



Secretaría de Educación Pública

TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Veracruz

**Estudio del proceso de destilación - deshidratación de etanol
a partir de Sorgo dulce a nivel Planta piloto**

Tesis

Que para obtener el grado de:

Doctor en Ciencias en Alimentos

Presenta:

M.C. Gabriela Leo Avelino

Asesores:

Dra. Ma. Guadalupe Aguilar Uscanga

Dr. Noé Montes García

Dr. Galo Rafael Urrea García

H. Veracruz, Ver.

24 Junio, 2019

DEDICATORIA

Le agradezco a Dios por haberme guiado a lo largo de mi carrera, por ser mi fortaleza en los momentos de debilidad y por brindarme una vida llena de aprendizajes, experiencias y sobre todo felicidad.

Este trabajo está dedicado a la memoria de mi padre Carlos A. Leo Salazar y mi abuela Luz María Granados Hernández.

Le doy gracias a mi madre María del Pilar Avelino y Granados por apoyarme en todo momento, por los valores que me ha inculcado y por haberme dado la oportunidad de tener una excelente formación académica.

A mi hermana Verónica y su esposo José Luis, a mis tíos Luz María y Alejandro por ser parte importante de mi vida, por su apoyo incondicional y por compartir los buenos y malos momentos familiares.

A Gerardo Beltrán Pacheco por acompañarme en esta travesía, por sus consejos, por su paciencia y amor incondicional.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo otorgado para la realización de mis estudios de Doctorado mediante una beca complementaria no.350282 otorgada durante mi formación académica.

A la Dra. María Guadalupe Aguilar Uscanga por darme la oportunidad de pertenecer a su equipo de trabajo, por ser ejemplo de tenacidad y perseverancia, y que gracias a ello tuvimos la oportunidad de tener distintas experiencias y aprendizajes a lo largo de cuatro años. Gracias por su apoyo, por sus sabios consejos y por la confianza hacia mi persona.

Al Dr. Galo Rafael Urrea García por aceptar asesorarme de nuevo en esta etapa de mis estudios, por su tiempo y esfuerzo para llevar a cabo este proyecto. Gracias por ser una parte importante en mi formación académica.

A mi comité revisor que desde el inicio de este proyecto contribuyó de manera significativa con sus aportaciones y consejos para mejorar este trabajo. Dr. Miguel Ángel García Alvarado, Dr. Andrés A. Acosta Osorio, Dra. Beatriz Torrestiana Sánchez y Dr. José Alberto Monroy Rivera.

A mis amigos del laboratorio de Bioingeniería con los que he compartido momentos de arduo trabajo, momentos de alegría y éxitos.

Un agradecimiento especial a mis amigos Armando, Rodolfo, Juan y Ana que fueron mi soporte desde el inicio para la operación y mantenimiento de los equipos usados en mis experimentos. Gracias por su valiosa amistad y complicidad.

Al Sr. Nicolás Ramos quien construyó los equipos de la planta piloto, gracias por compartir sus conocimientos.

RESUMEN

Debido al agotamiento acelerado de los recursos energéticos es importante la búsqueda de fuentes alternas de energía renovable como los biocombustibles. El etanol anhidro es uno de los biocombustibles más importantes ya que puede mezclarse con gasolinas. En el proceso de producción del etanol la etapa de purificación representa el 60% del consumo energético, por lo que es importante desarrollar tecnologías que permitan su disminución. En consecuencia, el objetivo de este trabajo fue estudiar las condiciones del proceso de destilación y deshidratación de etanol a partir de un mosto fermentado del jugo de Sorgo dulce obtenido en la planta piloto del ITVer. Para ello, se determinaron las mejores condiciones de operación de las dos columnas de destilación de las cuales se logró obtener concentraciones de alcohol del 60%v/v y 96.5 %v/v en la columna 1 y 2, respectivamente. El proceso de deshidratación se llevó a cabo mediante el uso de zeolita natural mexicana (clinoptilolita) en un lecho empacado. Se evaluó su desempeño en tres tamaños de partícula, mediante curvas de ruptura y comparándolo con dos zeolitas artificiales. La capacidad de adsorción (q_e) de las zeolitas naturales #1N, #2N y #3N fue de 0.94, 0.125 y 0.013 $\text{kg}_{\text{agua}}/\text{kg}_{\text{zeolita}}$ y el tiempo de ruptura (t_b) 540, 720 y 180 s, respectivamente. En las zeolitas artificiales #1A y #2A la q_e fue de 0.186 y 0.106 $\text{kg}_{\text{agua}}/\text{kg}_{\text{zeolita}}$ y el t_b de 900 y 540 s, respectivamente. Posteriormente se desarrolló un modelo matemático, el cual predice la curva de ruptura, los perfiles de presión y velocidad superficial del gas del lecho empacado con la zeolita natural seleccionada. Adicionalmente, se realizaron estudios del proceso de regeneración mediante los métodos PSA (variación de presión) y TSA (variación de temperatura), para el método PSA se usó el 15% del etanol anhidro producido y para el método TSA se usó CO_2 a 150°C , obteniendo un tiempo de regeneración de 12 y 15 min, respectivamente. Finalmente, con los parámetros obtenidos a nivel laboratorio se realizó el escalamiento de la etapa de adsorción a nivel planta piloto, las dimensiones del equipo son: diámetro 12 cm y altura 2.4 m y carga del empaque 17 kg de zeolita.

Estas columnas fueron construidas e instaladas en la planta piloto de bioetanol, donde se realizó la validación del escalamiento mediante la curva de ruptura donde se obtuvo un tiempo de ruptura de 13 min, muy similar a lo obtenido a nivel laboratorio (12 min). Con los estudios realizados se concluye que la zeolita natural #2N es un material adsorbente competitivo comparado con zeolitas artificiales, el proceso de regeneración por PSA es viable por su tiempo de proceso y menor consumo energético, la implementación de este sistema a escala industrial podría disminuir significativamente los costos de inversión en esta etapa del proceso.

ABSTRACT

Due to the accelerated depletion of energy resources, it is important to search for alternative sources of renewable energy such as biofuels. Anhydrous ethanol is one of the most important biofuels because it can be mixed with gasoline. In the process of ethanol production, the purification stage still represents 60% of the energy consumption, so it is important to develop technologies that allow its reduction; therefore the general objective of this work was to study the conditions of the ethanol distillation-dehydration process from a sweet sorghum fermented must obtained in the VIT pilot plant. Therefore, the best operating conditions of the two distillation columns were determined, from which it was possible to obtain at 60%wt and 96.5%wt alcohol purity in columns 1 and 2 respectively. The dehydration process was carried out using Mexican natural zeolite clinoptilolite in a packed bed. Its performance was evaluated using three particle sizes by breakthrough curves and compared with two artificial zeolites. The adsorption capacity (q_e) of the natural zeolites #1N, #2N and #3N was 0.94, 0.125 and 0.013 $\text{kg}_{\text{water}}/\text{kg}_{\text{zeolite}}$ and a breakthrough time (t_b) of 540, 720 and 180 s, respectively. In the artificial zeolites #1A and #2A, the q_e was 0.186 and 0.106 $\text{kg}_{\text{water}}/\text{kg}_{\text{zeolite}}$ with a t_b of 900 and 540 s, respectively. Subsequently, a mathematical model was developed, which predicts the breakthrough curve, pressure drop and gas velocity profiles in natural zeolites. Additionally, studies of the zeolite regeneration process were carried out with PSA (Pressure Swing Adsorption) and TSA (Temperature Swing Adsorption) methods, when using PSA method 15% of the produced anhydrous ethanol and TSA method CO_2 at 150 °C, the regeneration time obtained was 12 and 15 min, respectively. Finally, with the parameters obtained at the laboratory level, the scaling-up of the adsorption stage at the pilot plant level was performed. The equipment dimensions were: 12 cm diameter, 2.4 m height and 17 kg zeolite packing load. These columns were built and installed in the ethanol pilot plant, where the scaling-up validation was carried out by means of the breakthrough curve where a breakthrough time of 13 min was obtained, very

similar to that at the laboratory level (12 min). With the studies carried out, it is concluded that natural zeolite # 2N is a competitive adsorbent material compared with artificial zeolites, the regeneration process with PSA is viable due to its process time and lower energy consumption, the implementation of this system on an industrial scale could significantly decrease investment costs at this stage of the process.

CONTENIDO

DEDICATORIA.....	ii
AGRADECIMIENTOS	iii
RESUMEN	iv
ABSTRACT	vi
CONTENIDO.....	viii
LISTA DE TABLAS.....	xi
LISTA DE FIGURAS	xiii
NOMENCLATURA	xv
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. ANTECEDENTES.....	3
2.1 Sorgo dulce.....	5
2.2 Descripción del proceso de obtención de Etanol Anhidro de Sorgo dulce	9
2.2.1 Fermentación del jugo se Sorgo dulce.....	9
2.3 Destilación.....	10
2.4 Proceso de deshidratación.....	15
2.4.1 Adsorción con Tamices moleculares	18
2.4.2 Tipos de adsorción según la interacción soluto – adsorbente	20
2.4.3 Tipos de adsorbentes	21
2.4.4 Fuerzas y energías de adsorción.....	22
2.5.5 Relaciones de equilibrio.....	22
2.4.6 Cinética de la adsorción.....	24
2.5.7 Mecanismo de transporte	24
2.5 Regeneración.....	26

2.5.1	Método de regeneración PSA.....	26
2.5.2	Método de regeneración TSA.....	27
2.6	Modelado matemático y simulación en lenguaje Fortran	31
3	OBJETIVOS.....	33
3.1	Objetivo General	33
3.2	Objetivos Específicos.....	33
4	MATERIALES Y METODOS.....	34
4.1	Proceso de Destilación.....	34
4.1.1	Evaluación del plato de alimentación.....	36
4.1.2	Determinación de la tasa del reflujo.....	37
4.1.3	Determinación de la tasa de calor.....	37
4.1.4	Diseño de experimentos para la determinación de parámetros.....	38
4.2	Proceso de Deshidratación mediante Tamices Moleculares.....	40
4.2.1	Análisis de la capacidad de adsorción	41
4.2.2	Análisis de la isoterma de adsorción.....	42
4.2.3	Medición de la curva de ruptura en el lecho empacado.....	43
4.3	Desarrollo del modelo matemático del sistema de adsorción	47
4.4	Regeneración de la Zeolita	50
4.4.1	Regeneración por el método PSA.....	50
4.4.2	Regeneración por el método TSA.....	51
4.5	Diseño y validación en Planta Piloto	52
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	56
5.1.	Análisis del proceso de destilación	56
5.1.1	Análisis del Flujo de alimentación	57
5.1.2	Análisis del plato de alimentación	58
5.1.3	Diseño de experimentos	59

