



EDUCACIÓN

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Orizaba

“2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata”

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

OPCIÓN I.- TESIS

TRABAJO PROFESIONAL

“ESTUDIO SOBRE EL PROCESO DE PURIFICACIÓN
DE BIOETANOL POR ADSORCIÓN”.

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

PRESENTA:

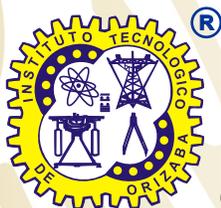
Ing. Fortino Luna Pérez

DIRECTOR DE TESIS:

Dra. Leticia López Zamora

CODIRECTOR DE TESIS:

Dra. María Guadalupe Aguilar Uscanga



ORIZABA, VERACRUZ, MÉXICO.

OCTUBRE 2019



EDUCACIÓN

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Orizaba

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

FECHA: 07/10/2019
 DEPENDENCIA: POSGRADO
 ASUNTO: Autorización de Impresión
 OPCIÓN: I

C. FORTINO LUNA PEREZ
 CANDIDATO A GRADO DE MAESTRO EN:
CIENCIAS EN INGENIERIA QUIMICA

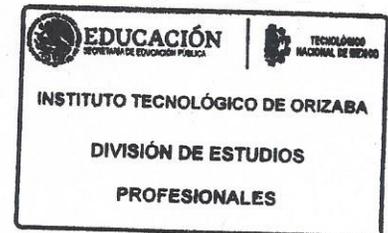
De acuerdo con el Reglamento de Titulación vigente de los Centros de Enseñanza Técnica Superior, dependiente de la Dirección General de Institutos Tecnológicos de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora le hizo respecto a su Trabajo Profesional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

"ESTUDIO SOBRE EL PROCESO DE PURIFICACION DE BIOETANOL POR ADSORCION".

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

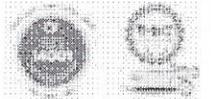

MARIO LEONCIO ARRIJOJA RODRIGUEZ
JEFE DE LA DIV. DE ESTUDIOS DE POSGRADO



Avenida Oriente 9 Núm. 852, Colonia Emiliano Zapata, C.P. 94320 Orizaba, Veracruz, México

Tel. 01 (272) 7 24 40 96, Fax. 01 (272) 7 25 17 28 e-mail: orizaba@itorizaba.edu.mx

www.orizaba.tecnm.mx





EDUCACIÓN

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Orizaba

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

FECHA : 12/09/2019

ASUNTO: Revisión de Trabajo Escrito

C. MARIO LEONCIO ARRIJOJA 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. :

FORTINO LUNA PEREZ

la cual lleva el título de:

"ESTUDIO SOBRE EL PROCESO DE PURIFICACION DE BIOETANOL POR ADSORCION".

Y concluyen que se acepta.

A T E N T A M E N T E

PRESIDENTE : DRA. LETICIA LOPEZ ZAMORA

SECRETARIO : DRA. MARIA GUADALUPE AGUILAR USCANGA

VOCAL : DR. EUSEBIO BOLAÑOS REYNOSO

VOCAL SUP. : M.C. MARIA ELENA GARCIA REYES

FIRMA

FIRMA

FIRMA

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

OPCION: I **Tesis**



Avenida Oriente 9 Núm. 852, Colonia Emiliano Zapata, C.P. 94320 Orizaba, Veracruz, México

Tel. 01 (272) 7 24 40 96, Fax. 01 (272) 7 25 17 28 e-mail: orizaba@itorizaba.edu.mx

www.orizaba.tecnm.mx



Declaración

Yo, Ing. Fortino Luna Pérez, certifico que esta tesis, que tiene una extensión de 90 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 Dra. Leticia López Zamora y Dra. María Guadalupe Aguilar Uscanga y no ha sido sometida en ninguna otra institución previamente.

Fui admitido como estudiante de la maestría en agosto del 2017 y mi trabajo de tesis fue liberado para su impresión el 7 de octubre de 2019

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: 8 de octubre de 2019

Firma:



Vo. Bo.

Asesor: Dra. Leticia López Zamora

Firma del asesor:



AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a la Dra. Leticia López Zamora por darme la oportunidad de formar parte de su equipo de trabajo y depositar su confianza en mí. Por abrirme las puertas del laboratorio de biocombustibles desde el periodo de residencias y agradezco su gran esfuerzo por todos los tramites que realizo para solicitar la beca SENER. Me llevo una gran experiencia y una enorme satisfacción haber logrado buenos resultados y adquirir una mayor formación de trabajo gracias a usted. Siempre contara con mi apoyo en el ámbito laboral como en el personal.

De igual forma agradezco a la Dra. María Guadalupe Aguilar Uscanga en darme la oportunidad de trabajar en el proyecto de la planta piloto de segunda generación, por la confianza que me brindo en utilizar toda la infraestructura del laboratorio y por el buen trato que siempre me brindo. Fue una gran experiencia colaborar con una asesora como usted, ya que adquirí nuevos conocimientos y una mayor perspectiva en el ámbito laboral.

Por otra parte, agradezco al Dr. Eusebio Bolaños Reynoso su apoyo en todo este tiempo que llevo trabajando en el laboratorio de plantas piloto, por siempre darme la confianza a mí y mis hermanos, por la formación que recibimos por parte de usted. Gracias por los consejos que siempre me brindo y el apoyo que dio para llevar a cabo este trabajo de investigación. Le deseo el mejor de los éxitos en su vida profesional como en la personal.

También quiero agradecer a la M.C María Elena García Reyes por todo el esfuerzo y apoyo que me brindo durante estos seis años a lo largo de mi trayectoria en el Tecnológico de Orizaba, por siempre brindarme sus sabios consejos y su enorme confianza, de igual forma le doy las gracias por fungir como mi revisora en este trabajo de investigación.

Finalmente agradezco a CONACYT-SAGARPA, por su apoyo económico con el proyecto 201143 y a CONACYT-SENER, por la beca de maestría No. 496027 durante estos dos últimos años.

DEDICATORIAS

Esta tesis se la quiero dedicar a dios y mis padres (Fortino y Gloria), no tengo como agradecer todo el apoyo que me brindaron en esta etapa de mi vida, el gran esfuerzo y trabajo que hicieron día a día para que yo pudiera estar aquí. Gracias por siempre enseñarme a trabajar duro y perseguir cada una de mis metas, por inculcarme valores y sobre todo a dejarme la mayor herencia que es el estudio. Espero que se sientan orgullosos con este pequeño paso que, a cabo de dar en mi vida, todo esto es gracias a ustedes, los amo. Igual quiero dedicar este trabajo a mis hermanos, Einar y Fani, por estar siempre a mi lado, por guiarme a lo largo de este largo trayecto, sus sabios consejos me han forjado a ser una persona trabajadora y responsable, gracias por todo el apoyo incondicional y sobre todo el amor que me han brindado. Al igual quiero agradecerle a mis cuñados Francisco y Berenice por sus ánimos y buenas vibras que siempre me dan, por ser parte de mi formación en el aspecto personal y profesional. También dedico este trabajo a mi tío Adolfo, esperando que se sienta muy orgulloso de lo que he logrado gracias a usted y a mis sobrinas Ainara y María José les doy las gracias por siempre contagiarme con su alegría y amor. Asimismo, dedicar todo este trabajo a los maestros Victor y Yolanda, sus consejos y su apoyo ha sido muy importante para lograr este gran objetivo.

Por otra parte, dedico este trabajo a mi novia Ana Karen, gracias por todo el amor y apoyo que me has brindado a lo largo de estos dos años, por siempre estar a mi lado en todo momento, darme ánimos y fuerzas para seguir adelante en todos mis proyectos. De la misma forma agradezco a los maestros Jorge y Karina por la gran confianza y apoyo que me brindaron durante esta etapa, por su gran humor y buena vibra. Víctor igual quiero darte las gracias por tu apoyo y ayuda en todo momento.

Igual quiero dedicar esta tesis a mis amigos de laboratorio, Alejandra, Jose Luis, Hector, Sandra, Marco, Tony, Fernando, Daniel, David, Jhony, Mariana Peña, Saul, Marleny, Aldo, Adan y Mariana Elizondo, ya que fueron parte fundamental en el desarrollo de este proyecto, gracias por contagiarme siempre con sus risas y buena vibra, me llevo una gran experiencia de convivencia de todos ustedes.

Finalmente le doy las gracias a mis amigos Gerardo, Luis Alejandro, Karla, Gabriel, Obed, Daniel y Laura, por estar a lo largo de muchos años a mi lado, dándome buenos consejos y sobre todo su gran amistad, también les dedico este trabajo que sin su apoyo no hubiera sido capaz de concluir.

RECONOCIMIENTOS

PRESENTACIONES EN CONGRESOS

- | | | |
|------|-----------|---|
| 2019 | Expositor | Estudio de las condiciones de operación para la deshidratación de etanol a partir de curvas de ruptura. Academia de Investigación y Docencia en Ingeniería Química. XL Encuentro Nacional de la AMIDIQ. 7 al 10 de mayo del 2019. Retos de la ingeniería química para el desarrollo nacional. Huatulco, Oaxaca, México. |
| 2019 | Expositor | Estudio del proceso de adsorción y deshidratación de etanol empleando zeolitas naturales y sintéticas. Sociedad Mexicana de Biotecnología y Bioingeniería. XVIII Congreso Nacional de Biotecnología y Bioingeniería. 23 al 28 de junio del 2019. León, Guanajuato, México. |

RESUMEN

Estudio del proceso de purificación de etanol mediante adsorción

Elaborado por: Ing. Fortino Luna Pérez
Dirigida por: Dra. Leticia López Zamora
Dra. María Guadalupe Aguilar Uscanga

Actualmente la producción de biocombustibles se ha incrementado de forma considerable, esto se debe a la aplicación de reformas energéticas las cuales tienen como objetivo disminuir las emisiones de gases contaminantes. Es por ello que el bioetanol tiene una gran importancia en el sector energético, ya que éste puede ser utilizado como un combustible carburante o como aditivo con gasolinas convencionales. Una de las tendencias tecnológicas que se han implementado para la obtención de etanol anhidro (99.9% v/v) es la utilización de tamices moleculares, los cuales logran separar eficazmente el azeótropo presente en el etanol a bajas concentraciones (96.0% v/v). En este trabajo de investigación se evaluaron las capacidades de adsorción de cuatro tipos de zeolitas (dos naturales y dos sintéticas) con diferente tamaño de partícula, siendo la zeolita clinoptilolita natural de 0.8-1.7mm (Z_{N1}) la que presentó la mayor capacidad de adsorción con un valor de $0.48 \text{ g}_{\text{agua}}/\text{g}_{\text{zeolita}}$, los resultados obtenidos fueron ajustados mediante los modelos de Langmuir y Freundlich, presentando un error máximo del 12.5 % y 0.29 % respectivamente en la adsorción de agua en la zeolita. A partir de las capacidades de adsorción obtenidas, se implementó un sistema TSA y PSA a escala laboratorio para optimizar la deshidratación de etanol. Para la validación de datos del sistema TSA se propuso un diseño experimental fraccionado 3x4x3, teniendo como variables cuantitativas el tiempo de operación (min), la dosificación de material adsorbente (g) y como variable cualitativa el tipo de zeolita. El estudio de este proceso indica que hay una mayor producción de etanol anhidro usando 300 g de zeolita en tiempos de operación largos (15 a 20 min), determinándose que la zeolita sintética de 0.25-1mm (Z_{S2}) presenta la mayor capacidad de remoción de humedad (Q) dentro del lecho empacado, con un valor de $0.3054 \text{ kg}_{\text{agua}}/\text{kg}_{\text{zeolita}}$, mientras que la zeolita Z_{N1} presenta el mayor tiempo de operación, alcanzando el punto de ruptura a los 12 min. La optimización del sistema PSA se llevó a cabo en paralelo utilizando la zeolita Z_{N1} y Z_{S2} , aplicando un diseño experimental central compuesto (CDC) de tres factores, teniendo como variables independientes la presión de vacío (cmHg), la carga del lecho empacado (g) y el tiempo de operación (min) y como variable dependiente la reducción de humedad (%) presente en el etanol. Las condiciones óptimas utilizando la zeolita Z_{N1} fueron encontradas empleando una presión de 40.16 cmHg, un tiempo de operación de 22.73 min y una dosificación de 257.99 g de zeolita, mientras que para la zeolita Z_{S2} fueron encontradas a partir de una carga de 216.84 g, una presión a vacío de 38.86 cmHg y un tiempo de corrida de 20.63 min. El estudio de regeneración fue explorado por un diseño experimental CDC de tres factores, teniendo como variables la temperatura (°C), la presión de CO_2 (atm) y el tiempo de operación (min). La zona óptima de este proceso se encontró a una temperatura de 258.92 °C, una presión de 1.60 atm y un tiempo de trabajo de 14.56 min. Finalmente se realizó la validación de los puntos estacionarios obtenidos para el sistema TSA Y PSA, incrementado la concentración de etanol del 88% (v/v) a 94.68% (v/v), de igual forma se caracterizó la composición fisicoquímica inicial y final de este biocombustible para la determinación de los parámetros establecidos por las normas nacionales e internacionales, en donde se obtuvo una concentración del 99.8% (v/v) y un porcentaje de humedad del 0.11%, cumpliéndose satisfactoriamente los parámetros propuestos por dichas normas.

ABSTRACT

Study of the ethanol purification process by adsorption

By: Ing. Fortino Luna Pérez
Advisor(s): Dra. Leticia López Zamora
Dra. María Guadalupe Aguilar Uscanga

Currently the production of biofuels has increased considerably, this is due to the implementation of energy reforms which aim to reduce emissions of polluting gases. That is why bioethanol is of great importance in the energy sector since it can be used as a fuel or as an additive with conventional gasoline. One of the technological trends that have been implemented to obtain anhydrous ethanol (99.9% v/v) is the use of molecular sieves, which effectively separate the azeotrope present in ethanol at low concentrations (96.0% v/v). In this research work, the adsorption capacities of four types of zeolites (two natural and two synthetics) with different particle size were evaluated, where the natural clinoptilolite zeolite of 0.8-1.7mm (Z_{N1}) was the one with the highest capacity of adsorption with a value of $0.48 \text{ g}_{\text{water}} / \text{g}_{\text{zeolite}}$, in the same way, the experimental results obtained were adjusted using the Langmuir and Freundlich models, the latter being the one that describes with a maximum error of 0.29% the adsorption of water in the zeolite, in so much so that the Langmuir model shows a variation of 12.5%. Once the adsorption capacities of each adsorbent material were evaluated, a TSA and PSA system was adapted on a laboratory scale to determine working conditions and carry out the dehydration of ethanol. Similarly, a zeolite regeneration system was designed, in order to make the process sustainable. For the validation of data from the TSA system, a 4x3x3 fractional experimental design was proposed, with quantitative variables the operating time (min) and the dosage of adsorbent material (g) and the type of zeolite as a qualitative variable. The results obtained within this process indicated that there is a greater production of anhydrous ethanol using 300 g of zeolite in long operating times (15 to 20 min), finding that the 0.25-1mm synthetic zeolite (Z_{S2}) has the highest capacity of moisture removal inside the packed bed, reaching a value (Q) of $0.3054 \text{ kg}_{\text{water}} / \text{kg}_{\text{zeolite}}$, while the Z_{N1} zeolite has the longest operating time, reaching the breaking point at 12 min. On the other hand, the optimization of the PSA system was carried out in parallel using the zeolite Z_{N1} and Z_{S2} , applying a composite central experimental design (CDC) of three factors, having as independent variables the vacuum pressure (cmHg), the load of the packed bed (g) and operating time (min) and as a dependent variable the reduction of humidity (%) present in ethanol. The optimal conditions using the zeolite Z_{N1} were found using a pressure of 40.16 cmHg, an operating time of 22.73 min and dosage of 257.99 g of zeolite, while for the zeolite Z_{S2} they were found from a load of 216.84 g, a vacuum pressure of 38.86 cmHg and a run time of 20.63 min. Finally, the regenerative process was explored by a three factor CDC experimental design, with variables such as temperature ($^{\circ}\text{C}$), CO_2 pressure (atm) and operating time (min). The optimum zone of this process was found using a temperature of 258.92 $^{\circ}\text{C}$, a pressure of 1.60 atm and a working time of 14.56 min. Finally, an initial and final physicochemical characterization of this biofuel was carried out to determine the parameters established by national and international standards, where a concentration of 99.8% (v/v) and a moisture percentage of 0.11% was obtained, complying satisfactorily the parameters proposed by these standards.

ÍNDICE

Resumen

Abstract

	Página
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABLAS	viii
NOMENCLATURA	ix
INTRODUCCIÓN	1

CAPÍTULO 1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1.	Bioetanol	3
1.1.1.	Características y propiedades del bioetanol	4
1.2.	Obtención de bioetanol de primera generación	4
1.3.	Obtención de bioetanol de segunda generación	6
1.3.1.	Pretratamientos químicos	7
1.3.2.	Hidrólisis enzimática	7
1.3.3.	Fermentación	8
1.3.4.	Destilación	8
1.4.	Purificación de bioetanol	9
1.4.1.	Destilación azeotrópica	10
1.4.2.	Destilación extractiva	11
1.4.3.	Pervaporación con membranas	12
1.4.4.	Adsorción	13
1.5.	Adsorción empleando adsorbentes sólidos	15
1.5.1.	Adsorción empleando zeolitas	16
1.5.2.	Zeolita clinoptilolita	19
1.6.	Modificación estructural de las zeolitas	21
1.7.	Isoterma de adsorción	23
1.8.	Curva de ruptura	25
1.9.	Adsorción por oscilación de temperatura (TSA)	27
1.10.	Adsorción por oscilación de presión (PSA)	28

1.11.	Regeneración de zeolitas	28
1.12.	Metodología de superficie de respuesta	29
1.13.	Antecedentes y avances sobre el proceso de deshidratación de bioetanol	31

CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS

2.1.	Obtención de materia prima	33
2.2.	Caracterización de bioetanol	33
2.2.1.	Contenido de alcohol y humedad	34
2.2.2.	Contenido de ácidos totales	35
2.2.3.	Determinación de densidad	36
2.2.4.	Determinación de pH y conductividad eléctrica	36
2.3.	Evaluación de la capacidad de adsorción (zeolitas naturales y sintéticas)	37
2.4.	Diseño, adecuación e instalación de una columna de adsorción a escala laboratorio	38
2.5.	Evaluación de rendimiento del sistema TSA (Adsorción por oscilación de temperatura)	40
2.6.	Evaluación y optimización del sistema PSA (Adsorción por oscilación de presión)	42
2.7.	Estudio del proceso de regeneración de zeolitas	43
2.8.	Metodología de superficie de respuesta	45

CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1.	Caracterización inicial y final de bioetanol	48
3.2.	Evaluación del proceso de capacidad de adsorción (zeolitas naturales y sintéticas)	49
3.3.	Evaluación de rendimiento del sistema TSA	55
3.3.1.	Evaluaciones curvas de ruptura (10 min)	55
3.3.2.	Evaluaciones curvas de ruptura (15 min)	57
3.3.3.	Evaluaciones curvas de ruptura (20 min)	60
3.4.	Evaluación y optimización del sistema PSA (Adsorción por oscilación de presión)	61
3.4.1.	Evaluación y optimización del sistema PSA utilizando la zeolita Z _{N1}	62

3.4.2.	Evaluación y optimización del sistema PSA utilizando la zeolita Z_{S_2}	65
3.5.	Optimización del proceso de regeneración de zeolitas (Z_{S_2})	68
3.6.	Validación de la optimización del sistema PSA utilizando la zeolita Z_{S_2}	71
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES		73
ANEXOS		76
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS		82

LISTA DE FIGURAS

Figura		Pagina
1.1	Diagrama esquemático de una columna de destilación (Cervantes <i>et al.</i> , 2015)	9
1.2	Diagrama esquemático del proceso de destilación azeotrópica (Aditiya <i>et al.</i> , 2016)	11
1.3	Diagrama esquemático del proceso de destilación extractiva (Aditiya <i>et al.</i> , 2016)	12
1.4	Diagrama esquemático del proceso de pervaporación con membranas (Aditiya <i>et al.</i> , 2016)	13
1.5	Diagrama esquemático del proceso de adsorción (Aditiya <i>et al.</i> , 2016)	15
1.6	Estructura tridimensional de una zeolita natural (Corona <i>et al.</i> , 2009)	17
1.7	Estructura tridimensional de una zeolita clinoptilolita (Uzunova y Mikosch, 2016)	20
1.8	Zeolita modificada ZSM-5 (Liu <i>et al.</i> , 2017)	22
1.9	Isotermas de adsorción a diferentes temperaturas empleando el modelo Langmuir (Karimi <i>et al.</i> , 2016)	24
1.10	Isotermas de adsorción a diferentes temperaturas empleando el modelo Freundlich (Dong <i>et al.</i> , 2018)	24
1.11	Curva de ruptura del carbón activado (Castellar <i>et al.</i> , 2013)	26
1.12	Curva de ruptura para la remoción de agua empleando zeolitas (Chen <i>et al.</i> , 2014)	27
1.13	Superficie de respuesta tridimensional (Mathworks 2019)	30
2.1	Metodología general para la purificación de bioetanol	32
2.2	Destilación de mosto fermentativo de jugo de sorgo	33
2.3	Equipo de titulación coulométrico Karl Fischer METROHM 852-Titrando	34
2.4	Cromatógrafo HPLC SHIDMAZU LC-2040C	35
2.5	Densímetro Anton Paar modelo DMA 4500	36
2.6	Sistema de purificación de bioetanol	38
2.7	Deshidratación de etanol por adsorción TSA	41
2.8	Sistema de deshidratación de etanol PSA (Adsorción por oscilación de presión)	43
2.9	Sistema de calentamiento para la regeneración de zeolitas	44
3.1	Isoterma de adsorción de la zeolita Z _{N1} utilizando el modelo de Langmuir	50
3.2	Isoterma de adsorción de la zeolita Z _{N1} utilizando el modelo de Freundlich	50

3.3	Isoterma de adsorción de la zeolita Z_{S1} utilizando el modelo de Freundlich	51
3.4	Isoterma de adsorción de la zeolita Z_{S1} utilizando el modelo de Langmuir	52
3.5	Isoterma de adsorción de la zeolita Z_{S2} utilizando el modelo de Langmuir	53
3.6	Isoterma de adsorción de la zeolita Z_{S2} utilizando el modelo de Freundlich	53
3.7	Isoterma de adsorción de la zeolita Z_{N2} utilizando el modelo de Freundlich	54
3.8	Isoterma de adsorción de la zeolita Z_{N2} utilizando el modelo de Langmuir	55
3.9	Curvas de ruptura para la zeolita (a) Z_{N1} , (b) Z_{S1} , (c) Z_{S2} y (d) Z_{N2} en tiempo de corridas de 10 min	57
3.10	Curvas de ruptura para la zeolita (a) Z_{N1} , (b) Z_{S1} , (c) Z_{S2} y (d) Z_{N2} en tiempo de corridas de 15 min	59
3.11	Curvas de ruptura para la zeolita (a) Z_{N1} , (b) Z_{S1} , (c) Z_{S2} y (d) Z_{N2} en tiempo de corridas de 20 min	61
3.12	Gráficas de superficies de respuesta de la minimización de humedad utilizando la zeolita Z_{N1} ; a) presión vs. carga, b) presión vs. tiempo y c) tiempo vs. carga	63
3.13	Gráfico de contornos de la zona óptima de minimización de humedad del proceso PSA utilizando la zeolita Z_{N1} ; a) presión vs. tiempo, b) presión vs. carga y c) carga vs. tiempo	64
3.14	GSR de la minimización de humedad utilizando la zeolita Z_{S2} ; a) carga vs. presión, b) tiempo vs. presión y c) carga vs. tiempo	66
3.15	Gráfico de contornos de la zona óptima de minimización de humedad del proceso PSA utilizando la zeolita Z_{S2} ; a) presión vs. tiempo, b) carga vs. presión y c) tiempo vs. carga	67
3.16	GSR de la maximización de la concentración de etanol; a) presión vs. temperatura, b) tiempo vs. temperatura y c) presión vs. tiempo.	69
3.17	Gráfico de contornos de la zona óptima de maximización de concentración del proceso de regeneración; a) tiempo vs. temperatura, b) presión vs. temperatura y c) presión vs. tiempo	70
3.18	Curva de ruptura de la validación del sistema PSA	72
A1	Gráfica de probabilidad normal representativa del modelo CDC de optimización del sistema PSA para la zeolita Z_{N1}	78
A2	Gráfica de probabilidad normal representativa del modelo CDC de optimización del sistema PSA para la zeolita Z_{S2}	79
B1	Gráfica de probabilidad normal representativa del modelo CDC de optimización del proceso de regeneración	80

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
1.1	Propiedades fisicoquímicas del bioetanol	4
1.2	Especificaciones del etanol anhidro (Ozdingis y Kocar, 2017)	5
1.3	Principales empresas con autorización para la producción de bioenergéticos (SENER 2011).	6
1.4	Producción nacional de zeolitas (Ortiz, 2001)	19
1.5	Características fisicoquímicas de la Zeolita Clinoptilolita (Semra <i>et al.</i> , 1996)	21
2.1	Normas y parámetros aplicables a la caracterización	34
2.2	Diseño de experimentos factorial 3x4x3	41
2.3	Factores y niveles de operación de CDC para la optimización de sistema PSA	42
2.4	Factores y niveles de operación de CDC para la optimización del proceso de regeneración de zeolitas	44
3.1	Valores de la caracterización inicial y final de bioetanol	48
3.2	Resultados analíticos de las isotermas de adsorción empleando los modelos de Langmuir y Freundlich	49
3.3	Parámetros de rendimiento de las zeolitas examinadas (10 min)	56
3.4	Parámetros de rendimiento de las zeolitas examinadas (15 min)	58
3.5	Parámetros de rendimiento de las zeolitas examinadas (20 min)	60
3.6	Optimización del sistema PSA utilizando la zeolita Z_{N1} y Z_{S2} ; minimización del contenido de humedad en el etanol	62
3.7	Optimización del proceso de regeneración de zeolitas	68
A1	ANOVA de diseño CDC para la evaluación y optimización del sistema PSA utilizando zeolita Z_{N1}	77
A2	ANOVA de diseño CDC para la evaluación y optimización del sistema PSA utilizando zeolita Z_{S2}	79
B1	ANOVA de diseño CDC para la optimización del proceso de regeneración de zeolitas (Z_{S2})	81

NOMENCLATURA

Símbolo	Significado	Unidad
Q	Cantidad de agua adsorbida en el lecho empacado	$Kg \cdot kg^{-1}$
q_o	Constante de Langmuir	—
Z_{N1}	Clinoptilolita natural	—
Z_{S1}	Clinoptilolita sintética	—
C_e	Concentración de agua en el equilibrio en el etanol	$mol \cdot m^{-3}$
C_t	Concentración final	$Kg \cdot mol^{-1}$
C_0	Concentración inicial	$mol \cdot m^{-3}$
K_F	Constante de Freundlich	—
n	Constante de Freundlich	—
K_L	Constante de Langmuir	—
ρ_f	Densidad de etanol	$Kg \cdot m^3$
CDC	Diseño central compuesto	—
q_e	Equilibrio de agua adsorbida en el adsorbente	$Kg \cdot Kg^{-1}$
m	Masa del adsorbente	Kg
w	Masa del lecho	Kg
M	Peso molecular del agua	Kg/mol
P	Presión a vacío	$cmHg$
P_{CO_2}	Presión CO_2	atm
F	Tasa de flujo	m^3s^{-1}
T	Temperatura	K
t	Tiempo	min
t_R	Tiempo de ruptura	s
μ	Viscosidad	$Kg \cdot m^{-1}s^{-1}$
V	Volumen	m^3
Z_{N2}	Zeolita natural	—
Z_{S2}	Zeolita sintética	—

INTRODUCCIÓN

En la actualidad el agotamiento de los combustibles fósiles y su procesamiento ha generado un alza en el precio de éstos. Es por ello que se busca implementar el uso de nuevos combustibles, los cuales generen un menor costo en su procesamiento y a su vez sean amigables con el medio ambiente (Chen *et al.*, 2014). El etanol es uno de los biocombustibles que ha sido considerado como alternativo o como aditivo para la gasolina (Ivanova *et al.*, 2009). Sin embargo, la presencia de agua en él ha generado problemas tecnológicos, es por ello que la separación de la mezcla etanol-agua se ha convertido en un gran campo de investigación debido a que afecta la producción de este combustible (Kupiec *et al.*, 2014). Uno de los procesos mayormente empleado para la separación de esta mezcla es la destilación azeotrópica, sin embargo, su alto consumo energético es su gran desventaja (Karimi *et al.*, 2016). En la actualidad han surgido tecnologías alternativas como lo son la pervaporación con membranas y los tamices moleculares usando zeolitas (Yamamoto *et al.*, 2012). Las zeolitas presentan una ventaja debido a que sus poros tienen un diámetro de 3Å, mientras que el diámetro de las moléculas de agua es de 2.8Å y el de las moléculas de etanol de 4.4Å. De esta manera, las moléculas de agua son atraídas fuertemente dentro de los poros y las moléculas de etanol pasan a través del lecho sin experimentar atracción alguna (Carmo *et al.*, 1997). La clinoptilolita, una zeolita natural compuesta de sílice y con una distribución de tamaño de poro bidisperso, es una de las zeolitas más abundantes en las zonas volcánicas de México, se ha utilizado comercialmente como un adsorbente selectivo de gas o de vapor y como intercambiador de iones, tiene un valor especial para la retención de humedad (Semra *et al.*, 1996). La disponibilidad de adsorbentes con precios económicos adecuados es la clave esencial para el éxito de la tecnología por adsorción (Kupiec *et al.*, 2012). Este estudio tiene como objetivo realizar una base de datos en donde se evalúan las características de adsorción de distintos tipos de zeolita (naturales y sintéticas) al igual que evaluar las condiciones de operación de una columna empacada a escala laboratorio para la purificación de bioetanol.

CAPÍTULO 1

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

CAPÍTULO 1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1. Bioetanol

El bioetanol se define como una mezcla de sustancias orgánicas que se utiliza como combustible en los motores de combustión interna. Derivada de la biomasa, materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, utilizable como fuente de energía (Mansouri *et al.*, 2016).

La producción de bioetanol se lleva a cabo mediante el uso de microorganismos en medios y condiciones requeridos. Por lo tanto, la selección de microorganismos es de gran importancia en la producción de bioetanol, los cuales deben elegirse por la composición de la materia prima y las condiciones de optimización requeridas para la técnica seleccionada. La levadura y las bacterias comúnmente usadas en la producción industrial de etanol tienen ventajas y desventajas comparadas entre sí en esta área. En los últimos años se han realizado estudios donde se lleva a cabo el uso de biocatalizadores que pueden fermentar eficientemente fracciones de azúcar mezcladas, degradándolas a etanol y CO₂ (Karimi *et al.*, 2016).

