



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLAS DE HIDALGO**



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**ESTUDIO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ETANOL ANHIDRO MEDIANTE
ADSORCIÓN POR OSCILACIÓN DE PRESIÓN (PSA)**

TESIS presentada por:

M.C. Luz Elena Gomar Madriz

A la División de Estudios de Posgrado de la

Facultad de Ingeniería Química

Como requisito parcial para obtener el grado de:

DOCTORA EN CIENCIAS

EN

INGENIERÍA QUÍMICA

Asesor: Doctor en Ciencias de Ingeniería Química

. Agustín Jaime Castro Montoya



Lic. Ulises Gutiérrez Vázquez
Jefe del Departamento de Titulación de la
U.M.S.N.H.
Presente.-

Asunto: Aprobación de Impresión de Tesis

Oficio número 72/2014/2015.

Por este medio nos dirigimos a usted de la manera más atenta para notificarle que después de haberle dado seguimiento al desarrollo de la tesis: "ESTUDIO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ETANOL ANHIDRO MEDIANTE ADSORCIÓN POR OSCILACIÓN DE PRESIÓN (PSA)" y revisado el manuscrito que presentó la alumna **LUZ ELENA GOMAR MADRIZ** con matrícula 0007732K, concluimos que cumple con los requisitos académicos y con lo establecido en el Reglamento General de Estudios de Posgrado para el desarrollo de tesis.

Por lo anterior este Comité Tutorial da el aval para su impresión final.

Atentamente,
Morelia, Michoacán a 10 de febrero de 2015.

Presidente o Asesor: Dr. Agustín Jaime Castro Montoya D1000179

Vocales:

Dra. Nelly Ramírez Corona 15010022

Dr. Medardo Serna González 89000676

Dr. Salvador Hernández Castro 951437

Dr. Jaime Saucedo Luna 89000498



UMSAH



DEPARTAMENTO DE POSGRADO

RESUMEN

ESTUDIO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ETANOL ANHIDRO MEDIANTE ADSORCIÓN POR OSCILACIÓN DE PRESIÓN (PSA)

Por

Luz Elena Gomar Madriz

Febrero 2015

Doctora en ciencias de la Ingeniería Química

Dirigida Por: Dr. Agustín Jaime Castro Montoya

En el presente trabajo se realiza un estudio del proceso de adsorción de agua sobre zeolita para deshidratar el etanol. Se estudia cómo afectan al proceso distintos parámetros, como la presión de adsorción y la presión de desorción entre otros factores. Para disminuir el grado de complejidad del estudio paramétrico se divide en dos partes, por un lado se estudia la etapa de adsorción y por otro lado se estudia la etapa de desorción.

Por otro lado se desarrollan 4 modelos en Aspen Adsorción en estado estacionario para estudiar el proceso bajo distintos esquemas de operación del ciclo PSA. Uno de ellos representa al esquema que opera en la industria. Durante el proceso de adsorción no existe calentamiento o enfriamiento, por lo tanto, para evaluar los requerimientos energéticos y poder comparar los distintos esquemas se desarrolla un modelo en Aspen Plus en donde se introducen los resultados de Aspen Adsorción y se determina el consumo energético en la etapa de destilación.

El estudio paramétrico permite un conocimiento más amplio del proceso lo cual es aplicado durante la configuración de los distintos esquemas estudiados. Al modificar la configuración del ciclo industrial y considerar dos etapas para igualar la presión se logra conseguir 35% más producto por unidad de tiempo con semejante pureza, y el proceso es 42% más eficiente energéticamente.

ABSTRACT

STUDY OF THE PROCESS OF OBTAINING OF ETHANOL ANHYDROUS BY PRESSURE SWING ADSORPTION (PSA)

By

Luz Elena Gomar Madriz

February 2015

Doctor of Science in Chemical Engineering

Directed by: Dr. Agustin Jaime Castro Montoya

Keywords: Ethanol dehydration; Adsorption; PSA

In this paper a study of the process of adsorption of water on zeolite is performed to dehydrate ethanol. We study how different parameters affect the process, such as pressure adsorption and desorption pressure and other factors. To decrease the complexity of the parametric study is divided into two parts, first the adsorption step is studied and secondly the desorption step studied.

Moreover 4 models developed in Aspen Adsorption steady state to study the process under different operation schemes PSA cycle. One represents the scheme operating in the industry. During the adsorption process there is no heating or cooling, therefore, the energy requirements to evaluate and to compare the different schemes in a model where Aspen Plus from Aspen Adsorption results are entered and energy consumption is determined in unfolds distillation step.

The parametric study allows a wider process which is applied during the configuration of the schemes studied knowledge. By modifying the configuration of the industrial cycle and consider two steps to equalize the pressure manages to get 35% more product per unit time with such purity, and the process is 42%

AGRADECIMIENTOS

A mi madre Isabel Madriz Ramírez, por haber sido el motor de mi vida, por darme el mejor ejemplo, por tu comprensión y por todo tu amor y consejos. Gracias por todo tu apoyo mientras estuviste a mi lado.

A mi hija Elena Isabel Cortes Gomar, por llegar a mi vida y ser la luz que ilumina mi camino, y por todas esas travesuras y gestos que me llenan de alegría y me hacen retomar fuerzas y seguir adelante.

A mi esposo Abraham Cortes Avalos, por tu amor y apoyo. Gracias por formar parte de mi vida y darme la dicha de formar una familia.

A mi padre Sergio Gomar Yebra, por tu amor y consejos.

A mis hermanos y sobrinos, por su cariño y apoyo incondicional.

A mi asesor Dr. Agustín Jaime Castro Montoya, por su confianza en mi capacidad para desarrollar la investigación realizada, por su amistad y consejo, y por permitirme ver la excelente persona y profesionalista que es y ser mi modelo a seguir. Le agradezco su apoyo y respaldo.

Al Dr. Jaime Saucedo Luna, por su amistad y sus sabios consejos que me hicieron crecer como persona y profesionalista.

A mis Amigos, por estar ahí siempre dispuestos a escuchar y ayudar, por su comprensión, por todos esos consejos sabiamente proporcionados.

Al comité tutorial, por sus aportaciones y observaciones a la presente investigación.

Al CONACYT, por todo el apoyo financiero otorgado, lo cual ha sido esencial para el desarrollo del presente proyecto.

A la Facultad de Ingeniería Química de la UMSNH, por darme la oportunidad de realizar mis estudios de Doctorado. Soy orgullosamente Nicolaita.

Contenido

RESUMEN	ii
Lista de Figuras	vii
Lista de Tablas	x
CAPITULO I	1
INTRODUCCIÓN	1
1.1 Descripción de la tesis	1
1.2 Planteamiento del problema.	2
1.3 Justificación.	3
1.4 Hipótesis	5
1.5 Objetivos	5
Objetivo general	5
Objetivos particulares	5
CAPITULO II	7
MARCO TEÓRICO	7
2.1 El bioetanol como biocombustible en México	7
2.2 El bioetanol y su proceso de purificación	12
2.2.1 Destilación a vacío	15
2.2.2 Destilación azeotrópica	16
2.2.3 Destilación extractiva	18
2.2.4 Destilación extractiva salina	19
2.2.5 Destilación extractiva con sal disuelta en el solvente	20
2.2.6 Procesos con membranas	21
2.2.7 Proceso de adsorción	24
2.2.8 Extracción líquido-líquido	27
2.3 Esquema tecnológico para la adsorción en tamices moleculares	28
2.4 Principios de la adsorción	32
2.4.1 Propiedades físicas de los adsorbentes	33
2.4.2 Características de los adsorbentes	35
2.4.3 Tipos de adsorción	36
2.4.4 Equilibrio de adsorción	37
2.4.5 Isotermas de adsorción	38
2.5 Consideraciones cinéticas y de transporte en el proceso de adsorción	44
2.6 Sistemas de adsorción	45
2.6.1 Mezcla en un tanque agitado	47
2.6.2 Sistema cíclico de lecho fijo	48
2.6.3 Operación continua a contra corriente	48
2.7 Sistema de regeneración de adsorbentes en un lecho fijo	49

2.7.1 Oscilación térmica (TSA)	49
2.7.2 Oscilación de purga de inerte	49
2.7.3 Oscilación de presión (PSA)	49
2.7.4 Oscilación de vacío (VSA)	50
2.7.5 Purga de desplazamiento	50
2.8 Adsorción en un lecho fijo (percolación)	51
2.8.1 Capacidad de la columna y el método de diseño para su aumento de escala	53
2.9 Adsorción por oscilación de presión (PSA)	56
CAPITULO III	61
MODELOS Y MÉTODOS EN ASPEN ADSORPTION	61
3.1 Modelos matemáticos de una columna de lecho fijo usado por Aspen Adsorption	61
3.1.1 Balance de materia	61
3.1.2 Balance de momentum	62
3.1.3 Modelo cinético	63
3.1.4 Balance de energía	66
3.1.5 Modelo de equilibrio: Extended of Langmuir 1	67
CAPITULO IV	71
METODOLOGÍA	71
4.1 Estudio paramétrico utilizando un solo lecho	71
4.1.1 Adsorción	72
4.1.2 Desorción	75
4.2 Descripción del modelo desarrollado en Aspen Adsorption para el ciclo de adsorción-desorción en estado estable para deshidratar el etanol	78
4.3 Estudio de la configuración de ciclo	79
4.3.1 Configuración industrial del ciclo PSA para deshidratar el etanol	80
4.3.2 Configuración del ciclo PSA con recuperación de producto durante la despresurización	82
4.3.3 Configuración del ciclo con dos etapas de igualación de presión	84
4.4 Estudio completo de la etapa de purificación	86
CAPITULO V	89
RESULTADOS Y ANÁLISIS	89
5.1 Estudio paramétrico utilizando un solo lecho	89
5.1.1 Etapa de adsorción	90
5.1.2 Etapa de desorción	105
5.2 La configuración del ciclo industrial y la forma de presurizar el lecho adsorbente	114
5.3 Optimización del ciclo con recuperación de producto durante la despresurización	117
5.4 Optimización del ciclo con dos etapas de igualación de presión	118

5.5 Análisis comparativo de distintos esquemas de ciclos empleados	119
5.6 Efecto de la cantidad de adsorbente en el rendimiento del proceso	123
5.7 Estudio de la etapa de separación: destilación-adsorción PSA	124
CONCLUSIONES	127
Referencias	131

Lista de Figuras

Figura		Pag.
2.1	Diagrama de la deshidratación del etanol por destilación a vacío. C1- Columna concentradora, C2- Columna al vacío	16
2.2	Deshidratación de etanol por destilación azeotrópica usando benceno como agente separador	17
2.3	Deshidratación del etanol por destilación extractiva con etilenglicol	18
2.4	Mecanismo de adsorción de la mezcla etanol-agua sobre zeolita de 3Å	26
2.5	Esquema tecnológico del proceso de deshidratación de etanol por adsorción utilizando tamices moleculares	30
2.6	Operación de adsorción con un solvente de partículas sólidas	33
2.7	Los cinco tipos de isothermas de adsorción de Brunauer (P/P_0 = Presión total/Presión de vapor)	39
2.8	Perfiles de concentración y temperatura del sólido para una partícula adsorbente porosa rodeada por un fluido a) adsorción y b) desorción	45
2.9	Métodos de contactos para la adsorción. (a) Mezcla en un tanque agitado, (b) Ciclo en lecho fijo en operación discontinua (c) operación continua a contracorriente.	47
2.10	Representación esquemática de la oscilación de temperatura y oscilación de presión.	50
2.11	Perfiles de concentración para adsorción en un lecho fijo: a) Perfil a varias posiciones y tiempo en el lecho, b) perfil de concentración de avance en el fluido a la salida del lecho.	52
2.12	Determinación de la capacidad de una columna a partir de la curva de avance.	54
2.13	Ciclo de adsorción por Oscilación de Presión	56
2.14	Secuencia de las etapas del ciclo PSA	57
2.15	Secuencia de los perfiles de carga durante la regeneración a contracorriente.	59
2.16	Diferencia de carga para la etapa de regeneración	60
4.1	Modelo desarrollado en Aspen Adsorption para el análisis paramétrico en un lecho simple.	71

Figura	Pag.
4.2 Esquema del proceso de adsorción de agua sobre zeolita para deshidratar el etanol sobre tamices moleculares por PSA.	79
4.3 Esquema del ciclo que se emplea en la industria de la deshidratación de etanol. (a) Presurización con producto y (b) presurización con el destilado de la columna de rectificación.	82
4.4 Esquema del ciclo PSA considerando despresurización con recuperación de producto.	83
4.5 Diseño del ciclo con una etapa de equalización de salida y otra de entrada.	85
4.6 Esquema del proceso destilación-adsorción PSA desarrollado en Aspen Adsorption para el estudio del proceso de deshidratación de etanol	88
5.1 Efecto de la cantidad de adsorbente sobre la adsorción cuando se mantiene la relación L/D constante e igual a 3. a) Rendimiento del adsorbente b) Punto de ruptura y c) Rendimiento del proceso.	92
5.2 Efecto de la cantidad de adsorbente al mantener la altura constante de 9 m	94
5.3 Efecto de las dimensiones del lecho, al mantener la masa de adsorbente constante e igual a 48,985.38 kg, a) Rendimiento del adsorbente, b) Punto de ruptura y c) Rendimiento del proceso.	95
5.4 Efecto del flujo de alimentación sobre el rendimiento del lecho empacado a) Rendimiento del adsorbente b) Punto de ruptura y c) Rendimiento del proceso	97
5.5 Efecto de la presión de adsorción sobre el rendimiento del lecho empacado a) Rendimiento de adsorbente b) Punto de ruptura y c) Rendimiento del proceso.	98
5.6 Isotermas de adsorción del agua sobre la zeolita de 3A a diferentes temperaturas	99
5.7 Efecto de la temperatura de la alimentación sobre: a) Rendimiento del adsorbente b) Punto de ruptura y c) Rendimiento del proceso	101
5.8 Diagrama de equilibrio líquido-vapor para la mezcla etanol-agua obtenida con Aspen Plus y utilizando el modelo NRTL	102
5.9 Efecto de la composición de la alimentación sobre el rendimiento del lecho empacado cuando el flujo total se mantiene en 700 kmol/h a) Rendimiento del adsorbente b) Punto de ruptura y c) Rendimiento del proceso	103

Figura	Pag.	
5.10	Perfil de temperatura en el lecho a diferentes concentraciones	104
5.11	Trayecto de porcentaje de remoción para distintas secuencias de despresurización a) Lecho A de 9 m y b) Lecho B de 11.8 m.	107
5.12	Efecto del tiempo que dura la purga y el flujo de purga sobre la regeneración del lecho A empleando la secuencia S3 a) Porcentaje de remoción de agua b) Remoción total del Lecho y c) Porcentaje del producto anhidro obtenido que es utilizado para regenerar el lecho.	109
5.13	Efecto del tiempo que dura la purga y el flujo de purga sobre la regeneración del lecho A empleando la secuencia S5 a) Porcentaje de remoción de agua b) Remoción total del Lecho y c) Porcentaje del producto anhidro obtenido que es utilizado para regenerar	110
5.14	Efecto del tipo de gas de purga y el flujo a) Remoción de agua y b) Remoción total	111
5.15	Efecto de la presión del de desorción sobre la regeneración del lecho a) Remoción de agua y b) Remoción total del lecho.	112
5.16	Efecto de las condiciones de operación durante la adsorción sobre la regeneración del lecho cuando se utiliza la secuencia S3 a) Efecto cuando se modifica la presión de adsorción, b) Efecto cuando se modifica la temperatura y c) Efecto cuando se modifica la concentración.	114
5.17	Perfil de concentración del producto obtenido del proceso de deshidratación de etanol por la configuración industrial del ciclo PSA	116
5.18	Perfil de Temperatura durante la etapa de adsorción para a) Cuando el lecho es presurizado con la alimentación y b) Cuando es presurizado con etanol anhidro.	117
5.19	Capacidad de carga del ciclo para las distintas configuraciones de ciclo	122
5.20	Balance de masa y energía en el proceso destilación-adsorción por igualación de presiones.	125
5.21	Rendimiento calorífico del proceso hibrido destilación-adsorción PSA	126
5.22	Rendimiento calorífico del proceso hibrido destilación-adsorción PSA a distintas cantidades de adsorbente	126

Lista de Tablas

Tabla	Pag.
2.1 Métodos comerciales comunes para la separación por adsorción.	46
4.1 Características del lecho.	72
4.2 Experimentos a realizar para realizar el estudio paramétrico en un lecho simple.	74
4.3 Balance de materia de la etapa de adsorción para dos distintos lechos empacados con 48,985.32 kg de adsorbente.	77
4.4 Diseño de experimento el ciclo PSA con recuperación de producto durante la despresurización	84
4.5 Valor de las variables para los experimentos realizados en el ciclo PSA con dos etapas de ecualización	86
5.1 Remoción durante la etapa de despresurización para dos lechos de distinto tamaño pero igual cantidad de adsorbente.	106
5.2 Combinación óptima de los parámetros en un proceso de adsorción por PSA con despresurización por el producto.	118
5.3 Combinación de parámetros óptima para un proceso de adsorción por PSA operado con dos etapas de ecualización.	119
5.4 Comparación de las respuestas puntuales entre distintas configuraciones de ciclo.	120
5.5 Comparación de las distintas configuraciones de ciclo operado bajo la misma duración del ciclo y con una presión de adsorción de 3.792 ba.r	121
5.6 Comparación de las distintas configuraciones de ciclo utilizando 66,462.5 kg de adsorbente y una presión de adsorción de 3.792 bar y una pureza predicha en 99.33%wt.	123

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

1.1 Descripción de la tesis

La presente tesis se divide en 6 capítulos, el primero de ellos es una introducción en donde se describe el panorama del problema que conlleva a la realización de la investigación, así como las causas que justifican el desarrollo de la misma y los objetivos que se planean conseguir a fin de poder aceptar o descartar la hipótesis sobre la posibilidad de disminuir el consumo energético del proceso de deshidratación de etanol

En el capítulo 2 se aborda el sustento teórico sobre la investigación a realizar en donde se habla sobre el bioetanol como combustible, los procesos empleados para producir etanol anhidro, y temas básicos para la comprensión del proceso de adsorción lo cual permite tener las bases para desarrollar la investigación.

En el tercer capítulo se presentan los modelos matemáticos que emplea el simulador comercial empleado, Aspen Adsorption 8.4.

En el capítulo 4 se menciona la metodología que se empleó para realización de la presente investigación, en este capítulo se describe como se realizó el estudio paramétrico considerando una columna en estado dinámico. Después de tener el efecto de cada uno de los factores que intervienen en el proceso se diseña la configuración de ciclos con distintos esquemas PSA y se desarrolla los correspondientes modelos en Aspen Adsorption en estado estacionario. Con la ayuda del programa estadístico Statgraphics Centurión XVI se desarrollan modelos estadísticos que predigan las condiciones óptimas

de operación del ciclo. Con las condiciones óptimas de operación del ciclo de adsorción se determina el consumo energético del proceso empleando una simulación en Aspen Plus. Los resultados que se obtienen de Aspen Adsorption son representados en un separador por rendimiento de Aspen Plus, y para evaluar el consumo energético del proceso, se considera solo la columna de rectificación y el intercambiador de calor que tiene la finalidad de sobrecalentar los vapores de etanol.

En el capítulo 5 se exponen de manera clara y ordenada los resultados obtenidos durante el estudio paramétrico, la configuración de los distintos esquemas de ciclo PSA y el consumo energético del proceso obtenido mediante Aspen Plus.

En el sexto capítulo se discuten las conclusiones a las que se llegaron tras el desarrollo y el análisis de los resultados obtenidos durante la investigación.

Finalmente se incluye la bibliografía consultada durante el desarrollo del trabajo de investigación.

1.2 Planteamiento del problema

Sin duda emplear el etanol como biocombustible trae enormes beneficios al medio ambiente y a la conservación del ecosistema, por lo que su producción contribuye al desarrollo sustentable. Sin embargo, los problemas tecnológicos en su obtención, principalmente en su consumo energético, ocasiona que la industria no posea bastante madurez económica como para sostenerse por sí sola sin aportaciones gubernamentales como es el caso de Brasil, Estados Unidos y la Unión Europea, quienes han incentivado la industria debido a su carencia de petróleo. Como tampoco le permite al etanol ser competitivo con los precios de la gasolina en aquellos países cuya economía está basada en el petróleo dejando así de aprovechar sus beneficios ambientales. Sin embargo, el crecimiento de la demanda del biocombustible ocasiona problemas en la economía mundial haciendo insostenible las aportaciones gubernamentales de las cuales se sostiene la industria. La alternativa para el futuro de esta industria es disminuir los costos de producción, del ya valioso biocombustible, para poder ser competitivo en los precios del

mercado y afectar menos al consumidor final, y evitando así el impacto ecológico de utilizar combustibles fósiles.

Para producir el etanol son necesarias cuatro etapas en el proceso: 1) Hidrólisis, 2) fermentación, 3) purificación del etanol, 4) tratamiento de los residuos; en esta última etapa se busca obtener un beneficio económico de los residuos, lo cual influye positivamente en la economía del proceso. Concentrar las investigaciones en el mejoramiento de la tercera etapa del proceso traería grandes beneficios para esta industria ya que esta etapa es la que demanda el mayor consumo de energía. En los últimos años la tecnología empleada para purificar el etanol y obtenerlo anhidro como la destilación extractiva y la destilación azeotrópica han demostrado no ser aptas para seguirse utilizando, ya que además de consumir bastante energía, a pesar de los esfuerzos por mejorar el proceso reestructurándolos, tienen graves problemas de operación debido a que los solventes utilizados resultan ser nocivos para la salud. Nuevas alternativas se han desarrollado en las últimas décadas, entre ellas, la destilación extractiva con sal, la destilación extractiva con solvente y sal, y la adsorción con materiales inorgánicos como los tamices moleculares o materiales de biomasa a base de almidones o celulosa.

La tecnología con mayor madurez empleada para deshidratar el etanol que promete un menor consumo energético es la deshidratación por adsorción con oscilación de presión (PSA), utilizando tamices moleculares de zeolita de 3Å. Dado la situación actual del biocombustible se prevé que es necesario lograr aún mayor ahorro energético del proceso.

1.3 Justificación

La idea de utilizar el etanol hidratado como combustible aparece desde la propia aparición de los automóviles impulsados por un motor de combustión interna. Dicha idea se deja en el olvido con la aparición de la gasolina, la cual resultaba ser un combustible más económico y abundante. Después, debido a la deficiencia de oxígeno en las gasolinas y los problemas que ocasionaba esto en el proceso de combustión, se busca un aditivo

que al mezclarse con gasolina disminuyera los problemas de combustión demostrándose así que, la mejor alternativa era introducir etanol anhidro; sin embargo, los elevados costos en su producción limitan su viabilidad, permitiendo así la introducción de aditivos con plomo.

Tras la primera crisis mundial del petróleo en los años 70 se le da el primer impulso en Brasil a la industria del etanol colocándolo como el país pionero en la producción de bioetanol, seguido por Estados Unidos y la Unión Europea quienes han realizado esfuerzos mediante subsidios gubernamentales para impulsar dicha industria, logrando que los costos de producción disminuyan y el precio final del biocombustible sea accesible. Dichas acciones son difíciles de implementar en países que como México basan su economía en el petróleo.

Los beneficios de producir el bioetanol, al medio ambiente, al desarrollo sustentable y a la economía global, lo han colocado como un biocombustible prometedor. En países sin petróleo se observa la viabilidad de utilizarlo directamente como combustible, y en aquellos con producción de petróleo se evalúa la idea de usarlo como aditivo de gasolina o como materia prima para producir etil terbutil éter (ETBE) para sustituir el metil terbutil éter (MTBE) [Horta Nogueira, 2006].

Sin embargo, el crecimiento en la demanda del bioetanol ocasiona problemas en la economía de los países que tiene aportaciones a dicha industria, por lo que se busca disminuir dichas aportaciones. A pesar de 4 décadas de desarrollo de esta industria, el dejarla sin las aportaciones gubernamentales no es posible, ya que no se podrían mantener los costos de producción a un precio competitivo. Mientras que en los países que basan su economía en el petróleo estos mismos costos de producción frenan el desarrollo de dicha industria, ya que se considera imposible competir con los precios de la gasolina, a pesar de que en las últimas décadas los precios de ambos combustibles se han aproximado, aun es necesario que el etanol sea por lo menos 35% más barato para contrarrestar el menor rendimiento energético que aporta.

La necesidad de disminuir los costos de producción ocasiona que los esfuerzos se centren en disminuir el consumo energético, debido a ello se han sugerido diversos procesos para deshidratar el etanol. El proceso con mayor desarrollo y una mayor madurez es el proceso de adsorción por oscilación de presión (PSA), pero debido a la realidad actual del biocombustible en los mercados internacionales se sugiere que es necesario desarrollar tecnología que permitan un mayor ahorro energético.

Con el actual desarrollo tecnológico y la disponibilidad de nuevas y mejores herramientas de análisis como software comerciales para diseño y simulación de procesos, como Aspen Adsorption, se puede realizar el estudio y análisis a mayor profundidad del proceso de deshidratación de etanol con el fin de conseguir más y mejores beneficios del proceso.

1.4 Hipótesis

Es posible determinar condiciones óptimas de operación para la obtención de etanol anhidro utilizando un proceso de adsorción de agua sobre Zeolita 3Å con oscilación de presión, mediante la simulación del proceso en Aspen Adsorption en régimen estable.

1.5 Objetivos

Objetivo general

Encontrar las condiciones de operación que favorezcan la adsorción de agua sobre zeolita a fin de obtener mayor eficiencia en la deshidratación de etanol utilizando el proceso de adsorción por oscilación de presión

Objetivos particulares

- 📖 Establecer el efecto que tienen los factores de diseño como altura, diámetro del lecho adsorbente y la cantidad de adsorbente sobre el

proceso de adsorción y desorción de agua en zeolita 3Å, en base a la recuperación, productividad, tiempo de ruptura y pureza.

- 📖 Estudiar el efecto de la presión de operación, la temperatura, el flujo y la concentración de la alimentación sobre la adsorción de agua en zeolita 3Å cuando se introduce en un lecho fijo una mezcla gaseosa de agua-etanol, considerando como respuestas base al tiempo de ruptura, pureza, recuperación y productividad.
- 📖 Estudiar el rendimiento de la regeneración del lecho adsorbente al utilizar distintos gases de arrastre, diferentes secuencias de despresurización y purga, utilizar diferentes flujos de purga y múltiples tiempos de duración de la purga. Distintas presiones de desorción, evaluando en base al porcentaje de remoción del agua, que fue retenida por la zeolita, alcanzada así como la remoción total.
- 📖 Desarrollar un modelo en Aspen Adsorption con un diseño del esquema utilizado en el proceso industrial y diseñar distintos modelos con posibles variaciones que permitan incrementar el rendimiento del proceso.
- 📖 Determinar las condiciones de operación que maximizan la productividad y recuperación de los distintos esquemas de ciclo PSA propuestos y diseñados en modelos de Aspen Adsorption.
- 📖 Desarrollar un modelo en Aspen Plus y utilizando los resultados obtenidos en Aspen Adsorption determinar los requerimientos energéticos del proceso híbrido destilación-adsorción.
- 📖 Comprobar que bajo un esquema del ciclo PSA distinto al esquema utilizado en la industria es posible conseguir una mayor eficiencia energética.

CAPITULO II

MARCO TEÓRICO

2.1 El bioetanol como biocombustible en México

Biocombustibles: De conformidad con la definición de la FAO (Food and Agriculture Organization), es un combustible producido directamente o indirectamente a partir de biomasa y de acuerdo a las fuentes de las que proviene se puede clasificar en primera, segunda o tercera generación.

Clasificación de los biocombustibles

1ra generación

Los que provienen de cultivos alimenticios y que se procesan por medios convencionales, por ejemplo, el etanol que se obtiene de materiales ricos en azúcares simples, o el biodiesel que se obtiene de semillas oleaginosas.

2da generación

Los que se elaboran a partir de materias primas con alto contenido de celulosa que puede ser transformada a azúcares mediante hidrólisis, como los desechos de los cultivos, el aserrín o plantas con un alto contenido de materia lignocelulósica.

3ra generación

Los que provienen de cultivos específicos no alimentarios y que tienen ventajas muy concretas como las algas, que tienen un potencial energético que puede llegar a ser

30 veces mayor que el de los cultivos energéticos en tierra, porque capturan una gran cantidad de energía solar y se reproducen rápidamente.

El etanol es un alcohol proveniente de un carbohidrato que puede ser obtenido de diversas fuentes como almidones o azúcares y que se utiliza en las industrias química, farmacéutica, cosmética y de bebidas alcohólicas.

En México la entrada en vigor de la ley de promoción y desarrollo de bioenergéticos el primero de febrero del 2008 ocasiona que surja la participación de la secretaria de energía en materia de biocombustibles.

Es así que la Comisión Intersecretarial para el Desarrollo de los Bioenergéticos (CIB), con la finalidad de analizar las opciones de México para ampliar la participación de la bioenergía en la matriz energética y dar cumplimiento a lo establecido en la ley, analizó la viabilidad de mezclar los biocombustibles líquidos con las gasolinas base del país.

Como resultado del análisis que realizó la CIB, se elaboró un programa de prueba de concepto que permitirá promover el uso de este biocombustible en las gasolinas que comercializa Petróleos Mexicanos (PEMEX) a escala regional y generar experiencia en su manejo.

Este programa pretende evaluar la factibilidad del uso de mezclas de etanol en el sector transporte y desarrollar el mercado de biocombustibles líquidos como alternativa a los combustibles fósiles, impulsando la diversificación de la matriz energética con fuentes alternativas en el sector transporte.

La prueba concepto se llevará a cabo bajo un esquema regional de introducción de etanol anhidro al 5.8% (E6) en gasolinas Magna RP (Resto del País) para impulsar algunos proyectos que abastezcan cantidades moderadas de etanol en terminales de almacenamiento y reparto aptas para tal efecto, y así generar experiencia en el manejo de etanol.

Sin embargo, los avances en este campo son desalentadores debido a que el ganador de la licitación realizada por PEMEX para proveer etanol en el 2013 decidió

retirarse, dejando entrever que debido a los subsidios a la gasolina y la falta de apoyos fiscales esta actividad productiva no es rentable en México.

En el país existen dos proyectos orientados a la generación de biocombustibles, uno en Jalisco orientado a la investigación, para lo cual tiene que importar cerca del 60% de sus requerimientos de etanol, dado que la capacidad instalada en México es insuficiente, ya que las 18 destilerías instaladas en el país destinan su producción en bebidas alcohólicas y usos industriales ya que son operaciones comerciales más rentables. El segundo fue instaurado en Chiapas Donde el gobierno de Tuxpan habilitó transporte público que utiliza biocombustible, sin embargo existe problemas para sostenerlo por falta de materia prima.

México es uno de los países más ricos en materia prima, debido a su biodiversidad, para producir bioetanol tanto de primera como de segunda generación; sin embargo, a causa del impacto económico que conlleva el producir etanol de primera generación utilizando materias primas que podrían ser destinadas a la alimentación, esta industria no se incentiva en México. La alternativa más viable es usar etanol de segunda generación, para lo cual se requiere implementar nuevas tecnologías que sean más rentable a la industria del etanol de segunda generación.

El mayor problema en el uso del etanol proveniente de la fermentación es el elevado costo asociados con la separación del etanol debido al gran exceso de agua que usualmente presenta. Generalmente, los licores de la fermentación son destilados en una serie de columnas de destilación, entre ellas una columna concentradora y una columna de rectificación. Para que la industria del etanol como biocarburante sea rentable el precio de generar el etanol debe ser menor al precio de paridad con el combustible a sustituir, en este caso a la gasolina la cual se ubica en 1.03 dólares/litro para México.

Las características del etanol como combustible, que permite su utilización en motores Otto puro o en mezclas con gasolina, determinan los precios de paridad para ese biocombustible frente a los derivados de petróleo. Al compararse el poder calorífico volumétrico inferior del etanol (22,350 KJ/litro) con el correspondiente para la gasolina

(32,180 KJ/litro), se observa que una unidad de volumen de etanol presenta 65% del contenido energético de la gasolina y en tales condiciones, para igualdad de costos energéticos, el etanol debería costar al consumidor final 35% menos que la gasolina en caso de considerar el etanol hidratado como el combustible.

Ciertos estudio realizado por ECOPETROL en Colombia y por otra empresa en Costa Rica [Horta Nogueira 2006] indican que adicionar etanol a la gasolina mejoró el consumo de combustible por kilómetro transitado. Sin embargo, también se obtuvo que diferentes estilos de conducir los vehículos y la diversidad de régimen de utilización (ruta-ciudad) puede causar variaciones de consumo superiores al 5%, dicha variación es más significativa que las variaciones que provocan adición el etanol a la gasolina. Es por ello que se concluye que la adición de etanol, combustible pobre energéticamente pero de calidad para conversión térmica más alta que la gasolina, prácticamente no influye en el consumo de combustible. Es por ello que sí se considera una mezcla de 5.8% de etanol en la gasolina el precio de paridad es el mismo que el precio de la gasolina.

Para estimar el precio del etanol se deben estimar los precios de indiferencia, primer lugar el productor, segundo lugar PEMEX y en tercer lugar para el consumidor final.

Para el productor, el precio de indiferencia sería aquel nivel de precio al cual le es indiferente producir etanol u otro producto a partir del mismo insumo. Suponiendo que se contemple producir el etanol u otro producto a partir de caña de azúcar en un ingenio, el precio de indiferencia sería aquel al que le es indiferente producir azúcar o etanol. Es como un precio de oportunidad para el ingenio, si es menor al de la azúcar, el seguirá produciendo azúcar, si es mayor, pudiera iniciar a producir etanol. Entonces la competitividad en la producción de etanol, medida en término equivalente de azúcar, debe ser mayor que este edulcorante.

De esta forma el precio de indiferencia del etanol, es un precio de oportunidad de la sacarosa, pero como ésta puede estar en distintos porcentajes en los distintos productos que se pueden elaborar de la mezcla, entonces existen diferentes precios de indiferencia para el etanol, dependiendo de si tiene más o menos sacarosa.

Desde el punto de vista del consumidor primario (PEMEX), existe otro precio de indiferencia. Como es una materia prima que se utiliza para producir oxigenantes (ETBE y TAAE) el demandante, será indiferente si el precio del etanol es el mismo que el del metanol, insumo al que pretende sustituir. Además, habría que recordar que PEMEX importa aproximadamente 50% de los oxigenantes que requiere, por lo que tendría, además del anterior, otro precio de indiferencia.

Otro precio de indiferencia es el que existe desde el lado del consumidor final. Para que el usuario final de la gasolina le sea indiferente consumir gasolina o gasohol (mezcla de gasolina con etanol), el precio de ésta última debe ser más barato, en términos de rendimiento y considerando cualquier otro gasto de adaptación, desgaste y mantenimiento.

El aspecto de diferentes precios de etanol en México, es sin duda la señal que permitirá el desarrollo o el detenimiento de esta industria. Por tanto, los precios de indiferencia nos marcan el piso y el techo, para que los agentes privados y públicos, involucrados, entre o salgan a esta naciente actividad.

La alternativa que puede evitar que esta industria se detenga en el país es utilizar una materia prima para la cual el producto valioso sea principalmente el etanol y desarrollar una tecnología que permita que los costos de producción sean pequeños. Las etapas determinantes en el proceso de obtención de etanol anhidro son las etapas de hidrólisis y fermentación, ya que en estas etapas se determina el rendimiento de la materia prima, sin embargo la etapa de separación es la que mayores costos de operación presenta por lo que optimizar la separación del etanol podría influir en la disminución de los costos de producción. La tecnología más desarrollada y que disminuye el consumo energético de la separación es la separación por adsorción en un proceso con oscilación de presión.

La introducción del etanol como biocombustible en el transporte en México no pretende desplazar a la gasolina, más bien pretende conservar por un tiempo más

prolongado las reservas de petróleo y en un futuro más lejano contar con tecnología e infraestructura, en dado caso que las reservas de petróleo se vean agotadas.

Una de las ventajas del etanol sobre la gasolina es su contenido de oxígeno, lo que ocasiona que al mezclarse éste con la gasolina aumente el contenido de oxígeno en éstas lo que permite la reducción de emisiones de CO_2 y N_xO_y durante la combustión [Wheals, et al., 1999] de tal forma que existe una combustión más limpia. Además, si el etanol se produce de biomasa su contenido de azufre es mínima por lo que se disminuye las emisiones de SO_2 .

En algunos países, se prefiere emplear mezclas de etanol con gasolina después de transformar el etanol en etil terbutil éter (ETBE), que es el producto principal que resulta de la reacción en la que interviene una molécula de etanol y otra de isobuteno. El ETBE es una alternativa al metil terbutil éter (MTBE) que se utiliza en la actualidad para oxigenar las gasolina, éste a su vez sustituyó el tetraetilo de plomo. El ETBE tiene un índice de octano y un poder calorífico ligeramente superior al MTBE, y su rendimiento de fabricación a partir de isobuteno es más elevado. La desventaja del ETBE ante el MTBE es el mayor costo de producción del etanol obtenido por fermentación, frente al metanol de origen petroquímico, lo que hace que en la actualidad el ETBE sea más caro de producir.

Uno de los objetivos de implementar el etanol como biocombustible es aminorar el efecto del uso de combustibles fósiles sobre el cambio climático dado que el etanol se obtiene de biomasa las emisiones de CO_2 son recapturadas por la materia prima propiciando así el desarrollo del ciclo de carbono.

2.2 El bioetanol y su proceso de purificación

Los caldos fermentados contienen entre 5 y 10%wt de etanol, para poder utilizarse como combustible al ser mezclado con gasolina o para convertirlo a éter terbutil eter (ETBE), un aditivo para oxigenar gasolina que provee más contenido de oxígeno a las gasolinas incluso hasta que el propio etanol anhidro, se requiere a una concentración superior de 99%wt de etanol.

El proceso de llevar de 5 o 10%wt hasta una concentración superior de 99%wt presenta varios retos tecnológicos, lo que deriva en altos costos de producción de etanol, ocasionando que su precio de venta no sea competitivo con su principal oponente, el metanol, el cual se obtiene del petróleo ya en su concentración precisa.