5.2 Deshidratación mediante tamices moleculares	63
5.2.1 Evaluación de la capacidad de adsorción	65
5.2.2 Resultados de las isothermas de adsorción	66
5.2.3 Evaluación de la curva de ruptura.....	71
5.3 Modelo Matemático.....	75
5.4 Regeneración del lecho empacado a nivel laboratorio.....	78
5.4.1 Regeneración mediante el método PSA	78
5.4.2 Regeneración mediante el método TSA	80
5.5 Escalamiento a nivel planta piloto	81
5.5.1 Validación de la regeneración por el método PSA en planta piloto	86
6. CONCLUSIONES	88
7. BIBLIOGRAFÍA.....	90
8. ANEXO I	99

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1 Tipos de Sorgo y su uso final	6
Tabla 2.2 Composición del bagazo del Sorgo RB Cañero	7
Tabla 2.3 Indicadores de desempeño en la destilación.....	14
Tabla 2.4 Consumos energéticos de diferentes procesos de deshidratación.....	18
Tabla 4.1 Especificaciones del sistema de destilación	35
Tabla 4.2 Platos de alimentación evaluados	37
Tabla 4.3 Diseño de experimento $2^3 + 1$ punto central para la Columna1	38
Tabla 4.4 Diseño de experimento $2^3 + 1$ punto central para la Columna 2	39
Tabla 4.5 Información general de la zeolita natural clinoptilolita cálcica	40
Tabla 4.6 Composición química de la zeolita natural clinoptilolita cálcica.....	40
Tabla 4.7 Propiedades físicas de la zeolita natural clinoptilolita cálcica.....	40
Tabla 4.8 Propiedades de las zeolitas artificiales.....	41
Tabla 4.9 Nomenclatura para cada tamaño de zeolita clinoptilolita.....	41
Tabla 5.1 Resultados del simulador de la relación de reflujo	56
Tabla 5.2 Resultados de la variación en el flujo de alimentación columna 1.....	57
Tabla 5.3 Resultados de la variación del flujo de alimentación columna 2.....	58
Tabla 5.4 Evaluación del plato de alimentación columna 1	58
Tabla 5.5 Evaluación del plato de alimentación columna 2.....	59
Tabla 5.6 Resultados del diseño de experimentos columna 1	60
Tabla 5.7 Resultados del diseño de experimentos columna 2	61
Tabla 5.8 Resultados de los parámetros de operación	62
Tabla 5.9 Concentración en equilibrio del agua en las zeolitas.....	65
Tabla 5.10 Valores de la isoterma de adsorción q_e en los resultados obtenidos ..	66
Tabla 5.11. Determinación de la constante K del modelo lineal	67

Tabla 5.12. Parámetros determinados mediante el modelo de Langmuir	69
Tabla 5.13. Parámetros determinados mediante el modelo de Freundlich	70
Tabla 5.14 Parámetros obtenidos de la curva de ruptura.....	72
Tabla 5.15 Parámetros de la curva de ruptura zeolitas artificiales	73
Tabla 5.16 Costos de las zeolitas evaluadas	74
Tabla 5.17. Parámetros usados para la solución del modelo matemático	75
Tabla 5.19. Parámetros empleados en el método PSA.....	79
Tabla 5.20. Tiempo de regeneración por el método TSA.....	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Biocombustibles: un conjunto de energía renovable	3
Figura 2.2 Estados productores de Sorgo en 2012	6
Figura 2.3 Proceso de obtención de etanol anhidro de sorgo dulce.....	8
Figura 2.4 Proceso de destilación	10
Figura 2.5 Plato perforado.....	11
Figura 2.6 Plato tipo campana.....	11
Figura 2.7. Isotermas que muestran la oscilación de presión	27
Figura 2.8 Sistemas de dos lechos con sistema continuo.....	28
Figura 2.9 Regeneración por el método TSA (Gabrús et al., 2015)	30
Figura 2.10. Regeneración por el método PSA. (Kupiec <i>et al.</i> ,2013).....	31
Figura 4.1 Columna de destilación de la planta piloto	34
Figura 4.2 Sistema de almacenamiento – destilación	36
Figura 4.3 Regeneración por el método PSA	51
Figura 4.4 Regeneración por el método TSA	52
Figura 4.5 Sistema de adsorción con zeolitas naturales	53
Figura 5.1 Simulación en Aspen de dos columnas de destilación.....	56
Figura 5.2b Zeolita natural clinoptilolita a una ampliación de 24 kx.....	64
Figura 5.2a Zeolita natural clinoptilolita a una ampliación de 4.54 kx.....	64
Figura 5.3b Zeolita artificial LV-NENG ampliación 20x.....	64
Figura 5.3a Zeolita artificial LV-NENG ampliación 5.0 kx.....	64
Figura 5.4b Zeolita artificial Sorbead ampliación 17.0 kx	65
Figura 5.4a Zeolita artificial Sorbead ampliación 1.0 kx	65
Figura 5.5 Isoterma de adsorción mediante el modelo lineal	67
Figura 5.6 Isoterma de adsorción mediante el modelo de Langmuir	68
Figura 5.7 Isoterma de adsorción mediante el modelo de Freundlich	69
Figura 5.8 Curva de ruptura de la zeolita natural mexicana	71
Figura 5.9 Comparación de las Curvas de ruptura.....	72
Figura 5.10. Comparación de la Curva de ruptura	76
Figura 5.11 Perfil de la velocidad del gas con respecto a la longitud del lecho.....	77

Figura 5.12 Perfil de la presión (Pa) con respecto a la longitud del lecho (m)	77
Figura 5.13. Regeneración de zeolitas saturadas mediante el método PSA.....	79
Figura 5.14. Regeneración de la zeolita Z#2 mediante TSA	80
Figura 5.15 Columnas de adsorción a nivel planta piloto	84
Figura 5.16. Comparación del proceso de adsorción	86
Figura 5.17. Curva de desorción mediante el método PSA.....	87

NOMENCLATURA

α	Área superficial de la partícula por unidad de volumen de un lecho empacado [m^{-1}]
c	Concentración de agua en el lecho [$molm^{-3}$]
c_e	Concentración en equilibrio del agua en etanol [$molm^{-3}$]
c_0	Concentración inicial del agua en etanol [$molm^{-3}$]
c_t	Concentración de agua en etanol a la salida del lecho empacado [$molm^{-3}$]
d_p	Diámetro promedio del poro de la zeolita [nm]
D_s	Coefficiente de difusión del agua en la partícula [m^2s^{-1}]
D_L	Coefficiente de difusión longitudinal del agua en el lecho empacado [m^2s^{-1}]
F	Flujo de etanol al lecho empacado [m^3s^{-1}]
k_F	Constante de Freundlich [$kgkg^{-1}(molm^3)^{-1/n}$]
k_L	Constante de Langmuir [m^3mol^{-1}]
m	Masa de zeolita usada para la medición del equilibrio de adsorción [kg]
M	Peso molecular del agua [$kgmol^{-1}$]
n	Constante de Freundlich
q_e	Cantidad adsorbida en equilibrio del agua en etanol [$kgkg^{-1}$]
q_0	Constante de Langmuir [$kgkg^{-1}$]
R^2	Coefficiente de correlación
t	Tiempo [s]
V	Volumen de etanol en mezcla con agua [m^3]
V_P	Volumen del poro de zeolita [m^3kg^{-1}]
V_s	Velocidad superficial de etanol en el lecho empacado [ms^{-1}]
w	Peso de la zeolita en el lecho empacado [kg]
z	Longitud del lecho [m]

1. INTRODUCCIÓN

En México, debido a la reforma energética Petróleos Mexicanos en 2014 emitió la licitación P4LN029001 para adquirir etanol anhidro, el cual será mezclado en una proporción del 5.8% v/v con gasolina Magna en atención a la solicitud de la comisión intersecretarial para el desarrollo de los Bioenergéticos, en el marco del programa sectorial de energía 2013 – 2018. Este proceso se llevará a cabo en las terminales de almacenamiento y reparto ubicadas en Ciudad Madero, Mante, San Luis Potosí, Ciudad Valles, Veracruz, Pajaritos, Perote y Xalapa.

El modelo de negocios desarrollado por Pemex permite adquirir el bioetanol a un costo de \$ 7.40 pesos por litro, sin embargo, el costo neto de producción por litro de bioetanol anhidro es aproximadamente de \$ 6.50 - \$ 7.00 pesos. Las bajas ganancias impulsan a los productores del sector industrial a invertir en nuevas tecnologías tanto del proceso como del campo para la adquisición de la materia prima, que repercuta en el aumento de las ganancias.

El INIFAP mediante el proyecto multidisciplinario Conacyt - Sagarpa #173411 denominado: “Mejoramiento genético de sorgo dulce para generar variedades con alto rendimiento agronómico y alto contenido de azúcares para la producción de bioetanol” realizó un mejoramiento genético del sorgo dulce, obteniendo el Sorgo RB Cañero. Siguiendo con este proyecto en el laboratorio de Bioingeniería se han desarrollado tecnologías para la fermentación del jugo y bagazo de Sorgo RB Cañero, obteniendo altos rendimientos. Sin embargo, aún es necesario determinar el proceso de obtención de etanol anhidro (destilación – adsorción) el cual aún representa el 20% del costo total del proceso (Kaminski *et al.*, 2008), por lo cual es de gran importancia buscar alternativas para disminuirlo.

En este trabajo se presenta el estudio del proceso de purificación de etanol a partir del mosto fermentado del jugo de Sorgo dulce, el cual consistió en la determinación de los parámetros de operación de dos columnas de destilación no convencionales instaladas en la planta piloto de bioetanol del Instituto Tecnológico de Veracruz, para obtener una concentración de etanol de 96.5% v/v. Posteriormente se realizó el estudio de deshidratación del etanol mediante el uso

de zeolitas naturales y su comparación con zeolitas artificiales en función de su capacidad de adsorción. Así también, se desarrolló un modelo matemático que representa el proceso de adsorción de estas zeolitas, prediciendo la curva de ruptura, la caída de presión y la velocidad superficial del gas bajo las condiciones evaluadas. Finalmente se probaron dos métodos de regeneración del lecho empacado saturado con zeolitas mexicanas, estos 2 métodos fueron: variación de presión (PSA) y variación de temperatura (TSA). Los parámetros obtenidos en los estudios de las columnas de destilación y de la deshidratación por tamices moleculares fueron usados para desarrollar el diseño de dos columnas a nivel planta piloto para la validación de los procesos de adsorción y regeneración.