Durante los últimos años se ha observado un aumento considerable en la producción de este biocombustible, siendo los mayores productores a nivel global Estados Unidos (58.03 millones de litros), Brasil (27.61 millones de litros) y China (3.19 millones de litros), por lo que México ocupa el lugar 30 en la producción mundial de este combustible. Al igual se considera que haya un incremento en la producción mundial de bioetanol debido a la implementación de reformas energéticas las cuales tiene como objetivo limitar las emisiones de gases de efecto invernadero, desarrollar tecnologías que permitan aumentar el octanaje de este compuesto y mejorar considerablemente la eficiencia de la combustión en motores automotrices. (Renewable Fuel Association, 2016).

1.1.1. Características y propiedades del bioetanol

Díaz y Herrera, (2003) mencionan las propiedades fisicoquímicas que presenta este biocombustible, las cuales se presentan en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1 Propiedades fisicoquímicas del bioetanol

Propiedades Fisicoquímicas	Valor
Peso molecular	46.7
Carbono, % peso	52.2
Hidrogeno, % peso	13.1
Oxígeno, % peso	34.7
Presión de vapor Reid, psi	2.3
Índice octano	108/92
Solubilidad en agua a 70°F, % Vol	100
Punto de congelación, °F	100
Flash point, °F	55
Temperatura de autoignición, °F	793

La ASTM (American Society for Testing and Materials) estipula que para el uso de etanol anhidro en motores de combustión interna se requiere cumplir con ciertas especificaciones internacionales, mismas que se indican en la Tabla 1.2

1.2. Obtención de bioetanol de primera generación

La obtención de bioetanol de primera generación se basa en convertir la fermentación basada en almidón-azúcares en etanol empleando levaduras u otros microorganismos como las bacterias. Como materia prima se usa principalmente maíz, trigo, cebada, caña de azúcar y remolacha azucarera (Ozdingis y Kocar, 2017).

El primer paso para la producción de etanol a partir de plantaciones o granos es la molienda de la materia prima y posteriormente la licuefacción del almidón. La licuefacción es seguida por la hidrólisis la cual libera los azúcares presentes en la solución.

Tabla 1.2 Especificaciones del etanol anhidro (Ozdingis y Kocar, 2017)

Característica	Unidades	Especificación
Aspecto	-	Limpio y exento de impurezas
Color	-	Incoloro
Acidez total	mg/L	30 max.
Conductividad eléctrica	$\mu\delta/m$	500 max.
Masa específica, 20°C	Kg/m ³	791.5 max.
Grado de etanol	% vol	99.3 min.
Grado de hidrocarburos	% vol	3 max.
Hierro	mg/kg	5.5 max.
Sodio	mg/kg	2.2 max.
Cobre	mg/kg	0.07 max.

Una vez realizados estos pretratamientos el material obtenido se somete a una fermentación empleando levaduras (*Saccharomyces cerevisiae*), las cuales tienen como objetivo fermentar los monómeros de azúcar y convertirlos en etanol y dióxido de carbono. Usualmente el mosto fermentado obtenido tiene una concentración de aproximadamente 10 %w/v de etanol. Sin embargo, el uso de plantaciones y granos alimenticios como materia prima se convierte en un factor limitante para la producción de este combustible (Lennartsson *et al.*, 2014).

Hoy en día la industria nacional para la producción de bioetanol de primera generación se encuentra en crecimiento, debido a que la Secretaría de Energía otorgó permisos para la producción de bioenergéticos (SENER 2011). Las empresas que cuentan con dicha autorización se muestran en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3 Principales empresas con autorización para la producción de bioenergéticos (SENER 2011).

Año	Empresa	Bioenergetico
2010	Instituto de Energias Renovables del Estado de Chiapas	Biodiesel
2011	Blue Fuel	Etanol Anhidro
2015-17	Biocombustibles Juanita Grupo Itsmos (Jalisco)	Etanol Anhidro
2015-17	Biocombustibles Tomatlan	Etanol Anhidro
2015-17	Fabricacion de Alimentos Tenerife	Etanol Anhidro
2015-17	Alcoholera de Zapopan	Etanol Anhidro
2015-17	Soluciones en Ingenieria Naval Marina y Terrestre	Etanol Anhidro

1.3. Obtención de bioetanol de segunda generación

Este biocombustible se obtiene a partir de materias primas que no tienen una aparente utilidad, como especies no comestibles o a partir de residuos orgánicos lignocelulósicos (mazorca de maíz, sorgo, cáscara de arroz, tallo de trigo, etc.) (Aditya *et al.*, 2016).

En la actualidad la biomasa lignocelulósica se ha convertido en uno de los principales materiales alternativos con alto potencial para la producción de bioetanol, por lo que el uso de este tipo de materiales minimiza la problemática entre el uso de la tierra para la producción de alimentos y la producción de materia prima

energética. Otra de las ventajas es el bajo costo de adquisición comparado con la materia empleada en la primera generación (Faraco y Hadar, 2011).

Para la obtención de este biocombustible se llevan a cabo una serie de técnicas y etapas: reducción de tamaño de partícula, pretratamiento, hidrólisis, fermentación, destilación y purificación. La fermentación y la deshidratación son los pasos clave que influyen en la eficiencia de la producción de bioetanol y el costo total del proceso (Aditya *et al.*, 2016).

1.3.1. Pretratamientos químicos

Los tratamientos químicos son generalmente empleados para remover el contenido de lignina a los residuos agroindustriales. El uso de agentes alcalinos o ácidos son empleados comúnmente en la industria del papel para la recuperación de celulosa y producción del mismo. Estos procesos tienden a incrementar el costo del proceso, es por eso por lo que se deben seleccionar agentes químicos que permitan la posterior recuperación y aprovechamiento de los subproductos generados (Dopico *et al.*, 2014).

1.3.2. Hidrólisis enzimática

El proceso de hidrólisis tiene como objetivo separar la cadena larga de carbohidratos de la celulosa con la adición de una molécula de agua y generalmente es catalizada por enzimas o ácidos. Esta etapa es crítica en la producción de bioetanol ya que la calidad del hidrolizado afectará el proceso de fermentación, que influye de forma significativa con la calidad del etanol como producto final. El proceso de hidrólisis es necesario ya que los microorganismos que se emplean en el proceso posterior de fermentación sólo pueden digerir azúcares simples derivados del complejo carbohidrato de biomasa (Ferreira *et al.*, 2009).

1.3.3. Fermentación

La fermentación alcohólica es una bioreacción que permite la degradación de azúcares en alcohol y dióxido de carbono. Esta etapa es crítica en la producción de bioetanol, donde el etanol se produce directamente a partir de la actividad metabólica del agente de fermentación. Este proceso en particular requiere las condiciones adecuadas para que los microorganismos puedan subsistir, unas de las condiciones más importantes a controlar dentro de este proceso es la temperatura y el pH dentro del medio en donde se llevará a cabo la actividad microbiana (Demirbas, 2007).

Otros de los factores a considerar son la tasa de crecimiento y la estabilidad genética de los microorganismos (tolerancia de inhibidores, ósmosis, rendimiento y productividad de etanol). En la actualidad se han empleado una gran diversidad de microorganismos para llevar a cabo este tratamiento, uno de estos microorganismos es una levadura denominada *Saccharomyces cerevisiae* la cual consume azúcares de hexosa de forma natural (glucosa y fructosa). Otra de las bacterias utilizadas con mayor frecuencia es *Zymomonas mobilis*, la cual convierte la glucosa, la sacarosa y la fructosa en etanol (Ndaba *et al.*, 2014).

1.3.4. Destilación

La destilación es un método empleado para separar sustancias químicas que depende de la volatilidad relativa de los componentes de la mezcla a destilar. Para llevar a cabo la destilación, o cualquier otra operación de separación de sustancias químicas, es necesario disponer de datos del equilibrio líquido-vapor o de las fracciones molares de la mezcla que se desean separar. El equipo para llevar a cabo el proceso de destilación es la columna de destilación. Las columnas de destilación son un equipo utilizado para diferentes aplicaciones, como la producción de alimentos, perfumes, medicinas y combustibles (Cervantes *et al.*, 2015). En la

Figura 1.1 se muestra el diagrama esquemático de los componentes y la configuración que conforman una columna de destilación.

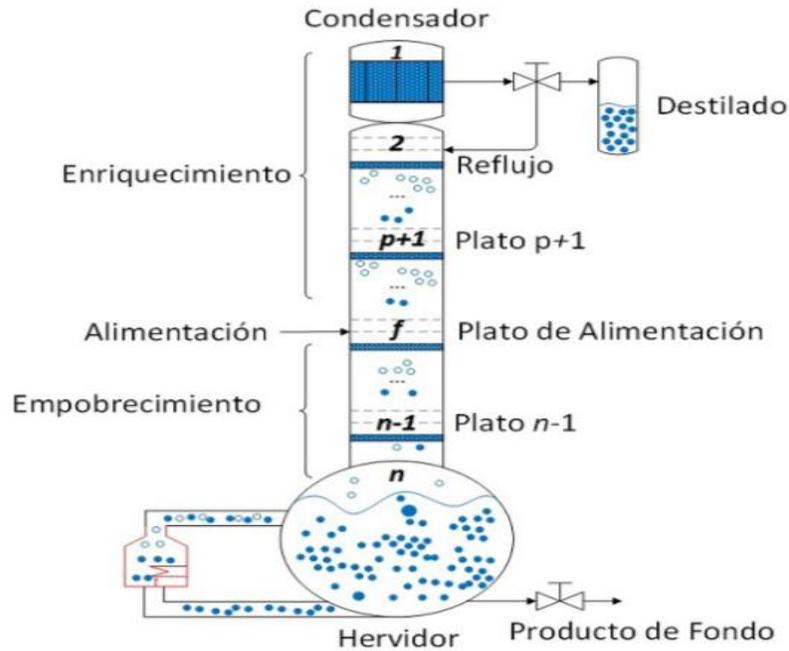


Figura 1.1 Diagrama esquemático de una columna de destilación (Cervantes *et al.*, 2015).

Una vez llevado a cabo el proceso de fermentación, el sustrato obtenido necesita ser procesado empleando una destilación la cual se realiza mediante la diferencia de puntos de ebullición. Cuando la mezcla se calienta al punto de ebullición del etanol (78.2 °C), éste se vaporizará en la mezcla y se separará del otro componente. Finalizada la destilación se obtiene como producto etanol, pero éste presenta cierto contenido de humedad ya que el proceso no alcanza a remover todo el contenido de agua presente en la mezcla que se vaporizó (Aditiya *et al.*, 2016).

1.4. Purificación de bioetanol

En la actualidad la obtención de bioetanol anhidro presenta ciertas dificultades debido a la presencia de agua en este biocombustible. La separación de la mezcla

etanol-agua se ha convertido en un gran campo de investigación debido a que es un problema tecnológico que afecta a la producción de este. Uno de los procesos mayormente empleado para la separación de esta mezcla es la destilación azeotrópica, pero dicho proceso presenta una gran desventaja ya que se requiere de un alto consumo energético, es por ello que se busca implementar métodos de separación más eficientes y rentables.

Los problemas que presenta la separación de este azeótropo ha implicado la implementación de diferentes alternativas para la purificación de este biocombustible. Es por ello que se ha generado la aplicación de diversas técnicas y métodos como lo son la destilación azeotrópica, destilación extractiva, pervaporación con membranas y el proceso de adsorción (Kumar *et al.*, 2010).

1.4.1. Destilación azeotrópica

Es un proceso ampliamente practicado para la separación de mezclas azeotrópicas binarias, un claro ejemplo de la aplicación de este proceso es la producción de etanol anhidro. Esto se lleva a cabo mediante la adición de una tercera sustancia química, la adición de este agente de arrastre modifica las volatilidades relativas de los azeótropos (Al-Amer, 2000).

El sistema de destilación azeotrópica está conformado por tres columnas, la primera es utilizada para concentrar la solución alcohólica hasta un punto cercano al azeotrópico. La segunda es la encargada de agregar un agente de separación permitiendo obtener como producto de cima un azeótropo heterogéneo que arrastra el agua y que se condensa para llevarlo luego a un decantador, en el que se produce una separación de fases y se hace la reposición del agente de separación. La tercera columna es alimentada con la fase acuosa del azeótropo formado para retirar el solvente remanente y devolverlo a la segunda columna (Zhao *et al.*, 2017). En la Figura 1.2 se presenta el diagrama esquemático del proceso de destilación azeotrópica.

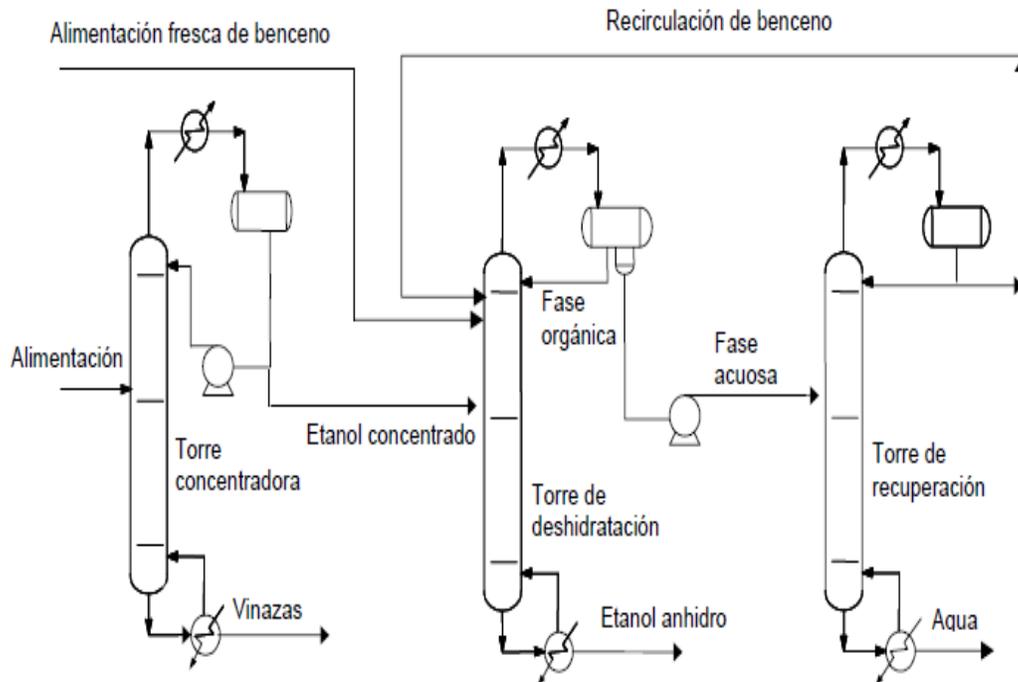


Figura 1.2 Diagrama esquemático del proceso de destilación azeotrópica (Aditya *et al.*, 2016)

1.4.2. Destilación Extractiva

Es un método para producir una mayor pureza de un componente líquido, se lleva a cabo mediante la separación de una mezcla por adición de un solvente no volátil (Etilen-glicol, sales de acetato, etc). La adición del solvente se propone para separar los componentes. El componente con mayor volatilidad (componente ligero) se presenta en la parte superior de la columna, mientras que el disolvente agregado se presenta en el fondo de la columna junto con el componente con volatilidad inferior (componente pesado). Como resultado de esta separación basada en la volatilidad, el componente ligero se extrae de la primera columna, mientras que el componente pesado se pasa a la segunda columna de destilación junto con el disolvente agregado que se debe separar. El proceso en la segunda columna, es reciclar el solvente usado, que puede ser utilizado nuevamente en la primera

columna como técnica de destilación extractiva continua (Lei *et al.* 2002). En la Figura 1.3 se esquematiza el diagrama del proceso de destilación extractiva.

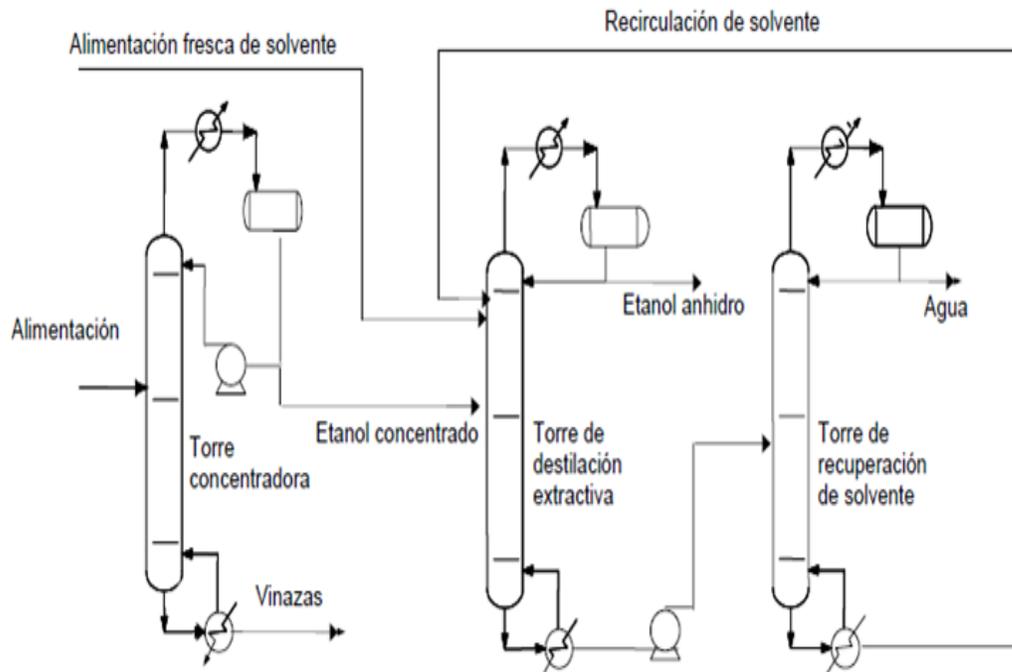


Figura 1.3 Diagrama esquemático del proceso de destilación extractiva (Aditiya *et al.*, 2016)

1.4.3. Pervaporación con membranas

Este proceso se lleva a cabo a través de membranas las cuales estimulan la transferencia de masa de un componente específico de una mezcla a través de una membrana semipermeable mediante el principio de permeabilidad (Figura 1.4). El fundamento de este proceso se basa en que la fuerza impulsora que permite el transporte de masa a través de la membrana se mantiene mediante vacío en el lado permeado; esta fuerza impulsora se presenta por la diferencia de presiones parciales o las actividades entre el alimento líquido y el vapor permeado, la cual se encuentra al lado de la membrana a la que se aplica vacío. La presión y la temperatura del alimento se deben manipular de tal manera que no se presente la ebullición del mismo. La presión parcial del vapor de agua es una función de la

concentración y la temperatura. El vacío del lado permeado debe ser el adecuado para asegurarse de evitar condensación del otro lado de la membrana, debido a que cualquier película de condensado en los poros de la membrana puede inhibir la fuerza impulsora (Szitkai *et al.*, 2002).

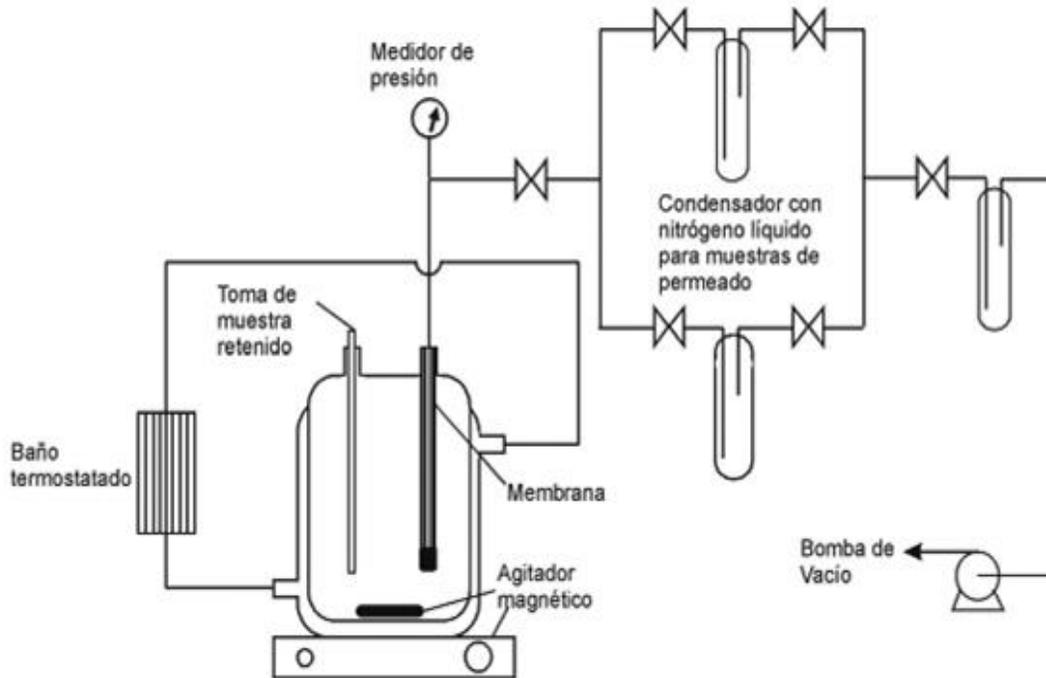


Figura 1.4 Diagrama esquemático del proceso de pervaporación con membranas (Aditiya *et al.*, 2016)

1.4.4. Adsorción

El término adsorción es utilizado para describir todo tipo de captura de una sustancia desde la superficie externa de sólidos, líquidos o mesomorfos, así como desde la superficie interna de sólidos porosos o líquidos. En un proceso de adsorción, las moléculas, átomos o iones de un gas o líquido se difunde en la superficie de un sólido, y allí se enlazan o se retienen por medio de fuerzas intermoleculares débiles. Los solutos adsorbidos son el adsorbato y el material sólido es el adsorbente (Ogata *et al.*, 2018).

Dependiendo del tipo de enlace involucrado, la adsorción puede ser clasificada como adsorción física, química y electrostática. La adsorción física se lleva a cabo cuando las fuerzas de atracción intermoleculares entre las moléculas del sólido y del gas son más grandes que aquellas entre las moléculas del mismo gas. En efecto, la adsorción resultante es semejante a la condensación, la cual es exotérmica y por tanto se acompaña de una emisión de calor, por lo que este tipo de adsorción es estable sólo a temperaturas inferiores a 150 °C. La adsorción química o quimisorción implica un intercambio de electrones entre sitios superficiales específicos y moléculas de soluto, y como resultado se forma un enlace químico. La quimisorción se caracteriza por energías de interacción entre la superficie y el adsorbato. Este tipo de adsorción es más estable a altas temperaturas que la fisisorción.

La adsorción electrostática o también conocida como adsorción de intercambio iónico se realiza entre iones y grupos funcionales cargados. La capacidad de intercambio de iones se debe a las propiedades de la estructura de los materiales. El material intercambiador está conformado con un exceso de carga positiva o negativa. Este exceso de carga se localiza en ubicaciones específicas en la estructura sólida o en grupos funcionales (Shmroukh *et al.*, 2015).

Durante la adsorción, el agente separador llega a saturarse con el soluto transferido de la fase fluida. Para recuperar la sustancia adsorbida y poder reutilizar el adsorbente, éste es regenerado por medio de la desorción. Esta regeneración se lleva a cabo mediante el uso de dos lechos adsorbentes, mientras uno de los lechos produce vapores de etanol anhidro supercalentados bajo presión, el otro se regenera en condiciones de vacío recirculando una pequeña porción de los vapores supercalentados de etanol a través de los tamices saturados (Cheung *et al.*, 2003).

El desarrollo de nuevos adsorbentes y procesos de adsorción está siendo ampliamente considerado para modernizar los sistemas de tratamiento ya

existentes. En los últimos años se han desarrollado investigaciones acerca de la remoción de metales pesados y compuestos orgánicos mediante el uso de materiales adsorbentes modificados en su superficie con un surfactante catiónico, entre ellos las arcillas y las zeolitas han sido los materiales más estudiados (Pour *et al.*, 2016). En la Figura 1.5 se ejemplifica el proceso de deshidratación de etanol mediante adsorción.

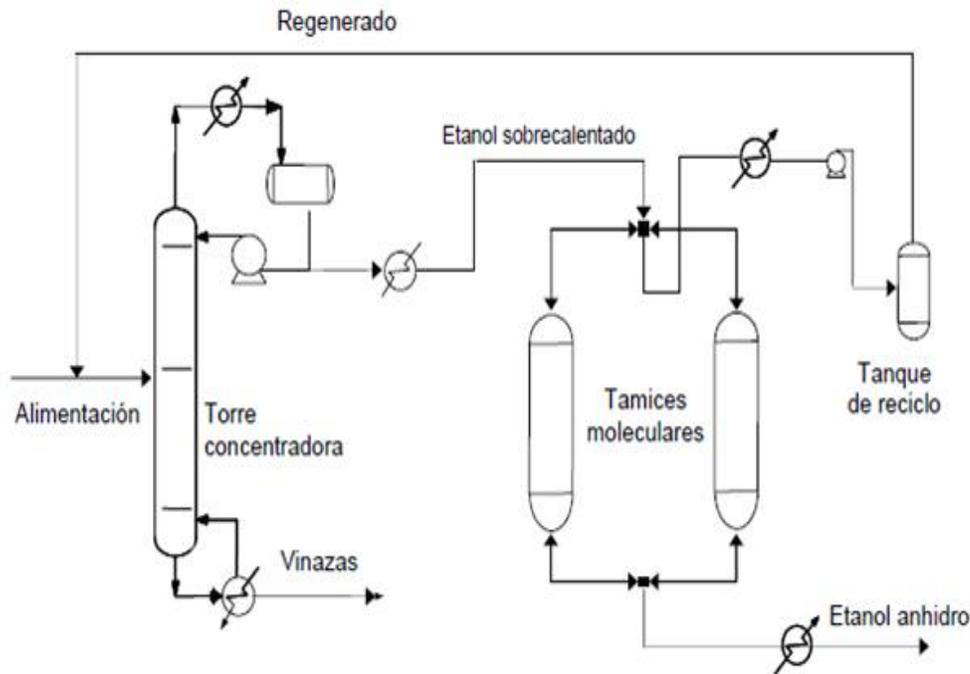


Figura 1.5 Diagrama esquemático del proceso de adsorción (Aditiya *et al.*, 2016)

1.5. Adsorción empleando adsorbentes sólidos

La deshidratación de etanol con adsorbentes sólidos (tamices moleculares, zeolitas, arcillas, carbón activado, geles de sílice, etc.) es uno de los métodos con mayor eficiencia energética para este propósito. En el proceso de adsorción, la eficacia de la deshidratación está determinada principalmente por las características porosas de las partículas sólidas utilizadas como adsorbente. Las moléculas lo suficientemente pequeñas como para pasar a través de los poros se adsorben mientras que las moléculas más grandes no. Estos materiales pueden llegar a adsorber agua hasta un 22% más de su propio peso. Dentro de este proceso se

requiere una capa de material adsorbente en una columna donde se alimenta el etanol y se introduce en el lecho, las moléculas de vapor de agua llenan los poros del tamiz molecular y se adsorben. A medida que la corriente de vapor de la mezcla sigue fluyendo, la absorción de las moléculas de agua se produce ininterrumpidamente hasta que la cantidad máxima de humedad puede ser absorbida por la capa del adsorbente y así separando el etanol deshidratado y anhidro. Otra de las ventajas que presenta este proceso es que no contiene residuos de un agente de arrastre como lo puede ser el benceno o hexano. Para la deshidratación del etanol a escala industrial, se utiliza una gran variedad de zeolitas tanto en forma natural como en forma sintética (Kumar *et al.*, 2010)

Una zeolita sintética del tipo 3Å se utiliza en la gran mayoría de los deshidratadores de etanol, debido a que sus poros tienen un diámetro de 3Å, mientras que las moléculas de agua tienen un diámetro de 2.8Å y las moléculas de etanol un diámetro de 4.4Å. De esta manera, las moléculas de agua son atraídas fuertemente dentro de los poros y las moléculas de etanol pasan a través del lecho sin experimentar atracción alguna. El proceso de separación por tamices moleculares puede operar en fase líquida o vapor. En la operación en fase líquida se utiliza gas caliente para la regeneración del lecho de tamiz, lo que conduce a un deterioro acelerado del tamiz a causa del choque térmico (Tatlier *et al.*, 2017).

1.5.1. Adsorción empleando zeolitas

Las zeolitas se denominan tradicionalmente como una familia de materiales de aluminosilicato que consiste en microporos distribuidos ordenadamente en dimensiones moleculares. Hoy en día se han identificado 235 tipos distintos de estructuras de zeolita, las cuales han sido clasificadas en naturales o sintéticas, a cada una de las cuales se le ha asignado un código de tres letras por la Asociación Internacional de Zeolitas. De acuerdo con sus aberturas de poro, las zeolitas pueden clasificarse en zeolitas de poros pequeños (8 anillos), poros medios (10 anillos),

poros grandes (12 anillos) y poros extra grandes (> 12 anillos) (Corona *et al.*, 2009)
En la Figura 1.6 se observa la estructura tridimensional de los poros y aberturas que presenta una zeolita natural.

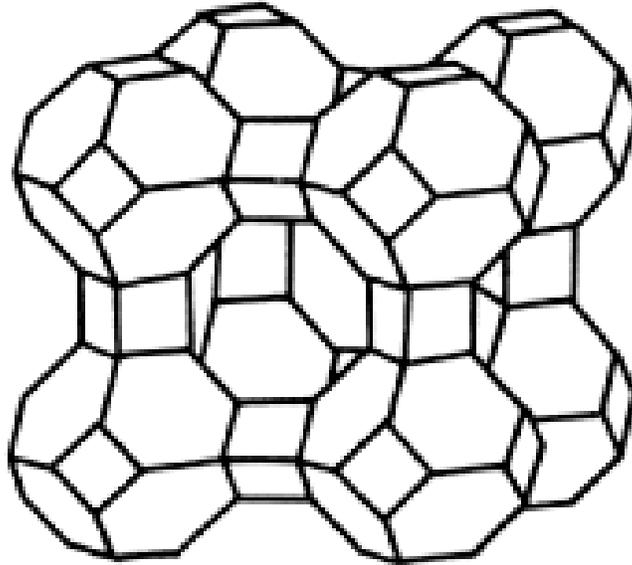


Figura 1.6 Estructura tridimensional de una zeolita natural (Corona *et al.*, 2009).

Dado que tanto la estructura porosa como la composición química de una zeolita es finamente controlable, se han utilizado numerosos tipos de zeolitas como catalizadores o adsorbentes en diversos procesos industriales. Las zeolitas también han atraído un gran interés desde un punto de vista científico. Durante la última década, la adsorción de agua en una zeolita ha sido ampliamente estudiada utilizando técnicas experimentales y computacionales (Woszuk *et al.*, 2017). El comportamiento de adsorción del agua sobre las zeolitas depende de ciertos parámetros:

- Estructura porosa de la zeolita.
- Tamaño de poro.
- Área de superficie.

