{2\Delta z} \quad (2.20)$$

El método de diferencias finitas central, es el más exacto en términos de error de truncamiento de la expansión de la serie de Taylor, por ello se aplicó a las ecuaciones diferenciales parciales de los balances de materia y momento del proceso de adsorción para deshidratar etanol.

Ya que se han discretizado las ecuaciones diferenciales parciales y se obtuvieron un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias, se programa un código en lenguaje Fortran, el cual es el siguiente paso para la integración de este conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias mediante el método de Runge-Kutta de 4°orden.

2.5.3.2 Método de Runge-Kutta

Los métodos de Runge-Kutta utilizan indirectamente el algoritmo de Taylor. En general, estos métodos evalúan $f(x, y)$ en más de un punto en la proximidad de (x_n, y_n) en lugar de evaluar derivadas de $f(x, y)$, las cuales se necesitarían para el uso directo del algoritmo por series de Taylor.

La derivación de este método se acompaña de la suposición de un algoritmo particular con ciertos coeficientes indeterminados. Los valores de estos términos constantes se encuentran igualando la fórmula de Runge-Kutta de orden p al algoritmo de Taylor de orden p .

La idea general de los métodos de Runge-Kutta es sustituir el Problema de valor inicial:

$$\left. \begin{array}{l} y' = f(x, y) \\ y(x_0) = y_0 \end{array} \right\} \quad (2.21)$$

Por la ecuación integral equivalente:

$$\int_{y_0}^y dy = \int_{x_0}^x f(x, y(x)) dx \rightarrow y = y_0 + \int_{x_0}^x f(x, y(x)) dx \quad (2.22)$$

Para proceder a aproximar esta última integral mediante un método numérico adecuado (recordemos que $y(x)$ es desconocida). Si nuevamente planeamos la ecuación tendremos:

$$y_{n+1} = y_n + \int_{x_n}^{x_{n+1}} f(x, y(x)) dx \quad (2.23)$$

Los métodos de Runge-Kutta de cuarto orden se deducen de una manera similar a los métodos de segundo y tercer orden, introduciendo un paso intermedio en la evaluación de la derivada, presentando varias opciones en la evaluación y haciendo posible ajustarse de tal manera que se garantice una exactitud en el polinomio de Taylor. El método de cuarto orden más habitual es el determinado por las fórmulas 2.24, 2.25, 2.26, 2.27 y 2.28 que están basadas en el método de iteración de Simpson.

$$k_1 = h f(x_n, y_n) \quad (2.24)$$

$$k_2 = h f\left(x_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{k_1}{2}\right) \quad (2.25)$$

$$k_3 = h f\left(x_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{k_2}{2}\right) \quad (2.26)$$

$$k_4 = h f\left(x_n + h, y_n + k_3\right) \quad (2.27)$$

$$y_{n+1} = y_n + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) \quad (2.28)$$

CAPITULO 3

RESULTADOS

3.1 Análisis del caso de estudio

El modelo matemático es aplicado a un proceso de eliminación de agua sobre una mezcla binaria de etanol-agua (95% etanol, 5% agua) utilizando zeolita natural de la familia clinoptilolita como adsorbente mediante un proceso PSA. Los parámetros del modelo de columna de adsorción se han adoptado de los trabajos de Kupiec et al. (2008) y los modelos que describen el proceso se han obtenido de Kupiec et al. (2014). La secuencia de los pasos operativos para la configuración de la columna de adsorción es (Sinha et al., 2019): Presurización con la corriente de alimentación (PR), adsorción (AD), despresurización o purga a presión intermedia (PU) y despresurización o evacuación a baja presión (BD).

3.2 Análisis del modelo de adsorción

El modelo seleccionado para el desarrollo del proyecto se adaptó para su solución numérica. Por lo que fue necesario identificar los términos que están relacionados con los balances de materia, energía y momento para el modelo.

3.2.1 Análisis del modelo

Los términos de la ecuación de Dubinin-Raduschkevich en la ecuación 3.1 se muestran a continuación

$$q_m^* = q_{ms} \cdot \exp \left[-b \cdot \left(T \cdot \ln \frac{P_{sat,w}}{P_{ymol}} \right)^2 \right] \quad (3.1)$$

En donde b es el coeficiente de afinidad que describe la relación entre el potencial de adsorción (Φ) el cual es un parámetro que se define como el trabajo necesario para transferir una molécula de adsorbato desde la superficie hasta una distancia dada de ella, con respecto al espacio de adsorción Φ_1 y la relación $T \cdot \ln (P_{sat} / P_{ymol})$ es el trabajo molar diferencial de adsorción (Kupiec et al. 2014).

En los términos de la ecuación de fuerza de conducción lineal en la ecuación 3.2 se describe una relación entre la constante de transferencia de masa en fase solida (k_{sa}) y la diferencia entre el contenido de agua promedio del lecho (\bar{q}_m) y el contenido de agua en el lecho en equilibrio con la concentración de agua (q_m^*).

$$\frac{\partial \bar{q}_m}{\partial t} = k_{sa} \cdot (q_m^* - \bar{q}_m) \quad (3.2)$$

3.2.2 Balance de masa general

los términos en el balance de masa general tenemos que el cambio en la presión con respecto al lecho es dado por la relación entre la velocidad superficial del gas por la diferencial de la presión con respecto a la presión del sistema y la diferencial de la longitud del lecho ($u \cdot \partial P / P \cdot \partial z$)

$$\frac{u}{P} \cdot \frac{\partial P}{\partial z} + \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\varepsilon}{P} \cdot \frac{\partial P}{\partial t} + \frac{(\rho_p(1-\varepsilon)RT)}{M_w P} \cdot \frac{\partial \bar{q}_m}{\partial t} = 0 \quad (3.3)$$

En el balance de masa general tenemos que el cambio en la presión con respecto al lecho es dado por la relación entre la velocidad superficial del gas por la diferencial de la presión con respecto a la presión del sistema y la diferencial de la longitud del lecho ($u \cdot \partial P / P \cdot \partial z$), la velocidad de adsorción es inversamente proporcional a la diferencial de la velocidad superficial del gas con respecto a la diferencial de la longitud del lecho ($\partial u / \partial z$), el cambio de la presión en el tiempo está dado por la relación entre la porosidad del lecho por la diferencial de la presión con respecto a la presión del sistema por la diferencial del tiempo ($\varepsilon \cdot \partial P / P \cdot \partial t$) finalmente el ultimo termino en el balance de masa general cumple la función de describir la transferencia al adsorbente mediante una relación entre la densidad del lecho, la porosidad del lecho, la constante del gas ideal, la temperatura de operación con respecto a la masa molar del agua por la presión y la tasa de cambio del contenido

promedio de agua en el granulo adsorbente $((\rho_p \cdot (1 - \epsilon) \cdot R \cdot T)/(M_w \cdot P) \cdot (\partial \bar{q}_m / \partial t))$.

3.2.3 Balance de masa del agua

Los términos y variables que componen el balance de masa del agua (ecuación 3.4) podemos identificar la transferencia por convección dada por la relación entre la velocidad superficial del gas por la diferencial de la concentración del agua con respecto a la diferencial de la longitud del lecho $(u \cdot (\partial y_{mol} / \partial z))$ así como la adsorción del lecho dada por la relación entre la porosidad del lecho y la diferencial de la concentración del agua con respecto a la diferencial del tiempo $(\epsilon \cdot \partial y_{mol} / \partial t)$, finalmente el ultimo termino junto con la tasa de cambio del contenido promedio de agua en el granulo adsorbente que describe la transferencia al adsorbente $((\rho_p \cdot (1 - \epsilon) \cdot R \cdot T)/(M_w \cdot P) \cdot (\partial \bar{q}_m / \partial t) \cdot (1 - y_{mol}))$.

$$u \cdot \frac{\partial y_{mol}}{\partial z} + \epsilon \frac{\partial y_{mol}}{\partial t} + \frac{\rho_p (1 - \epsilon) RT_0}{M_w P} \cdot \frac{\partial \bar{q}_m}{\partial t} \cdot (1 - y_{mol}) = 0 \quad (3.4)$$

3.2.4 Balance de momento

Para los términos del balance de momento en la ecuación 3.5 la caída de presión es directamente proporcional a la relación entre la diferencial de la presión con respecto a la diferencial del lecho $(\partial P / \partial z)$, los términos y variables de la ecuación 3.5 conforman la ecuación de Ergun que se utiliza para describir adsorción en lecho fijos (Ruthven D., 1994).

$$\frac{\partial P}{\partial z} + \frac{150 \mu_g (1 - \epsilon)^2 u}{d_p^2} + \frac{1.75 (1 - \epsilon) \rho_g u^2}{d_p \epsilon^3} + \frac{M_{et}}{RT_0} \cdot \frac{\partial (Pu)}{\partial t} = 0 \quad (3.5)$$

3.3 Adecuación del modelo

El modelo del proceso de deshidratación de etanol por medio de adsorción seleccionado fue adecuado para llevar a cabo la solución, realizando un análisis dimensional y un reacomodamiento de términos debido a que el modelo está basado en balance de materia y momento del proceso los cuales consisten en ecuaciones diferenciales parciales con respecto al tiempo (∂t) y a la longitud del lecho (∂z), el reacomodo consistió en un despeje de términos quedando una igualación de términos de la siguiente forma:

Balance de masa general:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\frac{u}{\epsilon} \cdot \frac{\partial P}{\partial z} - \frac{P}{\epsilon} \cdot \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{(\rho_p(1-\epsilon)RT)}{M_w \epsilon} \cdot ksa(q_m^* - \bar{q}_m) \quad (3.7)$$

Balance de masa del agua:

$$\frac{\partial y_{mol}}{\partial t} = -\frac{u}{\epsilon} \cdot \frac{\partial y_{mol}}{\partial z} - \frac{\rho_p(1-\epsilon)RT_0}{M_w P \epsilon} ksa \cdot (q_m^* - \bar{q}_m) \cdot (1 - y_{mol}) \quad (3.8)$$

Balance de momento:

$$\frac{\partial(Pu)}{\partial t} = -\frac{\partial P}{\partial z} \cdot \frac{RT_0}{M_{et}} - \frac{150 \mu_g (1-\epsilon)^2}{d_p^2 \epsilon^3} \cdot \frac{RT_0}{M_{et}} - \frac{1.75(1-\epsilon) \rho_g u^2}{d_p \epsilon^3} \cdot \frac{RT_0}{M_{et}} \quad (3.9)$$

Dónde: u ($m \cdot s^{-1}$) es la velocidad superficial del gas, z (m) es la longitud del lecho, ϵ es la porosidad del lecho, ρ_p ($kg \cdot m^{-3}$) es la densidad del lecho, d_p (m) es el diámetro del sedimento adsorbente, R ($= 8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) es la constante del gas ideal, ρ_g ($kg \cdot m^{-3}$) es la densidad del gas, T_0 (k) es la temperatura inicial, M_w ($Kg \cdot mol^{-1}$) es la masa molar del agua, M_{et} ($Kg \cdot mol^{-1}$) es la masa molar del etanol, μ_g ($kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$) es la viscosidad del gas, P (Pa) es la Presión total, \bar{q}_m ($kg \cdot kg^{-1}$) es el contenido de agua en el lecho (promediado), q_m^* ($kg \cdot kg^{-1}$) es

el contenido de agua en el lecho estando en equilibrio con la concentración de agua en fase gaseosa y $k_s a$ coeficiente de transferencia de masa en fase sólida.

En el balance de masa general el término de la diferencial parcial de presión (∂P) con respecto al tiempo (∂t) quedo igualado al resto de los términos del balance, así como la tasa de cambio del contenido promedio de agua en el granulo adsorbente ($\partial \bar{q}_m / \partial t$).

El mismo caso sucede con el balance de masa del agua, el termino de la diferencial parcial de la fracción molar del agua con respecto al tiempo fue despejado y fue igualado al resto de términos del balance y de igual forma la ecuación de fuerza de conducción lineal fue sustituida por los términos que la componen.

Para el caso del balance de momento el término de la diferencial parcial de la presión y la velocidad superficial del gas con respecto al tiempo ($\partial(Pu) / \partial t$) fue despejado e igualado al resto de los términos que componían el balance como lo es la ecuación de Ergun.

Los análisis dimensionales de los modelos para el modelo matemático son los siguientes:

Balance de masa general:

$$\frac{Pa}{s} = \frac{\frac{m}{s} \cdot Pa}{m} - \frac{Pa \cdot \frac{m}{s}}{m} - \frac{\frac{kg}{m^3} \cdot \frac{J}{mol \cdot K} \cdot K}{\frac{kg}{mol}} \cdot \frac{\frac{kg}{kg} \cdot \frac{kg}{kg}}{s} \quad (3.12)$$

$$\frac{Pa}{s} = \frac{Pa \cdot m}{s \cdot m} - \frac{Pa \cdot m}{s \cdot m} - \frac{kg \cdot J \cdot mol \cdot k}{kg \cdot m^3 \cdot mol \cdot k \cdot s} \quad (3.13)$$

$$\frac{Pa}{s} = \frac{Pa}{s} - \frac{Pa}{s} - \frac{Pa}{s} \quad (3.14)$$

Balance de masa del agua:

$$\frac{FM}{s} = -\frac{m}{s} \cdot \frac{FM}{m} - \frac{\frac{kg \cdot J}{m^3 \cdot mol \cdot K} \cdot K}{\frac{kg \cdot J}{mol \cdot m^3}} \cdot S^{-1} \cdot \left(\frac{Kg}{Kg} - \frac{Kg}{Kg} \right) \cdot FM \quad (3.15)$$

$$\frac{FM}{s} = \frac{m}{s} \cdot \frac{FM}{m} - \frac{kg \cdot J \cdot K \cdot mol \cdot m^3}{kg \cdot J \cdot K \cdot mol \cdot m^3} \cdot \frac{FM}{s} \quad (3.16)$$

$$\frac{FM}{s} = \frac{FM}{s} - \frac{FM}{s} \quad (3.17)$$

Balance de momento:

$$\frac{Pa \cdot m}{s \cdot s} = -\frac{Pa \cdot \frac{J}{mol \cdot K} \cdot K}{m \cdot \frac{Kg}{mol}} - \frac{\frac{Kg \cdot m}{m \cdot s} \cdot \frac{J}{s \cdot mol \cdot K} \cdot K}{m^2 \cdot \frac{Kg}{mol}} - \frac{\frac{Kg \cdot (m)^2}{m^3} \cdot \frac{J}{mol \cdot K} \cdot K}{m} \cdot \frac{J}{Kg} \quad (3.18)$$

$$\frac{Pa \cdot m}{s^2} = -\frac{Pa \cdot J \cdot K \cdot mol}{m \cdot Kg \cdot K \cdot mol} - \frac{Kg \cdot m \cdot J \cdot K \cdot mol}{s^2 \cdot m^3 \cdot Kg \cdot k \cdot mol} - \frac{Kg \cdot m^2 \cdot J \cdot K \cdot mol}{kg \cdot m^4 \cdot s^2 \cdot K \cdot mol} \quad (3.19)$$

$$\frac{Pa \cdot m}{s^2} = -\frac{Pa \cdot J}{m \cdot Kg} - \frac{J}{m^2 \cdot s^2} - \frac{J}{m^2 \cdot s^2} \quad (3.20)$$

$$\frac{Pa \cdot m}{s^2} = - \frac{\frac{Kg}{m \cdot s^2} (Pa \cdot m^3)}{Kg \cdot m} - \frac{Pa \cdot m^3}{s^2 \cdot m^2} - \frac{Pa \cdot m^3}{s^2 \cdot m^2} \quad (3.21)$$

$$\frac{Pa \cdot m}{s^2} = - \frac{Pa \cdot m}{s^2} - \frac{Pa \cdot m}{s^2} - \frac{Pa \cdot m}{s^2} \quad (3.22)$$

El análisis dimensional realizado a cada una de las ecuaciones de balance fue congruente en cuanto a las unidades que conforman el modelo, como se puede observar en las ecuaciones, las unidades del término con respecto al tiempo del balance de masa general, el balance de masa del agua y el balance de momento para el modelo I son Pa/s^2 , *Fracción molar/s* y $Pa \cdot m/s^2$.

