

## Solución numérica del modelo en el proceso de adsorción para la deshidratación de etanol por medio de zeolitas

González Hernández A. J.\*, Leo Avelino G.\*\*, Urrea García G. R.\*, Aguilar Uscanga M. G.\*\*, Luna Solano G.\*.

\* *División de Estudios de Posgrado e Investigación, Tecnológico Nacional de México-Instituto Tecnológico de Orizaba Av. Instituto Tecnológico No. 852, Col. Emiliano Zapata, Orizaba, Veracruz, C.P. 94320, México*  
*itorizaba@hotmail.com*

\*\* *Unidad de Investigación y Desarrollo en Alimentos, Tecnológico Nacional de México-Instituto Tecnológico de Veracruz, Calz. Miguel Angel de Quevedo 2779, Col. Formando Hogar, Veracruz, Ver. C.P. 91897 México*

**Resumen:** Se presenta un análisis y la solución numérica del modelo de un proceso de adsorción para la deshidratación de etanol por medio de zeolitas, un adsorbente adecuado para la separación de mezclas etanol-agua. Este proceso de adsorción mediante zeolitas se aplica en instalaciones industriales para la producción de etanol deshidratado como aditivo o sustituto de combustibles, el modelo está basado en los balances de masa y momento de una columna de adsorción. Los resultados del modelo basado en el proceso se obtuvieron mediante un código en lenguaje fortran por medio del método de diferencias finitas, generando los perfiles de presión y concentración, del proceso con respecto a la longitud del lecho, la concentración disminuye de 0.250 inicial a 0.196 final en fracción molar (mol/mol) y la presión final fue

### 1. INTRODUCCIÓN

El etanol ha llegado a ser muy atractivo como un combustible alternativo o como aditivo para gasolina. La presencia de agua en combustibles incluso en una concentración muy pequeña es bastante indeseable. La separación para mezclas de etanol-agua se convirtió en un serio problema tecnológico, la forma tradicional de superar este problema, es la destilación azeotrópica, por desgracia, es una tecnología de separación altamente consumidora de energía y de alto costo, para ello se desarrollaron métodos de separación económicamente más eficientes que buscan abatir costos de producción e inversión (Ivanova y col 2009).

Una alternativa a la destilación azeotrópica, entre muchas otras, es la pervaporación con membranas porosas y la separación por adsorción de vapor en una fase líquida. Aunque la pervaporación es una tecnología de nueva generación para la separación, tiene limitaciones de instalación industrial y altos costos de inversión, sin embargo, la adsorción mediante adsorbentes porosos selectivos es un método de alto rendimiento común en la deshidratación de etanol (Samira y col. 2016).

La disponibilidad de adsorbentes con precios económicos adecuados es la clave esencial para el éxito de la tecnología por adsorción. El carbón activado, zeolita, gel de sílice, alúmina activada y arcilla activada son los adsorbentes más comunes disponibles comercialmente. Debido a la heterogeneidad de su estructura cristalina y, especialmente, a su efecto de tamiz molecular, las zeolitas

son adsorbentes adecuadas para la separación de mezclas de agua-etanol, la ventaja está al lado del intercambio iónico debido a la polaridad del agua y de los tamices moleculares que permite que sólo las moléculas de agua penetren en el volumen de microporos de zeolita. (Samira y col. 2016).

La clinoptilolita, una zeolita natural rica en sílice con una distribución de tamaño de poro bidisperso, es una de las zeolitas sedimentarias más abundantes en las zonas volcánicas de México, se ha utilizado comercialmente como un adsorbente selectivo de gas o de vapor y como intercambiador de iones, tiene un valor especial para la eliminación de la humedad y es un adsorbente muy adecuado para la separación de mezclas de agua-etanol (Semra U. 1996).

El proceso de adsorción mostrado en la Figura 1 consiste en alimentar la columna con una corriente de etanol-vapor de agua obtenida por vaporización de la correspondiente mezcla líquida que se desea separar, la columna se alimenta desde arriba utilizando la bomba (1), posteriormente el vapor a presión atmosférica se hizo pasar a través de la camisa de calentamiento (4) de la columna, en la columna a varias alturas se instalan tres termopares (5) para medir los cursos temporales de temperatura del lecho y se cuenta con un vaporizador (2) para vaporizar la mezcla; durante el flujo de etanol y vapores de agua a través del lecho de zeolita (3) sólo se adsorbió agua, después de la adsorción, el etanol deshidratado se obtiene en el fondo de la columna, donde se licua con un condensador (6) y luego se analiza cromatográficamente (Kupiec y col. 2014).