- Especie del catión intercambiado.
- Composición química.

La variación de la forma iónica también puede dar lugar a cambios significativos en la capacidad de adsorción de agua. Se ha observado que las zeolitas intercambiadas con cationes más pequeños, como magnesio y litio, tienen capacidades de adsorción de agua relativamente altas. Por otro lado, también se pueden obtener mejoras significativas con respecto a las capacidades de absorción de agua, mediante la modificación de su superficie, el tamaño de partícula, la morfología y la composición química (Thang *et al.*, 2014).

La regeneración de zeolitas es un enfoque de suma importancia dentro de este proceso. Para poder eliminar o desorber las moléculas de agua adsorbidas, se exponen los tamices a altas temperaturas y se permite que la corriente de gas expulse el adsorbato (moléculas de agua atrapada). Dado que es importante mantener la temperatura alta (alrededor de 288 °C) durante un tiempo prolongado de 24 h (Xin *et al.*, 2014).

En la actualidad existen casi 40 especies diferentes de zeolitas naturales, entre las cuales destacan la clinoptilolita, chabasita, filipsita y mordenita que son las más utilizadas por sus propiedades. Otros de los aspectos más importantes a considerar dentro de este material es la rentabilidad y la capacidad de intercambio iónico de este, ya que dependerá de su estructura interna cristalina y la abertura de sus poros (Acuña *et al.*, 2014).

La producción nacional de zeolita natural y sintética se encuentra en un aumento considerable debido a que gran parte del territorio nacional se encuentra ubicado en formaciones geológicas volcánicas (Ortiz, 2001). En la Tabla 1.4 se muestra la extracción y producción de zeolita con respecto a cada estado del país.

Tabla 1.4 Producción nacional de zeolitas (Ortiz, 2001)

Estados Productores de Zeolita	Tipos de zeolita producidas
Baja California	Analcima, Chabasita, Escolecita y Mesolita
Chihuahua	Clinoptilolita, Estilbita, Hasmotoma y Lomontita
Guanajuato	Chabasita, Estilbita y Lomontita
Guerrero	Clinoptilolita
Hidalgo	Analcima, Chabasita, Estilbita y Lomontita
Jalisco	Analcima, Clinoptilolita, Chabasita, Escolecita, Estilbita, Gmalinita, Heulandia y Mesolita
Querétaro	Chabasita y Estilbita
Michoacán	Clinoptilolita, Escolecita y Hasmotoma
Puebla	Clinoptilolita y Mesolita
San Luis Potosí	Clinoptilolita, Escolecita y Estilbita
Sinaloa	Clinoptilolita y Estilbita
Sonora	Clinoptilolita, Estilbita y Erionita
Tlaxcala	Clinoptilolita
Veracruz	Clinoptilolita

Una de las zeolitas mayormente empleada para el proceso de deshidratación de etanol es la clinoptilolita natural debido a que presenta propiedades hidrofílicas. Un estudio realizado por (Karimi *et al.*, 2016) se llevó a cabo utilizando una columna empacada con este material adsorbente en fase líquida, demostrando que este tipo de zeolita puede deshidratar bioetanol y obtener concentraciones del 99.9%.

1.5.2. Zeolita Clinoptilolita

La clinoptilolita es una zeolita natural perteneciente a la familia de los tectosilicatos, su morfología presenta una distribución bidispersa de poros, este material adsorbente se ha utilizado comercialmente como adsorbente selectivo de gas o vapor e intercambiador de iones. Tiene un alto potencial para la eliminación de la humedad. La clinoptilolita se encuentra en rocas sedimentarias en varias partes del

mundo. Se pueden clasificar dos tipos de clinoptilolitas: las de alto contenido de sílice y las de bajo contenido de sílice. De acuerdo a su estructura cristalina, los tetraedros de SiO_4^{-4} y AlO_4^{-5} se encuentran unidos en capas de 0.9 nm de ancho, estas capas se unen entre sí por átomos de oxígeno en la simetría plana y forman una estructura tridimensional (Uzunova y Mikosch, 2016). En la Figura 1.7 se esquematiza la estructura tridimensional y compuestos que contiene una zeolita clinoptilolita.

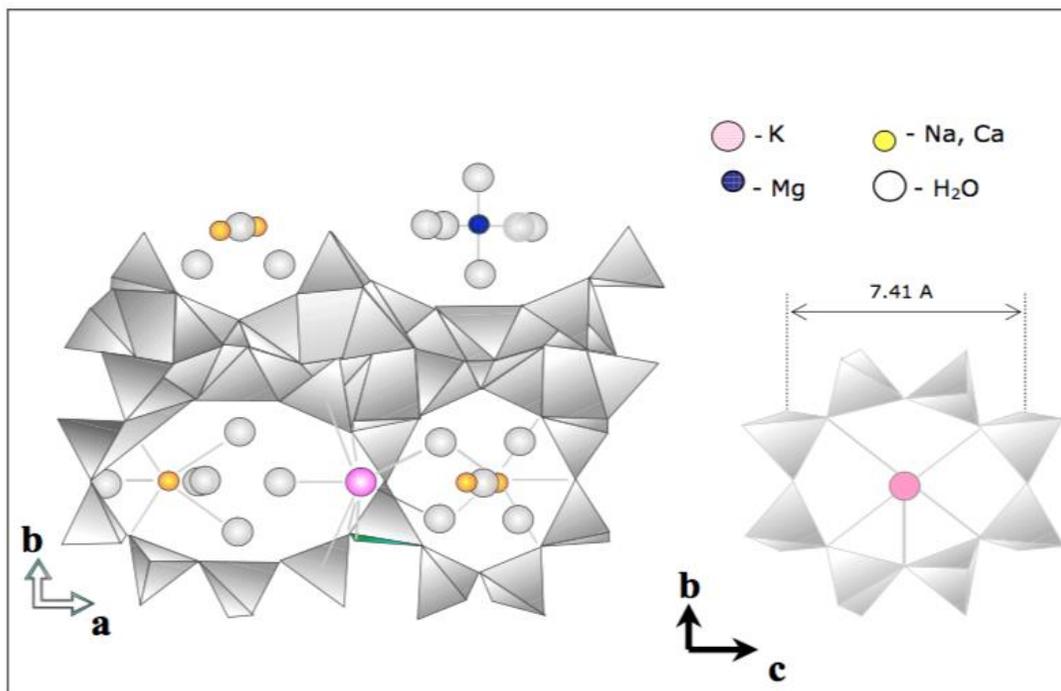


Figura 1.7 Estructura tridimensional de una zeolita clinoptilolita (Uzunova y Mikosch, 2016).

Esta zeolita tiene diversas áreas de aplicación como lo son: eliminación de metales pesados, nitrógeno amoniacal, colorantes y otros contaminantes del agua y las aguas residuales, al igual es empleada como un catalizador en refinerías y procesos petroquímicos tales como craqueo catalítico, hidrocraqueo e isomerización de hidrocarburos, es usada como agente de purificación y separación de gases. Otra de las aplicaciones que se ha desarrollado actualmente es la deshidratación de etanol, ya que al emplear este tamiz molecular se reducen costos de producción y

se obtiene una mayor concentración de alcohol (Nigiz *et al.*, 2012). En la Tabla 1.5 se muestran las características fisicoquímicas de la zeolita clinoptilolita

Tabla 1.5 Características Fisicoquímicas de la Zeolita Clinoptilolita (Semra *et al.*, 1996).

Propiedades	Valor
Peso específico (g/ cm ³)	2.18 - 2.22
Peso volumétrico (g/ cm ³)	0.8 - 1.2
Porosidad %	28.4 - 30.2
Capacidad de humedad dinámica (g/ cm ³)	50 - 60
Capacidad de intercambio iónico de NH ₄ (mg eq / 100 g)	64.9
Capacidad dinámica:	
g H ₂ O / 100 g	12.73
g CO ₂ / 100 g	0.3

1.6. Modificación estructural de las zeolitas

La modificación con surfactantes de los minerales zeolíticos se ha estudiado en los últimos años debido a que dichos materiales adquieren propiedades únicas que los hacen adecuados para ser utilizados en procesos de adsorción y desorción de contaminantes presentes en aguas residuales, aires y suelos (Zavareh *et al.*, 2018).

Los cationes presentes en la superficie externa de las zeolitas naturales (principalmente Na⁺, K⁺, Ca⁺² y Mg⁺²) pueden ser reemplazados por surfactantes

catiónicos, tales como el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA-Br). Estos surfactantes catiónicos, o sales cuaternarias de amonio, se intercambian cuantitativamente con los cationes inorgánicos de las superficies externas de las zeolitas, pero son demasiado grandes para penetrar en la estructura interna del mineral. Debido a esto, los sitios internos de intercambio de las zeolitas,

permanecen potencialmente disponibles para cationes inorgánicas más pequeños. El intercambio superficial de los surfactantes catiónicos altera la química de la superficie externa de la zeolita, ya que ésta incrementa su cantidad de carbono orgánico, adquiere una carga positiva y presenta propiedades de intercambio aniónico, así como afinidad por compuestos orgánicos polares y no polares (Liu *et al.*, 2017).

El intercambio entre el surfactante y la zeolita se realiza solamente en la superficie externa del mineral; por lo tanto, la capacidad externa de intercambio catiónico de la zeolita (CEIC) determina la capacidad de intercambio de la zeolita por el surfactante (Ates y Akgül, 2016). En la Figura 1.8 se observa la estructura tridimensional de una zeolita modificada ZSM-5

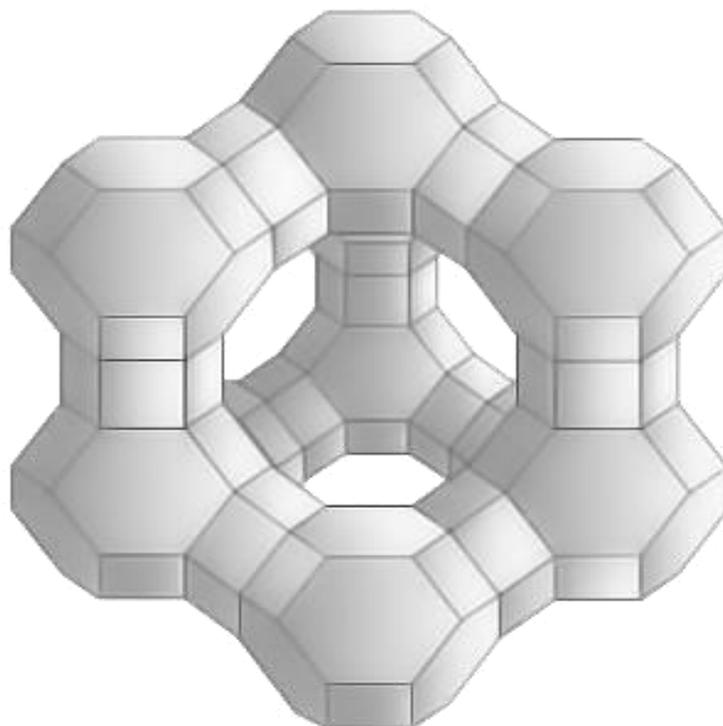


Figura 1.8 Zeolita modificada ZSM-5 (Liu *et al.*, 2017).

1.7. Isoterma de adsorción

En la actualidad los materiales adsorbentes de bajo costo como el carbón activo, las arcillas y las zeolitas han sido investigados por su posible aplicación como materiales adsorbentes. Entre estos componentes, las zeolitas naturales y sintéticas son uno de los elementos más prometedores para la eliminación de agentes contaminantes. La estructura porosa de estos compuestos permite que su área superficial tenga un mayor rendimiento, por esta razón investigadores estudian la capacidad de adsorción de estos materiales mediante el uso de isotermas o curvas de adsorción. Estos sistemas son de gran utilidad en la predicción de la capacidad máxima de adsorción de estos materiales, de igual forma pronostica la naturaleza de la adsorción, ya sea favorable, desfavorable o irreversible y a su vez deduce el tipo de adsorción, ya sea un proceso físico o químico (Wibowo *et al.*, 2017)

Las isotermas son parte esencial para modelar la adsorción y por lo tanto para el diseño, cálculo de eficiencias y costos de la adsorción. Los modelos de isotermas de adsorción mayormente empleados en el proceso de deshidratación de etanol son el de Langmuir y Freundlich. El primero establece que cuando el proceso de adsorción o concentración se produce sobre una superficie sólida, la isoterma de adsorción se construye a partir del balance de material entre la fase fluida y el sólido en contacto. Se considera que la adsorción de tipo Freundlich es un proceso de múltiples capas en el que la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa adsorbente aumenta gradualmente (Sandoval *et al.*, 2015). En la Figura 1.9 se esquematizan diversas curvas de adsorción para un caso de estudio de purificación de bioetanol utilizando zeolita clinoptilolita y a su vez usando el modelo de Langmuir. Mientras que en la figura 1.10 se esquematizan las isotermas de adsorción empleando el modelo de Freundlich para la deshidratación de etanol empleando silica gel como material adsorbente.

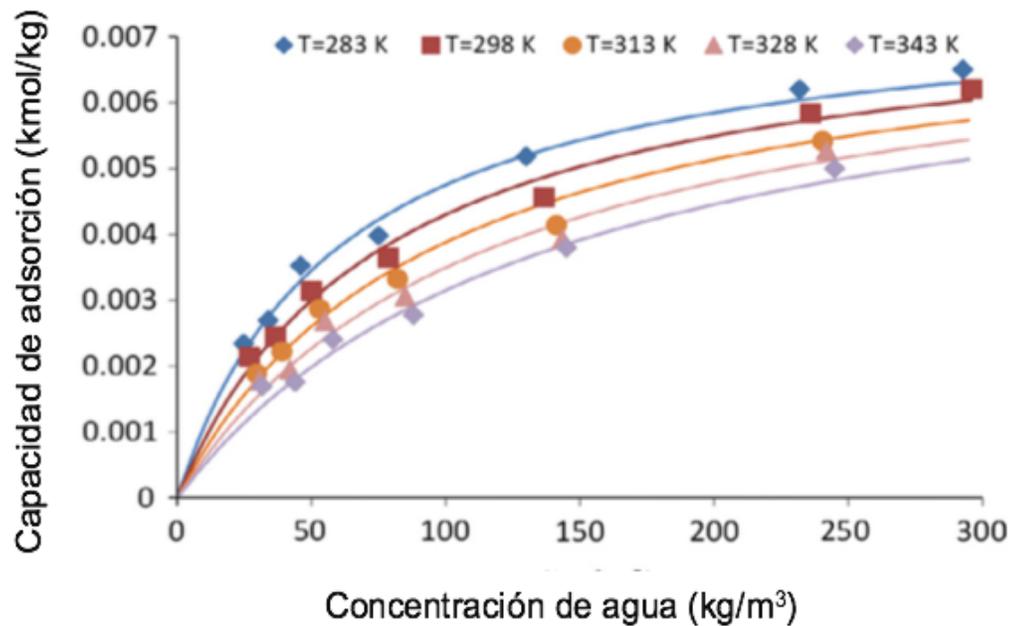


Figura 1.9 Isotermas de adsorção a diferentes temperaturas empregando o modelo Langmuir (Karimi *et al.*, 2016)

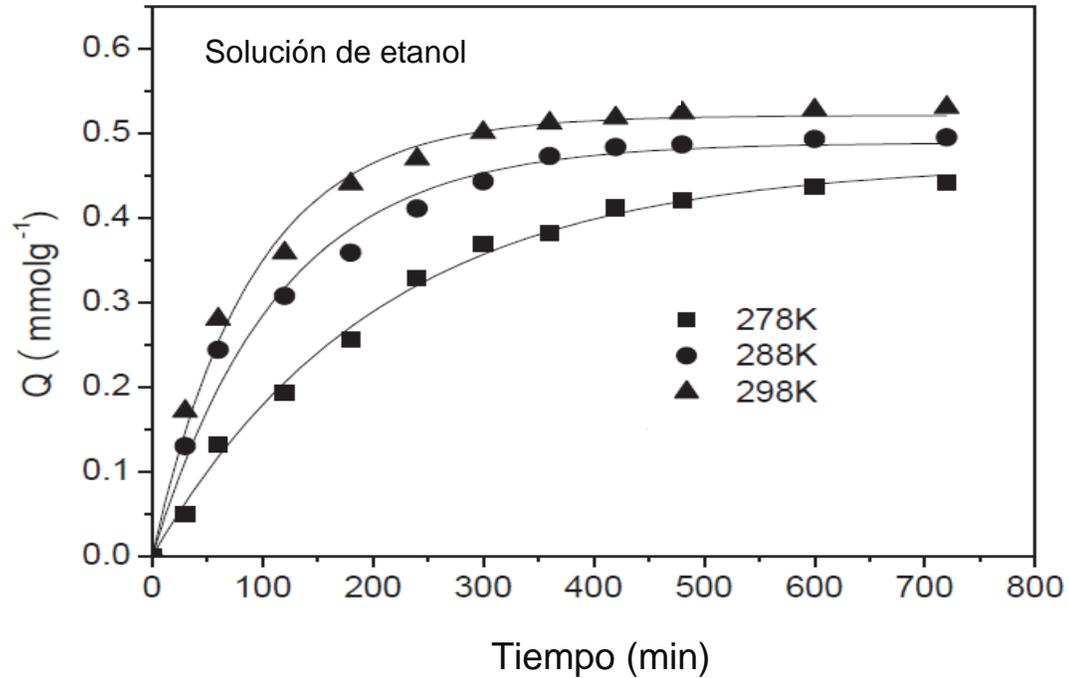


Figura 1.10 Isotermas de adsorção a diferentes temperaturas empregando o modelo Freundlich (Dong *et al.*, 2018)

1.8. Curva de ruptura

Los estudios de adsorción mediante experimentos por lotes (discontinuos) proporcionan datos sobre la eficacia de la adsorción para la eliminación de sustancias específicas, así como la capacidad máxima de adsorción. Tales experimentos consisten en colocar una cantidad determinada de adsorbente en contacto con la disolución que contiene la sustancia que se va a remover (Brea *et al.*, 2017).

Los análisis de adsorción en una columna de lecho fijo, a diferencia de los experimentos por lotes, no funcionan bajo condiciones de equilibrio debido a que continuamente se ingresa a la columna una disolución de alimentación, donde se establece un proceso de transferencia de masa permanente entre una fase móvil que contiene el adsorbible (sustancia a remover) y la fase sólida del lecho adsorbente (Lu *et al.*, 2015).

Se denomina punto de ruptura al valor máximo en la concentración del adsorbible que se puede permitir a la salida de la columna, y al tiempo empleado para alcanzar esta concentración específica se le llama tiempo de ruptura para cada una de las condiciones de operación de la columna. La curva que resulta al graficar la relación en función del tiempo se conoce como curva de ruptura. En diversos estudios el criterio de tiempo de ruptura se adopta como el lapso que transcurre cuando la concentración del adsorbible llegue al 10% de la concentración inicial. Cuando la zona de transferencia de masa sale de la columna, el lecho está completamente saturado y la concentración a la salida es la misma de la entrada. Los datos experimentales de este estudio pueden ajustarse a modelos matemáticos que permiten predecir el tiempo de operación de la columna (Castellar *et al.*, 2013). En la Figura 1.11 se muestra la esquematización de la curva de ruptura del carbón activado, mostrando el movimiento de la zona de transferencia de masa.

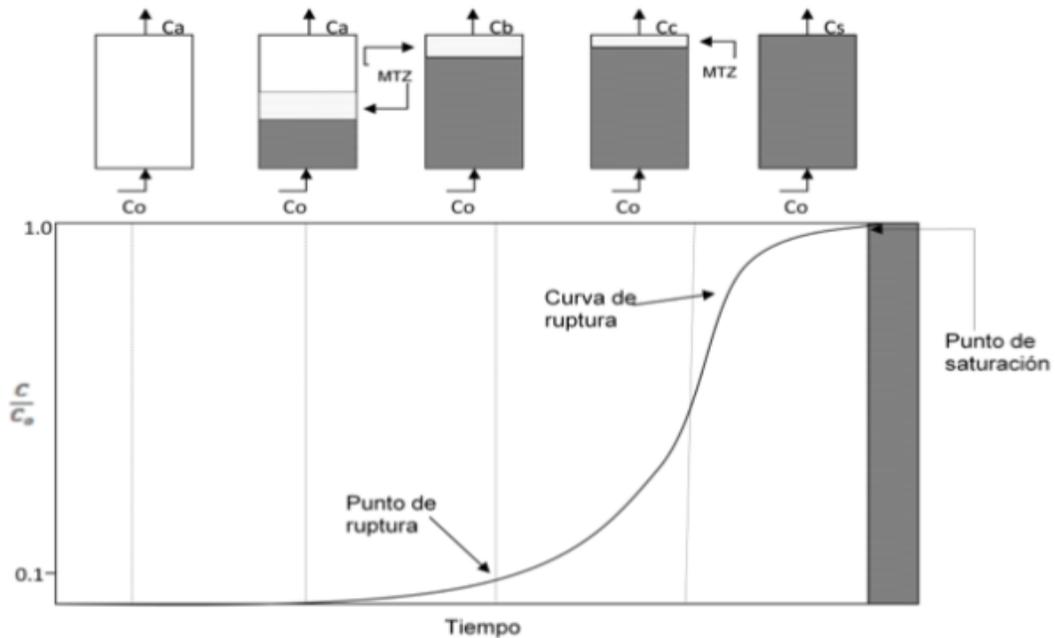


Figura 1.11 Curva de ruptura del carbón activado (Castellar *et al.*, 2013)

En los últimos años se han estudiado diferentes tipos de materiales adsorbentes con la finalidad de resolver problemas ambientales, industriales y farmacéuticos que involucran el proceso de adsorción, entre los más destacados se encuentran las zeolitas, las cuales presentan una ventaja en la remoción de agentes contaminantes. Es por ello que estos tamices moleculares son estudiados ampliamente, cabe destacar que investigadores se han centrado en las propiedades de estos compuestos los cuales favorecen en el proceso de deshidratación de etanol y a su vez pronosticar la capacidad de adsorción de estos elementos mediante el uso de curvas de ruptura, las cuales contribuyen en la predicción de transferencia de masa y el punto de saturación de estos aluminosilicatos (Vellingiri *et al.*, 2016). En la Figura 1.12 se muestra una curva de ruptura para la remoción de agua en el proceso de deshidratación de etanol

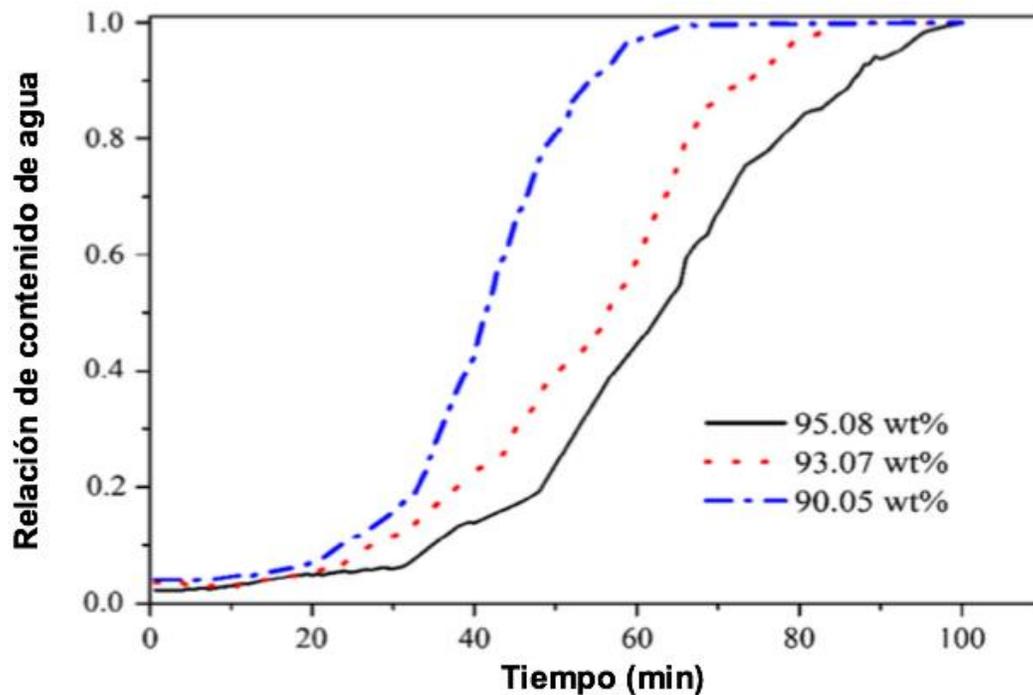


Figura 1.12 Curva de ruptura para la remoción de agua empleando zeolitas (Chen *et al.*, 2014)

1.9. Adsorción por oscilación de temperatura (TSA)

El proceso de adsorción por oscilación de temperatura es muy adecuado para purificar corrientes de gas residual que contienen bajas concentraciones de contaminantes. Sin embargo, la adsorción de etanol utilizando mallas moleculares es una problemática que está siendo investigada, debido a la alta presencia de humedad que este compuesto presenta, lo cual reduce la capacidad del adsorbente y la calidad del etanol recuperado. Este proceso consta de dos etapas principales: adsorción utilizando tamices moleculares y regeneración con gas caliente, donde la primera etapa se lleva a cabo a temperatura ambiente y la segunda, en un rango de alta temperatura. La mezcla de etanol y agua se recupera como condensado después de una etapa de desorción térmica. Si el solvente y el agua son miscibles (como el etanol), se utiliza un proceso adicional de separación de líquidos para recuperar el solvente anhidro, generalmente en forma de destilación simple. La

eficiencia del proceso de adsorción en el sistema TSA dependerá de la selección adecuada de adsorbentes y de las condiciones de operación del lecho fijo (Gabrus *et al.*, 2018)

1.10. 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), el cual 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. 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 entre alta presión en alimentación y baja presión en regeneración. Como todos los procesos de separación por adsorción, el 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. 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" (Jeong *et al.*, 2012).

1.11. Regeneración de zeolitas

Los bioalcoholes, usados como biocombustible, deben purificarse muy bien y deshidratarse hasta un contenido de agua inferior al 1%. Para la separación eficaz de esta mezcla azeotrópica se emplea el proceso de adsorción, el cual elimina pequeñas cantidades de agua contenidas en estos biocombustibles. En la mayoría

de los casos de deshidratación de alcoholes son utilizadas zeolitas naturales y sintéticas (3A y 4A) (Zhang *et al.*, 2017).

Para emplear este proceso se deben llevar a cabo dos etapas. La primera consta en la deshidratación por adsorción de la mezcla líquida de agua y alcohol, la cual se realiza en un lecho fijo. Posteriormente la segunda etapa involucra la regeneración del adsorbente, debido a que el lecho adsorbente se encuentra húmedo y saturado por moléculas de agua. Este paso se efectúa utilizando una corriente de aire caliente para la eliminación de humedad que se encuentra adherida al material adsorbente y a su vez sea útil en los siguientes ciclos de adsorción (Gabrus *et al.*, 2018)

En diversos estudios en donde se realiza la regeneración de tamices moleculares, se han enfocado en el empleo de diferentes tipos de agentes de arrastre (corrientes en fase vapor) en el cual los más destacados son el nitrógeno, hidrogeno, cloruro de hipoclorito, cloruro de sodio, etc. Por otra parte, diversos autores han creado modelos matemáticos los cuales ayudan a predecir el tiempo de regeneración de estos materiales adsorbentes al igual que sincronizar la etapa de adsorción y la etapa de regeneración para el proceso de deshidratación de alcoholes (Sun *et al.*, 2018).

1.12. Metodología de superficie de respuesta

La metodología de superficie de respuesta, (MSR o RSM, por sus siglas en inglés) es un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas útiles para modelar y analizar problemas en los cuales una variable de interés es influida por diferentes factores independientes, el objetivo es optimizar dicha variable. En la mayoría de los casos utilizando este método, la forma de relación entre la respuesta y las variables independientes se desconoce. Por lo que el primer paso en el método MSR consiste en determinar una aproximación apropiada a la relación funcional real entre la solución y las variables independientes. El ajuste y análisis de esta metodología se

facilita en gran medida con la elección apropiada de un diseño experimental. En esta elección se consideran algunos aspectos de la elección de diseños adecuados para ajustar de forma significativa la RSM. De igual forma este método obtiene una curva o superficie a través de los puntos que resultan de la respuesta del problema estudiado y de la utilización de una función de regresión, también llamada función base, la cual generalmente es un polinomio de primer o segundo orden o está compuesta por términos que son funciones trigonométricas. Los coeficientes de la función base pueden ser estimados con una regresión matemática, utilizando el método de los mínimos cuadrados (Montgomery, 2013).

Es posible representar gráficamente la MSR como se muestra en la Figura 1.13 donde la respuesta se representa como una superficie sólida en un espacio tridimensional.

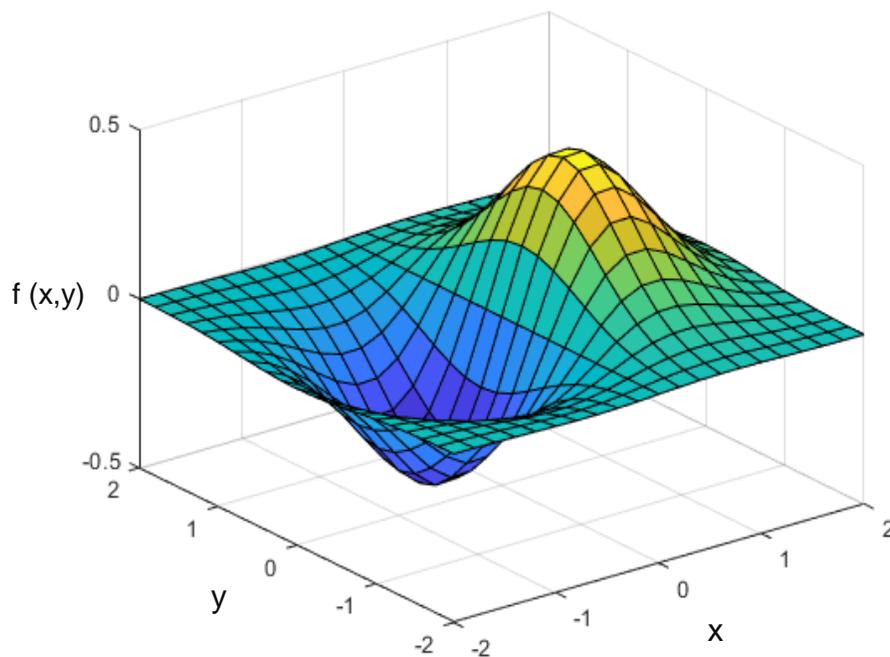


Figura 1.13 Superficie de respuesta tridimensional (Mathworks 2019).