2. ANTECEDENTES

Los biocombustibles han sido sugeridos como una mezcla compuesta para gasolina y diésel. Biocombustible es un término usado para describir la biomasa bruta procesada dentro de más formas convenientes para ser usada como combustible.

Debido a los altos valores de energía, el etanol es el biocombustible más prometedor, actualmente es usado como un aditivo para la gasolina que aumenta el desempeño y hace la combustión es más eficiente (Kaminski *et al.*, 2008). Al usar biocombustibles se cuentan con ciertos beneficios en las áreas ambientales, seguridad energética y desarrollo económico. El uso de biocombustibles en vez del uso de combustibles fósiles reduce emisiones de dióxido de carbono, que está asociado con el cambio climático global.

Los biocombustibles se basan en la biotecnología y son un conjunto de energía renovable, pueden ser unidos con la producción de productos químicos, bajo la categoría llamada tecnología blanca, como se muestra en la Figura 2.1.

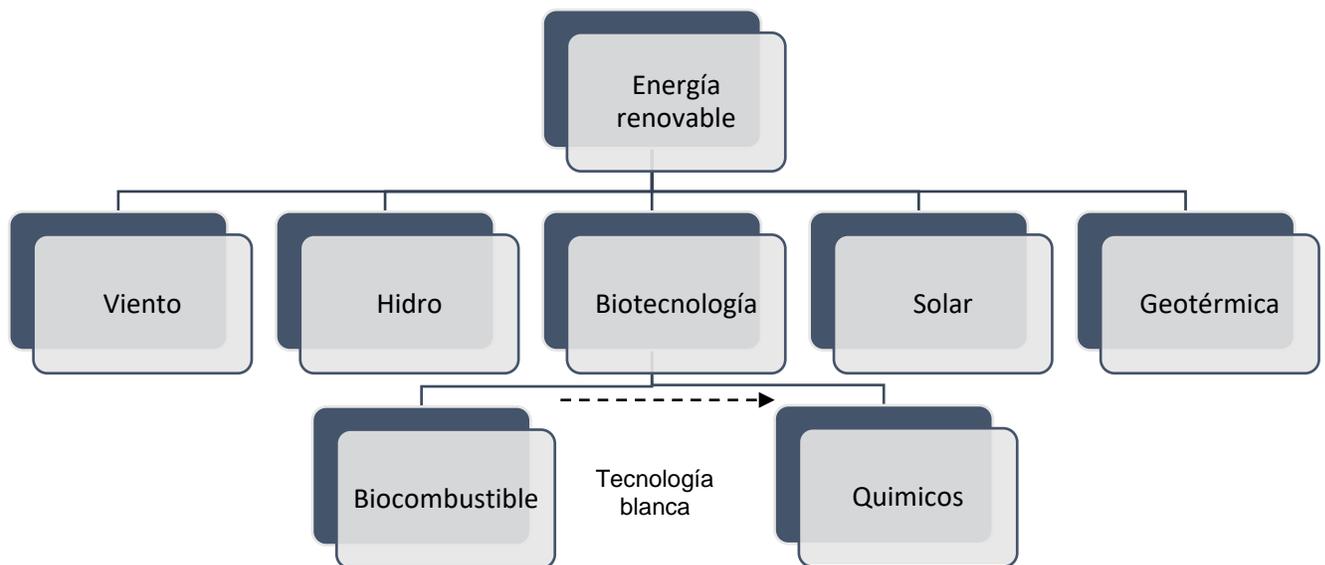


Figura 2.1. Biocombustibles: un conjunto de energía renovable.

El etanol anhidro, también conocido como etanol absoluto o etanol carburante, es un líquido transparente, brillante, homogéneo, libre de materia en suspensión y consistente a una concentración mínima del 99.5% en volumen a 15.6°C, la máxima gravedad específica es 0.7961 g/cm³ a 15.6°C/ 15.6°C (Kumar *et al.*, 2010).

El etanol tiene ciertas ventajas cuando es usado como oxigenante, debido a que tiene un mayor contenido de oxígeno, lo que implica una cantidad menor requerida, el porcentaje del incremento de oxígeno permite una mejor oxidación de la gasolina y por consiguiente una reducción en la emisión de CO₂ y compuestos aromáticos. En relación con el ETBE (Etil Terbutil Eter) que es el oxigenante comúnmente usado, el etanol tiene mayor desempeño, no es tóxico y no contamina los cuerpos de agua. Muchos países han implementado o se encuentran implementando programas para la adición de etanol anhidro a las gasolinas. La producción de etanol ha incrementado remarcablemente debido a que muchos países buscan la reducción de importación del petróleo, impulsar la economía rural y proveer aire de mejor calidad. Un total de 88.7 millones de m³ de etanol carburante fue producido alrededor del mundo en 2013 (Luo *et al.*, 2014).

Las tecnologías usadas para la producción de etanol se clasifican de acuerdo a la materia prima a utilizar. Los materiales ricos en azúcares simples como caña, melazas y sorgo dulce; los abundantes en almidón como papa, camote y cereales usan una tecnología de "primera generación" (Lennartsson *et al.*, 2014). En este caso el costo de la materia prima representa hasta el 80% de costo final del combustible.

El etanol de "segunda generación" es el que se obtiene a partir de residuos agroindustriales (residuos lignocelulósicos) y en general materiales fibrosos que están compuestos principalmente por hemicelulosa, celulosa y lignina. En este proceso se requieren etapas químicas, enzimáticas y térmicas para liberar los azúcares monoméricos (en su mayoría glucosa, xilosa y arabinosa), para posteriormente fermentar el material resultante con microorganismos modificados (Lennartsson *et al.*, 2014).

En México se produce etanol sólo de primera generación a partir de caña de azúcar, el uso de esta materia prima para este propósito representa una competencia para el sector azucarero, además en los últimos años el costo de la caña de azúcar va en aumento, lo que contribuye significativamente al costo del producto final, debido a esto se requiere explorar en tecnologías de producción usando diferentes materias primas. El sorgo dulce es una materia prima que representa una aceptable alternativa, principalmente porque se cosecha durante todo el año y tiene un costo mucho menor en comparación con la caña de azúcar.

2.1 Sorgo dulce

El sorgo (*Sorghum bicolor* L. Moench) es uno de los cultivos más antiguos y actualmente uno de los cereales de mayor importancia en el mundo. Es muy eficiente en ambientes cálidos y con intensidad luminosa alta, como los prevalecientes en regiones semiáridas. De acuerdo a Taylor *et al.*, (2006), es el mejor cereal en términos de resistencia a la sequía. Pertenece a las plantas C₄, las cuales forman compuestos de cuatro carbonos, haciéndola más eficiente en el uso del agua, bióxido de carbono y nutrientes. Estas podrían ser las "plantas del futuro" debido a la cada vez más escasa agua disponible para irrigación y al más alto nivel de CO₂ presente en el ambiente. En regiones con clima óptimo es posible obtener varias cosechas de sorgo por año ya sea directamente de semilla o de retoños.

Existe un gran número de variedades, las cuales pueden ser clasificadas en tres grandes grupos: sorgo grano, forrajero y dulce. Recientemente se creó una nueva categoría de sorgo denominado de alta biomasa. Este sorgo, a diferencia del sorgo dulce y forrajero, está conceptualizado para producir altos rendimientos de biomasa fibra y ser principalmente canalizado a la producción de bioetanol de segunda generación (Tabla 2.1). Son híbridos de floración tardía con una etapa vegetativa prolongada, lo cual permite el retraso en el desarrollo de estructuras reproductivas para alcanzar, en condiciones favorables, hasta 6 metros de altura (Álvarez y Montes., 2017)

Tabla 2.1 Tipos de Sorgo y su uso final

Sorgo	Uso
Sorgo grano	Alimento para humanos y animales domésticos. Fuente de forraje.
Sorgo forrajero	Forraje para ganado. Producción de azúcar, jarabes y etanol.
Sorgo dulce	Biomasa lignocelulolítica para la producción de etanol.

En México, la superficie dedicada a este cultivo alcanzó un promedio de 2 millones de hectáreas en los últimos diez años, con un volumen cercano a los 6.5 millones de toneladas anuales (Figura 2.2). Tamaulipas es el principal productor nacional, al concentrar el 40.3% del volumen y el 38.2% del valor generado en 2012. Otras entidades con una producción importante de sorgo son: Guanajuato, Michoacán, Sinaloa, Nayarit y Jalisco. El rendimiento alcanzó en los últimos cinco años entre 3.7 y 3.9 ton/ha. (Narváez, 2016).

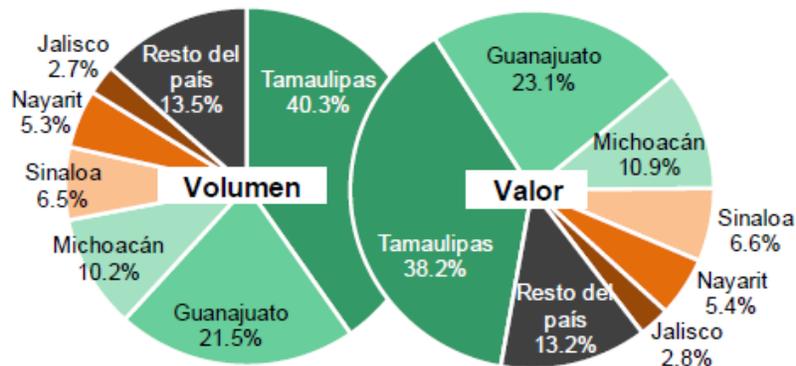


Figura 2.2 Estados productores de Sorgo en 2012

Se tiene un interés actualmente en el sorgo dulce para la producción de bioetanol para ser mezclado con gasolinas o para producir etil terbutil éter (ETBE) un aditivo para gasolinas (Regassa *et al.*, 2014), debido a los altos rendimientos, tolerancia a

la sequía, bajos requerimientos y una habilidad de crecimiento bajo un amplio rango de condiciones ambientales. El sorgo dulce y la caña de azúcar ofrecen ventajas en comparación con otros cultivos para la producción de etanol, debido a que producen desechos sólidos (bagazo) el cual puede ser usado para producir energía, como alimentación para ganado o como fertilizante (Guigou *et al.*, 2011).

Para la producción de 1 litro de bioetanol de Sorgo dulce se requiere un total de energía fósil de 14.9 MJ/L, el mayor consumo de energía es durante el proceso de conversión del bioetanol con un 68.93% mientras que el cultivo de la planta consume 29.8% (Wang *et al.*, 2014).