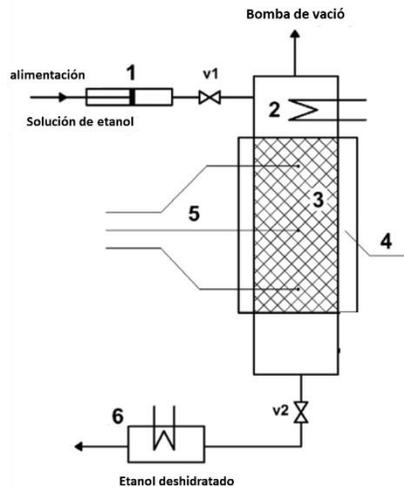


Fig. 1. Esquema de la columna de adsorción 1 – Bomba, 2 – Vaporizador, 3 – adsorbente 4 – chaqueta de calefacción, 5 – termopares, 6 – condensador (Kupiec y col. 2014).

Debido al alto costo de las investigaciones en plantas piloto, la simulación numérica aparece como una alternativa rentable, así mismo el modelo matemático puede ser utilizado para la eliminación de problemas que se producen durante la explotación y el diseño de este tipo de instalaciones ya sea para la deshidratación de etanol o para otras sustancias orgánicas. A menudo las instalaciones de deshidratación funcionan usando una composición variable de materia prima, lo que da lugar a la necesidad de ajustar los valores de los parámetros del proceso a la composición requerida del producto final de acuerdo con las necesidades y normas de la industria, la simulación numérica del proceso de deshidratación basado en el modelo matemático pretende cumplir esta función y así mismo evaluar la posibilidad del aumento en el rendimiento de la deshidratación (Kupiec y col. 2014).

Ivanova y col. (2010) muestran datos experimentales relativos al equilibrio de adsorción de vapores de etanol con clinoptilolita natural a temperatura constante aplicados a los modelos de isoterma de Freundlich, Langmuir, Dubinin-Astakhov (D-A) y Dubinin-Radushkevitch (D-R). Establecieron que el modelo de Langmuir ajusta mejor los datos experimentales para todo el rango de concentración estudiado. De manera similar, Observaron que para las ecuaciones de D-R y D-A, para el llenado en volumen de los microporos de la zeolita. Obtuvieron las muestras con mayor capacidad de adsorción se obtuvieron mediante el tratamiento del material natural con soluciones de HCl a diferentes concentraciones. Los experimentos cíclicos de adsorción-desorción con el material natural inicial y con muestras modificadas no demostraron una disminución de la cantidad adsorbida del etanol con el aumento del número de ciclos.

Kupiec y col. (2014) investigó un proceso de eliminación de agua a partir de etanol, basado en ciclos de adsorción-desorción de oscilación de presión en una instalación a escala de laboratorio. La regeneración del adsorbente zeolítico se realizó bajo presión reducida purgando etanol no hidratado a través del lecho. Para la etapa de adsorción se llevaron a cabo las curvas de ruptura y las variaciones temporales de temperatura a diferentes alturas de lecho, mientras que para la etapa de purga (regeneración) se determinaron los perfiles de concentración final de agua en el lecho. Se desarrollaron dos modelos matemáticos del proceso el primero estaba basado en el proceso a temperatura constante y el segundo se basaba en el proceso a presión constante. Se muestra que los modelos matemáticos describen adecuadamente el proceso. También se realizaron cálculos de simulación para las condiciones del proceso de deshidratación industrial. Los cálculos fueron diseñados para evaluar los valores máximos de temperatura que pueden ocurrir en la cama.

En este trabajo se presentan la solución numérica, por medio del método de diferencias finitas, del modelo basado en los balances de masa y momento de una columna de adsorción para la deshidratación de etanol por medio de zeolitas a nivel planta piloto (Figura 1) así como los perfiles de presión y concentración. Para la obtención de los perfiles se desarrolló un código en lenguaje fortran para así dar solución al conjunto de ecuaciones diferenciales parciales del modelo matemático del proceso.