Existen dos corrientes que salen de los fermentadores con etanol, la primera de ellas es una corriente gaseosa la cual tiene presente dióxido de carbono, como resultado del metabolismo microbiano, vapores de etanol, vapor de agua y otras sustancias volátiles. Para evitar la pérdida de etanol, esta corriente gaseosa se alimenta a un lavador de gases donde un flujo de agua a contracorriente absorbe más del 98% masa de etanol. Este lavador de gases está relleno de una cama empaquetada que favorece el contacto entre los gases ascendentes y la corriente líquida descendente. La corriente gaseosa que sale es liberada a la atmósfera mientras que la corriente líquida que contiene cerca de 2.5% masa de etanol se une a la corriente líquida que sale del fermentador para alimentarse a la primera columna de destilación.

La corriente líquida que sale del fermentador podría contener además de etanol y agua, células de levadura u otros microorganismos productores de etanol y dependiendo de la materia prima empleada para su producción, se pueden encontrar azúcares no fermentados, oligosacáridos que resultan de la sacarificación incompleta de almidón o celulosa, granos de cereal agotados y triturados, lignina, otros productos de la fermentación como el glicerol, ácido láctico producido por bacterias contaminantes, pequeñas cantidades de ácido acético liberado durante la hidrólisis de la hemicelulosa, dióxido de carbono y sales disueltas, productos de excreción resultantes del metabolismo de las células microbianas, entre otros.

El contenido de la corriente que proviene del fermentador hacia la primera columna puede variar en contenido de sólidos dependiendo de la materia prima utilizada. Por lo tanto el diseño de la primera columna también varía. Se ha sugerido que los platos más adecuados para manejar sólidos y con una relativamente buena eficiencia de alrededor del 48% son los platos de válvula fija, tipo Nutter. La corriente líquida

concentrada de etanol (35 a 50% masa) se remueve con una corriente lateral. Los vapores que salen del condensador parcial contienen principalmente dióxido de carbono, cerca de 84%wt, una cantidad significativa de etanol (12%wt) y una pequeña cantidad de agua.

En los fondos de esta primera columna, llamados vinaza, se encuentran concentrados las sustancias no volátiles y los sólidos suspendidos que entran junto con el caldo de cultivo. La composición de esta vinaza depende entonces de la materia prima empleada para la producción del biocombustible. El calor de esta corriente del fondo se utiliza para precalentar la corriente de entrada a la columna.

La corriente lateral tomada de la primera columna pasa a una segunda columna de rectificación, a esta columna también se le puede alimentar otra corriente dependiendo del proceso de deshidratación. La pureza máxima permitida en dicha columna es de 89.4%mol (95.6%wt) la cual corresponde a la concentración del azeótropo a condiciones atmosféricas. Sin embargo, el costo energético que implica alcanzar dicha concentración no hace óptimo al proceso para los fines requeridos, sin embargo la etapa siguiente que corresponde a la deshidratación permite introducir la corriente entre una concentración de 90 a 92%wt lo cual disminuye los consumos energéticos.

La etapa de deshidratación junto con la columna de rectificación es la parte donde más consumo energético existe. Antes del uso de la gasolina ya era considerado el uso de etanol como combustibles; sin embargo, el costo que implicaba su producción permitió que la introducción en el mercado de la gasolina lo dejara en el olvido.

En un principio cuando se introduce la gasolina en el motor de combustión interna desarrollado y diseñado por Henry Ford presentaba ciertos problemas de combustión por la deficiencia de oxígeno. Así que el científico Thomas Midgley concluye que los problemas de traqueteo o pistoneo de los motores de combustión se debe a la formulación del combustible y descubre que si se introducía etanol anhidro disminuía dichos problemas, más sin embargo su costo de producción ocasionaba que las gasolinas con etanol no fueran competitivas en el ya creciente mercado de los automóviles impulsados por combustión interna y fue así como al tratar de sustituir por otro compuesto cuya

producción fuera más económica se encontró el tetra etilo de plomo el cual resultó contraproducente por el efecto en la salud que trae el contenido de plomo en la gasolina [Kettering 1947]. En la década de los noventas se pretende desplazar este mortal aditivo por uno menos dañino y provea mayor oxígeno a la gasolina, es así como se comienza utilizar el MTBE el cual puede ser remplazado por etanol anhidro o ETBE ya que brindan mejores beneficios para el medio ambiente debido a la reducción de contaminantes, sin embargo, el costo de producir etanol anhidro contra el producir metanol anhidro es lo que limita dicha transición de aditivos a la gasolina.

Las dos partes del proceso que pueden optimizarse son la etapa de fermentación y la etapa de separación. En la segunda se puede optimizar principalmente la columna de rectificación y el sistema de deshidratación de los cuales se cuentan con distintos procesos como la destilación a vacío (la más antiguamente utilizada), el proceso de destilación azeotrópica, el proceso de destilación extractiva con solvente y destilación extractiva con sal o destilación extractiva con sal y solvente, el proceso de adsorción, el proceso de destilación y difusión, el proceso de pervaporación, extracción líquido-líquido, destilación con oscilación de presión, destilación heteroazeotrópica, [Frolkova and Raeva 2010; Kumar et al. 2010].

2.2.1 Destilación a vacío

La destilación a vacío se puede usar para producir etanol anhidro de una solución acuosa. Se sabe que la concentración del azeótropo etanol-agua varía cuando cambia la presión. La concentración azeotrópica de etanol se incrementa cuando se disminuye la presión. Por debajo de 11.5 kpa, desaparece el azeótropo y en teoría los componentes pueden separarse por una destilación convencional. El proceso consiste de dos columnas que se muestra en la Figura 2.1: la primera columna (C1) concentra el etanol a una presión moderada cerca del punto azeotrópico y la segunda (C2) deshidrata el etanol por destilación a baja presión (debajo de 11.5 Kpa). La desventaja de esta operación es que requiere una temperatura de condensación de 24.5°C a 70 torr.

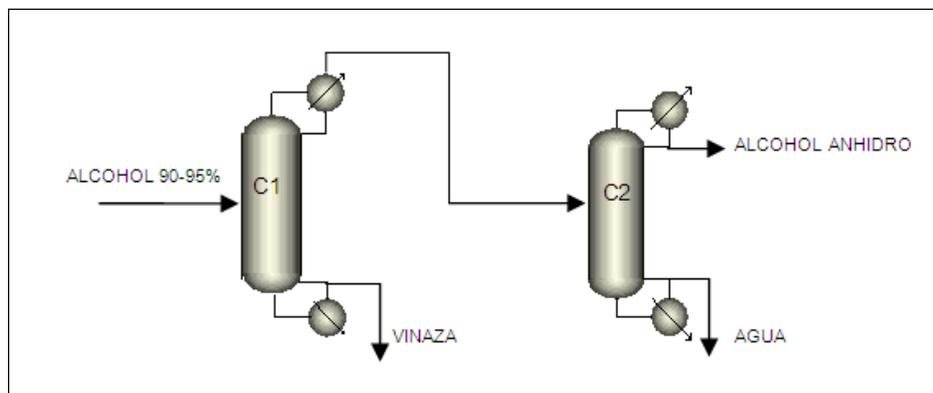


Figura 2.1 Diagrama de la deshidratación del etanol por destilación a vacío. C1- Columna concentradora, C2- Columna al vacío

Además, para obtener un producto de la pureza deseada, se necesitan columnas con un gran número de platos, arriba de 40 y una alta relación de reflujo. Estas condiciones implican elevados costos por las dimensiones del equipo y la energía requerida para mantener el vacío en las columnas. En general, este tipo de destilación se emplea para mezclas azeotrópicas cuyo equilibrio líquido vapor sea susceptible de moverse con pequeños cambios de presión, esta condición no se cumple cabalmente en la mezcla etanol-agua [Cardona, et al., 2010].

2.2.2 Destilación azeotrópica

La destilación azeotrópica consiste en adicionar a la mezcla etanol-agua un tercer componente, el acarreador que forma un nuevo azeótropo que facilita la separación del etanol con dos o tres columnas más de destilación. [Mattson and Hertel 1990; Sánchez and Cardona 2005]. Las sustancias más usadas como acarreadores son el benceno, el tolueno, el n-pentano y el ciclohexano.

En el caso del benceno mostrado en la Figura 2.2, la corriente que sale de la columna rectificadora (C2) con un contenido de 90 a 92%wt de etanol, entra a una columna deshidratadora (C3), la cual se alimenta con benceno en el plato superior y en el fondo se obtiene alcohol con un contenido de agua menor al 1% masa. El vapor que sale

por el domo es una mezcla ternaria con composición igual o cercana al azeótropo etanol-agua-benceno, éste se condensa y como su composición cae en zona de inmiscibilidad en el sistema de equilibrio ternario, la corriente que sale del condensador se envía a un decantador para separar las dos fases líquidas. Una fase rica en benceno que se recircula como reflujo a la columna deshidratadora y la otra corriente con el mayor contenido de agua se envía a una columna rectificadora de menores dimensiones para recuperar el benceno.

El destilado, rico en benceno, se recircula a la columna deshidratadora. La corriente del fondo de esta columna rectificadora contiene agua principalmente; si tiene algún contenido importante de etanol, se envía a la columna concentradora. Así es como se logra separar el etanol del agua y recuperar la sustancia que arrastró al etanol.

Como el proceso se opera de manera continua, el benceno se está recirculando permanentemente. Sin embargo, como pequeñas cantidades de benceno salen con la corriente de etanol y la de agua, se requiere una corriente de reposición de benceno, la cual se alimenta al primer plato de la columna deshidratadora o se mezcla con la corriente que sale del decantador para enviarse a dicha columna.

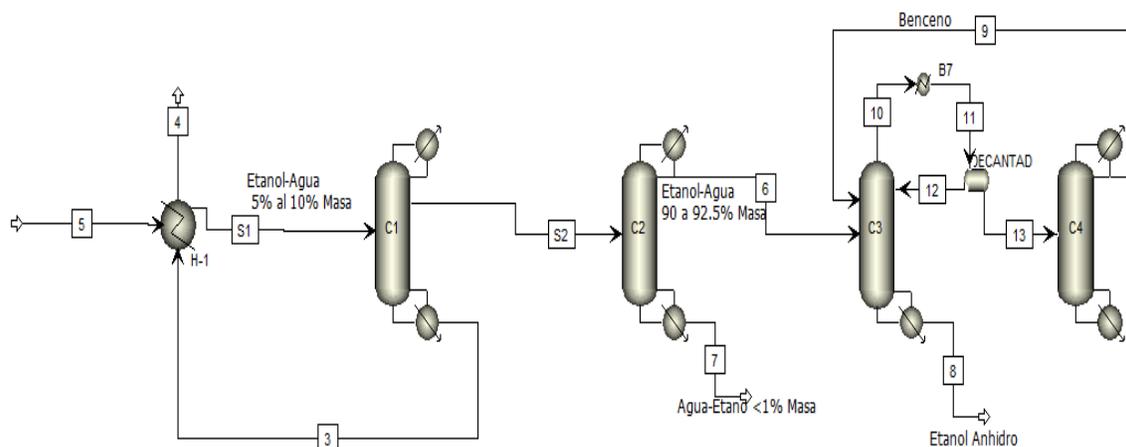


Figura 2.2 Deshidratación de etanol por destilación azeotrópica usando benceno como agente separador

2.2.3 Destilación extractiva

Otro tipo de destilación es la destilación extractiva agregando un solvente o una sal [Ruiz et al. 2006; Gil et al. 2006; Uyazán et al. 2006;]. El efecto buscado al agregar un tercer componente a la mezcla es modificar la volatilidad relativa entre el etanol y el agua y facilitar así la separación sin formar un nuevo azeótropo. La Figura 2.3 muestra un esquema de destilación extractiva utilizando el solvente que tradicionalmente se ha utilizado en estos procesos, el etilenglicol [Quintero et al. 2007].

El solvente se alimenta a un plato que se localiza por arriba del plato de alimentación donde entra la mezcla etanol-agua a la columna C3. En este esquema el etanol anhidro se obtiene en el destilado de la columna extractiva, y el fondo se envía a otra columna para recuperar el solvente. El etilenglicol tiene muy baja volatilidad por lo que se recupera por el fondo para recircularse a la columna extractiva, antes de alimentarse a ésta, pasa por un intercambiador de calor, en el cual se calienta la mezcla de etanol que se alimenta a la columna y se enfría el etilenglicol a 80°C, temperatura a la cual se favorece la separación. La columna de recuperación del solvente (C4) se opera a 0.2 atm para evitar una posible descomposición térmica del etilenglicol y así en el fondo no se alcanza una temperatura de 150°C.

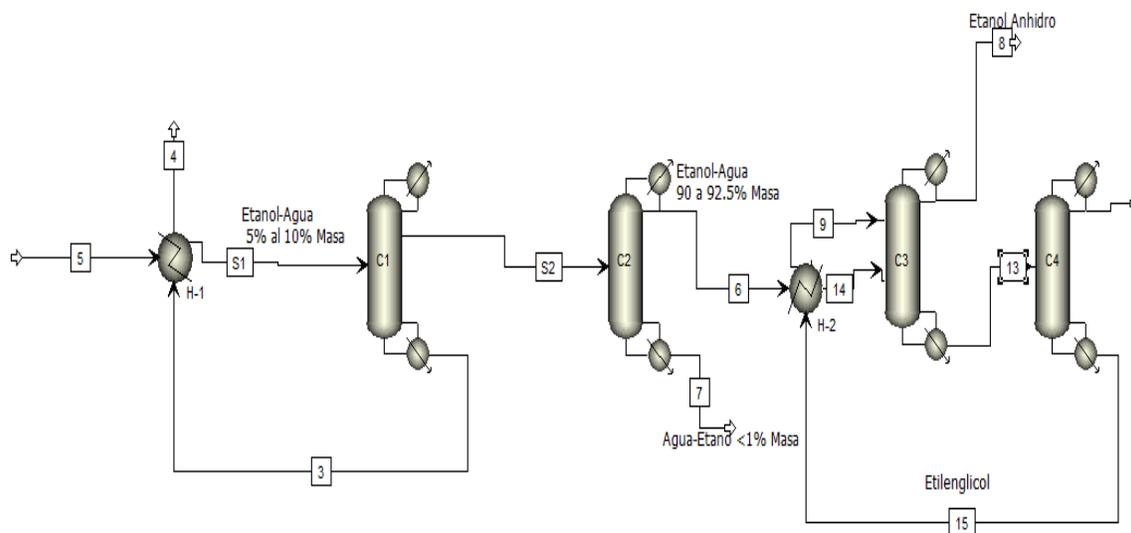


Figura 2.3 Deshidratación del etanol por destilación extractiva con etilenglicol

En un principio, se propuso la gasolina como solvente para la extracción [Chianese and Zinnamosca 1990], las fracciones de 7 y 8 carbonos provoca la inversión de la volatilidad relativa de la mezcla etanol-agua, así por el domo de la columna extractiva se obtiene el agua, con pequeñas cantidades de alcohol e hidrocarburos ligeros. El alcohol, junto con el solvente se obtiene por el fondo de la columna sin nada de agua por lo que se puede utilizar como combustible.

Las evaluaciones realizadas sobre el comportamiento dinámico de la destilación extractiva indican que la composición del destilado que contiene al etanol varía muy poco al variar el flujo del solvente, pero si hay variación con los cambios de las corrientes de reflujo y de alimentación [Wolf Maciel and Brito, 1995].

2.2.4 Destilación extractiva salina

El uso de sales en la destilación extractiva se ha estudiado en los últimos años. Entre las sales estudiadas, cabe destacar el acetato de potasio [Sánchez and Cardona 2005]. Como las sales son componentes no volátiles, el destilado a obtener es mucho más fácil de separar. Por lo tanto se espera un costo energético más bajo que la destilación extractiva tradicional. Al disociarse la sal, hay una solvatación preferencial de los iones con el agua, por ser el menos volátil, este efecto provoca que la volatilidad del etanol aumente [Vásquez et al. 2007; Lei et al. 2002].

Se han simulado dos posibles esquemas usando acetato de potasio [Ligero and Ravagnani 2003]. En un primer esquema, la corriente diluida de etanol se alimenta directamente a la columna extractiva, se obtiene por el domo el etanol y el fondo pasa a un proceso de vaporización multietapa y secado para recuperar la sal. En el segundo esquema, la corriente diluida primero se pasa a una columna concentradora y luego a la columna extractiva con su posterior recuperación de la sal por medio del secado pulverizado. Este último esquema presenta más ventaja desde el punto de vista de costos energéticos. Una ventaja de la extracción con sales es que éstas no son tóxicas, por lo que

este método podría remplazar a la destilación azeotrópica que usa benceno, sustancia muy tóxica, como acarreador.

Por otro lado, se han desarrollado modelos para la destilación extractiva salina usando como sal cloruro de calcio. [Llano-Restrepo and Aguilar-Arias, 2003]. Este tipo de modelos toma en cuenta la contribución de la sal a la entalpía de la fase líquida y permite la simulación del equilibrio de fases y de las propiedades termodinámicas de estos sistemas que involucran electrolitos y solventes cuyo comportamiento es altamente no lineal y dificultaba mucho su estudio.

Con estos modelos rigurosos teóricamente fundamentados se puede predecir la obtención de etanol anhidro usando cloruro de calcio. Este método de deshidratación del etanol se descartó porque aunado al problema del comportamiento no ideal para su modelación; se presentan problemas técnicos por el transporte de la sal; la disolución y posterior recristalización, así como la necesidad de materiales resistentes a la corrosión [Pinto et al., 2000].

Además del uso de las sales inorgánicas, también se ha estudiado la posibilidad de usar polímeros hiperramificados como las poliesteramidas para este método de extracción. Estos polímeros muestran una eficiencia de separación y una selectividad notable, y sus propiedades físico-químicas se pueden adecuar dependiendo de la aplicación requerida. La recuperación de estos polímeros se puede llevar a cabo por medio de lavado, evaporación, secado o cristalización [Sánchez and Cardona 2005].

2.2.5 Destilación extractiva con sal disuelta en el solvente

La destilación con sal disuelta en el solvente combina el principio del efecto de la sal y el método convencional extractivo. El relativo efecto de cierta especie específica de sal obedece a la teoría de electricidad-estática sobre el efecto de sal [Ziquing, 1983]. El efecto de la sal disminuye el orden de $AlCl_3$, $CaCl_2$, y $NaCl$. El orden del curso es similar para $Al(NO_3)_3$, $Cu(NO_3)_2$ y KNO_3 . Además el efecto de la sal disminuye gradualmente en el orden de Ac^- (acetato), Cl^- y NO_3^- . Los requerimientos industriales para la selección de la sal

incluye bajo costo, estabilidad química, alta solubilidad, menor corrosión en los equipos y menor toxicidad.

La influencia de agregar sal en el solvente en la destilación ha sido reportada por [Gil et al. 2008; Lei et al. 2002]. Se ha medido el equilibrio líquido-vapor del sistema etanol-agua, etanol-agua-etilen glicol y etanol-agua-etilen glicol-cloruro de calcio a condiciones finitas de concentración y presiones normales [Lei et al 2002]. En base a resultados experimentales se deduce que para separar la mezcla etanol-agua se tiene un mayor rendimiento cuando se utiliza un sistema de extracción con etilen glicol-cloruro de calcio que si se emplea solo el etilen glicol. Se ha simulado y analizaron un proceso de destilación extractiva para la deshidratación del etanol azeotrópico con una mezcla de estilen glicol y cloruro de calcio usando Aspen Plus versión 11.1. Para obtener un destilado de al menos 99.5%mol de etanol con ello se determinó una relación de alimentación de solvente de 0.3, la relación de reflujo molar de 0.35 [Gil et al 2008]. El número teórico de etapas es 18, la alimentación se introduce en el plato 12, la alimentación del solvente en la etapa 3, la temperatura del solvente es de 80°C.

Comparada con la destilación extractiva convencional, la destilación extractiva con sal en el solvente requiere la reducción de la cantidad de solvente reciclado, la reducción del número teórico de platos, reduce el consumo energético y reduce el costo de los equipos.

2.2.6 Procesos con membranas

Los procesos de membranas son operaciones unitarias de transferencia de masa que pueden procesar una corriente gaseosa o líquida. La membrana es una especie de barrera de separación semipermeable que separa dos fluidos y permite el transporte de cierta especie a través de una barrera de un fluido a otro. Es esta permeabilidad de la membrana la que le da su utilidad y el potencial para separar una variedad de corrientes de proceso. Las membranas más universalmente empleadas se componen de polímeros orgánicos, pero también se utilizan membranas de metal, cerámica, líquidos y gases. En

todos los métodos de membrana, la membrana separa el fluido que pasa a través de ella en un permeado (que pasa a través) y un retenido (lo que queda detrás). Cuando se elige la membrana de modo que sea más permeable a un constituyente que al otro, entonces el permeado será más rico en el primer constituyente que el retenido.

Utilizando el principio de hiperfiltración u ósmosis inversa [Sander & P.B., 1988; Choudhurry, et al., 1985; Mehta, 1982; Leeper & Tsao, 1987], se han propuesto procesos con membranas como la pervaporación y permeación de vapor para la producción de etanol anhidro [Leeper & Tsao, 1987]. Se requieren membranas para la hiperfiltración con las capacidades de separación apropiados, principalmente el rechazo de agua en presencia de etanol. Se llevó a cabo un análisis preliminar de la deshidratación de etanol utilizando una membrana de hiperfiltración hipotético [Mehta, 1982]. También se ha presentado dos formas de proceso de hiperfiltración en la recuperación y purificación de etanol cuando se utiliza como materia prima lignocelulósicos [Leeper y Tsao 1987]. El uso de hiperfiltración reduce significativamente los requerimientos de energía en la recuperación de etanol, partiendo de una corriente a baja concentración de etanol, en una planta de bioetanol a partir de maíz. Sin embargo, se sugiere el uso de membrana de hiperfiltración sean empleadas para deshidratar el etanol siempre y cuando el vapor contenga una concentración alta de etanol. Se han reportado datos sobre la separación de etanol a partir de agua con membranas de acetato de celulosa [Choudhurry, et al.1985]. Por otro lado la Permeación de vapor es otro método de membrana en el que los componentes pasan a través de la membrana en su totalidad en la fase de vapor.

La pervaporación [Kaminski, et al., 2007; Tsuyumoto, et al., 1997] es una nueva generación de proceso de separación de membrana. Este proceso implica un cambio de fase y tiene el potencial para la producción de etanol anhidro a partir de etanol acuoso. Durante la pervaporación, una corriente de líquido se separa en una membrana semi-permeable (para el etanol deshidratación-hidrófila con membranas laminadas) en dos corrientes: un permeado gaseoso y líquido retenido. Un permeado está enriquecido con un componente transmitido preferentemente por la membrana opuesta a la de retenido

que tiene una pequeña cantidad de este compuesto. Dado que la separación en la membrana no mucho depende del equilibrio líquido-vapor (en la pervaporación se prefiere generalmente el transporte de agua), el proceso se puede utilizar de manera eficiente para la separación de mezclas azeótropicas cerca de su punto de ebullición.

La pervaporación utilizando membranas hidrófilas y vaporización de agua ofrece un proceso alternativo para producir etanol anhidro. Se crea un vacío en un lado de la membrana, con la separación de etanol y agua determinado por sus diferentes resistencias difusión a través de la membrana y las diferencias en las presiones parciales. El agua penetra a través de la membrana, mientras que el etanol deshidratado permanece como el retenido. Varias compañías tales como GFT, Kalsep y Lurgi han construido plantas de separación de membrana que utilizan el proceso de pervaporación o el proceso de permeación de vapor, donde se utilizan membranas planas. El tamaño de un aparato de este tipo es grande, su capacidad de operación no es buena, y su eficiencia no es necesariamente alta.

En cuanto a la pervaporación se han realizado experimentos en una planta piloto equipada con membranas de fibra hueca en una forma de módulo [Tsuyumoto, et al., 1997]. La planta estaba equipada con módulos de 6 m² área efectiva de la membrana para procesar etanol (94%wt) Y agua (6%wt) mezclada a un caudal de 100 kg/h de manera constante durante más de dos meses y producen etanol anhidro con mínima pérdida de etanol. En el proceso de pervaporación gas de barrido utilizado para la deshidratación de la mezcla etanol-agua, se utiliza una membrana de fibra hueca que tiene propiedades hidrófilas en contacto con la mezcla lo que resultó en un aumento de factor de separación.

Para la aplicación comercial, se utiliza una membrana adecuada con el desarrollo de la pervaporación LURGI que consiste en una membrana de tipo placa especial y un condensador de permeado integrado combinado en una unidad compacta. Una membrana de tipo tubular se prepara ya sea en el interior o en la superficie exterior de un soporte cerámico poroso con acetato de celulosa por un recubrimiento por inmersión y

secado rotación. En las técnicas empleadas para deshidratar de etanol el coeficiente global de transferencia de masa de agua dependerá de caudal de alimentación y con el aumento de la temperatura de alimentación dicho coeficiente se incrementa. Si el soporte cerámico recubierto con acetato de celulosa se trata con disolvente puede ser recuperado y puede ser nuevamente utilizado en la deshidratación de etanol. El mecanismo de la separación de etanol-agua por pervaporación ha sido estudiado [Mulder and Smolders,1984; Mulder, et al., 1985]. Los datos han sido reportados para la separación de mezclas azeotrópicas de etanol-agua por pervaporación utilizando membranas hechas de mezclas de poliacrilonitrilo y polivinil pirrolidona con la finalidad de caracterizar el desempeño de las membranas de estireno-butadieno reticulados y triacetato de celulosa [Nguyen, et al., 1985; Wenzlaff, et al., 1985]. La separación de mezclas de etanol-agua por pervaporación ha sido estudiado empleando de la membrana de polisulfona sulfonada [Chen, et al, 2001], membrana de material fotopolimerizado compuesto [Doguoporthy, 2001], la membrana de poliamida aromática [Lee, et al. 1999], la membrana polisulfonato litiado [Shih-Hsiung, et al. 2001], la membrana de material compuesto quitosano [Wang, et al. 1996].

2.2.7 Proceso de adsorción

La adsorción es el proceso de deshidratación de etanol que ha ganado más adeptos por ser después de la destilación azeotrópica, el proceso que menos consumo energético requiere y tener un mayor desarrollo en la tecnología comparado con los procesos que utilizan membranas. La adsorción de agua de una mezcla etanol-agua utiliza dos técnicas para separar la mezcla, una en fase líquida y otra en fase vapor. En esta operación la mezcla agua-etanol pasa a través de un equipo generalmente cilíndrico que contiene un lecho con material adsorbente. Debido a la diferencia en la afinidad de las moléculas de agua y etanol por el adsorbente, el agua queda atrapada en la cama, mientras que el etanol pasa a través de la cama y así la concentración del etanol aumenta en la corriente de salida.

Se ha estudiado la factibilidad de utilizar bioadsorbentes para deshidratar el etanol, tales como maíz, xilano, celulosa, rastrojo de maíz, harina de maíz, paja de trigo, y bagazo de caña de azúcar; todos ellos presentan afinidad con las moléculas de agua [Boonfung and Rattanaphanee 2010; Quintero and Cardona 2009; Benson and George 2005; Carmo et al. 2004; Vareli et al. 1997; Ladisch et al. 1984]. La ventaja existente al utilizar estos biomateriales es su amplia disponibilidad y bajo costo de procesamiento. Por lo regular la adsorción en este tipo de materiales se da en fase líquida y a bajas temperaturas para evitar la descomposición del material adsorbente los cuales son tratados químicamente antes de emplearse como material adsorbente. Por otro lado este tipo de material permite operar el proceso por varios ciclos regenerativos antes de ser desechados. A nivel planta piloto de una lecho adsorbente empaquetado con grano de maíz molido se logra demostrar la capacidad de los bioadsorbentes de concentrar una mezcla de etanol-agua desde 91%wt a más de 99%wt logrando regenerar el lecho por más de 30 ciclos con una buena eficiencia después de cada regeneración [Tanaka and Otten 1987].

A parte de biomateriales también se utilizan materiales sintéticos como zeolita, carbón activado, sílice gel, óxido de bario etc. El adsorbente mayormente impulsado para el proceso de adsorción fueron las zeolitas, por que el mecanismo de adsorción funciona como tamiz molecular, dado que las zeolitas son materiales rígidos granulares con forma esférica o cilíndrica, fabricados a partir de alumino-silicatos de potasio, sodio o cualquier catión. Dependiendo del catión empleado en su fabricación se tiene cierto tamaño de poro, la fabricada con potasio tiene un tamaño de poro de 3Å el cual es ideal para el proceso de deshidratación de etanol ya que las moléculas de etanol con un diámetro de 2.8Å son capaces de difundirse por la superficie del poro para finalmente llegar a ser adsorbidas dentro de la superficie de él, y las moléculas de etanol con un diámetro de 4.46Å de diámetro no son capaces de difundirse en el poro quedando expuestas a la adsorción en la superficie externa Figura 2.4. [M.J. Carmo and J.C. Gubulin, 2002] dado a esta cualidad del adsorbente es que se les denomina tamices moleculares. Este efecto de

tamiz es lo que hace a una zeolita más selectiva para el agua, ya que ésta está expuesta a una mayor superficie de adsorción dado que en el adsorbente, la mayor área superficial se encuentra dentro de los poros Figura 2.4.

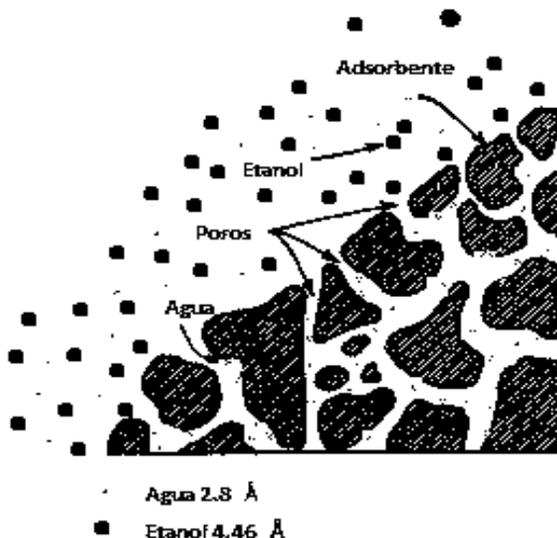


Figura 2.4 Mecanismo de adsorción de la mezcla etanol-agua sobre zeolita de 3Å

La utilización de la adsorción en fase líquida al emplear como adsorbente la zeolita resulta ser poco factible ya que el material debe ser regenerado con un gas caliente por un periodo prolongado que va desde las 2 a las 12 hr, lo que ocasiona que la zeolita presente un considerable desgaste y al ser un adsorbente que requiere un proceso laborioso y costoso de fabricación se busca minimizar éste. Por consiguiente se opta por utilizar el proceso de adsorción por oscilación de presión [Quintero et al. 2007] el cual utiliza la corriente en fase gas, el proceso cuenta con dos lechos que operan de forma cíclica, mientras uno opera la etapa de adsorción a una presión alta el otro realiza la regeneración a vacío utilizando una porción del producto anhidro obtenido del primer lecho para purgar el segundo [Simo et al. 2008; Montoya Rodríguez et al. 2005]. Con este

esquema, la vida de los tamices se prolonga por varios años y en consecuencia los costos de remplazo de material adsorbente son muy bajos y los costos de operación se reducen. [Guan and Hu 2003], además la duración del ciclo de adsorción es pequeña lo que hace más productivo el proceso. Dado la efectividad del proceso PSA se busca emplear este esquema de adsorción aplicando bioadsorbentes, estudios preliminares sobre el efecto de ciertos parámetros sobre los rendimientos del proceso se han realizado con éxito demostrando que los bioadsorbentes pueden ser aplicables en este esquema del proceso de adsorción [Boonfung and Rattanaphanee 2010].

Recientes propuestas para disminuir consumo energético consiste en utilizar adsorbentes hidrofóbicos (repelen el agua) desde la etapa de fermentación, para lo cual se requieren adsorbente afines a etanol, como tamices moleculares abundantes en sílice [Carton et al. 1998; Delgado et al. 2011], sin embargo el contenido de sólidos disueltos en los caldos de fermentación los exponen a un alto nivel de ensuciamiento.

2.2.8 Extracción líquido-líquido

El proceso propuesto para la extracción líquido-líquido consiste en usar un solvente que sea completamente miscible con etanol arriba de cierta temperatura pero solo parcialmente miscible o inmiscible con el agua bajo estas temperaturas para poder ser utilizado como solvente extractor directamente en los caldos de fermentación. Es así como la solución se divide en dos soluciones líquidas, una rica en agua y otra rica en etanol. Estas dos fases líquidas se separan por decantación para después pasar la fase rica en etanol a un sistema de destilación para la recuperación del solvente y obtención de etanol anhidro

Se han propuestos dos esquemas de separación, utilizando un líquido más volátil o uno más pesado que el etanol [Ruiz, et al., 1987], se utilizan distintos solventes como 2-etilexanol; diclorometano; n-dodecano; dodecanol y heptadecanol [Martínez, 2013] sin embargo esta tecnología requiere de estudios más detallados ya que el consumo energético durante la recuperación del solvente rebasa el consumo energético de la

destilación azeotrópica, debido a que se requiere una relación de solvente-caldos de fermentación grande.

2.3 Esquema tecnológico para la adsorción en tamices moleculares

En la actualidad en los Estados Unidos para obtener etanol deshidratado se utiliza un proceso a base de adsorción de agua sobre tamices moleculares de una mezcla etanol agua operando en un proceso de oscilación de presión, la etapa de deshidratación de este proceso está adecuadamente representada por la Figura 2.5. En sí este proceso comparado con las otras alternativas demuestra consumir menos energía y evita el uso de compuestos tóxicos para la salud y el medio ambiente, sin embargo ocasiona que se incremente los costos de capital, [Quintero et al. 2007].

De acuerdo al reporte técnico NREL/TP-5100-47764 [Humbird et al. 2011] la etapa de deshidratación requiere de una columna de rectificación que consta de 45 platos y opera con una eficiencia de 76%, la alimentación se introduce en forma de vapor en el plato 33 con una concentración del 37% y de la columna se obtiene un producto con una concentración de 92.5%wt a su temperatura de saturación (91°C) cuya corriente pasa por un sistema de calentamiento que incrementa la temperatura a 116°C, para introducir los vapores al sistema de tamices sobrecalentado y evitar condensación. El sistema está provisto de dos tamices, que operan alternadamente la etapa de adsorción-desorción. La presión de adsorción y desorción en los tamices no se especifica, pero el etanol anhidro sale a 1.6 atm, la purga del lecho se realiza con él propio etanol anhidro producido y la corriente hidratada después de la purga es recirculada a la columna de rectificación. Esta corriente durante la regeneración presenta una concentración del 72.2% y es alimentada en el plato 14 de la columna de rectificación. El etanol deshidratado obtenido tiene una concentración de 99.38%, del balance de masa se obtiene que la recuperación lograda es de 80% de los moles de etanol que entran, los cuales son obtenidos como producto anhidro. Sin embargo, de dicho reporte no se puede conocer ni la duración del ciclo, ni la

cantidad de etanol anhidro recomendada para que se lleve a cabo exitosamente la regeneración del lecho, así como algunos otros valores.

El proceso global para deshidratar el etanol consiste de una columna rectificadora lleva el etanol cerca del punto azeotrópico, luego pasa por un intercambiador de calor para sobrecalentar los vapores de etanol a una temperatura alrededor de 116°C para que pueda ser ingresado a la etapa de adsorción (Figura 2.5) [Montoya Rodríguez et al. 2005]. El ciclo de operación de los tamices moleculares cuenta de tres etapas, la primera es la presurización de la columna de adsorción que se lleva a cabo al introducir el vapor sobrecalentado de etanol, la segunda etapa es la adsorción del agua que está en función de la presurización de la columna, mientras más presurizada se encuentre mayor adsorción, por último la etapa de regeneración del tamiz (desorción) para permitir la reutilización del material adsorbente (ciclo de regeneración). Para la regeneración de los tamices se requiere de gas caliente, lo cual los deteriora rápidamente en especial si el lecho se alimenta en fase líquida durante el ciclo anterior de adsorción de agua en el cual la vida útil del tamiz es de seis meses, para contrarrestar este deterioro se utiliza la tecnología de adsorción por oscilación de presión (Pressure Swing Adsorption, PSA) a una presión de vacío de 0,14 atm.

Los vapores provenientes de la desorción, pueden contener hasta 28%wt de etanol, son recirculados a la torre de rectificación donde se recupera el etanol utilizado. Mientras uno de los tamices opera obteniendo etanol al 99.5 %wt, el otro se regenera. El ciclo completo dura alrededor de 10 min. De esta manera se prolonga la vida útil de los tamices por varios años, lo que a su vez representa costos bajísimos relacionados con el remplazo del material adsorbente y por ende costos de operación reducidos.

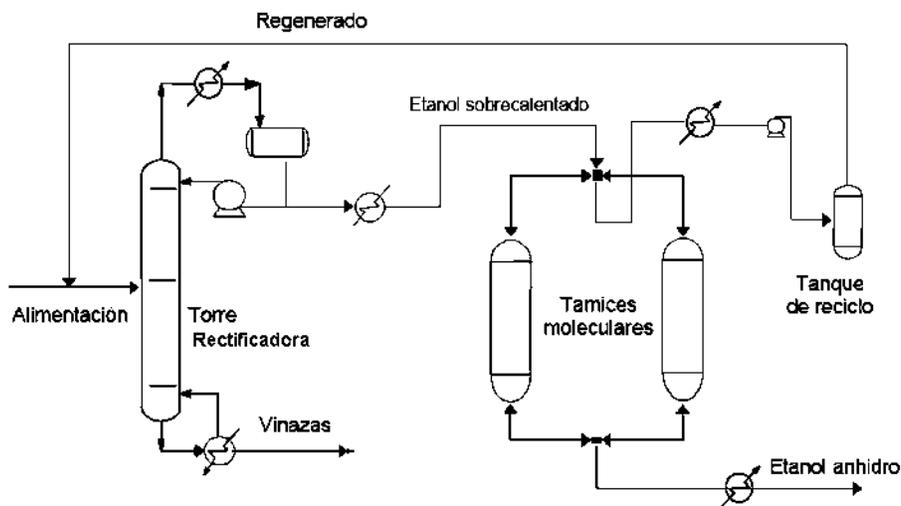


Figura 2.5 Esquema tecnológico del proceso de deshidratación de etanol por adsorción utilizando tamices moleculares

A pesar de lo expuesto antes, se desconocen ciertas variables las cuales no se encuentran reportadas, lo que ocasiona que no se conozca con precisión si el proceso de oscilación de presión para deshidratar el etanol opera en condiciones óptimas. Por ejemplo, falta por conocer qué cantidad del etanol anhidro producido debe recircularse para lograr una buena regeneración del lecho y cómo se ve afectada la productividad con esta recirculación, o bien qué consume más energía generar el vacío de 0.14 atm o sobrecalentar los vapores para regenerar el lecho a la presión atmosférica.