3.4 Programa para la solución del modelo

Posterior a la realización del análisis dimensional, la discretización de variables y haber obtenido todos los parámetros que sean necesarios para las condiciones de operación se declararon las variables y los valores iniciales en lenguaje fortran para su solución por el método de diferencias finitas, cabe mencionar que es posible realizar este trabajo de manera experimental, pero en la literatura consultada está demostrado que con los modelos matemáticos adecuados es posible obtener resultados precisos y con validez ya que se generan modelos que explican de manera precisa el proceso. Para dar solución a los modelos, se deben aproximar los modelos para obtener ecuaciones diferenciales ordinarias y/o algebraicas y resolver los modelos matemáticos mediante el método de diferencias finitas, dando como resultado un programa que da la solución numérica del modelo con exactitud y que permite la variación de parámetros del modelo matemático empleando el software Fortran 95 para el desarrollo del programa.

Declarando valores predeterminados en lenguaje fortran, se inicia con el título que tendrá el programa:

```
program adsorptionstep
```

Después se declaran las variables y los datos de los parámetros, en la primera línea el comando integer sirve para que las variables declaradas en la instrucción integer para que sean considerados números enteros:

```
integer:: i, j, n
```

```
dimension:: qmast(500), qmbardot(500), u(500), ymol(500), P(500), Pdot(500),  
ymoldot(500)
```

```
dimension:: pudot(500), qmbar(500), Pu(500)
```

```
real:: rogr, dp, miug, qms, b, Psatw, T0, eps, u0, u1, ymol0, ymol1
```

```
real:: ksa, R, Mw, Met, pres1, vel1, agua1, conc, agua2, M, pres2, ergun1
```

```
real:: ergun2, tprint, deltat, long
```

Las siguientes líneas son para declarar que archivo del programa tomará los datos correspondientes a cada parámetro y el archivo que generara para los datos correspondientes a la salida del proceso:

```
open(1,file='corrida1.dat')
```

```
open(2,file = 'salida.dat')
```

```
open(3,file = 'perfiles.dat')
```

Declaración de los parámetros del proceso:

```
read(1,*) rogr !densidad de granulo
```

read(1,*) dp !diametro de granulo(pellet)
read(1,*) miug !viscosidad del gas
read(1,*) qms !constante de ecuacion DR
read(1,*) b !constante de ecuacion DR
read(1,*) Psatw !presion de saturacion de agua 100^ac
read(1,*) L !longitud de cama
read(1,*) T0 !temperatura
read(1,*) eps !porosidad de la cama
read(1,*) u0 !velocidad del gas en la entrada en la adsorcion
read(1,*) u1 !velocidad del gas en el paso de purga
read(1,*) qm0 !concentracion del adsorbato
read(1,*) qm1 !concentracion del adsorbato para desorcion
read(1,*) ksa !coeficiente de transferencia de masa en fase solida
read(1,*) R !constante de gas ideal
read(1,*) Mw !masa molar de agua
read(1,*) Met !masa molar de etanol
read(1,*) PH !alta presión

3.4.1 Aplicación del método de diferencias finitas

Para la solución de los modelos se utilizó el método de diferencias finitas centradas, con la finalidad de discretizar las variables de este caso de estudio cada ecuación diferencial parcial (EDP) de los balances de materia y energía se transformarán en un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO). Este método de diferencias finitas central es el más exacto de los tres métodos descritos anteriormente en cuanto a términos de errores de truncamiento de la expansión de la serie de Taylor, la forma de aplicarlo dentro del código de programación consistió en una subrutina donde se desglosan mediante líneas de programación la ecuación de Dubinin – Raduschkevich así como cada uno de los tres balances del proceso en los términos que lo componen, para así poder aplicar el método en las variables correspondientes a una diferencial parcial mediante una serie de iteraciones en el formato $i = n$ donde n es el número de iteraciones en las que consistirá el método. A continuación, se presenta un desglose de los términos de la ecuación Dubinin – Radushkevich (ecuación 3.1) representada por $q_{mast}(n)$ para la aplicación del método de diferencias finitas central dentro del código de programación en lenguaje fortran.

```
qmast(n) = qms*exp(-b*(T0*log(Psatw/P(n)))**2)
qmbardot(n) = ksa*(qmast(n)-qmbar(n))
!qmbar como condicion inicial es cero
```

Balance de masa general (ecuación 3.7) para la aplicación del método de diferencias finitas central dentro del código de programación en lenguaje fortran.

```
! ecuacion de balance general de masa
```

```
pres1 = (u(n)/eps)*(P(n+1)-P(n-1))/2.0d0/deltaz
vel1 = (P(n)/eps)*(u(n+1)-u(n-1))/2.0d0/deltaz
agua1 = qmbardot(n)*rogr*(1.0d0-eps)*R*T0/eps/Mw
```

3.5.1 Resultados de la solución numérica en el proceso de adsorción

La simulación fue llevada a cabo para el proceso de adsorción donde se obtuvo la concentración (y_{mol}) de agua en la corriente de salida y el contenido de agua promedio del lecho \bar{q}_m a la salida del lecho adsorbente, las condiciones de operación para esta simulación se realizaron a una presión de alimentación de 101325 Pa, 373.15 K para la temperatura de la mezcla binaria en la alimentación y un contenido de agua en la mezcla de alimentación y_{mol0} de 0.100. A continuación, los resultados de la solución numérica se muestran para la etapa de adsorción en las Figuras 3.1 y 3.2

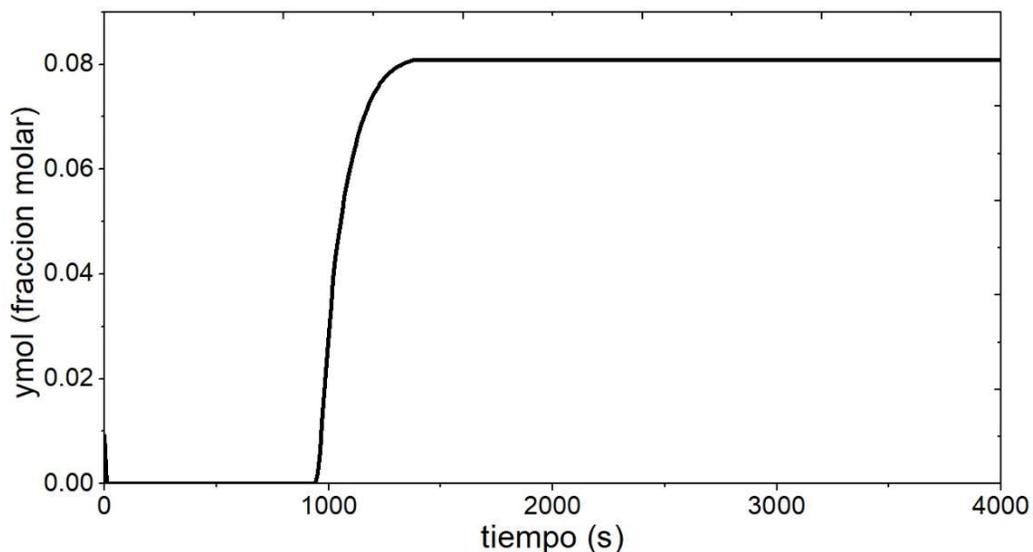


Figura 3.1. Corriente de salida de la concentración molar de agua (y_{mol}) respecto al tiempo.

La figura 3.1 muestra el comportamiento del proceso respecto a la fracción molar a la salida, donde en el tiempo cero la fracción molar se mantiene en cero porque el lecho adsorbente está reteniendo agua, para cuando la fracción de agua aumenta significa que el lecho está alcanzando la saturación y ya no podrá realizar más ciclos de adsorción a la mezcla binaria ya que las cavidades de la zeolita estarán reteniendo agua.

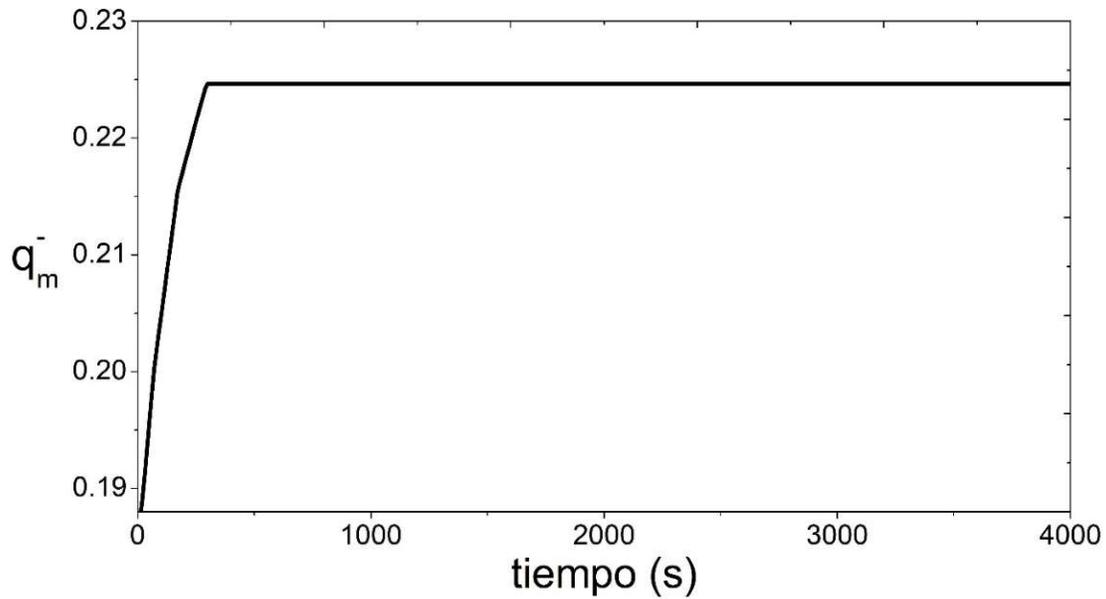


Figura 3.2. Corriente de salida del agua promedio contenida en el lecho adsorbente respecto al tiempo.

La Figura 3.2 muestra como el agua promedio presente en el granulo a la salida aumenta respecto al tiempo por lo que el lecho adsorbente retiene el agua de la mezcla binaria y lo mismo aplica para el agua promedio en el lecho en los nodos finales planteados para la solución numérica, un comportamiento similar se presenta en los trabajos de Kupiec et al. 2014 donde los valores calculados numéricamente se aproximan a los obtenidos experimentalmente, confirmando que ambos métodos para este proceso son válidos por lo que el paso siguiente es la variación de parámetros en el programa para conocer el comportamiento en el proceso de adsorción y desorción. Para conocer el comportamiento del proceso durante la etapa de adsorción, fueron seleccionados diferentes intervalos de presión, temperatura y caídas de presión los cuales son mostrados en la Tabla 3.1 y en la Tabla 3.2 para el proceso de desorción.

Tabla 3.1. Valores para la evaluación del proceso de adsorción.

Variable	Valor	Rango de valores		Unidades
<i>P</i>	101325	101325	303975	Pa
<i>q_{ms}</i>	0.198	0.078	0.248	<i>Kg/Kg</i>
<i>T</i>	373.15	373.15	673.15	<i>K</i>
<i>ymol0</i>	0.050	0.050	0.200	<i>mol</i>

Tabla 3.2 Valores para la evaluación del proceso de desorción.

Variable	Valor	Rango de valores		Unidades
<i>P</i>	60795	60795	90102.5	Pa
<i>ymol</i>	0.0009	0.0009	0.0090	<i>mol</i>
<i>T</i>	339.11	339.11	348.83	<i>K</i>

Las simulaciones con estos intervalos deben mostrar diferentes comportamientos del proceso respecto al tiempo en el que el lecho se saturará totalmente y la duración de los ciclos de adsorción y desorción conforme a las condiciones de operación planteadas. A continuación, los resultados para el proceso de adsorción con variación de los parámetros se ilustrarán para su discusión.

3.5.1.1 Cambios de temperatura a diferentes presiones

Los intervalos de temperatura de adsorción se realizaron con el objetivo de analizar el efecto de la temperatura sobre la saturación del lecho respecto al tiempo del ciclo de adsorción, la Figura 3.3 muestra el proceso de adsorción a 101325 Pa en intervalos de temperatura de 373.15 K a 673.15 K.

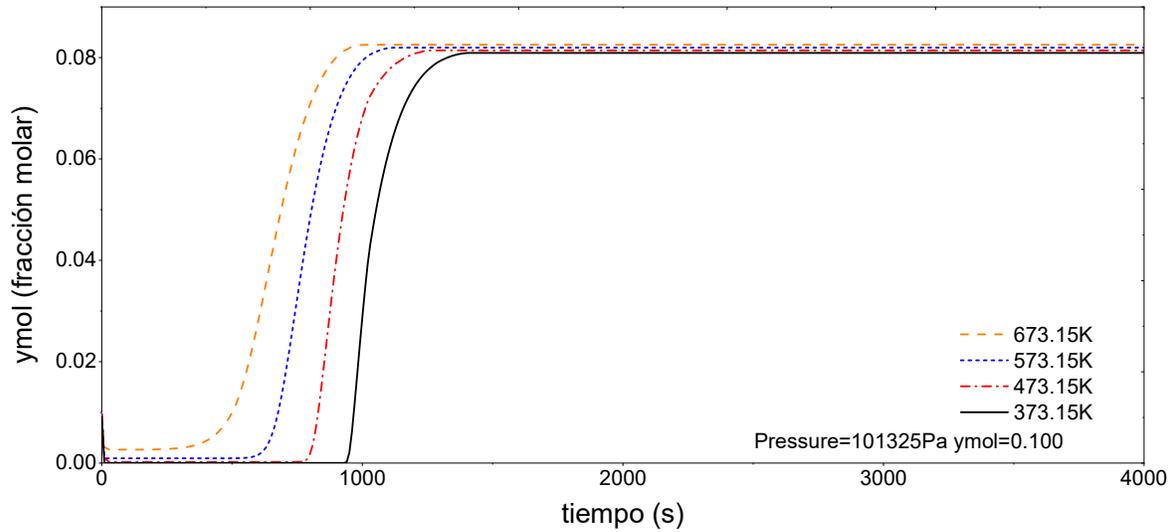


Figura 3.3. Concentración molar de agua (ymol) a la salida a diferentes temperaturas con una presión de alimentación de 101325 Pa.

Como se puede observar en la Figura 3.3 la solución numérica muestra los resultados de la simulación donde el tiempo para el inicio de la saturación disminuye a medida que la temperatura es aumentada. A continuación, se mostrará un acercamiento para la Figura 3.3 para registrar los datos para el tiempo donde el lecho compuesto por zeolitas comenzará a retener agua y en qué tiempo se saturará y será necesario el ciclo de desorción para su regeneración.

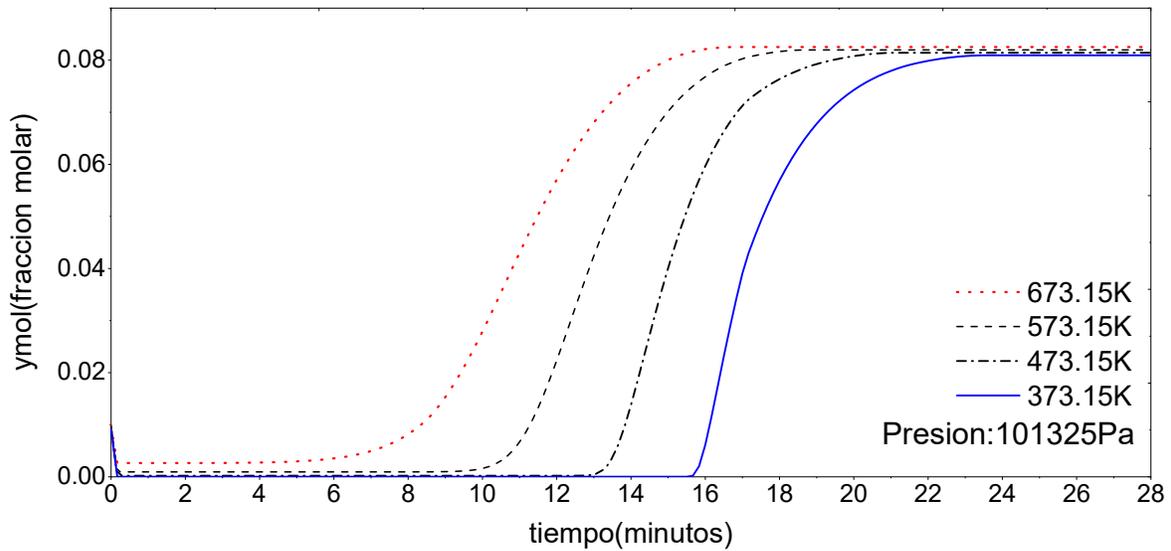


Figura 3.4 Concentración molar de agua (ymol) a la salida con variación de temperatura a una presión de alimentación de 101325 Pa.