1.13. Antecedentes y avances sobre el proceso de deshidratación de bioetanol

Chen *et al.*, (2014) llevaron a cabo un estudio en donde se construyó una planta piloto para la producción de etanol anhidro con el fin de examinar más a fondo el rendimiento de las operaciones de adsorción y reutilización de los tamices moleculares. Para el proceso de adsorción se prepararon tres muestras de 200 L con concentraciones de etanol de aproximadamente 90, 93 y 95% y se utilizó una bomba para transferir el etanol desde el tanque de almacenamiento temporal hasta el tamiz molecular a una tasa de salida de 1400 ml / min. La mezcla etanol-agua se hizo pasar por 3 tanques hasta que se alcanzó la saturación. Una vez saturado el tamiz molecular se suministró nitrógeno a alta temperatura para lograr la desorción y la regeneración del tamiz molecular. Después de regenerar los tamices moleculares, se pasaron nuevamente muestras de etanol a través de los tamices. Este proceso se repitió hasta que se completó la producción de etanol anhidro. Los resultados indican que las muestras iniciales alcanzaron una concentración máxima de 99.3% (v/v) demostrando que para la producción de 30 L se requería un consumo de energía de 212.1 kW h. Los puntos óptimos obtenidos para el proceso regenerativo se dieron a una temperatura de 193 °C y un tiempo de calentamiento de 7 h 40 min.

Kupiec *et al.*, (2014) realizaron una investigación donde se llevó a cabo una simulación sobre un proceso de adsorción y desorción en el cual se involucra ciertos modelos matemáticos de transferencia de masa y momento los cuales describen el comportamiento del proceso de deshidratación de etanol. De igual forma se realizó una etapa experimental empleando una columna de vidrio vertical, la cual se llenó con gránulos adsorbentes esféricos (Sylobead 3A Molecular Sieve) con un diámetro promedio de 2.26 mm. El diámetro de la columna era de 13.7 mm y la longitud era aproximadamente 300 mm. Para realizar la adsorción, se usaron muestras de etanol de diversas concentraciones y a diferentes velocidades de flujo. Una vez finalizada la etapa de simulación y experimental se compararon los resultados y se concluyó

que los modelos matemáticos presentados representan adecuadamente el proceso de adsorción-desorción, confirmándose que el tiempo de ruptura se da a las 0.68 h, alcanzando una capacidad de adsorción de 0.032 kg_{agua}/kg_{zeolita}. Mientras que la desorción es completada en un tiempo 300 seg.

Wahono *et al.*, (2014) realizaron una investigación experimental donde se caracterizaron distintos tipos de zeolitas (natural, natural modificada y comercial) para llevar a cabo la deshidratación de bioetanol. Una de las principales características a considerar fue la porosidad de cada una de ellas. La deshidratación de etanol se realizó en una columna de con una longitud de 30 cm y un diámetro de 5.08 cm. Los resultados demostraron que la zeolita natural modificada presentó un desempeño similar a la zeolita comercial, alcanzando concentraciones de etanol de 99.96% (v/v).

Xin *et al.*, (2014) estudiaron diferentes tipos de catalizadores (hidróxido de sodio y ácido oxálico) empleándolos en una zeolita comercial (ZSM-5) con el fin de mejorar su porosidad. Una vez llevado a cabo el tratamiento se realizó la parte experimental en la cual se llevó el etanol a una temperatura de 200°C y presión atmosférica para una deshidratación. Los catalizadores dieron una actividad catalítica estable, con una capacidad de conversión de etanol comparable del 90 al 96% (v/v), después de un tiempo de reacción en flujo de aproximadamente 2 h. Siendo el hidróxido de sodio el catalizador con mayor eficiencia, debido a la modificación que genera en los poros de la zeolita y a su vez incrementando el área superficial.

Gabrus y Downarowicz, (2016) estudiaron el proceso de adsorción en sistemas de gases y líquidos empleando zeolitas (ZMS3A) para la obtención de etanol anhidro mediante diferentes configuraciones dentro del proceso. En el primer sistema la adsorción tiene lugar en fase líquida en la cual se prepararon muestras añadiendo cierta cantidad de zeolita en matraces que contenían una mezcla de etanol-agua, los matraces se colocaron en un baño de agitación durante 48 - 96 h a temperatura constante, la cantidad de agua adsorbida en la zeolita se determinó como la diferencia entre la concentración inicial y la final. Mientras que en el segundo

sistema la adsorción tiene lugar en fase gaseosa, por lo que se empleó una columna de adsorción de vidrio (0.055 m) con un lecho fijo de 0.27 Kg y una altura de 0.27 m. Los experimentos de adsorción se llevaron a cabo a temperatura ambiente de (298 K). Las pruebas se llevaron a cabo hasta que se alcanzó el agotamiento total del lecho, indicado por una concentración estable en la salida de la columna. Como resultado se obtuvo que el sistema de adsorción en fase líquida presenta mejor factibilidad ya que se obtuvieron concentraciones de etanol del 99.6% (v/v) en un tiempo de operación de 15 min, mientras que la adsorción en fase gaseosa alcanzó concentraciones del 99.1% (v/v) presentando un tiempo de ruptura de 9 min.

Karimi *et al.*, (2016) realizaron una investigación experimental para encontrar las condiciones óptimas de operación en el proceso de deshidratación de bioetanol empleando la clinoptilolita natural iraní. La primera etapa experimental consistió en emplear una adsorción estática por lote donde se buscaba la eliminación de agua en la mezcla etanol-agua, los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente (20°C) y en condiciones estáticas en un recipiente de adsorción a escala laboratorio. Para la mezcla de etanol-agua a diferentes concentraciones se añadieron 60 g de zeolita por un tiempo de contacto de 24 h. Los modelos de isothermas de Langmuir y Freundlich se usaron para la descripción del proceso de adsorción en esta etapa. En la segunda fase experimental se diseñó una columna de adsorción de lecho compacto para experimentos dinámicos, el equipo que se fabricó es de acero inoxidable con 4 cm de diámetro y 40 cm de altura. Se conectó una camisa de agua de refrigeración con un grosor de 4 cm y se rodeó la columna principal para cumplir las condiciones isotérmicas. Se colocaron dos sensores de presión y temperatura en la entrada y salida de la columna. El bioetanol ingresó desde el fondo de la columna que estaba empacada con una masa de zeolita natural. Estos autores propusieron un diseño experimental en el cual las variables a considerar fueron la temperatura, presión, flujo y como variable de respuesta se consideró la concentración final de alcohol. Las condiciones óptimas de operación se encontraron a una presión de 5 bar, temperatura de 10 °C y un flujo de 10 ml/min. Obteniendo una concentración de alcohol de 99.9%.

Tatlier *et al.*, (2017) llevaron a cabo una investigación teórica sobre las relaciones de las áreas superficiales, tamaños de poros y los volúmenes disponibles para la adsorción de agua de 55 tipos de zeolita. Como resultado se obtuvo que las zeolitas AFR, AEI, AFX, EMT y FAU fueron los materiales adsorbentes con mayor capacidad de adsorción de agua de acuerdo con los datos experimentales obtenidos de la literatura. Los autores concluyen que estos aluminosilicatos pueden adsorber entre 0.321 y 0.387 gramos de agua.

Henaó *et al.*, (2018) desarrollaron una investigación en la cual se modificó una zeolita 5A, mediante la incorporación de diferentes cantidades de Ag y Ni por el método de impregnación húmeda. La caracterización fisicoquímica de los adsorbentes se realizó mediante adsorción de N₂, espectroscopia de absorción atómica, difracción de rayos X, espectroscopia de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier, microscopia electrónica de barrido con detector EDS, reducción programada por temperatura y desorción de CO₂ programada por temperatura. Los resultados mostraron que los metales incorporados a la zeolita favorecieron hasta en un 33% la adsorción superficial de moléculas de agua por área disponible.

Leo *et al.*, (2019) estudiaron el proceso de deshidratación de etanol a escala laboratorio y planta piloto, quienes utilizaron una zeolita de origen mexicano (clinoptilolita) en tres diferentes tamaños de partícula, comparándola contra dos zeolitas artificiales. Los resultados a escala laboratorio indican que la zeolita artificial (1A) presenta la mayor capacidad de adsorción dentro del lecho empacado, teniendo un valor de 0.186 kg_{agua}/kg_{zeolita} y un tiempo de saturación de 900 seg. De igual forma evaluaron el tiempo de regeneración de estos tamices moleculares, encontrando un tiempo factible de operación de 12 min. Finalmente los resultados a escala planta piloto determinan que las condiciones favorables de operación se dan utilizando un empaque de 17 kg y un tiempo de operación de 13 min.

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS

A partir de los objetivos establecidos se plantea la metodología general, la cual se muestra en la Figura 2.1.

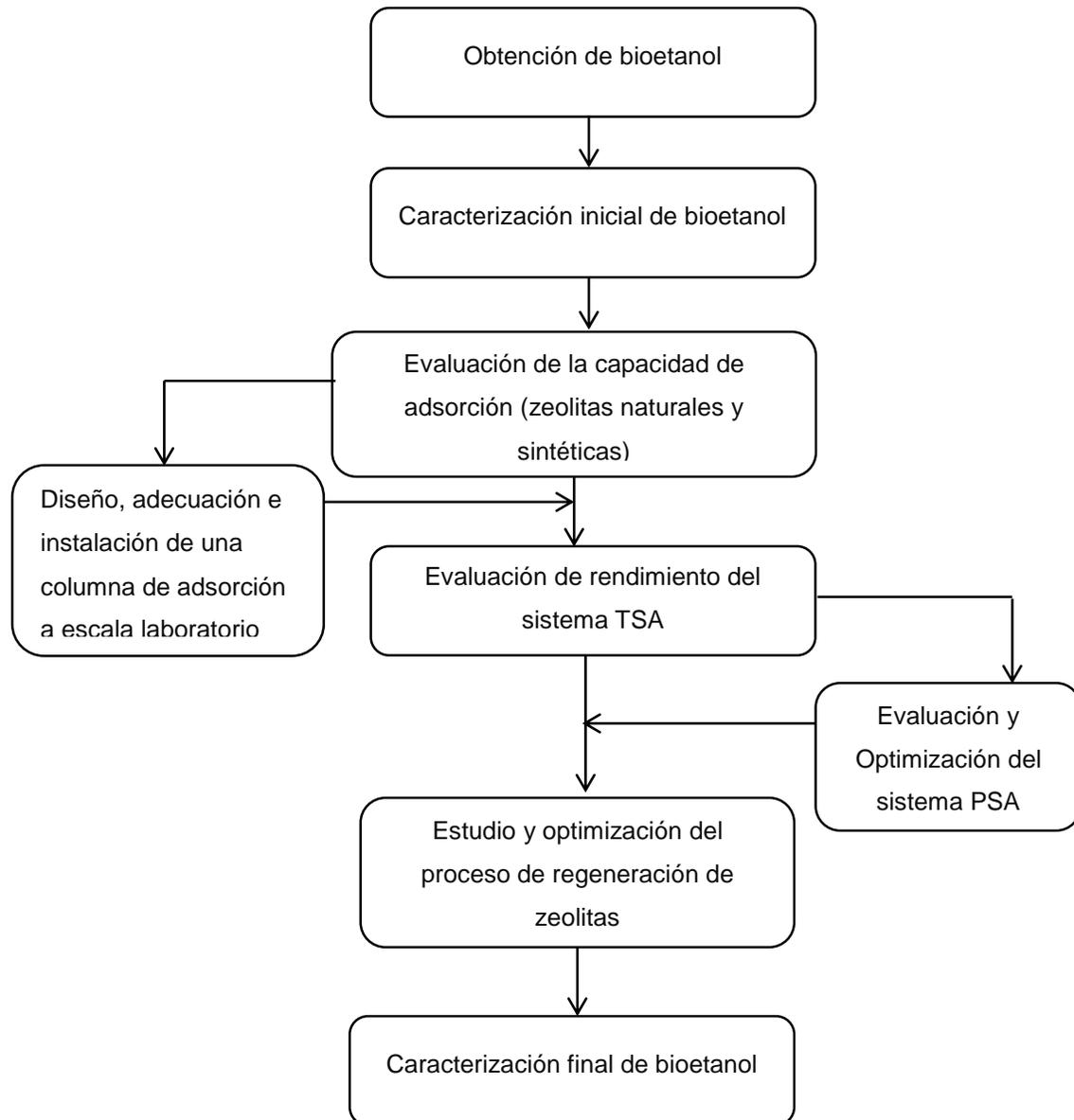


Figura 2.1 Metodología general para la purificación de bioetanol

2.1. Obtención de materia prima

Se utilizó como materia prima etanol a una concentración de 96% (v/v), generado a partir de jugo de caña y suministrado por la alcoholera Zapopan ubicada en la región de Atoyac, Veracruz. De igual forma se destilaron 15 L de mosto fermentativo obtenido de jugo de sorgo (Figura 2.2), obteniendo 3 L de etanol a una concentración de 88% (v/v).



Figura 2.2 Destilación de mosto fermentativo de jugo de sorgo

2.2. Caracterización de bioetanol

La caracterización de composición fisicoquímica del bioetanol, se determinó en base a una serie de Normas nacionales e internacionales descritas en la Tabla 2.1

Tabla 2.1 Normas y parámetros aplicables a la caracterización

Característica	Especificación	Norma	Método
Aspecto	Exento de impurezas	ASTM D4806	Visual
Color	Incoloro	ASTM D4806	Visual
Contenido de alcohol	min. 99.5 % vol.	ASTM D4806	Karl Fischer
Contenido de humedad	max. 0.4 % vol.	ASTM D4806	Karl Fischer
Ácidos totales	max. 30 mg/l	ASTM D1613	Cromatografía HPLC
Densidad a 20°C	min. 0.792 g/ml	ASTM D4052	Densidad Relativa
pH	6.5-9.0	ASTM D4806	Potenciométrico
Conductividad Eléctrica	max. 500 $\mu\delta/m$	ASTM D1125	Electrométrico

2.2.1. Contenido de alcohol y humedad

Para la determinación del contenido de alcohol y humedad se empleó el método Karl Fischer, utilizando un titulador coulométrico digital marca METROHM modelo 852-Titrando (Figura 2.3).



Figura 2.3 Equipo de titulación coulométrico Karl Fischer METROHM 852-Titrando

La muestra se preparó tomando 1 ml de etanol en una jeringa y se pesó en una balanza analítica marca ADAM. Una vez pesada la muestra se taró y se inyectó en el septo del equipo, posteriormente se volvió a colocar la jeringa en la balanza y la diferencia de peso resultante se digita en el panel de control del equipo. Finalmente, el equipo comienza la cuantificación del contenido de alcohol y humedad agregando constantemente hidranal en el recipiente de titulación y agitando vigorosamente la muestra líquida hasta que se produzca un cambio de color.

2.2.2. Contenido de ácidos totales

La determinación de ácidos totales que contiene el bioetanol se realizó mediante el método de cromatografía líquida de alta eficiencia, utilizando un cromatógrafo HPLC marca SHIMADZU modelo LC-2040C Plus (Figura 2.4). Para la cuantificación de la muestra se tomó 1 ml de etanol, una vez tomada la muestra se realizó una dilución agregando 125 μ l de sulfato de bario y 125 μ l de óxido de zinc, posteriormente la muestra es colocada en un vial y es sometida a centrifugación a 10,000 rpm con la finalidad de remover impurezas. Finalmente, la muestra se introdujo en el carrusel de celdas del equipo para empezar el análisis.



Figura 2.4 Cromatógrafo HPLC SHIDMAZU LC-2040C

2.2.3. Determinación de densidad

La densidad del bioetanol se determinó de forma directa mediante el uso de un densímetro Anton Paar modelo DMA 4500, el cual se muestra en la Figura 2.5. Para el análisis de la muestra se tomaron 3 ml de etanol para después inyectarse en el equipo. Este proceso se realizó por triplicado para asegurar el resultado.



Figura 2.5 Densímetro Anton Paar modelo DMA 4500.

2.2.4. Determinación de pH y conductividad eléctrica

Para la evaluación de los parámetros de pH y conductividad eléctrica se utilizó un equipo portátil multiparametro marca Oakton modelo PCTestr-35. El análisis se realizó tomando 20 ml de etanol y depositándolos en un vaso precipitado, posteriormente el equipo portátil se sumergió en la muestra para dar una lectura de forma directa.

2.3. Evaluación de la capacidad de adsorción (zeolitas naturales y sintéticas)

Para la evaluación del proceso de adsorción se colocaron 15 g de zeolita en un frasco de vidrio, al cual se le añadieron 50 ml de etanol a diversas concentraciones (96, 95, 94, 93 y 90 %v/v) para posteriormente ser cerrado herméticamente. La capacidad de adsorción de estos materiales se llevó a cabo en una incubadora marca STIK modelo SHAKING INCUBATOR PS-B2125 a una temperatura de 25°C y una agitación de 180 rpm por 24 h. Para la generación de las isothermas de adsorción experimentales se utilizó la Ec. 2.1, la cual determina la cantidad de agua adsorbida por los tamices moleculares en relación con la concentración de equilibrio del agua.

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)M}{m} \quad (2.1)$$

Donde q_e es la cantidad de equilibrio de agua adsorbida en el adsorbente ($\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$), V es el volumen de la mezcla de etanol-agua (m^3), C_0 es la concentración inicial de agua en el etanol (mol/m^3), C_e la concentración de agua en equilibrio en el etanol (mol/m^3), M el peso molecular del agua (kg/mol) y m la masa del adsorbente (kg).

Una vez generadas las isothermas experimentales fueron ajustadas mediante los modelos de Langmuir y Freundlich expresados en las Ecs. 2.2 y 2.3, respectivamente.

$$\text{Modelo de Langmuir: } q_e = \frac{q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.2)$$

$$\text{Modelo de Freundlich: } q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.3)$$

En la Ec. 2.2 q_0 y K_L son las constantes de Langmuir, respectivamente. Mientras que en la Ec. 2.3 K_F y n son las constantes de Freundlich.

2.4. Diseño, adecuación e instalación de una columna de adsorción a escala laboratorio

Para llevar a cabo la parte experimental de esta investigación se diseñó un sistema de purificación de etanol, el cual permite la deshidratación de este compuesto mediante el uso de materiales adsorbentes sólidos, como se muestra en la Figura 2.6. La nomenclatura y los componentes que conforman este sistema se describen a continuación:

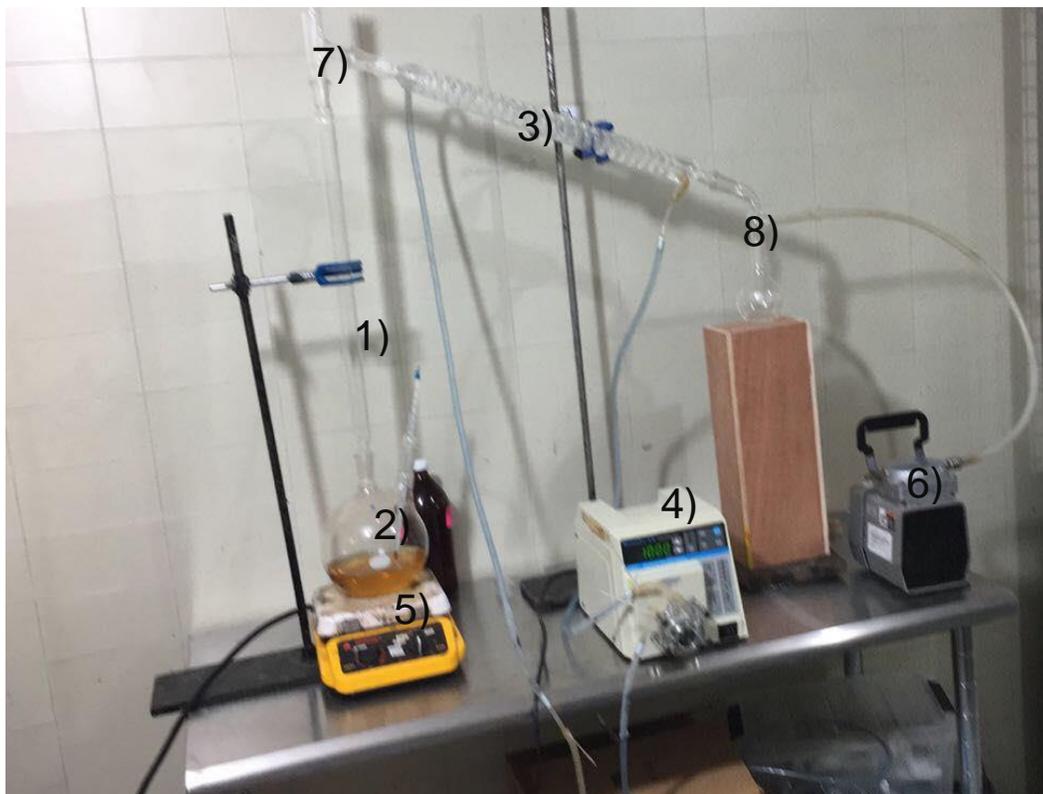


Figura 2.6 Sistema de purificación de bioetanol

La nomenclatura y los componentes que conforman este sistema se describen a continuación:

- 1) Columna de vidrio refractario: diseñada con un diámetro de 3 cm y una altura de 60 cm para contener materiales adsorbentes sólidos, soportar altas

temperaturas al igual que presiones a vacío. Este material cuenta con una adaptación esmerilada en la parte inferior para ser conectada a un matraz de tres bocas, por lo que igual cuenta con una adaptación esmerilada por la parte superior para adaptar un termopozo y hacer mediciones de temperatura de vapor que circula por la columna.

- 2) Matraz de tres bocas: marca PYREX con un volumen de 2000 ml, está diseñado para soportar altas temperaturas y presiones a vacío. Cada una de las bocas esmeriladas será conectada a otro instrumental, la boca central será adaptada a la columna de adsorción, mientras que la boca lateral derecha se unirá a un termopozo para la medición de temperatura del etanol, al igual que la boca lateral izquierda se adaptará a un manómetro para la medición de presión de vacío.
- 3) Refrigerante serpentín de vidrio refractario: es un equipo que permite la transformación de etanol en fase vapor a fase líquida. Este material está conformado por dos tubos cilíndricos concéntricos, por el conducto interior en forma de serpentín circula el etanol en fase gaseosa el cual se desea condensar, mientras que por el conducto externo circula agua a 5°C como líquido refrigerante. El conducto exterior está provisto de dos conexiones que permiten acoplar mangueras de cauchos para el ingreso y posterior salida del líquido refrigerante.
- 4) Bomba peristáltica: es una bomba modelo MasterFlex L/S 7024-20 marca Cole Palmer, este equipo cuenta con un motor reversible el cual controla un cabezal mecánico rotatorio que es accionado mediante un sistema analógico que regula el bombeo desde 10 a 2600 ml/min.
- 5) Parrilla de calentamiento: marca Thermolyne modelo SP-131325 cuenta con una superficie de cerámica resistente a altas temperaturas en un rango de 30 a 540 °C controlado por un sistema de regulación analógico, por lo que

también cuenta con un sistema de agitación magnética que opera en un rango de 60 a 1200 rpm.

- 6) Bomba de vacío: es una bomba a vacío compacta manufacturada por la empresa Gast modelo DOA-P708-AA, este equipo cuenta con un motor que trabaja a una corriente de 115 volts, ofreciendo una presión de operación máxima de 4.08 bar.
- 7) Conector T de vidrio esmerilado: diseñado para enlazar la columna de adsorción con el refrigerante y poder llevar a cabo el proceso de condensación de etanol. Al igual que tomar mediciones de temperatura del vapor que circula por el sistema de deshidratación de etanol.
- 8) Adaptador para vacío: diseñado para someterse a presiones a vacío y ser enlazado con el refrigerante de serpentín y actuar de forma directa con la bomba de vacío. Cuenta con una adaptación con acabado esmerilado en la parte inferior para conectarse a un matraz balón.

2.5. Evaluación de rendimiento del sistema TSA (Adsorción por oscilación de temperatura)

Para realizar la evaluación del sistema TSA se estableció un diseño de experimentos factorial 3x4x3, la Tabla 2.2 muestra las variables independientes (tipo de zeolita, peso y tiempo) con sus respectivos niveles, este diseño tiene la finalidad de establecer que variables tienen mayor influencia en el proceso. La variable de respuesta dentro de este sistema fue la concentración de etanol (% v/v). Para cada uno de los experimentos se utilizaron cuatro tipos diferentes de tamices moleculares, Z_{N1} (clinoptilolita natural 0.8-1.7mm), Z_{S1} (clinoptilolita sintética 0.8-1.7mm), Z_{S2} (zeolita sintética 0.25-1mm) y Z_{N2} (zeolita natural 0.6-1.18mm).

Tabla 2.2 Diseño de experimentos factorial 3x4x3

		Variables naturales									Tiempo (min)
		Carga (g)									
		100			200			300			
Zeolita	Z _{N1}	10	15	20	10	15	20	10	15	20	
	Z _{S1}	10	15	20	10	15	20	10	15	20	
	Z _{S2}	10	15	20	10	15	20	10	15	20	
	Z _{N2}	10	15	20	10	15	20	10	15	20	

La activación de las zeolitas se lleva a cabo en una estufa de secado Marca Lab-line Modelo Imperial V, a 150°C por 24 h. Las muestras son preparadas tomando 250 ml de etanol a una concentración del 96 % (v/v), considerando una temperatura constante de 78°C como se muestra en la Figura 2.7.



Figura 2.7 Deshidratación de etanol por adsorción TSA

Para la estimación del punto de ruptura de cada una de los experimentos se evaluó la concentración inicial (C_0) la cual es inversamente proporcional a la concentración final (C_t), para posteriormente graficar el valor obtenido con respecto al tiempo de operación de la columna empacada.

La cantidad total de agua, Q , adsorbida en el lecho empacado se estima mediante la siguiente ecuación de la curva de ruptura.

$$Q = \frac{F\rho_f c_0}{w} \int_0^{t_R} \left(1 - \frac{c_t}{c_0}\right) dt \quad (2.4)$$

donde F es la tasa del flujo de etanol (m^3/s), ρ_f la densidad del etanol en estado líquido (kg/m^3), C_0 la concentración inicial del agua (kg/mol), C_t la concentración del agua a la salida del lecho empacado (kg/mol), w el peso de la zeolita en el lecho empacado (kg) y t_R el tiempo de ruptura (s).

2.6. Evaluación y optimización del sistema PSA (Adsorción por oscilación de presión)

Para la evaluación y optimización de un sistema PSA se planteó un diseño experimental central compuesto (CDC) de tres factores con tres puntos centrales, el cual fue replicado para evaluar dos distintas mallas moleculares (Z_{N1} y Z_{S2}), los niveles de experimentación para este diseño se muestran en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3 Factores y niveles de operación de CDC para la optimización de sistema PSA

No.	Variables codificadas			Variables Naturales		
	X_1	X_2	X_3	X_1 ; Presión (cmHg)	X_2 ; Tiempo (min)	X_3 ; Carga (g)
1	-1	-1	-1	35	15	200
2	0	0	0	40	20	250
3	1	1	1	45	25	300

Una vez realizado el proceso de adsorción se evaluó el porcentaje de humedad como variable de respuesta, el cual fue cuantificado mediante una titulación coulométrica como se muestra en la sección 2.1.1, este diseño experimental se empleó como un diseño explorador a fin de optimizar el proceso debido a los rangos

de experimentación propuestos. Las experimentaciones que comprenden este diseño experimental fueron realizadas en un sistema a vacío herméticamente cerrado como se muestra en la Figura 2.8, el cual se controlaba mediante la apertura de una válvula de tipo aguja, la cual regulaba la presión dentro del sistema y de igual forma la temperatura de ebullición del etanol.

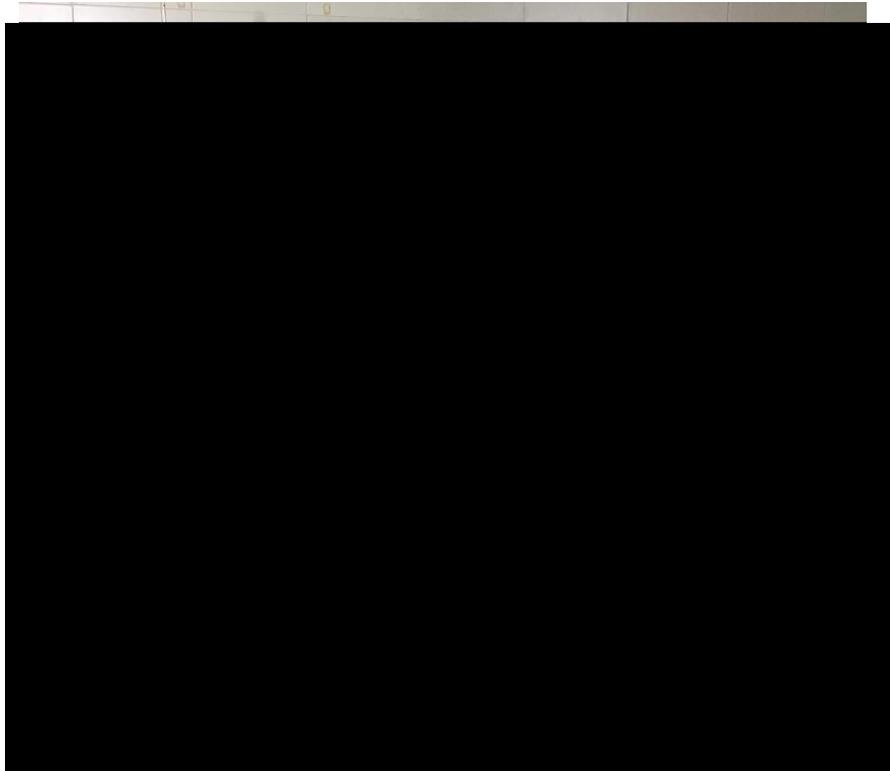


Figura 2.8. Sistema de deshidratación de etanol PSA (Adsorción por oscilación de presión)

2.7. Estudio del proceso de regeneración de zeolitas

La etapa de regeneración de zeolitas se realizó utilizando mallas moleculares sintéticas (Z_{S2}), este proceso consiste en un sistema de calentamiento que se muestra en la Figura 2.9, en el cual se hace pasar un flujo de CO_2 para posteriormente ser calentado gradualmente mediante una unidad de control de temperatura (60 a 220 °C) y ser suministrado a la columna de adsorción empleando

una bomba de vacío, esto con la finalidad de remover la humedad adquirida en el proceso de deshidratación. Para la evaluación de este proceso se propuso un diseño experimental central compuesto de tres factores (CDC) con cuatro puntos centrales, teniendo como variable de respuesta la concentración de etanol, la cual es cuantificada mediante el uso de un titulador Karl Fisher (sección 2.1.1), los factores y niveles de operación para este diseño experimental se muestran en la Tabla 2.4.