La descripción del proceso cíclico utilizado para deshidratar el etanol a nivel industrial puede encontrarse en fuentes de información, en donde se enfocan los estudios en tratar de corroborar los resultados industriales con un modelo matemático [Simo et al., 2008] o proporcionar un panorama del estado del arte sobre el proceso de deshidratación de etanol [Frolkova and Raeva 2010; Kumar et al. 2010]. Así se conoce que el ciclo industrial cuenta con 4 etapas: 1) Adsorción y producción la cual dura 345s y la presión de operación es de 379.2 kPa, 2) La despresurización la cual se realiza por 60 s de forma lineal hasta 137.9 kPa y después por 150 s de forma exponencial se despresuriza hasta un vacío de 13.8 kPa, 3) Purga la cual se realiza por 15 s con el propio etanol anhidro producido

manteniendo el vacío en 13.8 kPa, 4) Presurización se realiza al suministrar una porción de etanol anhidro producido por 120s. La temperatura de la alimentación que maneja el autor es de 450 K (177 °C).

La discrepancia entre temperatura y presión de adsorción utilizadas en el reporte NREL/TP-5100-47764 [Humbird et al. 2011] y en el estudio de Simo et al., [2008] despierta el interés de analizar el efecto de estas variables sobre el proceso PSA. Previamente a estos dos trabajos se realiza un estudio experimental en una columna a nivel laboratorio para determinar las condiciones óptimas de operación en base a un diseño de experimentos, encontrando otros valor de las variables de operación como las óptimas [M.J. Carmo and J.C. Gubulin 2002].

El modelo de [Simo et al, 2008] trata de representar el proceso para un sistema de dos tamices, semejantemente se estudia este proceso de forma experimental en el trabajo de Pruksathorn and Vitidsant [2009], Para el estudio de la deshidratación de etanol se pueden encontrar trabajos realizados de forma experimental a nivel planta piloto con un sistema de dos tamices bien equipado, utilizando zeolita de 3Å, el ciclo en el que opera consta de dos etapas, la adsorción o producción y la regeneración. Durante la segunda etapa se utiliza parte de etanol anhidro obtenido para regenerar el lecho y represurizarlo. La etapa de adsorción dura entre 600 y 900 segundos. En el trabajo se estudia el efecto de varios parámetros sobre el sistema como, la velocidad del flujo de alimentación, la concentración de la alimentación, la presión de adsorción y el tiempo de duración del ciclo. Y las variables con la que se estudia el sistema son el enriquecimiento, y la recuperación, en esta investigación solo se busca determinar la influencia de los diversos parámetros estudiados sobre las variables de respuesta, y no presenta un óptimo en las condiciones de operación.

Otro estudio en planta piloto es el realizado por Jeong et al. [2009] en donde la forma de operar el ciclo y las variables estudiadas difieren del trabajo de Pruksathorn and Vitidsant [Pruksathorn and Vitidsant, 2009] y por ende se obtienen un punto óptimo diferente. En este estudio se utilizan las variables de velocidad del flujo de alimentación,

tiempo del ciclo, presión de adsorción, temperatura de alimentación y del lecho. El ciclo consta de cuatro etapas, 1) Presurización, 2) Adsorción a alta presión, 3) despresurización y 4) etapa de purga. El punto óptimo encontrado en este trabajo empleado posteriormente para realizar otro estudio más reciente, de forma experimental, en donde analizan diversos esquemas de adsorción [Jeong et al. 2012] logrando demostrar que si el proceso se opera con dos lechos multitubos se consigue el menor consumo energético.

Considerando que la zeolita no es el único adsorbente útil para el proceso de deshidratación por PSA puede emplearse nuevos adsorbente como casaba [Boonfung and Rattanaphanee, 2010]. Se estudia en un proceso de dos tamices con columnas de 30 cm de altura por 5 cm de diámetro y analizan la influencia de 3 variables, temperatura de alimentación, presión de adsorción y apertura de la válvula de alimentación y su variable única de respuesta es la cantidad de etanol retenida por cantidad de adsorbente, encontrando una temperatura de 120°C una presión de 2 bar y una apertura de la válvula de 25% como la óptima logrando demostrar que es posible obtener 1.48 gramos de etanol por segundo por cada gramo de adsorbente a una concentración arriba de 99.5%wt.

2.4 Principios de la adsorción

La adsorción es un proceso en la que ciertos componentes de una fase fluida, llamada solutos, son selectivamente transferidos a partículas insolubles, rígidas, suspendidos en un recipiente o empaquetados en una columna.

En un proceso de adsorción la molécula presente en un gas o un líquido se difunde a la superficie de un sólido, como se muestra en la Figura 2.6 donde se une con la superficie sólida o se sostienen allí por fuerza intermoleculares débiles. Al soluto adsorbido se le refiere como adsorbato, mientras que al material sólido es el adsorbente. Para lograr una gran superficie de adsorción por unidad de volumen, se requiere utilizar partículas sólidas con poros interconectadas de pequeño diámetro para que la mayor adsorción se produzca dentro de los poros.

Durante la adsorción el agente de separación sólido se satura o casi se satura de las moléculas que se transfieren desde la fase fluida, después se regenera el adsorbente para recuperar las sustancias adsorbidas y permitir al adsorbente ser reutilizados. En consecuencia, estas dos operaciones de separación se llevan a cabo de manera cíclica.



Figura 2.6 Operación de adsorción con un solvente de partículas sólidas, [Seader and Henley 2006]

2.4.1 Propiedades físicas de los adsorbentes

Se han desarrollado muchos adsorbentes para una amplia gama de separaciones. comúnmente, los adsorbentes tienen forma de pelotitas, pequeñas cuentas o gránulos cuyo tamaño va de cerca de 0.1 mm a 12 mm, y las partículas más grandes se usan en los lechos empacados. Una partícula de adsorbente tiene una estructura muy porosa, con numerosos poros muy finos, cuyo volumen alcanza hasta el 50% del volumen total de la partícula. La adsorción suele ocurrir como una monocapa sobre la superficie de los poros, pero a veces se forman varias capas. La adsorción física, o de Van der Waals, por lo general sucede entre las moléculas adsorbidas y la superficie interna sólida del poro, y es fácilmente reversible.

El proceso de adsorción global consta de una serie de pasos. Cuando el fluido pasa alrededor de la partícula en un lecho fijo, el soluto primero se difunde desde el volumen del fluido hacia toda la superficie exterior de la partícula. Luego, el soluto se difunde hacia

el interior del poro hasta la superficie del mismo. Por último, el soluto se adsorbe sobre la superficie. Así, el proceso de adsorción global es una serie de pasos.

Existen varios adsorbentes comerciales y algunos de los principales se describen en seguida. Todos se caracterizan por grandes áreas superficiales de los poros, que van desde 100 hasta más de 2000 m²/g.

1. **Carbón activado.** Éste es un material microcristalino que proviene de la descomposición térmica de madera, cortezas vegetales, carbón, etc., y tiene áreas superficiales de 300 a 1200 m²/g con un promedio de diámetro de poro de 10 a 60Å. Las sustancias orgánicas generalmente se adsorben sobre carbón activado.

2. **Gel de sílice.** Este adsorbente se fabrica tratando con ácido una solución de silicato de sodio y luego secándola. Tiene un área superficial de 600 a 800 m²/g y un promedio de diámetro de poro de 20 a 50 Å. Se utiliza principalmente para deshidratar gases o líquidos y para fraccionar hidrocarburos.

3. **Alúmina activada.** Para preparar este material se activa el óxido de aluminio hidratado calentándolo para extraer el agua. Se usa ante todo para secar gases y líquidos. Las áreas superficiales fluctúan entre 200 y 500 m²/g con un promedio de diámetro de poro de 20 a 140 Å.

4. **Zeolitas tipo tamiz molecular.** Estas zeolitas son aluminosilicatos cristalinos porosos que forman una red cristalina abierta que tiene poros de uniformidad precisa. Por tanto, el tamaño uniforme del poro es diferente al de otros tipos de adsorbentes que tienen una gama de tamaños de poro. Las diversas zeolitas tienen tamaños de poro que van de cerca de 3 a 10 Å. Las zeolitas se usan para secado, separación de hidrocarburos y de mezclas y muchas otras aplicaciones.

5. **Polímeros o resinas sintéticas.** Se fabrican polimerizando dos tipos principales de monómeros. Los que se generan a partir de compuestos aromáticos como el estireno y el divinilbenceno se usan para adsorber compuestos orgánicos no polares de soluciones

acuosas. Los que provienen de ésteres acrílicos se utilizan para solutos más polares en soluciones acuosas [Seader and Henley 2006].

2.4.2 Características de los adsorbentes

Para seleccionar un adsorbente y que se aplique comercialmente necesita cumplir con todas las características siguientes:

- 1.- Alta selectividad para permitir una mejor separación.
- 2.- Alta capacidad para minimizar la cantidad de adsorbente necesario.
- 3.- Una favorable cinética y propiedades del transporte para una rápida adsorción.
- 4.- Estabilidad química y térmica incluyendo una baja solubilidad en el fluido con el que se pone en contacto, para conservar la cantidad de adsorbente y sus propiedades.
- 5.- Una alta dureza y fuerza mecánica para prevenir la trituración y la erosión.
- 6.- Una tendencia de fluido para facilidad de llenado o vaciado de las columnas.
- 7.- Alta resistencia al ensuciamiento para asegurar una larga vida.
- 8.- Que no promuevan reacciones químicas indeseables.
- 9.- La capacidad de ser regenerado cuando se utiliza con las materias primas comerciales que contienen trazas de especies de alto peso molecular que están fuertemente adsorbida y hacen difícil la desorción.
- 10.- Un relativo bajo costo.

La mayoría de los sólidos son capaces de adsorber diferentes especies de gases y líquidos. Sin embargo, solo pocos tienen la suficiente selectividad y capacidad para ser serios candidatos como adsorbentes comerciales. De importante consideración son las grandes áreas superficiales, las cuales pueden lograrse por algunas técnicas de manufactura de donde resultan sólidos con estructura de microporos. Por definición de la **Internacional Union of Pure and Applied Chemistry** (IUPAC) se consideran microporos si tienen un diámetro $<20 \text{ \AA}$, mesoporo si es de $20\text{-}500 \text{ \AA}$ y macroporos si es $>500 \text{ \AA}$ (50 nm).

Típicos adsorbentes comerciales suelen ser gránulos, esferas, pastillas cilíndricas, copos o polvo de tamaños que van desde 50 μm a 1.2 cm. Pueden tener una área superficial desde 300 hasta 1200 m^2/g . Estas grandes áreas son posibles gracias a la porosidad de la partícula desde 30 hasta 85% en volumen con poros de diámetros desde 10 hasta 200 Å.

Los cuatro adsorbentes más ampliamente usado son: carbón (Activado y tamiz molecular) tamiz molecular de zeolita; sílice gel y alúmina activada [Seader and Henley 2006].

2.4.3 Tipos de adsorción

Dependiendo de los tipos de fuerzas entre las moléculas del fluido y el sólido la adsorción puede clasificarse como adsorción física o adsorción química.

Adsorción física

Surge cuando las fuerzas de atracción entre las moléculas del sólido y las del gas son más fuertes que entre las moléculas del propio gas. La adsorción física es un proceso exotérmico, por lo que se libera calor. El calor de adsorción puede ser mayor o menor que el de vaporización y éste cambia con el grado de adsorción. Este tipo de adsorción puede ser unimolecular, solo hay una capa de moléculas adsorbidas, o puede ser multimolecular, más de una capa de moléculas adsorbidas. Si existe adsorción unimolecular puede ser fácilmente reversible, en cambio cuando es multimolecular como los capilares están llenos pueden sufrir histéresis. Durante la adsorción física primero se forma una monocapa y después se forma la segunda capa y así sucesivamente hasta formar varias capas. Si los poros del material adsorbente tienen un tamaño aproximado al de la molécula, se presenta la condensación capilar y los poros se llenan. En consecuencia la máxima capacidad de un adsorbente poroso puede estar más relacionada al tamaño del poro que al de la superficie. Sin embargo para los gases a temperatura por encima de su temperatura crítica, la adsorción se limita a una monocapa.

Adsorción química

También conocida como quimisorción, ésta implica la formación de enlaces químicos entre el adsorbente y adsorbato en una monocapa a menudo con una liberación de calor mucho mayor que el calor de vaporización. La adsorción química de un gas por lo general se lleva a cabo solo a temperaturas superiores a 200°C y puede ser lenta e irreversible [Seader and Henley 2006].

2.4.4 Equilibrio de adsorción

En la adsorción, un equilibrio de las fases dinámicas se establece para la distribución del soluto entre el fluido y la superficie del sólidos y suele expresarse en términos de: (1) concentración (si el fluido es un líquido) o la presión parcial (si el fluido es un gas) del adsorbato en el fluido y (2) cantidad de soluto en el adsorbente expresada como masa, moles, o el volumen de adsorbato por unidad de masa o por unidad de área superficial del adsorbente. A diferencia del equilibrio vapor-líquido y líquido-líquido donde la teoría se aplica a menudo para estimar la distribución de fase, sobre todo en la forma de K-valores para el primer tipo de equilibrio, ninguna teoría aceptable ha sido desarrollada para estimar los equilibrios de adsorción sólido-fluido. Por lo tanto, es necesario obtener datos experimentales de equilibrio de un soluto en particular, o mezcla de solutos y/o disolventes, y una muestra real del material sólido adsorbente de interés. Si los datos se toman bajo un rango de concentraciones del fluido a una temperatura constante se forma una isoterma del equilibrio de adsorción al graficar la cantidad de soluto retenida por el adsorbente (la carga del sólido) Vs la concentración o bien la presión parcial del fluido. Esta isoterma de equilibrio pone un límite en la medida en que un soluto se adsorbe de una mezcla dada de fluidos en un adsorbente de la composición química y la geometría dada para un conjunto dado de condiciones de operación [Seader and Henley 2006].

2.4.5 Isotermas de adsorción

Isotermas de adsorción de un gas puro

Para un gas puro, las isotermas experimentales de la adsorción física se clasifican en cinco tipos según Brunauer [Seader and Henley 2006], como se muestra en la Figura 2.7

La isoterma **del Tipo I** corresponde a la adsorción unimolecular, caracterizado por un límite máximo en la cantidad adsorbida. Este tipo se aplica a menudo a los gases a temperaturas por encima de su temperatura crítica.

La isoterma **del tipo II** se asocia con adsorción multimolecular y se observa en la adsorción de gases a temperaturas por debajo de su temperatura crítica y a presiones bajas, pero se aproxima a la presión de saturación (presión de vapor). El calor de adsorción para la primera capa adsorbida es mayor que para las capas sucesivas, cada uno de los cuales se supone que un calor de adsorción igual al calor de condensación (vaporización). Tanto tipos I y II son isotermas deseables, exhibiendo fuerte adsorción.

La isoterma **del tipo III** tiene una naturaleza convexa, lo cual no es conveniente porque el grado de adsorción es bajo excepto a altas presiones. De acuerdo con la teoría BET (Brunauer-Emmett-Teller), corresponde a la adsorción multimolecular, donde el calor de la adsorción de la primera capa es inferior de las capas sucesivas. Afortunadamente, este tipo de isoterma es raramente observado. En el límite, como el calor de la adsorción de la primera capa se aproxima a cero, la adsorción se retrasa hasta que se aproxima a la presión de saturación.

Isoterma **tipo IV** es la versión de la isoterma tipo I pero ahora también está involucrada la condensación capilar.

Isoterma **tipo V** es la versión de la isoterma tipo III pero ahora con la condensación capilar.

La correlación de las isothermas de adsorción experimentales para gases puros es el tema de una serie de libros y artículos publicados, con enfoques que han ido desde empírico a teórico. Para las aplicaciones prácticas, las ecuaciones clásicas de Freundlich y Langmuir son todavía dominantes debido a su simplicidad y capacidad para correlacionar isothermas de tipo I.

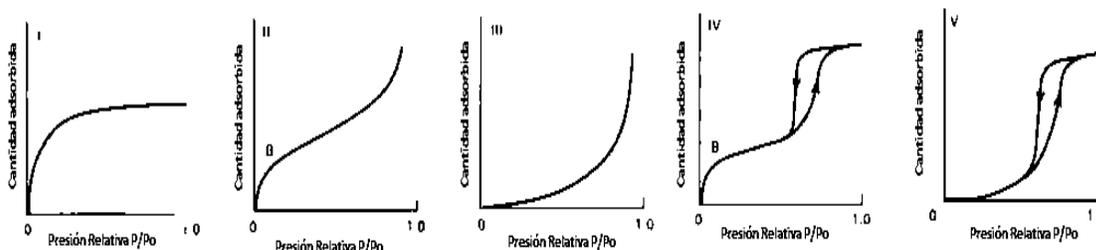


Figura 2.7 Los cinco tipos de isothermas de adsorción de Brunauer ($P/P_o =$ Presión total/Presión de vapor) [Seader and Henley 2006]

Isoterma de Freundlich

La ecuación se le atribuye a Freundlich, pero actualmente fue revisada y mejorada por Boedecker y Van Bemmelen, según Mantell es empírica y no lineal en la presión.

$$q = kP^{1/n} \quad \text{Ec. 2.1}$$

Donde **k** y **n** son constantes que dependen de la temperatura. Generalmente **n** se encuentra en un rango de 1 a 5. Cuando **n** = 1 la ecuación se reduce a la ecuación de la ley de Henry. Experimentalmente los datos **q** y **P** representan una isoterma cuya curva es no lineal, estos datos pueden ajustarse a una línea recta mediante un programa de computadora o en forma gráfica ajustando los datos experimentales a la ecuación 2.2:

$$\log q = \log k + \left(\frac{1}{n}\right) \log P \quad \text{Ec. 2.2}$$

Si el método gráfico se utiliza se debe graficar **Log q** vs. **Log P**. En la mejor línea recta que pase por los datos la pendiente está representada por **(1/n)** y la intersección al origen el valor del **Log k**. En general el valor de **k** disminuye cuando aumenta la temperatura, mientras que, el valor de **n** aumenta con el aumento de la temperatura. La ecuación 2.1 se obtiene al suponer una superficie heterogénea, con una distribución no uniforme del calor de adsorción sobre la superficie [Seader and Henley 2006].

Isoterma de Langmuir

La ecuación de Langmuir se restringe a la isoterma tipo I, se deriva de una simple cinética por acción de la masa, suponiendo quimisorción. Supone que la superficie porosa es homogénea ($\Delta H_{ads} = \text{constante}$) y que las fuerzas de interacción entre las moléculas adsorbidas es insignificante. Si θ es la fracción de la superficie cubierta por las moléculas adsorbidas, entonces, $(1-\theta)$ es la fracción libre de la superficie. Entonces la velocidad neta de adsorción es la diferencia entre la velocidad de adsorción sobre la superficie libre y la desorción de la superficie cubierta.

$$\frac{dq}{dt} = k_a P(1-\theta) - k_d \theta \quad \text{Ec. 2.3}$$

En el equilibrio $\frac{dq}{dt} = 0$ y la ecuación 2.3 se reduce a

$$\theta = \frac{kP}{1+kP} \quad \text{Ec. 2.4}$$

Donde **k** es la constante del equilibrio de adsorción ($=k_a/k_b$). Y

$$\theta = q/q_m \quad \text{Ec. 2.5}$$

Donde **q_m** es la carga máxima correspondiente a una completa cobertura de la superficie por el gas. Así, la isoterma de Langmuir es restringida a una capa

monomolecular. Combinando la ecuación 2.5 con la ecuación 2.4 obtenemos la isoterma de Langmuir.

$$q = \frac{kq_m P}{1 + kP} \quad \text{Ec. 2.6}$$

A bajas presiones si $kP \ll 1$ la ecuación 2.6 se reduce a la ley de Henry como:

$$q = kq_m P \quad \text{Ec. 2.7}$$

Mientras a altas presiones cuando $kP \gg 1$, $q = q_m$.

A presiones intermedias la ecuación 2.6 es no lineal respecto a la presión. Inicialmente Langmuir utilizó su ecuación para quimisorción, pero también puede aplicarse para datos de adsorción física.

En la ecuación 2.6 k y q_m son unas constantes empíricas las cuales pueden obtenerse al ajustar los datos a una línea recta;

$$\frac{P}{q} = \frac{1}{q_m k} + \frac{P}{q_m} \quad \text{Ec. 2.8}$$

Mediante un método gráfico o un programa de computación, donde $1/q_m k$ es la intersección de la recta y $1/q_m$ es la pendiente de la recta. Si la teoría es razonable k podría cambiar rápidamente con la temperatura, pero q_m no debido a que está relacionada con el volumen de la capa monomolecular del gas adsorbido y éste con el área superficial del adsorbente. Podría notarse que las isotermas de Langmuir predicen un límite asintótico para q a altas presiones, mientras que la isoterma de Freundlich no [Seader and Henley 2006].

Otras isothermas de adsorción

Existen otras isothermas de adsorción más complejas con tres parámetros:

1) Toth

$$q = \frac{mP}{(b + P^t)^{1/t}} \quad \text{Ec.2.9}$$

Donde **m**, **b** y **t** son constantes para un sistema adsorbato-adsorbente y temperatura dados.

2) Honing y Reyerson llamada ecuación de UNILAN

$$q = \frac{n}{2s} \ln \left[\frac{c + P_e^s}{c + P_e^{-s}} \right] \quad \text{Ec. 2.10}$$

Donde **n**, **c** y **s** son constantes para un sistema adsorbato-adsorbente y temperatura dados.

Las isothermas de Toth y UNILAN se reducen a la isoterma de Langmuir cuando $t = 1$ y $s = 0$ respectivamente [Seader and Henley 2006].

Isothermas de adsorción en una mezcla de gases

Por lo general en aplicaciones comerciales la adsorción física involucra mezclas de gases en lugar de un gas puro. Si la adsorción de todos los gases de la mezcla es insignificante menos uno (**A**), entonces la adsorción de **A** se estima de su isoterma de adsorción como gas puro mediante el uso de la presión parcial de **A** en el sistema. Si la adsorción de dos o más componentes de la mezcla es significativa la estimación de la adsorción es bastante complicada. Un tratamiento teórico simple es la extensión de la ecuación de Langmuir realizado por Markham y Benton [Seader and Henley 2006] quienes desprecian las interacciones entre las moléculas adsorbidas y supone que el efecto es solo por la reducción del área de la superficie libre para la adsorción de **A** debido a la adsorción de otro componente. Considerando una mezcla binaria de gases **A** y **B**. Tenemos que θ_A es

la fracción de la superficie cubierta por A y θ_B es la fracción de la superficie cubierta por B. Entonces, $(1 - \theta_A - \theta_B)$ es la superficie libre. En condiciones de equilibrio.

$$(k_A)_d P_A (1 - \theta_A - \theta_B) = (K_A)_d \theta_A \quad \text{Ec. 2.11}$$

$$(k_B)_d P_B (1 - \theta_A - \theta_B) = (K_B)_d \theta_B \quad \text{Ec. 2.12}$$

Resolviendo las ecuaciones 11 y 12 y combinando con la ecuación 6 tenemos:

$$q_A = \frac{(q_A)_m k_A P_A}{1 + k_A P_A + k_B P_B} \quad \text{Ec. 2.13}$$

$$q_B = \frac{(q_B)_m k_B P_B}{1 + k_A P_A + k_B P_B} \quad \text{Ec. 2.14}$$

Donde $(q_i)_m$ es la máxima cantidad adsorbida de la especie i para cubrir completamente la superficies. La ecuación 2.13 y 2.14 se extiende a una mezcla multicomponentes, con j componentes como:

$$q_i = \frac{(q_i)_m k_i P_i}{1 + \sum_j k_j P_j} \quad \text{Ec. 2.15}$$

De la misma manera la ecuación de Freundlich puede ser combinada con la ecuación de Langmuir y se consigue la siguiente relación para mezcla de gases.

$$q_i = \frac{(q_i)_i k_i P_i^{1/n_i}}{1 + \sum_j k_j P_j^{1/n_j}} \quad \text{Ec. 2.16}$$

Donde $(q_i)_0$ es la máxima carga, la cual puede diferir de $(q_i)_m$ porque no es necesariamente una monocapa [Seader and Henley 2006].

2.5 Consideraciones cinéticas y de transporte en el proceso de adsorción

Para que un soluto se adsorba en la superficie porosa de un adsorbente se requiere las siguientes etapas:

- i. Transferencia de masa externa (interface) del soluto por convección desde la fase fluida, a través de una película delgada o capa límite, a la superficie externa del adsorbente sólido.
- ii. Transferencia masa Interna (intraface) del soluto por difusión en el poro de la superficie externa del adsorbente a la superficie interior de la estructura porosa interna.
- iii. Difusión superficial a lo largo de la superficie porosa
- iv. Adsorción del soluto en la superficie porosa.

Cuando hablamos de quimisorción implica la formación de enlace, la cuarta etapa puede ser lenta e incluso controlar el proceso, en cambio en la adsorción física el paso cuatro es casi instantáneo ya que solo depende de la frecuencia de colisión y la orientación de las moléculas con la superficie porosa. Por lo tanto, solo los tres primeros pasos deben ser considerados aquí.

La desorción sigue estos mismos pasos en sentido inverso. Adsorción y desorción están acompañados por transferencia de calor debido al calor exotérmico de la adsorción y la desorción de calor endotérmico. Sin embargo, aunque la transferencia de masa externa se limita a un mecanismo de convección, la transferencia de calor externo desde la superficie exterior de las partículas se produce no solo por convección a través de la película o capa límite que rodea cada partícula sólida en la cama, sino también por la radiación térmica entre partículas cuando el fluido es un gas, y por conducción en los puntos de contacto de partículas adyacente. También pueden existir mecanismos de conducción y radiación para la transferencia de calor dentro de la partícula, además de la transferencia de calor por convección por el fluido dentro de los poros.

En un lecho fijo de partículas adsorbentes, la concentración de soluto y la temperatura cambian de forma continua con el tiempo y la ubicación. Para una partícula dada en un momento particular, los perfiles de temperatura y concentración de soluto en el fluido son como se muestra en las Figuras 2.8 a y b para la adsorción y desorción, respectivamente, donde los subíndices *b* y *s* se refieren al fluido y la superficie exterior de las partículas, respectivamente. El gradiente de concentración de líquido suele ser más pronunciada dentro de la partícula, mientras que el gradiente de la temperatura es generalmente más pronunciada en la película de fluido o de capa límite que rodea la partícula. Así, aunque la mayor resistencia a la transferencia de calor es generalmente externa a la partícula adsorbente, la mayor resistencia a la transferencia de masa generalmente reside en la partícula adsorbente. [Seader and Henley 2006]

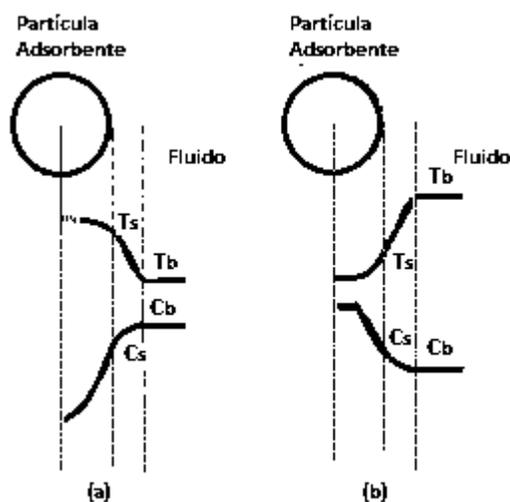


Figura 2.8 Perfiles de concentración y temperatura del sólido para una partícula adsorbente porosa rodeada por un fluido a) adsorción y b) desorción [Seader and Henley 2006]

2.6 Sistemas de adsorción

En la operación comercial de la adsorción es utilizada una gran variedad de configuraciones de equipos y procedimientos operativos, esto debido principalmente a la

amplia gama de tamaños de partículas adsorbentes utilizadas y a la necesidad, en la mayoría de las aplicaciones, para regenerar el sólido adsorbido.

En la Tabla 2.1 se muestran la configuración de equipos más ampliamente usada para la adsorción, así como también, los procedimientos operativos.

Tabla 2.1 Métodos comerciales comunes para la separación por adsorción [Seader and Henley 2006]

Condición de fase de alimentación	Dispositivo de Contacto	Método de Regeneración del adsorbente	Principal Aplicación
Líquido	Mezcla en un recipiente agitado	Adsorbente desechado	Purificación
Líquido	Lecho Fijo	Reactivación térmica	Purificación
Líquido	Simula lecho móvil	Purgar de desplazamiento	Grandes Separaciones
Gas	Lecho fijo	Oscilación térmica (TSA)	Purificación
Gas	Combinado de lecho fluidizado y lecho móvil	Oscilación térmica (TSA)	Purificación
Gas	Lecho fijo	Oscilación de purga de inerte	Purificación
Gas	Lecho fijo	Oscilación de presión (PSA)	Grandes Separaciones
Gas	Lecho fijo	Oscilación de vacío (VSA)	Grandes Separaciones
Gas	Lecho fijo	Purga de desplazamiento	Grandes Separaciones

Los modos de contactos pueden clasificarse en tres tipos, los cuales se ejemplifican en la Figura 2.9.

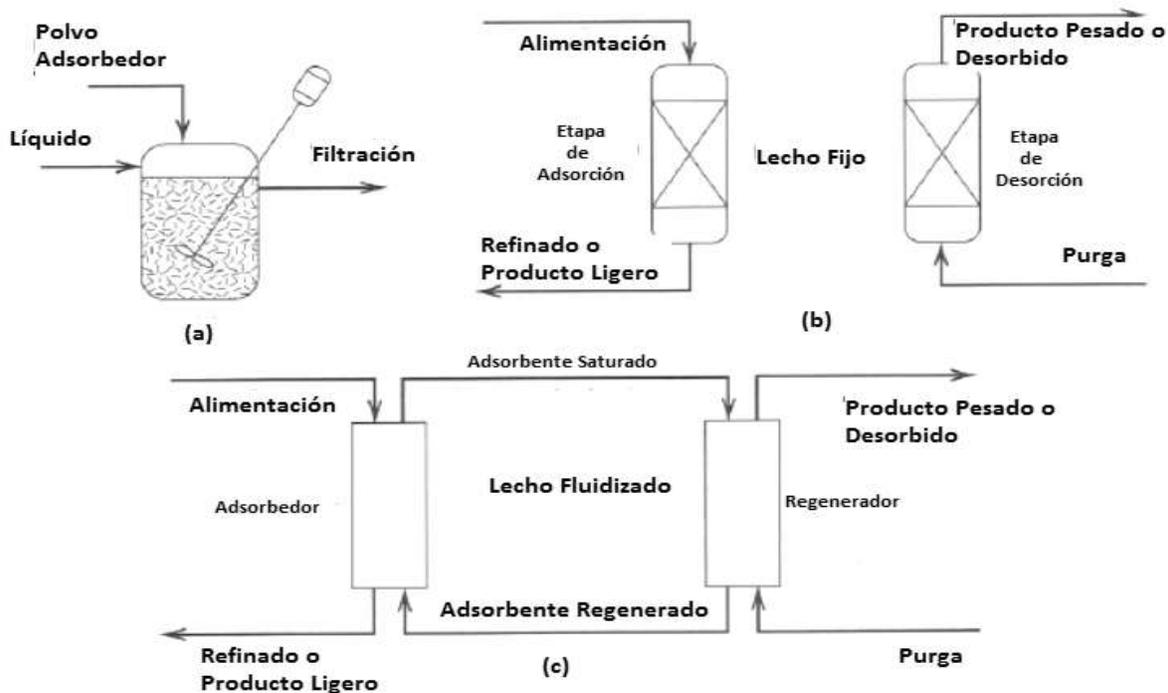


Figura 2.9 Métodos de contactos para la adsorción. (a) Mezcla en un tanque agitado, (b) Ciclo en lecho fijo en operación discontinua (c) operación continua a contracorriente [Seader and Henley 2006].

2.6.1 Mezcla en un tanque agitado

Se utiliza un lote de líquido al cual se le adiciona un polvo adsorbente como el carbón activado, típicamente las partículas tienen un diámetro de 1mm, para formar una pasta (Figura 2.9a). Con una buena agitación y partículas pequeñas la resistencia a la transferencia de masa del líquido a la superficie externa de las partículas del adsorbente es pequeña. Para pequeñas partículas de adsorbentes la resistencia interna a la transferencia de masa dentro de los poros es también pequeña. En consecuencia, la tasa de adsorción es rápida. El tiempo de residencia requerido en el tanque agitado está determinado por la rapidez con la que se aproxime al equilibrio. La principal aplicación de este modo de operación es el de eliminar cantidades muy pequeñas de moléculas disueltas y relativamente grandes, tales como los agentes colorantes, generalmente del agua. Por lo general los adsorbentes gastados se descartan debido a la dificultad de

remove las moléculas grandes del adsorbente. El adsorbente es removido del tanque por sedimentación o filtración el contacto por filtración es operado continuamente.

2.6.2 Sistema cíclico de lecho fijo

Se muestra en la Figura 2.9b, es ampliamente utilizado con un gas o un líquido como alimentación, las partículas de adsorbente tienen diámetros de 0.5 a 1.2 cm, y la caída de presión en el lecho disminuye con el aumento del tamaño de las partículas pero el transporte del soluto aumenta con la disminución del tamaño. En base a estos dos factores se puede determinar el tamaño óptimo de las partículas adsorbentes en el lecho. Para evitar fluidización del lecho durante la adsorción el flujo del gas o el líquido de alimentación son a menudo alimentados en forma descendente. Su uso es común para extraer pequeñas cantidades de hidrocarburos disueltos en agua, una vez usado el adsorbente éste se extrae del recipiente que lo contiene y reactivado térmicamente a altas temperaturas. La aplicación de adsorción en lecho fijo también es conocida como percolación e incluye la remoción del disolvente orgánico disuelto en agua. La regeneración del adsorbente puede realizarse por los cinco métodos que se muestran en la Tabla 2.1.

2.6.3 Operación continúa a contra corriente

Comercialmente se aplica más la operación en lecho fijo que involucra la adsorción y desorción. En estos la composición, la temperatura y la presión en una ubicación dada en el lecho varía con el tiempo. En cambio en una operación continua y además a contra corriente se evitan estas variaciones. En la Figura 2.9c se muestra este tipo de operación. La dificultad de operar este sistema se encuentra en el acomodo del adsorbente como un lecho móvil para lograr una operación de estado estacionario. Una de las aplicaciones comerciales es el proceso de hiperadsorción el cual se utilizaba para recuperar sobre carbón activado hidrocarburos ligeros, pero, debido el desgaste del adsorbente se descartó su uso. Pero gracias a nuevos adsorbentes más resistentes el interés por este método de operación ha revivido [Seader and Henley 2006].

2.7 Sistemas de regeneración de adsorbentes en un lecho fijo

2.7.1 Oscilación térmica (TSA)

En este método el adsorbente es regenerado por desorción a altas temperaturas, más altas que las usadas durante la etapa de adsorción como se muestra en la Figura 2.10. La temperatura del lecho es incrementada por la transferencia de calor por un serpentín de calentamiento localizado en el lecho, seguido por un vacío moderado o más comúnmente, por la transferencia de calor de un inerte que no se adsorbe sobre el adsorbente y purgado como gas caliente. Después de la desorción el lecho se enfría y el ciclo se reanuda. Debido a que se requieren varias horas para el calentamiento y el enfriamiento del lecho el ciclo puede durar varias horas o hasta un día. Por lo tanto la cantidad de adsorbente en el lecho debe ser razonable, el uso del TSA es prácticamente solo para purificaciones que involucren pequeñas cantidades de adsorción. En lugar de usar un lecho fijo se puede utilizar un lecho fluidizado para la adsorción y un lecho móvil para la desorción.

2.7.2 Oscilación de purga de inerte

En este método la desorción es a la misma temperatura y presión que en la etapa de adsorción debido a que el gas de purga utilizado no es adsorbido o débilmente adsorbido. Este método se utiliza solo cuando el soluto es débilmente adsorbido y así la desorción se hace con facilidad. El gas de purga debe ser barato y a parte que pueda ser purificado para recircular.

2.7.3 Oscilación de presión (PSA)

En este método la adsorción se lleva a cabo a una presión elevada, y la desorción por lo regular a presión atmosférica. Como se muestra en la Figura 2.10 el PSA se utiliza para una separación masiva, porque el lecho puede ser despresurizado y presurizado de nuevo rápidamente haciendo posible operar ciclos en segundos o minutos, debido a ello el

lecho no necesita ser grande incluso cuando es adsorbida una fracción importante de los gases de la alimentación.

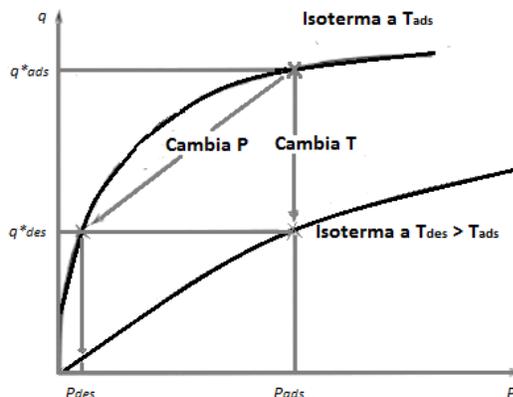


Figura 2.10 Representación esquemática de la oscilación de temperatura y oscilación de presión [Seader and Henley 2006].

2.7.4 Oscilación de vacío (VSA)

Opera al igual que el anterior pero en este caso la adsorción se lleva a presión atmosférica y la desorción a condiciones de vacío. El VSA y el PSA son los más utilizados comercialmente, sin embargo el VSA es más preferido por las grandes empresas porque requiere de menor consumo energético que el PSA, mientras el PSA lo prefieren las pequeñas empresas porque es más sencillo su operación.