Tabla 3.3 Duración del ciclo de adsorción a diferentes temperaturas con una presión de alimentación 101325 Pa

Presión	Temperatura	Inicio de saturación (minutos)	Termino de Saturación (minutos)	Tiempo de saturación (minutos)	Duración del ciclo (minutos)
101325 Pa	373.15 K	16	23	7	23
101325 Pa	473.15 K	13	21	8	21
101325 Pa	573.15 K	10	18	8	18
101325 Pa	673.15 K	6	16	10	16

La Figura 3.4 muestra que a una presión de 101325 Pa la temperatura tiene efecto en el tiempo en el que el lecho alcanzará la ya que en la Tabla 3.3 se muestra que a una temperatura de alimentación de 373.15 K la saturación inicia a los 16 minutos mientras que a una temperatura de 673.15 K inicia a los 6 minutos, por lo que el emplear una temperatura baja aumenta el tiempo de inicio de la saturación a comparación de cuando se emplean temperaturas más altas. Para el tiempo de duración de la saturación desde que empieza a aumentar la composición de agua

a la salida hasta que alcanza la concentración de alimentación se observa un comportamiento diferente, ya que a la temperatura más baja, por ejemplo, la temperatura de 373.15 K la saturación total tiene una duración de 7 minutos después de iniciada la saturación y si se emplea la temperatura de 673.15 K durará 10 minutos, el ciclo completo de adsorción a la temperatura de 373.15 K es de 23 minutos y a 673.15 K es de 16 minutos, por lo que se asume que a esta presión de alimentación la temperatura tiene efecto en el inicio de la saturación, el tiempo que al lecho le tomara adsorber la fracción molar presente en la mezcla y la duración del ciclo de adsorción. Además, se observa que al emplear temperaturas por encima de 473 K el proceso tiene mayor duración tal como se muestra en la Figura 3.5.

La siguiente simulación fue realizada a una presión de alimentación de 253313 Pa, la Figura 3.5 muestra el resultado de la simulación a los intervalos de temperatura de la Tabla 3.1.

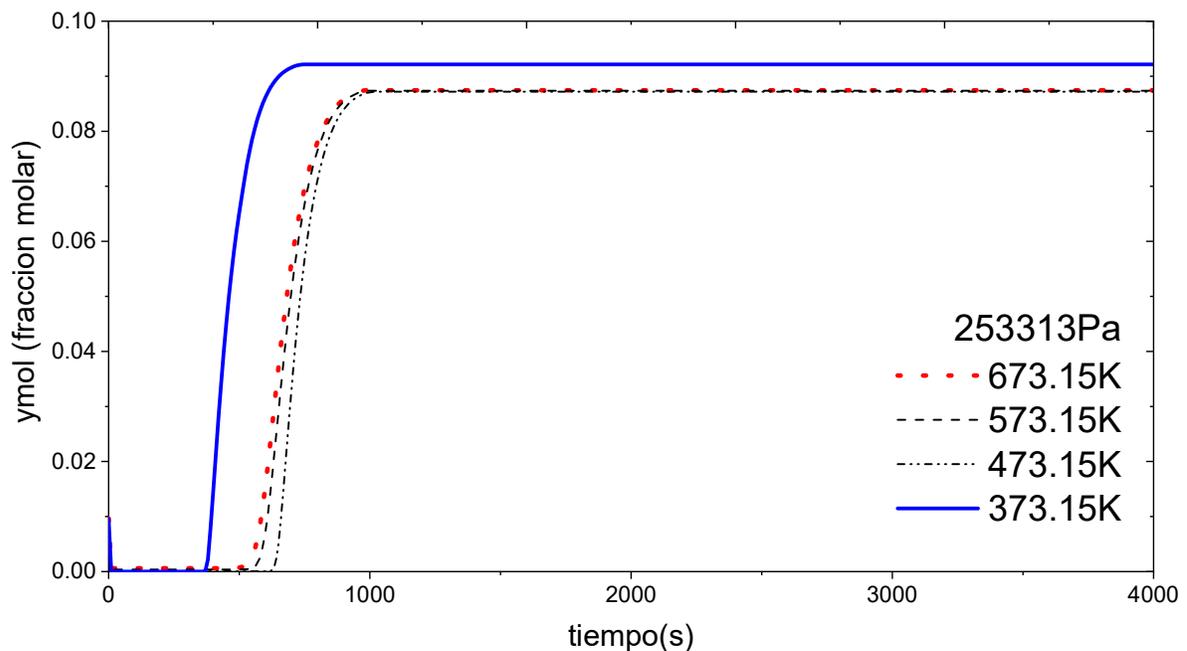


Figura 3.5 Concentración molar de agua (ymol) a la salida resultado de la solución numérica a diferentes temperaturas con una presión de alimentación de 253313 Pa.

La Figura 3.6 muestra que a una presión de alimentación de 253313 Pa la temperatura tiene efecto en el tiempo en el que el lecho iniciará a adsorber agua de la mezcla binaria ya que en la Tabla 3.4 se registró que a una temperatura de 373.15 K el tiempo para iniciar la saturación inicia a los 6 minutos mientras que a una temperatura de 673.15 K inicia a los 8.5 minutos, además, la temperatura de 473.15 K muestra un comportamiento diferente al requerir 10 minutos para iniciar la saturación del lecho. Por otro lado, el intervalo de tiempo para la duración de la saturación se mantiene entre 5 y 5 y 30 segundos, el ciclo completo de adsorción a la temperatura de 373.15 K es de 11.5 minutos y a 673.15 K es de 14.5 minutos, por lo que se asume que a esta presión de alimentación la temperatura tiene efecto en el inicio y en que se alcance la saturación y la duración del ciclo de adsorción.

El valor asignado para la presión de alimentación de la siguiente simulación fue de 303975 Pa, la Figura 3.7 muestra el resultado de la simulación a los intervalos de temperatura de la Tabla 3.1.

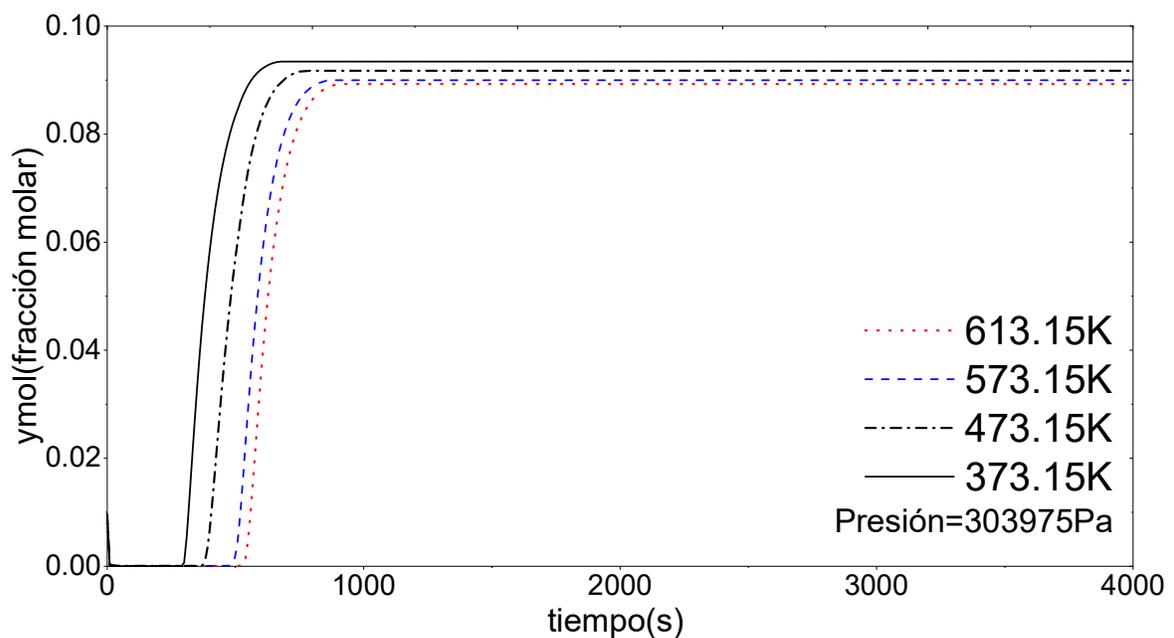


Figura 3.7. Concentración molar de agua (ymol) a la salida con variación de temperatura a una presión de 303975 Pa.

La Figura 3.7 es el resultado de la solución numérica a la salida de la columna de adsorción y se observa que el tiempo para el inicio de la saturación disminuye a

La Figura 3.8 muestra que a una presión de alimentación de 303975 Pa la temperatura sigue teniendo efecto en el tiempo de inicio de la saturación del lecho, en la Tabla 3.5 se observa que a 373.15 K la saturación inicia a los 5 minutos mientras que a una temperatura de 613.15 K inicia a los 9 minutos. Por otro lado, el intervalo de tiempo para la duración de la saturación se mantiene en 5.6 minutos, el ciclo completo de adsorción a la temperatura de 373.15 K es de 10 minutos y a 613.15 K es de 14 minutos, por lo que se asume que a esta presión de alimentación la temperatura tiene un efecto proporcional respecto al tiempo de inicio de la saturación, pero el tiempo de duración de la saturación del lecho es similar.

Como se ha observado, la temperatura más alta no es la clave para tener un ciclo de adsorción con un tiempo de operación bajo, la presión de alimentación por otra parte si es una variable con efecto en esta cuestión, por lo que la comparación del tiempo del ciclo de adsorción a diferentes presiones a una temperatura de 373.15 K es necesaria.

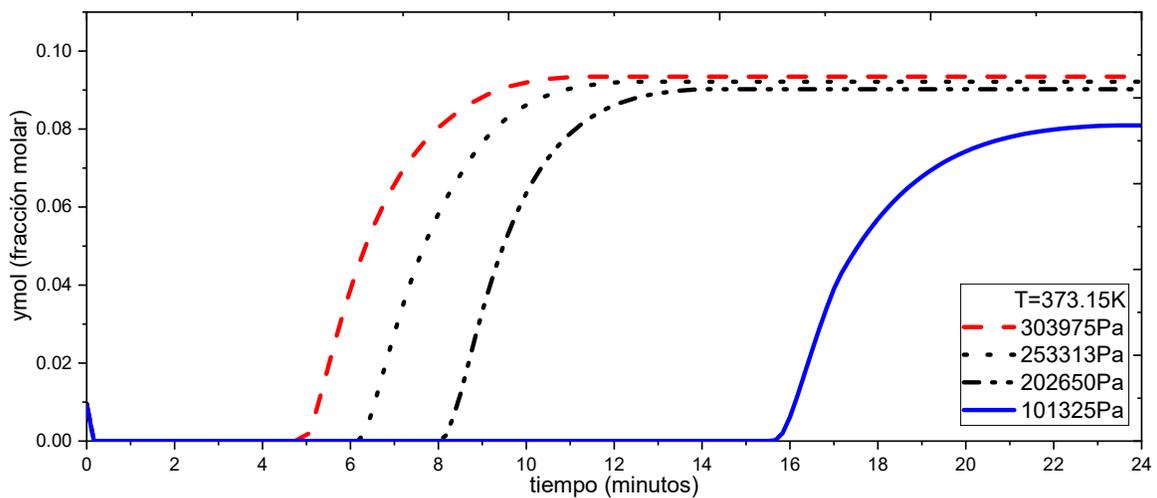


Figura 3.9 Duración del ciclo de adsorción a diferentes presiones de alimentación.

Tabla 3.6 Duración del ciclo de adsorción a diferentes presiones de alimentación a una temperatura de 373.15 K.

Presión	Temperatura	Inicio de saturación (minutos)	Termino de Saturación (minutos)	Tiempo de saturación (minutos)	Duración del ciclo (minutos)
101325 Pa	373.15 K	15.8	22	6.2	22
202650 Pa	373.15 K	8	14	6	14
253313 Pa	373.15 K	6.2	11	4.8	11
303975 Pa	313.15 K	5	10	5	10

En la Figura 3.9 se ilustra que la presión de alimentación si tiene efecto en el tiempo de inicio de la saturación del lecho, la Tabla 3.5 ilustra que a 303975Pa la saturación inicia a los 5 minutos mientras que a 101325Pa a los 16 minutos. Adicional a esto, el intervalo de tiempo para la duración de la saturación se mantiene en 6 minutos, el ciclo completo de adsorción a la presión de 303975Pa es de 10 minutos y a 101325Pa es de 22 minutos, por lo que se asume que la presión de operación tiene un efecto proporcional respecto al tiempo de inicio de la saturación, pero el tiempo de duración de la saturación del lecho se mantiene en un intervalo de entre 5 y 6 minutos.

3.5.1.2 Cambios en la constante de la ecuación D-R

Para ver el efecto de que tiene la variación de la constante de la ecuación de Dubinin–Raduschkevich se realizaron simulaciones con los intervalos de los parámetros de la Tabla 3.1 respecto a la presión y a la constante q_{ms} , a una temperatura de 373.15K. donde de manera preliminar se puede notar que no hay cambios significativos en la concentración de salida de la corriente y_{mol} en función de la cantidad de agua adsorbida por la columna de adsorción, el valor de 0.198 kg/kg es el empleado en los trabajos de Kupiec et al. (2008) y (2014) y este

parámetro muestra un comportamiento proporcional a la literatura consultada y se ajusta a nuestro caso de estudio.

El valor asignado para la presión de alimentación de la siguiente simulación fue de 202650 Pa para la presión, 373.15 K para la temperatura y para q_{ms} los de la Tabla 3.1, la Figura 3.10 muestra el resultado de la simulación.

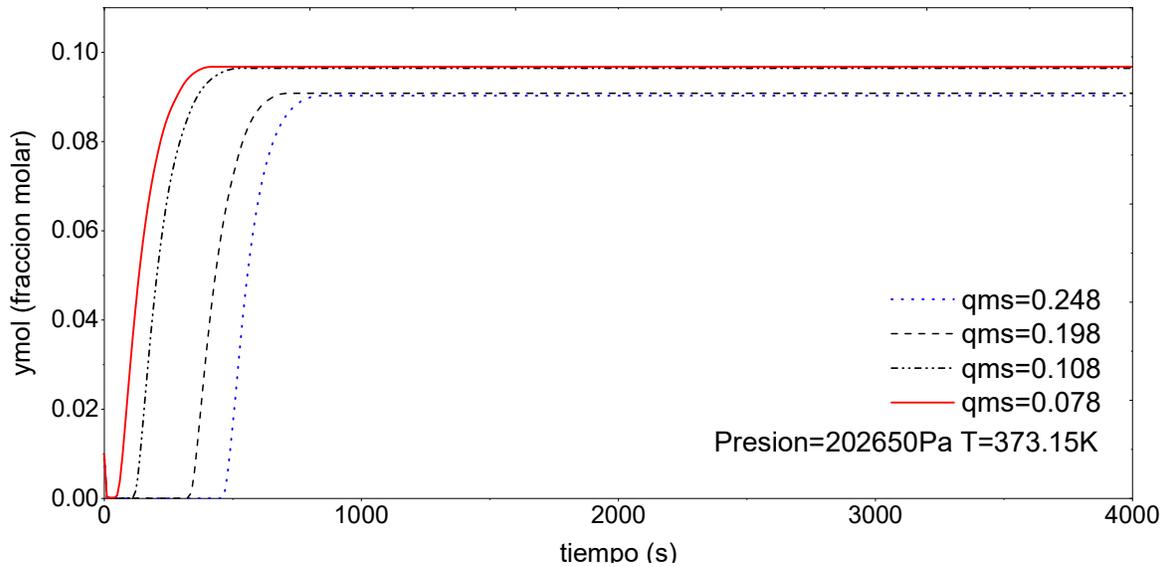


Figura 3.10 Corriente de salida de la concentración (y_{mol}) con respecto al tiempo (t) en función de la constante q_{ms} .