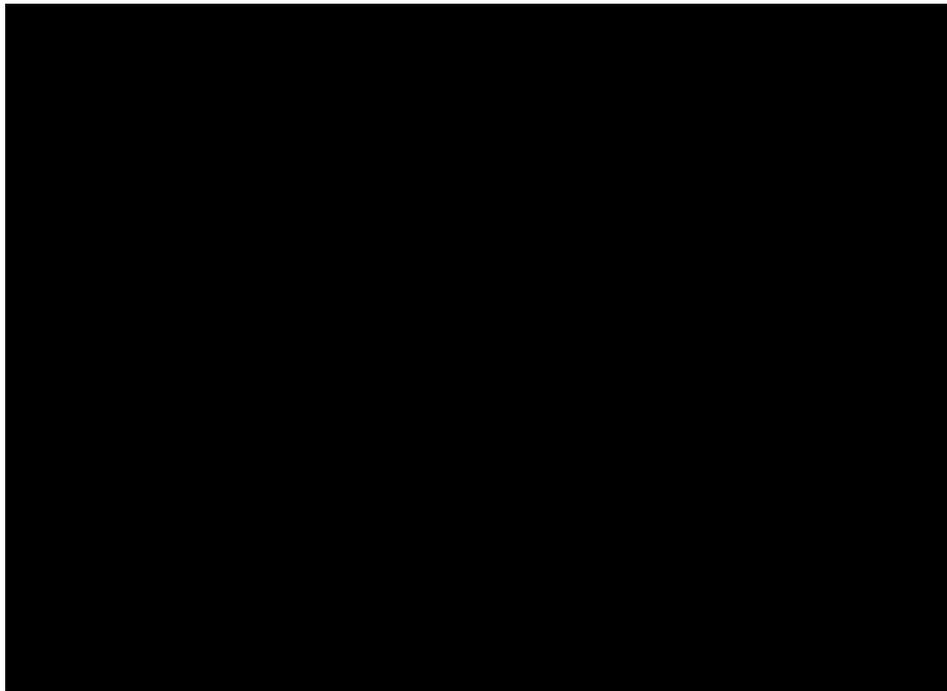


Figura 2.9. Sistema de calentamiento para la regeneración de zeolitas

Tabla 2.4 Factores y niveles de operación de CDC para la optimización del proceso de regeneración de zeolitas

No.	Variables codificadas			Variables Naturales		
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ ; Temperatura (°C)	X ₂ ; Tiempo (min)	X ₃ ; Presión CO ₂ (atm)
1	-1	-1	-1	100	15	0.680
2	0	0	0	150	20	1.360
3	1	1	1	200	25	2.041

2.8. Metodología de superficie de respuesta

El análisis de experimentación se ajustará a un modelo de segundo orden similar al que se muestra en la Ec.2.5, el cual incorpora la curvatura que aproxime la respuesta de cada modelo generado por el diseño experimental utilizado (Montgomery, 2013).

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (2.5)$$

Donde la solución matemática general del modelo de experimentación para la localización del punto estacionario se realizará con la notación matricial descrito en la Ec. 2.6, que comprende la estructura de las Ecs. 2.7 - 2.9. (Montgomery, 2013).

$$y = \beta_0 + x'b + x'Bx \quad (2.6)$$

donde

$$x = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_k \end{pmatrix} \quad (2.7) \quad b = \begin{pmatrix} \hat{\beta}_1 \\ \hat{\beta}_2 \\ \vdots \\ \hat{\beta}_k \end{pmatrix} \quad (2.8) \quad B = \begin{pmatrix} \hat{\beta}_{11} & \hat{\beta}_{12}/2 & \hat{\beta}_{1K}/2 \\ \hat{\beta}_{12}/2 & \cdots & \hat{\beta}_{2K}/2 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \text{simetrica} & \cdots & \hat{\beta}_{kk} \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

Al definir los coeficientes de regresión, la matriz simétrica cuya diagonal principal son los coeficientes cuadráticos puros y anexos los coeficientes cuadráticos mixtos, la solución del punto estacionario está dada por la Ec. 2.10. (Montgomery, 2013).

$$X_0 = -\frac{1}{2} B^{-1} b \quad (2.10)$$

La forma canónica del modelo de segundo orden está dada por la Ec. 2.11 y 2.12, en donde la denotación de los valores propios (λ_i) determinaran el tipo de punto estacionario que se encontró de acuerdo con la siguiente regla:

- Si λ_i es positivo para toda i , es un mínimo
- Si λ_i es negativo para toda i , es un máximo
- Si hay ambos signos es un punto de silla

$$|\mathbf{B} - \lambda \mathbf{I}| = 0 \quad (2.11)$$

$$\hat{Y} = \hat{Y}_0 + \lambda_1 w_1^2 + \lambda_2 w_2^2 + \dots + \lambda_k w_k^2 \quad (2.12)$$

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización inicial y final de bioetanol

Para la caracterización y composición fisicoquímica inicial y final del bioetanol se determinaron una serie de parámetros en base a normativas nacionales e internacionales que rigen el uso etanol como combustible carburante. En la Tabla 3.1 se muestran los valores obtenidos en la caracterización inicial del bioetanol.

Tabla 3.1 Valores de la caracterización inicial y final de bioetanol

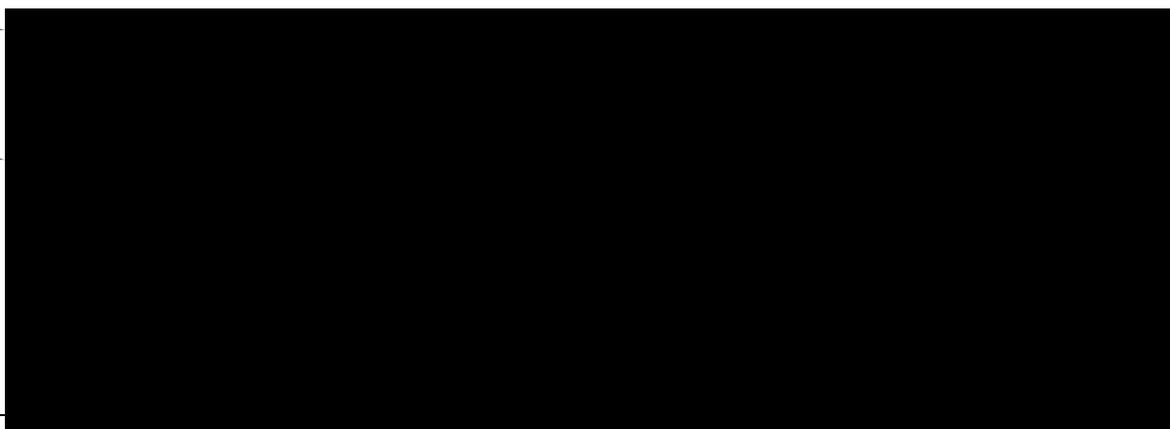
Característica	Especificación	Caracterización Inicial	Caracterización Final
Aspecto	Exento de impurezas	Libre de impurezas	Libre de impurezas
Color	Incoloro	Transparente	Transparente
Contenido de alcohol	min. 99.3 % vol.	96.0 % vol.	99.8 % vol.
Contenido de humedad	máx. 0.4 % vol.	6.03 % vol.	0.11 % vol.
Ácidos totales	máx. 30 mg/l	0.593 mg/l	0.0 mg/l
Densidad a 20°C	min. 0.792 g/ml	0.8063 g/ml	0.8063 g/ml
pH	6.5-9.0	7.59	7.86
Conductividad eléctrica	máx. 500 $\mu\delta$ /m	19.1 $\mu\delta$ /m	22.4 $\mu\delta$ /m

Los valores obtenidos para cada una de las propiedades analizadas cumplen satisfactoriamente los requisitos establecidos por las normas internacionales ASTM-D (4052, 4806, 1613 y 1125), indicando que este alcohol puede ser utilizado como un combustible carburante en motores de combustión interna.

3.2. Evaluación del proceso de capacidad de adsorción (zeolitas naturales y sintéticas)

El resultado experimental de la capacidad de adsorción de agua en fase líquida de la zeolita Z_{N1} indica que este tamiz molecular puede adsorber $0.4987 \text{ g}_{\text{agua}}/\text{g}_{\text{zeolita}}$ como se muestra en las Figuras 3.1 y 3.2, en donde se observa claramente un comportamiento de isoterma de adsorción y no de tendencia. De igual manera fueron evaluados los modelos de Langmuir y Freundlich, siendo este el último el que presenta el mayor ajuste a los valores experimentales en todas las concentraciones analizadas, teniendo una R^2 de 0.9977, los valores de las constantes calculados para cada modelo se muestran en la Tabla 3.2

Tabla 3.2 Resultados analíticos de las isotermas de adsorción empleando los modelos de Langmuir y Freundlich



El parámetro q_0 estimado por Gabrus y Downarowicz (2016) para una malla molecular del tipo ZMS3A puede llegar adsorber $0.3900 \text{ g}_{\text{agua}}/\text{g}_{\text{zeolita}}$, los datos experimentales obtenidos por estos autores fueron validados por el modelo de Toth, obteniendo una R^2 de 0.9890. Cabe mencionar que la zeolita Z_{N1} presenta una eficiencia superior del 21.8% en la adsorción de agua en fase líquida comparado con la utilizada por dichos autores.

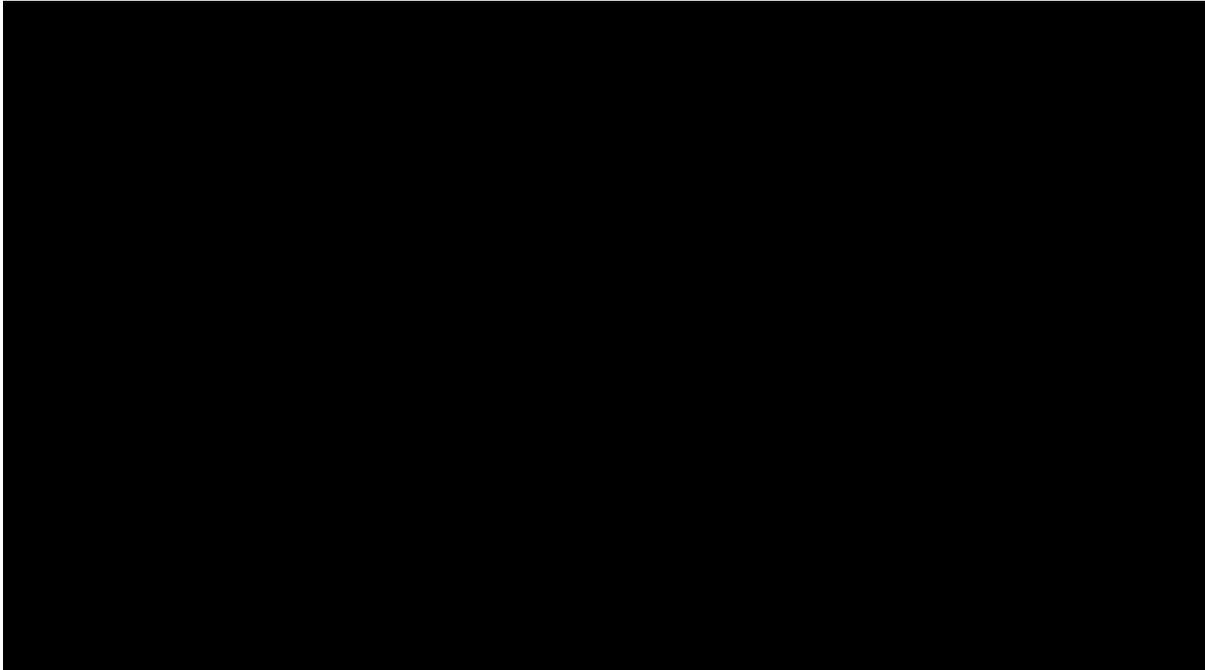


Figura 3.1 Isotherma de adsorción de la zeolita Z_{N1} utilizando el modelo de Langmuir

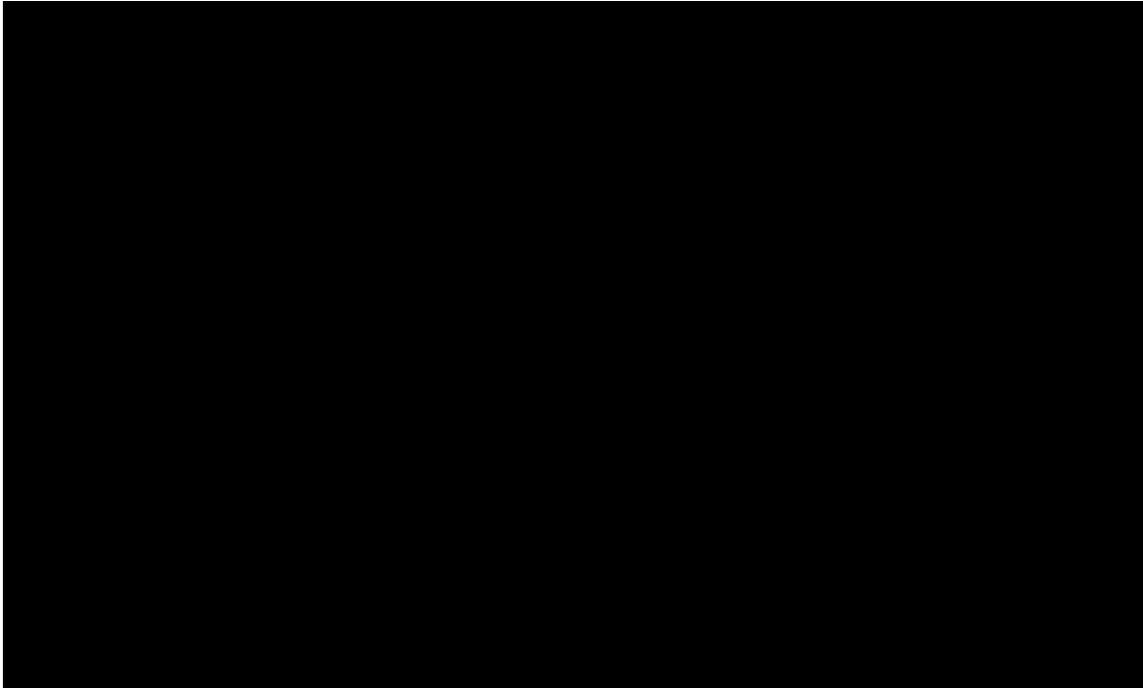


Figura 3.2 Isotherma de adsorción de la zeolita Z_{N1} utilizando el modelo de Freundlich

Las isotermas de adsorción calculadas para la zeolita Z_{S1} se presentan en la Figura 3.3 y 3.4, en donde se indica que tiene la capacidad de adsorber $0.3727 \text{ g}_{\text{agua}}/\text{g}_{\text{zeolita}}$. Por otra parte, el modelo de Freundlich, describe con un error máximo del 0.31% la adsorción de agua en esta malla molecular, en tanto que el modelo de Langmuir arroja una variación del 2.2 % comparado con los datos experimentales obtenidos, las constantes calculadas para estos modelos se muestran en la Tabla 3.2. Yamamoto *et al.* (2012) estudiaron la capacidad de adsorción de una zeolita FAU-Na en donde obtuvieron un valor q_0 de $0.19 \text{ g}_{\text{agua}}/\text{g}_{\text{zeolita}}$, siendo el modelo de Langmuir el que presentó un mejor ajuste, teniendo una R^2 de 0.9970, sin embargo, este tamiz molecular presenta una menor eficiencia del 49.03% respecto a la Z_{S1} , la cual puede retener mayor cantidad de humedad en su área superficial y puede ser utilizada en lechos empacados para la deshidratación de etanol.

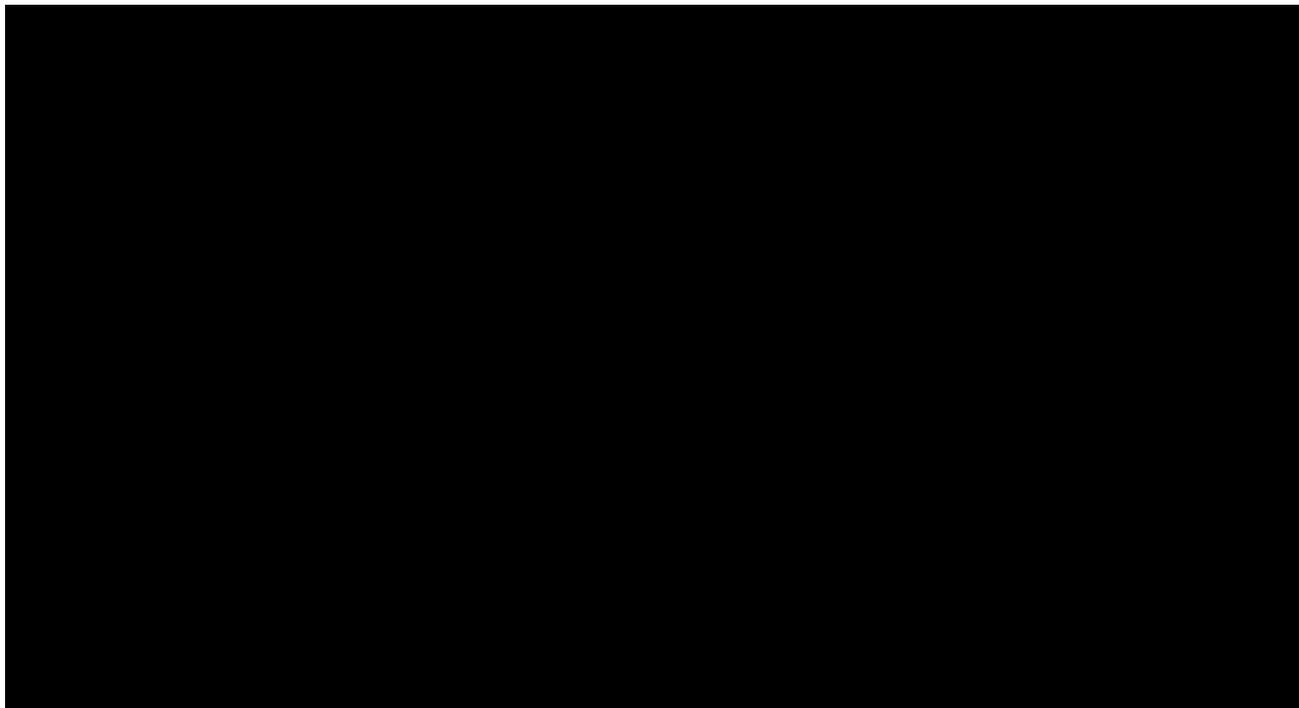


Figura 3.3 Isotherma de adsorción de la zeolita Z_{S1} utilizando el modelo de Freundlich

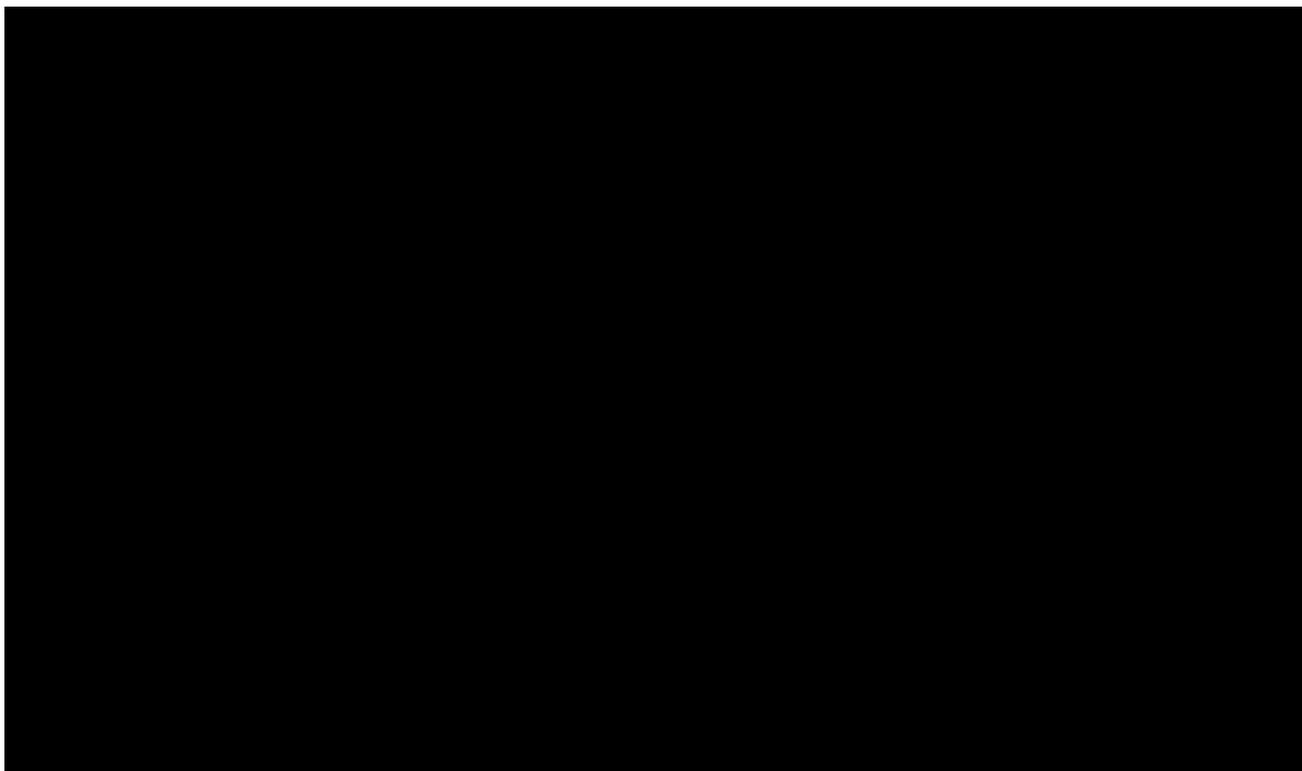


Figura 3.4 Isotherma de adsorción de la zeolita Z_{S1} utilizando el modelo de Langmuir

La zeolita Z_{S2} presenta un desempeño favorable en la adsorción de agua en fase líquida, debido a que este tamiz molecular puede adsorber $0.4073 \text{ g}_{\text{agua}}/\text{g}_{\text{zeolita}}$, los modelos de Langmuir y Freundlich presentan un ajuste de 0.8750 y 0.9971; respectivamente, siendo este el último el que presenta el mayor ajuste a los valores experimentales en todas las concentraciones analizadas como se muestra en la Figura 3.5 y 3.6. Por otra parte, Al-asheh *et al.* (2004) evaluaron la capacidad de adsorción de una zeolita de tipo 3A con un tamaño de partícula de 2 mm, obteniendo un valor q_0 de $0.1270 \text{ g}_{\text{agua}}/\text{g}_{\text{zeolita}}$, los datos experimentales calculados por estos autores fueron evaluados por el modelo de GAB teniendo una R^2 de 0.9879. Cabe destacar que la zeolita Z_{S2} presenta una eficiencia mayor del 68.82 % en la adsorción de agua en fase líquida comparado con la utilizada por dichos autores.

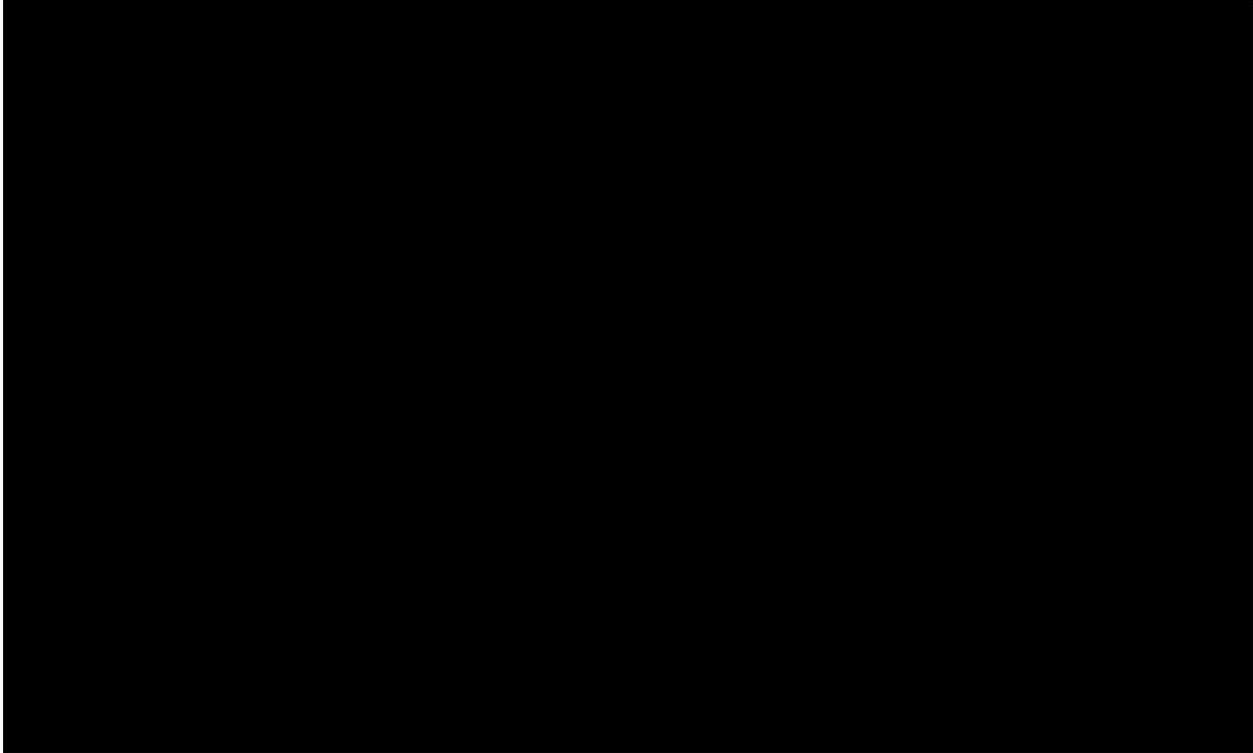


Figura 3.5 Isotherma de adsorción de la zeolita Z_{S2} utilizando el modelo de Langmuir

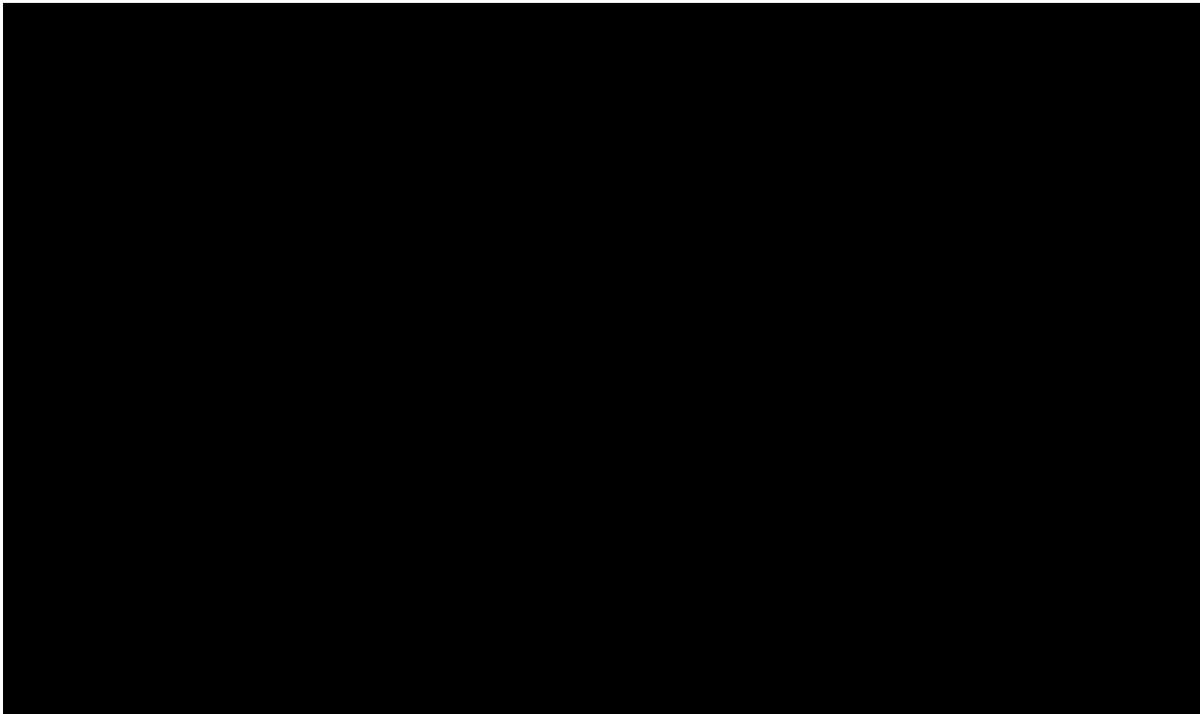


Figura 3.6 Isotherma de adsorción de la zeolita Z_{S2} utilizando el modelo de Freundlich

En la Figura 3.7 y 3.8 se muestran las isotermas de adsorción generadas para evaluar el rendimiento de adsorción de agua de la zeolita Z_{N_2} , teniendo una capacidad hidrofílica de $0.3180 \text{ g}_{\text{agua}}/\text{g}_{\text{zeolita}}$. De acuerdo con los valores calculados en la Tabla 3.2, el modelo de Freundlich puede describir con mayor precisión el proceso de adsorción de agua que se encuentra presente en el etanol, indicando una mayor confiabilidad en la reproducción de los datos experimentales obtenidos, mientras que el modelo de Langmuir presenta un error del 0.79%.