2.7.5 Purga de desplazamiento

En este método se utiliza un gas de purga el cual se adsorbe fuertemente en la etapa de desorción para desplazar a la especie adsorbida. Se requiere de un segundo paso para recuperar el gas de purga. Este método es considerado cuando debido a limitaciones de presión y temperatura no pueden utilizarse TSA, PSA y VSA. Una aplicación es la separación de parafinas lineales de medio-peso molecular (C₁₀ – C₁₈) de la mezcla de hidrocarburos de cadena ramificada y cíclica por adsorción en zeolita 5Å y amoniaco como

gas de purga ya que se puede separar fácilmente por un proceso flash de las parafinas [Seader and Henley 2006].

2.8 Adsorción en un lecho fijo (percolación)

Cuando se usa un modo continuo o semicontinuo de operación el líquido que sale del recipiente siempre contiene una cantidad de soluto no adsorbido. En cambio sí se usa un lecho fijo es posible obtener un efluente de gas o líquido libre de soluto por un cierto tiempo hasta lograr la saturación del lecho. El lecho fijo es frecuentemente usado para purificación y grandes separaciones. El fluido que se va a tratar se hace pasar de forma descendiente a través del lecho empacado a una tasa de flujo constante. La situación es más compleja que la de un simple proceso por lotes en un tanque agitado que alcanza el equilibrio. En el proceso de lecho fijo son importantes las resistencia a las transferencia de masa y el proceso se lleva en estado no estacionario. La eficiencia del proceso depende de la dinámica global del sistema y no solo de las condiciones de equilibrio.

La concentración del soluto en la fase fluida y en la fase adsorbente sólida cambia con el tiempo y también con la posición en el lecho fijo conforme prosigue la adsorción. En la entrada del lecho se supone que el sólido no tiene soluto al principio del proceso; a medida que el fluido entra en contacto con la entrada del lecho, se realiza la mayor parte de la transferencia de masa y de la adsorción. Cuando el fluido pasa a través del lecho, su concentración va disminuyendo muy rápidamente con la distancia hasta llegar a cero mucho antes del final del lecho. El perfil de concentración al principio, en el tiempo t_1 , se muestra en la Figura 2.11 a, donde la relación de concentración c/c_0 se grafica en función de la longitud del lecho. c_0 es la concentración de la alimentación y c es la concentración del fluido en un punto del lecho.

Después de cierto tiempo, el sólido que se encuentra cerca de la entrada de la torre está casi saturado, y la mayor parte de la transferencia de masa y de la adsorción sucede ahora en un punto ligeramente más alejado a la entrada. En un tiempo posterior t_2 , el perfil o la zona de transferencia de masa donde ocurre la mayor parte del cambio de

la concentración, se ha desplazado más lejos dentro del lecho. Los perfiles de concentración que se muestran corresponden a la fase fluida. Los perfiles de concentración para la concentración de adsorbatos en el sólido son similares. En la entrada, el sólido está casi saturado y su concentración permanece casi constante hasta la zona de transferencia de masa (ZTM), donde desciende rápidamente hasta casi cero. La línea punteada correspondiente al tiempo t_3 muestra la concentración en la fase fluida en equilibrio con el sólido. La diferencia de la concentración es la fuerza que impulsa la transferencia de masa.

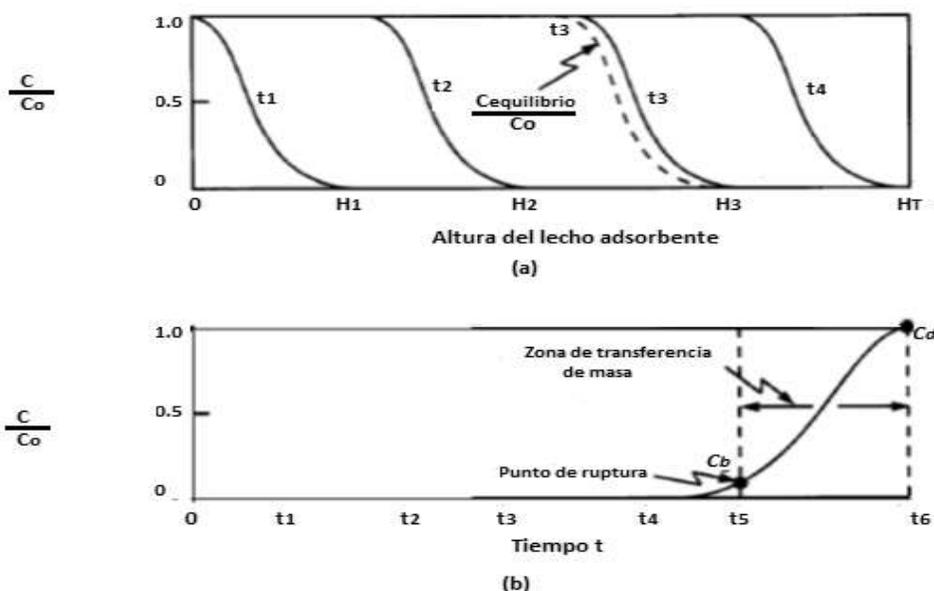


Figura 2.11 Perfiles de concentración para adsorción en un lecho fijo: a) Perfil a varias posiciones y tiempo en el lecho, b) perfil de concentración de avance en el fluido a la salida del lecho [Geankoplis, 1998].

En la Figura 2.11 a se puede observar que la mayor parte de la adsorción ocurre en cualquier momento en una Zona relativamente angosta de adsorción o de transferencia de masa (ZTM). Mientras la solución continúa fluyendo, esta zona de transferencia de masa, que tiene forma de S , va bajando por la columna. En un tiempo dado t_3 en la Figura 2.11a, cuando casi la mitad del lecho está saturado de soluto, la concentración de salida sigue siendo aproximadamente cero, como se observa en la Figura 2.11 b. Esta

concentración de salida sigue siendo casi cero hasta que la zona de transferencia de masa empieza a llegar a la salida de la torre en el tiempo t_4 . Entonces, la concentración de salida empieza a elevarse, y en t_5 llega a c_b , que se llama punto de ruptura.

Después de que se alcanza el punto de ruptura, la concentración c se eleva muy rápidamente hasta el punto c_d , que es el final de la curva de avance donde el lecho pierde su efectividad. La concentración de punto de ruptura representa el máximo que se puede descartar y se suele tomar como 0.01 hasta 0.05 para c_b/c_o . El valor c_d/c_o se toma como el punto donde c_d es aproximadamente igual a c .

En una zona angosta de transferencia de masa, la curva de avance es muy marcada y la mayor parte de la capacidad del lecho se ha usado en el punto de ruptura. Esto permite un uso eficiente del adsorbente y disminuye el costo de energía para la regeneración .

2.8.1 Capacidad de la columna y el método de diseño para su aumento de escala

El ancho y la forma de la zona de transferencia de masa dependen de la isoterma de adsorción, de la tasa de flujo, de la tasa de transferencia de masa hacia las partículas y de la difusión en los poros. Se han publicado varios métodos teóricos que predicen la zona de transferencia de masa y los perfiles de concentración en el lecho. Los resultados pronosticados pueden ser inexactos a causa de muchas incertidumbres debidas a los patrones de flujo y a las correlaciones para predecir la difusión y la transferencia de masa. Por tanto, se necesita hacer experimentos a escala de laboratorio para determinar los resultados.

Se puede demostrar que la capacidad total o estequiométrica de la torre de lecho empacado, cuando el lecho completo alcanza el equilibrio con la alimentación, es proporcional al área entre la curva y una línea en $c/c_o = 1$. O como se muestra en la Figura 2.12 el área total sombreada representa la capacidad total o estequiométrica del lecho como sigue:

$$t_t = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) dt \quad \text{Ec. 2.17}$$

Donde t_t es el tiempo equivalente a la capacidad total o estequiométrica. La capacidad utilizable del lecho hasta el tiempo de punto de ruptura t_b , es el área cuadrículada.

$$t_u = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) dt \quad \text{Ec. 2.18}$$

Donde t_u es el tiempo equivalente a la capacidad utilizable o el tiempo en el cual la concentración del efluente alcanza su máximo nivel permisible. El valor de t_u suele ser muy cercano al de t_b .

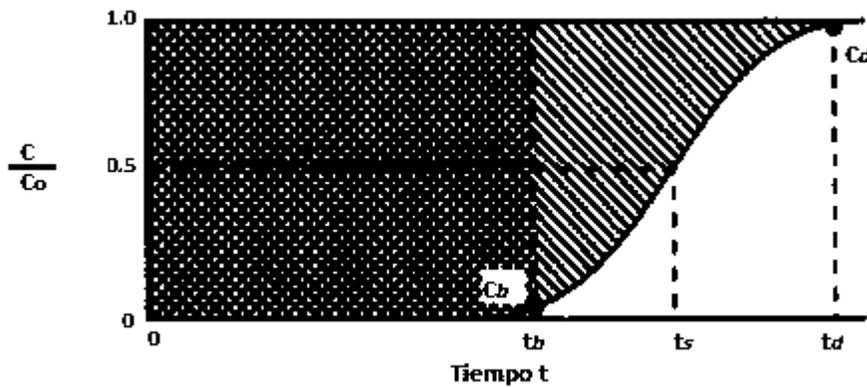


Figura 2.12 Determinación de la capacidad de una columna a partir de la curva de avance [Geankoplis, 1998].

La relación t_u/t_t es la fracción de la capacidad o longitud total del lecho utilizada hasta el punto de ruptura. Así, para una longitud total del lecho de H_T m, H_B es la longitud del lecho utilizada hasta el punto de ruptura.

$$H_B = \frac{t_u}{t_t} H_T \quad \text{Ec. 2.19}$$

La longitud del lecho no usado H_{UNB} en m, es entonces la fracción no usada multiplicada por la longitud total.

$$H_{UNB} = \left(1 - \frac{t_u}{t_t}\right) H_T \quad \text{Ec. 2.20}$$

H_{UNB} representa la sección o zona de transferencia de masa; depende de la velocidad del fluido y es esencial independiente de la longitud total de la columna. Es por eso que el valor de H_{UNB} se puede medir a la velocidad de diseño en una columna de laboratorio de diámetro pequeño empacada con el adsorbente deseado. Después, el lecho adsorbente a escala completa se diseña simplemente calculando primero la longitud del lecho necesaria para lograr la capacidad utilizable requerida, H_B , en el punto de ruptura. El valor de H_B es directamente proporcional a t_b . Por consiguiente, la longitud H_{UNB} de la sección de transferencia de masa simplemente se suma a la longitud H_B necesaria para obtener la longitud total, H_T .

$$H_T = H_{UNB} + H_B \quad \text{Ec. 2.21}$$

Este procedimiento de diseño se usa con mucha frecuencia y su validez depende de que las condiciones en la columna de laboratorio sea semejante a la unidad a escala real. La unidad de diámetro pequeño debe estar bien aislada para parecerse a la torre de diámetro grande, que trabaja adiabáticamente. La velocidad de masa en ambas unidades debe ser igual y el lecho debe tener la longitud suficiente para contener una zona de transferencia de masa en estado estacionario (L1). La dispersión axial o la mezcla axial pueden no ser exactamente igual en las dos torres, pero con el cuidado necesario, este método de diseño es muy útil.

Un procedimiento alternativo aproximado que se puede usar en lugar de integrar y obtener áreas, es suponer que la curva de avance de la Figura 2.12 es simétrica en $c/c_o = 0.5$ y t_s . Entonces, el valor de t_t de la ecuación 2.20 es simplemente t_s . Esto implica que el área bajo la curva entre t_b y t_s es igual al área sobre la curva entre t_s y t_d [Geankoplis, 1998].

2.9 Adsorción por oscilación de presión (PSA)

Los proceso de adsorción por oscilación de presión (PSA) y Adsorción oscilación de vacío (VSA), en su simple configuración se realiza en dos lechos fijos colocados en paralelo, los ciclos se operan como en la Figura 2.13. En un ciclo TSA el calor es el principal efecto sobre la separación, en PSA y VSA usan un mecanismo de trabajo al incrementar la presión o crear el vacío. Mientras un lecho opera la etapa de adsorción a cierta presión el otro lecho trabaja la desorción a una presión más baja. El proceso TSA puede ser utilizado tanto para gases como para líquidos en cambio los procesos PSA y VSA solo se utilizan en gases porque el cambio de presión tiene poco efecto sobre la carga de equilibrio en la adsorción de líquidos. PSA fue originalmente usado solo para purificación de gases, el cual fue inventado por C.W. Skarstrom en 1960, [Seader and Henley 2006], para competir con el TSA. Sin embargo, en la década de los setentas el proceso PSA se comenzó a utilizar en grandes separaciones como en la parcial separación del aire para producir oxígeno o nitrógeno o eliminar la contaminantes o impurezas de otras corrientes gaseosas.

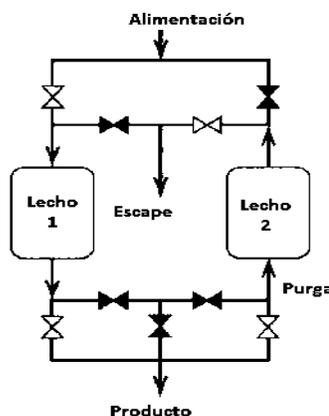


Figura 2.13 Ciclo de adsorción por Oscilación de Presión[Seader and Henley 2006]

Una secuencia de las etapas en el ciclo de Skarstrom, opera en dos lechos, como se muestra en la Figura 2.14. Cada lecho opera alternadamente en dos semiciclos de igual duración: 1) Presurización seguida por adsorción y 2) Despresurización seguida por la Purga. El gas de alimentación se utilizado para presurizar, mientras que una porción del

efluente del gas producido es utilizado para purgar. Por lo tanto, en la Figura 2.14, mientras que la adsorción se lleva a cabo en el lecho 1, parte del gas que sale del lecho que se encamina hacia el lecho 2 para purgar ese lecho en una dirección en contracorriente a la dirección de flujo del gas de alimentación durante la etapa de adsorción. En la Figura 2.14 los pasos de adsorción y de purga representan menos del 50% del tiempo de ciclo total. En muchas aplicaciones comerciales con procesos PSA, estos dos pasos consumen una fracción mucho mayor del tiempo de ciclo debido a que la presurización y purga pueden completarse rápidamente. Consiguientemente, los tiempos de ciclo para PSA y VSA son cortos, por lo general de segundos a minutos. Por lo tanto, camas pequeñas tienen relativamente grandes rendimientos. Con la válvula que se muestra en la Figura 2.13 toda la secuencia del ciclo puede ser programado para operar automáticamente. Mientras algunas válvulas se abren y otras cierran, como en la Figura 2.13, la adsorción tiene lugar en el lecho 1 y la purga tiene lugar en el lecho 2 durante la segunda mitad del ciclo, las aberturas de la válvula y las camas se cambian.

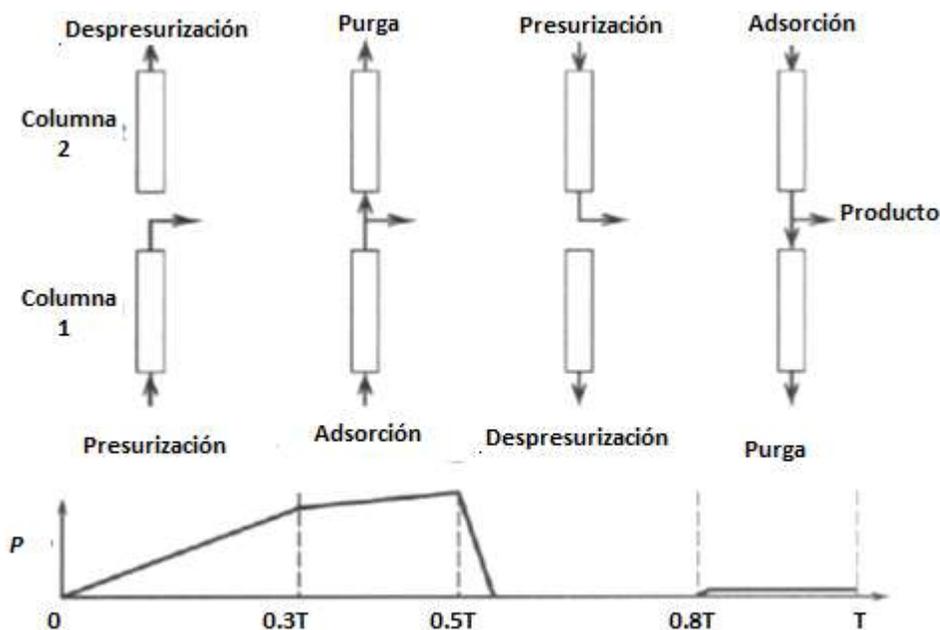


Figura 2.14 Secuencia de las etapas del ciclo PSA [Seader and Henley 2006]

Desde la introducción del ciclo Skarstrom, se han hecho numerosas mejoras para aumentar la pureza del producto, la productividad adsorbente, la recuperación del producto y la eficiencia energética. Entre estas modificaciones se encuentran el uso de (1) tres, cuatro o más camas; (2) una etapa de presión-ecualización en el que las dos camas se igualan en la presión después de la purga de una cama y la adsorción en la otra; (3) de pretratamiento o de lechos de guardias para eliminar componentes fuertemente adsorbidos que puedan interferir con la separación de otros componentes; (4) de purga con un gas que absorbe fuertemente; y (5) el uso de un tiempo de ciclo muy corto para acercarse a un funcionamiento isotérmico, si un ciclo más largo provoca un aumento indeseable en la temperatura durante la adsorción y una disminución indeseable en la temperatura durante la desorción.

Separaciones por PSA y VSA son controladas por el equilibrio de adsorción o cinética de adsorción, donde el último se refiere a la transferencia de masa externa y/o interna a la partícula adsorbente. Ambos tipos de control son importantes comercialmente. Para la separación de aire con zeolitas, el equilibrio de adsorción es el factor de control, con nitrógeno adsorbido más fuertemente que el oxígeno y el argón. Para el aire con 21% de oxígeno y 1% de argón, oxígeno de aproximadamente 96% de pureza puede ser producido. Cuando se usan tamices moleculares de carbono, el oxígeno y el nitrógeno tienen casi las mismas isothermas de adsorción, pero la difusión efectiva de oxígeno es mucho mayor que la de nitrógeno. En consecuencia, un producto de nitrógeno de pureza muy alta (> 99%) puede ser producido.

La etapa de adsorción se lleva a cabo normalmente con el fluido de alimentación fluyendo hacia abajo a través del lecho. La dirección del flujo para la desorción puede ser o bien hacia abajo o hacia arriba, pero la dirección contracorriente, hacia arriba, es generalmente preferida porque es más eficiente. Considere la secuencia de frentes de carga que se muestra en la Figura 2.15, para la regeneración contracorriente a la adsorción. Aunque la cama se muestra en una posición horizontal, debe ser colocada en posición vertical. El fluido de alimentación fluye hacia abajo, entrada a la izquierda y salida

a la derecha. En el tiempo $t = 0$, se ha producido gran avance, con un perfil de carga como se muestra en la parte superior, donde la ZTM se ve que es aproximadamente el 25% de la cama. Si el fluido de purga para la regeneración también fluye hacia abajo (entrando a la izquierda), todo el adsorbato tendrá que moverse a través de la parte no utilizada de la cama. Por lo tanto, una parte del adsorbato desorbido se reabsorbe en la sección no utilizada y luego es desorbido una segunda vez. Si se utiliza la generación a contracorriente, la región no utilizada del lecho nunca se pone en contacto con el adsorbato desorbido. Durante una etapa de regeneración en contracorriente, el perfil de carga cambia progresivamente, como se muestra para una serie de veces en la Figura 2.15. El extremo del lado derecho de la cama, donde la purga entra, primero se desorbe. Al final de la regeneración, la carga residual puede ser uniformemente cero o, más probablemente, finito y no uniforme como se muestra en la parte inferior de la Figura 2.15. En el último caso, la capacidad del ciclo útil, llamada diferencia de carga es el área entre la carga después de la adsorción y la carga después de la regeneración como se muestra en la Figura 2.16

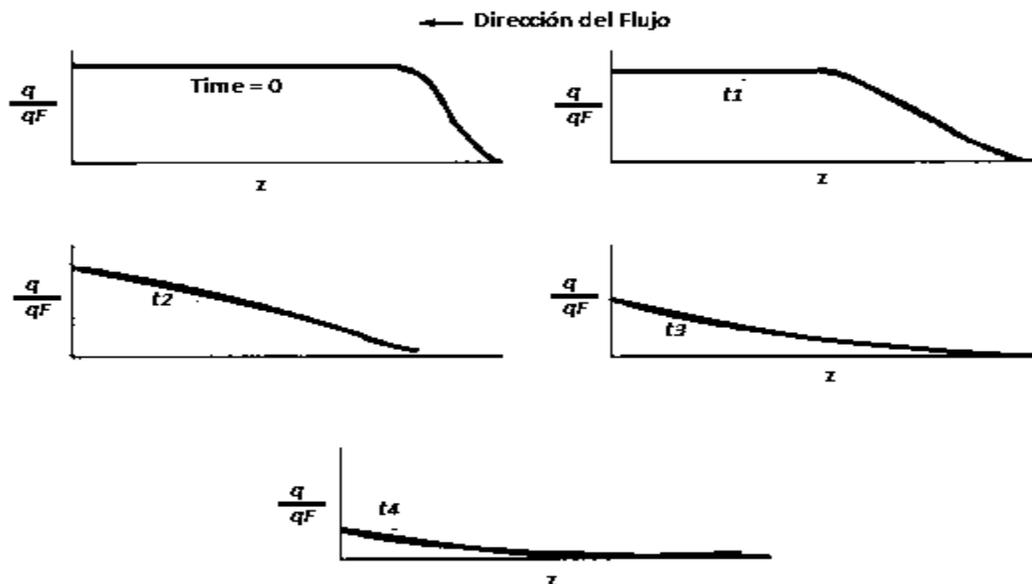


Figura 2.15 Secuencia de los perfiles de carga durante la regeneración a contracorriente [Seader and Henley 2006].

Ciclos de PSA y VSA se han modelado exitosamente tanto para casos controlados por el equilibrio y cinéticas de adsorción. Los modelos y procedimientos de cálculo son similares a los utilizados para TSA. Los modelos son particularmente útiles para la optimización de ciclos. De particular importancia en PSA y TSA es la determinación del estado estacionario cíclico. En TSA, tras la etapa de desorción, el lecho regenerado se obtiene generalmente limpio. En PSA y VSA, esto a menudo no es el caso, y la regeneración completa rara vez es lograda o necesaria. Solo se requiere para alcanzar un estado estacionario cíclico mediante el cual el producto obtenido durante la etapa de adsorción tiene la pureza deseada y en el estado estacionario cíclico, la diferencia de carga entre la parte final de la adsorción y la parte final de la regeneración es la capacidad de carga utilizada en el ciclo. Comenzando con una cama limpia, la consecución de un estado estacionario cíclico para un tiempo de ciclo fijo puede requerir decenas o cientos de ciclos.



Figura 2.16 Diferencia de carga para la etapa de regeneración [Seader and Henley 2006].

CAPITULO III

MODELOS Y MÉTODOS EN ASPEN ADSORPTION

3.1 Modelos matemáticos de una columna de lecho fijo usado por Aspen Adsorption

El modelo matemático de una columna rellena con un adsorbente es descrito por un conjunto de ecuaciones diferenciales que incluyen balances de masa, energía y momentum [Aspentech 2004]. Para una simulación en estado estable las ecuaciones utilizadas por Aspen Adsorption son las siguientes:

3.1.1 Balance de materia

El modelo del lecho CSS (gCSS_Adsorber) utiliza el siguiente balance de materia para la adsorción del gas

$$-D_{Li}\varepsilon_b \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \frac{\partial(v_g c_i)}{\partial x} + \varepsilon_t \frac{\partial c_i}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial Q_i}{\partial t} = 0 \quad \text{Ec. 3.1}$$

La interpretación física de cada término es:

$$-D_{Li}\varepsilon_b \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad \text{Contribución de la dispersión axial}$$

$$\frac{\partial(v_g c_i)}{\partial x} \quad \text{Convección}$$

$$\varepsilon_t \frac{\partial c_i}{\partial t} \quad \text{Acumulación de la fase gas}$$

$$\rho_b \frac{\partial Q_i}{\partial t} \quad \text{Acumulación en el adsorbente}$$

La ecuación 3.2 es una ecuación de continuidad que es requerida para completar el balance de materia, ecuación 3.1, en los alrededores del sistema.

$$\sum_i C_i = \rho_g \quad \text{Ec. 3.2}$$

Si existe un gradiente de concentración en un lecho, puede ocurrir un flujo de masa difusivo. Además, la difusión debido al flujo también contribuye al flujo de masa. El flujo resultante se conoce como dispersión de masa, que puede ser expresada matemáticamente en términos de la ley Fick, donde a la constante de proporcionalidad se le llama coeficiente de dispersión.

La dispersión ocurre en ambas direcciones axial y radial en el lecho. La dispersión axial a menudo ocurre cuando un fluido fluye a través de un lecho empacado y puede causar una desfavorable eficiencia en la separación conforme el factor de separación es cada vez más pequeño. En general, el flujo a través de un lecho empacado puede ser adecuadamente representado con la inclusión de la dispersión axial consideración de flujo tipo pistón.

Aquí, ε_t es la porosidad total del lecho, que es la combinación entre la porosidad intrapartícula e interpartícula calculado a partir de la ecuación 3.3

$$\varepsilon_t = \varepsilon_i + \varepsilon_p(1 - \varepsilon_i) \quad \text{Ec. 3.3}$$

Aquí, ρ_b es la densidad del lecho empacado calculado de la ecuación 3.4

$$\rho_b = \rho_p(1 - \varepsilon_i) \quad \text{Ec. 3.4}$$

3.1.2 Balance de momentum

El flujo de gas a través de un lecho empacado puede ser descrito por una correlación de caída de presión correspondiente. Dentro del modelo de adsorción en

estado estable (gCSS_Adsorber), una de las siguientes correlaciones de caída de presión puede ser elegida.

Ley de Darcy:

$$\frac{\partial P}{\partial x} = -K_p v_g \quad \text{Ec. 3.5}$$

Blake-Kozáni:

$$\frac{\partial P}{\partial x} = \frac{150 \times 10^{-5} \mu_g (1 - \varepsilon_i)^2}{(2r_p \psi)^2 \varepsilon_i^3} v_g \quad \text{Ec. 3.6}$$

Burke-Plummer:

$$\frac{\partial P}{\partial x} = \frac{1.75 \times 10^{-5} M_w \rho_g (1 - \varepsilon_i)}{(2r_p \psi) \varepsilon_i^3} v_g^2 \quad \text{Ec. 3.7}$$

Ergun Equation:

$$\frac{\partial P}{\partial x} = - \left(\frac{150 \times 10^{-5} \mu_g (1 - \varepsilon_i)^2}{(2r_p \psi)^2 \varepsilon_i^3} v_g + \frac{1.75 \times 10^{-5} M_w \rho_g (1 - \varepsilon_i)}{(2r_p \psi) \varepsilon_i^3} v_g^2 \right) \quad \text{Ec. 3.8}$$

3.1.3 Modelo cinético

La simulación rigurosa de un proceso de adsorción requiere una representación fidedigna de la cinética de adsorción para el adsorbente utilizado. En la adsorción, el mecanismo de transferencia de masa se compone de cuatro pasos:

- Transferencia de Fluido de película
- Difusión de los poros
- La adhesión en la superficie
- Difusión en la Superficie-

Debido a que la tasa de adhesión a la superficie se aproxima a la orden de la frecuencia de colisión de la molécula de gas en la superficie del sólido, (que es mucho

mayor que para los procesos de transporte) el equilibrio se asume de forma instantánea en las interfaces.

En la adsorción inicialmente la transferencia de la fase de gas a granel a través de una película externa a la superficie externa de las partículas. Las moléculas se difunden en los poros de las partículas, adsorbido en los sitios activos y luego difundidos a lo largo de la superficie. Mientras que la transferencia de película de fluido y difusión en los poros son tratados como pasos secuenciales, la difusión en los poros y la difusión de la superficie en general se producen en paralelo. Cualquier combinación de los tres pasos que puede constituir el mecanismo que controla la velocidad.

Este mecanismo definitivamente depende del sistema de adsorción y puede variar con las condiciones de funcionamiento del proceso. Por lo general, una película al lado de los límites la superficie de la tasa de transferencia de masa entre las fases sólida y fluida, y esta resistencia de la película de masa externa de transferencia puede ser determinada por la condición hidrodinámica. De hecho, es más conveniente para describir la tasa de transferencia de masa en términos de un coeficiente de transferencia de efectivo o un coeficiente de resistencia agrupados en lugar de utilizar una ecuación de difusión para representar la cinética de adsorción de una manera rigurosa.

El modelo de adsorción en estado estable (gCSS_Adsorber) en Aspen Adsorption se limita a dos tipos de modelos cinéticos para la aplicación. Ellos son: Aproximación lineal y aproximación cuadrática de fuerzas impulsoras. Ambas aproximaciones tienen un coeficiente de resistencia agrupada que puede ser determinada, ya sea líquida o sólida la película donde se produce la transferencia de masa:

Aproximación lineal de la fuerza impulsora (LDFA):

$$\rho_b \frac{\partial Q_i}{\partial t} = k_{Fi}(C_i - C_i^*) \quad \text{En el fluido} \quad \text{Ec. 3.9}$$

$$\frac{\partial Q_i}{\partial t} = k_{Si}(Q_i^* - Q_i) \quad \text{En el sólido} \quad \text{Ec. 3.10}$$

Aproximación cuadrática de la fuerza impulsora (QDFA):

$$\rho_b \frac{\partial Q_i}{\partial t} = k_{Fi} \frac{(C_i)^2 - (C_i^*)^2}{2C_i} \quad \text{En el fluido} \quad \text{Ec. 3.11}$$

$$\frac{\partial Q_i}{\partial t} = k_{Si} \frac{(Q_i^*)^2 - (Q_i)^2}{2Q_i} \quad \text{En el sólido} \quad \text{Ec. 3.12}$$

Los coeficientes de transferencia de masa, k_{Fi} o k_{Si} , puede ser determinado por una constante o por una cierta relación de acuerdo a las condiciones dinámicas del sistema de adsorción. El modelo de adsorción en estado estable (gCSS_Adsorber) ofrece las siguientes opciones para determinar el coeficiente de transferencia de masa agrupada de la evaluación empírica:

Contaste

$$k_i = k_{LDFi} \quad \text{Ec. 3.13}$$

Arrhenius

$$k_i = k_{0i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT_s}\right) \quad \text{Ec. 3.14}$$

Difusión efectiva

$$k_i = \frac{15D_{ei}}{r_p^2} \quad \text{Aproximación Lineal de la Fuerza impulsora.} \quad \text{Ec. 3.15}$$

$$k_i = \frac{\pi^2 D_{ei}}{r_p^2} \quad \text{Aproximación cuadrática de la Fuerza impulsora.} \quad \text{Ec. 3.16}$$

Dependencia de presión

$$k_i = \frac{K_{Pi}}{P} \quad \text{Ec. 3.17}$$

Arrhenius dependiente de la presión

$$k_i = \frac{k_{0Pi}}{P} \exp\left(-\frac{E_i}{RT_s}\right) \quad \text{Ec. 3.18}$$

3.1.4 Balance de energía

El modelo de adsorción en estado estable (gCSS_Adsorber) utiliza los siguientes balances de energía para el sistema de transporte de calor para sistemas no isotérmico con flujo compresible:

En la fase fluida:

$$-K_g \epsilon_i \frac{A}{\bar{A}} \frac{\partial^2 T_g}{\partial x^2} + C_{vg} v_g \rho_g \frac{A}{\bar{A}} \frac{\partial T_g}{\partial x} + v_g \frac{(A-\bar{A})}{\bar{A}} \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{P}{\bar{A}} \frac{\partial (v_g A)}{\partial x} + C_{vg} \rho_g \epsilon_t \frac{\partial T_g}{\partial t} + H_s a_p (T_g - T_s) + H_w \frac{A_{H2}}{V_{H2}} (T_g - T_w) = 0 \quad \text{Ec. 3.19}$$

$-K_g \epsilon_i \frac{A}{\bar{A}} \frac{\partial^2 T_g}{\partial x^2}$	Conducción térmica axial
$C_{vg} v_g \rho_g \frac{A}{\bar{A}} \frac{\partial T_g}{\partial x}$	Convección
$v_g \frac{(A-\bar{A})}{\bar{A}} \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{P}{\bar{A}} \frac{\partial (v_g A)}{\partial x}$	Trabajo de compresión P-V
$C_{vg} \rho_g \epsilon_t \frac{\partial T_g}{\partial t}$	Acumulación térmica en la fase gas
$H_s a_p (T_g - T_s)$	Transferencia de calor entre el gas y el sólido (partículas de adsorción)
$H_w \frac{A_{H2}}{V_{H2}} (T_g - T_w)$	Transferencia de calor entre el gas y la pared interna del lecho

En la fase solida:

$$-K_s \frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} + C_{ps} \rho_p \frac{\partial T_s}{\partial x} + \rho_p \sum_i \left(\Delta H_i \frac{\partial Q_i}{\partial t} \right) - H_s a_p (T_g - T_s) = 0 \quad \text{Ec. 3.20}$$

$-K_s \frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2}$	Conducción térmica axial
$C_{ps} \rho_p \frac{\partial T_s}{\partial x}$	Acumulación térmica en la fase solida
$\rho_p \sum_i \left(\Delta H_i \frac{\partial Q_i}{\partial t} \right)$	Acumulación térmica debido a la entalpia de adsorción
$H_s a_p (T_g - T_s)$	Transferencia de calor entre el gas y el solido

En la pared del lecho:

$$-K_w \frac{\partial^2 T_w}{\partial x^2} + C_{pw} \rho_w \frac{\partial T_w}{\partial x} + H_w \frac{A_{H2}}{V_{H2}} (T_g - T_w) + H_{amb} \frac{A_{Ho}}{V_{Ho}} (T_w + T_{amb}) = 0 \quad \text{Ec. 3.21}$$

$$-K_w \frac{\partial^2 T_w}{\partial x^2} \quad \text{Conducción térmica axial a lo largo de la pared}$$

$$C_{pw} \rho_w \frac{\partial T_w}{\partial x} \quad \text{Acumulación térmica en el material de la pared}$$

$$H_w \frac{A_{H2}}{V_{H2}} (T_g - T_w) \quad \text{Transferencia de calor entre el gas y la pared}$$

$$H_{amb} \frac{A_{Ho}}{V_{Ho}} (T_w + T_{amb}) \quad \text{Transferencia de calor entre la pared y el medio ambiente.}$$

3.1.5 Modelo de equilibrio: Extended of Langmuir 1

$$Q_i = \frac{IP_{1i}IP_{2i}Py_i}{1 + \sum_k (IP_{2k}Py_k)} \quad \text{Ec. 3.22}$$

Notación

$$a_p = \text{Relación entre el área superficial de la partícula con su volumen (=3/rp), m}$$

$$A = \text{Área Frontal, m}^2$$

$$\bar{A} = \text{Área Frontal característica para el volumen de control, m}^2$$

$$A_{H2} = \text{Área interna de transferencia de la pared, m}$$

$$A_{Ho} = \text{Área externa de transferencia de la pared, m}$$

$$C_i = \text{Concentración de la fase gas para el componente i, kmol/m}^3$$

$$C_i^* = \text{Concentración de equilibrio de la fase gas para el componente i, kmol/m}^3$$

$$C_{Vg} = \text{Capacidad calorífica de la mezcla gaseosa, MJ/kmol/K}$$

$$C_{pg} = \text{Capacidad calorífica del sólido (partículas de adsorbente), MJ/Kg/K}$$

- C_{pw} = Capacidad calorífica específica del material del adsorbedor, MJ/Kg/K
- D_{Li} = Coeficiente de dispersión Axial para el componente i, m²/s
- D_{ei} = Difusividad efectiva para el componente i, m²/s
- E_i = Energía de Activación para el componente i, MJ/kmol
- H_s = Coeficiente de transferencia de calor Fluido/sólido, MW/m²/K
- H_w = Coeficiente de transferencia de calor Fluido/pared, MW/m²/K
- H_{amb} = Coeficiente de transferencia de calor Pared/medio ambiente, MW/m²/K
- IP_1, IP_2 = Parámetros isotérmicos para el componente i.
- k_g = Conductividad térmica de la mezcla de gases, MW/m/K
- k_i = Coeficiente de transferencia de masa (fluido o sólido) para el componente i, 1/s
- k_{LDFi} = Coeficiente de transferencia de masa como una constante para el componente i, 1/s
- k_p = Coeficiente de Darcy, bar.s/m²
- k_{pi} = Coeficiente de transferencia de masa dependiente de la presión para el componente i, bar/s
- k_s = Conductividad térmica de la fase sólida, MW/m/K
- k_w = Conductividad térmica de la pared, MW/m/K
- k_{fi} = Coeficiente de transferencia de masa de la película de fluido para el componente i, 1/s
- k_{si} = Coeficiente de transferencia de masa de la película del sólido para el componente i, 1/s
- k_{oi} = Pre-exponente para el componente i, 1/s

k_{OPi}	=	Preexponente para el componente i, bar/s
M_w	=	Peso Molecular de la mezcla gaseosa, Kg/kmol
P	=	Presión del gas, bar
Q^*_i	=	Cantidad adsorbida en equilibrio del componente i, kmol/kg-adsorbente
Q_i	=	Cantidad adsorbida del componente i, kmol/kg-adsorbente
R	=	Constante de los gases (8.31451e-3), MJ/kmol/K
r_p	=	Radio de la partícula, m
T	=	Tiempo, s
T_g	=	Temperatura del gas, K
T_s	=	Temperatura del solido, K
T_w	=	Temperatura de la pared, K
v_g	=	Velocidad superficial del gas, m/s
V_{H2}	=	Elemental volumen interno de la pared para la transferencia de calor, m ²
V_{ho}	=	Elemental volumen externo de la pared para la transferencia de calor, m ²
x	=	Coordenada de la distancia axial, m
y_i	=	Composición en la Fase gas
ϵ_i	=	Lecho vacío, (fracción vacía)
ϵ_p	=	Espacio vacío Intrapartícula
ϵ_t	=	Espacio vacío total
ρ_g	=	Densidad del gas, kmol/m ³
ρ_b	=	Densidad de empacado, kg/m ³
ρ_p	=	Densidad de partícula (densidad del sólido, verdadera densidad), kg/m ³
ρ_w	=	Densidad del material de la pared, Kg/m ³

μ_g = Viscosidad de la mezcla gaseosa, cP

ψ = Factor esférico de partícula

ΔH_i = Entalpia de adsorción para el componente i, (por ejemplo el calor de adsorción), MJ/kmol

CAPITULO IV

METODOLOGÍA

4.1 Estudio paramétrico utilizando un solo lecho

Para comenzar el estudio paramétrico se diseña un modelo en Aspen Adsorption considerando un lecho simple provisto de dos válvulas, la válvula de alimentación VF1 y la válvula de producto VP1, véase Figura 4.1. Así mismo, para la configuración del modelo se considera que el lecho estará empacado con zeolita, cuya tamaño poro es de 3Å y sus propiedades se representan en la Tabla 4.1.