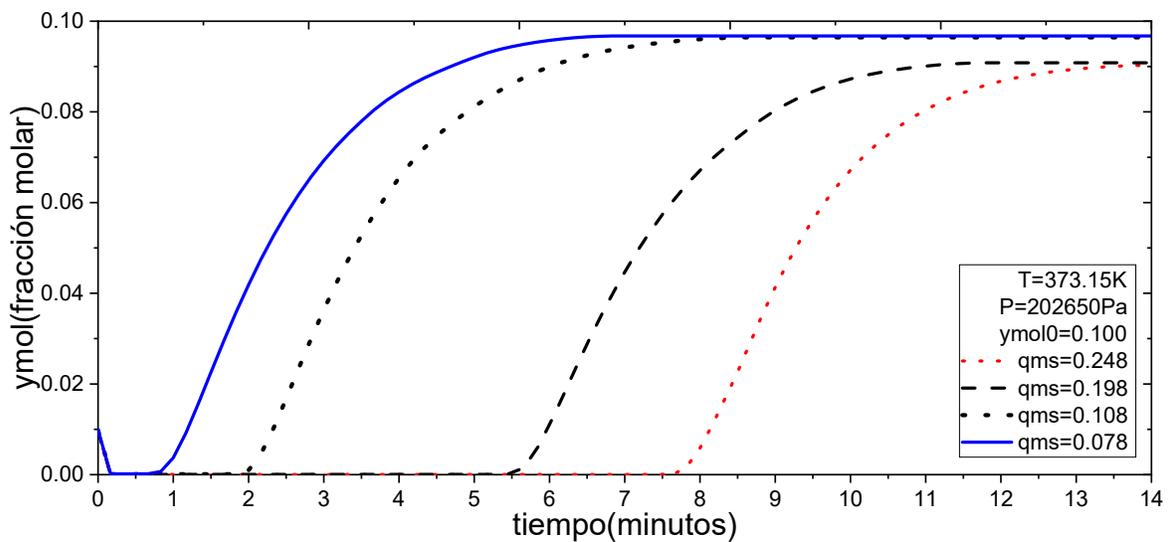


Figura 3.11 Corriente de salida de la concentración (y_{mol}) con respecto al tiempo (t) en función de la constante q_{ms} .

Tabla 3.7 Duración del ciclo de adsorción a diferentes valores de la constante de la ecuación D-R a una presión de alimentación de 202650 Pa.

Presión	qms	Inicio de saturación (minutos)	Termino de Saturación (minutos)	Tiempo de saturación (minutos)	Duración del ciclo (minutos)
202650 Pa	0.078	0.8	6.5	5.7	6.5
202650 Pa	0.108	2	8	6	14
202650 Pa	0.198	5.5	11	5.5	11
202650 Pa	0.248	7.6	14	6.4	10

En la Figura 3.11 se ilustra que el hacer variaciones en el coeficiente de la ecuación D-R si tiene efecto en el tiempo de inicio de la saturación del lecho, la Tabla 3.7 ilustra que a la presión de alimentación para esta simulación la saturación inicia a los 48 segundos con el valor de 0.078, mientras que a 0.248 a los 6 minutos y 24 segundos, por lo que se asume que la presión de tiene un efecto proporcional respecto al tiempo de inicio de la saturación, pero el tiempo de duración de la saturación del lecho se mantiene en un intervalo de entre 5.5 y 6.4 minutos.

La siguiente simulación se llevó a cabo con las siguientes, condiciones de operación, la presión de alimentación fue de 253313 Pa, temperatura de 373.15 K y para qms el intervalo de la Tabla 3.1, la Figura 3.12 muestra el resultado de la simulación.

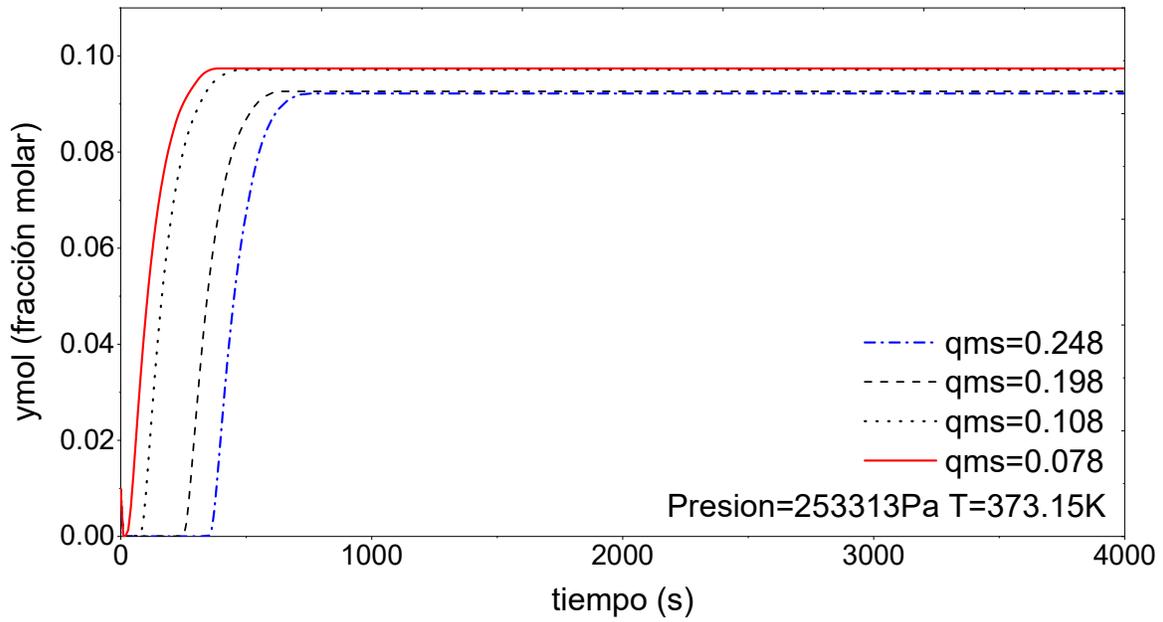


Figura 3.12 Cambios en la constante q_{ms} a una presión de 2.5 atmosferas.

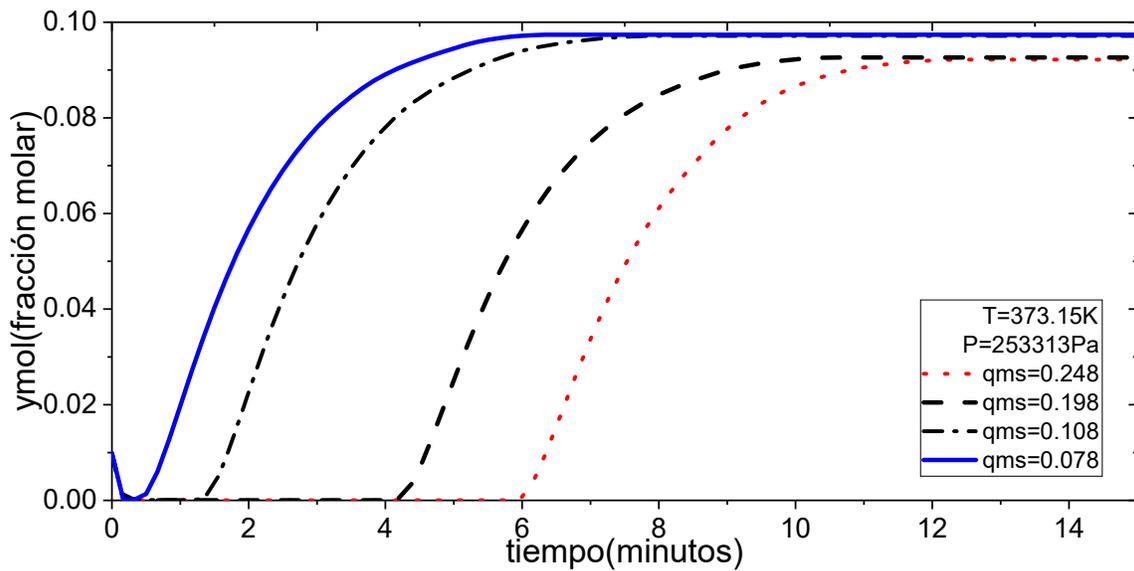


Figura 3.13 Corriente de salida de la concentración (y_{mol}) con respecto al tiempo (t) en función de la constante q_{ms} .

Tabla 3.8 Duración del ciclo de adsorción a diferentes valores de la constante de la ecuación D-R a una presión de alimentación de 253313 Pa.

Presión	qms	Inicio de saturación (minutos)	Termino de Saturación (minutos)	Tiempo de saturación (minutos)	Duración del ciclo (minutos)
253313 Pa	0.078	0.5	6.5	6	6.5
253313 Pa	0.108	1.4	7	5.6	7
253313 Pa	0.198	4.2	11	6.8	11
253313 Pa	0.248	6	14	8	14

En la Figura 3.13 se ilustra que el coeficiente qms en conjunto con la presión de alimentación tienen efecto en el tiempo de inicio de la saturación del lecho pero no en la duración de la saturación ya que la Tabla 3.8 muestra que el tiempo de saturación con las condiciones de operación de la Figura 3.12 y 3.13 el tiempo es de 6 minutos, la Tabla 3.8 ilustra que con el coeficiente qms en 0.078 kg/kg la saturación inicia a los 30 segundos mientras que a 0.108 en el minuto 1.4. El ciclo completo de adsorción de entre 3.5 minutos y 12 minutos.

La siguiente evaluación del proceso de adsorción se llevó a cabo con las siguientes, condiciones de operación, la presión de alimentación fue de 303975 Pa, temperatura de 373.15 K y el coeficiente de la ecuación D-R en el intervalo de la Tabla 3.1, la Figura 3.14 muestra el resultado de la simulación.

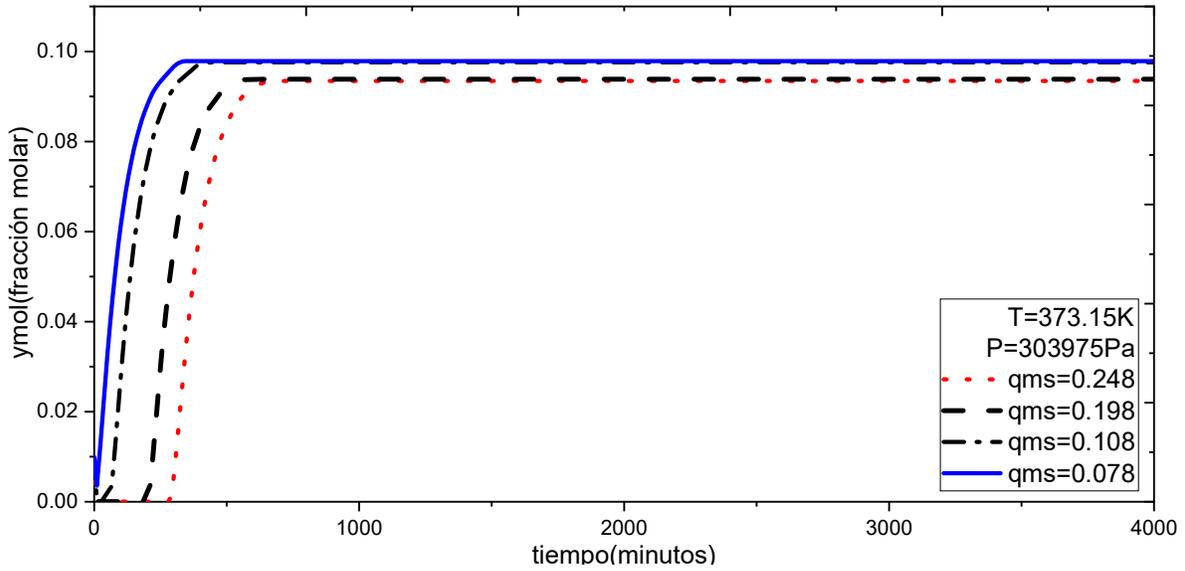


Figura 3.14 Resultado de solución numérica con cambios en la constante q_{ms} a una presión de 303975 Pa.

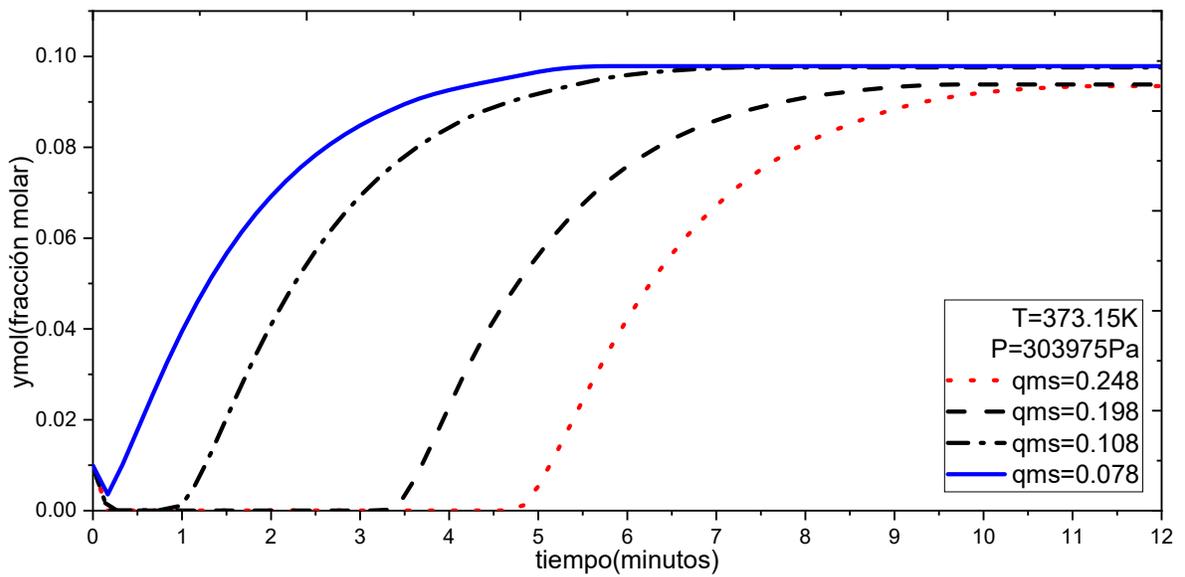


Figura 3.15 Fracción molar de agua a la salida con Cambios en la constante q_{ms} a una presión de alimentación 303975 Pa.

Tabla 3.9 Duración del ciclo de adsorción a diferentes valores de la constante de la ecuación D-R a una presión de alimentación de 253313Pa.

Presión	qms	Inicio de saturación (minutos)	Termino de Saturación (minutos)	Tiempo de saturación (minutos)	Duración del ciclo (minutos)
253313 Pa	0.078	0.1	5.5	5.4	5.5
253313 Pa	0.108	1	6.5	5.5	6.5
253313 Pa	0.198	3.5	9.5	6	9.5
253313 Pa	0.248	4.8	11	6.2	11

En la Figura 3.15 se observa nuevamente que el coeficiente de la ecuación de Dubinin-Raduschkevich en conjunto con la presión de alimentación tienen efecto en el tiempo de inicio de la saturación del lecho y en el tiempo de duración del ciclo de adsorción, con base en lo registrado en la Tabla 3.9 muestra que el ciclo de adsorción con las condiciones de operación para esta simulación de las Figuras 3.14 y 3.15 el intervalo de tiempo oscila entre 5 minutos con 24 segundos y 6 minutos y 12 segundos, la Tabla 3.9 ilustra que con el coeficiente qms en 0.078 kg/kg la saturación inicia a los 6 segundos mientras que a 0.108 en el minuto 1 tal como si se empelara la presión de 2533131 Pa. El ciclo completo de adsorción dura entre 5 minutos, 30 segundos y 11 minutos.

3.5.1.3 Cambios en la Fracción molar de agua en la alimentación

La siguiente evaluación del proceso de adsorción se llevó con el objetivo de evaluar el efecto de la concentración de agua en la alimentación ($y_{mol,0}$) bajo las siguientes condiciones de operación, la presión de alimentación fue de 202650 Pa, temperatura de 373.15 K y el coeficiente de la ecuación D-R en 0.0248. La Figura 3.16 muestra el resultado de la simulación.