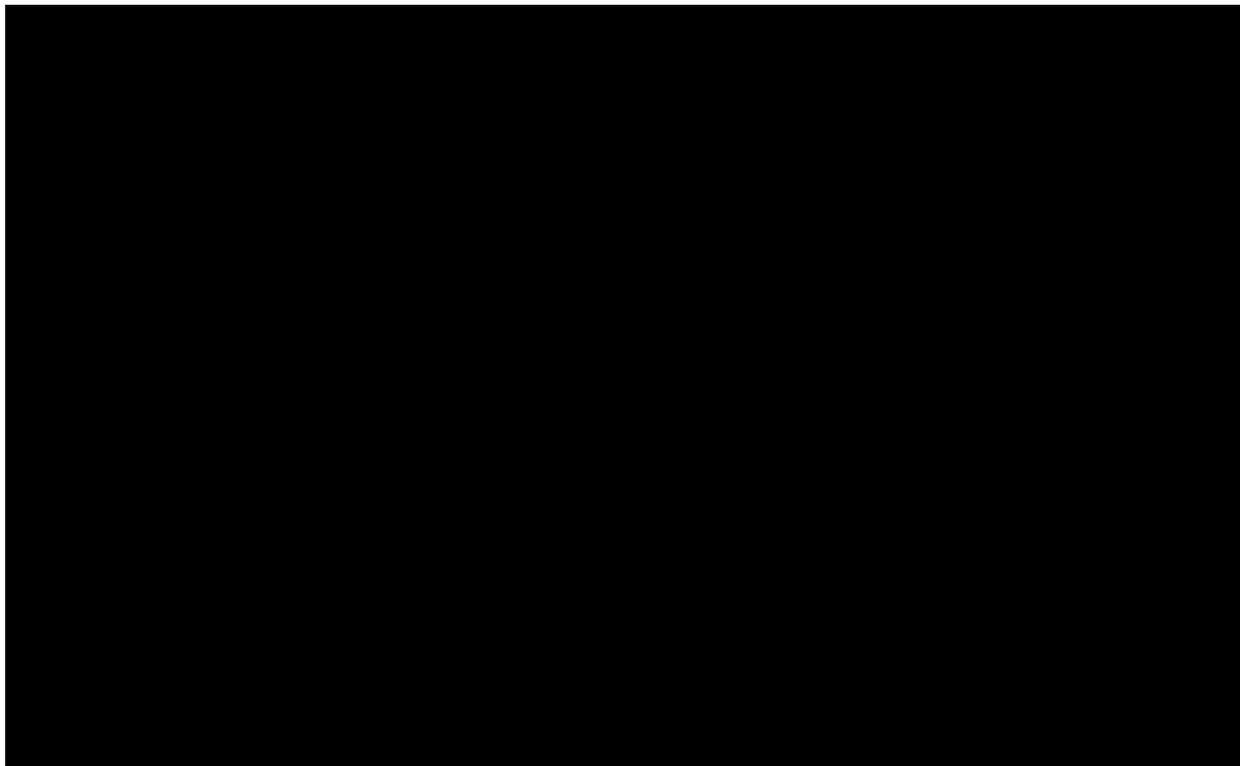


Figura 3.7 Isotherma de adsorción de la zeolita Z_{N_2} utilizando el modelo de Freundlich

Tihmillioglu y Semra (2006) analizaron la capacidad de adsorción de una zeolita sintética de tipo 4A, la cual presenta una hidrofílicidad de $0.19 \text{ g}_{\text{agua}}/\text{g}_{\text{zeolita}}$, comparada con la zeolita Z_{N_2} esta malla molecular tiene una mayor eficiencia del 40.26% en la adsorción de agua. Cabe mencionar que entre mayor abertura presente el poro de un tamiz molecular habrá una mayor permeabilidad de agua, afectando considerablemente el proceso de deshidratación de etanol y disminuyendo el tiempo de operación de la zeolita utilizada.

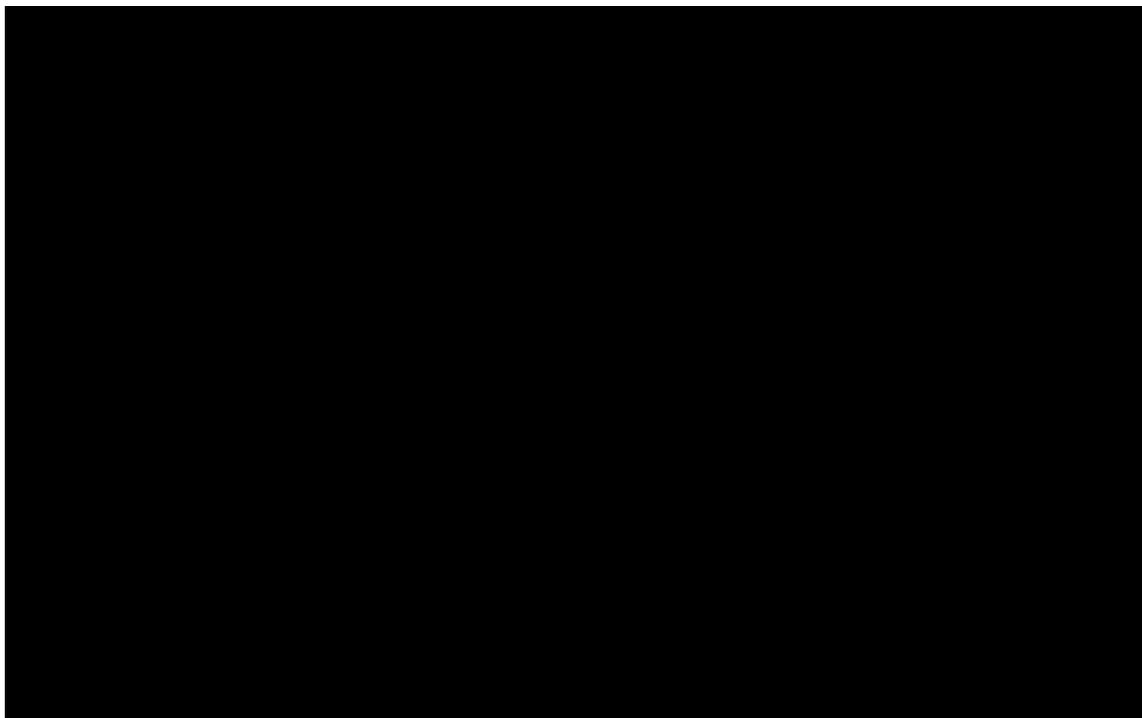


Figura 3.8 Isoterma de adsorción de la zeolita Z_{N2} utilizando el modelo de Langmuir

3.3. Evaluación de rendimiento del sistema TSA

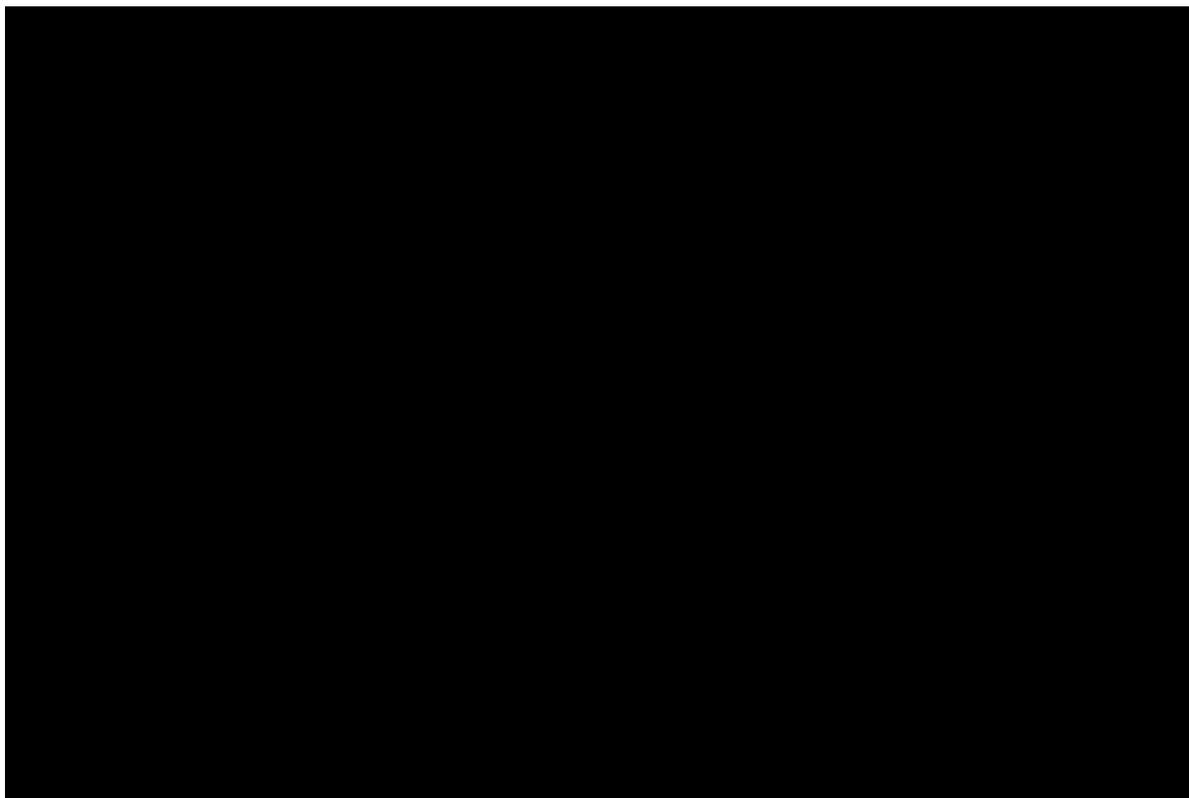
En las siguientes secciones se evalúa el efecto de los parámetros tales como: tiempo de saturación, concentración máxima y capacidad de adsorción del lecho empacado (Q), sobre el proceso de deshidratación de etanol en un sistema TSA por medio de la adsorción con zeolitas naturales y sintéticas, considerándose tres tiempos diferentes de acuerdo a lo planteado en la sección 2.4.

3.3.1. Evaluaciones curvas de ruptura (10 min)

En la Tabla 3.3, se muestra el comportamiento de los parámetros (tiempo de saturación, concentración máxima y (Q) de cada tamiz molecular). Empleando dosificaciones de 100, 200 y 300 g aplicando un tiempo de corrida de 10 min. Se observa que la zeolita Z_{S2} presenta un mejor desempeño (Figura 3.9 c), teniendo una retención de humedad de $0.3054 \text{ kg}_{\text{agua}}/\text{kg}_{\text{zeolita}}$, alcanzando el punto de ruptura en el minuto 8, y una concentración máxima de etanol de 99.9852 % (v/v). Valores

similares fueron obtenidos por Yamamoto *et al.* (2012) quienes emplearon una zeolita FAU-Na en un tiempo de corrida de 50 min, obteniendo un valor Q de 0.1490 $\text{kg}_{\text{agua}}/\text{kg}_{\text{zeolita}}$.

Tabla 3.3. Parámetros de rendimiento de las zeolitas examinadas (10 min)



A partir de las curvas de ruptura (Figura 3.9), se observa que, empleando una dosificación de 300 g, el tiempo de operación del lecho empacado es mayor. Siendo la zeolita Z_{S2} la que presenta un rendimiento superior del 51.22% en la adsorción de agua, requiriendo un menor tiempo de operación dentro de la columna empacada. Al-asheh *et al.* (2004) estudiaron el proceso de deshidratación de etanol, en donde utilizaron un tamiz molecular de tipo 5A alcanzando una concentración máxima de etanol de 98.48% (v/v), teniendo un punto de saturación de 7 min. Encontrándose que la zeolita Z_{S2} presenta un desempeño 1.51% superior en la obtención de etanol anhidro comparado con la utilizada por dichos autores. En tanto que para la zeolita Z_{N1} , Z_{S1} y Z_{N2} los tiempos de ruptura alcanzados fueron de 7, 6 y 6 min respectivamente.

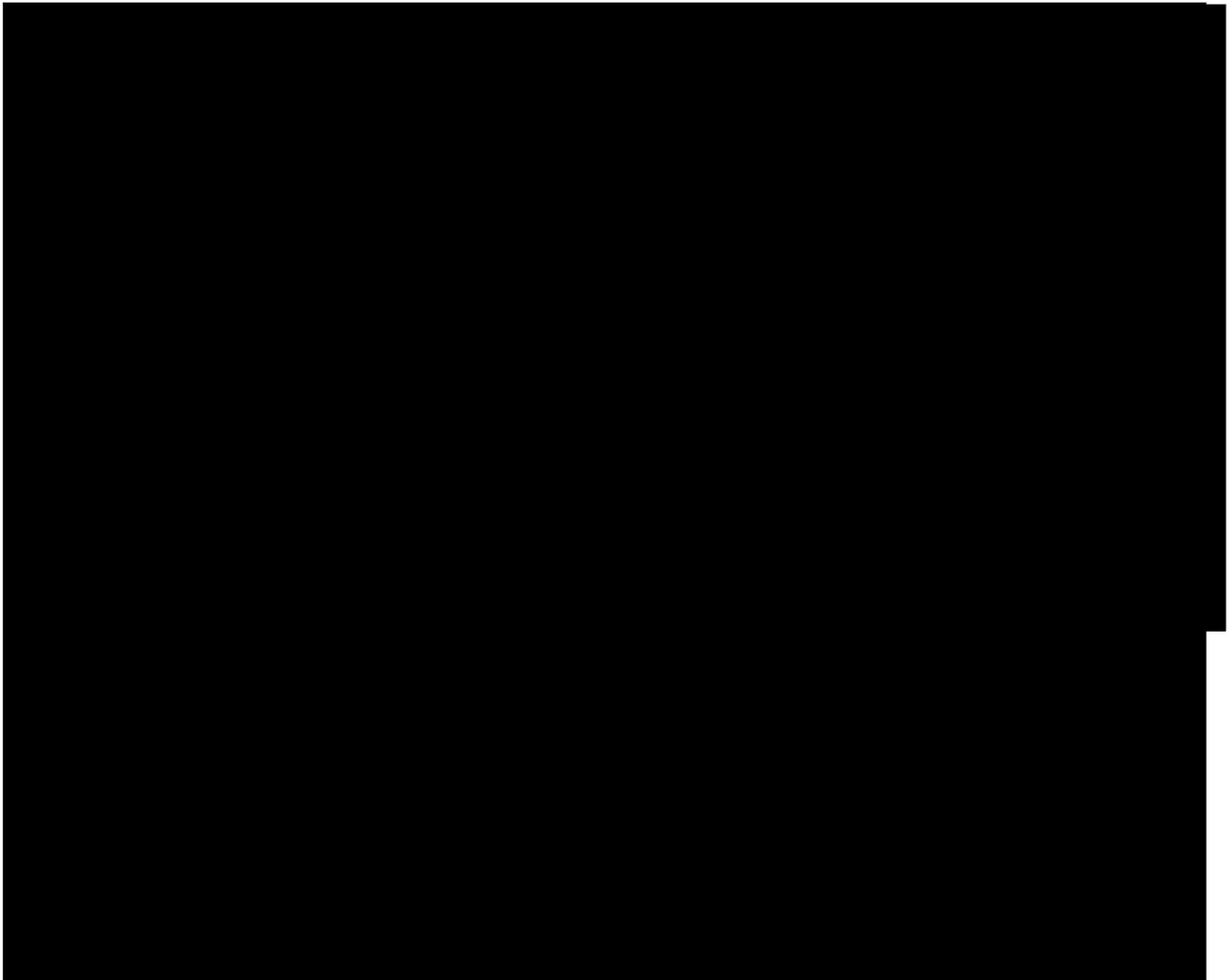
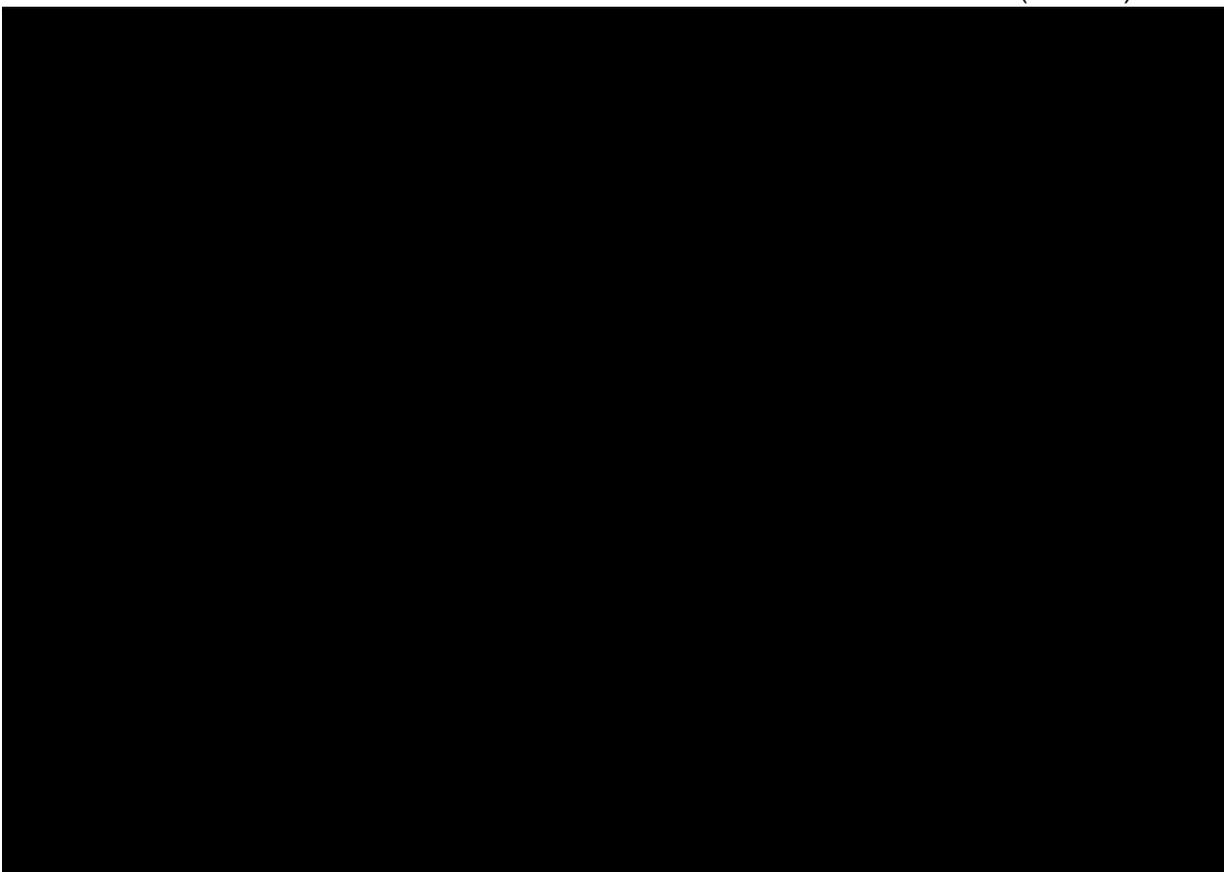


Figura 3.9. Curvas de ruptura para la zeolita (a) Z_{N1} , (b) Z_{S1} , (c) Z_{S2} y (d) Z_{N2} en tiempo de corridas de 10 min

3.3.2. Evaluaciones curvas de ruptura (15 min)

En la Tabla 3.4. se muestran los resultados obtenidos para cada tamiz molecular, en donde se observa que utilizando dosificaciones de 100 y 200 g el lecho empacado presenta tiempo de operación muy corto y una menor eliminación de humedad, debido a que existe un área de contacto menor entre las mallas moleculares y el etanol en fase vapor.

Tabla 3.4. Parámetros de rendimiento de las zeolitas examinadas (15 min)



A partir de la Figura 3.10, se observa que las dosificaciones de 300 g en todos los casos presentan un mayor tiempo de operación. Cabe destacar que la zeolita Z_{N1} alcanzó un valor Q de 0.1650 kg_{agua}/kg_{zeolita} teniendo un punto de saturación de 9 min (Figura 3.10 a), mientras que, el lecho empacado de la zeolita Z_{S2} alcanzando un mayor tiempo de operación, alcanzando el punto de ruptura a los 10.5 min (Figura 3.10 c), sin embargo, solo alcanzó a remover 0.0919 kg_{agua}/kg_{zeolita}. Lalik *et al.* (2006), determinaron la capacidad de adsorción de un lecho empacado utilizando un tamiz molecular de tipo 3Å con un tamaño de partícula de 1.8 mm, teniendo como resultado una remoción de humedad de 0.0750 kg_{agua}/kg_{zeolita}, siendo el lecho empacado de la zeolita Z_{S2} 18.39 % más eficiente en la retención de humedad y alcanzando una concentración de etanol de 99.9279 % (v/v).

De igual forma Tihmillioglu y Semra (2006) estudiaron el proceso de deshidratación de etanol utilizando un tamiz molecular del tipo clinoptilolita (3A) obteniendo el lecho empacado una adsorción de agua de $0.1019 \text{ kg}_{\text{agua}}/\text{kg}_{\text{zeolita}}$, por lo que, la zeolita Z_{N1} siendo de la misma especie a la utilizada por estos autores, presenta un desempeño superior del 38.25%. Por otra parte, las zeolitas Z_{S1} y Z_{N2} presentaron los tiempos de ruptura más cortos (Figura 3.10 b y d) con tiempos de 6 y 7.5 min respectivamente.

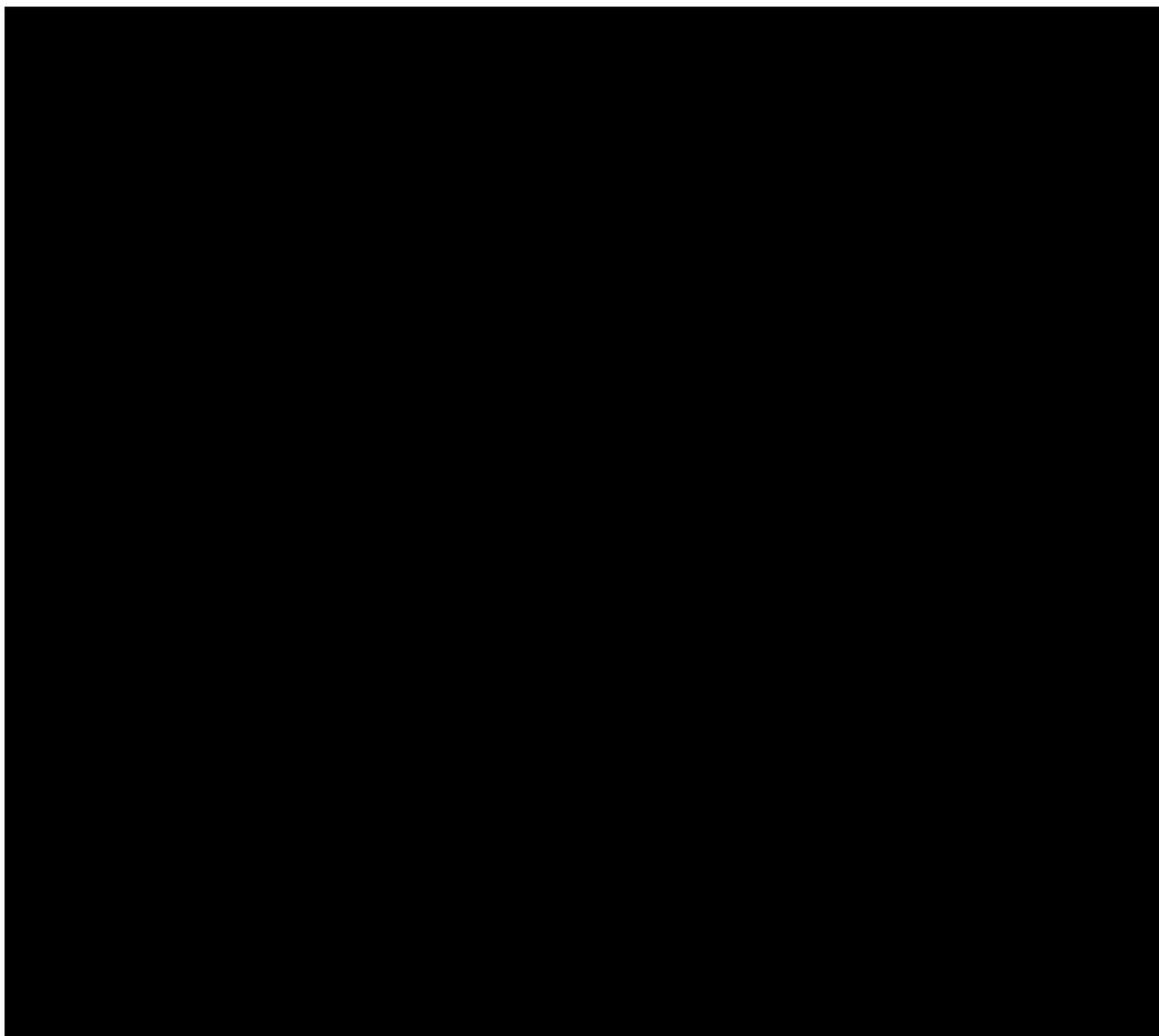
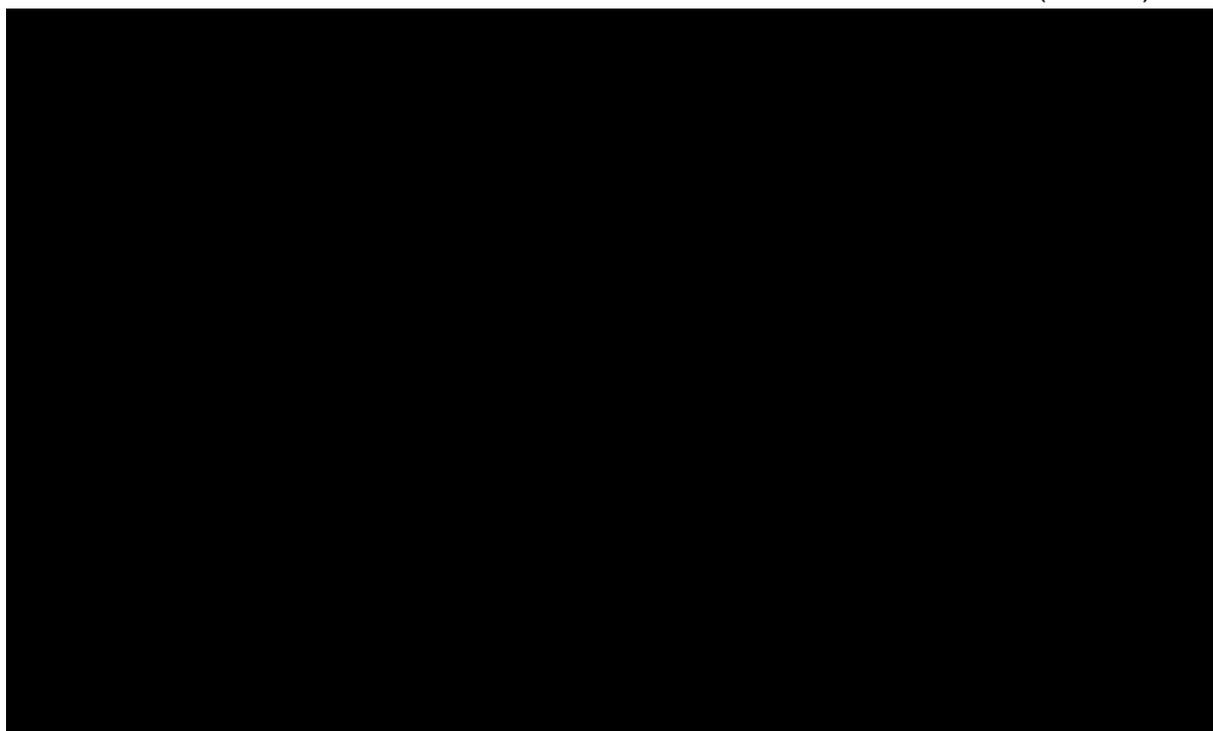


Figura 3.10. Curvas de ruptura para la zeolita (a) Z_{N1} , (b) Z_{S1} , (c) Z_{S2} y (d) Z_{N2} en tiempo de corridas de 15 min

3.3.3. Evaluaciones curvas de ruptura (20 min)

En la Figura 3.11. se esquematiza el comportamiento de las curvas de ruptura para cada zeolita examinada, durante un tiempo de 20 min, empleando dosificaciones de 100, 200 y 300 g para cada tipo tamiz molecular. En la Tabla 3.5. se muestran los valores calculados para cada uno de los tratamientos realizados, siendo en este caso la zeolita Z_{N1} la que presenta un mayor desempeño al alcanzar una adsorción de $0.2122 \text{ kg}_{\text{agua}}/\text{kg}_{\text{zeolita}}$, teniendo un tiempo de saturación de 12 min (Figura 3.11 a), obteniendo concentraciones del 99.9867 % (v/v).

Tabla 3.5. Parámetros de rendimiento de las zeolitas examinadas (20 min)



Ivanova y Karsheva (2007) estudiaron la adsorción de etanol empleando un tamiz molecular del tipo clinoptilolita natural originaria de la zona montañosa de Rodopa (Bulgaria), teniendo un tamaño de partícula de 2 mm, quienes reportan que el punto de ruptura del lecho empacado utilizando esta malla molecular se da en el minuto 10, presentando una capacidad de adsorción de $0.1086 \text{ kg}_{\text{agua}}/\text{kg}_{\text{zeolita}}$, siendo la zeolita Z_{N1} 48.83% más eficiente en la retención de humedad, cabe mencionar que esta zeolita presenta un menor tamaño de partícula y a su vez perteneciendo a la

misma especie de zeolita. Los tiempos de ruptura de las zeolitas analizadas (zs1, zs2 y zn2) fueron menores 8, 10 y 8 min respectivamente (Figura 3.11 b, c y d) resultando no adecuadas para este estudio.