Con lo que respecta al modelado matemático, se considera el transporte de materia tanto por difusión como por convección. La correlación que representa la caída de presión del lecho es la ecuación de Ergun. Conviene subrayar que, un buen modelado depende de la predicción fidedigna de la cinética de adsorción, y se ha demostrado que el sistema etanol-zeolita es adecuadamente representado por el modelo cinético que considera a la fuerza impulsora como una función lineal. El equilibrio adsorbato-adsorbente es representado por la ecuación de Langmuir. Y por último, se considera un modelado riguroso del balance de energía, es decir, existe transporte de calor entre la fase sólida, la fase fluida y los alrededores.

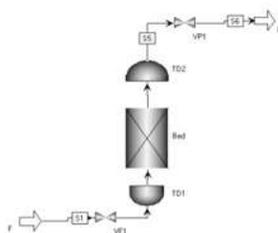


Figura 4.1 Modelo desarrollado en Aspen Adsorption para el análisis paramétrico en un lecho simple

Tabla 4.1 Características del lecho

Columna	
Longitud del lecho, L	n m
Diámetro interno, D_1	X m
Diámetro externo, D_2	X+0.13 m
Fracción vacía del lecho, ϵ_b	0.36
Densidad de empaque, ρ_b	770 kg/m ³
Wall (316 SS)	
Densidad, ρ_w	8000 kg/m ³
Capacidad calorífica, C_{p_w}	500 J/kg/K
Conductividad térmica, λ_w	17 W/m/K
Adsorbent W.R. Grace 3Å Zeolite	
densidad del pellet, ρ_p	1199.3 kg/m ³
Radio de la partícula adsorbente, r_p	0.001785 m
Porosidad del pellet, ϵ_p	0.37
Conductividad térmica del pellet, λ_p	0.12 W/m/K
Capacidad calorífica del pellet C_{p_s}	1045 j/kg/K

Un adecuado estudio paramétrico sería aquel que contemple el mayor número de factores que estén involucrados directamente con el proceso. Existen más de 10 factores que intervienen en el proceso de adsorción-desorción de agua sobre zeolita. Pero no todos intervienen en ambas etapas, es decir, unos intervienen en la adsorción y otros en la regeneración. Entre mayor número de factores, existe una mayor complejidad en el análisis.

El simulador Aspen Adsorption permite simular independiente de la etapa de adsorción con respecto a la regeneración, por consiguiente, permite disminuir la complejidad del análisis, dado que puede realizarse dos estudios independiente al dividir el estudio en adsorción y desorción, pero a su vez relacionados, ya que las condiciones finales de la adsorción se toman como iniciales en la regeneración.

4.1.1 Adsorción

En la etapa de adsorción se examina el efecto del tiempo de adsorción, del flujo de alimentación, la temperatura, la presión de adsorción, la concentración de entrada, las

dimensiones del lecho y la cantidad de adsorbente. En base al punto de ruptura, la pureza, recuperación y productividad definidas como:

Pureza

$$Y = \text{Pureza} = \frac{N_E}{N_E + N_A} 100 \quad \text{Ec. 4.1}$$

Recuperación

$$R = \text{Recuperación} = \frac{N_E}{F_E} 100 \quad \text{Ec. 4.2}$$

Productividad

$$P = \text{Productividad} = \frac{F_E R}{t_c M_{ads}} \quad \text{Ec. 4.3}$$

ó

$$P = \text{Productividad} = \frac{F_E R}{t_c} \quad \text{Ec. 4.4}$$

Donde

N_E Número de moles de etanol en el producto

N_A Número de moles de agua en el producto

M_{ads} Masa del adsorbente

R Recuperación de producto

F_E Número de moles de etanol en la corriente de alimentación

t_c Punto de ruptura

Para realizar el análisis de lo que respecta a la parte de adsorción se necesita desarrollar un análisis de sensibilidad para los diferentes parámetros, el cual es representado en la Tabla 4.2. Por otro lado, las consideraciones realizadas para llevar a cabo este análisis son:

1. Al inicio el lecho adsorbente se encuentra libre de soluto.
2. El lecho no contiene ninguna especie de gas que pueda presurizarlo.

3. La etapa de presurización se considera dentro del este análisis, ésta se realiza con la propia corriente que es tomada de la columna de destilación, es decir, se presuriza con la alimentación.
4. La corriente de destilado tiene una temperatura cercana a la temperatura de condensación, por ello, se requiere un medio de calentamiento para sobrecalentar la alimentación y evitar condensación.
5. La concentración del punto de ruptura es de 98%mol (99.2%wt), dentro del tiempo requerido para alcanzar dicho punto se encuentra el tiempo de presurización, debido a que durante esta etapa también existe retención de soluto por parte del sólido.

Los primeros 10 experimentos de la Tabla 4.2 están dirigidos para observar el efecto de las variables de diseño, como la altura, el diámetro o la relación L/D y la cantidad de adsorbente. Los primeros tres experimentos (R1-R3) se utilizan para determinar el efecto que tiene el incremento de la altura cuando se mantiene constante la masa de adsorbente, los siguientes cuatro (R4-R7) se mantiene constante la altura y se incrementa el diámetro, ocasionando así, que la cantidad de adsorbente se incremente, en los experimentos R8, R9, R10 se mantiene L/D en un valor de 3 e incrementa la cantidad de adsorbente. Finalmente en los experimentos R11 a R23 se estudia el efecto de las variables de proceso, como el flujo (R11-R13), la presión (R14-R16), la concentración (R17-R20) y la temperatura (R21-R23).

Tabla 4.2 Experimentos a realizar para realizar el estudio paramétrico en un lecho simple

No Exp	Fo (kmol)	Pa (bar)	To (°C)	Yo (%wt)	H (m)	D (m)	MAds (kg)
R1	700	3	125	92.5	6	3.6742	48,985.32
R2	700	3	125	92.5	9	3	48,985.32
R3	700	3	125	92.5	11	2.7136	48,985.32
R4	700	3	125	92.5	9	1.5	12,246.35

R5	700	3	125	92.5	9	2	21,771.29
R6	700	3	125	92.5	9	3	48,985.32
R7	700	3	125	92.5	9	4	87,085.15
R8	700	3	125	92.5	6	2.00	14,514.19
R9	700	3	125	92.5	9	3.00	48,985.32
R10	700	3	125	92.5	11	3.66	89,112.06
R11	600	3	125	92.5	9	3	48,985.32
R12	700	3	125	92.5	9	3	48,985.32
R13	800	3	125	92.5	9	3	48,985.32
R14	700	2	125	92.5	9	3	48,985.32
R15	700	3	125	92.5	9	3	48,985.32
R16	700	4	125	92.5	9	3	48,985.32
R17	700	3	125	71.8	9	3	48,985.32
R18	700	3	125	85.0	9	3	48,985.32
R19	700	3	125	92.5	9	3	48,985.32
R20	700	3	125	95.0	9	3	48,985.32
R21	700	3	125	92.5	9	3	48,985.32
R22	700	3	149	92.5	9	3	48,985.32
R23	700	3	171	92.5	9	3	48,985.32

4.1.2 Desorción

El rendimiento de la regeneración se evalúa con el cálculo del porcentaje de remoción de acuerdo a la ecuación 4.5:

$$\%Remoción = \frac{Agua\ inicial\ en\ el\ lecho - Agua\ final\ en\ el\ lecho}{Agua\ inicial\ en\ el\ lecho} 100 \quad Ec. 4.5$$

Al finalizar la adsorción parte del agua se encuentra en fase gas, pero la mayor parte se encuentra en el sólido, el porcentaje de remoción considera ambas. El gas que

presuriza el lecho después de haberse llevado a cabo la adsorción se compone por etanol y agua, dicho gas es recirculado a la columna de rectificación durante la despresurización, por lo cual, durante esta etapa el etanol que contiene la corriente de salida no se considera como pérdidas. Después de despresurizar el lecho este se purga con alguno de los siguientes gases: nitrógeno, aire o el propio etanol anhidro. Si durante la purga se utiliza etanol anhidro, las pérdidas por balance serían cero, dado que la corriente que sale durante la purga puede ser recirculada a la columna de rectificación. Sin embargo, si se utiliza nitrógeno o aire debe considerarse la pérdida de etanol, dado que, durante la adsorción existe retención de etanol por parte del sólido adsorbente, y la corriente que sale durante la purga no puede ser introducida a la columna de rectificación, debido a que posee un componente extraño al propio proceso.

La adsorción se caracteriza por partir de un lecho que se encuentra libre de soluto en el adsorbente, en cambio la desorción parte de cierta cantidad de agua retenida, la cual es diferente dependiendo de las condiciones a la que se realizó la adsorción.

La regeneración del lecho se realiza en dos etapas, despresurización y purga: la primera consiste en disminuir la presión hasta alcanzar condiciones de vacío, dicha disminución se considera que debe realizarse por partes, primeramente una despresurización lineal y enseguida una despresurización exponencial. El único factor de estudio de la despresurización es la forma como esta se realiza, por dicha razón primero se debe estudiar diferentes secuencias de despresurización.

La primera secuencia **S1** consiste simplemente en generar el vacío después de la adsorción. La segunda secuencia **S2** consiste en despresurizar a presión atmosférica durante un cierto tiempo hasta que la columna quede vacía y después generar el vacío. La tercera secuencia **S3** consiste en despresurizar el lecho a presión atmosférica durante un lapso de tiempo corto y después generar el vacío. La cuarta secuencia **S4** consiste en despresurizar hasta una presión ligeramente menor a la presión de adsorción durante cierto tiempo y después se despresuriza a presión atmosférica hasta que el lecho se quede

sin gas, y finalmente se despresuriza a vacío. La quinta secuencia **S5** es muy semejante a la cuarta con la diferencia de que la primera despresurización se realiza por el producto.

Para estudiar la secuencia de despresurización se consideran dos distintos lechos con la misma cantidad de adsorbente y diferentes dimensiones cuyas características al final de una adsorción a 3 bar y 125°C con un flujo de 700 kmol/h y una concentración de 92.5%wt se muestran en la Tabla 4.3. Después de la despresurización se purga el lecho por 15 s con un flujo de etanol anhidro igual a 500 kmol/h y la presión del vacío generado es de 0.1 bar.

Tabla 4.3 Balance de materia de la etapa de adsorción para dos distintos lechos empacados con 48,985.32 kg de adsorbente.

	Lecho A	Lecho B
Masa procesada (kmol)	903.195	942.084
Producto obtenido (kmol)	624.404	652.24
Masa retenida (kmol)	278.791	289.842
Etanol retenido (kmol)	127.287	131.712
Agua retenida (kmol)	151.50401	158.13
Tiempo de adsorción (s)	4645	4845

La segunda etapa de la regeneración es la purga, en la cual es importante estudiar su tiempo de duración, el flujo del gas de arrastre utilizado para purgar, el tipo de gas de arrastre. El estudio del efecto de la duración de la etapa de purga se realiza al mismo tiempo que el flujo de purga para lo cual se considera como gas de arrastre el etanol anhidro, considerando aquella secuencia de despresurización que brinde mayores beneficios a la regeneración.

Para el estudio del efecto del gas de arrastre se utiliza como gas de arrastre al etanol, el nitrógeno y el aire y se evalúa a distintos flujos de gas. En este estudio se considera solo la secuencia óptima de despresurización, se fija la presión de vacío en 0.1

bar y el tiempo de purga a la mitad de la despresurización. El estudio se realiza solo considerando el Lecho **A**.

Para determinar el efecto que tiene la presión de vacío a la que se lleva la regeneración se opera el Lecho **A** con flujo de purga de 100 kmol/h, utilizando la secuencia de despresurización con mejor rendimiento y fijando el tiempo de purga a la mitad del tiempo que dura la adsorción.

Para evaluar si la cantidad de agua retenida durante la adsorción es un factor importante en la desorción, se estudia la regeneración de distintos lechos, los cuales durante la adsorción fueron operados a distintas condiciones de temperatura, presión y concentración.

4.2 Descripción del modelo desarrollado en Aspen Adsorption para el ciclo de adsorción-desorción en estado estable para deshidratar el etanol.

El etanol que se obtiene de la columna de rectificación a una concentración entre 90-95 %wt de etanol y a la temperatura de saturación, la cual depende de la concentración. Si esta corriente se alimenta a el sistema de tamices sin sobrecalentar seguramente habrá condensación, en consecuencia se tendrán problemas de operación del proceso, por esta razón, enseguida de la columna de rectificación se debe pasar la corriente de etanol por un medio de calentamiento, de ahí que, el sistema de adsorción (Figura 4.2) está equipado con un intercambiador de calor (HEX), el cual sobre calienta la alimentación.

El sistema de tamices consta de dos columnas (B1, B2) empacadas con zeolita (características del lecho Tablas 4.1), cada columna tiene su válvula de alimentación (VF1_1 y VF2_1) y sus válvulas de producto (VP1_1 y VP2_1), el producto de ambas columnas llega a un mismo tanque de almacenamiento en donde se disminuye la temperatura y es llevado a través de la válvula VP1 a el almacenamiento o su destino final.

Entre las dos columnas existe una válvula (VPurge) la cual maneja el flujo reversible y es útil para hacer circular el etanol anhidro que se utiliza para regenerar el lecho. Por último cada columna tiene una válvula al fondo (VW1_1 y VW2_1) mediante la cual se obtiene el etanol hidratado durante la regeneración, además de ser las válvulas por las que se genera el vacío con la bomba de vacío (VACP) para regenerar el lecho. Y el etanol hidratado se recircula a la columna de rectificación a través de la válvula VW1.

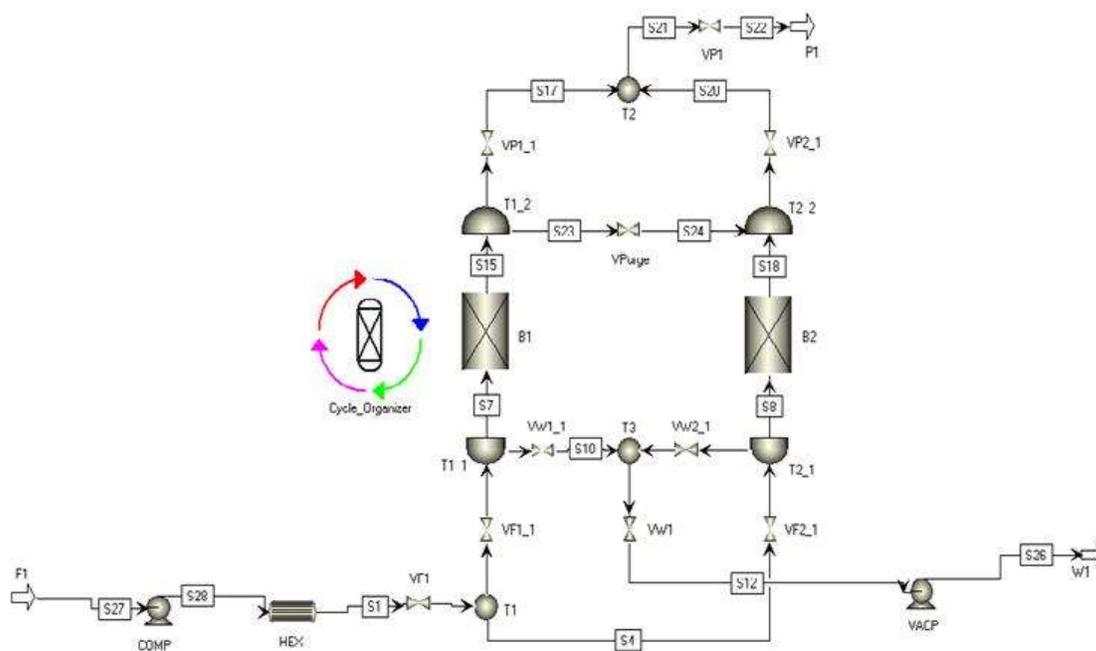


Figura 4.2 Esquema del proceso de adsorción de agua sobre zeolita para deshidratar el etanol sobre tamices moleculares por PSA

4.3 Estudio de la configuración de ciclo

Durante el estudio paramétrico se manejan tiempos de adsorción entre 2000 y 5000 segundos, en cambio, un proceso cíclico con un esquema de regeneración como el PSA el tiempo de adsorción es corto. Esto principalmente se debe a que, durante el estudio paramétrico se parte de un adsorbente libre de soluto adsorbido, y en un

esquema cíclico se tiene una cantidad de soluto en el sólido, lo cual ocasiona que el tiempo disminuya.

Durante el estudio paramétrico conocer el tiempo del punto de ruptura sirve para determinar el número de ciclos útiles antes de requerir una regeneración completa del adsorbente, considerando la idea de que no es posible en realidad alcanzar un estado estable en el desarrollo del ciclo. Sin embargo, considerar un estado estable del ciclo, es decir, la capacidad de adsorción-desorción se mantiene estable, permite un análisis del proceso en forma cíclica.

La forma convencional, cuando se desarrolla el modelo matemático, es investigar el número de ciclo necesarios para alcanzar el estado estable, en cambio, utilizar Aspen Adsorption permite el diseño directo del ciclo en estado estable, y después realizar la simulación dinámica para determinar otros parámetros como la cantidad de ciclo útiles reales.

4.3.1 Configuración industrial del ciclo PSA para deshidratar el etanol

La configuración del ciclo industrial se reporta en la bibliografía, sin embargo se desconocen ciertos parámetros, los cuales pueden ser determinados con el desarrollo de un modelo, en estado estable, en Aspen Adsorption, el cual define el ciclo utilizado en la industria, el cual opera 4 etapas con las características descritas a continuación:

Adsorción: $t_a = 345$ s, $P_a = 3.792$ bar y $T_o = 125^\circ\text{C}$, durante esta etapa, se toma por 15s producto para purgar el lecho y por 120s para presurizarlo.

Despresurización: Se realiza en dos etapas, una despresurización lineal en 60 s y la presión alcanzada es de 1.379 bar y una despresurización exponencial que dura 150 s y la presión alcanzada es de 0.138 bar.

Purga: $t_p = 15$ s y $P_p = 0.138$ bar. El gas de purga proviene del producto de la etapa 1.

Presurización: $t = 120$ s, $P_{\text{inicial}} = 0.138$ bar, $P_{\text{final}} = 3.792$ bar .Y se presuriza con el propio producto producido.

Esta configuración se presenta en la Figura 4.3. La alimentación que se desea procesar es un destilado de 700 kmol/h con una concentración de 92.5%mol y 125°C. Mediante un análisis preliminar se obtiene que, para tal flujo se requiere un lecho de 132,295 kg ads para alcanzar una pureza de 99.33%wt. Se desarrolla el modelo en Aspen Adsorption y se determina la pureza, productividad y recuperación logradas.

Considerando un factor de estudio la cantidad de adsorbente, se evalúa el efecto que tiene disminuir la cantidad de adsorbente en un 50%.

Después se realiza otro modelo en el cual se modifica la etapa IV, en la cual en vez de presurizar con el producto se presuriza con la alimentación, una mezcla con 92.5%wt de etanol, se realiza la simulación y se calcula la pureza, recuperación y productividad, y se compara con el proceso presurizado con el etanol producido. Después se reajusta el tiempo de adsorción necesario con la finalidad de igualar la pureza y se observa cómo afecta esto a las otras variables de respuesta.

En el ciclo que es presurizado con la alimentación se realiza el estudio considerando dos cantidades de adsorbente, 132,295 kg ads y el 50% menos.

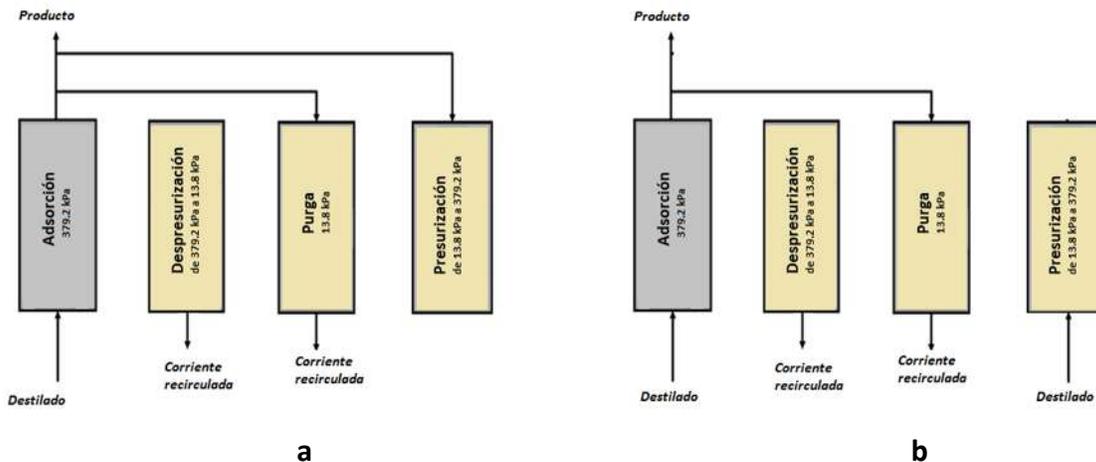


Figura 4.3 Esquema del ciclo que se emplea en la industria de la deshidratación de etanol, (a) Presurización con producto y (b) presurización con el destilado de la columna de rectificación.

4.3.2 Configuración del ciclo PSA con recuperación de producto durante la despresurización.

Se establece un modelo en Aspen Adsorption con una configuración que presenta 5 etapas descritas como:

Adsorción: Se introduce una alimentación de 700 kmol a 92.5%wt, se opera a distintos tiempos y presiones de adsorción. Durante 15 s se toma parte del producto para purgar el lecho. La duración de esta etapa se iguala a la suma de la duración de las siguientes cuatro etapas.

Despresurización por el producto: Se deja de alimentar el lecho y se permite una disminución de presión de 0.5 bar al mantener la válvula de producto abierta, permitiendo así obtener una parte extra de producto.

Despresurización: Se realiza en dos etapas, una despresurización lineal en 60 s y la presión alcanzada es de 1.0325 bar y una despresurización exponencial y la presión

alcanzada se encuentra entre 0.1 bar a 0.3 bar. La duración de esta segunda despresurización se define según la duración de la etapa de adsorción.

Purga: El gas de purga proviene del producto de la etapa 1 y la duración de esta etapa es de 15s.

Presurización: La presurización se realiza con la alimentación de 700 kmol/h a una concentración de 92.5%wt y una temperatura de 125°C. La presión del lecho comienza en la presión de desorción estudiada entre 0.1 bar y 0.3 bar y la presión final será la presión de adsorción a estudiar. La duración de esta etapa depende de las condiciones de alimentación y de la presión de adsorción.

Esta configuración se representa en la Figura 4.4. Para el ciclo industrial se requiere de 132,295 kg de adsorbente por lo que para el análisis de esta configuración se considera la misma cantidad de adsorbente y el 50% menos para determinar el efecto que tiene la cantidad de adsorbente. Por otro lado, bajo esta configuración se desconoce la presión de adsorción, el tiempo de adsorción, el flujo de purga y la presión de desorción por lo que se requiere de un análisis para determinar las condiciones de operación óptimas.

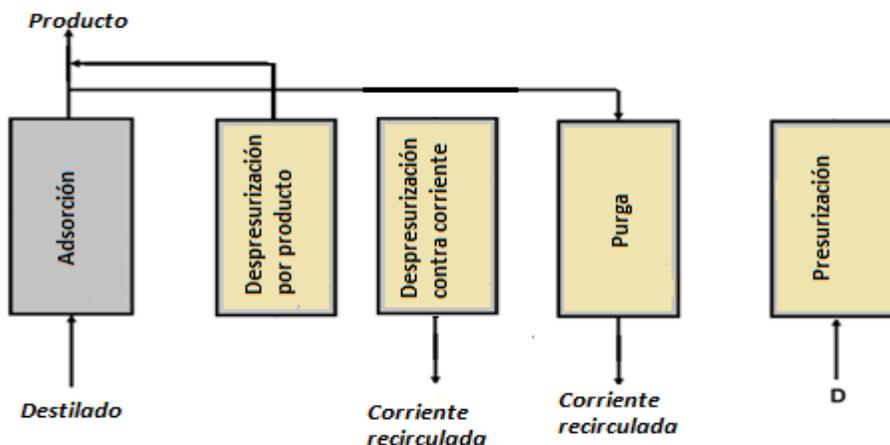


Figura 4.4 Esquema del ciclo PSA considerando despresurización con recuperación de producto.

En este estudio se realiza un diseño de experimental Box-Behnken según se reporta en la Tabla 4.4. Con este diseño y utilizando Statgraphics se desarrolla un modelo matemático para determinar la combinación de parámetros que maximizan a la pureza, recuperación y productividad.

Tabla 4.4 Diseño de experimento el ciclo PSA con recuperación de producto durante la despresurización.

Variable	Transformación de la variable		
	-1	0	1
Pa (bar)	2.5	3.5	4.5
ta (s)	100	300	500
F _{purga} (kmol/h)	100	200	100
Pd (bar)	0.1	0.2	0.3

En el caso del ciclo industrial no se desarrolla un diseño de experimento dado que se cuenta con el valor de los factores, para comparar el rendimiento del ciclo se desarrolla un experimento a las condiciones de presión del ciclo industrial y se evalúa el efecto de disminuir la cantidad de adsorbente en el lecho.

4.3.3 Configuración del ciclo con dos etapas de igualación de presión

Al despresurizar el lecho por el producto se obtiene un producto con concentraciones cercanas al azeótropo, el cual puede ser utilizado para presurizar el lecho parcialmente y no consumir el etanol anhidro producido y se evita el efecto calorífico de presurizar con una mezcla de concentración baja. Por tal motivo se propone desarrollar un modelo en Aspen Adsorption que cuente con dos etapas de ecualización (Figura 4.5), una de salida y una de entrada, lo que permite que el etanol que presuriza el lecho 1 mediante la ecualización se transfiera al lecho 2 para comenzar la presurización, mientras el lecho 1 se despresuriza. El lecho tiene características parecidas con los anteriores ciclos, el flujo

alimentado es de 700 kmol/h con una concentración de 92.5%wt y una temperatura de 125°C. El esquema de dicho ciclo se describe como:

Presurización: Se presuriza con la alimentación de una mezcla etanol agua a una temperatura de 125°C y una concentración de 92.5%wt con un flujo de 700 kmol/h.

Adsorción o Producción: Se introduce una mezcla etanol-agua a las condiciones de la etapa anterior y se obtiene el producto.

Ecuación de salida: Se abre la válvula de purga y se deja fluir el gas hacia el otro lecho hasta que se iguala la presión.

Despresurizaciones: De la presión en la que queda el lecho después de la ecuación se despresuriza el lecho hasta un vacío de 0.1 bar.

Purga: El lecho despresurizado se le introduce etanol anhidro a contracorriente para regenerar el lecho durante 15s.

Ecuación 2: Cuando concluye la purga se abre la válvula de purga para dejar introducir el gas proveniente del lecho 2 hasta que se igualan las presiones.

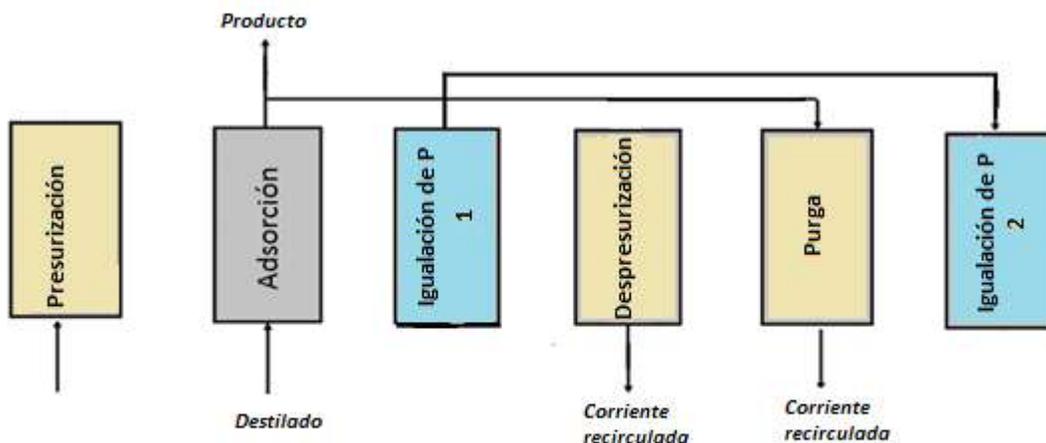


Figura 4.5 Diseño del ciclo con una etapa de ecuación de salida y otra de entrada.

Mediante un análisis de experimento factorial de 3 factores con tres niveles se optimiza el valor de pureza, productividad y recuperación al utilizar la herramienta estadística de Statgraphics. Los factores y sus niveles se muestran en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5 Valor de las variables para los experimentos realizados en el ciclo PSA con dos etapas de eculización

Variable	Transformación de la variable		
	-1	0	1
Pa (bar)	2.5	3.5	4.5
ta (s)	100	200	300
F _{purga} (kmol/h)	100	200	300

Una vez optimizado el proceso se realiza un estudio de sensibilidad respecto a la modificación de la cantidad de adsorbente, y se analiza la diferencia con el ciclo industrial operando a la misma condición de presión.

4.4 Estudio completo de la etapa de purificación

Se ha propuesto un nuevo enfoque para el modelado del proceso híbrido usando destilación y adsorción por PSA [James A. Ritter et al, 2012]. En su estudio menciona que, es posible utilizar cualquier simulador comercial si se considera el proceso PSA como una caja negra, el propósito es estudiar si es posible conseguir un ahorro de energía. En este trabajo se diseña un modelo en Aspen Plus en donde para el simulado del proceso PSA se utiliza un separador por rendimiento de la librería de Aspen Plus, nombrado como M-3 en el diagrama del proceso de la Figura 4.6. La columna D2 es diseñada de acuerdo a las bases de diseño mencionada en el reporte técnico NREL/TP-5100-47764 [Humbird et al. 2011]. La columna tiene 45 etapas con una eficiencia de 76%, la alimentación proveniente de una columna de cerveza, es alimentada en la etapa 33, la columna opera a 1.6 atm. La concentración de los caldos de fermentación es de 5.4%wt, la columna de cerveza

concentra la corriente hasta 37%wt y la temperatura de salida de la columna de cerveza es de 117°C.

El uso final del etanol anhidro producido se presume que será como combustible, es por ello de gran relevancia asegurarse que el consumo energético para producir 1 kg de etanol no sea mayor que el calor que desprende un 1 kg de etanol al someterlo a la combustión. En el proceso híbrido destilación-adsorción el mayor consumo energético se da en la columna previa al sistema de tamices y en el intercambiador de calor que incrementa la temperatura de la alimentación hacia el sistema de tamices, mientras que en los tamices moleculares no se presenta ningún requerimiento de energía, ya que el proceso cíclico es exotérmico-endotérmico.

El modelo desarrollado en Aspen Plus, considera al sistema de tamices como un Step-2 en el cual se introduce los resultados obtenidos en Aspen Adsorption. Se evalúa el consumo energético necesario para producir 1 kg de etanol el cual al relacionarse con el poder calorífico se puede obtener el rendimiento calorífico del proceso.

$$\text{Rendimiento} = \frac{\text{Calor de combustión}}{\text{Calor consumido en la producción de 1kg}}$$

El poder calorífico de etanol es de 29,000 kJ/kg

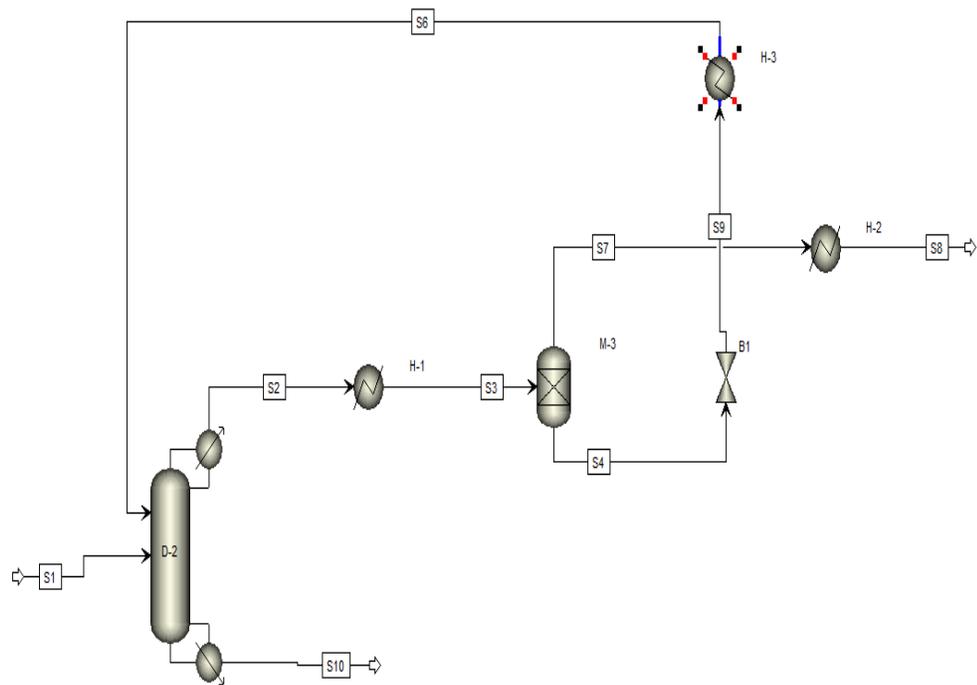


Figura 4.6 Esquema del proceso destilación-adsorción PSA desarrollado en Aspen Adsorption para el estudio del proceso de deshidratación de etanol.

Para evaluar el consumo energético de la etapa de destilación, se evalúa la etapa en la que se introduce la alimentación y la recirculación, así como, la relación de reflujo que proporcione el menor consumo energético. Para esto se fija la cantidad de destilado en 700 kmol/h y la concentración del destilado en 92.5%wt.

CAPITULO V

RESULTADOS Y ANÁLISIS

5.1 Estudio paramétrico utilizando un solo lecho

Para analizar el rendimiento de la adsorción, se puede realizar desde diversos puntos de vista: el rendimiento del proceso, el rendimiento del adsorbente y el desgaste de éste.

La primera medida importante que nos indica el rendimiento del adsorbente es la carga del adsorbente Q (kgSoluto/kgAds), la carga máxima Q_{\max} (kgSoluto/kgAds) que permitiría el adsorbente y la zona de transferencia de masa.

Otro punto a considerar con respecto de la adsorción es el desgaste del adsorbente, ya que a altas temperaturas se desactiva [Simo et al. 2009]. Después de que adsorbente pierde su efectividad tras de operar varios ciclos es necesario regenerarlo con gas caliente, por lo que a mayores tiempos de ruptura, mayor será el número de ciclos que se realizaran antes de que el adsorbente pierda su efectividad.

Finalmente, otro factor determinante en el análisis del proceso de adsorción es el rendimiento del proceso el cual se evalúa en base a la pureza, la productividad y la recuperación.

Ahora bien, en la que toca a la regeneración el análisis de esta es mucho más sencillo ya que solo se toma en cuenta la cantidad de agua que es desalojada de la zeolita, en otras palabras se considera solo el porcentaje de remoción de agua.

5.1.1 Etapa de adsorción

El estudio paramétrico se realiza considerando factores de diseño y factores de proceso; entre los factores de diseño se estudia las dimensiones del lecho adsorbente lo cual incluye la cantidad de adsorbente, la altura del lecho y el diámetro del mismo.

Walas [1990] menciona que el tamaño que comúnmente se maneja de un lecho adsorbente en la industria es de 45 ft de altura con un diámetro entre 8 y 10 ft sin mencionar ninguna regla de diseño en específico. El parámetro relevante es la relación L/D del cual no se tienen datos sobre algún intervalo del parámetro en específico, las dimensiones especificadas por el autor oscilan entre 5.626 y 4.5.

Geankoplis [1998] menciona que debido al ancho y la forma de la ZTM la cual dependen de la isoterma de adsorción, la tasa de transferencia de masa hacia la partícula y de la difusión en los poros, los métodos para determinarla son inexactos y se deben hacer los cálculos en el laboratorio y después escalar la columna a su tamaño real. De acuerdo a estos dos autores no existe una regla de diseño para la columna por lo que se considera de interés observar el efecto que tiene modificar las dimensiones del lecho.

Para realizar el estudio de las dimensiones debe fijarse los factores de proceso, como la temperatura de alimentación T_0 (125°C), el flujo de alimentación F_0 (700 kmol/h), la presión de adsorción P_a (3 bar) y la concentración a la que entra la alimentación (92.5%wt).

Efecto de las dimensiones del lecho y la cantidad de adsorbente sobre la adsorción.

En la Figura 5.1 se observa el efecto que tiene incrementar la cantidad de adsorbente cuando se fija la relación L/D. Para incrementar la cantidad de adsorbente es necesario incrementar la altura y el diámetro para mantener L/D constante. En la Figura 5.1a se puede observar que al incrementar la cantidad de adsorbente la carga máxima

Q_{max} , la cual se obtiene en el inicio del lecho tiende a incrementar y después disminuir, sin embargo la carga total del sólido Q se incrementa y de acuerdo a la forma de la curva se prevé que se obtendrá a un valor constante mientras más se incrementa la cantidad de adsorbente. La carga del sólido es la principal variable que determina el rendimiento del lecho, los resultados muestran que mientras más cantidad de adsorbente se coloque en un lecho fijo es posible incrementar el rendimiento del adsorbente con lo que respecta a la carga del sólido. Para ciertas condiciones de operación existirá un límite en la cantidad de adsorbente ya que el incremento de ésta provoca que la carga se mantenga constante, y si se continúa incrementando la cantidad de adsorbente no existirá un beneficio aparente en el proceso, pero si existirá un gran efecto sobre la inversión inicial.