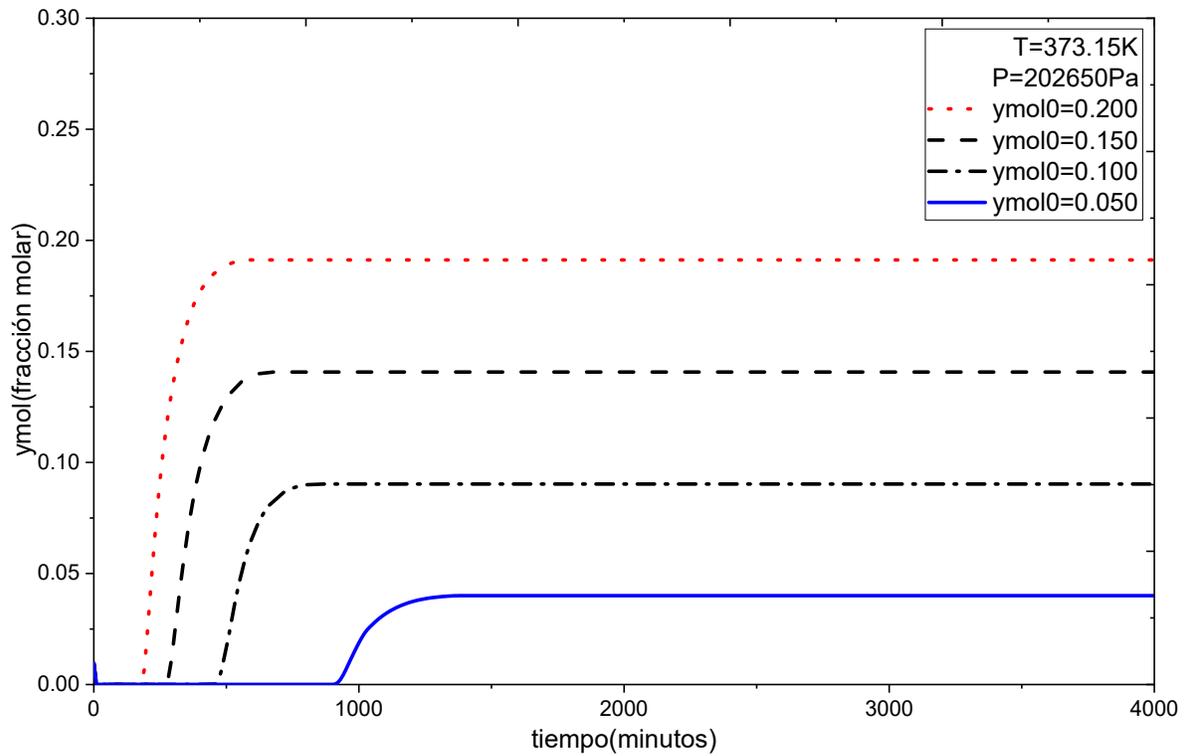


Figura 3.16 Corriente de salida de la concentración y_{mol} (fracción molar) respecto al tiempo con variación inicial de la fracción molar de agua.

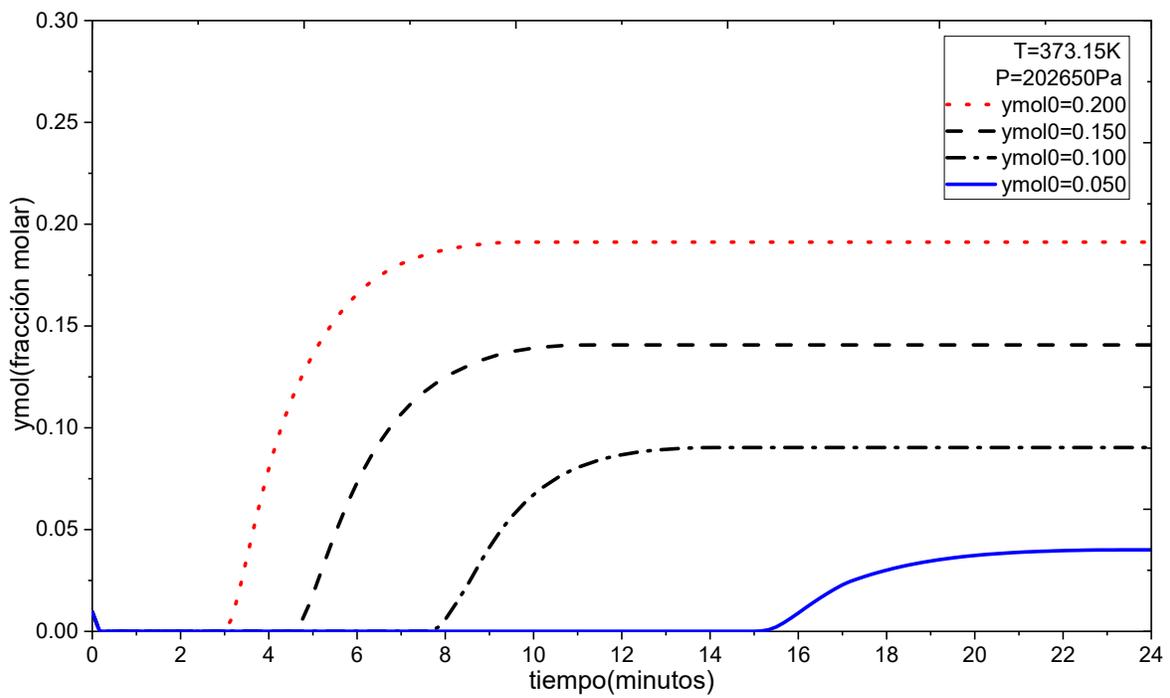


Figura 3.17 Corriente de salida de la concentración y_{mol} (fracción molar) respecto al tiempo con variación inicial de la fracción molar de agua.

Tabla 3.10 Duración del ciclo de adsorción a diferentes valores de la constante de la ecuación D-R a una presión de alimentación de 253313 Pa.

Presión	y_{m0} (fracción molar)	Inicio de saturación (minutos)	Termino de Saturación (minutos)	Tiempo de saturación (minutos)	Duración del ciclo (minutos)
253313 Pa	0.050	15.5	21.5	6	21.5
253313 Pa	0.100	7.8	14	6.2	14
253313 Pa	0.150	4.6	11	6.4	11
253313 Pa	0.200	3	9	6	9

En la Figura 3.17 se observa nuevamente que la presión de alimentación y la fracción molar de agua a la entrada tienen efecto en el tiempo de inicio de la saturación del lecho y el tiempo de duración del ciclo de adsorción, con base en lo registrado en la Tabla 3.10 el ciclo de adsorción con las condiciones de operación para esta simulación de las Figuras 3.16 y 3.17 el tiempo es de 6 minutos, la Tabla 3.10 muestra que con una fracción molar de agua inicial de 0.050 la saturación inicia a los 15 minutos con 30 segundos mientras que a 0.200 a los 3 minutos. El ciclo completo de adsorción dura en promedio 6 minutos tal como a la presión de 253313 Pa. Los resultados obtenidos similares a lo reportado por Kupiec et al. (2014).

3.5.1.4 Variación de la velocidad de flujo

El parámetro a evaluar a continuación es la velocidad del flujo de alimentación a la entrada de la columna de adsorción bajo las siguientes condiciones de operación, la presión de alimentación, temperatura y el coeficiente de la ecuación D-R fue con el intervalo de la tabla 3.1. la Figura 3.18 muestra el resultado de la simulación.

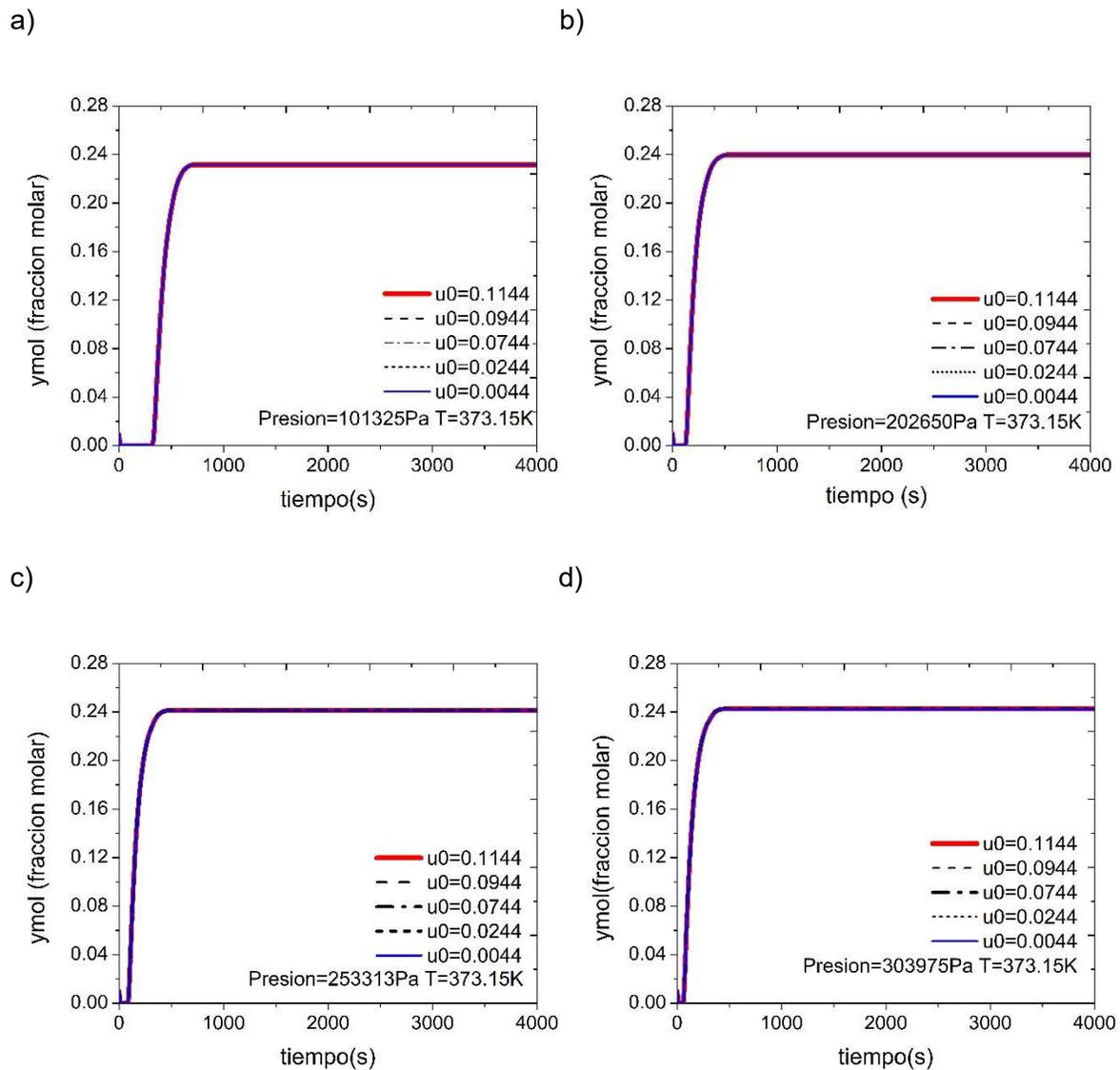


Figura 3.18. a) Concentración de agua a la salida con variación de la velocidad inicial a 1 atmosfera de presión. b) Concentración de agua a la salida con variación de la velocidad a 2 atmosferas de presión. c) 2.5 atmosferas de presión. d) 3 atmosferas de presión.

Para las Figuras 3.18 a), b), c) y d) se presentan los resultados de la concentración en la corriente de salida considerando los valores de la Tabla 3.1 para la velocidad del gas de alimentación donde se puede observar que no hay cambios significativos en la corriente de salida y_{mol} , cuando se realiza a diferente presión de operación respecto a los valores mostrados en las Figuras 3.18 a), b), c) y d) de la velocidad superficial del gas (u), ya que los valores de salida de las tres variables permanecen constantes en el intervalo de valores establecidos en la Tabla 3.1. Se puede

observar que el tiempo es el que cambia al momento de realizar las simulaciones como sucede en la Figura 3.18 d) donde a una presión de 303975 Pa se alcanza la saturación del lecho en menos de 100 segundos. Es posible observar con más detalle que la presión sigue siendo un factor a considerar en el tiempo de cada ciclo en la Figura 3.19.

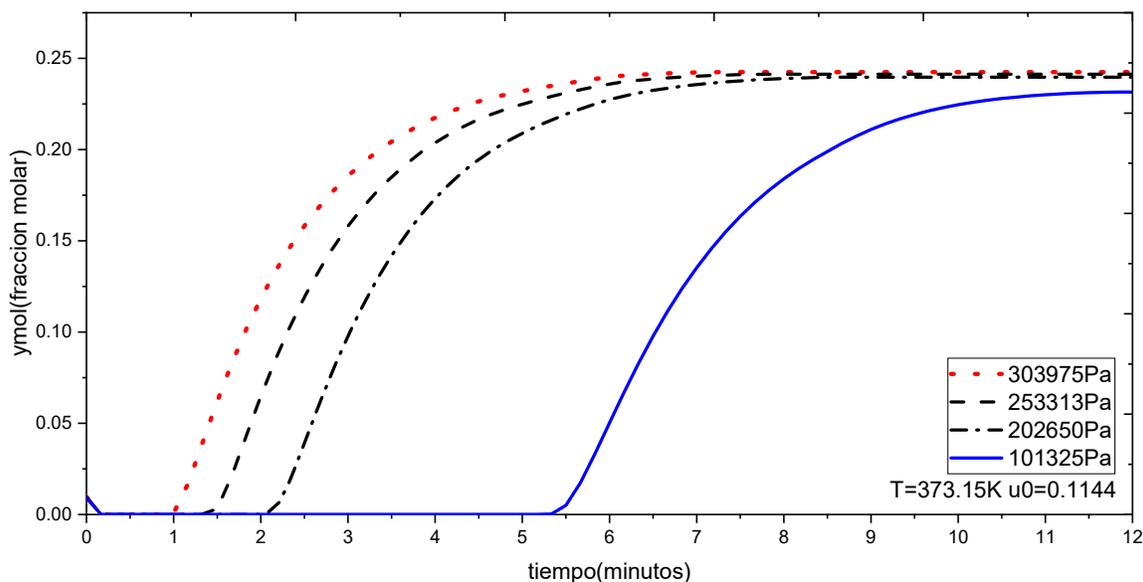


Figura 3.19 Grafica del tiempo de ciclo de adsorción a diferentes presiones de operación respecto a la velocidad inicial del gas de alimentación.

Tabla 3.11 Duración del ciclo de adsorción a diferentes presiones de operación respecto a la velocidad inicial del gas de alimentación.

Presión	Temperatura	Inicio de saturación (minutos)	Termino de saturación (minutos)	Tiempo de saturación (minutos)	Duración del ciclo (minutos)
101325 Pa	373.15 K	5.5	11.5	6	11.5
202650 Pa	373.15 K	2	8	6	8
253313 Pa	373.15 K	1.5	7.5	6	7.5
303975 Pa	313.15 K	1	6.5	5.5	6.5

En la Figura 3.19 se presenta un acercamiento de la Figura 3.18 con la finalidad de registrar en la Tabla 3.11 los tiempos del ciclo de adsorción bajo las condiciones de operación de la Tabla 3.1 para la presión y velocidad inicial del gas de alimentación a una temperatura de 373.15 K, donde la presión de alimentación tiene efecto en el tiempo de inicio de la saturación del lecho y la duración del ciclo de adsorción, con base en lo registrado en la Tabla 3.11 el ciclo de adsorción con las condiciones de operación para esta simulación el tiempo es de 6 minutos, la saturación inicia a los 5 minutos y 30 segundos a una presión 101325 Pa mientras que a 202650 Pa empieza a saturarse a los 2 minutos con una duración total de 8 minutos, en trabajos como el de Rumbo Morales et al. (2019) recomiendan usar para columnas de adsorción de dimensiones reducidas como las de los parámetros empleados en la Tabla 2.1 una presión de 2 bares o 200000 Pa similar a la presión de 202650Pa.

3.5.2 Resultados proceso de desorción

Se realizaron simulaciones para obtener la solución numérica a la salida del lecho en el proceso de desorción donde se muestra el comportamiento de la fracción molar de agua a la salida del lecho y del contenido de agua promedio en los pellets de zeolita al final del lecho adsorbente para distintos intervalos de operación los cuales se establecieron en la Tabla 3.2 donde una vez que alcanza la saturación del lecho adsorbente producto de la separación de la mezcla binaria agua-etanol se requiere un proceso de despresurización y alcanzar una presión de operación de vacío para la regeneración del lecho compuesto por zeolitas y así poder realizar nuevamente el proceso de adsorción.