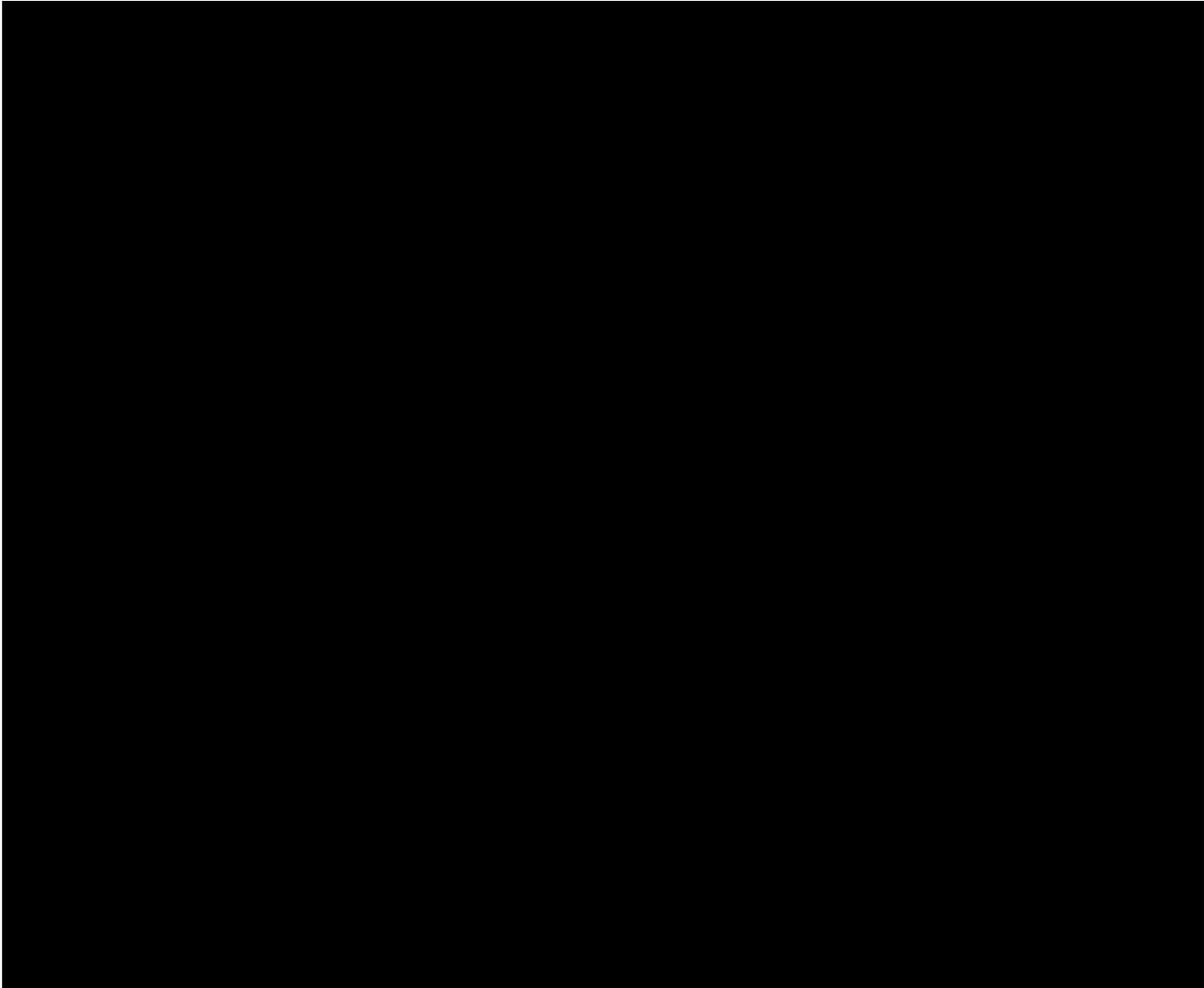


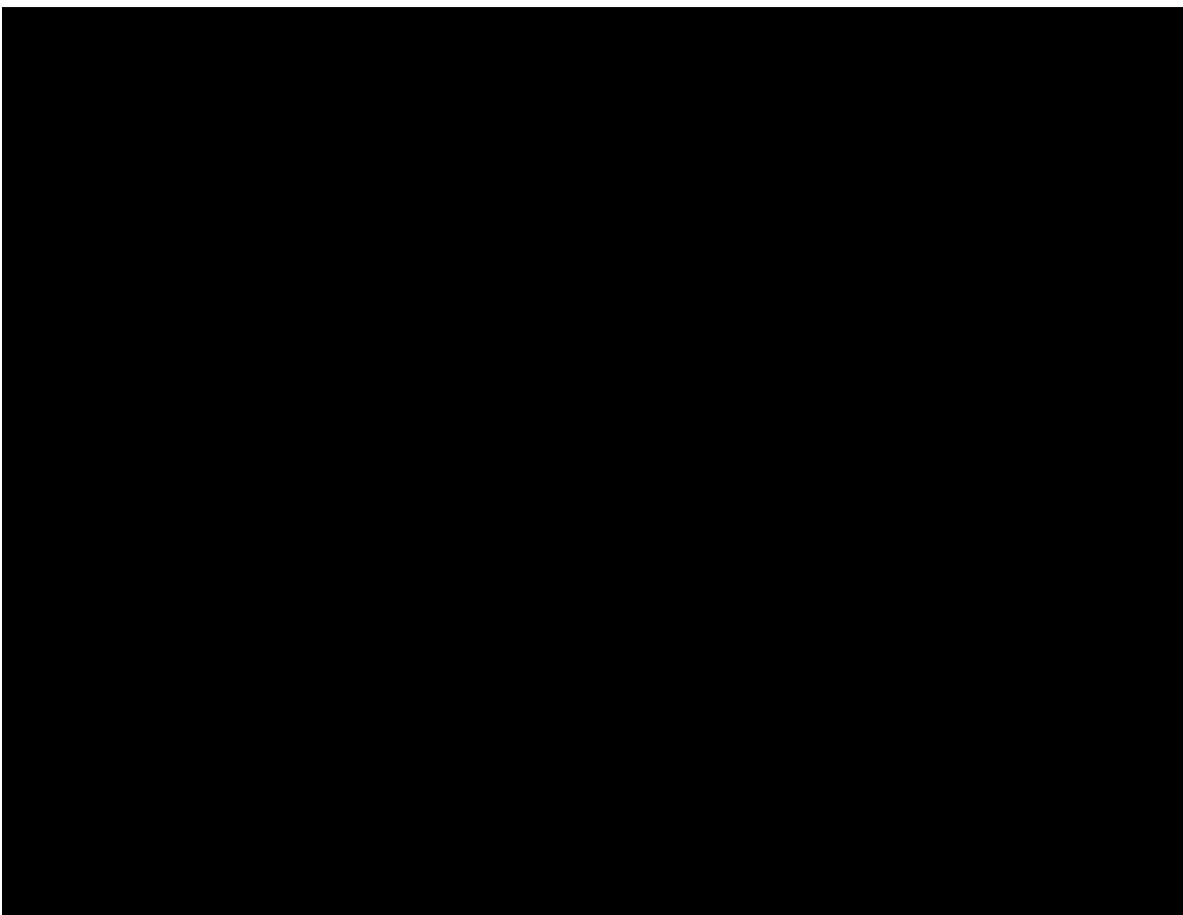
Figura 3.11. Curvas de ruptura para la zeolita (a) Z_{N1} , (b) Z_{S1} , (c) Z_{S2} y (d) Z_{N2} en tiempo de corridas de 20 min

3.4. Evaluación y optimización del sistema PSA (Adsorción por oscilación de presión)

A partir de los resultados obtenidos del rendimiento del sistema TSA (sección 3.3), se determinó que los tamices moleculares que presentaron un mejor desempeño en

la adsorción de agua fueron la zeolita Z_{N1} y Z_{S2} . En la Tabla 3.6, se muestran los resultados obtenidos para la minimización de humedad del sistema PSA (Adsorción por oscilación de presión) para cada una de las mallas moleculares mencionadas.

Tabla 3.6 Optimización del sistema PSA utilizando la zeolita Z_{N1} y Z_{S2} ; minimización del contenido de humedad en el etanol



3.4.1. Evaluación y optimización del sistema PSA utilizando la zeolita Z_{N1}

En la Tabla 3.6, se muestran los resultados obtenidos de la optimización del sistema PSA, planteada en la sección 2.5, para la zeolita Z_{N1} (Y_1), el análisis de datos se realizó empleando el software MINITAB 2019 versión 19.1 (64-bit), generando el ANOVA y el gráfico de probabilidad normal (Anexo A1) con una dispersión de 0.23% generando el polinomio de segundo orden con un ajuste de 76.25% el cual se muestra en la Ec. 3.1

$$\text{Humedad (\%)} = 2.86 - 0.0680 X_1 - 0.0433 X_2 - 0.00687 X_3 + 0.001017 X_1^2 + 0.000779 X_2^2 + 0.000015 X_3^2 - 0.000088 X_1 * X_2 - 0.000046 X_1 * X_3 + 0.000043 X_2 * X_3 \quad (3.1)$$

Mediante la MSR se analizó el efecto de la presión en función de la carga sobre la reducción de humedad, encontrando la minimización del proceso en los niveles medios de operación como se observa en la gráfica de superficie de respuesta (Figura 3.12), dichas condiciones de operación alcanzan un porcentaje de humedad de 0.1091 por lo que se obtiene una concentración máxima de etanol de 99.8908% (v/v), valores superiores de 0.20% a los reportados por Karimi *et al.* (2016) quienes alcanzan una concentración máxima de 99.70% (v/v) obteniendo un punto de silla en la GSR presentada en dicha investigación. De forma general en el proceso se observa que el tiempo no tiene efecto significativo sobre la reducción de humedad, por lo tanto, la minimización del proceso en base al diagrama de contornos (Figura 3.13) se da en un rango de presión de 35 a 46 cmHg y utilizando cargas de 210 a 310 g de zeolita.

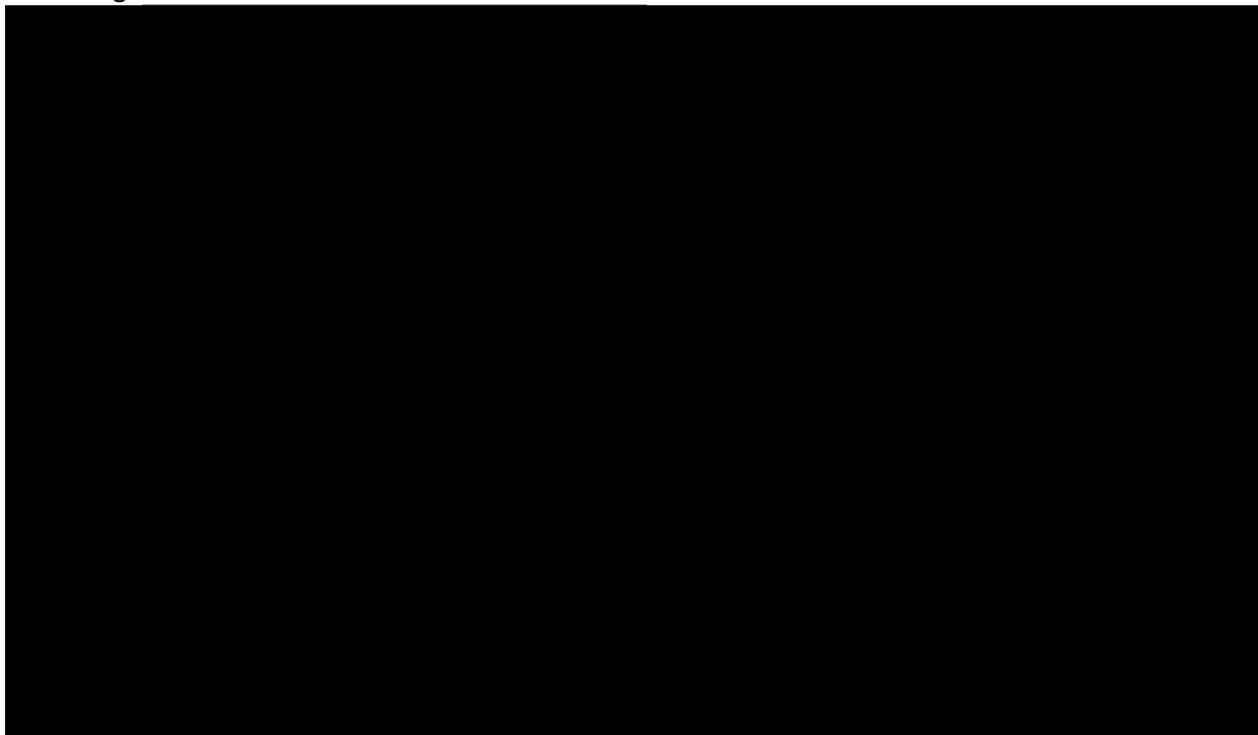


Figura 3.12 Gráficas de superficies de respuesta de la minimización de humedad utilizando la zeolita Z_{N1}; a) presión vs. carga, b) presión vs. tiempo y c) tiempo vs. carga.

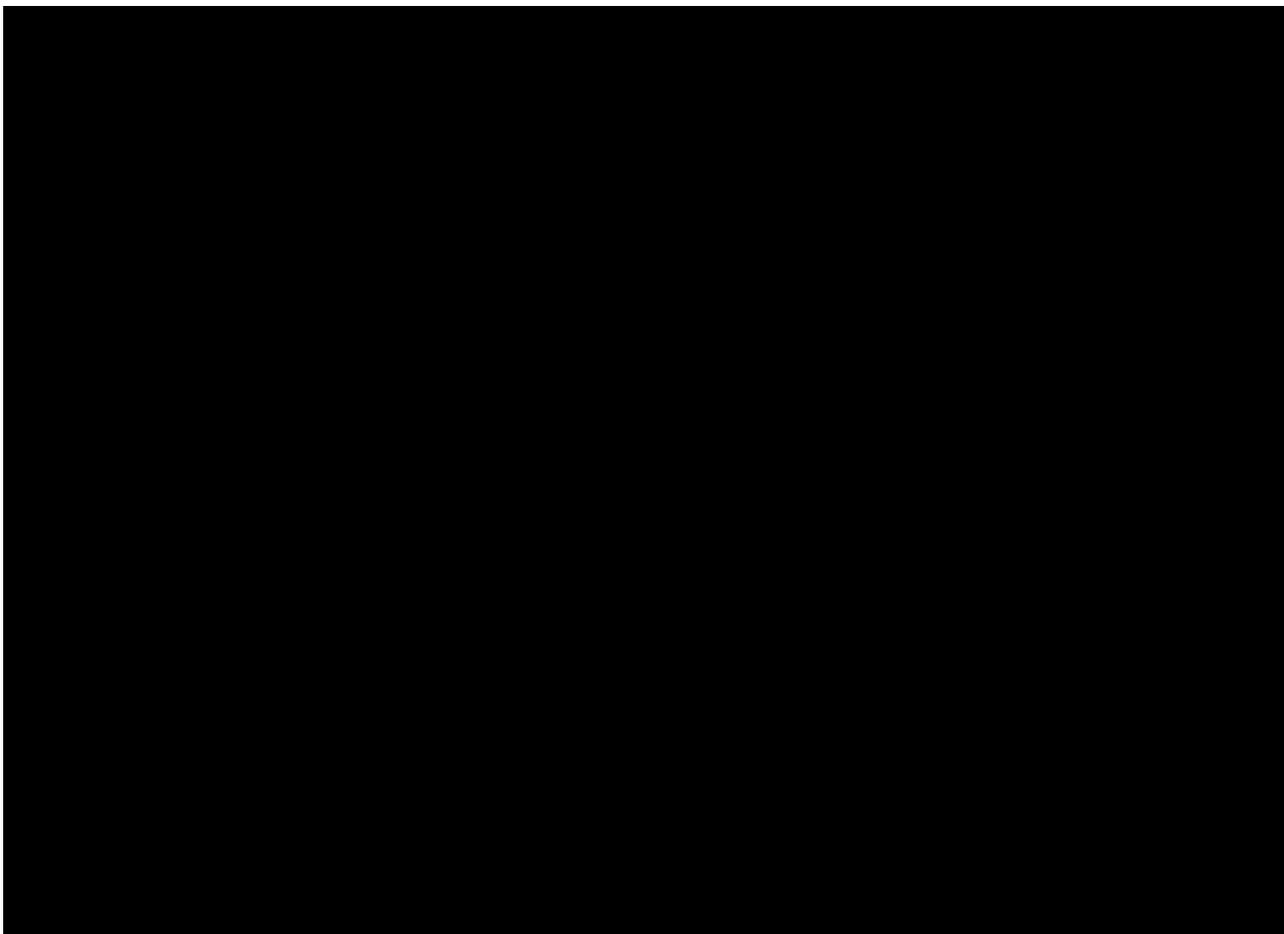


Figura 3.13 Gráfico de contornos de la zona óptima de minimización de humedad del proceso PSA utilizando la zeolita Z_{N1} ; a) presión vs. tiempo, b) presión vs. carga y c) carga vs. tiempo

Mediante un análisis canónico (Ec. 2.10) se determinaron los puntos estacionarios de la optimización del proceso PSA, generados a partir del modelo experimental de la Ec. 3.1, determinándose una presión de 40.16 cmHg, un tiempo de 22.734 min y una dosificación de 257.994 g de zeolita. A partir de la Ec. 3.2 que representa la forma canónica del modelo experimental y la denotación positiva de los valores propios ($\lambda_1=1.3$, $\lambda_2=7.7$, $\lambda_3=1.0$) establecidos en la ecuación se comprueba la optimización en la minimización de humedad presente en el etanol y validan los puntos estacionarios obtenidos en el proceso que se localizan en el gráfico de contornos de la Figura 3.13.

$$\hat{y} = 2.86 + 1.392 \times 10^{-5} w_1^2 + 7.729 \times 10^{-4} w_2^2 + 1.024 \times 10^{-3} w_3^2 \quad (3.2)$$

3.4.2. Evaluación y optimización del sistema PSA utilizando la zeolita Zs2

La experimentación del proceso PSA utilizando la malla molecular Zs2 (Y2) presenta los resultados que se encuentran en la Tabla 3.6, en donde el análisis de datos se realizó mediante el software MINITAB 2019 versión 19.1 (64-bit), generando el ANOVA y el gráfico de probabilidad normal con una dispersión de 0.26% (Anexo A2), en donde fue generado el polinomio de segundo orden el cual se muestra en la Ec. 3.3, teniendo un ajuste del 73.70%.



A partir del gráfico de superficie de respuesta que se muestra en la Figura 3.14 se observa que las condiciones medias de operación llevan a una minimización del proceso de deshidratación PSA, alcanzándose concentraciones finales del 99.9055% (v/v), siendo este proceso 0.02 % más eficiente al reportado por Jeong *et al.* (2012) quienes alcanzaron una concentración máxima de etanol del 99.89% (v/v). Por lo tanto, mediante la Figura 3.15 se delimita la región de minimización de humedad, para los parámetros evaluados siendo: presión de 35 a 44 cmHg, en tiempos de corridas de 15 a 26 min y cargas de 190 a 210 g. Cabe mencionar que, dentro del proceso el tiempo no tiene efecto significativo sobre la reducción de humedad.



Figura 3.14 GSR de la minimización de humedad utilizando la zeolita Z_{s2} ; a) carga vs. presión, b) tiempo vs. presión y c) carga vs. tiempo

Mediante un análisis canónico (Ec. 2.10) se determinó los puntos estacionarios de la optimización de proceso de adsorción para un sistema PSA, los cuales fueron generados a partir del modelo experimental de la Ec. 3.3, determinándose una presión óptima de 38.869 cmHg, un tiempo de operación de 20.634 min y una carga de zeolita de 216.84 g.



Figura 3.15 Gráfico de contornos de la zona óptima de minimización de humedad del proceso PSA utilizando la zeolita Zs2; a) presión vs. tiempo, b) carga vs. presión y c) tiempo vs. carga

A partir de la Ec. 3.4 que representa la forma canónica del modelo experimental y la denotación positiva de los valores propios ($\lambda_1=2.7$, $\lambda_2=2.8$, $\lambda_3=4.8$) contenidos en la ecuación se comprueba la minimización del contenido de humedad en el etanol y los puntos estacionarios que se localizan en el gráfico de contornos de la Figura 3.14.

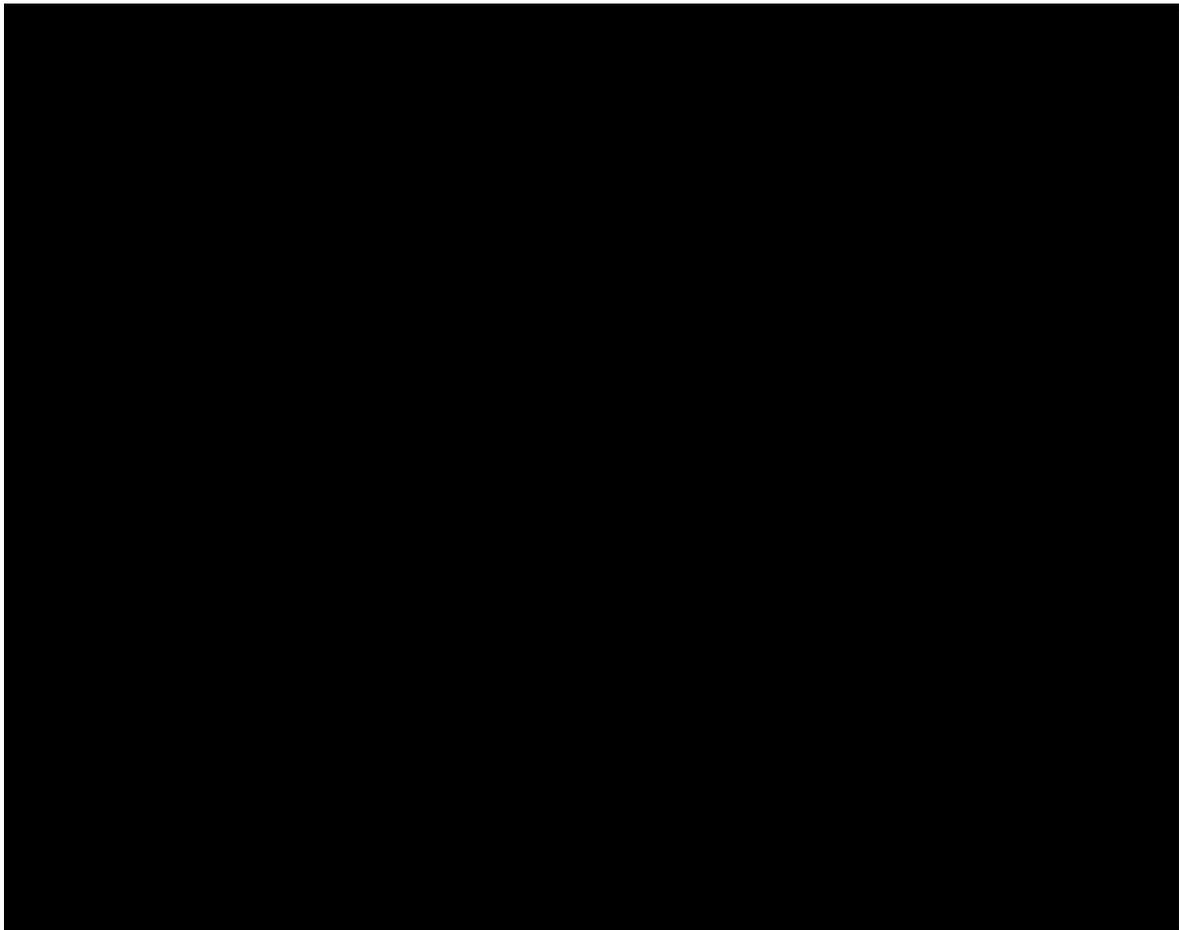
$$\hat{y} = 1.115 + 2.744x10^{-6}w_1^2 + 2.865x10^{-4}w_2^2 + 4.818x10^{-4}w_3^2 \quad (3.4)$$

3.5. Optimización del proceso de regeneración de zeolitas (Z_{s2})

Los resultados obtenidos para la regeneración de las zeolitas (Z_{s2}), se presentan en la Tabla 3.7, obtenidos a partir del diseño CDC establecido en la sección 2.6. El análisis estadístico del diseño experimental propuesto se realizó utilizando el software MINITAB 2019 versión 19.1 (64-bit), generando el ANOVA y el gráfico de probabilidad normal con una dispersión de 0.22% (Anexo B1), en donde se obtuvo un modelo de segundo orden (Ec. 3.5) teniendo una R² de 77.70%.

$$\begin{aligned} \text{Concentración (\% v/v)} = & 0.753 - 0.00480 X_1 - 0.0217 X_2 - 0.00247 X_3 + 0.000017 \\ & X_1^2 + 0.000394 X_2^2 + 0.000150 X_3^2 - 0.000014 X_1 * X_2 - 0.000066 X_1 * X_3 + 0.000235 \\ & X_2 * X_3 \end{aligned} \quad (3.5)$$

Tabla 3.7. Optimización del proceso de regeneración de zeolitas



Se alcanzó la maximización de la concentración de etanol como se observa en la Figura 3.16, empleando niveles altos de operación, es decir que, a temperaturas y flujos altos los tamices moleculares se regeneran satisfactoriamente y en consecuencia la purificación de etanol aumentará considerablemente, alcanzando concentraciones de 99.9089% (v/v). Estos resultados muestran un desempeño superior al 1.06% a los reportados por Chen *et al.* (2014), en donde alcanzaron una concentración del 99.30% (v/v).

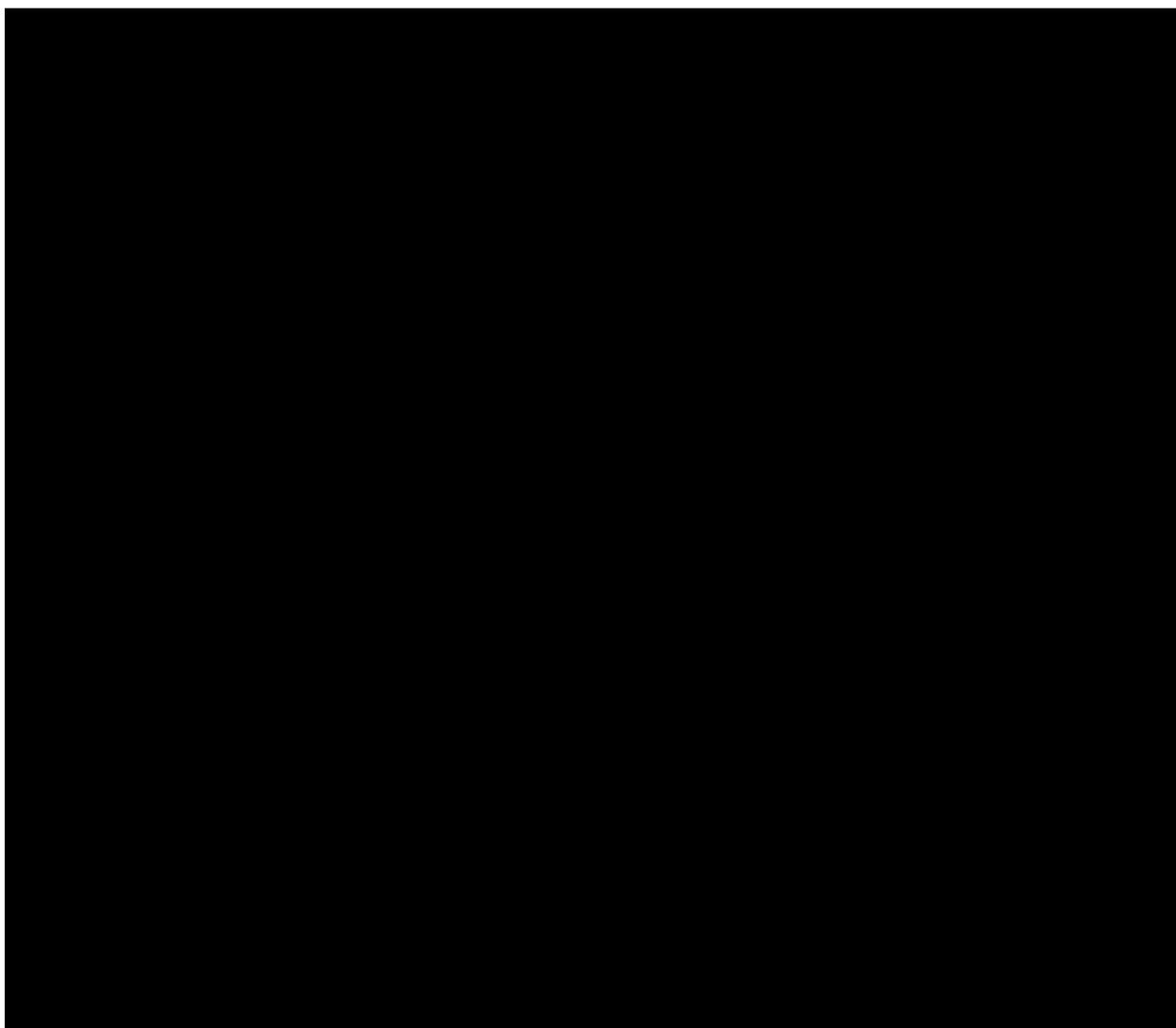


Figura 3.16 GSR de la maximización de la concentración de etanol; a) presión vs. temperatura, b) tiempo vs. temperatura y c) presión vs. tiempo.

Mediante el análisis de gráficos de contorno (Figura 3.16) se observa que la presión tiene un efecto muy significativo sobre el incremento de la concentración de etanol, por lo tanto, la maximización del proceso en base a este diagrama se da en un rango de temperatura de 140 a 220 °C, utilizando presiones de 1.2 y mayores a 2.5 atm, con tiempos de operación entre 10 a 22 min.

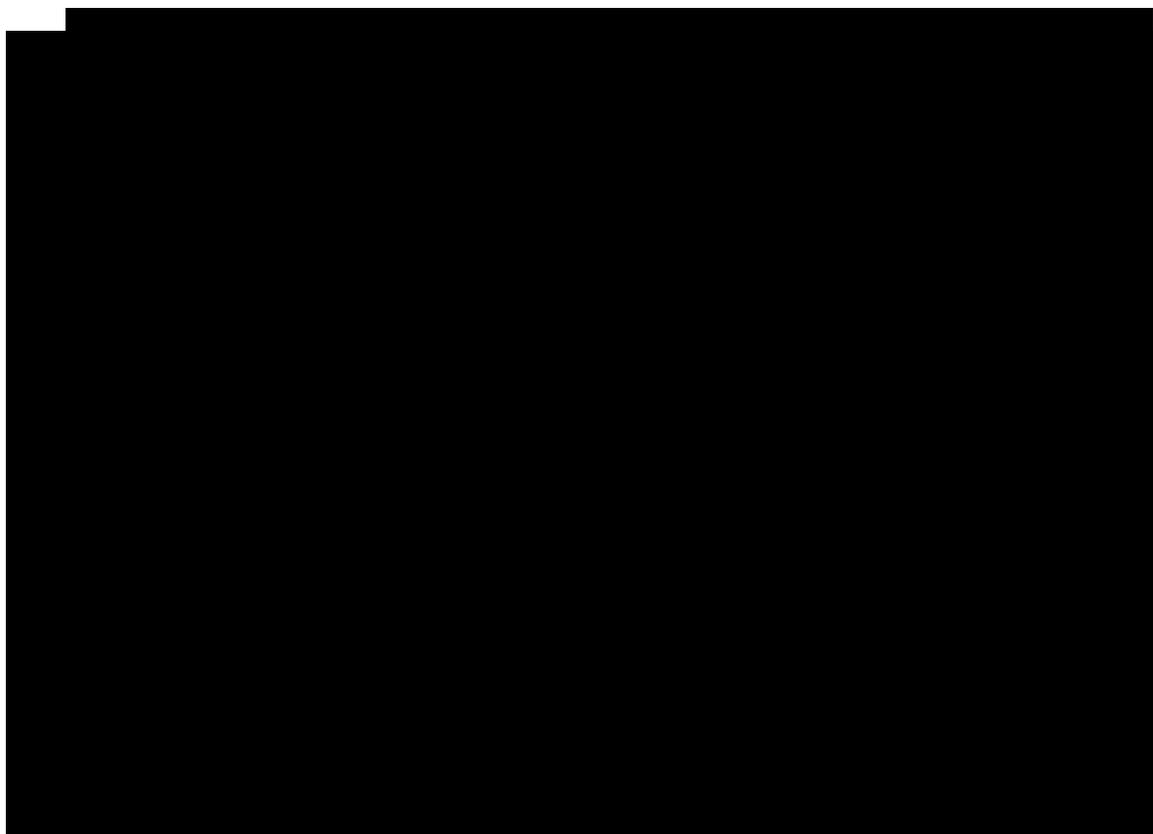


Figura 3.17 Gráfico de contornos de la zona óptima de maximización de concentración del proceso de regeneración; a) tiempo vs. temperatura, b) presión vs. temperatura y c) presión vs. tiempo

Mediante la evaluación del análisis canónico se determinó los puntos estacionarios de la optimización del proceso regenerativo, los cuales fueron generados a partir del polinomio de la Ec. 3.5, determinándose una temperatura de 258.92 °C, un tiempo de 14.56 min y una presión de 1.60 atm.