La segunda variable relevante para determinar el rendimiento del adsorbente es la ZTM que fue estudiada a tres distintos lechos con distintas alturas, 6, 9 y 11 m. La ZTM mide la longitud en la que se lleva a cabo la transferencia de masa, y para evitar la confusión entre si el incremento o la disminución de esta zona se debe a las distintas alturas del lecho lo que se hace es graficar la proporción del lecho donde se está llevando el transporte del soluto de la fase gas a la fase sólida como se observa en la Figura 5.1a. Realizar el análisis como proporción o como distancia es indistinto. Si la proporción de la ZTM disminuye indica que el rendimiento del adsorbente se incrementa, en este caso cuando se incrementa la cantidad de adsorbente la disminución de la ZTM indica que se incrementó el rendimiento del adsorbente mientras más adsorbente se empaque.

En la Figura 5.1b se observa que la pureza se mantiene por arriba del 99.5%wt debido a que la adsorción se realiza hasta el punto de ruptura (Pr). Se observa que incrementar la cantidad de adsorbente, se incrementa el punto de ruptura, lo cual beneficia el proceso debido a que se tendrán un mayor número de ciclos útiles antes de requerir una regeneración completa, por consiguiente se tendrá un menor desgaste del adsorbente mientras más cantidad de éste se empaque en el lecho fijo.

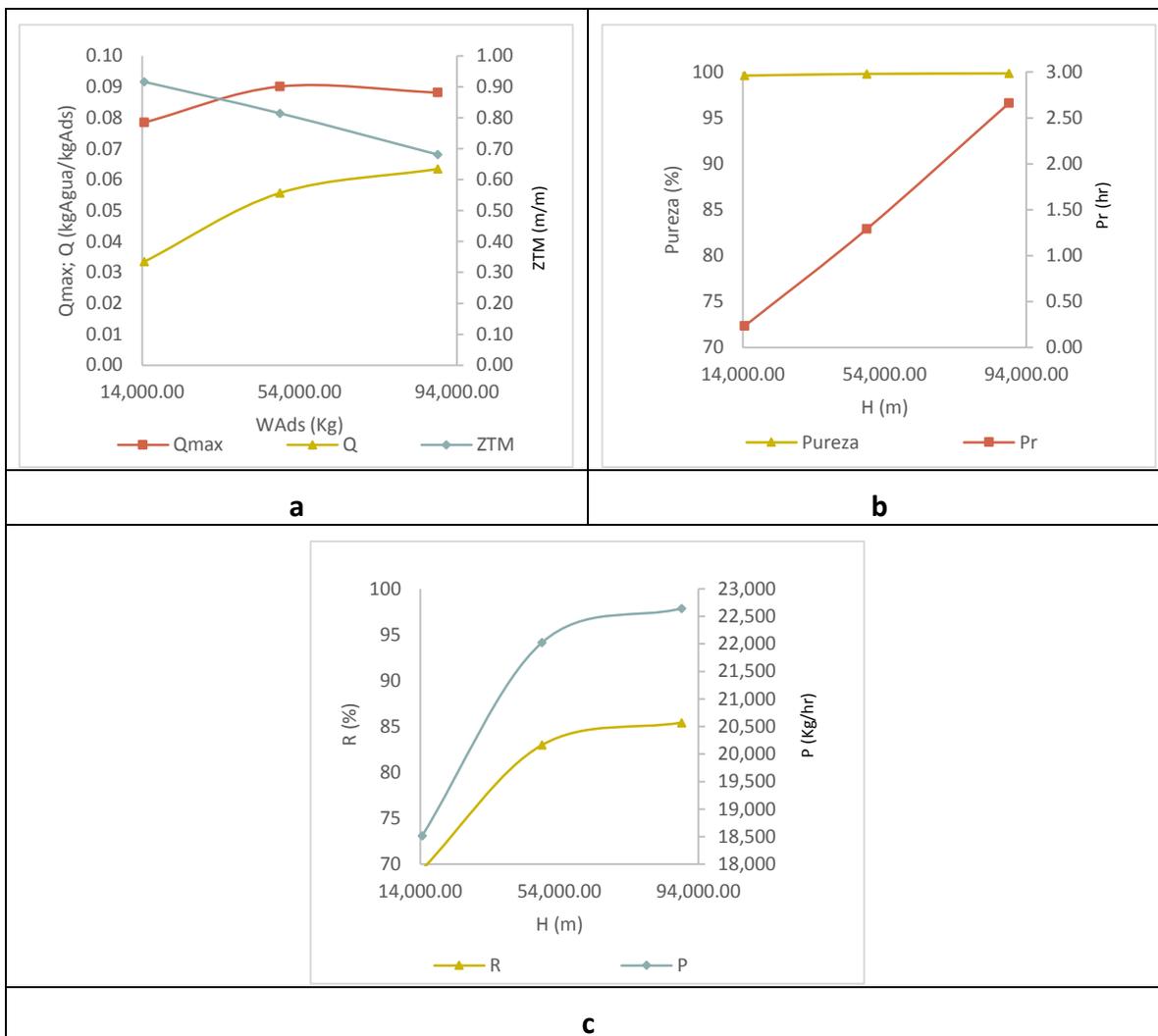


Figura 5.1 Efecto de la cantidad de adsorbente sobre la adsorción cuando se mantiene la relación L/D constante e igual a 3. a) Rendimiento del adsorbente b) Punto de ruptura y c) Rendimiento del proceso.

En la Figura 5.1c se observa que la recuperación y productividad del proceso se incrementa al incrementar la cantidad de adsorbente y por consiguiente existe un incremento en el rendimiento del proceso.

De acuerdo al análisis previamente realizado se entiende que incrementar la cantidad de adsorbente, cuyo límite está determinado por la carga del sólido, ocasiona que se incremente el rendimiento del adsorbente y del proceso. El incremento de la cantidad de adsorbente se realiza al mantener la relación L/D como una constante. Existe

otra forma de incrementar la cantidad de adsorbente y es mantenido la altura constante e incrementando el diámetro.

En la Figura 5.2 se observa el efecto de incrementar la cantidad de adsorbente al mantener la altura constante lo cual ocasiona que incremente el diámetro. En la Figura 5.2a se muestra el rendimiento del adsorbente y se observa que la carga máxima tiende a disminuir mientras más adsorbente se empaque en el lecho, lo cual denota una disminución del rendimiento del adsorbente y el incremento de la carga obedece a que se incrementa la cantidad de adsorbente y existe una mayor área donde el soluto puede adsorberse. En la misma figura se observa un descenso de la ZTM lo cual denota que existe un incremento en el rendimiento del adsorbente.

En la Figura 5.2b y 5.2c se observa que a medida que se incrementa la cantidad de adsorbente se incrementa el tiempo de ruptura y la recuperación como la productividad, del mismo modo que cuando se incrementa la cantidad de adsorbente al mantener constante L/D. La diferencia es que, cuando L/D es constante el diámetro del lecho es menor y la altura mayor y contiene la misma cantidad de adsorbente, por lo que podrían no estar involucradas las dimensiones sobre el rendimiento del adsorbente y del proceso.

Para observar el efecto de las dimensiones se mantiene la cantidad de adsorbente en 48,985.38 kg, al incrementar la altura disminuye el diámetro. La Figura 5.3a indica que existe un cambio en el rendimiento del adsorbente, dado que se observa una variación de la ZTM. Así como también en la Figura 5.3b se observa que el incremento de la altura permite tener un menor desgaste del adsorbente, dado que el punto de ruptura se incrementa. Por el contrario en la Figura 5.3c se observa que modificar las dimensiones no ocasiona ningún efecto sobre el rendimiento del proceso ya que la recuperación y la productividad se mantienen constantes.

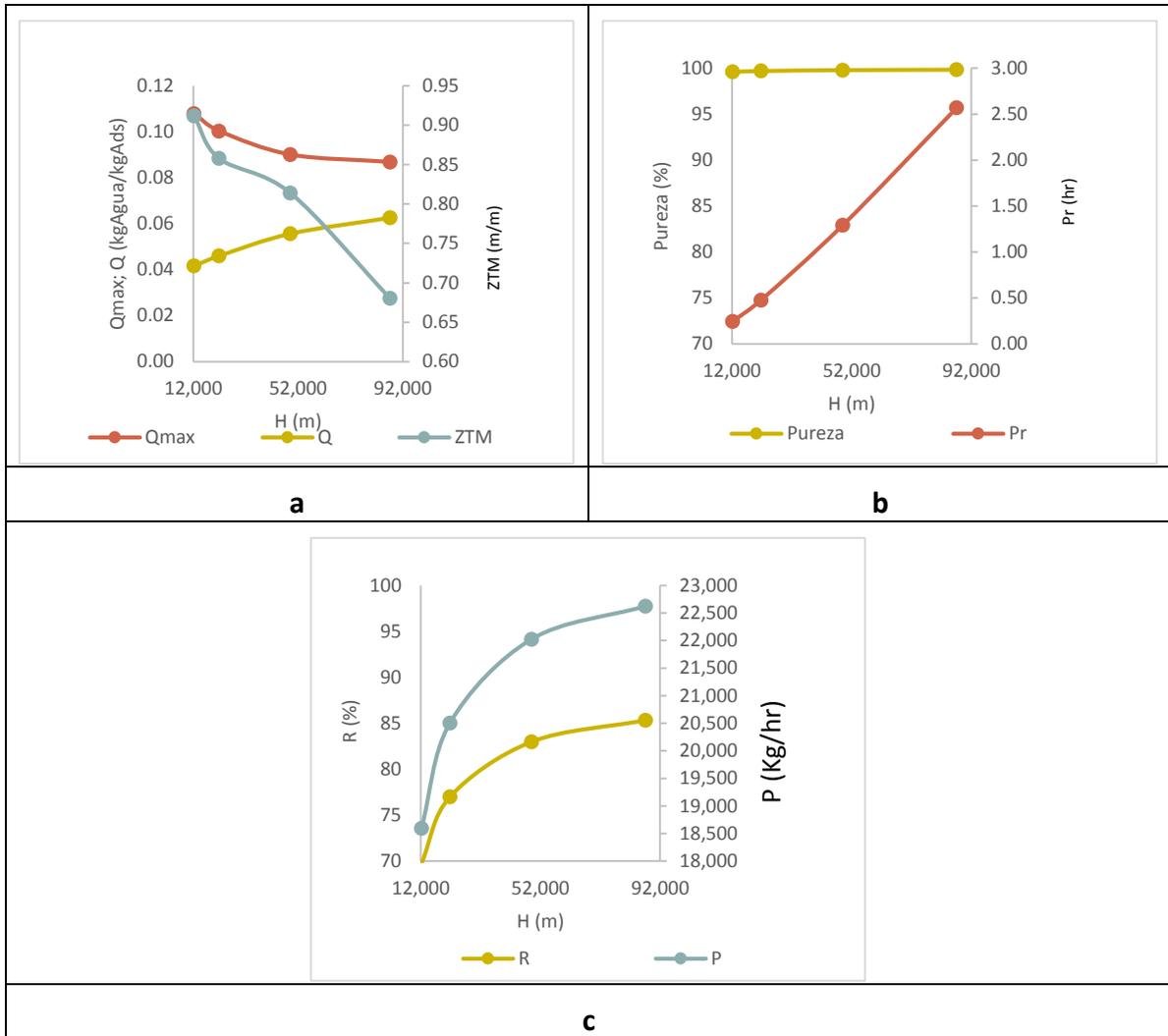


Figura 5.2 Efecto de la cantidad de adsorbente al mantener la altura constante de 9 m.

La cantidad de adsorbente es la variable de diseño que determina el proceso, mientras más adsorbente sea empacado en un lecho fijo el rendimiento del adsorbente se incrementa. Cuando se tiene la masa de adsorbente especificada siempre será mejor empacarlo en un lecho más alto lo cual ocasiona que el diámetro sea menor, siempre se debe de tener en cuenta que las dimensiones del diámetro no provoque una caída de presión considerable, ya que se incrementaría el consumo energético.

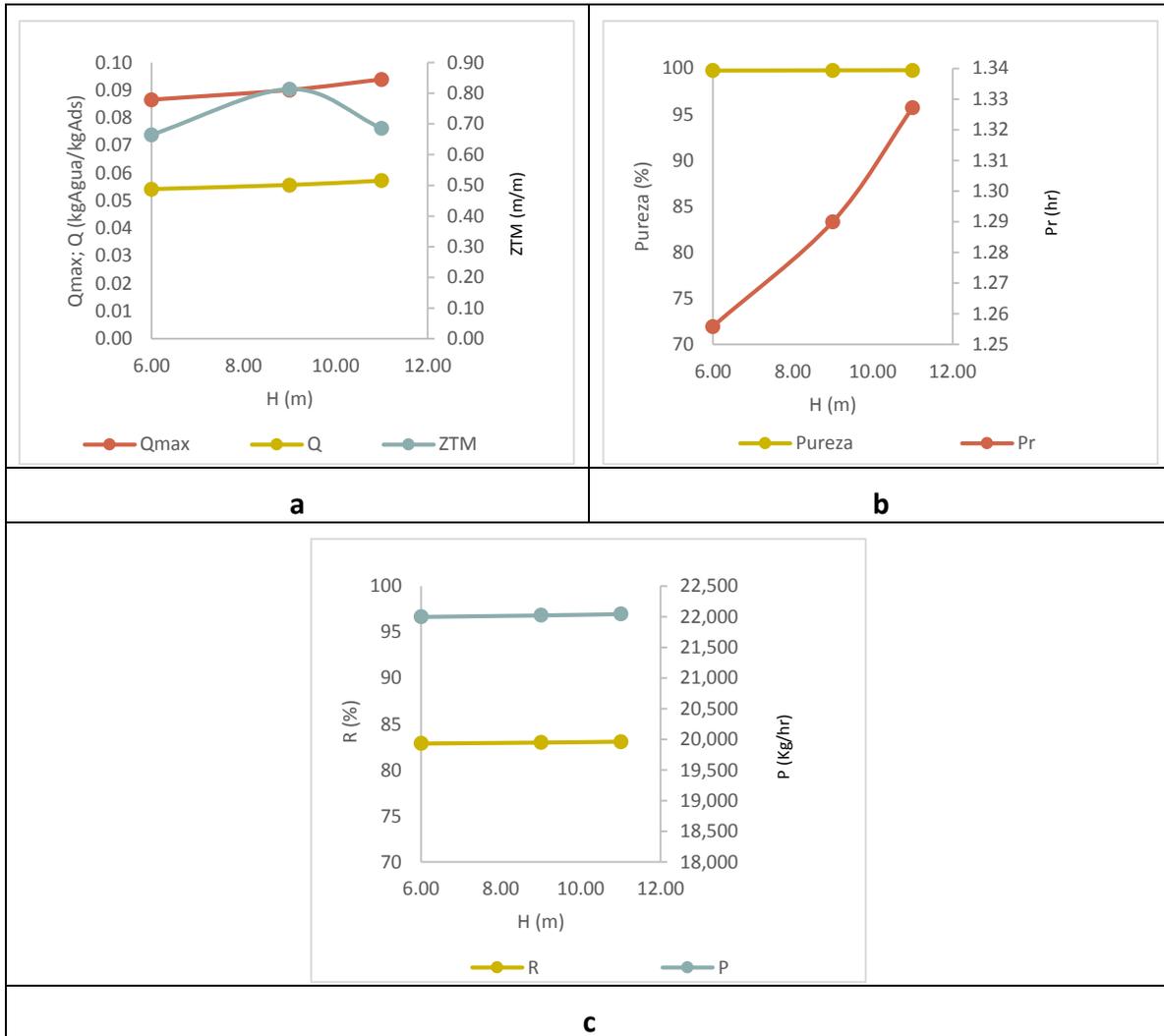


Figura 5.3 Efecto de las dimensiones del lecho, al mantener la masa de adsorbente constante e igual a 48,985.38 kg, a) Rendimiento del adsorbente, b) Punto de ruptura y c) Rendimiento del proceso.

Efecto del flujo

Para estudiar el efecto de los factores de proceso como es en este caso el efecto de flujo debe seleccionarse la cantidad de adsorbente óptima, si se basa en la carga máxima permitida por el adsorbente de la Figura 5.1a podría seleccionarse un lecho que

contiene 48,985.39 kg de zeolita el cual estará empacado en un lecho de 9 m de alto por 3 m de diámetro.

Para observar el efecto del flujo se introduce una corriente cuya composición es de 92.5%wt y tiene una temperatura de 125°C, mientras que la presión del lecho durante la adsorción es de 3 bar.

En la Figura 5.4a se representa el rendimiento del adsorbente en base a las variables que lo definen, la carga y la ZTM, se observa que si se incrementa el flujo no existe un efecto sobre la carga máxima y la carga total del lecho, sin embargo sí ocasiona que la ZTM aumente de 5.6 m a 6.05 m lo cual provoca que el rendimiento del adsorbente disminuya.

En la Figura 5.4b se observa que el punto de ruptura disminuye de 1.55 h a 1.09 h lo cual disminuye el número de ciclos útiles antes de necesitar que el lecho sea regenerado con gas caliente, por consiguiente incrementar el flujo provoca un mayor desgaste del adsorbente. Incrementar el flujo ocasiona que disminuya la recuperación e incremente en la productividad como se observa en la Figura 5.4c por lo regular se tiene un flujo constante durante la operación de la planta por lo que se diseña el lecho en base a ese flujo, sin embargo durante la operación de la planta puede existir variación del flujo y dado a lo observado en la Figura 5.4 se puede decir que incrementar el flujo no afecta de inmediato al proceso, ya que la disminución de la recuperación se compensa con el incremento de la productividad, sin embargo sí afecta a largo plazo ya que el incremento del flujo ocasiona un mayor desgaste del adsorbente, por ello es recomendable diseñar el sistema de tamices en las condiciones máximas de operación.

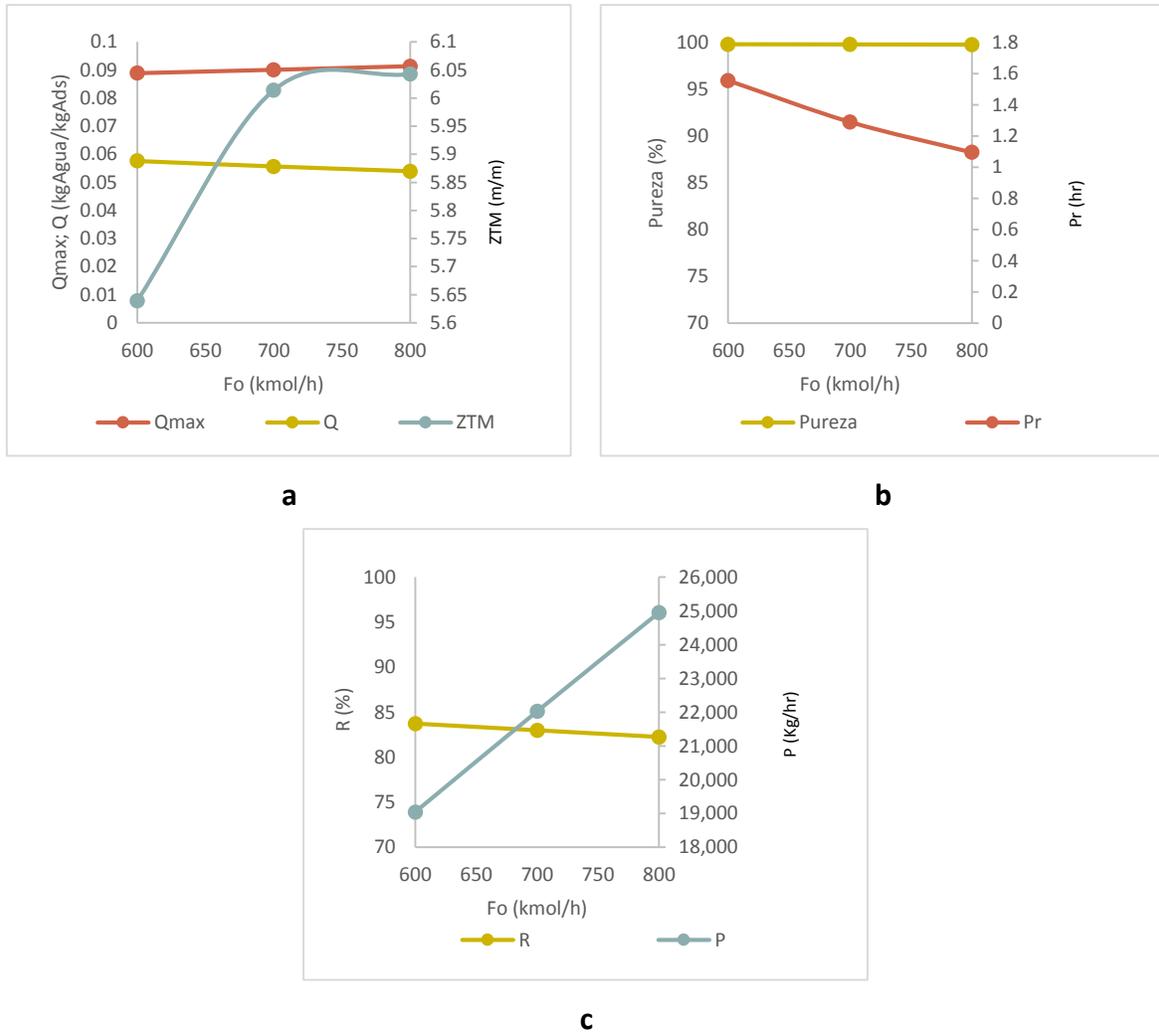


Figura 5.4 Efecto del flujo de alimentación sobre el rendimiento del lecho empacado a) Rendimiento del adsorbente b) Punto de ruptura y c) Rendimiento del proceso.

Efecto de la presión de adsorción

Para realizar la presurización se introduce 700 kmol/h con una concentración de 92.5%wt y una temperatura de 125°C y estas condiciones se mantienen durante la adsorción. Por consiguiente durante la presurización existe adsorción de soluto y mientras mayor sea la presión de adsorción tiene una mayor duración la presurización y existe una mayor adsorción de soluto.

Con el incremento la presión de adsorción se incrementa el rendimiento del adsorbente como se muestra en la Figura 5.5a, dado que se incrementa la carga máxima, la carga total y disminuye la ZTM. Dado a que se requiere de un mayor tiempo de presurización la duración del punto de ruptura se incrementa, como se observa en la Figura 5.5b lo que ocasiona que se incremente el número de ciclos útiles antes de la regeneración con gas caliente y propicia un menor desgaste del adsorbente. También existe un incremento en el rendimiento del proceso, ya que se incrementa la productividad y la recuperación Figura 5.5c.

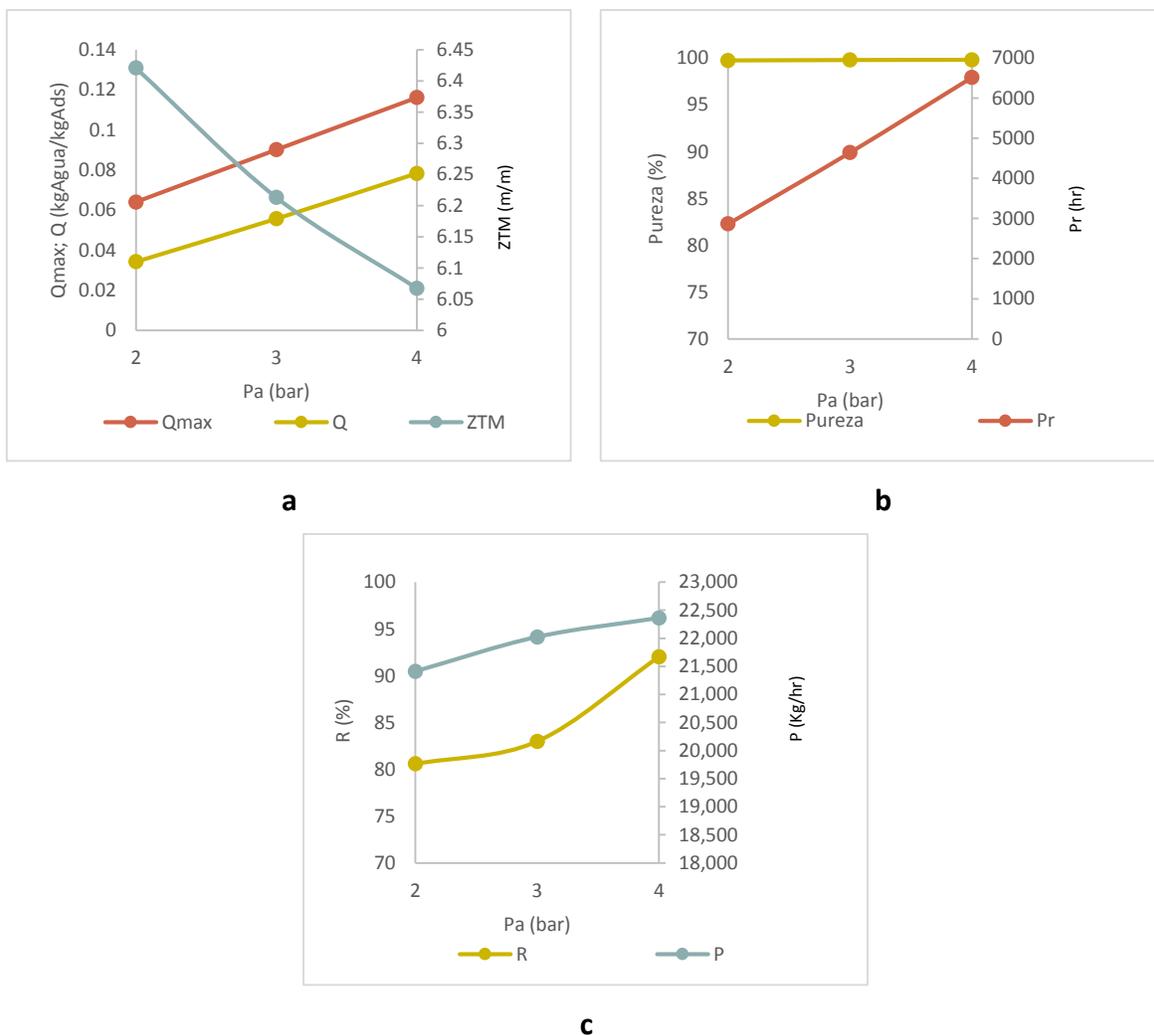


Figura 5.5 Efecto de la presión de adsorción sobre el rendimiento del lecho empacado a) Rendimiento de adsorbente b) Punto de ruptura y c) Rendimiento del proceso.

Si bien el incremento de la presión propicia un incremento en el rendimiento másico del proceso, debe de tomarse en cuenta que incrementar la presión implica consumo energético por lo que la presión más alta no será siempre la más adecuada, además mientras más se incremente la presión y se mantiene la temperatura puede presentarse precipitación y la adsorción se estaría llevando a cabo en fase líquida y esto provocaría un mayor desgaste del adsorbente.

Efecto de la temperatura de alimentación

Las isothermas de adsorción del agua sobre la zeolita de 3A representadas en la Figura 5.6 muestran que al incrementar la temperatura disminuye la capacidad del lecho. De este hecho se podría concluir que a temperaturas bajas se favorece la adsorción, sin embargo cuando se habla de temperatura se debe considerar la fase de la mezcla, la cual dependerá de las condiciones de presión y composición. Considerar la fase de la mezcla en el proceso PSA es de vital importancia para una adecuada operación de proceso PSA, la alimentación debe estar en fase vapor y debe ser un vapor sobrecalentado para que en contacto con el lecho adsorbente, el cual se encuentra a una temperatura baja debido a que el proceso de desorción es endotérmico, no exista condensación.

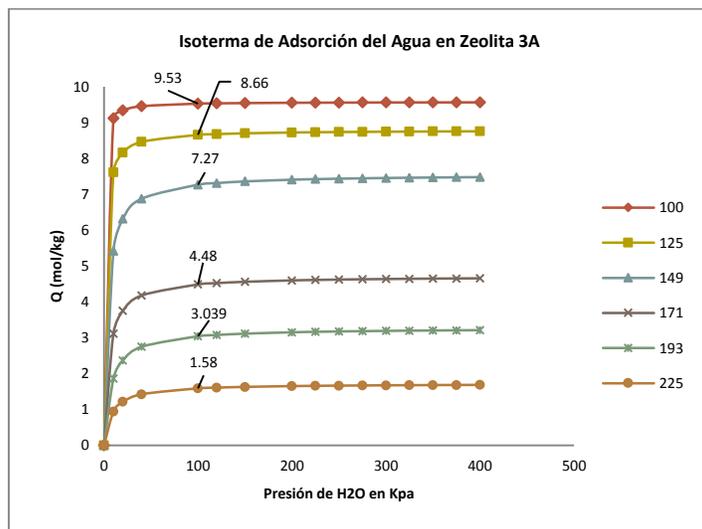


Figura 5.6 Isothermas de adsorción del agua sobre la zeolita de 3A a diferentes temperaturas

Reflexionando sobre lo anterior, no puede considerarse la menor temperatura como un punto óptimo de operación, debido a la posibilidad de precipitación de los vapores. Por otro lado al momento de la adsorción existirá un perfil de temperatura ocasionado por la transferencia de calor entre el sólido y el gas a causa de la conducción y al calor de adsorción, lo cual hace que en cada punto axial exista diferente temperatura y la capacidad de adsorción varía.

En un proceso PSA cuando el lecho se encuentra libre de soluto y se comenzará con la operación del proceso es necesario que el lecho sea precalentado, en este caso como una temperatura alta ocasiona que disminuya la capacidad de adsorción la temperatura del lecho a la cual se precalienta es más baja que la temperatura de alimentación, en este estudio dicha temperatura se fija a 100°C.

Para analizar el efecto de este factor se considera que la columna opera a 3 bar y se alimentan 700 kmol/h con una concentración de 92.5%wt. A estas condiciones de operación la características líquido-vapor de la mezcla etanol-agua tiene que, la temperatura de vapor 108.5°C, es decir si es gas tiene una temperatura igual o menor a ésta existirá condensación, mientras que para los vapores de etanol anhidro la precipitación se presenta a 108.6°C.

El incremento de la temperatura disminuye la carga del sólido debido a las isothermas de adsorción por lo que el rendimiento del adsorbente disminuye, por lo contrario la disminución de la ZTM ocasiona que el rendimiento del adsorbente se incremente, como se muestra en la Figura 5.7a. Así mismo en la Figura 5.7c se observa un punto mínimo, el cual es inesperado si se considera que incrementar la temperatura disminuye la carga del sólido, pero recordemos que la ZTM también interviene en el rendimiento del lecho y dado que esta disminuye podría ocasionar que el rendimiento del proceso después de disminuir al incrementar la temperatura vuelva a incrementarse. En parte esto explica porque diversos autores indican distintas temperaturas como las condiciones térmicas óptimas del proceso.

A pesar de que tanto a temperatura alta como a temperatura baja existe un semejante rendimiento del proceso, se prefiere que el proceso opere a menor temperatura dado que se tendría un menor desgaste del adsorbente. Se espera un menor desgaste del adsorbente a menor temperatura, debido a que el punto de ruptura disminuye al incrementar la temperatura como se muestra en la Figura 5.7b.

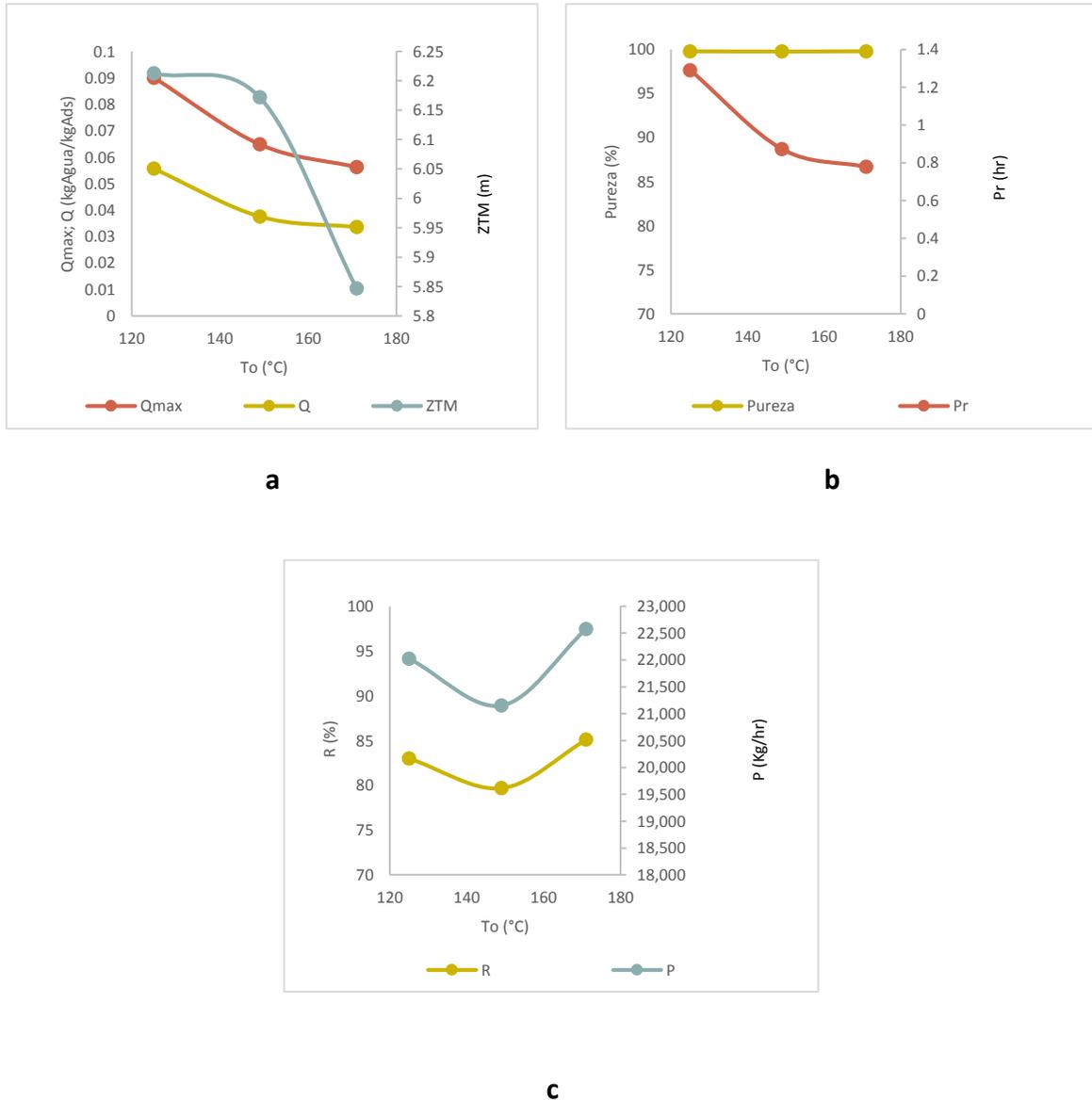


Figura 5.7 Efecto de la temperatura de la alimentación sobre: a) Rendimiento del adsorbente b) Punto de ruptura y c) Rendimiento del proceso.

Efecto de la concentración de alimentación

En la curva de equilibrio líquido-vapor para la mezcla etanol-agua que se presenta en la Figura 5.8 se observa la presencia de un azeótropo a 95.6%wt, pero a concentraciones bajas se puede apreciar una curva amplia. La forma de esta curva muestra que llevar el etanol de una concentración baja a concentraciones intermedia requiere poca energía, sin embargo llevarlo a concentraciones cercanas al punto azeotrópico el consumo energético incrementa considerablemente, a causa de lo cerrado de la curva. El proceso de adsorción es un área de oportunidad para trabajar a concentraciones más bajas de etanol ya que es un proceso que no requiere de suministro de calor para propiciar la separación de la mezcla etanol-agua.

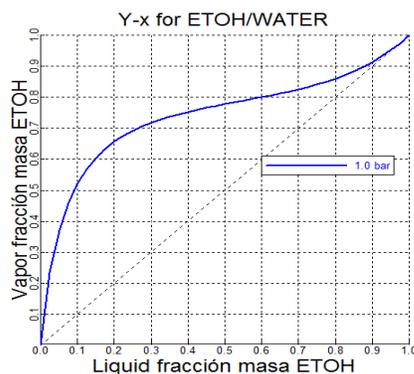


Figura 5.8 Diagrama de equilibrio líquido-vapor para la mezcla etanol-agua obtenida con Aspen Plus y utilizando el modelo NRTL

En la Figura 5.9a se representa el rendimiento del sólido adsorbente, la carga máxima y la carga total disminuye al incrementar el contenido de etanol en la alimentación lo que indica que el rendimiento de adsorbente disminuye, y también existe al principio una disminución de la ZTM pero después ésta incrementa lo cual representa que a mayor concentración del etanol en la alimentación existe un menor rendimiento del adsorbente. Sin embargo, este bajo rendimiento del adsorbente no perjudica al rendimiento del proceso, Figura 5.9c, ya que se tiene una mayor productividad y mayor recuperación mientras mayor es el contenido de etanol en la alimentación, esto se debe en mayor parte a que se tiene un mayor flujo de etanol libre de soluto en la alimentación.