Nomenclatura	
$q_{ms}$	Constante en la ecuación D-R
$b$	Constante en la ecuación D-R
$T$	Temperatura
$P_{sat,w}$	Presión de saturación del vapor de agua a 100°C
$t_D$	Constante de difusión en el tiempo
$u_0$	Velocidad superficial del gas inicial
$\epsilon$	Porosidad del lecho
$\rho_p$	Densidad del lecho
$R$	Constante del gas ideal
$M_w$	Masa molar del agua
$M_{et}$	Masa molar del etanol
$\mu_g$	Viscosidad del gas
$d_p$	Diámetro del lecho adsorbente
$P_H$	Valor máximo de presión
$u$	Velocidad superficial del gas
$z$	Longitud del lecho
$\bar{q}_m$	Contenido de agua en el lecho (promediado)
$\gamma_{mol}$	Fracción molar de agua en la fase gaseosa.
$P$	Presión total

## 2. MODELO MATEMÁTICO

El siguiente modelo matemático de adsorción para un proceso PSA (adsorción por oscilación de presión) se refiere a la adsorción bajo condiciones isotérmicas y se basó en las siguientes suposiciones:

- Solo un componente es adsorbido de la mezcla de etanol-agua;
- La ley del gas ideal es aplicable a la mezcla estudiada;
- La caída de presión en el relleno de la columna sigue la ecuación de Ergun;
- El equilibrio de adsorción sigue la ecuación de Dubini-Raduschkevich (D-R);
- La resistencia de transferencia de masa en la fase gaseosa es despreciable;
- Los efectos de dispersión en la corriente de gas son insignificantes;
- Los granulos adsorbentes son esféricos
- El proceso es isotérmico;
- La transferencia de masa dentro del gránulo puede describirse por el modelo de transferencia de masa de difusión homogénea; y
- La cinética de transferencia de masa dentro de los granulos se puede describir por el modelo de fuerza de conducción lineal (LDF)

En los procesos de PSA no existen cambios de temperatura considerables, particularmente después de que se alcanza el estado de equilibrio cíclico, así mismo la falta de variación de las propiedades físicas y los parámetros cinéticos en función de la temperatura en las ecuaciones del modelo no genera errores esenciales (Kupiec y col. 2012)

Para el modelo matemático presentado, el equilibrio de adsorción se describe por la ecuación Dubinin-Raduschkevich (D-R):

$$q_m^* = q_{ms} \exp \left[ -b \left( T \cdot \ln \frac{P_{sat,w}}{P y_{mol}} \right)^2 \right] \quad (1)$$

La siguiente ecuación de Fuerza de Conducción Lineal (FDL) se utiliza para describir la velocidad de transferencia de masa:

$$\frac{\partial \bar{q}_m}{\partial t} = \frac{15}{t_D} (q_m^* - \bar{q}_m) \quad (2)$$

Donde:  $P_{sat,w}$  – Presión de saturación del vapor de agua,  $P$  – Presión total,  $q_{ms}$  – constante en la ecuación D-R,  $\bar{q}_m$  – contenido de agua en el lecho (promediado),  $b$  – constante en la ecuación D-R,  $q_m^*$  – contenido de agua en el pellet en equilibrio con la concentración de agua en fase gaseosa,  $t_D$  – constante de difusión en el tiempo,  $t$  – tiempo,  $T$  – temperatura,  $y_{mol}$  – fracción molar de agua en la fase gaseosa.

Para las ecuaciones FDL y D-R se utilizaron los siguientes parámetros de equilibrio mostrados en la Tabla 1.

**Tabla 1. Parámetros de equilibrio**

Parámetros		Valor (unidades)
$q_{ms}$	Constante en la ecuación D-R	$0.198 \text{ Kg} \cdot \text{Kg}^{-1}$
$b$	Constante en la ecuación D-R	$2.33 \times 10^{-7} \text{ K}^{-2}$
$T$	Temperatura	$373 \text{ K}$
$P_{sat,w}$	Presión de saturación del vapor de agua a $100^\circ\text{C}$	$101 \text{ 300 Pa}$
$t_D$	Constante de difusión en el tiempo	$1290 \text{ s}$
$y_{mol}$	Concentración de alimentación	$0.250$
$L$	Longitud de la columna	$300 \text{ mm}$

Además de las suposiciones generales presentadas anteriormente también se supone que:

- Las temperaturas de ambas fases son constantes en el tiempo y en el espacio
- Las ecuaciones de este modelo se basan en los siguientes balances:
- El balance de masa general

$$\frac{u}{P} \frac{\partial P}{\partial z} + \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\varepsilon}{P} \frac{\partial P}{\partial t} + \frac{\rho_p(1-\varepsilon)RT}{M_w P} \frac{\partial \bar{q}_m}{\partial t} = 0 \quad (3)$$

- El balance de masa del agua

$$u \frac{\partial y_{mol}}{\partial z} + \varepsilon \frac{\partial y_{mol}}{\partial t} + \frac{\rho_p(1-\varepsilon)RT}{M_w P} \frac{\partial \bar{q}_m}{\partial t} (1 - y_{mol}) = 0 \quad (4)$$

- El balance de momento

$$\frac{\partial P}{\partial z} + \frac{150\mu_g(1-\varepsilon)^2 u}{d_p^2} + \frac{1.75(1-\varepsilon)\rho_g u^2}{d_p \varepsilon^3} + \frac{M_{et}}{RT_0} \frac{\partial(Pu)}{\partial t} = 0 \quad (5)$$

Donde:  $u$  – velocidad superficial del gas,  $z$  – longitud del lecho,  $\varepsilon$  – porosidad del lecho,  $\rho_p$  – densidad del lecho,  $d_p$  – diámetro del sedimento adsorbente,  $R (= 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$  – constante del gas ideal,  $\rho_g$  – densidad del gas,  $T_0$  – temperatura inicial,  $M_w$  – masa molar del agua,  $M_{et}$  – masa molar del etanol,  $\mu_g$  – viscosidad del gas.

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

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

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

$$z = 0, \quad t \geq 0, \quad y_{mol} = y_{mol0}, \quad u = u_0, \\ P = P_H$$

### 2.1 Parámetros de diseño y operación

Para el caso de estudio seleccionado del proceso de deshidratación de etanol mediante zeolitas, se considera una concentración  $y_{mol}$  de alimentación de 0.250 de fracción molar y los siguientes parámetros en las condiciones de operación y diseño de la columna de adsorción, mostrados en la Tabla 2 (Kupiec y col. 2008)

La velocidad superficial del gas inicial se calculó con la siguiente ecuación: (Kupiec y col. 2008).

$$u_0 = \frac{\dot{m}}{\rho_g \varepsilon A t} \quad (6)$$

Donde  $\dot{m}$  – flujo molar,  $\rho_g$  – densidad del gas,  $\varepsilon$  – porosidad del lecho,  $A t$  – área transversal de la columna.

La porosidad del lecho se calcula con la siguiente ecuación: (Kupiec y col. 2008).

$$\varepsilon = 1 - \frac{m_b^0}{SL\rho_p} \quad (7)$$

Donde  $m_b^0$  – masa inicial en el lecho,  $S$  ( $1.45 \times 10^{-4} m^2$ ) – área transversal en el lecho,  $L$  – longitud del lecho,  $\rho_p$  – densidad del lecho.

La densidad del gas se calcula con la siguiente ecuación: (Kupiec y col. 2008).

$$\rho_g = \frac{PM}{RT} \quad (8)$$

Donde  $P$  – presión,  $M$  – masa molar,  $R$  – constante del gas ideal,  $T$  – temperatura.

**Tabla 2. Parámetros**

Parámetros	Valor (unidades)
$u_0$ Velocidad superficial del gas	$0.0744 m \cdot s^{-1}$
$\varepsilon$ Porosidad del lecho	0.399
$\rho_p$ Densidad del lecho	$1190 kg \cdot m^{-3}$
$R$ Constante del gas ideal	$8.314 J \cdot mol^{-1} K^{-1}$
$M_w$ Masa molar del agua	$0.018 Kg \cdot mol^{-1}$
$M_{et}$ Masa molar del etanol	$0.046 Kg \cdot mol^{-1}$

$\mu_g$ Viscosidad del gas	$0.92 \times 10^{-5} Kg \cdot m^{-1} s^{-1}$
----------------------------	--

$d_p$ Diámetro del lecho adsorbente	0.00226 m
$P_H$ Valor máximo de presión	$10^5 Pa$