La variedad de Sorgo Dulce desarrollada por la Estación Experimental de Cultivos Azucareros de los Estados Unidos de Cultivos Azucareros (Mississippi, EUA) fue introducido en México en 2006 por el INIFAP, que mediante el proyecto multidisciplinario Conacyt-Sagarpa #173411 denominado: “Mejoramiento genético de sorgo dulce para generar variedades con alto rendimiento agronómico y alto contenido de azúcares para la producción de bioetanol” se realizó una cruce de *Wrangler x y Wrangler* y derivadas de una población de Sorgo dulce obteniendo **El Sorgo RB Cañero** (Álvarez y Montes., 2017), el cual tiene un periodo de maduración de 92 a 150 días, se pueden producir hasta 70 ton/ha y tiene un contenido de azúcares fermentables de 18-20%, con lo cual podríamos obtener hasta 3500-5500 litros de etanol por hectárea. Por otro lado el bagazo obtenido de este material puede ser también utilizado para producir etanol de segunda generación ya que tiene un alto contenido de holocelulosa (Tabla 2.2):

Tabla 2.2 Composición del bagazo del Sorgo RB Cañero

Bagazo	%
Hemicelulosa	23 – 30
Celulosa	31.5 – 40.5
Lignina	3.9 – 6.6

En el laboratorio de Bioingeniería UNIDA - ITVer en colaboración con el INIFAP dentro de este proyecto, ha desarrollado una tecnología para la producción de etanol a partir del Sorgo RB Cañero, del cual se aprovecha el contenido de azúcares fermentables presentes en el jugo y la celulosa presente en el bagazo. El microorganismo empleado es *Saccharomyces cerevisiae* ITV-01 modificado genéticamente, es una levadura autóctona que fue aislada de melazas de caña de azúcar. Partida-Sedas *et al.*, (2016), ha evaluado las condiciones a nivel laboratorio para la fermentación del jugo y bagazo del Sorgo dulce obteniendo rendimientos de hasta el 10%v/v de etanol. La tecnología desarrollada en el laboratorio de Bioingeniería se llevó a nivel planta piloto, por lo que el 3 de Septiembre de 2015 fue inaugurada la Planta piloto para la producción de Etanol anhidro de primera generación a partir de Sorgo dulce, en la Figura 2.3 se muestra el diagrama general del proceso.

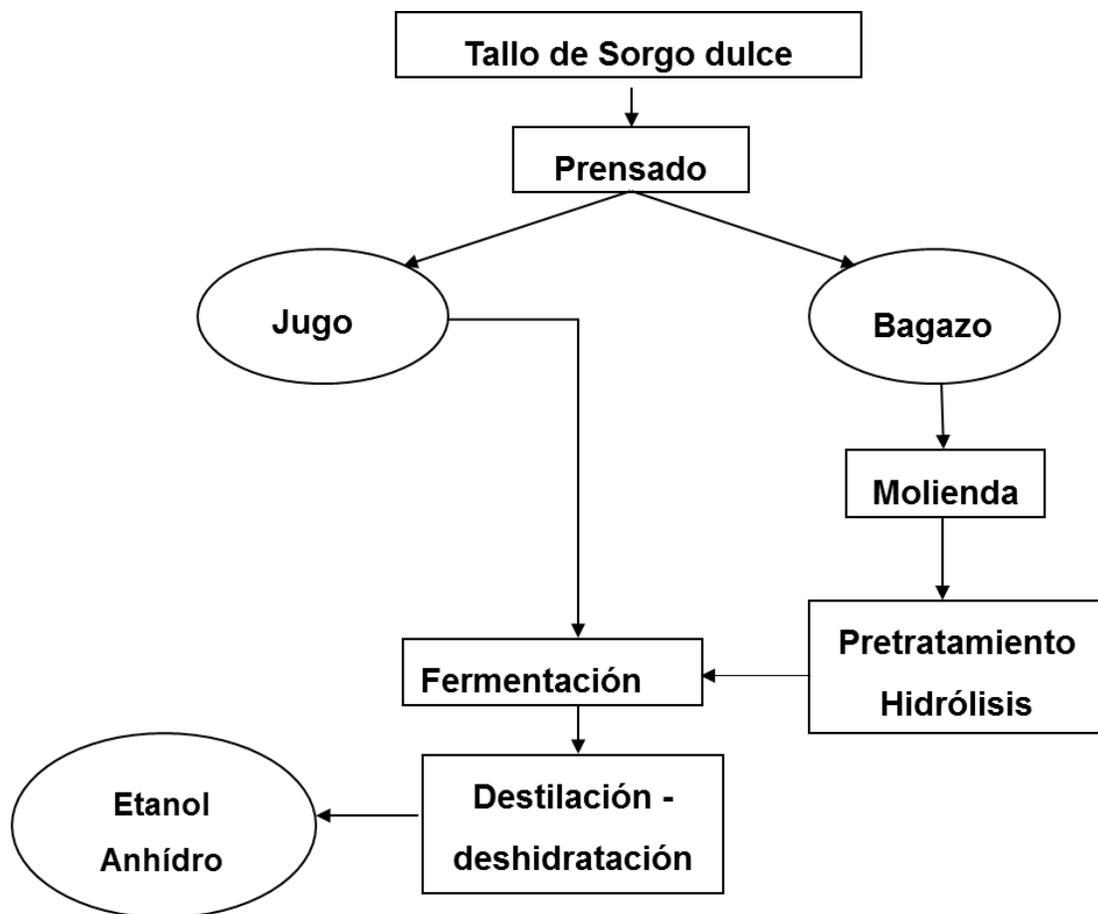


Figura 2.3 Proceso de obtención de etanol anhidro de sorgo dulce

2.2 Descripción del proceso de obtención de Etanol Anhidro de Sorgo dulce

2.2.1 Fermentación del jugo de Sorgo dulce

La fermentación es un proceso biológico en ausencia de oxígeno, originado por la actividad de algunos microorganismos que procesan la glucosa para obtener etanol ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$), dióxido de carbono (CO_2) y moléculas de adenosín trifosfato (ATP).

El jugo de sorgo dulce puede ser usado para la elaboración de jarabes, melazas, azúcar y producción de etanol con eficiencias de fermentación desde 85 – 90% (Taylor *et al.*, 2006).

Pin *et al.*, (2011) reportan que el etanol a partir del jugo de sorgo dulce presenta una alta sostenibilidad ambiental, económica y energética porque se atribuye un ahorro de gases de efecto invernadero del 70 – 71%, la sencillez técnica de la transformación y el aprovechamiento de los subproductos.

Partida-Sedas *et al.*, (2016) evaluó la fermentación del jugo de sorgo dulce modificado genéticamente, determinó que no es necesario suplementar con nutrientes para lograr eficiencias de fermentación como mínimo del 90%, una productividad de 3.18 g/L de etanol. Estos estudios fueron realizados en el Laboratorio de Bioingeniería, UNIDA, ITVer.

Actualmente en México no hay estudios en relación al proceso de obtención de etanol anhidro a partir de la fermentación alcohólica del jugo de sorgo dulce, por lo que la finalidad de este trabajo fue generar conocimiento para concluir sobre el potencial del Sorgo dulce de la variedad RB Cañero mejorado genéticamente para la producción de etanol anhidro a nivel planta piloto, lo cual implicó tres procesos: destilación, deshidratación y regeneración.

2.3 Destilación

La destilación es el proceso de separar las distintas sustancias que componen una mezcla líquida mediante vaporización y condensación, dichas sustancias se separan aprovechando los diferentes puntos de ebullición de cada una de ellas (Figura 2.4).

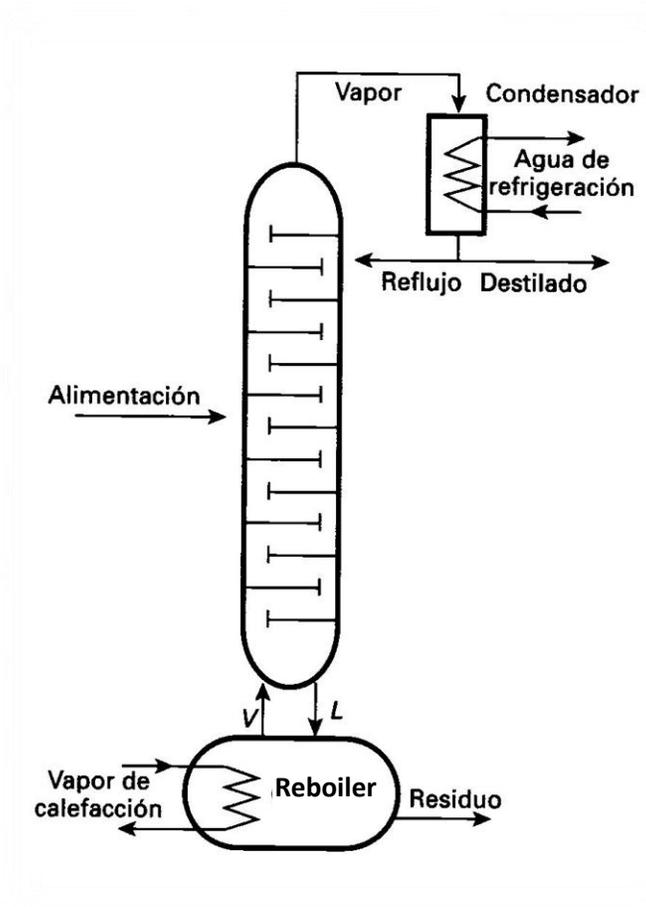


Figura 2.4 Proceso de destilación

El proceso de destilación cuenta con un flujo de alimentación y dos flujos de salida Destilado y Fondo, una parte del producto del destilado retorna a la columna, llamado reflujo. La tasa de calor es suministrada en el reboiler mediante vapor o resistencias.

Los elementos dispuestos en el interior de una columna, para conseguir la separación deseada se suelen englobar en la denominación de elementos internos o simplemente platos. Un plato es una o varias placas perpendiculares al eje de la columna, sobre la que circula el líquido que viene del plato superior hasta un conducto de bajada que le dirige al plato inferior. El plato tiene algún tipo de orificios por los que pasa el vapor del plato inferior para ponerse en contacto con el líquido y conseguir el nuevo equilibrio. Existen varios tipos de plato distinguiéndose en la forma de los orificios para el paso del vapor y la manera de circulación del líquido. Los platos más comunes son: perforados (Figura 2.5), tipo campana (Figura 2.6), válvulas y platos sin vertedero.