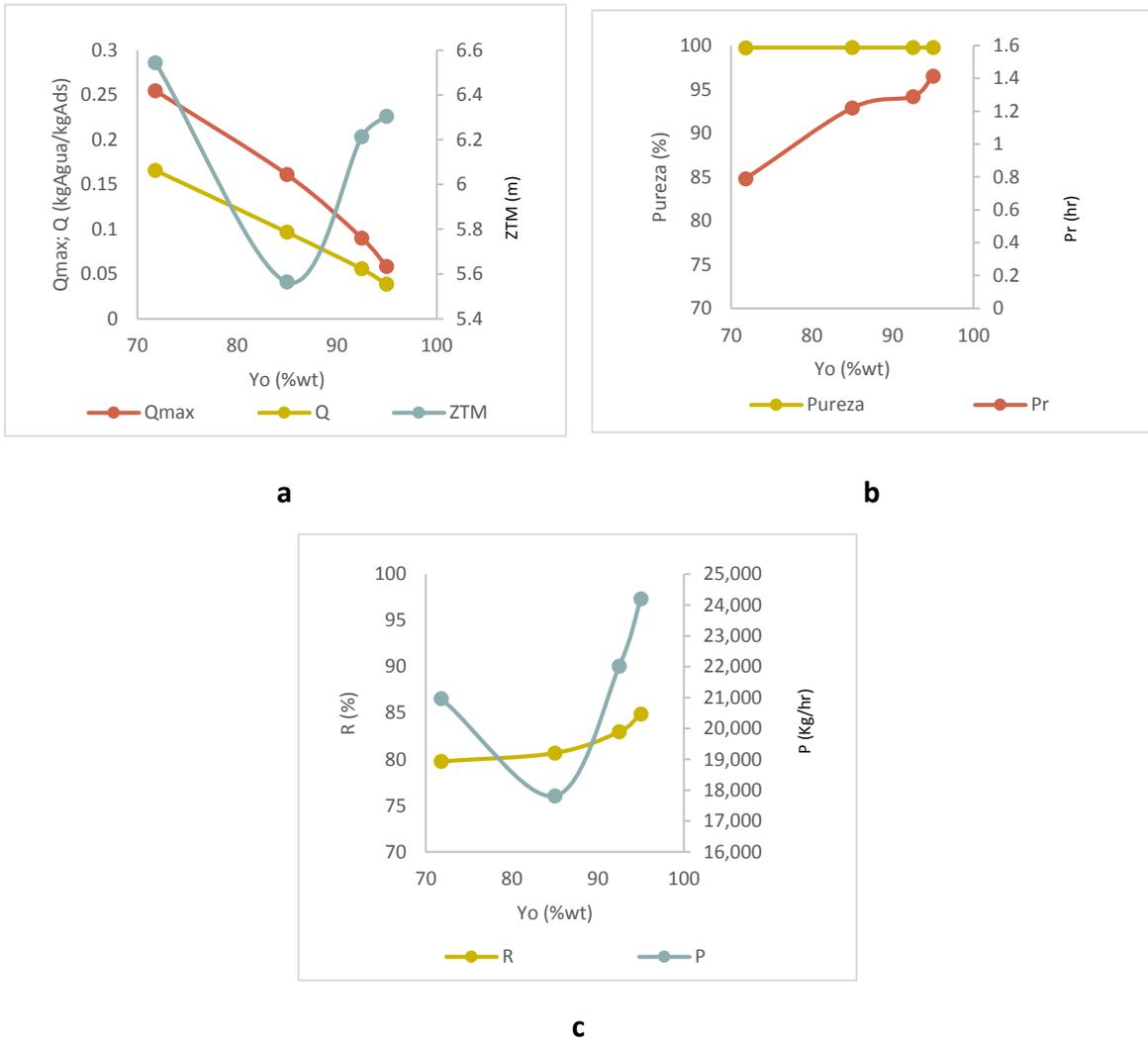


Figura 5.9 Efecto de la composición de la alimentación sobre el rendimiento del lecho empacado cuando el flujo total se mantiene en 700 kmol/h a) Rendimiento del adsorbente b) Punto de ruptura y c) Rendimiento del proceso.

Si en la etapa anterior se obtiene una concentración baja de etanol se tendría sin duda un menor consumo energético en la etapa de destilación previa, y a pesar de que existe una menor recuperación de producto se tendría una productividad muy cercana a cuando se alimenta una concentración más alta de etanol, lo cual representa un enorme

beneficio para el proceso. Sin embargo, a menor concentración de etanol (mayor concentración de agua) se tiene un punto de ruptura inferior como se muestra en la Figura 5.9b, lo cual representa un reto ya que esto provoca que los ciclos útiles sean menos y provocaría un mayor desgaste del adsorbente.

El incremento de la temperatura durante la adsorción es un factor que debe tomarse en cuenta ya que la temperatura no puede rebasar a los 270°C (543.15K), ya que se provocaría una desactivación del adsorbente. El incremento de la temperatura del lecho adsorbente se debe principalmente a la cantidad de agua adsorbida, cuando se tiene una concentración baja de etanol existe una mayor carga del lecho como muestra en la Figura 5.9a por lo cual se esperará que exista un mayor incremento en la temperatura. Si se presta atención la Figura 5.10 se puede observar que existe un mayor incremento cuando se opera a 71.8%wt presentando fluctuación de temperatura en distintos puntos axiales al final del lecho se puede observar que la temperatura se mantiene por debajo de la temperatura de la alimentación (398.15 K) lo cual indica que la mayor parte del soluto se adsorbió al inicio del lecho. En cambio cuando se opera a 95%wt existe una menor carga y la temperatura a través del lecho adsorbente tiende a permanecer estable en un punto fijo arriba de la temperatura de alimentación lo cual indica que en casi todo el lecho existió adsorción.

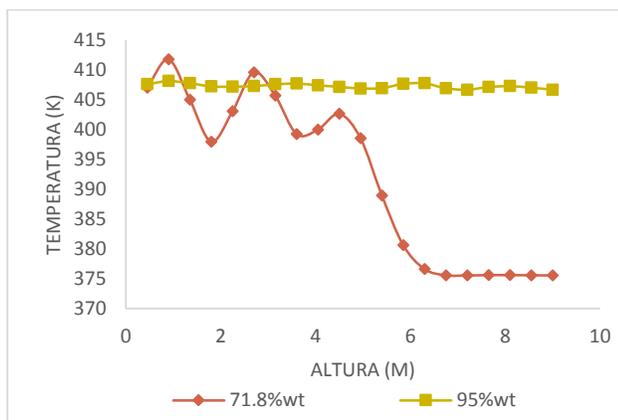


Figura 5.10 Perfil de temperatura en el lecho a diferentes concentraciones.

5.1.2 Etapa de desorción

La desorción es el proceso contrario a la adsorción, en ésta el transporte de materia se da de la zona de mayor concentración del soluto (sólido) a la de menor concentración (gas). Al vaciar el lecho la concentración del gas disminuye, aparte la fuerzas de van Der-Wals que mantienen unidas a las moléculas con el sólido disminuyen su magnitud con la disminución de la presión y con el incremento de la temperatura. Entonces al disminuir la presión existe desprendimiento de las moléculas del lecho adsorbente, por lo tanto no es necesario el calentamiento del sólido.

La etapa de regeneración es la etapa determinante en el rendimiento del proceso debido a que la regeneración máxima permitirá un mejor rendimiento durante la adsorción, ya que se tendría una mayor gradiente de concentración entre la fase gas y la fase sólida al comienzo de la adsorción. El proceso actual pretende empatar la duración de tiempos de ambas etapas para hacer que el proceso operado en forma cíclica tenga un mayor rendimiento.

Estudio de la secuencia de despresurización

Durante la despresurización la presión del lecho desciende debido a que el gas que se encuentra presurizando es desalojado, durante este proceso también existe desorción del soluto. La presión puede ser disminuida bruscamente generando el vacío inmediatamente después de la etapa de adsorción, o bien puede disminuirse lentamente: primero descender a una presión inferior sin generar el vacío y después generarlo.

En la Tabla 5.1 se muestra que no es factible una despresurización directa ya que es cuando menos remoción existe. Y Cualquier otra secuencia alcanza semejante porcentaje de remoción para ambos lechos lo que indica que el tamaño del lecho no influye en la regeneración, como tampoco influía en la adsorción. Entonces la elección del tamaño ideal dependerá de otros factores los cuales están más relacionado con el diseño de la planta que con el rendimiento del proceso. Cuando se tiene un flujo específico se debe analizar la cantidad de adsorbente necesario para alcanzar el rendimiento deseado y

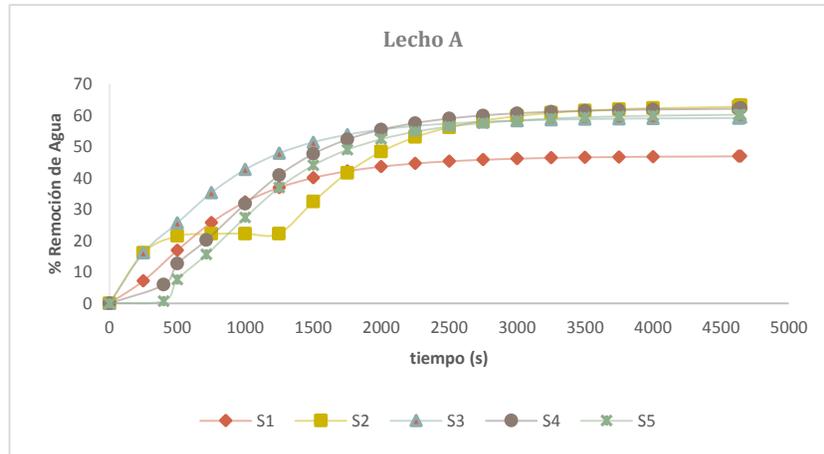
el diseño del lecho estará sujeto a que sea posible empacar el adsorbente y la localización de este lecho en el área destinada en la planta.

La regeneración máxima con cualquier secuencia resulta ser muy semejante, pero si se observa el trayecto de remoción de todas las secuencias, Figura 5.11, se puede observar que la secuencia 3 la que consiste en despresurizar por un lapso de tiempo pequeño a presión atmosférica y después despresurizar a vacío es la que en un inicio alcanza una mayor regeneración comparada con las otras secuencias. Todas las secuencias tienden a estabilizarse en un máximo más o menos a 2500 segundos, si el tiempo de despresurización es menor del mencionado la secuencia 3 después de la purga podría brindar un mayor porcentaje de remoción.

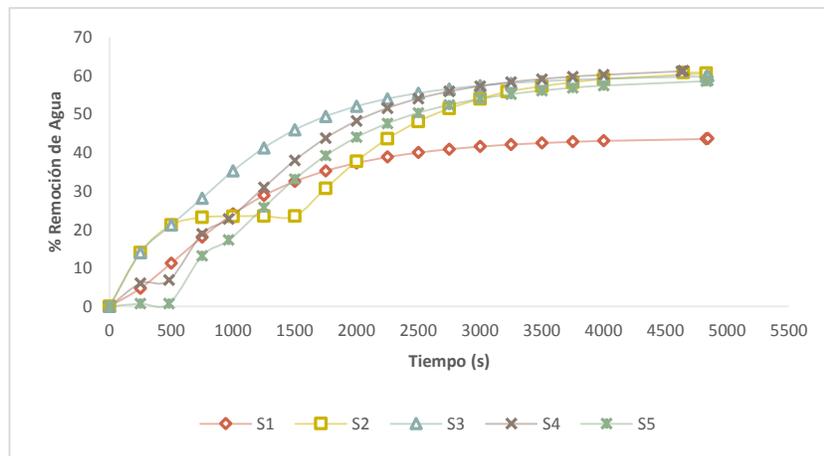
Mientras que la secuencia 5 brinda un beneficio extra, ya que durante la despresurización es posible lograr una cantidad extra de etanol anhidro. Solo que operar la despresurización bajo ésta secuencia limita a que el tiempo de despresurización para ambos lechos no debe ser menor a 2500s, ya que si no se vería afectada en una mayor proporción la remoción de soluto del sólido.

Tabla 5.1 Remoción durante la etapa de despresurización para dos lechos de distinto tamaño pero igual cantidad de adsorbente

	% De Remoción durante la despresurización									
	S1		S2		S3		S4		S5	
	Total	Agua	Total	Agua	Total	Agua	Total	Agua	Total	Agua
Lecho A/4630s	42.32	46.97	72.63	62.79	67.28	59.13	72.63	62.06	71.82	60.24
Lecho B/4830s	38.79	43.69	70.18	60.60	68.26	59.92	71.92	61.09	70.44	58.71



(a)



(b)

Figura 5.11 Trayecto de porcentaje de remoción para distintas secuencias de despresurización a) Lecho A de 9 m y b) Lecho B de 11.8 m.

Estudio del efecto que tiene la duración de la etapa de purga y el flujo de purga

Previamente se observa que la tercera secuencia es la más eficaz seguida de la quinta secuencia, por lo que se toman ambas secuencias para evaluar el efecto que tiene el tiempo que dura la purga sobre la regeneración del lecho, y al mismo tiempo se consideran diferentes flujos del gas de arrastre, en cuyo caso solo es considerado el etanol anhidro

Empleando la secuencia **S3** la regeneración del lecho es mayor mientras mayor es el tiempo de purga Figura 5.12. La máxima remoción de agua (Figura 5.12a) y la remoción total (Figura 5.12b) se alcanza a un flujo de purga bajo. El incremento del flujo de purga propicia que disminuya la remoción porque el lecho comienza a llenarse con la introducción del gas de purga, dado que sale un flujo menor al que entra durante dicha purga debido a que el flujo de salida depende de la presión de desorción. Utilizar el etanol anhidro para purgar ocasiona que se utilice parte del producto obtenido disminuyendo la productividad, el incremento del flujo ocasiona que se utilice un mayor porcentaje del etanol anhidro producido.

En la Figura 5.12a se observa que cuando se despresuriza a 2,323 s el flujo óptimo es de 100 kmol/h, mientras que cuando se despresuriza a 1,161 s el flujo óptimo es de 200 kmol/h, si se observa la Figura 5.12c ambos flujos se refieren a un 10.33% utilizado del producto anhidro obtenido, de lo anterior se podría deducir que la remoción óptima se localiza de acuerdo a la cantidad neta de gas de purga utilizado y mientras mayor sea el tiempo de purga menor será el flujo y mayor será el porcentaje de remoción que se alcance.

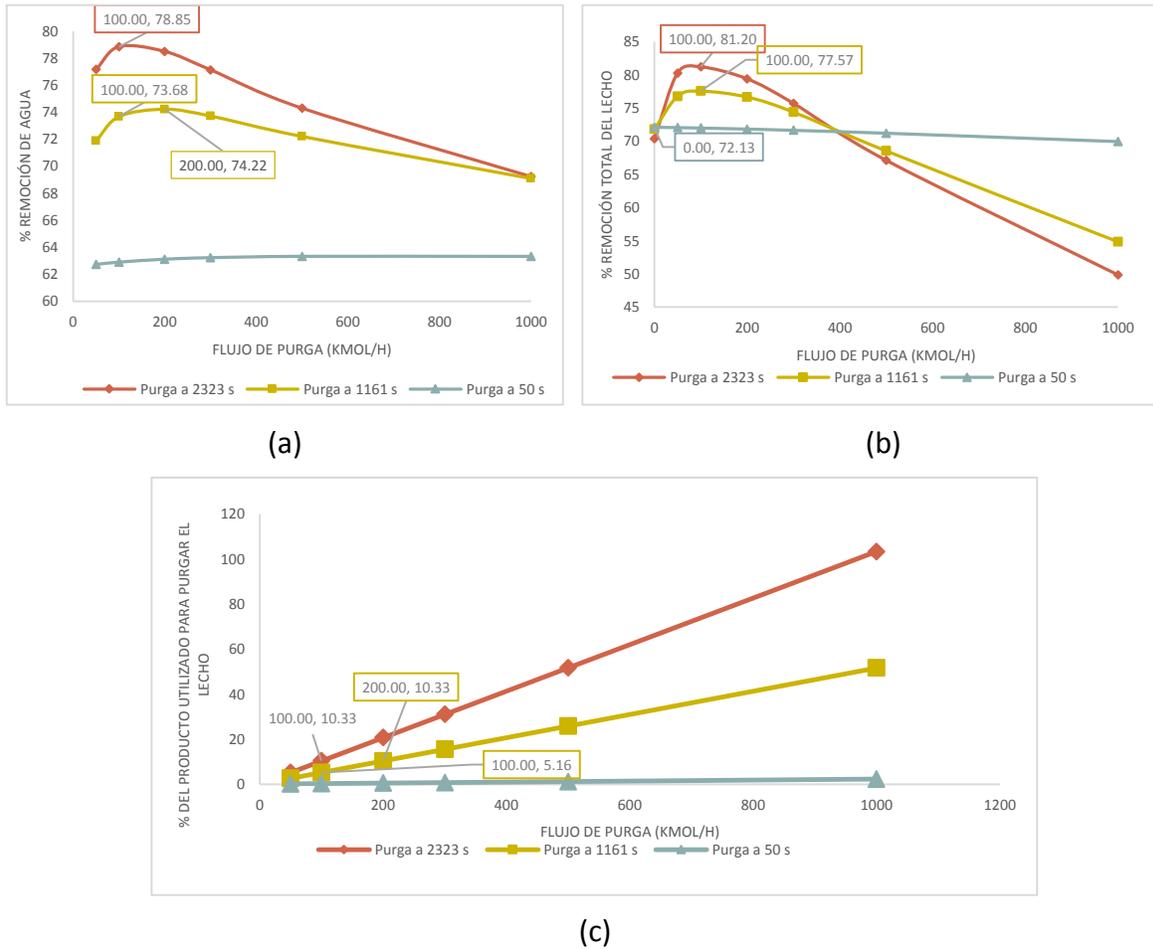


Figura 5.12 Efecto del tiempo que dura la purga y el flujo de purga sobre la regeneración del lecho **A** empleando la secuencia S3 a) Porcentaje de remoción de agua b) Remoción total del lecho y c) Porcentaje del producto anhidro obtenido que es utilizado para regenerar el lecho.

Si se emplea la secuencia **S5** Figura 5.13, la remoción máxima alcanzada se localiza al mismo flujo y al mismo tiempo de despresurización que la secuencia 3, la diferencia se muestra en el porcentaje del etanol anhidro utilizado para purgar que se toma del producto el cual disminuye de 10.33% a 9.78% cuando se purga por 2,323 s y a 8.91% para un tiempo de purga de 1,161 s.

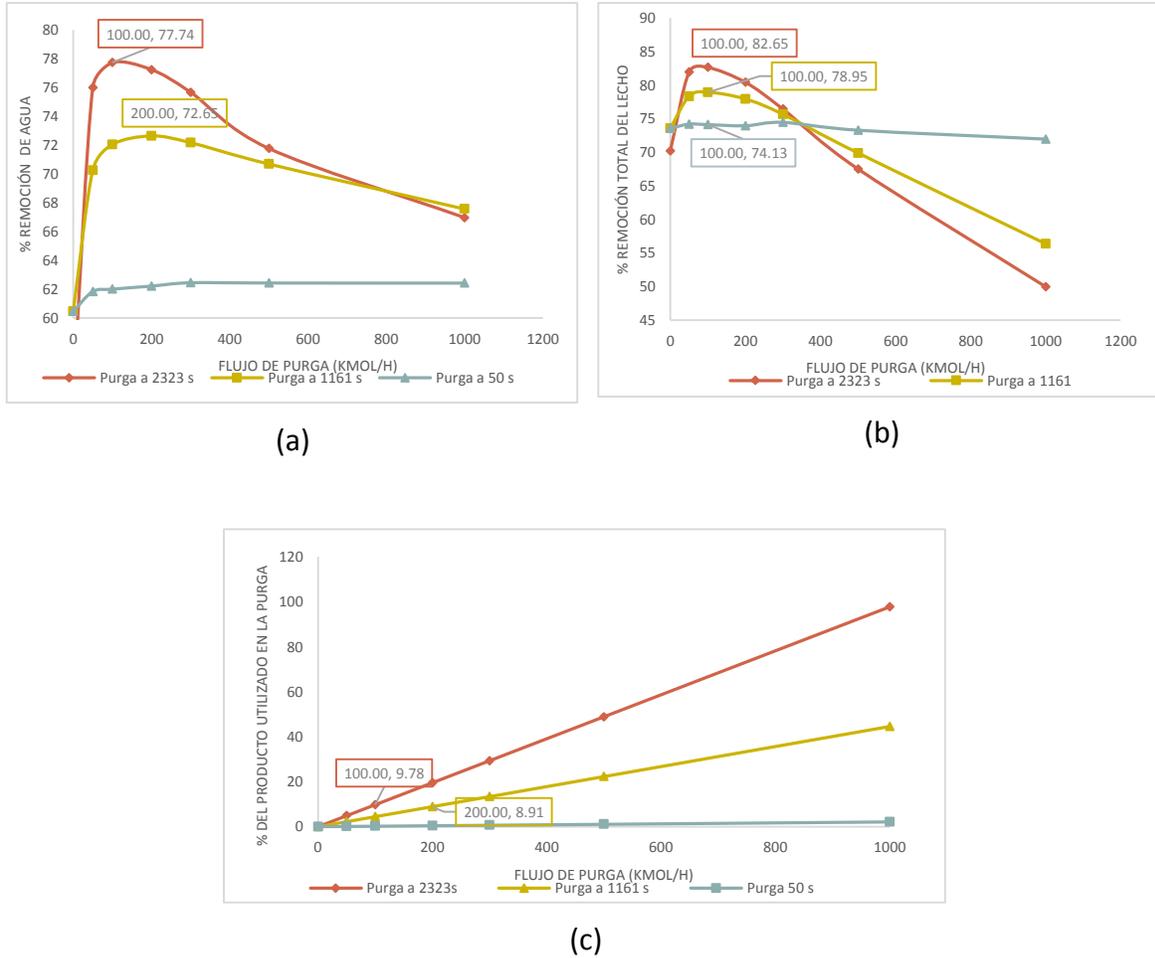


Figura 5.13 Efecto del tiempo que dura la purga y el flujo de purga sobre la regeneración del lecho **A** empleando la secuencia S5 a) Porcentaje de remoción de agua b) Remoción total del Lecho y c) Porcentaje del producto anhidro obtenido que es utilizado para regenerar

La secuencia S3 podría considerarse si se desea una mayor remoción y se pretende el tiempo de purga no influya sobre el proceso, dado que con una misma cantidad de etanol anhidro producido podría purgarse el lecho. Mientras que la secuencia S5 podría ser considerada si se desea un proceso más productivo, sin embargo, se tendría una menor remoción y el tiempo de purga estaría influyendo en el proceso.

Estudio del efecto del gas de arrastre y Flujo del Gas de Arrastre

Del análisis anterior se deduce que la secuencia S5 y S3 son las más recomendables de operar, ahora se analiza en el lecho **A** el efecto de utilizar N2, aire o etanol anhidro como gas de arrastre. Para este estudio se fija el tiempo de purga en 2,323 s y se utiliza la secuencia S5 y dado al análisis anterior emplear una u otra secuencia es independiente ya que la remoción lograda durante la despresurización es semejante.

Incrementar el flujo del aire o nitrógeno provoca que exista una mayor remoción de agua Figura 5.14a y remoción total Figura 5.14b, sin embargo un flujo alto provoca que el lecho comience a llenarse de estos gases y en parte es por ello que existe un mayor desplazamiento del agua y etanol dentro del lecho. El inconveniente de estos gases es la necesidad de un tiempo adicional para retirar del lecho, dado que son agentes adicionales que no están involucrados en el proceso, y por otra parte el etanol que se encontraba aún en el lecho antes de la purga no puede ser recirculado a la columna de rectificación a menos que sea separado previamente del gas de purga. El Porcentaje de remoción logrado con 100 kmol/h de etanol anhidro es semejante al logrado con 1,000 kmol/h de aire o N2 y la ventaja es que no existe pérdida y no es necesaria una unidad de separación extra, por dicha razón el gas de purga ideal es el etanol anhidro

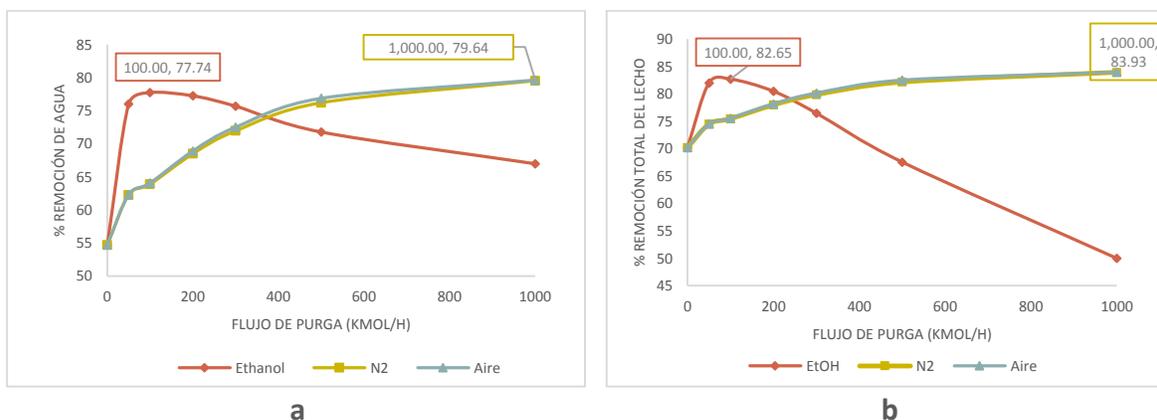


Figura 5.14 Efecto del tipo de gas de purga y el flujo a) Remoción de agua y b) Remoción total

Efecto de la presión de desorción

La presión de desorción resulta ser relevante en el proceso de regeneración, ya que depende de ella el flujo que sale del lecho adsorbente durante la purga, el cual no debe ser muy diferente al flujo que entra ya que de lo contrario si existe una diferencia significativa se propicia que el lecho comience a llenarse lo cual tiene como consecuencia que comience a descender la remoción del lecho.

Para un determinado flujo de purga se tendrá una presión de desorción óptima Figura 5.15, en este caso se fija que el flujo de purga conveniente a utilizar será de 100 kmol/h, la purga dura 2 323 s y se busca la presión de desorción que maximice la remoción del lecho, para la secuencia S5 como la secuencia S3 el punto óptimo se localiza en el mismo punto, el cual resulta ser de 0.18 bar y la máxima remoción de agua lograda es de 82.38 % con la S3 y de 81.90% con la secuencia S5 Figura 5.15a mientras que la remoción total máxima alcanzada es de 86.17% con la secuencia S5 y de 85.11% con la secuencia S3 Figura 5.15b.

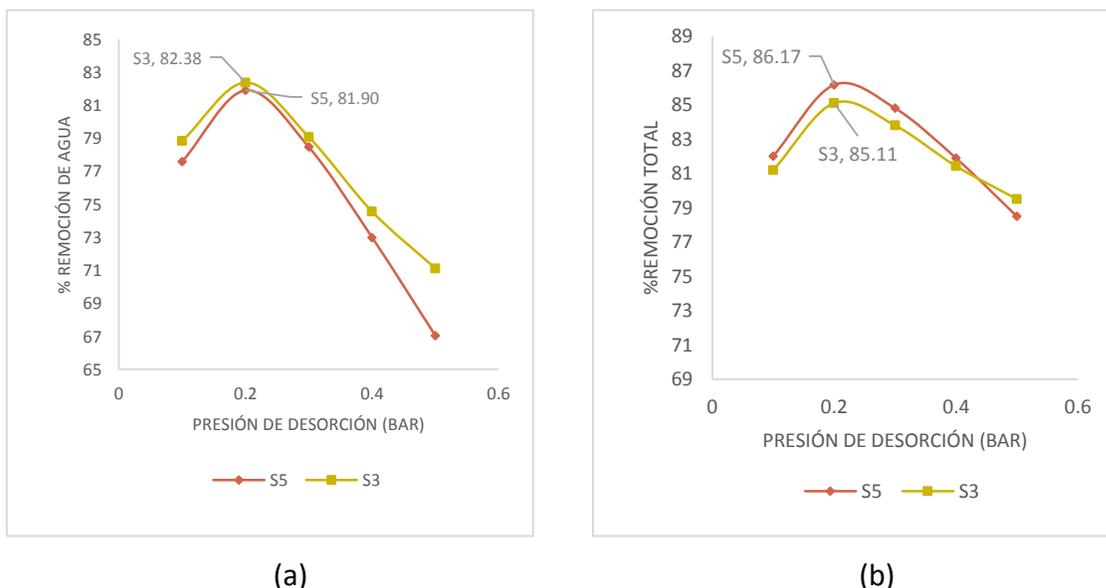


Figura 5.15 Efecto de la presión del de desorción sobre la regeneración del lecho a) Remoción de agua y b) Remoción total del lecho.

Efecto de la presión de adsorción, la concentración de la alimentación y la temperatura.

Durante la adsorción se observó que incrementar la presión de adsorción ocasionaba que incrementará la cantidad de agua que retenía el lecho o disminuir la concentración de etanol tenía el mismo efecto, mientras incrementar la temperatura disminuía la cantidad de agua que retenía el lecho y conservaba el mismo rendimiento del proceso, en esta ocasión se observará si el proceso conserva su capacidad de regeneración del lecho cuando las condiciones de la adsorción se modifica. Para este análisis se considera la secuencia S3 como la alternativa utilizada para regenerar el lecho.

Cuando se incrementa la presión se incrementa el rendimiento del proceso y el rendimiento del lecho dado que se incrementa la cantidad de soluto retenido, el incremento de esta cantidad no ocasiona que el rendimiento de la regeneración se modifique, ya que se alcanza semejante remoción de soluto y la purgar del lecho se realiza con una proporción del etanol anhidro producido semejante como se muestra en la Figura 5.16a.

El incremento de la temperatura a 171°C produce semejante rendimiento del proceso que a 125°C, sin embargo la carga del sólido es menor. Si existiera una mejor regeneración del lecho cuando se opera a 171°C sería conveniente elegir operar el proceso a dicha temperatura, sin embargo en la Figura 5.16b se observa que la eficiencia de la regeneración es equivalente, entonces si la elección de la temperatura depende del rendimiento del adsorbente sería preferible operar a una temperatura inferior.

Cuando se disminuye la composición del etanol en la alimentación se incrementa la carga del sólido. Si debido a él incremento de la cantidad de agua retenida disminuyera la regeneración operar el proceso a bajas concentraciones no sería factible, sin embargo en la Figura 5.16c se observa que la eficiencia de la regeneración cuando se introduce una concentración más baja es semejante cuando se introduce una alta, mientras que el porcentaje utilizado del producto obtenido disminuye al disminuir la concentración de etanol.

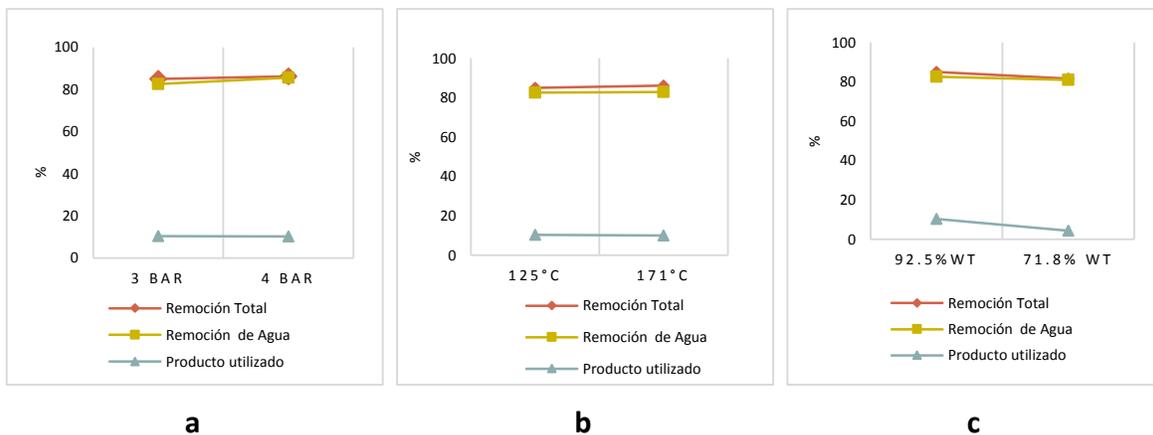


Figura 5.16 Efecto de las condiciones de operación durante la adsorción sobre la regeneración del lecho cuando se utiliza la secuencia S3 a) Efecto cuando se modifica la presión de adsorción, b) Efecto cuando se modifica la temperatura y c) Efecto cuando se modifica la concentración.

Con el análisis durante la adsorción y durante la regeneración podría concluirse que es factible emplear una concentración inferior para operar el proceso de adsorción por PSA y obtener etanol anhidro, sin embargo la forma de operar el proceso a una concentración alta y una baja debe ser diferente.

5.2 La configuración del ciclo industrial y la forma de presurizar el lecho adsorbente

Cuando se realiza el estudio paramétrico se observa que la variable de diseño que impacta en el proceso es la cantidad de adsorbente, también se observa que los tiempos de presurización y adsorción son prolongados entre 2000 y 5000 s, sin embargo la duración en un ciclo debe estar por debajo del punto de ruptura para permitir el mayor número de ciclos y en cierta forma alcanzar un estado estable el cual permite mejor el análisis del proceso. El método común consiste en modelar el sistema en estado dinámico y realizar su ejecución para conocer la cantidad de ciclos necesarios para alcanzar el estado estable. Sin embargo Aspen Adsorption brinda la oportunidad de operar el ciclo en estado estable sin necesidad de modelar el estado Dinámico, lo cual ahorra tiempo en el

desarrollo del modelo que conlleva al estado estable. En un proceso real nunca se logra alcanzar el estado estable, sino más bien la pérdida de capacidad de adsorción por parte del adsorbente entre ciclo y ciclo es muy pequeña lo cual permite considerar el proceso como estado estable, y esto permite determinar el tiempo adecuado para operar la adsorción el cual está muy por debajo del punto de ruptura.

Se conoce que el esquema del ciclo industrial tiene 4 etapas 1) Adsorción la cual tiene una duración de 345 s 2) Despresurización la cual se realiza en dos sub-etapas por 60s se despresuriza linealmente y por 150s se realiza exponencialmente, 3) Purga se realiza por 15s y 4) Presurización se realiza por 120s la Etapa 3 y 4 se realiza con etanol anhidro obtenido del producto. Bajo este esquema se busca la cantidad de adsorbente que es necesario para obtener arriba de 99%wt el producto por 345s que dura la adsorción

Para el diseño del lecho en estado estable se toma como base un flujo a procesar de 700 kmol/h (28,838.6 kg/h) con una concentración de 92.5%wt y una temperatura de 125°C. La cantidad de adsorbente necesario para mantener la pureza arriba de 99%wt durante 345s es de 132,925 kg de adsorbente cuando la presión de operación es de 3.792 bar.

Durante la operación de un ciclo con un esquema industrial se introduce una masa neta de una mezcla etanol-agua a 92.5%wt de 2,750.55 kg y se produce 1,915.70 kg de etanol anhidro neto el cual tiene una pureza de 99.33%wt. En la alimentación existen 2,544.26 kg de etanol de los cuales recuperan en el producto solo el 75.06%. El proceso presenta una productividad de 9,994.94 kg/h. La duración del ciclo es de 690 s.

Cuando se presuriza con la alimentación se procesa 3,458.78 kg de la mezcla etanol-agua a 92.5%wt, 25.75% más de alimentación procesada cuando se presuriza con etanol anhidro, y se produce 2,615.19 kg de producto a 98.70%wt existe una mayor cantidad de producto a costa de disminuir la pureza. La recuperación se incrementa a 80.40% y la productividad a 13,644.47 kg/h, lo que indica que si el proceso se presuriza con alimentación puede existir un mayor rendimiento del proceso. Sin embargo el perfil

de pureza que presenta cuando se presuriza con alimentación. Figura 5.17 muestra que el tiempo de adsorción debería ser diferente que cuando se presuriza con etanol anhidro si se desea mantener la cantidad de adsorbente fija.

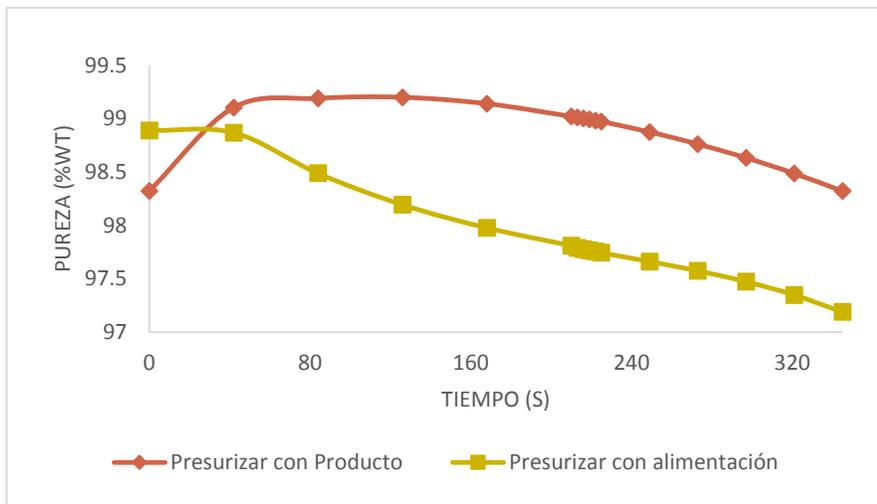


Figura 5.17 Perfil de concentración del producto obtenido del proceso de deshidratación de etanol por la configuración industrial del ciclo PSA.

Para alcanzar la pureza de 99.33% al presurizar con alimentación conservando la misma cantidad de adsorbente en el lecho es necesario que el proceso opere la adsorción por 216 s reduciendo la duración del ciclo a 432 s. En este caso se procesan 2,430.72 kg de alimentación 88.37% de la que se procesa cuando se presuriza con etanol anhidro y se producen 1,626.05 kg, 84.88% del obtenido cuando se utiliza el ciclo industrial presurizado en etanol anhidro. Sin embargo al no utilizar el etanol anhidro producido para presurizar el lecho adsorbente la productividad se incrementa a 13,284.81 kg/h lo que indica que al presurizar con alimentación fresca se tiene un proceso 32.91% más productivo.

Una justificación de utilizar el etanol anhidro para presurizar el lecho es el incremento de la temperatura del lecho adsorbente lo que ocasiona que disminuya la capacidad de adsorción, el incremento de la temperatura se debe a que es un proceso exotérmico, sin embargo si se observa la Figura 5.18 en donde se representa el perfil de

temperatura para las dos formas de presurizar el lecho, se puede observar que los perfiles en distintos puntos axiales del lecho son distinto pero se encuentran dentro del mismo rango, entonces presurizar con etanol anhidro no se justifica dado que en vez de obtener un beneficio existe una disminución de la productividad del proceso.