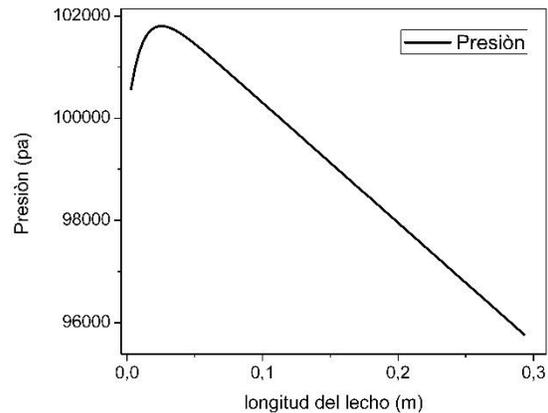
### 2.2 solución del modelo y simulación

Se aplicó el método de diferencias finitas a las ecuaciones diferenciales parciales de los balances de materia y momento (ecuaciones 3, 4 y 5) en un código de lenguaje Fortran para la solución del modelo obteniendo un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias, solucionadas mediante el método de Runge-Kutta 4/5 orden.

## 3. RESULTADOS

Los resultados que se presenta se obtuvieron mediante la solución numérica del modelo de la columna de adsorción y con los parámetros establecidos anteriormente, en las Figuras 2 y 3. En las cuales se muestran los perfiles a la salida de la presión y concentración del proceso en relación a la longitud del lecho ( $z$ )

En la Figura 2 se muestra el perfil de la presión del proceso, donde se muestra un incremento de hasta 101700 Pa aproximadamente para después volver a disminuir hasta 96000 Pa en el resto de la longitud del lecho.



**Fig. 2. Perfil de la presión (Pa) con respecto a la longitud del lecho (m)**

En la Figura 3 se muestra el perfil de la concentración del agua en fase gaseosa, la cual disminuye proporcionalmente a la longitud del lecho durante el proceso de adsorción. Esto se debe a que durante el proceso el agua es adsorbida por el lecho compuesto de zeolitas separando así el etanol de la mezcla agua-etanol.

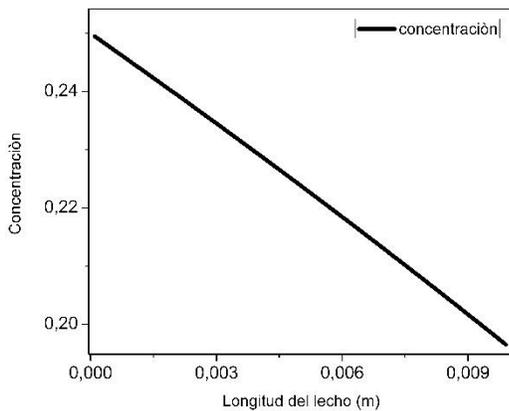


Fig. 3. Perfil de la concentración con respecto a la longitud del lecho (m)

#### 4. CONCLUSIONES

Los cálculos de simulación del proceso de adsorción por oscilación de presión para la deshidratación de etanol y la obtención de los perfiles de la presión y la concentración, reflejaron una presión máxima de 101700 Pa y una presión mínima de 96000 Pa durante el proceso, el perfil de concentración muestra una concentración al final de la longitud del lecho de 0.196 la cual disminuyó un 22% con respecto a la concentración de alimentación de 0.250 esto se debe a que el agua de la mezcla de etanol-agua está siendo adsorbida por el lecho de zeolita durante el proceso.

A partir de la solución del modelo dinámico será posible desarrollar sistemas de control para el proceso de adsorción de etanol y evaluar el desempeño de los sistemas de control. Así como evaluar el efecto de diferentes condiciones de operación.

#### REFERENCIAS

- Ivanova, E., Damgaliev, D. and Kostova, M., (2009) Adsorption separation of ethanol-water liquid mixture by natural clinoptilolite. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, vol. 44, 267-274.
- Kupiec, K., Rakoczy, J., Zielinski, L and Georgiou, A., (2008) Adsorption-desorption cycles for the separation of vapour-phase ethanol-water mixtures. *adsorption Science & Technology*, vol. 26, 1-16.
- Kupiec, K., Gwadera, M., and Rakoczy, J., (2012) Investigation of thermal effects of water vapor adsorption on zeolites, *Technical Transactions*, issue 5 years 109, 1-8.

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

Samira, K., Barat, G., Mohammad-Reza, O., Jafar, T. and Mohammad, T., (2016) Experimental investigation of bioethanol liquid phase dehydration using natural clinoptilolite, *Journal of advanced research*, vol. 7, 435-444.

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