A partir de la Ec 3.6 que representa la forma canónica del modelo experimental, se comprueba la maximización de la concentración de etanol, debido a la denotación negativa de los valores propios ($\lambda_1 = -4.4$, $\lambda_2 = -1.8$, $\lambda_3 = -8.0$) y los puntos estacionarios obtenidos en el proceso que se localizan en el gráfico de contornos de la Figura 3.16

$$\hat{y} = 0.753 - 4.415 \times 10^{-4} w_1^2 - 1.835 \times 10^{-4} w_2^2 - 8.09 \times 10^{-4} w_3^2 \quad (3.6)$$

3.6. Validación de la optimización del sistema PSA utilizando la zeolita Zs2

De acuerdo a los resultados óptimos obtenidos en la sección 3.4.2. fueron reproducidas dichas condiciones de operación para la validación y confiabilidad del proceso PSA, en donde se deshidrato etanol con una pureza al 88% (v/v) alcanzando concentraciones del 94.68% (v/v), estos resultados son superiores a los reportados por Chen *et al.* (2014) en donde llevaron a cabo la deshidratación de etanol (concentración inicial de 90.05 %) utilizando una malla molecular de tipo 3Å, logrando alcanzar una pureza del 93.62% (v/v), confirmando que la zeolita Zs2 presenta un desempeño del 1.12% respecto al tamiz molecular utilizado por dichos autores. En la Figura 3.18 se esquematiza la curva de ruptura generada a partir de los datos obtenidos durante este proceso, los cuales tienen un comportamiento similar al reportado por Leo *et al.*, (2019) quienes emplearon una zeolita artificial, teniendo un tiempo de ruptura (t_b) de 15 min.

De igual forma fueron validados los parámetros óptimos del proceso de regeneración de zeolitas, obteniendo concentraciones de etanol de 94.69% (v/v), cabe mencionar que la temperatura (258 °C) y el tiempo de operación (14 min) tiene un efecto significativo dentro de esta etapa, ya que Gabrus *et al.*, (2018) regeneraron un tamiz molecular de tipo 3Å a partir de aire caliente a una temperatura de 200 °C por un tiempo de 25 min, obteniendo una pureza de etanol del 92.00% (v/v), siendo 2.85% más eficiente el uso de CO₂ en la regeneración de zeolitas.



Figura 3.18 Curva de ruptura de la validación del sistema PSA

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

- El someter cada zeolita a un tratamiento térmico a 150 °C, durante 24 h, favoreció la activación de los aluminosilicatos, mejorando la adsorción de la humedad que se encuentra presente en las muestras de etanol a diversas concentraciones.
- El estudio de la capacidad de adsorción en fase líquida permitió identificar que los cuatro materiales adsorbentes examinados son aptos para ser utilizados en lechos empacados dentro del proceso de deshidratación de etanol por oscilación de temperatura (TSA) y por oscilación de presión (PSA). Siendo este último el de mayor eficiencia, debido a que alcanzo mayores concentraciones de etanol y a su vez prolongó el tiempo de operación de las zeolitas.
- La evaluación de los modelos de Langmuir y Freundlich indican que este último describe con un error máximo del 0.29% la adsorción de agua en la zeolita, en tanto que el modelo de Langmuir arroja una variación del 12.5 %. Siendo el modelo de Freundlich el que describe con mayor precisión el proceso de adsorción de agua en zeolitas y puede ser reproducido sin necesidad de llevar a cabo una experimentación.
- La exploración de las condiciones de trabajo dentro del proceso TSA indican que la zeolita Z_{N1} y Z_{S2} generaron concentraciones de etanol entre 99.92 y 99.98% (v/v), operando en tiempos de 20 min y dosificaciones de 300 g. Siendo candidatas ideales para su uso en lechos empacados aplicando una oscilación de presión.
- La optimización del proceso de deshidratación de etanol por oscilación de presión (PSA) indica que hay una remoción de humedad del 99.90%, permitiendo ampliar el tiempo de operación de cada malla molecular (Z_{N1} y

Z_{S2}) y alcanzando concentraciones superiores a las establecidas por la norma internacional (ASTM D4806).

- La optimización del proceso de regeneración de zeolitas (Z_{S2}) indica que a mayores temperaturas de operación y presiones altas de CO₂, el proceso requiere de un menor tiempo de operación y en consecuencia hace sustentable de forma significativa el proceso de deshidratación de etanol. Cabe mencionar que una vez aplicado este proceso el material adsorbente presenta un mejor desempeño en la retención de humedad.

RECOMENDACIONES

- Evaluar el uso y las características de adsorción de otros tamices moleculares con un tamaño de poro 3A y 4A, tomando en cuenta su tamaño de partícula y poder ampliar la base de datos que se tiene de estos aluminosilicatos.
- Diseñar y proporcionar un sistema que controle el flujo de vapor del etanol en condiciones atmosféricas, con la finalidad de evitar caídas de presión en el sistema de deshidratación de etanol.
- Adecuar sensores de temperatura a diferentes alturas de la columna empacada para tener un mayor control en la temperatura del sistema.
- Explorar con mayor análisis la modificación estructural de las zeolitas sintéticas para tener un mayor rendimiento en el proceso de adsorción, al igual que hacer mediciones previas con estos nuevos materiales adsorbentes.

ANEXOS

ANEXOS

Anexo A1 ANOVA de la evaluación y optimización del sistema PSA utilizando la zeolita Z_{N1} (Comprobación de hipótesis experimentales)

En la Tabla A1 se muestra el Análisis de Varianza (ANOVA) del MSR propuesto en el apartado 2.5, se comprobó que la hipótesis nula H_0 se aceptada, debido a que los factores X_1 =Presión, X_2 =Tiempo y X_3 =Carga se encuentran dentro de la probabilidad estadística ($F_{ctrl}=6.39$) y en consecuencia las variables no intervienen de forma significativa en el proceso. Por otra parte, en la Figura A1 se puede observar que todos los residuos se encuentran dentro de la normalidad y distribuidos aleatoriamente.

Tabla A1 ANOVA de diseño CDC para la evaluación y optimización del sistema PSA utilizando zeolita Z_{N1}

Factor	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	F	Valor-P	Nivel de probabilidad	Términos de R ²
Regresión	9	3.1693	3.5214	2.50	0.120	0.1204	0.7625
Lineal	3	1.0636	3.5455	2.51	0.142	0.1421	0.2559
X ₁ Presión	4	8.3772	2.0943	1.49	0.984	0.3034	0.2015
X ₂ Tiempo	4	0.0134	3.3702	2.39	0.046	0.1483	0.3243
X ₃ Carga	4	2.0582	5.1457	3.65	0.234	0.0652	0.4952
Cuadrático	3	1.9021	6.3406	4.50	0.046	0.0464	0.4576
Lineal	3	2.0350	6.7834	0.48	0.706	0.7057	0.0489
Error total	7	9.8710	1.4101				0.2374

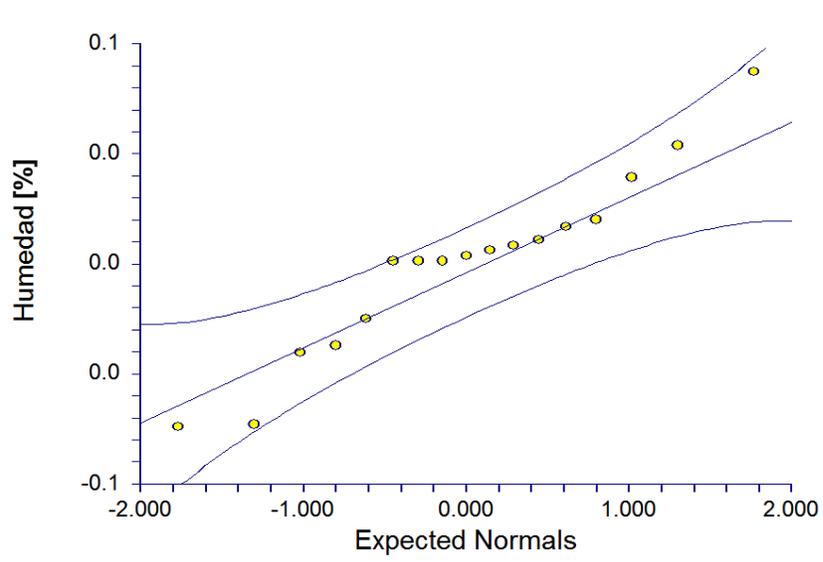


Figura A1 Gráfica de probabilidad normal representativa del modelo CDC de optimización del sistema PSA para la zeolita Z_{N1}

Anexo A2 ANOVA de la evaluación y optimización del sistema PSA utilizando la zeolita Z_{S2} (Comprobación de hipótesis experimentales)

En base a las variables representativas que intervienen en la experimentación, propuestas en el apartado 2.5, se puede comprobar que se acepta la hipótesis nula H_0 , debido a que los factores X_1 =Presión, X_2 =Tiempo y X_3 =Carga se encuentran dentro de la probabilidad estadística ($F_{ctrl}=6.39$), estadísticamente ningún factor resulta significativo. En la Tabla A2 se muestra el ANOVA generado a partir de los resultados obtenidos de la Tabla 3.6. De igual forma en la Figura A2 se observa que todos los residuos se encuentran dentro de la normalidad y distribuidos aleatoriamente.

Tabla A2 ANOVA de diseño CDC para la evaluación y optimización del sistema
PSA utilizando zeolita Z_{S2}

Factor	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	F	Valor-P	Nivel de probabilidad	Términos de R^2
Regresión	9	2.1385	2.3761	2.18	0.158	0.1584	0.7370
Lineal	3	1.1553	3.8512	0.35	0.791	0.7885	0.0398
X_1 Presión	4	1.8183	4.5459	4.17	0.341	0.0486	0.6266
X_2 Tiempo	4	6.9298	1.7324	1.59	0.979	0.2777	0.2388
X_3 Carga	4	6.5738	1.6434	1.51	0.947	0.2977	0.2265
Cuadrático	3	1.8414	6.1380	5.63	0.028	0.0278	0.6346
Lineal	3	1.8156	6.0521	0.56	0.661	0.6609	0.0625
Error total	7	7.6312	1.0901				0.2629

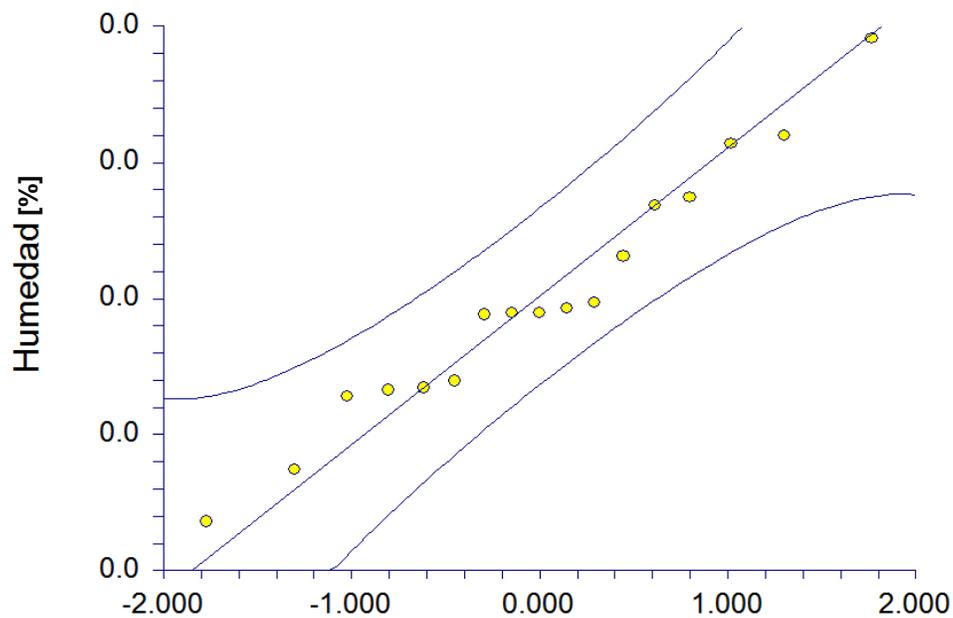


Figura A2 Gráfica de probabilidad normal representativa del modelo CDC de optimización del sistema PSA para la zeolita Z_{S2}

Anexo B1 ANOVA de la optimización del proceso de regeneración de zeolitas (Zs2)

En la Figura B1 se muestra la gráfica de los residuos, donde se puede observar que, aunque la mayoría de los datos experimentales se encuentran dentro de la normalidad y están distribuidos uniformemente, existen cinco datos inusitados, debido a posibles errores experimentales, de tipo humano, variaciones de tiempo, sin embargo, los puntos centrales absorbieron los errores estándares generando la confiabilidad de la regresión propuesta.

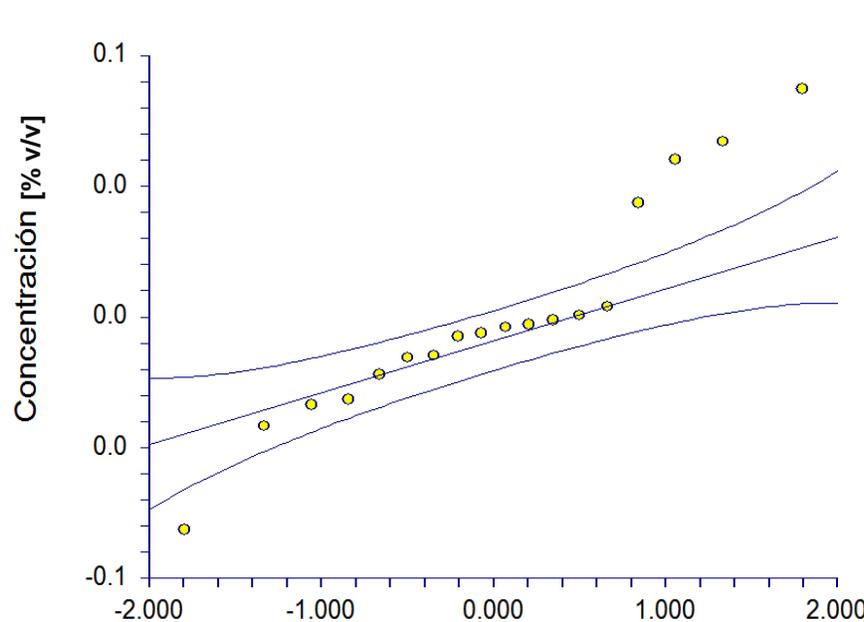


Figura B1 Gráfica de probabilidad normal representativa del modelo CDC de optimización del proceso de regeneración

A partir del análisis estadístico sobre el ANOVA (Tabla B1) de este proceso se puede verificar que se acepta la hipótesis nula H_0 , ya que los tres factores X_1 =Temperatura, X_2 =Tiempo y X_3 =Presión se encuentran dentro de la probabilidad estadística ($F_{ctrl}=6.39$) y en consecuencia ninguna de las variables interviene de forma significativa dentro del proceso.

Tabla B1 ANOVA de diseño CDC para la optimización del proceso de regeneración de zeolitas (Z_{S2})

Factor	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	F	Valor-P	Nivel de probabilidad	Términos de R^2
Regresión	9	6.5017	7.2241	3.10	0.063	0.0631	0.7769
Lineal	3	3.0787	1.0262	4.40	0.042	0.0417	0.3678
X_1 Temperatura	4	4.9596	1.2399	5.31	0.027	0.0218	0.5926
X_2 Tiempo	4	5.3872	1.3468	0.58	0.280	0.6876	0.0643
X_3 Presión	4	2.3353	5.8384	2.50	0.065	0.1255	0.2790
Cuadrático	3	2.4408	8.1363	3.49	0.070	0.0700	0.2916
Lineal	3	9.8213	3.2737	1.40	0.311	0.3111	0.1173
Error total	8	0.0186	2.3338				0.2230

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

Acuña, R., Rivera, E.M., Pawelec, B., y Rico, J.L. 2014. The use of a natural Mexican zeolite as support of NiMoW sulphide hydrotreating catalysts. *Catalysis Today*. **222**: 301-309. DOI:10.1016/j.cattod.2013.07.019

Aditiya, H.B., Mahlia, T.M.I., Chong, W.T., Nur, H., y Sebayang, A.H. 2016. Second generation bioethanol production: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **66**:631-653. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.07.015>

Al-Amer, A.M. 2000. Investigating polymeric entrainers for azeotropic distillation of the ethanol/water and MTBE/methanol systems. *Ind Eng Chem Res*. **39**:3901–3906. DOI:10.1021/ie0000515

Al-asheh, S., F. Banat and N. Al-lagtah. 2004. Separation of ethanol–water mixtures using molecular sieves and biobased adsorbents. *Chemical Engineering Research and Design*. **82**: 855–864

ASTM D4806 (Standard Specification for Denatured Fuel Ethanol for Blending with Gasolines for Use as Automotive Spark-Ignition Engine Fuel), 2016, American Society of Testing Materials, United States.

ASTM D1613 (Standard Test Method for Acidity in Volatile Solvents and Chemical Intermediates Used in Paint, Varnish, Lacquer, and Related Products), 2017, American Society of Testing Materials, United States.

ASTM D4052 (Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter), 2016, American Society of Testing Materials, United States.

ASTM D1125 (Standard Test Methods for Electrical Conductivity and Resistivity of Water), 2016, American Society of Testing Materials, United States.

Ates, A. y Akgül, G. 2016. Modification of natural zeolite with NaOH for removal of manganese in drinking water. *Powder Technology*. **287**:285-291. DOI: 10.1016/j.powtec.2015.10.021

Brea, P., Delgado, J., Agueda, V. y Uguina, M. 2017. Modeling of breakthrough curves of N₂, CH₄, CO, CO₂ and a SMR type off- gas mixture on a fixed bed of BPL activated carbón. *Separation and Purification Technology*. **179**:61-71.

Carmo, M. J. y Gubulin, J. C. Ethanol-Water Adsorption on Commercial 3A Zeolites: Kinetic and Thermodynamic data. 1997. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 14.

Castellar, G., Cardozo, B., Suarez, J. y Vega, J. 2013. Batch adsorption and fixed bed column of the B39 dye on granular activated carbon B39. *Prospect*. **11**:66-75. DOI: <http://dx.doi.org/10.15665/rp.v11i1.28>

Cervantes, M., Téllez, A., García, M., Astorga, C. y Reyes, E. 2015. Validación experimental de un Observador de Alta Ganancia Reconfigurable para una columna de destilación. *Revista Iberoamericana de Automática e Informática Industrial*. **12**:397-407. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.riai.2015.07.004>

Chen, W., Shen, C., Liu, Y., Huang, W. y Chang, S. 2014. Optimizing the efficiency of anhydrous ethanol purification via regenerable molecular sieve. *Applied Energy*. **135**:483-489. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.08.112>

Cheung, C., Ng, J.C.Y. y Mckay, G. 2003. Kinetic analysis of the sorption of copper(II) ions on chitosan. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. **78**:562-571. DOI: <https://doi.org/10.1002/jctb.836>

Corona, O., Hernández, M.A., Hernández, F., Rojas, F., Portillo, R. y Lara, V. 2009. Propiedades de adsorción en zeolitas con anillos de 8 miembros I. Microporosidad y superficie externa. *Revista Materia*. **14**:918-931.

Demirbas, A. 2007. Ethanol from cellulosic biomass resources. *International Journal of Green Energy*. **1**:79-87. DOI: <http://dx.doi.org/10.1081/GE-120027885>

Díaz, O. y Herrera, F. 2003. Producción de etanol combustible a partir de lignocelulosas. *International Journal of Chemical and Natural Sciences*. **24**:94-99. http://www.unicauca.edu.co/ai/publicaciones/Fiet_40_Jaime.pdf

Dong, C., Fu, R., Sun, C., Qu, R., Ji, C., y Niu Y. Comparison studies of adsorption properties for copper ions in fuel ethanol and aqueous solution using silica-gel functionalized with 3-amino-1,2-propanediol. *Fuel*. **226**:331-337.

Dopico D.H., Bordallo E.Y., León V. 2014. Estudio preliminar sobre la influencia de las microondas en la hidrólisis alcalina del bagazo. *Centro Azucar*, 41(4):1-8.

Faracao, V. y Hadar, Y. 2011. The potential of lignocellulosic ethanol production in the Mediterranean Basin. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **15**:252-266. DOI:10.1016/j.rser.2010.09.050

Ferreira, S., Duarte, A.P., Ribeiro, M., Quieroz, J. y Domingues F. 2009. Response surface optimization of enzymatic hydrolysis of *Cistus ladanifer* and *Cytisus striatus* for bioethanol production. *Biochemical Engineering Journal*. **45**:192-200. DOI:10.1016/j.bej.2009.03.012

Gabruś, E. y Downarowicz, D. 2016. Anhydrous ethanol recovery from wet air in TSA systems – Equilibrium and column studies. *Chemical Engineering Journal*. **288**:321-331. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.110>

Gabruś, E., Witkiewicz, K. y Nastaj, J. 2018. Modeling of regeneration stage of 3A and 4A zeolite molecular sieves in TSA process used for dewatering of aliphatic alcohols. *Chemical Engineering Journal*. **337**:416-427.

Henao, W., Romero, M., Gracia, F., Cacua, K. y Buitrago, R. 2018. Water vapor adsorption performance of Ag and Ni modified 5A zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*. **265**:250-257.

Ivanova, E., Damgaliev, D. and Kostova, M. 2009. Adsorption separation of ethanol-water liquid mixture by natural clinoptilolite. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 44, 267-274.

Ivanova, E. y Karsheva, M. 2007. Ethanol vapours adsorption by natural clinoptilolite. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*. **42**: 391-398.

Jeong, J., Jeon, H., Ko, K., y Chung B. 2012. Production of anhydrous ethanol using various PSA (Pressure Swing Adsorption) processes in pilot plant. *Renewable Energy*. **42**:41-45

Karimi, S., Ghobadian, B., Omidkhah, M., Towfighi, J. y Yarak, M. 2016. Experimental investigation of bioethanol liquid phase dehydration using natural clinoptilolite. *Journal of Advanced Research*. **7**:435-444. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jare.2016.02.009>

Kumar, S., Singh, N. y Prasad, R. 2010. Anhydrous ethanol: A renewable source of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **4**:1830-1844. DOI:10.1016/j.rser.2010.03.015

Kupiec, K., Rakoczy, J., Komorowicz, T. y Larwa, B. 2014. Heat and mass transfer in adsorption-desorption cyclic process for ethanol dehydration. *Chemical Engineering Journal*. **241**:485-494. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.043>

Kupiec, K., Gwadera, M., and Rakoczy, J. 2012. Investigation of thermal effects of water vapor adsorption on zeolites, *Technical Transactions*, 109, 1-8.

E. Lalik., R. Mirek., J. Rakoczy., and A. Groszek. 2006. Microcalorimetric study of sorption of water and ethanol in zeolites 3A and 5A. *Catalysis Today*. **114**: 242–247

Lei, Z., Wang, H., Zhou, R. y Duan, Z. 2002. Influence of salt added to solvent on extractive distillation. *Chemical Engineering Journal*. **87**:149-156. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(01\)00211-X](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(01)00211-X)

Lennartsson, R., Erlandsson, P. y Taherzadeh, M. 2014. Integration of the first and second generation bioethanol processes and the importance of by products. *Bioresource Technology*. **165**:3-8.

Liu, J., Cheng, X., Zhang, Y., Wang, X. y Zou, Q. 2017. Zeolite modification for adsorptive removal of nitrite from aqueous solutions. *Microporous and Mesoporous Materials*. **252**:179-187. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.06.029>

Lu, R., He, J., Wu, L. y Luo, G. 2015. Relationship between breakthrough curve and adsorption isotherm of Ca(II) imprinted chitosan microspheres for metal adsorption. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. **24**:323-329.

Mansouri, A., Rihani, R. y Laoufi, A. 2016. Production of bioethanol from a mixture of agricultural feedstocks: Biofuels characterization. *Fuel*. **185**:612-621. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.08.008>

MathWorks. (2019). 2-D and 3-D Plots. Recuperado de: https://au.mathworks.com/help/matlab/learn_matlab/plots.html

Montgomery C.D. 2013. *Diseño y análisis de experimentos*. Grupo Ed. Iberoamericana México. ISBN: 968-18-6156-63.2.

Ndaba, B., Chiyanzu, I., Marx, S. y Obiero, G. 2014. Effect of *Saccharomyces cerevisiae* and *Zymomonas mobilis* on the co-fermentation of sweet sorghum bagasse hydrolysates pretreated under varying conditions. *Biomass and Bioenergy*. **71**:350-356. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.09.022>

Nigiz, F., Dogan, H. y Durmaz, N. 2012. Pervaporation of ethanol/water mixtures using clinoptilolite and 4A filled sodium alginate membranes. *Desalination*. **300**:24-31. DOI:10.1016/j.desal.2012.05.036

Ogata, F., Nakamura, T. y Kawasaki, N. 2018. Adsorption capability of virgin and calcined wheat bran for molybdenum present in aqueous solution and elucidating the adsorption mechanism by adsorption isotherms, kinetics, and regeneration. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **82**:90-100. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.047>

Ortiz, L.E. 2001. Criterios y especificaciones concernientes a la exploración y valoración de minerales en la República Mexicana. Dirección de Recursos Minerales. Gerencia de Recursos Mineros.

Ozdingis, A. y Kocar, G. 2017. Current and future aspects of bioethanol production and utilization in Turkey. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **81**:2196-2203. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.06.031>

Pour, A., Sharifnia, S. y Ghodrati, M. 2016. Adsorption separation of CO₂/CH₄ on the synthesized NaA zeolite shaped with montmorillonite clay in natural gas purification process. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. **36**:630-643. DOI: 10.1016/j.jngse.2016.11.006

Renewable Fuel Association. (2016). Going global. 2016 Ethanol Industry Outlook. DOI: <https://ethanolrfa.org/wp-content/uploads/2016/02/Ethanol-Industry-Outlook-2016.pdf>

Sandoval, F., López, J. y Gracia, J. 2015. Ecuación de Langmuir en líquidos simples y tensoactivos. *Educación Química*. **26**:307-313.

SENER. (2011). Programa de Introducción de Etanol Anhidro.

Semra, U. 1996. Use of Clinoptilolite in ethanol dehydration, *Separation science and technology*, 31, 2855-2865.

Shmroukh, A., Ali, A. y Okawara, S. 2015. Adsorption working pairs for adsorption cooling chillers: A review based on adsorption capacity and environmental impact. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **50**:445-456.

Sun, H., Zhao, S., Ma, Y., Wu, J. y Liang, P. 2018. Effective and regenerable Ag/4A zeolite nanocomposite for Hg⁰ removal from natural gas. *Journal of Alloys and Compounds*. **762**:520-527. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.222>

Szitkai, Z., Lelkes, Z., Rev, E. y Fonyo, Z. 2002. Optimization of Hybrid Ethanol Dehydration Systems, *Chemical Engineering and Processing*. **41**: 631-646. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0255-2701\(01\)00192-1](https://doi.org/10.1016/S0255-2701(01)00192-1)

Tatlier, M., Munz, G. y Henninger, S. 2017. Relation of water adsorption capacities of zeolites with their structural properties. *Microporous and Mesoporous Materials*. **264**:70-75. DOI: [10.1016/j.micromeso.2017.12.031](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.12.031)

Tihmillioglu, F. y Semra, U. 2006. Use of Clinoptilolite in Ethanol Dehydration. *Separation Science and Technology*. **31:20**: 2855-2865, DOI: [10.1080/01496399608000832](https://doi.org/10.1080/01496399608000832)

Thang, H., Grajciar, L., Nachtigall, P., Bludsky, O., Otero, C. y Bulanek, R. 2014. Adsorption of CO₂ in FAU zeolites: Effect of zeolite composition. *Catalysis Today*. **227**:50-56. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.036>

Uzunova, E. y Mikosch, H. 2016. Adsorption of phosphates and phosphoric acid in

zeolite clinoptilolite: Electronic structure study. *Microporous and Mesoporous Materials*. **232**:119-125. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.06.019>

Vellingiri, K., Kim, K., Kwon, E. y Szulejko, J. 2016. Insights into the adsorption capacity and breakthrough properties of a synthetic zeolite against a mixture of various sulfur species at low ppb levels. *Journal of Environmental Management*. **166**:484-492.

Wahono, S., Kristiani, A., Tursiloadi, S. y Abimanyu, H. 2014. Characterization and Utilization of Gunungkidul Natural Zeolite for Bioethanol Dehydration. *Energy Procedia*. **47**:263-267. DOI: [10.1016/j.egypro.2014.01.223](https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.01.223)

Wibowo, E., Rokhmat, M. y Abdullah, M. 2017. Reduction of seawater salinity by natural zeolite (Clinoptilolite): Adsorption isotherms, thermodynamics and kinetics. *Desalination*. **409**:146-156. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2017.01.026>

Wozuk, A., Zofka, A., Bandura, L. y Franus, W. 2017. Effect of zeolite properties on asphalt foaming. *Construction and Building Materials*. **139**:247-255. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.054>

Xin, H., Li, X., Fang, Y., Yi, X., Hu, W., Chu, Y., Zhang, F., Zheng, A., Zhang, H. y Li, X. 2014. Catalytic dehydration of ethanol over post-treated ZSM-5 zeolites. *Journal of Catalysis*. **312**:204-215. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2014.02.003>

Zavareh, S., Farrokhzad, Z. y Darvishi, F. 2018. Modification of zeolite 4A for use as an adsorbent for glyphosate and as an antibacterial agent for water. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **155**:1-8.

Yamamoto T., Han Kim, Y., Chul Kim, B., Endo, A., Thongprachan, N., Ohmori, T. 2012. Adsorption characteristics of zeolites for dehydration of ethanol: Evaluation of diffusivity of water in porous structure. *J. Chem. Eng.* 181 – 182, 443 – 448.

Zhang, W., Zhou, Z., An, Y. y Ruan, D. 2017. Optimization for zeolite regeneration and nitrogen removal performance of a hypochlorite-chloride regenerant. *Chemosphere*. **178**:565-572.

Zhao, L., Lyu, X., Wang, W. y Shan, J. 2017. Comparison of heterogeneous azeotropic distillation and extractive distillation methods for ternary azeotrope ethanol/toluene/water separation. *Computers and Chemical Engineering*. **100**:27-37. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compchemeng.2017.02.007>