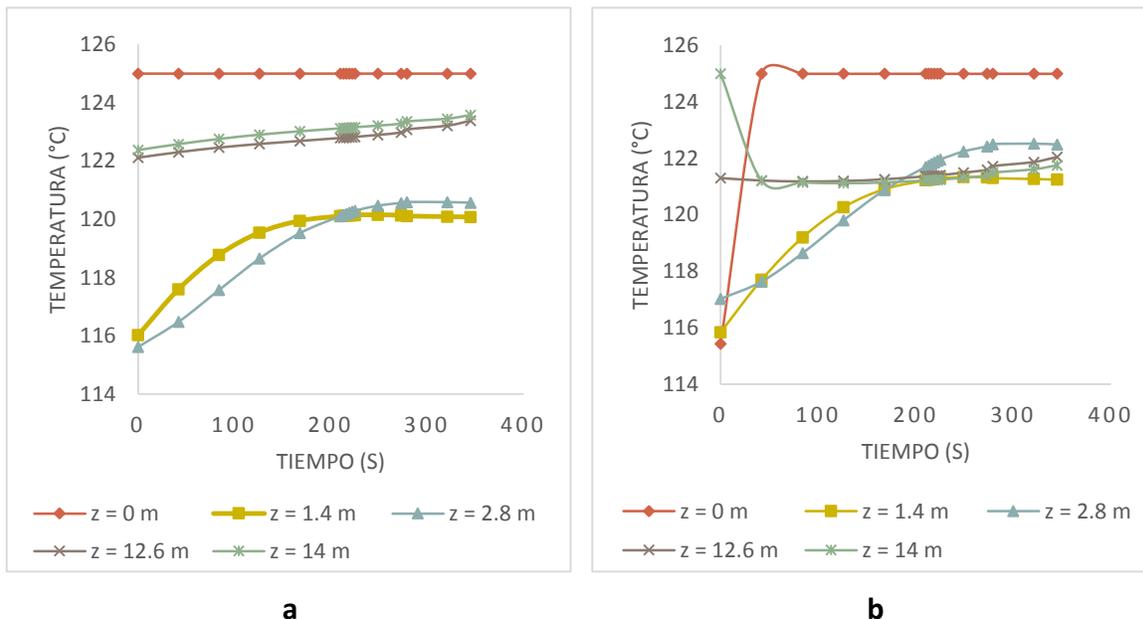


Figura 5.18 Perfil de Temperatura durante la etapa de adsorción para a) Cuando el lecho es presurizado con la alimentación y b) Cuando es presurizado con etanol anhidro.

5.3 Optimización del ciclo PSA con recuperación de producto durante la despresurización.

Durante el estudio paramétrico se observó que despresurizar con la secuencia S5 se podría obtener durante la despresurización una porción extra de etanol anhidro. Se configura un ciclo para operar el proceso que pretende una despresurización parcial por el producto la purga se realiza en un rango de 100 a 300 kmol/h, la presión de desorción se considera en un rango de 0.1 a 0.3 bar, el flujo de alimentación es de 700 kmol/h la temperatura de alimentación es de 125°C. La presión de adsorción se encuentra entre 2.5 y 4.5 bar y la alimentación tiene una concentración de 92.5%wt, la masa de adsorbente se conserva en 132,925 kg y el tiempo de adsorción oscila entre 100 s y 500 s. y se pretende

purgar por 15 s. El tiempo que dura la adsorción se iguala con la suma de tiempo de duración de la despresurización parcial por el producto y a contracorriente, la presurización, la purga, el descenso de la presión al despresurizar por el producto consiste en disminuir 0.5 bar de la presión de adsorción y esta disminución debe realizarse en una décima parte del tiempo que dura la despresurización. Las nueve décimas partes del tiempo que resta la mitad se utiliza para despresurizar a 1.01325 bar y la otra para despresurizar hasta la presión de vacío en estudio.

La combinación de parámetros óptimos para operar esta configuración del ciclo se muestran en la Tabla 5.2 los cuales se obtienen con el modelo desarrollado en Statgraphics Centurion XVI, el cual predice las respuestas con una buena precisión Tabla 5.2. Para lograr una pureza de 99.31%wt es necesario procesar 2,790.23 kg de alimentación con lo cual se obtiene 2,011.76 kg de producto alcanzando una recuperación y productividad mostradas en la Tabla 5.2. Y el ciclo tiene una duración de 520 s.

Tabla 5.2 Combinación óptima de los parámetros en un proceso de adsorción por PSA con despresurización por el producto

Maximizar	Pa (bar)	Pd (bar)	ta (s)	F _{purga} (kmol/h)	Y (%wt)	R (%)	P (kg/h)
Óptimo Predicho	3.97	0.1	260	291.58	99.33	76.82	14,000.00
Óptimo Observado	3.97	0.1	260	291.58	99.31	77.00	13,900.87

5.4 Optimización del ciclo con dos etapas de igualación de presión

Después de la adsorción la columna queda presurizada con una cierta cantidad de gas cuya concentración se encuentra anhidro o a una concentración baja de agua, en vez de regresar este gas junto con todo el agua que se desaloja del lecho a la columna de rectificación, se aprovecha para comenzar a presurizar el otro lecho por medio de una

etapa de ecualización lo cual impide tomar una gran cantidad de producto que disminuye el rendimiento del proceso.

Se realiza el análisis del proceso a diferentes niveles de presión de adsorción, tiempo de adsorción, flujo de purga y se utiliza statgraphics para optimizar el valor de los factores cuando se tiene un lecho con 132,925 kg de adsorbente. Se opera con un flujo de 700 kmol/h de alimentación la cual tiene una concentración de 92.5%wt y una temperatura de 125°C. El modelo optimizado en statgraphics reporta los valores presentados en la Tabla 5.3 los cuales son corroborados con el modelo en Aspen Adsorption, mostrando una buena correlación.

Tabla 5.3 Combinación de parámetros óptima para un proceso de adsorción por PSA operado con dos etapas de ecualización.

	Pa (bar)	t_a (s)	F_{purga} (kmol/h)	Pureza (%wt)	Productividad (Kg/h)	Recuperación (%)
Predicho	4.08	300	100	99.33	13,649.21	81.96
Observado	4.08	300	100	99.12	13,500.61	80.20

Para alcanzar una pureza de 99.12%wt se requiere procesar 2,942.01 kg de alimentación y se obtiene 2,193.85 kg de producto con la productividad y la recuperación mostrados en la Tabla 5.3, y la duración del ciclo es de 600 s.

5.5 Análisis comparativo de distintos esquemas de ciclos empleados

El ciclo industrial, denominado ciclo 1 en la Tabla 5.4, utiliza etanol anhidro para presurizar el lecho, es necesario recircular 694.69 kg de producto obtenido para lograr presurizar el lecho, si este producto no se recircula la productividad que podría lograrse es de 13,619.47 kg/h.

El ciclo 2 es la modificación que se realiza al ciclo industrial, el cual en vez de presurizar con el producto presuriza con la alimentación. En la Tabla 5.4 podemos observar que al mantener la pureza en el mismo valor existe una disminución en la recuperación de etanol, pero incrementa la productividad en un 32.91%. La cantidad de producto obtenido disminuye como también la duración del ciclo, lo que permite el incremento en la productividad.

El ciclo 3 es el que se despresuriza parcialmente por el producto, operar el proceso bajo este esquema en vez del ciclo industrial (ciclo 1) permite que la recuperación se incremente así como también ocasiona que el proceso sea 39.07% más productivo que el proceso industrial. La cantidad de producto que puede obtenerse es mayor que el que se obtiene durante el ciclo industrial.

El ciclo 4 es el que considera igualar la presión, operar el proceso bajo este esquema permite que se incremente la recuperación de etanol, así como provoca que el proceso sea 35.07% más productivo que el proceso que opera bajo el esquema del ciclo industrial. Así como la cantidad de producto obtenido se incrementa y la duración del ciclo es menor.

Tabla 5.4 Comparación de las respuestas puntuales entre distintas configuraciones de ciclo

No de Ciclo	Pureza (%wt)	Recuperación (%)	Productividad (kg/KAds/h)	Alimentación (kg)	Producto (kg)	Tiempo del ciclo (s)
1	99.33	75.06	9,994.94	2,750.55	1,915.70	690
2	99.33	70.95	13,284.81	2,430.72	1,626.05	432
3	99.31	77.01	13,900.87	2,790.23	2,011.76	520
4	99.12	80.20	13,500.61	2,942.01	2,193.85	600

En la Tabla 5.4 la presión de operación es la óptima observada las cuales tanto para el ciclo3 como para el ciclo 4 es superior a la presión del ciclo industrial. Así como la

duración del ciclo en todos los casos son distintas. Ahora bien si para cada ciclo se opera a la misma presión de 3.792 bar y con la misma duración del ciclo de 432 s y se desea una pureza de 99.33% véase Tabla 5.5.

En el ciclo 3 muestra que disminuir en 0.5 bar la presión ocasiona que la pureza sea mayor a 99.33% que se pretende conseguir. Entonces si se incrementa la disminución de la presión a 1.392 bar es posible conseguir un producto con una pureza de 99.34% durante los 432 s que dura el ciclo. Con ello se logra que el proceso que opera bajo este esquema incrementa su productividad en un 49.22% respecto al proceso industrial, sin embargo la recuperación se mantiene por debajo de la conseguida por el ciclo industrial.

El ciclo 4 muestra que si la etapa de igualación de presión se opera por 5 s, la pureza sobrepasa a la pureza deseada. Si este tiempo se ajusta a 10 s, la pureza alcanzada es de 99.35%. Si se opera el proceso con un esquema de igualación que dura 10 s se logra incrementar en 35.32% la productividad, y si se opera por 5s la productividad se incrementa en 34.64% ambas con respecto al proceso operado bajo un esquema del ciclo industrial. Dada la poca diferencia en el incremento de la productividad y la gran diferencia en la pureza se deduce que es preferible operar la etapa de igualación de presión en el menor tiempo permitido.

Tabla 5.5 Comparación de las distintas configuraciones de ciclo operado bajo la misma duración del ciclo y con una presión de adsorción de 3.792 bar

No de Ciclo	Pureza (%wt)	Recuperación (%)	Productividad (kg/KAds/h)
1	99.33	75.06	9,994.94
2	99.33	70.95	13,284.81
3 $\Delta P = 0.5$	99.47	73.87	13,762.68
3 $\Delta P = 1.392$	99.34	79.94	14,914.56
4 (5s)	99.43	75.33	13,457.56
4 (10s)	99.35	79.04	13,525.81

El rendimiento del lecho puede medirse en base a la capacidad del ciclo, a mayor capacidad utilizada es mayor el rendimiento del lecho, entre mayor sea el área entre la carga del agua en el sólido adsorbente después de la desorción y la carga de agua después de la adsorción existe una mayor capacidad utilizada, en la Figura 5.19 se puede observar que el ciclo industrial posee la mayor capacidad de lecho utilizada, sin embargo el rendimiento del proceso es menor ya que es el que presenta una menor productividad y recuperación. El ciclo 3 es el que posee un mayor rendimiento del proceso y no es el que posee una menor capacidad del lecho, entonces el rendimiento del proceso no está relacionado con la capacidad del lecho. El ciclo 4 es el segundo que brinda mayor rendimiento, y es el que logra una mayor retención de agua después de la adsorción, sin embargo el hecho de ser el que menor regeneración logra es lo que impide que sea el ciclo de mayor rendimiento del lecho.

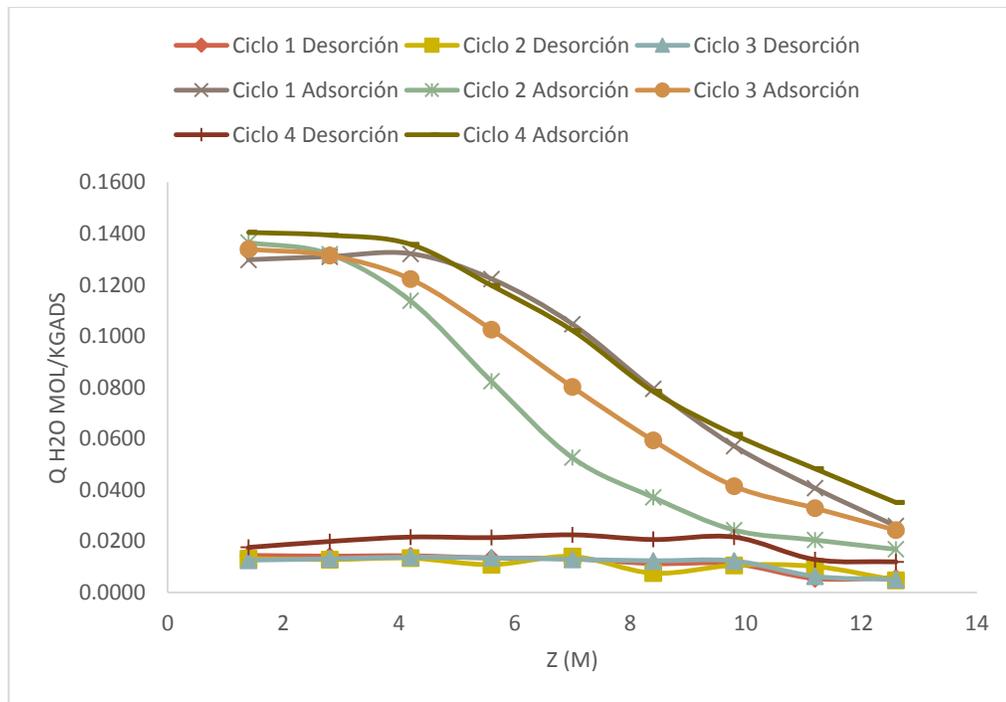


Figura 5.19 Capacidad de carga del ciclo para las distintas configuraciones de ciclo

5.6 Efecto de la cantidad de adsorbente en el rendimiento del proceso

En la Tabla 5.6 se puede observar que disminuir en un 50% la cantidad de adsorbente provoca que la duración del ciclo necesaria para lograr la pureza de 99.33% disminuya para todos los ciclos y la productividad tiende a incrementarse en una pequeña proporción, mientras que para el ciclo 3 la recuperación disminuye, para el ciclo 4 incrementa.

El ciclo 4 tiene la ventaja sobre el ciclo 3, a pesar de que la productividad es menor dado que la disminución de la cantidad de adsorbente ocasiona que la recuperación se incremente en casi 2 puntos porcentuales mientras que el ciclo 3 con el decremento ocasiona una disminución en 4.3 puntos porcentuales. Por otro lado el intentar incrementar la pureza a 99.75%wt la productividad para el ciclo 4 se mantiene en 13,551.76 kg/h, la cual es muy semejante que para la pureza de 99.33%wt. Para lograr esta pureza es necesario utilizar un ciclo de 200s y la recuperación lograda es de 75%. En cambio el ciclo 3 operado a un ciclo de 140s la máxima pureza alcanzada es de 99.56%wt para la cual la recuperación disminuye hasta 62.5% y la productividad disminuye a 13,460kg/h. Para lograr dicha pureza la presión durante la despresurización es de 3.792 a 3.6 bar lo cual ocasiona que la productividad disminuya.

Tabla 5. 6 Comparación de las distintas configuraciones de ciclo utilizando 66,462.5 kg de adsorbente y con una presión de adsorción de 3.792 bar y una pureza predicha en 99.33%wt.

No Ciclo	Pa (bar)	t _c (s)	F _{purga} (kmol/h)	Pureza (%wt)	Productividad (Kg/h)	Recuperación (%)
1	3.792	378	100	99.33	10232.81	76.85
2	3.792	270	100	99.33	13175.32	74.90
3	3.792	202	100	99.33	13931.26	72.71
4	3.792	288	100	99.33	13544.90	81.97

5.7 Estudio de la etapa de separación: destilación-adsorción PSA

Durante el análisis del esquema del ciclo del proceso PSA se observa que el esquema industrial es el menos productivo. Éste se caracteriza por utilizar el propio etanol anhidro para presurizar el lecho, al modificar el ciclo industrial y presurizar con la alimentación el proceso se vuelve 32.91% más productivo. Al modificar el esquema del ciclo se observa que el ciclo con dos etapas para igualar la presión es tan productivo como el ciclo industrial presurizado con la alimentación. Sin embargo la modificación de los esquemas del ciclo PSA ocasiona que también sea modificado la cantidad de alimentación introducida al sistema de tamices así como la concentración del etanol que es recirculado a la torre de rectificación lo cual modifica el consumo calorífico de la columna de rectificación.

En la Figura 5.20 se representa el balance de masa y energía para el sistema de destilación adsorción por PSA operando un esquema con igualación de presión, en dicho diagrama desarrollado en Aspen Plus el equipo M-3 representa al sistema de dos tamices cuyos resultados obtenidos en Aspen Adsorption son introducidos. Con la finalidad de un análisis comparativo con el ciclo industrial presurizado con etanol anhidro y con alimentación, se considera el consumo energético de la columna de rectificación así como el consumo energético del intercambiador utilizado para sobrecalentar los vapores de la alimentación, sin considerar el consumo energético de compresión. El rendimiento energético se obtiene como se ilustra en la Figura 5.20. Y la comparación del rendimiento energético para los tres sistemas se muestran en la Figura 5.21 de la cual se deduce que el sistema con igualación de presión es 35.07% más productivo másicamente y 42.10% más eficiente energéticamente.

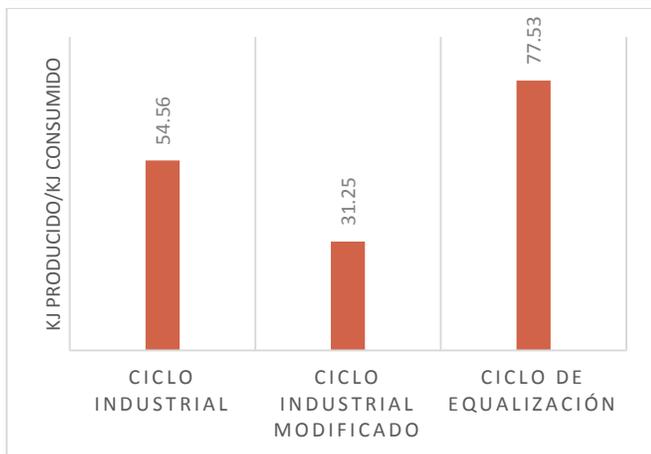


Figura 5.21 Rendimiento calorífico del proceso híbrido destilación-adsorción PSA

En la Figura 5.22 se puede observar para el ciclo de ecualización que incrementar la cantidad de adsorbente se incrementa el rendimiento energético del proceso, sin embargo, el incremento de la cantidad de adsorbente también ocasiona que se incremente la inversión, y el tiempo del ciclo. Entonces la cantidad de adsorbente debe de determinarse como una función de los costos de operación (consumo energético), los costos de inversión y el rendimiento del proceso de adsorción por PSA.

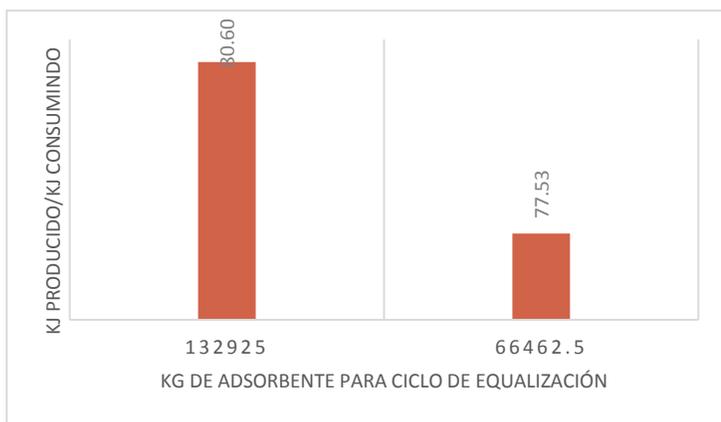


Figura 5.22 Rendimiento calorífico del proceso híbrido destilación-adsorción PSA a distintas cantidades de adsorbente

CONCLUSIONES

Para diseñar una configuración del ciclo PSA que presente posibilidad para incrementar el rendimiento del proceso y disminuir el consumo energético debe tomarse en cuenta que:

- 📖 No importa la altura o el diámetro del lecho siempre y cuando se cuente con la cantidad de adsorbente necesario para procesar determinado flujo de alimentación a ciertas condiciones de temperatura y concentración.
- 📖 La variable de diseño relevante es la cantidad de adsorbente, para especificarla es necesario conocer la capacidad máxima instalada de la planta, es decir cuál es el flujo máximo a procesar. Y las dimensiones del lecho al no influir sobre el rendimiento del proceso debe diseñarse de acuerdo a cuestiones hidráulicas, para evitar que la caída de presión sea grande, y el diseño de plantas es decir cuál es el área disponible para colocar el sistema de tamices.
- 📖 Las concentraciones de la corriente de entrada tendrán un valor fijo y dicho valor dependerá de las condiciones a las que se lleve a cabo la destilación, haciendo posible introducir al sistema de tamices una concentración por debajo del punto azeotrópico y seguir teniendo un proceso con una alta productividad.
- 📖 Para determinar las condiciones adecuadas de la temperatura de alimentación o presión de adsorción es necesario fijar una de ellas. Siendo preferible fijar la temperatura en un rango bajo considerando evitar la condensación del vapor. Y dado que el proceso de adsorción no está solo influenciado por la isoterma de adsorción, se logra igual rendimiento del proceso a temperaturas altas; sin embargo, tampoco conviene una

temperatura muy alta por el consumo energético. También es válido fijar una presión de adsorción y evaluar a la temperatura a la cual exista el mayor rendimiento del proceso con el menor consumo energético.

- 📖 Independientemente de si el lecho retiene una mayor o menor cantidad de agua, la proporción de regeneración es la misma, simplemente a mayor cantidad de agua retenida por ciclo puede existir un menor número de ciclos útiles. Sin embargo, el lecho puede reactivarse por completo al utilizar otro gas de purga diferente al etanol anhidro y después ser nuevamente utilizado.
- 📖 El punto de ruptura es distinto para diferentes dimensiones de lecho y distintas condiciones de operación, pero para fijar el tiempo de adsorción puede fijarse por debajo del punto de ruptura dado que la regeneración pueda darse en un tiempo menor que el punto de ruptura. Además, en un proceso PSA no es necesario regenerar el lecho por completo pero entre más regenerado esté existe una mayor capacidad del ciclo utilizado permitiendo un mayor número de ciclos antes de llevar a regenerar completamente el adsorbente.
- 📖 Independientemente de la secuencia de despresurización es posible alcanzar la máxima regeneración durante la despresurización; sin embargo, se requiere de tiempos prolongados, pero si se despresuriza parcialmente de forma lineal hasta presión atmosférica en un lapso corto de tiempo y después a condiciones de vacío por un lapso más prolongado, es posible en un menor tiempo alcanzar porcentajes de regeneración muy próximos al máximo permitido durante dicha etapa.
- 📖 Durante la despresurización es posible obtener una porción de vapor con concentraciones anhidras o cercanas.
- 📖 La regeneración entre ciclo y ciclo antes de la regeneración total es más conveniente con etanol anhidro. La purga depende de la cantidad total de etanol anhidro utilizado y no del flujo o la duración de la etapa. Sin

embargo, es preferible un flujo de purga pequeño lo que ocasiona que el tiempo de purga sea elevado para evitar que el lecho comience a llenarse, lo que ocasiona que el porcentaje de regeneración total disminuya.

- 📖 Gracias a que el porcentaje de regeneración es una función de la cantidad total del gas de purga es posible fijar el tiempo de purga y hacer un ciclo que opere en dos o más lechos de forma alternada.
- 📖 La posibilidad de alcanzar la máxima regeneración durante la despresurización en un lapso corto de tiempo, y fijar el tiempo de purga con lo cual se fija el flujo a considerar una cantidad neta del gas de purga, permite definir la duración de la adsorción por debajo del punto de ruptura, lo que permite operar el ciclo en lapsos pequeños de tiempo para evitar el efecto del incremento de la temperatura durante la adsorción.

La justificación principal para presurizar el lecho adsorbente con etanol anhidro es que se incrementa la temperatura y disminuye la adsorción en el lecho, sin embargo se logra demostrar que este efecto energético no disminuye la productividad del proceso sino al contrario, ésta se incrementa en un 35%. Sin embargo, al presurizar con alimentación se requiere de una mayor cantidad de alimentación lo que incrementa los requerimientos energéticos y el incremento en la productividad no es suficiente para equiparar el rendimiento energético de los procesos presurizado con etanol anhidro y con alimentación, entonces es contraproducente presurizar con alimentación si se opera el ciclo industrial, esto es válido si la cantidad de adsorbente se mantiene constante.

Dado la relación existente entre el consumo energético y la cantidad de adsorbente y ya que la productividad se mantiene semejante a diferente cantidad de adsorbente, entonces para incrementar la productividad másica del proceso y conseguir un rendimiento energético se requiere que el proceso que se presurice con alimentación contenga una mayor cantidad de adsorbente que el que se presuriza con etanol anhidro.

Existe otra opción para incrementar la productividad másica y disminuir el consumo energético. Es modificar la configuración del ciclo, en este caso se considera

introducir dos etapas para igualar la presión, lo que permite maximizar el rendimiento másico como el energético, ya que es posible utilizar una porción de vapor con muy baja concentración de agua sin tener que tomar el producto obtenido y sin necesitar sobrecalentar una porción importante de la alimentación para presurizar el lecho, por otro lado se utiliza la alimentación para terminar de presurizar el lecho lo cual permite una mayor productividad y obtener un mayor rendimiento energético, ya que se logra obtener un proceso 42% más eficiente energéticamente y 35% más productivo, lo cual muestra que modificar la configuración del ciclo permite optimizar el proceso.

Realizar el estudio detallado del proceso de deshidratación de etanol mediante la adsorción de agua sobre zeolita de 3A se hizo posible al dividir el estudio en dos etapas, ya que se permite abarcar más parámetros y realizar un análisis con menor complejidad. Por otro lado el conocimiento a detalle que se obtiene del estudio paramétrico hace posible definir y diseñar una alternativa que permite disminuir el consumo energético del proceso incrementando se rendimiento másico.

Referencias

- ASPENTECH. (2004). Aspen Adsim 2004.1 Adsorption Reference Guide.
- BENSON, T.J. AND GEORGE, C.E. (2005). Cellulose based adsorbent materials for the dehydration of ethanol using thermal swing adsorption. *Adsorption* 11, 697–701.
- BOONFUNG, C. AND RATTANAPHANEE, P. (2010). Pressure Swing Adsorption with Cassava Adsorbent for Dehydration of Ethanol Vapor. *International Journal of Chemical and Biological Engineering* 3, 4.
- CARDONA, C. A., SÁNCHEZ, Ó. AND L.F., G., (2010). Process Synthesis For Fuel Ethanol Production.
- CARMO, M., ADEODATO, M., MOREIRA, A., PARENTE JR, E., AND VIEIRA, R. (2004). Kinetic and thermodynamic study on the liquid phase adsorption by starchy materials in the alcohol-water system. *Adsorption* 10, 3, 211–218.
- CARMO, M. AND GUBULIN, J. 2002. Ethanol-water separation in the PSA process. *Adsorption* 8, 3, 235–248.
- CARTON, A., BENITO, G.G., REY, J., AND DE LA FUENTE, M. 1998. Selection of adsorbents to be used in an ethanol fermentation process. Adsorption isotherms and kinetics. *Bioresource technology* 66, 1, 75–78.
- CHIANESE, A. AND ZINNAMOSCA, F. (1990). Ethanol dehydration by azeotropic distillation with a mixed-solvent entrainer. *The Chemical Engineering Journal* 43, 2, 59–65.
- CHEN, S. Y OTROS, (2001). Pervaporation Separation of Water/Ethanol mixture by sulfonated Polysulfone membrane. *J. Membr Sci*, Volumen 183, 29-36.
- CHOUDHURRY, J., GHOSH, P. AND GUPTA, B., (1985). Separation of ethanol from ethanol-water mixture by reverse osmosis. *Biotechnol Bioeng*, Issue 27, 1082-1084.
- DELGADO, J.A., UGUINA, M.A., SOTELO, J.L., ÁGÜEDA, V.I., GARCÍA, A., AND ROLDÁN, A. (2011). Separation of ethanol-water liquid mixtures by adsorption on silicalite. *Chemical Engineering Journal*.
- Doguporthy, S., (2001). Pervaporation of Aqueous Alcohol Mixtures Through a Photopolymerised Composite Membrane. *J. Membr Sci*, Volumen 185, 201-205.
- FROLKOVA, A. AND RAEVA, V. (2010). Bioethanol dehydration: state of the art. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering* 44, 4, 545–556.
- GEANKOPLIS, C.J. (1998). *Procesos de transporte y operaciones unitarias*. CECSA.
- GIL, I., UYAZÁN, A., AGUILAR, J., RODRÍGUEZ, G., AND CAICEDO, L. (2006). Diseño y operación de una columna de destilación extractiva.

- GIL, I., UYAZÁN, A., AGUILAR, J., RODRÍGUEZ, G., AND CAICEDO, L. (2008). Separation of ethanol and water by extractive distillation with salt and solvent as entrainer: process simulation. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 25, 1, 207–215.
- GUAN, J. AND HU, X. (2003). Simulation and analysis of pressure swing adsorption: ethanol drying process by the electrical analogue. *Separation and purification technology* 31, 1, 31–35.
- HORTA NOGUEIRA, L.A. 2006. Costos y Precios Para Etanol Combustible en América Central (Convenio CEPAL/República de Italia). LC/MEX/L.716.
- HUMBIRD, D., DAVIS, R., L. TAO, C.K., Y OTROS (2011). Process design and economics for biochemical conversion of lignocellulosic biomass to ethanol. *Contract* 303, NREL/TP-510047764, 275–3000.
- JAMES A. RITTER, FAN WU AND ARMIN D. EBNER (2012). New approach for modeling hybrid pressure swing adsorption-distillation Processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51, 9343-9355
- JEONG, JUN-SEONG, JANG BYUNG-UK, KIM YOUNG-RAN, CHUNG, BONG-WOO AND GI, WOOK CHOI (2009) Production of dehydrated fuel ethanol by pressure swing adsorption process in the pilot plant. *Korean J. Chem. Eng.* 26, 1308-1312
- JEONG, J., JEON, H., KO, K., CHUNG, B., AND CHOI, G.W. (2012). Production of anhydrous ethanol using various PSA (Pressure Swing Adsorption) processes in pilot plant. *Renewable Energy* 42, 41–45.
- KAMINSKI, W., MARZALEK, J. AND CIOLKOWSKI, A., (2007). Renewable Energy Source-dehydrated ethanol.. *Chem Eng J.* .
- KETTERING, C.F. (1947). THOMAS MIDGLEY, JR. *Biogr. Mem. Natl. Acad. Sci. USA* 24, 361–380.
- KUMAR, S., SINGH, N., AND PRASAD, R. (2010). Anhydrous ethanol: A renewable source of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14, 7, 1830–1844.
- LADISCH, M.R., VOLOCH, M., HONG, J., PAUL BLENKOWSKI, AND TSAO, G.T. (1984). Cornmeal Adsorber for Dehydrating Ethanol Vapors. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 23, 437–443.
- LEE, K. Y OTROS, (1999). Preparation of Aromatic Polyamide Membrane for Alcohol Dehydration by Pervaporation. *Eur Polym J.*, Volumen 35, 861-866.
- LEEPER, S. and TSAO, G., (1987). Membrane Separation in ethanol recovery; and analysis of two application of hyperfiltration. *J Membr Sci*, Volumen 30, 289-312.
- LEI, Z., WANG, H., ZHOU, R., AND DUAN, Z. (2002). Influence of salt added to solvent on extractive distillation. *Chemical Engineering Journal* 87, 2, 149–156.

- LIGERO, E. AND RAVAGNANI, T. (2003). Dehydration of ethanol with salt extractive distillation—a comparative analysis between processes with salt recovery. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 42, 7, 543–552.
- LLANO-RESTREPO, M. and AGUILAR-ARIAS, J., (2003). Modeling and Simulation of Saline extractive Distillation Columns for the Production of Absolute Ethanol. *Computers and Chemical Engineering*, Volumen 27, 527-549.
- MARTÍNEZ, A. A., (2013). *Extracción Líquido-Líquido como Método de separación de la Mezcla Etanol-Agua*. s.l.:s.n.
- MATTSON, G. AND HERTEL, G.R. (1990). Drying ethanol by azeotropic distillation. *Journal of Chemical Education* 67, 1, 46.
- MEHTA, G., (1982). Comparison of Membrane processes with distillation for alcohol water separation. *J. Membrane Sci*, Volumen 12, 1-26.
- MONTOYA RODRÍGUEZ, M.I., QUINTERO SUÁREZ, J.A., Y OTROS. (2005). Esquema tecnológico integral de la producción de bioetanol carburante.
- MULDER, M., FRANKLIN, A. and CA, S., (1985). On the Mechanism of Separation of Ethanol/water Mixtures by Pervaporation II. Experimental concentration profiles. *J. Membr Sci*, Issue 23, 451-458.
- Nguyen, Q., Le Blanc, L. and J., N., 1985. Preparation of Membranes from Polyacrylonitrile-Polyvinyl Pyrrolidone Blends and the Study of Their Behaviour in the Pervaporation of Water-Organic Liquid Mixtures. *J. Membr Sci*, Volumen 22, 245-255.
- NOGUEIRA, L.H. 2006. Producción y utilización de Etanol y ETBE en México: situación actual y perspectivas.
- MULDER, M. and SMOLDERS, C., (1984). On the Mechanism of Separation of Ethanol/Water mixtures by Pervaporation I. Calculation of concentration profiles. *J. Membr Sci*, Issue 17, 289-307.
- PINTO, R., WOLF-MACIEL, M. and LINTOMEN, L., (2000). Saline extractive distillation process for ethanol purification. *Computers and Chemical Engineering*, Volumen 24, 1689-1694.
- PRUKSATHORN, P. AND VITIDSANT, T. (2009). Production of pure ethanol from azeotropic solution by pressure swing adsorption. *Korean journal of chemical engineering* 26, 4, 1106–1111.

- QUINTERO, J.A. AND CARDONA, C.A. (2009). Ethanol dehydration by adsorption with starchy and cellulosic materials. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48, 14, 6783–6788.
- QUINTERO, J.A., MONTOYA, M.I., SÁNCHEZ, O., AND CARDONA, C. (2007). Evaluación de la deshidratación de alcohol carburante mediante simulación de procesos. *Facultad de Ciencias Agropecuarias, Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales* 5, 2.
- RUIZ, C.A., SÁNCHEZ, M.E., CAICEDO, R., Y OTROS. (2006). Equilibrio de fases para sistemas de etanol-agua en presencia de polialcoholes, DYNA. 1–19.
- RUIZ, F., GOMIS, V. and BOTTELLA, R., (1987). Extraction of ethanol from aqueous solution. 1 Solvent Less Volatile than Ethanol: 2-Ethylhexanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Volumen 26, 696-699.
- SANDER, U. and P.B., S., (1988). Design and Operation of Pervaporation Plant for ethanol dehydration. *J. Membr Sci*, Volumen 36, 463-475.
- SÁNCHEZ, Ó.J. AND CARDONA, C.A. (2005). Producción biotecnológica de alcohol carburante II: integración de procesos. *Interciencia* 30, 11, 679–686.
- SEADER, J.D. AND HENLEY, E.J. 2006. *Separation Process Principles*. John Wiley & Sons, Inc.
- SIMO, M., BROWN, C.J., AND HLAVACEK, V. (2008). Simulation of pressure swing adsorption in fuel ethanol production process. *Computers & Chemical Engineering* 32, 7, 1635–1649.
- SIMO, M., SIVASHANMUGAM, S., BROWN, C.J., AND HLAVACEK, V. (2009). Adsorption/desorption of water and ethanol on 3A zeolite in near-adiabatic fixed bed. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48, 20, 9247–9260.
- SHIH-HSIUNG, C. y otros, (2001). Pervaporation separation Water/Ethanol Mixtures Through Lithitated Polysulfonate Membrane.. *J. Membr Sci*, Volumen 193, 59-67.
- SLATER, C., (1989). Membrane technology for energy conservation in traditional and emerging engineering Fields. *IEEE*, 1731-1736.
- TANAKA, B. AND OTTEN, L. (1987). Dehydration of aqueous ethanol. *Energy in agriculture* 6, 1, 63–76.

- TSUYUMOTO, M., TERAMOTO, A. and P., M., (1997). Dehydration of Ethanol on a Pilot-Plant Scale, using a new type of Hollow-fibre membrane. *J. Membr Sci*, Issue 133, 83-94.
- UYAZÁN, A., GIL, I., AGUILAR, J., RODRÍGUEZ, G., AND CAICEDO, L. (2006). Producción de alcohol carburante por destilación extractiva: simulación del proceso con glicerol. *Revista de ingeniería e investigación* 26.
- VARELI, G.D., DEMERTZIS, P.G., AND AKRIDA-DEMERTZI, K. (1997). Water and Ethanol adsorption on starchy and cellulosic substrates as biomass separation systems. *JourZ Lebensm Unters Forsch A* 205, 204–208.
- VÁSQUEZ, C., RUIZ, C., ARANGO, D., Y OTROS. (2007). Producción de etanol absoluto por destilación extractiva combinada con efecto salino. *DYNA* 151, 53–59.
- WALAS, S.M. (1990). *Chemical Process Equipment Selection and Design*.
- WANG, X., SHEN, Z. and F.Y., Z., (1996). A Novel Composite Chitosan Membrane for the Separation of Alcohol-Water Mixtures. *J. Membr Sci*, Volumen 119, 191-198.
- WENZLAFF, A., K.W., B. and K., H., (1985). Pervaporation of Water-Ethanol Through ion-Exchange Membranes. *J. Membr Sci*, Volumen 22, 33-44.
- WHEALS, A. E., BASSO, L., ALVES, D. and AMORIM, H., (1999). Fuel ethanol after 25 years.. *Elsevier Science*, Volumen 17, 482-487.
- WOLF MACIEL, M. and BRITO, R., (1995). Evaluación of the dynamic Behavior of an extractive distillation Column for Dehydration of Aqueous Ethanol Mixtures. *Computers and Chemical Engineering*, Volumen 19, 405-408.
- ZIQUING, H., (1983). Introduction of Electrolyte Solution Theory. *Science Press*.