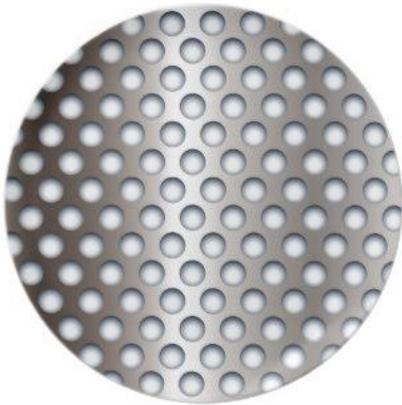


Figura 2.5 Plato perforado



Figura 2.6 Plato tipo campana

El objetivo del diseño de platos es obtener una operación estable desde el punto de vista hidráulico, de tal forma que:

- El vapor asciende en la columna sólo por los espacios dispuestos (orificios, válvulas o campanas)
- El líquido pasa de plato a plato sólo por los conductos de bajada
- No existe goteo de líquido por los orificios del vapor ni arrastres de líquido con el vapor al plato superior
- El vapor no queda atrapado en la corriente del líquido al plato inferior, ni burbujea hacia el plato superior por el bajante

Para una columna convencional donde se alimenta con F mol/h de concentración x_F y genera D mol/h del producto destilado de concentración x_D y B mol/h de producto residual de concentración x_B , es posible escribir dos balances globales de materia independientes:

$$F = D + B \quad (\text{ecuación 2.1})$$

$$Fx_F = Dx_D + Bx_B \quad (\text{ecuación 2.2})$$

Para el balance de energía se considera un balance global de entalpía, las magnitudes H_F , H_D y H_B representan las entalpías específicas de la alimentación, del producto destilado y el producto del fondo respectivamente, con unidades de energía por mol. El balance de entalpía para todo el sistema es:

$$FH_F + q_r = DH_D + BH_B + q_c \quad (\text{ecuación 2.3})$$

Donde q_r es el calor suministrado por el reboiler y q_c es el calor removido por el condensador. El consumo energético del proceso de separación representa aproximadamente el 45% del total en el proceso producción de etanol anhidro (Cardona *et al.*, 2005). Por lo que se han realizado diversas investigaciones con la finalidad de encontrar alternativas o modificaciones al proceso que permita disminuir el consumo energético.

Koeijer *et al.*, (2003) describieron la tasa de producción de entropía en una columna de destilación adiabática y otra columna diabática (es decir, con intercambiador de calor en todos los platos) para la rectificación de la mezcla etanol – agua. Encontraron que una columna diabática pierde 39% menos exergía que la columna adiabática. Las características de las columnas son: 2.9 m de altura, 18 cm de diámetro y 10 platos tipo perforados.

Uno de los métodos más recientes para disminuir el consumo energético en el proceso de destilación es la tecnología de recuperación por sí misma (SHRT, siglas en inglés), para lo cual dos compresores se encuentran en la línea de vapor del domo que consiste en el reflujo y el producto del destilado, el compresor 1 trata la corriente del destilado y el compresor 2 el flujo del destilado, el calor del reboiler es suministrado por el calor recuperado en el compresor 1 y el calor de la alimentación es suministrado por el compresor 2, por compresión adiabática (Matsuda *et al.*, 2011).

Goff *et al.*, (1996) propusieron un nuevo tipo de destilación en el cual el reboiler y condensador son reemplazados por dos intercambiadores integrados en la columna. El intercambiador localizado en el fondo provee calor en la columna y el otro intercambiador localizado en el domo remueve el calor, este arreglo minimiza la creación de entropía y entonces maximiza la efectividad exergética, a este proceso se le llama quasi-reversible. Realizaron la evaluación de este proceso comparado con uno convencional, determinaron que presenta ventajas en cuanto a la exergía (254 vs. 431 KJ/s), el consumo de agua de enfriamiento es 14 veces menor, sin embargo, una columna quasi-reversible requiere 10 platos teóricos mientras que una columna convencional solo 6.

Marriaga, (2009). Estableció un diagrama de flujo para la destilación de bioetanol implementando reglas heurísticas y análisis exergético por medio del simulador Aspen Plus, se derivaron indicadores de desempeño los cuales se presentan en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3 Indicadores de desempeño en la destilación

Indicador	Valor
Vino fermentado, kg/h por KLD	483
Fusel, kg/d por KLD	1.7
Calor suministrado, kJ/Lt	6390
Vinaza diluida con etanol anhidro, Lt/Lt	12
Vinaza concentrada con etanol anhidro, Lt	7.4
Factor de recobro	0.988
Vapor, kg/h por KLD	121.4
Agua de enfriamiento, gpm por KLD	10.6
Potencia, KW por KLD	0.97
Calor destilación/ Calor combustión	29.6%

Determinó correlaciones para la estimación de diámetros de las columnas, lo que permitirá realizar cálculos preliminares, estimativos de inversión para nuevas destilerías y análisis del ciclo de vida.

Dias *et al.*, (2011) evaluó el proceso de destilación doble efecto, el cual es similar a la configuración convencional, a diferencia que la columna de doble efecto opera a vacío (19- 25 kPa), mientras la columna de rectificación opera a presión atmosférica (101 – 135 kPa), de este modo se observan diferentes niveles de temperatura entre la columna, el reboiler y el condensador, lo que permite una integración térmica de los equipos y consecuentemente una reducción del consumo de energía.

La mayor parte de estos estudios se han realizado mediante simulación debido a que es un sistema complejo debido a las variantes tecnológicas posibles, permitiendo reducir drásticamente el trabajo experimental, el cual podría ser poco efectivo si dicha síntesis se basa exclusivamente en resultados de planta piloto.

La solución etanol – agua forma un azeótropo con una concentración 89.4 % mol de etanol y 10.6 % mol de agua a 78.2°C y presión atmosférica; debido a esto la

separación por destilación convencional para la obtención del etanol anhidro no es posible, por lo que se necesita una etapa adicional para la deshidratación o una modificación al sistema para la ruptura del azeótropo.

2.4 Proceso de deshidratación

Se han sugerido diversos procesos para la producción de etanol anhidro, los cuales se han modificado continuamente debido al incremento en los requerimientos de una calidad estricta y el aumento de la producción (Kumar *et al.*, 2010). Los procesos para la producción de etanol anhidro son:

- ✓ Proceso de deshidratación química
- ✓ Proceso de destilación convencional
- ✓ Deshidratación por destilación a vacío
- ✓ Proceso de destilación azeotrópica
- ✓ Proceso de destilación extractiva
- ✓ Proceso por membranas
- ✓ Proceso de adsorción

El método más antiguo es la deshidratación usando cal viva, cloruro de calcio, carbonato de potasio, etc. En este proceso el agua es removida por una reacción química, la cal viva (óxido de calcio) reacciona con agua formando hidróxido de calcio. Aunque los aditivos son accesibles económicamente, el etanol alcanza una concentración máxima del 97 – 98% v/v lo cual es una calidad deficiente, además de los altos costos de producción debido a los altos requerimientos energéticos, por lo que este proceso se ha hecho poco factible (Honeywell, 1980).

La concentración de la mezcla etanol–agua en el punto azeotrópico cambia de acuerdo a los cambios de presión. La concentración de etanol incrementa cuando la presión es menor, por debajo de 11.5 kPa la mezcla no forma un azeótropo y teóricamente los componentes pueden ser separados por destilación convencional. Black (1980) presenta cálculos para una columna a bajas presiones la cual consiste en 60 platos, concluye que la producción de etanol anhidro no es

viable con éste método, debido a que requiere columnas con numerosos platos y una alta relación de reflujo y un alto requerimiento de vapor.

En los sistemas de destilación azeotrópica se aprovecha la adición de un agente de separación que induce la formación de dos fases líquidas, el agente de separación se selecciona con criterios económicos, de baja toxicidad, eficiente y de conservación de energía. El pentano y ciclohexano han demostrado tener los mejores rendimientos, sin embargo, industrialmente son muy utilizados el benceno y dietil-éter. Este sistema consta de 3 columnas debido a que es necesario la recuperación del agente, lo cual conlleva a un incremento en el consumo energético Cho *et al.*, 2006.

En la destilación extractiva se adiciona un agente o solvente cuya característica principal es que no presenta formación de azeótropos con ninguno de los componentes a separar. El solvente altera de manera conveniente las volatilidades relativas de los componentes de la mezcla, por tal razón debe tener baja volatilidad, para asegurar su permanencia en la fase líquida, además de garantizar el contacto con la mezcla a lo largo de toda la columna debe tener un punto de ebullición superior al de los componentes. Una gran variedad de solventes ha sido evaluada, entre los que se encuentran algunos glicoles, aminas, fenoles hidrofóbicos, parafinas, tiofenos y otros. Uyazán *et al.*, (2006) evaluó mediante el simulador Aspen Plus versión 11.1 el proceso de destilación extractiva para la producción de etanol carburante usando como solvente glicerol, determinó que el gasto energético resulta competitivo con otras técnicas de deshidratación, el consumo global del proceso es de 1473 kJ/kg de etanol producido.

La pervaporación es un proceso de separación relativamente nuevo en el que se remueven compuestos orgánicos volátiles de mezclas acuosas por evaporación, a través de una membrana que tiene elementos en común con la ósmosis inversa y la separación de gases. El principio de la pervaporación se basa en que la fuerza impulsora permite el transporte de masa a través de la membrana, esta fuerza impulsora se presenta por la diferencia de presiones parciales o las actividades entre el flujo de alimentación y el vapor permeado que se encuentra al lado de la

membrana al que se aplica vacío. La primera planta industrial fue instalada en el 2000 por Mitsui Engineering and Shipbuilding Co. en Japón (Elyassi *et al.*, 2015).

El proceso de adsorción con tamices moleculares es ampliamente usado en la industria debido a su bajo consumo energético. En esta operación, la mezcla etanol – agua pasa a través de un equipo generalmente cilíndrico que contiene un lecho de material adsorbente. Debido a la diferencia de afinidad de las moléculas de etanol y agua con respecto al adsorbente, esta última queda atrapada en el lecho a través de fenómenos de transporte superficial, mientras que el etanol pasa a través del mismo aumentando su concentración en la corriente de salida. Existen diversos tipos de materiales adsorbentes como lo son la sílica gel, óxido de bario, arcillas activadas, materiales originados a partir de la biomasa como el maíz, el almidón de maíz y la celulosa, zeolitas naturales 3 y 4 Angstroms (Å) y zeolitas sintéticas.