Para las variables de fracción molar de agua y contenido promedio de agua en el lecho. Las condiciones iniciales del proceso de desorción se tomaron a partir de las condiciones finales del proceso de adsorción considerando que la alimentación para el ciclo de desorción es etanol anhidro con un contenido de agua menor a 0.01 en fracción molar y el intervalo para el contenido de agua promedio en el lecho para el valor de $q_{\bar{m}}$ es de 0.186 y 0.248 kg/kg.

La Figura 3.20 muestra que la fracción molar de agua a la salida disminuye con el tiempo lo cual es un comportamiento inverso al ciclo de adsorción.

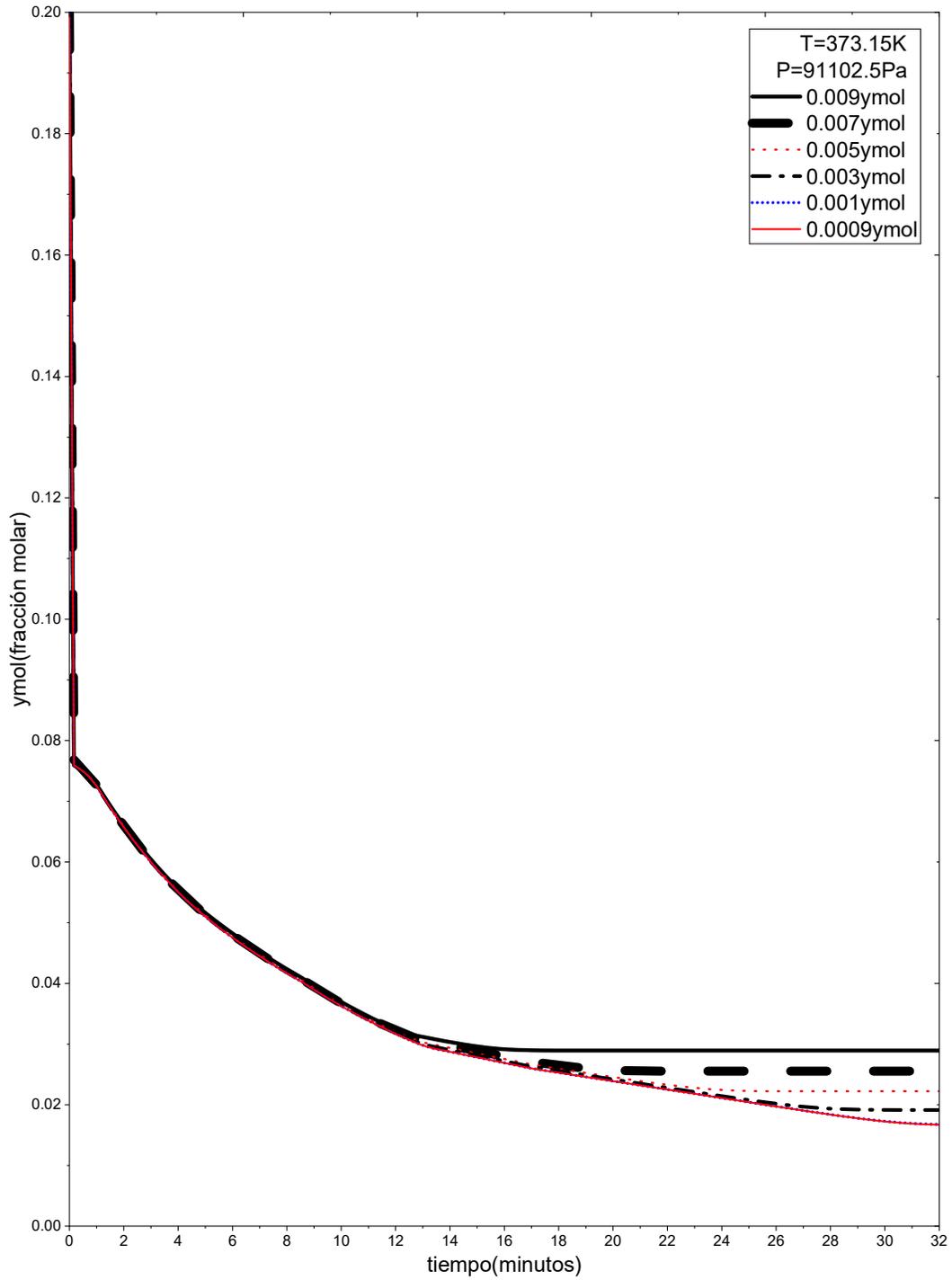


Figura 3.20 Fracción molar de agua a la salida del lecho evaluada con diferentes valores de la fracción molar de agua en la alimentación a una presión de 90102.5 Pa.

Tabla 3.12 Duración del ciclo de desorción a una presión de alimentación de 91102.5Pa con variación de la fracción molar de agua inicial respecto al tiempo.

$ymol_1$ (fracción molar)	Inicio de desorción (minutos)	Termino de desorción (minutos)	Duración de regeneración del lecho adsorbente (minutos)	Duración del ciclo de desorción (minutos)
0.0009	0	32	31	31
0.001	0	31	31	31
0.003	0	28	28	28
0.005	0	25	25	25
0.007	0	20	20	20
0.009	0	17	17	17

En la Figura 3.20 se muestra la concentración de agua a la salida del lecho, los resultados se registraron en la Tabla 3.12, para los tiempos del ciclo de desorción bajo las condiciones de operación de la Tabla 3.2 a una temperatura de 373.15 K se muestra que la fracción molar de agua en la alimentación tiene efecto en la duración del ciclo de desorción. Con base en lo registrado en la Tabla 3.12 el tiempo varía entre 17 y 31 minutos, la desorción inicia desde el tiempo 0 observándose que la corriente de salida presenta un valor alto de concentración de agua lo cual resulta de la remoción de agua contenida en los pellets que forman el lecho, sin embargo, a medida que transcurre el tiempo se observa una disminución de la concentración de agua en la corriente de salida, observándose que la concentración de agua tiende a un valor limite el cual depende de la concentración de agua presente en la corriente de alcohol empleada como medio de regeneración del lecho. El tiempo de desorción para una concentración de agua en la alimentación de 0.009 fracción molar tiene una duración de 17 minutos, mientras que con una concentración de alimentación de 0.007 fracción molar tiene una duración de 25 minutos, demostrando que el ciclo de desorción tendrá una mayor duración a medida que la concentración de agua en el etanol alimentada es menor, pero se removerá mayor cantidad de agua. Esto es semejante a lo reportado por Kupiec et al. (2008) donde

el valor recomendado en la concentración de agua en la alimentación es de 0.0076 para ymol en el paso de purga y en la tabla 3.12 se evaluó un valor menor (0.0009) el cual fue con el que se puede remover más agua del lecho adsorbente.

La Figura 3.21 muestra el resultado de la simulación para el proceso de desorción a una presión de operación de 60795 Pa (0.6 atmosferas) donde la fracción molar de agua a la salida disminuye a medida que transcurre el tiempo de desorción.

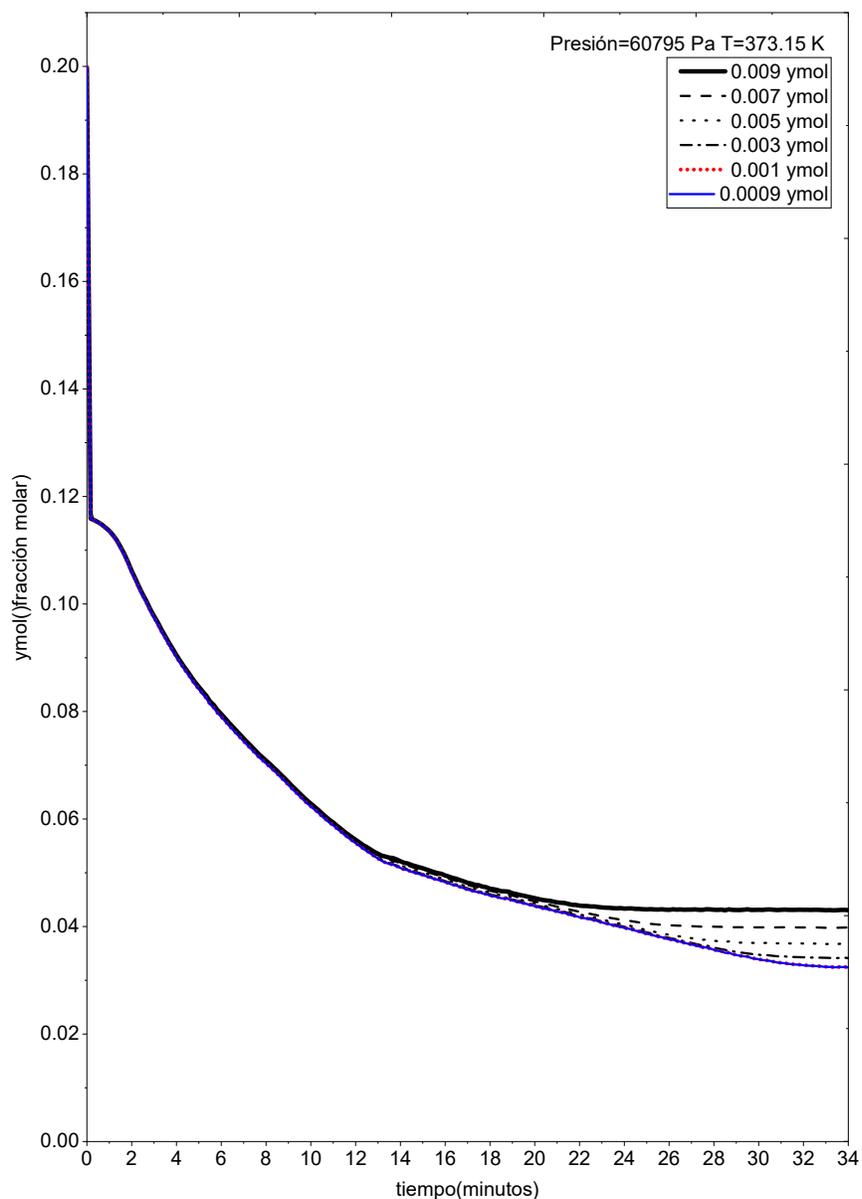


Figura 3.21 Corriente de salida de la fracción molar de agua a la salida con variación de la fracción molar de agua inicial a una presión de 60795 Pa.

Tabla 3.13 Duración del ciclo de desorción a una presión de alimentación de 60795 Pa con variación de la fracción molar de agua inicial respecto al tiempo.

y_{mol_1} (fracción molar)	Inicio de desorción (minutos)	Termino de desorción (minutos)	Duración de regeneración del lecho adsorbente (minutos)	Duración del ciclo de desorción (minutos)
0.0009	0	34	34	34
0.001	0	33	33	33
0.003	0	31	31	31
0.005	0	30	30	30
0.007	0	29	29	29
0.009	0	25	25	25

La Figura 3.21 es el resultado de la simulación a la salida de la columna en el paso de desorción a una presión de 60795 Pa, los resultados fueron registrados en la Tabla 3.13, el tiempo del ciclo de desorción con las condiciones de operación de la Tabla 3.2 muestran que a esta presión de operación la fracción molar de agua empleada tiene efecto en el tiempo de la duración del ciclo de desorción, en la Tabla 3.13 el ciclo de desorción el tiempo varía entre 25 y 33 minutos cabe mencionar que a medida que la fracción molar de agua del gas de purga disminuye la duración del ciclo de desorción aumenta pero de igual forma en la Figura 3.20 mayor cantidad de agua es removida del lecho adsorbente, la saturación inicia en el tiempo 0 con una disminución importante de la fracción molar de agua presente en el lecho pero se remueve menor cantidad de agua a comparación de la presión de 90102.5 Pa, el valor inicial para desorción de 0.009 para y_{mol} el ciclo de desorción tiene una duración de 33 minutos, mientras que a 0.007 fracción molar 29 minutos.

3.5.3 Contenido de agua promedio presente en el lecho a diferentes presiones de purga

Con el paso de desorción se desea eliminar el agua residual contenida en los pellets usando como medio de regeneración una parte del etanol anhidro obtenida en el ciclo de adsorción. En esta sección se evalúa el comportamiento del contenido promedio de agua en los pellets al final del lecho adsorbente. Esto se evalúa para cuantificar la remoción de agua retenida en los gránulos cuando se emplea etanol anhidro. De esta forma se puede evaluar la efectividad la efectividad del ciclo de desorción con diferentes condiciones de operación.

La Figura 3.22 muestra el resultado de la simulación para el proceso de desorción a una presión de operación de 60795 Pa (0.6 atmosferas) donde el contenido de agua promedio en los pellets al final disminuye en el lecho de adsorción.

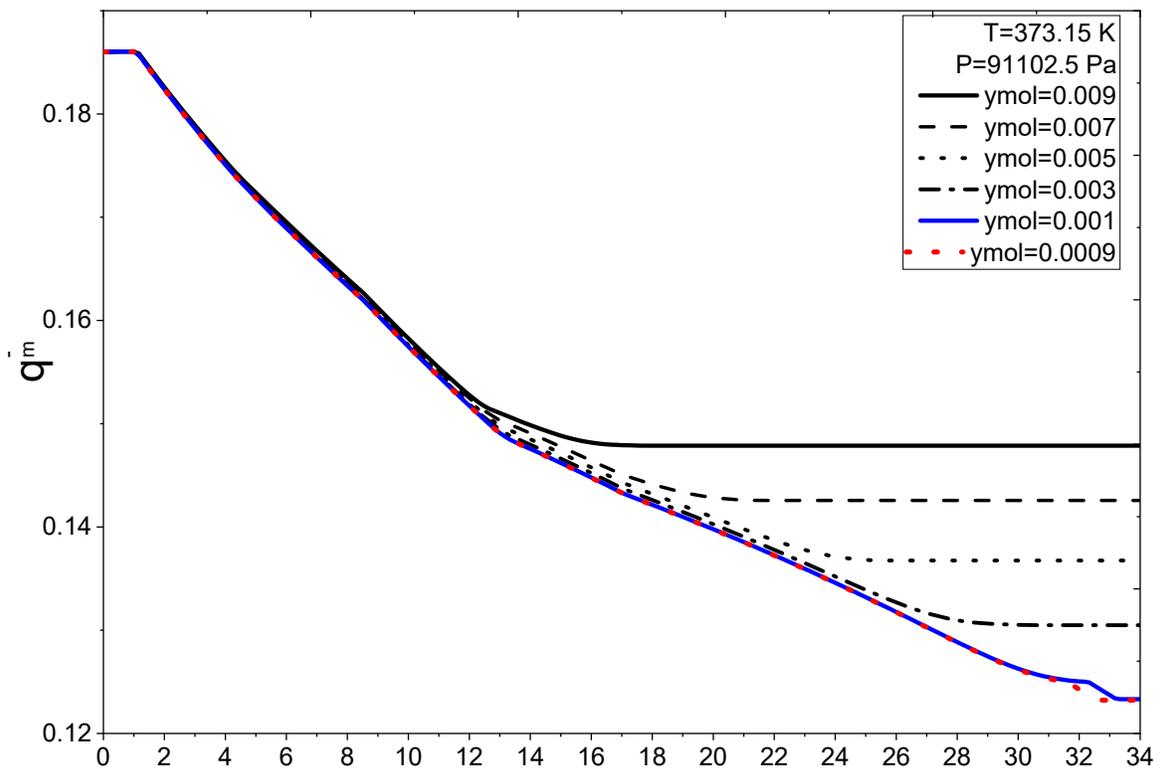


Figura 3.22 Agua promedio contenida en el lecho a la salida a una presión de 91102.5 Pa.

Tabla 3.14 Duración del ciclo de desorción a una presión de alimentación de 91102.5 Pa con variación de la fracción molar de agua inicial respecto al tiempo.

y_{mol_1} (fracción molar)	Inicio de desorción (minutos)	Termino de desorción (minutos)	Duración de regeneración del lecho adsorbente (minutos)	Duración del ciclo de desorción (minutos)
0.0009	1	31	30	31
0.001	1	31	30	31
0.003	1	28	27	28
0.005	1	25	24	25
0.007	1	20	19	20
0.009	1	17	16	17

La Figura 3.22 es el resultado de la simulación a la salida para la variable q_m que representa el agua promedio contenida en la columna de adsorción, para esta simulación las condiciones de operación fueron conforme a la Tabla 3.2 a una presión de 91102.5 Pa, los resultados fueron registrados en la Tabla 3.14, el tiempo del ciclo de desorción muestran que a esta presión de operación el contenido de agua en el lecho disminuye en intervalos de tiempo similares a los de la Figura 3.20 pero con un minuto de diferencia en el inicio de la desorción por lo que esa diferencia se compensaría con la disminución de agua en el lecho, ya que a medida que el tiempo transcurre en el proceso el agua se va removiendo por arrastre del gas de purga, los tiempos son iguales para la duración del ciclo de desorción, tal como en la Tabla 3.13 para la fracción molar de agua a la salida ya que son a las mismas condiciones de operación pero evaluando una variable que está relacionada con el contenido de agua en el lecho. Este resultado es similar a lo reportado por Kupiec et al. (2008) en intervalos similares de tiempo se eliminan fracciones de agua similares. La siguiente evaluación del proceso de desorción respecto al agua promedio presente en el lecho adsorbente se realizó con las siguientes, condiciones de operación, la presión de alimentación fue de 607955 Pa, temperatura de 373.15 K, la Figura 3.23 muestra el resultado de la simulación.

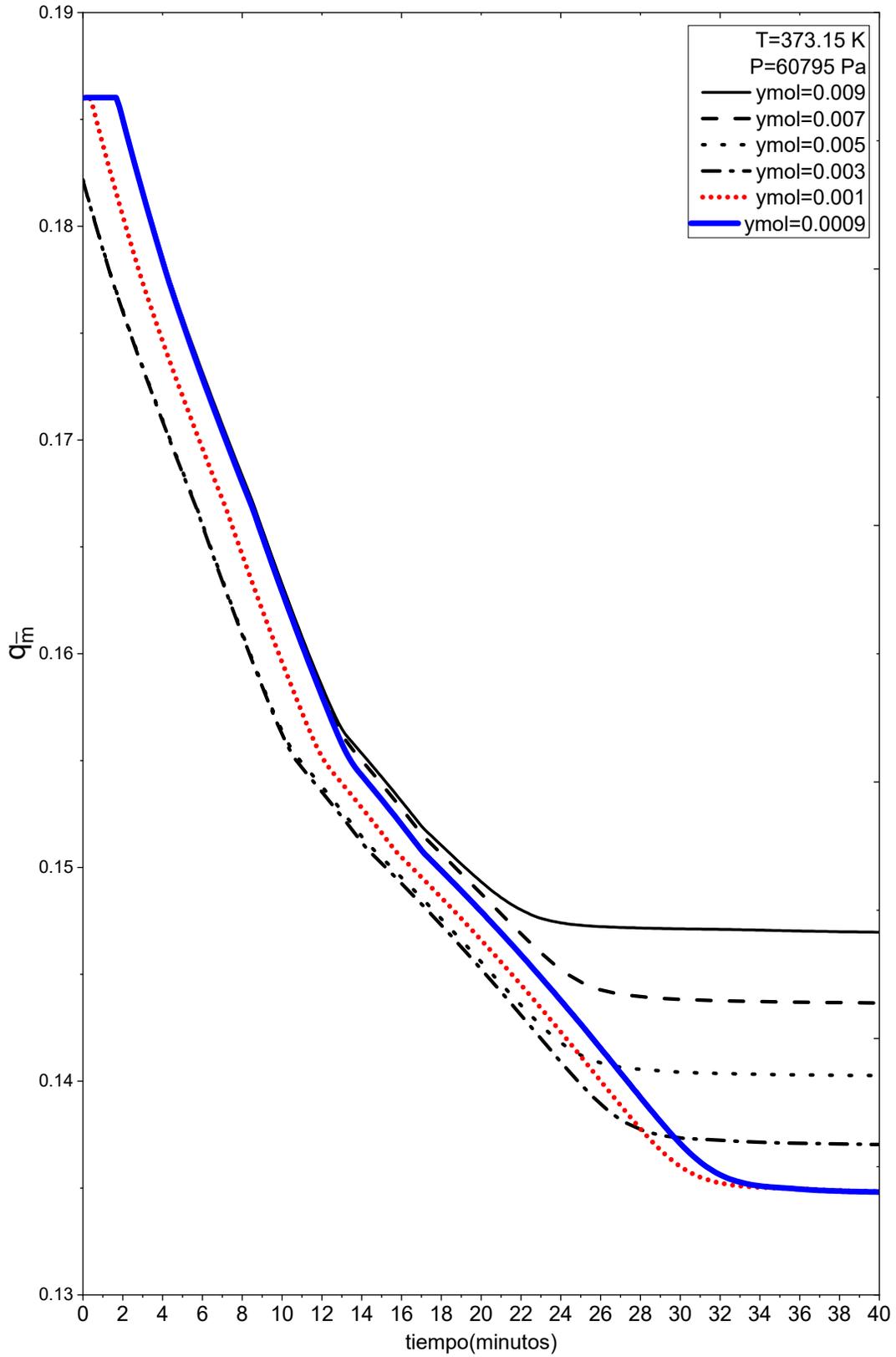


Figura 3.23 Agua promedio contenida en el lecho a la salida a una presión de 60795 Pa.

Tabla 3.15 Duración del ciclo de desorción a una presión de alimentación de 60795 Pa con variación de la fracción molar de agua inicial respecto al tiempo.

y_{mol_1} (fracción molar)	Inicio de desorción (minutos)	Termino de desorción (minutos)	Duración de regeneración del lecho adsorbente (minutos)	Duración del ciclo de desorción (minutos)
0.0009	2	37	35	37
0.001	2	37	35	37
0.003	0	34	34	34
0.005	0	26	26	26
0.007	1	28	27	28
0.009	1	34	33	34

La Figura 3.23 muestra el resultado de la simulación para la variable q_m que representa el agua promedio contenida en la columna de adsorción al final del lecho, para esta simulación las condiciones de operación fueron conforme a la Tabla 3.2 a una presión de 60795 Pa, en la Tabla 3.15 se observa que el tiempo de duración del ciclo de desorción a esta presión de operación, el contenido de agua en el lecho disminuye tal como en la Figura 3.21 pero con dos minutos de diferencia para y_{mol} en 0.009, 0.007, 0.001 y 0.0009 y para 0.003 y 0.005 en el minuto 0 en el inicio de la desorción por lo que esa diferencia se compensaría con la disminución de agua en el lecho ya que a medida que el tiempo transcurre en el proceso, el agua se va removiendo por arrastre del gas de purga, los tiempos para el ciclo de desorción oscilan entre 26 y 37 minutos y este intervalo no presenta un comportamiento proporcional en comparación de cuando se usó la presión de 91102.5 Pa y no se ha removido definitivamente el contenido de agua en el lecho, por lo que se debe considerar realizar más simulaciones para determinar si se requieren pasos adicionales de desorción para el agua que queda retenida en el lecho, la Figura 3.25 es una desorción adicional bajo las condiciones de la Figura 3.23. lo mostrado en la Tabla 3.15 es semejante a lo reportado por Kupiec et al. (2008) para el ciclo de

desorción ya que se remueven fracciones de agua similares en intervalos de 35 minutos aproximadamente.

En la Figura 3.24 se realizó una desorción adicional con las condiciones finales del proceso de desorción de la Figura 3.22.

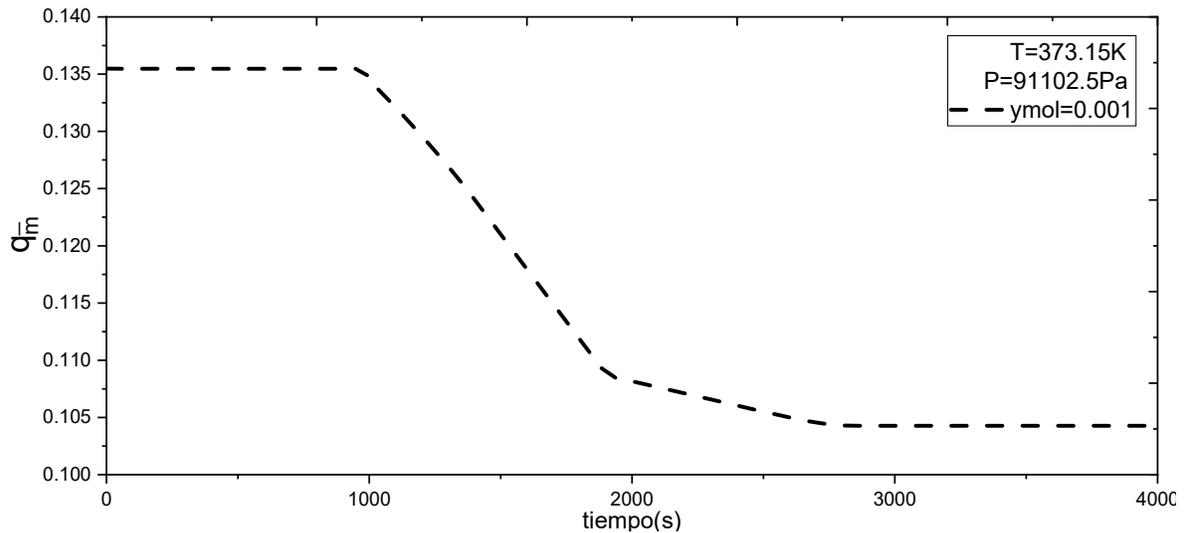


Figura 3.24 Agua promedio a la salida contenida en el lecho a una presión de 91102.5Pa.

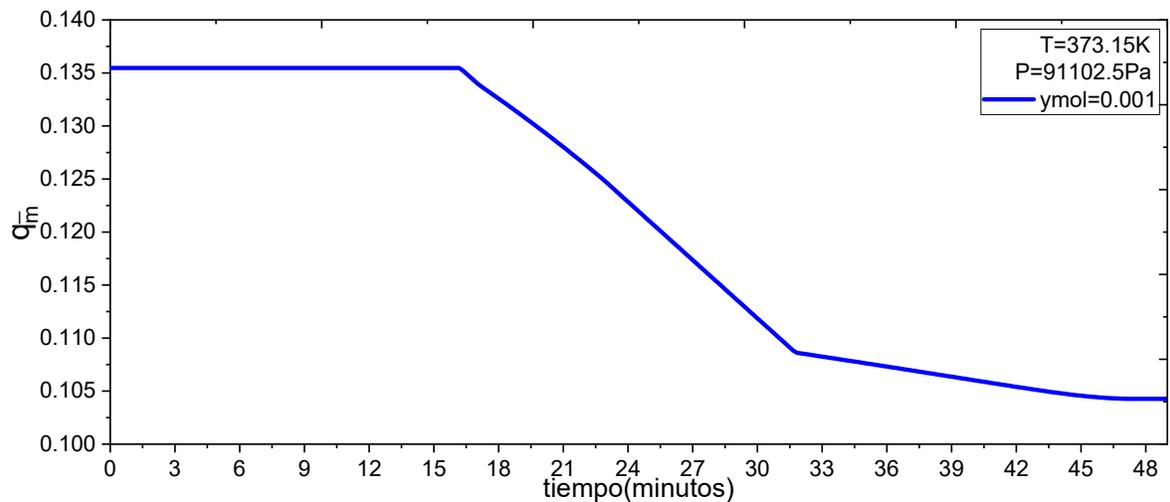


Figura 3.25 Agua promedio a la salida contenida en el lecho a una presión de 91102.5Pa

La Figura 3.25 se observa que la regeneración del lecho es mínima y prolongada por lo que operativamente no es viable al tomar más de 30 minutos y el agua promedio en el lecho no disminuye de manera considerable.

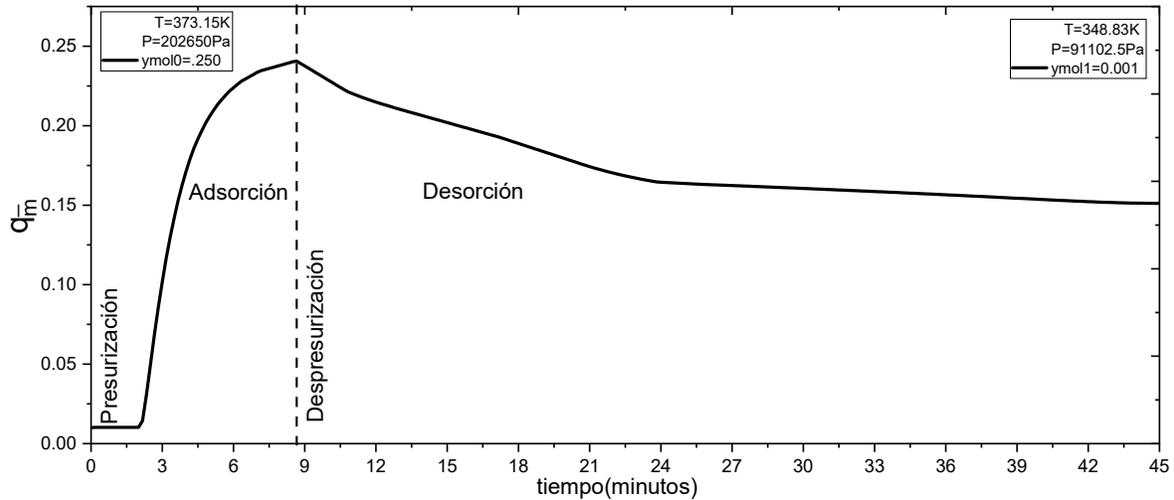


Figura 3.27 Ciclo de adsorción-desorción con cambios en y_{mol} inicial y temperatura de saturación.

Como se observa en la figura 3.27 el ciclo de adsorción, la saturación del lecho inicia a los 2 minutos y el ciclo tiene una duración de 8 minutos y 40 segundos, el ciclo de desorción tiene una duración de 36 minutos y 20 segundos, por lo que el ciclo sin tomar en cuenta los tiempos de presurización y despresurización tiene una duración de 45 minutos donde lo reportado por Crittenden et al. (1994) se consideran tiempos de 3 a 5 segundos para los intervalos de presión de operación de las Tablas 3.1 y 3.2, los resultados mostrados tienen una aproximación a los trabajos de Kupiec et al. (2008) y (2014) para el proceso de adsorción y desorción.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

De los resultados obtenidos en el capítulo anterior los términos del modelo de adsorción/desorción fueron analizados para el caso de estudio seleccionado donde el comportamiento del proceso es semejante a los reportados por Kupiec et al. (2014). Al implementar el método de diferencias finitas, el código de programación en lenguaje Fortran en conjunto con los parámetros, se obtuvo como resultado la solución numérica del modelo matemático, confirmando que la temperatura de operación debe ser un parámetro a tener en cuenta a pesar de que este proceso se considera isotérmico, ya que la temperatura tiene efecto en el inicio de la saturación del lecho, la presión por otro lado si tiene un efecto en la dinámica del proceso respecto a la duración del ciclo de adsorción concluyendo que una presión alta influye en un proceso de adsorción con un tiempo de operación menor. Sin embargo, una presión de operación alta implica un tiempo de presurización más prolongado, por lo que el proceso tendría que extenderse más en duración. La evaluación del efecto en la variación de los parámetros de operación como son la constante en la ecuación D-R (q_{ms}), la temperatura del proceso (T), la concentración (y_{mol0}) a la entrada y el contenido de agua promedio del lecho (\bar{q}_m) mostraron un incremento y descenso proporcionales en los valores de salida de y_{mol} y \bar{q}_m ya que a presiones entre 202650Pa y 303975Pa la saturación del lecho ya que en el intervalo más alto de temperatura se reduce el tiempo en el inicio de la saturación del lecho adsorbente y lo mismo aplica para la presión de alimentación donde el lecho se satura en un tiempo de 6 minutos a presiones por arriba de 101325Pa. Por lo tanto, la evaluación del efecto de las condiciones iniciales y condiciones frontera del proceso de adsorción/desorción para las corrientes de salida de la concentración (y_{mol}) y el contenido de agua promedio en el (\bar{q}_m) reflejaron los siguientes resultados: y_{mol} inicial no tiene cambios significativos para la corriente de salida. Las condiciones de frontera a la velocidad superficial del gas de alimentación (u) no tienen efecto significativo para las variables, la presión como se mencionó en un principio (P) afecta proporcionalmente a los valores de las corrientes de salida de y_{mol} y \bar{q}_m . Donde los parámetros de operación para las

condiciones iniciales para el proceso de adsorción son : $b = 2.33 \times 10^{-7} K^{-2}$, $q_{ms} = 0.248 \text{ kg/kg}$, $T = 373.15 \text{ K}$, $\Delta P = 6 \text{ Pa}$, $d_p = 0.00146 \text{ m}$, $\varepsilon = 0.399$, $\bar{q}_m = 0 \text{ Kg/kg}$, $y_{mol \text{ inicial}} = 0.250 \text{ fracción molar}$, $u_0 = 0.0744 \text{ m/s}$, $P_0 = 202650 \text{ Pa}$, donde en promedio el ciclo durara 8 minutos a una presión de 2 atmosferas y le tomara 2 minutos empezar a adsorber agua. Para el proceso de desorción, $b = 2.33 \times 10^{-7} K^{-2}$, $q_{ms} = 0.248 \text{ kg/kg}$, $T = 348.83 \text{ K}$, $\Delta P = 6 \text{ Pa}$, $d_p = 0.00146 \text{ m}$, $\varepsilon = 0.399$, $\bar{q}_m = 0.250 \text{ kg/kg}$, $y_{mol \text{ inicial}} = 0.001 \text{ fracción molar}$, $u_0 = 0.1 \text{ m/s}$, $P_0 = 60000 \text{ Pa}$. Donde el proceso inicia en el minuto cero y tiene una duración de 36 minutos y 20 segundos. Los valores de presión de alimentación sugeridas son resultado de que se observa que una presión alta requiere un tiempo largo de presurización y por lo tanto un alto consumo de energía ya que como se muestra en los resultados la presión más alta garantiza un menor tiempo del proceso, pero los tiempos para llegar a esas presiones deben ser más prolongados, asimismo los resultados generaron graficas de corrientes de salida de y_{mol} y \bar{q}_m con valores aproximados a los mostrados en el caso de estudio seleccionado (Kupiec at al., 2014). Como recomendación y trabajo a futuro se sugiere primeramente calcular los tiempos de presurización y despresurización asi como mejorar de establecer los tiempos de inicio y fin de la saturación con la finalidad de tener la información del tiempo para cada ciclo con más precisión, adicionalmente se recomienda desarrollar un sistema de control para el proceso de adsorción/desorción en la deshidratación de etanol mediante zeolitas y así evaluar el desempeño de los sistemas de control aplicando un método de control para poder obtener mejores resultados numéricos sobre las variables y posibles perturbaciones que se presentaran durante el proceso de adsorción/desorción.