El primer requerimiento para una separación económica se encuentra en un adsorbente económico, con suficiente alta selectividad, capacidad y tiempo de vida. La selectividad puede depender de la diferencia de la cinética de adsorción y el equilibrio de adsorción. Los lechos empacados con zeolitas 3Å son capaces de retener hasta un 22% de su peso en agua, éstas operan hasta que se saturan en un 70% de contenido de agua, en un proceso que tarda alrededor de 16 minutos. En este punto cambian su función y son colocados en la etapa de regeneración (Quintero *et al.*, 2007).

En Tabla 2.4 se muestra una comparación del consumo energético de los diferentes procesos para la obtención de etanol anhidro, donde el proceso usando tamices moleculares presenta un menor consumo energético.

Tabla 2.4 Consumos energéticos de diferentes procesos de deshidratación

Referencia	Tipo de Proceso	MJ/kg de etanol
Avilés-Martínez <i>et al.</i> ,2011	Destilación azeotrópica con Glicerol	2.66
Fu, 2004	Destilación extractiva con acetato de potasio y Etilenglicol	3.58
Pinto <i>et al.</i> , 2000	Destilación extractiva con cloruro de calcio	5.02
Zhu <i>et al.</i> , 2016	Destilación extractiva con [EMIM][BF ₄]	2.27
Li <i>et al.</i> , 2015	Destilación extractiva con gasolina	3.88
Novita <i>et al.</i> , 2018	Pervaporación	1.66
Chen <i>et al.</i> 2014	Tamices Moleculares	1.291

* No incluye la energía utilizada en la regeneración de la sal

Para el desarrollo del proceso de deshidratación de etanol anhidro a partir de sorgo dulce presentado en este trabajo, se elige el proceso con tamices moleculares usando como material adsorbente zeolitas naturales del tipo clinoptilolita, proveniente de la región de Jalisco, México.

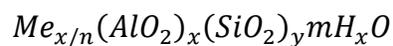
2.4.1 Adsorción con Tamices moleculares

Aunque la difusión de las zeolitas ha tenido lugar en los últimos cuarenta años, el descubrimiento de zeolitas naturales data de 1756, cuando el geólogo A. Cronstedt observó que ciertos minerales, como la estilbita, al ser calentados fundían y hervían al mismo tiempo, por lo que se les denominó zeolitas (del griego “zeo” hervir y “lithos” piedra). Pronto se observó que estos minerales eran capaces de intercambiar sus iones metálicos en disoluciones acuosas y que, una vez

anhidros, podían adsorber selectivamente distintos compuestos. Por todo ello también se les llamaron tamices moleculares.

Milton *et al.*, (1948) atraídos por las potenciales aplicaciones industriales de las zeolitas, comenzaron a trabajar en su síntesis, sintetizándose un gran número de ellas diez años después, unas análogas a las naturales y otras totalmente nuevas, como las zeolitas denominadas A y X (sintéticas), que empezaron a producirse industrialmente.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos de fórmula general:



Donde x, m y n son números enteros correspondientes a la celdilla y Me es un catión metálico de valencia n . La estructura tiene una relación de oxígeno a metal de 2, con tetraedros de composición $[SiO_2]$ y $[AlO_2]$ y una carga negativa igual al número de átomos de aluminio en posiciones estructurales. La estructura consiste en una red tridimensional de tetraedros SiO_4 y AlO_4^- , con los átomos de silicio o aluminio en el centro (átomos T), y los oxígenos (O) en los vértices. Estos tetraedros (unidad fundamental) se enlazan por sus átomos de oxígeno originando estructuras poliédricas (poliedros simples) que constituyen las estructuras secundarias. Finalmente, estos poliedros se unen formando las estructuras terciarias más o menos complejas. Las diferentes formas de coordinación de los tetraedros, así como la relación silicio/aluminio originan los distintos tipos de zeolitas. En este proceso, se van formando cavidades o canales de distinto tamaño, donde se alojan cationes y moléculas de agua, y que están conectados entre sí por medio de aberturas o poros de dimensiones constantes. Cada átomo de aluminio que sustituye isomórficamente a uno de silicio proporciona una carga negativa, la cual se neutraliza con las cargas positivas que aportan los cationes (Koohsaryan *et al.*, 2016).

Las aplicaciones industriales de las zeolitas son consecuencia de sus propiedades físico-químicas. Muchas de estas propiedades resultan tan ventajosas que han motivado la sustitución de otros productos convencionales por zeolitas en

numerosos procesos industriales. De estas propiedades, podemos distinguir como más importantes la adsorción, el intercambio iónico y la actividad catalítica.

Es característica común de las zeolitas que al ser calentadas a vacío o en corriente de gas (N_2 , He, aire) pierdan el agua de hidratación que alojan en sus cavidades, sin que se modifique su estructura (Pan *et al.*, 2019).

En el análisis de la operación de adsorción, al igual que en otras operaciones de transferencia de masa, se utilizan modelos para el diseño, análisis de alternativas, optimización o simplemente para la obtención de datos experimentales. La formulación de algunos de estos modelos requiere:

- El establecimiento de las relaciones de equilibrio y de la capacidad de adsorción de los sistemas
- El establecimiento de la rapidez de la adsorción con respecto a los fenómenos difusivos y cinéticos de superficie.
- Los balances de masa y energía del sistema de adsorción específico
- Las condiciones iniciales y de frontera del sistema

Las operaciones de adsorción son utilizadas en la obtención de diversos tipos de productos biotecnológicos, debido a esto es necesario profundizar en aspectos fundamentales de la operación (Bukowski *et al.*, 2018), de estos pueden destacarse cuatro:

- Los tipos de adsorción según el tipo de interacción soluto – adsorbente.
- Los tipos de adsorbentes
- Las relaciones de equilibrio
- La cinética de la adsorción

2.4.2 Tipos de adsorción según la interacción soluto – adsorbente

De acuerdo al tipo de interacción del soluto con el adsorbente, se pueden distinguir cuatro tipos básicos de adsorción (De Gisi *et al.*, 2016):

1. Física. Las fuerzas de atracción entre el soluto y el adsorbente son de tipo London-van Der Waals.
2. Iónica. La diferencia de cargas entre el adsorbente y el soluto genera atracciones electrostáticas más fuertes y selectivas.
3. Hidrofóbica. Se produce por interacciones entre regiones hidrofobias del soluto y el adsorbente
4. Por afinidad. Está basada en interacciones altamente específicas entre el adsorbente y el soluto, lo que caracteriza a este tipo de adsorción como altamente selectiva.

2.4.3 Tipos de adsorbentes

En el establecimiento de un sistema de adsorción es necesario seleccionar cuidadosamente el tipo de adsorbente que se va a utilizar. En este proceso de selección los principales parámetros a considerar son las propiedades físicas del adsorbente, tales como: resistencia mecánica, área por unidad de volumen, porosidad interna y del lecho, forma y tamaño de la partícula. Asimismo, es de fundamental importancia la capacidad de adsorción del sólido, la cual está fuertemente influida por su carga y su relativa hidrofobicidad.

En consideración con la estructura de la zeolita es conveniente considerar las estructuras como un acumulado de un ensamblaje de una construcción secundaria, las cuales son por sí solos poliedros compuestos por tetraedros de SiO_4 y AlO_4 (Bukowski *et al.*, 2018).

Cada átomo de aluminio introduce una carga negativa en la estructura la cual debe ser balanceada por un catión intercambiable. Los cationes intercambiables están localizados en sitios preferentes dentro de la estructura y juega un rol muy importante en la determinación de las propiedades de adsorción. El cambio de los cationes intercambiables por intercambio iónico provee un útil y amplio significado explotable en la modificación de las propiedades de adsorción (Li *et al.*, 2017).

La relación Si/Al en una zeolita nunca es menor a 1.0. Las propiedades de adsorción muestran una transición sistemática a partir de tamices ricos en aluminio, la cual tiene altas afinidades para agua y otras moléculas polares, las sílicas microporosas como silicalita es esencialmente hidrofóbica y adsorbe n-parafinas de preferencia agua. La transición de hidrofílica a hidrofóbica normalmente ocurre en una relación de Si/Al entre 8 y 10. Por una decisión apropiada de la estructura, la relación Si/Al y la forma catiónica, adsorbentes con amplia propiedad de adsorbancia puede ser preparada. Es entonces posible en ciertos casos, ajustar las propiedades adsorptivas para alcanzar la selectividad adecuada para una separación requerida.

La difusividad intracristalina y por lo tanto la selectividad cinética y en casos extremos, las propiedades del tamiz molecular están determinadas principalmente por los diámetros libres de las ventanas en la estructura del canal intracristalino (Pan *et al.*, 2019).

2.4.4 Fuerzas y energías de adsorción

Las fuerzas que involucran la adsorción física incluyen las fuerzas de Van der Waals (dispersión – repulsión) e interacciones electrostáticas que comprende las interacciones de polarización, dipolo y cuadrupolo. La contribución de Van der Waals está siempre presente mientras la contribución electrostática es significativa solo en el caso de adsorbentes como lo son las zeolitas tienen una estructura iónica. Sin embargo, para la sorción de pequeñas moléculas dipolares como H₂O y NH₃ sobre zeolitas la contribución electrostática puede ser muy grande, dando lugar a altos calores de adsorción inusuales (25 – 30 Kcal/mol).

2.5.5 Relaciones de equilibrio

El análisis de los procesos de adsorción requiere de datos de equilibrio que se expresan normalmente como isothermas de adsorción. Las isothermas son parte esencial para modelar la adsorción y por lo tanto para el diseño, cálculo de

eficiencias y costos de la adsorción. Las isothermas nos permiten estimar el grado de purificación que puede ser alcanzado, la cantidad de adsorbente requerido, y la sensibilidad del proceso respecto a la concentración del producto.

En los procesos de adsorción que se presentan en las bioseparaciones existen cuatro tipos básicos de isothermas: la isoterma de Freundlich, la lineal, la de Langmuir y la irreversible.

La isoterma de Langmuir relaciona la adsorción de moléculas en una superficie sólida con la presión de gas o concentración de un medio que se encuentre encima de la superficie sólida a una temperatura constante. La ecuación fue determinada por Irving Langmuir por concentraciones teóricas en 1916. Para ello postuló que: “Los gases, al ser adsorbidos por la superficie del sólido, forman únicamente una capa de espesor monomolecular”. Además, visualizó que el proceso de adsorción consta de dos acciones opuestas, una de condensación de las moléculas de la fase de gas sobre la superficie, y una de evaporación de las situadas en la superficie hacia el gas. Cuando principia la adsorción, cada molécula que colisiona con la superficie puede condensarse en ella, pero al proseguir esta acción, cabe esperar que resulten adsorbidas aquellas moléculas que inciden en alguna parte de la superficie no cubierta todavía, pero además una molécula es capaz de liberarse por la agitación térmica escapándose hacia el gas. Cuando las velocidades de condensación y de liberación se hacen iguales entonces se establece el equilibrio (Foo and Hameed, 2010).

El modelo de Freundlich tiene un origen empírico, puede demostrarse teóricamente considerando que la magnitud del calor de adsorción varía exponencialmente con el recubrimiento de la superficie. En esta isoterma no hay un recubrimiento límite ni se propone una adsorción monomolecular, sino multimolecular. (Foo y Hameed, 2010).

2.4.6 Cinética de la adsorción

El estudio de las isotermas de adsorción nos permite determinar para un sistema soluto – adsorbente dado, el grado de separación que puede ser logrado y la sensibilidad del proceso con respecto a la concentración del soluto. Sin embargo, para el desarrollo del modelo de la adsorción es necesario poder establecer, mediante el empleo de coeficientes de transferencia de masa, la velocidad de adsorción o el tiempo necesario para alcanzar una cierta separación. En el caso que la adsorción sea bastante rápida, el sistema permanecerá esencialmente en equilibrio y el modelo se simplifica. En la mayoría de los casos las interacciones soluto – adsorbente no ocurren instantáneamente (Karimi *et al.*, 2019).

La velocidad efectiva de la adsorción depende tanto de las condiciones de operación (flujo, temperatura, composición y presión), como de la configuración del sistema (intermitente, columna, etc.) y del tamaño del equipo donde se realizará la operación, el cual es descrito por los mecanismos de transporte.

2.5.7 Mecanismo de transporte

El estudio de los mecanismos de transporte consiste en establecer las expresiones de la rapidez de la adsorción a nivel local, es decir considerando el comportamiento de una partícula adsorbente o un elemento de volumen de un sistema.

En los procesos de adsorción se utilizan materiales porosos que ofrecen una gran área por unidad de volumen con el propósito de recuperar la mayor cantidad de soluto posible en un volumen dado. Para que una partícula de soluto pueda ser adsorbida en la superficie de un poro del adsorbente, el soluto tiene que pasar del seno de la fase líquida a la superficie del adsorbente.

Varias resistencias al movimiento del soluto existen en este proceso que pueden visualizarse (Yang, *et al.*, 2016) como:

- Resistencia de la película del líquido que rodea el adsorbente: primero el soluto difunde desde el seno del líquido a través de la película de líquido que rodea a la partícula adsorbente.
- Resistencia a la difusión en el seno del adsorbente: En algunos tipos de adsorbentes el soluto difunde a través del seno del adsorbente. A este fenómeno se le conoce como difusión en la fase del adsorbente.
- Resistencia a la difusión dentro del poro: debido a que el área de la superficie interior del poro es mucho mayor que la superficie exterior, generalmente la adsorción se efectúa principalmente dentro del poro, por lo que el soluto debe difundir a través del líquido al interior de los poros.
- Resistencia a la reacción en la superficie: el soluto una vez situado en el sitio de adsorción se une a éste por medio de una reacción de superficie, la cual es un proceso finito, pero generalmente más rápido que los procesos anteriores.

Tihmillioglu *et al.*, (1996) mencionaron que el costo de la separación y purificación es una de las mayores consideraciones en la producción de etanol anhidro, la deshidratación usando tamices moleculares es complementada comúnmente con el proceso de destilación convencional, también menciona que la velocidad de adsorción es primeramente controlada por la resistencia en la difusión intrapartícula en el poro y una contribución de la resistencia de la película exterior. Evaluó el efecto de la cantidad de zeolita, del tamaño de partícula, y la temperatura en una cinética de adsorción. Determinó que la capacidad de adsorción de agua para zeolita natural de la región de Bigadic, (Turquía) es de 0.13 g agua/g zeolita. El efecto de la temperatura muestra que un decremento en ésta incrementa la capacidad de adsorción, la comparación del efecto del tamaño de partícula indica una mayor adsorción para partículas pequeñas.

Yamamoto *et al.*, (2012) evaluaron la adsorción de agua en zeolitas comerciales (LTA-Na, LTA-K, LTA – Ca, FAU – Na y MOR-Na) con diferente estructura y diferentes especies de intercambio catiónico, mediante mediciones en fase líquida y gaseosa determinando la isoterma de adsorción y la curva de ruptura. La medición de la curva de ruptura fue analizada mediante un modelo dinámico de

adsorción para evaluar la difusividad del agua en la zeolita. Determinó que el modelo de Langmuir describe el equilibrio de adsorción con mayor precisión que el modelo de Freundlich. Demuestra que los cationes monovalentes, como sodio y potasio, interactúan fuertemente con las moléculas de agua presentando un gran diferencial del calor de adsorción. Encontraron que la zeolita FAU-NA presenta una mayor capacidad de adsorción de agua en etanol en comparación con otras zeolitas.

2.5 Regeneración

En la operación de adsorción en un tiempo determinado la zeolita disminuye su capacidad de adsorción lo que provee una disminución en la calidad del producto, esto quiere decir que la zeolita se ha saturado con el líquido adsorbido, la liberación de éste debe realizarse para devolver la capacidad de adsorción de la zeolita a su estado original, esto permite la reutilización del material adsorbente en el proceso de adsorción (ciclo de regeneración).

Se han desarrollado diferentes métodos de regeneración, entre ellas la tecnología de adsorción por variación de presión (Pressure Swing Adsorption), PSA y el método de variación de temperatura (Temperature Swing Adsorption), TSA (Simo, *et al.*, 2009).

2.5.1 Método de regeneración PSA

La desorción se lleva a cabo reduciendo la presión a una temperatura esencialmente constante y luego purgando el lecho a baja presión (Kupiec *et al.*, 2008). La diferencia básica entre la oscilación de presión y la operación de oscilación térmica se muestra esquemáticamente en la Fig. 2.7 los isotermas muestran la oscilación de presión, oscilación térmica y la operación combinada de oscilación de presión-temperatura para un proceso de adsorción.

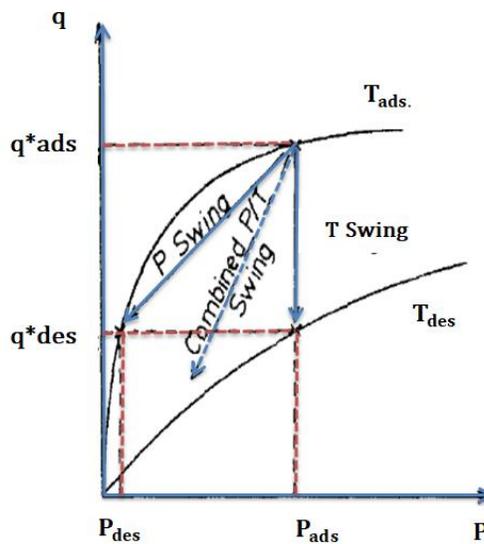


Figura 2.7. Isotermas que muestran la oscilación de presión

En el ciclo de variación de presión PSA, desarrollado por Skarstrom en 1960, se realizaron dos pasos de adsorción y desorción/purga en dos camas adsorbentes, lo que permite la transformación de una alimentación continua. Por la década de 1970, la tecnología PSA ya fue aplicada a granel en separaciones tales como la separación del aire para producir nitrógeno, oxígeno y la eliminación de impurezas de corrientes de gas. Los procesos PSA más importantes hoy en día son la separación de aire, secado de aire y producción de hidrógeno. Se han introducido nuevas características tales como: despresurización, paso de igualación de presión, camas de tratamiento previo y purga por adsorción. Tales procesos han atraído mayor interés recientemente debido a sus requerimientos de bajo consumo de energía y costos de inversión de capital baja (Kupiec *et al.*, 2009).

2.5.2 Método de regeneración TSA

El proceso de regeneración por variación térmica es un método que generalmente utiliza una corriente de gas caliente a la temperatura a la que las especies

adsorbidas se desorben y se retiran del lecho en la corriente de fluido (Chen *et al.*, 2014).

Por otra parte, la adsorción por variación de temperatura TSA se refiere para componentes muy fuertemente adsorbidos, puesto que un modesto cambio de temperatura produce un gran cambio en el equilibrio de adsorción de gas-sólido. La dependencia de la temperatura de la constante de equilibrio de adsorción se rige por una ecuación de van Hoff. Dado que la adsorción es un proceso exotérmico y que las especies más fuertemente adsorbidas generalmente tienen los calores de adsorción más altos, se puede lograr una gran disminución en la concentración de la fase adsorbida en equilibrio con una concentración de fluido especificada mediante un aumento de la temperatura (Gabrus *et al.*, 2018).

El proceso más simple de variación térmica (TSA) opera con dos lechos, uno de adsorción y el otro de regeneración, con el fin de proporcionar continuidad de flujo. Un esquema general es como la Figura 2.8.

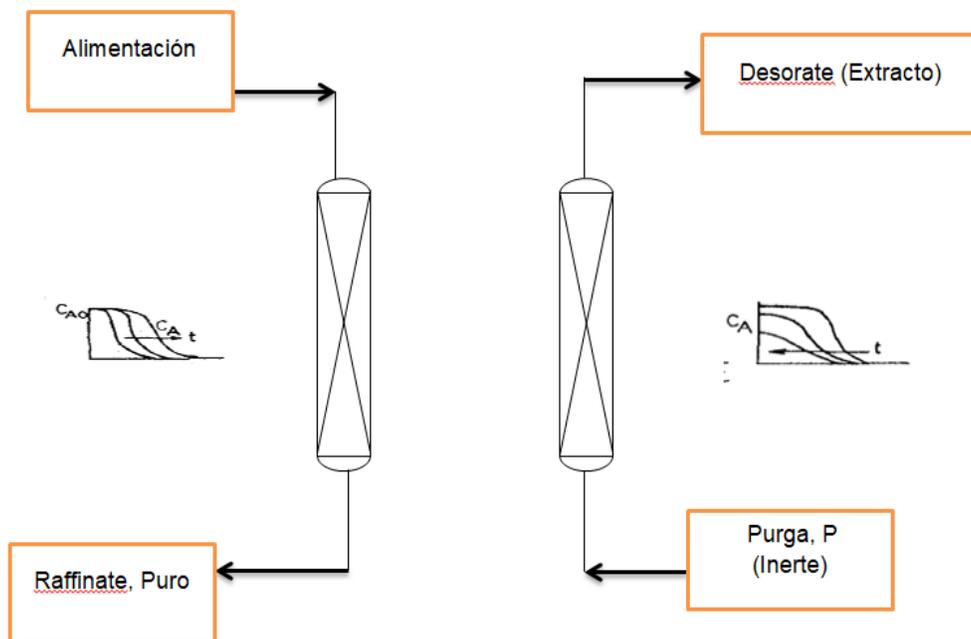


Figura 2.8 Sistemas de dos lechos con sistema continuo

Se puede obtener un uso más eficiente del adsorbente en sistemas de lechos múltiples, pero dado que el costo aumenta con la complejidad, los sistemas de lechos múltiples generalmente no se justifican, excepto cuando las tasas de adsorción son bajas. Los sistemas básicos de dos lechos son estándar para la mayoría de las aplicaciones de fase de vapor, incluidos secadores de gas, sistemas de recuperación de solventes y sistemas de endulzamiento de gas natural.