BIBLIOGRAFIA

Al-Asheh S, Banat F, Al-Lagtah N, Separation of ethanol-water mixtures using molecular sieves and biobased adsorbents, *Trans IChemE, Chemical Engineering Research and Design*; 2004. 82 (A7) 855–864.

<https://doi.org/10.1205/0263876041596779>

Artioli Y, (2008). Adsorption. *Encyclopedia of Ecology*. 60-65

<https://doi.org/10.1016/B978-008045405-4.00252-4>

Atkins P, Paula J, Keeler J, Atkins. (2017) *Physical Chemistry*, 8TH edition. 909-925.

Baines MJ. *Moving Finite Elements*. Oxford University Press, Inc., New York, NY, USA. 1994.

Ben David R, Bitton N, Simca F, Samuha S, Fadel D, Danon A, Finkelstein Y, Non-isothermal hydrogen desorption from β -UH3: Kinetics and mechanism (2018). *Journal of Nuclear Materials* 510:484-491.

Bhatt TS, Storti G, Rota R. Optimal desing of dual-reflux pressure swing adsorption units via equilibrium theory, *Chemical Engineering Science*; 2013. 42-55.

<https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.11.111>

Bhatt TS, Storti G, Denayer JFM, Rota R. Optimal design of dual-reflux pressure swing adsorption units via equilibriumtheory: process configurations employing heavy gas for pressure swing, *Chemical Engineering Journal* 2016, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2016.11.111>

Brunner G. O, Meier W. M, (1989). Framework density distribution of zeolite-type tetrahedral nets. *Nature* 337,146–147.

Carmo MJ, Gubulin JC. Ethanol-Water Separation in the PSA Process. Adsorption ; 2002. 8 : 235–248. <https://doi.org/10.1023/A:1021264601910>

Coenen K, Gallucci F, Hensen E, van Sint Annaland M, (2019) Kinetic model for adsorption and desorption of H₂O and CO₂ on hydrotalcite-based adsorbents Chemical Engineering Journal 355(1) :520-531.

Coimbra M, Rodrigues A, Robalo R, Almeida R. Moving Finite Element Method. Boca Raton : CRC Press. 2016.

Criddle W.

J, Koziel, J. A., van Leeuwena J.(H.), Jenks W. S. (2019). Ethanol. Encyclopedia of Analytical Science. 39-46

<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14560-3>

Chang, H, Yuan, X.-G, Tian, H. (2016). Experimental investigation and modelling of adsorption of water and ethanol on cornmeal in an ethanol-water binary vapor system. Chemical Engineering Technology, 29(4), 425-523. DOI: <https://doi.org/10.1002/ceat.200500384>

Diagne D, Goto M, Hirose T. (1995) Experimental study of simultaneous removal and concentration of CO₂ by an improved pressure swing adsorption process, Energy Conversion and Management; 36(6-9), 431-434.

Ebner A. D, Ritter J. A. Equilibrium theory analysis of rectifying PSA for heavy component production. AIChE Journal. 48(8), 1679-1691

Energy Information Administration (EIA), 2014. International Energy Statistics.

Gabruś E, Witkiewicz K, Nastaj J. (2017) Modeling of regeneration stage of 3A and 4A zeolite molecular sieves in TSA process used for dewatering of aliphatic alcohols. *Chemical Engineering Journal*. 337(1):416-427.

Grande CA, Blom R. (2012). Dual Pressure Swing Adsorption Units for Gas Separation and Purification. *Industrial and Engineering Chemistry Research*; 51(25), 8695-8699.

Guo Q, Liu Y, Qi G, Jiao W, Adsorption and desorption (2019) behaviour of toluene on activated carbon in a high gravity rotating bed, *Chemical Engineering Research and Design*, <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.01.005>

Haghpanah R., Majumder A., Nilam R., Rajendran A., Farooq S., Karimi I. A., Amanullah M. (2013). Multiobjective Optimization of a Four-Step Adsorption Process for Postcombustion CO₂ Capture Via Finite Volume Simulation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 52(11),4249–4265. <https://doi.org/10.1021/ie302658y>

Hao P, Shi Y, Li S, Zhu X, Cai N, (2018). Correlations between adsorbent characteristics and the performance of pressure swing adsorption separation process. *Fuel*. 230(15):9-17.

International Energy Agency (IEA), 2011. *Technology Roadmap: Biofuels for Transport*. Organisation for Economic Cooperation and Development, IEA, Paris.

Ivanova E, Damgaliev D, Kostova M, (2009) adsorption separation of ethanol - water liquid mixtures by natural clinoptilolite, *journal of the university of chemical technology and metallurgy*, 44(3):267-274.

Ivanova E, Karsheva M Ethanol vapours adsorption on natural clinoptilolite—Equilibrium experiments and modelling (2010) Separation and Purification Technology 73(3):429-431.

Jain S, Moharir AS, Li P, Wozny G, (2003). Heuristic design of pressure swing adsorption: a preliminary study. Separation and Purification Technology 33(1), 25-43 [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(02\)00208-3](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(02)00208-3)

Karimi S, Ghobadian B, Omidkhah MR, Towfighi J, Yaraki MT. (2016). Experimental investigation of bioethanol liquid phase dehydration using natural clinoptilolite, Journal of Advanced Research; 7, 435–444

Kohler M, (2019). Chapter 19 - Economic Assessment of ethanol Production. Ethanol Science and Engineering; 505-521 <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811458-2.00019-5>

Kohler, M., (2016). An economic assessment of bioethanol production from sugar cane: the case of South Africa. Interdisciplinary Journal of Economics and Business Law 5 (1), 8-33.

Kupiec K, Rakoczy J, Zieliński L, Georgiou A. (2008) Adsorption–Desorption Cycles for the Separation of Vapour-phase Ethanol/Water Mixtures. Adsorption Science & Technology p 209-224 <https://doi.org/10.1260/026361708786036098>

Kupiec K, Rakoczy J, Komorowicz T, Larwa B. Heat and mass transfer in adsorption–desorption cyclic process for ethanol dehydration. Chemical Engineering Journal; 2014. 241(1):485-494.

Lammers, P., Rosillo-Calle, F., Pelkmans, L., Hamelinck, C., (2014). Developments in international liquid biofuel trade International Bioenergy Trade. Springer, Netherlands.17–40. https://doi.org/10.1007/978-94-007-6982-3_2

Lemos P., Mesquita F. C., (2016). Chapter 11 Future of Global Bioethanol: An Appraisal of Results, Risk and Uncertainties. *Global Bioethanol*. 221-237

<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803141-4.00011-3>

Li D, Zhou Y, Shen Y, Sun W, Fu Q, Yan H, Zhang D. Experiment and simulation for separating CO₂/N₂ by dual-reflux pressure swing adsorption process, *Chemical Engineering Journal*; 2016. 297, p 315-324.

Lia X, Bai Y, Sui H, He L, (2018) Understanding desorption of oil fractions from mineral surfaces *Fuel* 232(15):257-266.

Lima M.G.B., Gupta J., (2013). The policy context of biofuels: a case of non-governance at the global level? *Global Environ. Politics*. 13(2), 46–64.

https://doi.org/10.1162/GLEP_a_00166

Liu X, Sun J, Xu X, Alsaedi A, Hayat T, Li J, (2018). Adsorption and Desorption of U(VI) on Different-size Graphene Oxide, *Chemical Engineering Journal*. 360:941-950. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.050>

Lu L, Shao Q, Huang L, Lu X. Simulation of adsorption and separation of ethanol–water mixture with zeolite and carbon nanotube, *Fluid Phase Equilibria*; 2007. 261 191–198. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2007.07.057>

Martinez C., Corma A. (2013). Zeolites. *Comprehensive Inorganic Chemistry II*. 5:103-131. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097774-4.00506-4>

McGovern, P. E.; Zhang, J.; Tang, J. Fermented Beverages of Pre- and Proto-Historic China. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2004, 101, 17593–

Mesgari-Shadi A., M. Sarrafzadeha, B. Divbandc, J. Bararb, Y. Omidib, (2018) Batch adsorption/desorption for purification of scFv antibodies using nanozeolite microspheres. *Microporous and Mesoporous Materials* 264(1):167-175.

Montes-Luna A., G. Castruita de León, S. García, N. Fuentes, O. Pérez, Y. Perera (2018) Na⁺/Ca²⁺ aqueous ion exchange in natural clinoptilolite zeolite for polymer-zeolite composite membranes production and their CH₄/CO₂/N₂ separation performance. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 54:47-53.

Muttakin M, Mitra S, Thu K, Ito K, Baran Saha B, (2018). Theoretical Framework To Evaluate Minimum Desorption Temperature For IUPAC Classified Adsorption Isotherms *International Journal of Heat and Mass Transfer* 122:795-805.

May EF, Zhang Y, Saleman TLH, Xiao G, Li G (Kevin), Young BR. Demonstration and Optimisation of the Four Dual-Reflux Pressure Swing Adsorption Configurations, *Separation and Purification Technology*; 2016. 177, 161-175. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2016.12.007>

Park S, Kang S, Kim K, (2017) Competition between ionic adsorption and desorption on electrochemical double layer capacitor electrodes in acetonitrile solutions at different currents and temperatures. *Journal of Power Sources* 372:8-15.

Pentchev I, Paev K, Seikova I, (2001) Dynamics of non-isothermal adsorption in packed bed of biporous zeolites. *Chemical Engineering Journal* 85(2–3):245-257.

Peeters A., Majano G., Steenackers B., Philippaerts A., Dusselier, M. Geboers, J.; Dijkmans, J.; Vyver, (2011). S. V. D.; Sels, B. F.; Vos, D. E. D. In *Zeolites and Ordered Porous Solids. Fundamentals and Applications*. 67–90.

Perry RH, Green, DW, Maloney, J.O. (1997) *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, McGraw-Hill, New York.

Rossi E, Paloni M, Storti G, Rota R. Modeling Dual Reflux-Pressure Swing Adsorption processes: numerical solution based on the Finite Volume Method, *Chemical Engineering Science*; 2019. 203:173-185. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.03.055>

Rumbo Morales J. Y., López G. L., Alvarado Martínez V. M., Sorcia Vázquez de F. J., Brizuela Mendoza J. A., García M. M., (2019). Parametric Study and Control of a Pressure Swing Adsorption Process to Separate the Water-Ethanol Mixture Under Disturbances, *Separation and Purification Technology*., <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116214>

Ruthven D. M., *Principles of adsorption and adsorption processes*, John Wiley & Sons, 1984.

Ruthven D. M., Farooq S., Knaebel K. S., *Pressure Swing Adsorption*, VCH, 1994.

Ruthven DM, Farooq S, Knaebel KS, *Pressure Swing Adsorption*, Wiley VCH; 1994

Tihmillioglu, F, Ulku, S, (1996). Use of Clinoptilolite in Ethanol Dehydration. *Separation Science and Technology*, 31(20), 2855-2865. DOI: 10.1080/01496399608000832

Semra U. Cakicioglu-Ozkan F., The effect of HCl treatment on water vapor adsorption characteristics of clinoptilolite rich natural zeolite. (2005) *Microporous and Mesoporous Materials* 77(1): 47-53.

Shashikant A, Kadam S, V. Shamzhy M, (2018) IR Operando Study of Ethanol Dehydration over MFI Zeolite, *Catalysis Today*, 304(15):51-57.

Sholl DS, Lively RP. Seven chemical separations to change the world, *Nature*; 2016. 532(7600), 435-437.

Simo M, Brown CJ, Hlavacek V, Simulation of pressure swing adsorption in fuel ethanol production process, *Computers and Chemical Engineering*; 2008. 32,1635–1649.

Skarstrom CW. Use of adsorption phenomena in automatic plant-type gas analyzers, *Annals of the New York Academy of Sciences*; 1959. 72(13), 751-763.
<https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1959.tb44201.x>

Sinha P, Padhiyar N, Optimal startup operation of a pressure swing adsorption, *IFAC-PapersOnLine*; 2019. 52(1) 130-135.

Sowerby B, Crittenden BD. An experimental comparison of type A molecular sieves for drying the ethanol-water azeotrope. *Gas Separation & Purification*; 1998. 2(2), 77–83. [https://doi:10.1016/09504214\(88\)80016-1](https://doi:10.1016/09504214(88)80016-1)

Su J, Youn, J. Bae, S. Park, Yong-Ki Park, Plasma-assisted oxidation of toluene over Fe/zeolite catalyst in DBD reactor using adsorption/desorption system *Catalysis Communications* 113:36-40.

Tatlier M, Munz G, Henninger Sk, (2018) Relation Of Water Adsorption Capacities Of Zeolites With Their Structural Properties, *Microporous And Mesoporous Materials*. 264:70-75.

Tihmillioglu F., Ulku S. (1996). Use of Clinoptilolite in Ethanol Dehydration. *Separation Science and Technology*. 31(20) :2855-2865.
<https://doi.org/10.1080/01496399608000832>

Wibowo E, Rokhmat M, Khairurrijal S, Abdullah M (2017) Reduction of seawater salinity by natural zeolite (Clinoptilolite): Adsorption isotherms, thermodynamics and kinetics. *Desalination journal*. 409:146-156.

Yang Y, Zhang P, Wang L (2018) Parametric analysis of thermal-pulse regeneration of activated alumina in temperature swing adsorption process used for gas dehydration. *Applied Thermal Engineering* 141:762-774.

Yoshida M, Ritter JA, Kodama A, Goto M, Hirose T. Enriching reflux and parallel equalization PSA process for concentrating trace components in air, *Industrial and Engineering Chemistry Research*; 2003. 42, 1795-1803. <https://doi.org/10.1021/ie010114z>

Zhao D., Cleare K., Oliver C., Ingram C. and Cool D (1998). Characteristics of the synthetic heulandite-clinoptilolite family of zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 21(4-6):371-379.

Zamora T, Prado A, Capataz J, Barrera B, Peña J (2014) Demostraciones prácticas de los retos y oportunidades de la producción de bioetanol de primera y segunda generación a partir de cultivos tropicales *Educación Química* 25(2):22-127.