Esto significa que a temperaturas elevadas el isoterma se vuelve mucho menos favorable para la adsorción (más favorable para la desorción) y a temperaturas suficientemente altas incluso las especies más fuertemente adsorbidas pueden desorber con facilidad y con concentraciones relativamente altas en el efluente.

En un sistema de dos lechos, los tiempos de los ciclos de adsorción y desorción (incluido en los pasos de calentamiento y enfriamiento) deben ser iguales y esto limita la flexibilidad y reduce de alguna manera la efectividad con la que se puede utilizar la capacidad adsorbente. La deshidratación de alcoholes en fase líquida, se puede aplicar el proceso TSA, consiste en la deshidratación que elimina el agua de la mezcla líquida de agua y alcohol en un lecho fijo de tamices moleculares de zeolita y, a continuación, la etapa de desorción de agua se lleva a cabo en la misma columna usando un flujo de aire de purga caliente (Gabrus, 2015).

La Figura 2.9 muestra un sistema continuo para la deshidratación de alcoholes en fase líquida la cual tiene lugar en la columna 1 con un flujo de solución desde el fondo de la columna. La fase de deshidratación de alcoholes en la fase líquida continúa hasta la rotura del lecho del tamiz molecular.

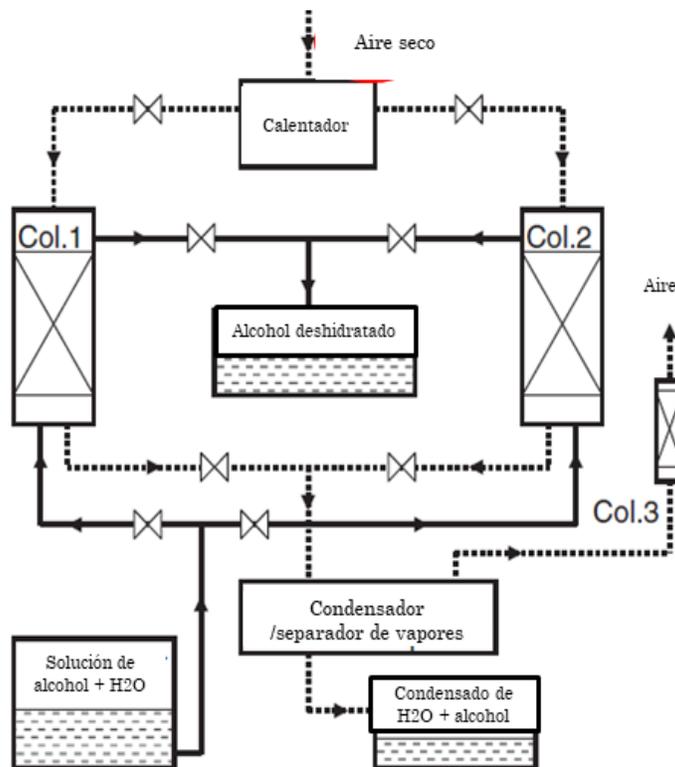


Figura 2.9 Regeneración por el método TSA

En la operación de adsorción - regeneración del lecho empacado las columnas operan de manera alterna, en la columna 1 se lleva a cabo la adsorción mientras que en la columna 2 ya saturada se lleva a cabo la regeneración y viceversa cuando la columna 1 se satura. La regeneración termina cuando el volumen del tanque de almacenamiento del agua recuperada no cambia (Gabrus, *et al* 2015). Para determinar experimentalmente el equilibrio de la adsorción de agua en zeolitas usaron los modelos de equilibrio de Langmuir y Freundlich.

Uyazán *et al.*, (2004) mencionaron que la regeneración se lleva a cabo haciendo pasar una corriente de gas caliente (N_2 o CO_2) a través del lecho de tamiz molecular. Este gas debe ser químicamente inerte, de alta pureza y con una presión cercana a 1.378 kPa (200 psig). Esta operación permite alargar la vida promedio del tamiz molecular hasta por 10 años.

Kupiec *et al.*, (2013) realizaron experimentos a nivel laboratorio sobre un proceso de regeneración mediante el proceso de variación de presión PSA (pressure swing adsorption) el método se lleva a cabo bajando la presión del sistema en

combinación con una purga del lecho mediante un agente inerte. El sistema consiste en una columna con un diámetro de 13,7 mm y una longitud de 300 mm. En la columna a varias alturas se instalaron 3 termopares (5) (Fig. 2.10) para medir las temperaturas a lo largo del lecho. La columna se alimentó desde la parte superior con una mezcla gaseosa de etanol y agua a 0.2 atm de presión. El tiempo de regeneración fue de 15 minutos.

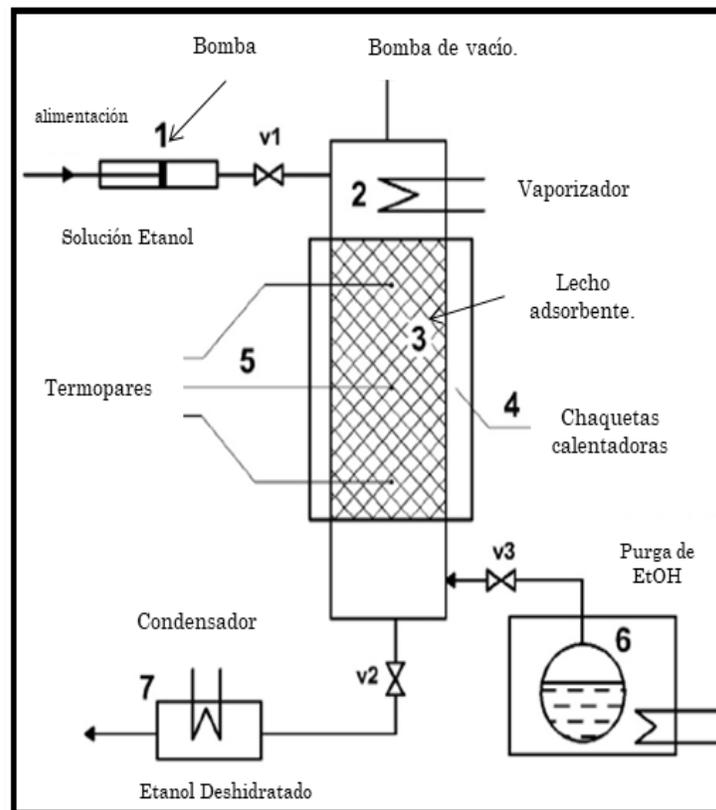


Figura 2.10. Regeneración por el método PSA.

2.6 Modelado matemático y simulación en lenguaje Fortran

Debido a que, en el caso donde el análisis del proceso es complejo, es recomendable el desarrollo de una aplicación (programa computacional pequeño) para el problema particular. Los experimentos basados en modelos matemáticos a

menudo representan una alternativa más simple y menos costosa comparada con experimentos reales.

Para la solución de las ecuaciones que describen un modelo comúnmente se elige el método de diferencias finitas, debido a que los fenómenos ocurridos se rigen por derivadas parciales y dicho método consiste en discretizar el dominio, establecer un conjunto finito de puntos interiores y de la frontera donde se va a calcular el valor de la función (Kupiec *et al.*, 2008).

Para obtener el valor aproximado de la función en los puntos antes mencionados (en adelante nodos), se sustituyen las derivadas parciales para cada punto por cocientes de diferencias entre los valores de la solución en distintos puntos, obteniéndose un sistema algebraico de ecuaciones lineales con el mismo número de ecuaciones que de incógnitas.

El lenguaje de programación Fortran es una herramienta viable debido a su gran capacidad de análisis numérico, así como la identificación de errores de codificación que podría causar un problema en la consecución de la exactitud deseada. Debido a que, en el caso donde el análisis del proceso es complejo, es recomendable el desarrollo de una aplicación (programa computacional pequeño) para el problema particular.

Un modelo matemático puede ser utilizado para la eliminación de problemas que ocurren durante la exploración y diseños de este tipo de instalaciones, este tipo de modelos es aplicable no solo para la eliminación de agua en etanol sino también para otros compuestos orgánicos Kupiec *et al.*, (2012).

Kupiec *et al.*, (2009) desarrolló un modelo agrupado el cuál no incluye el balance de momentum obteniendo una predicción efectiva para el proceso de desorción. Esto se debe al hecho de que se consideró que el proceso opera a presión constante.

Gwadera *et al.*, (2012) realizó estudios mediante la solución de un modelo matemático evaluando la temperatura del lecho encontrando comportamientos similares a los datos experimentales.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo General

Establecer los parámetros de operación del sistema de destilación de platos combinados y diseñar el sistema de deshidratación de etanol a partir de zeolitas naturales, para una planta piloto a partir del mosto fermentado de Sorgo Dulce.

3.2 Objetivos Específicos

1. Determinar las mejores condiciones de operación del proceso de destilación de etanol, proveniente de mosto fermentado de Sorgo dulce, mediante un sistema de destilación combinado (dos tipos de platos: campana y perforados).
2. Establecer las condiciones de operación para la deshidratación de etanol en una columna de lecho empacado con zeolita natural mexicana (clinoptilolita).
3. Desarrollar un modelo matemático para el proceso de deshidratación con zeolitas artificiales
4. Establecer las mejores condiciones de regeneración de la zeolita saturada para su continua utilización en el proceso de deshidratación.
5. Diseñar el sistema de columnas para el proceso de deshidratación del etanol a nivel planta piloto y evaluar su desempeño comparándolo con los resultados obtenidos a nivel laboratorio.

4 MATERIALES Y METODOS

4.1 Proceso de Destilación

La planta piloto para la producción de bioetanol de sorgo dulce, ubicada en el Instituto Tecnológico de Veracruz, cuenta con un equipo de destilación, el cual es un sistema con un diseño alternativo (Figura 4.1) al proceso de destilación convencional. Este sistema en su interior contiene dos tipos de platos: platos perforados posicionados de manera inclinada en la sección de agotamiento y platos tipo campana en la sección de rectificación.

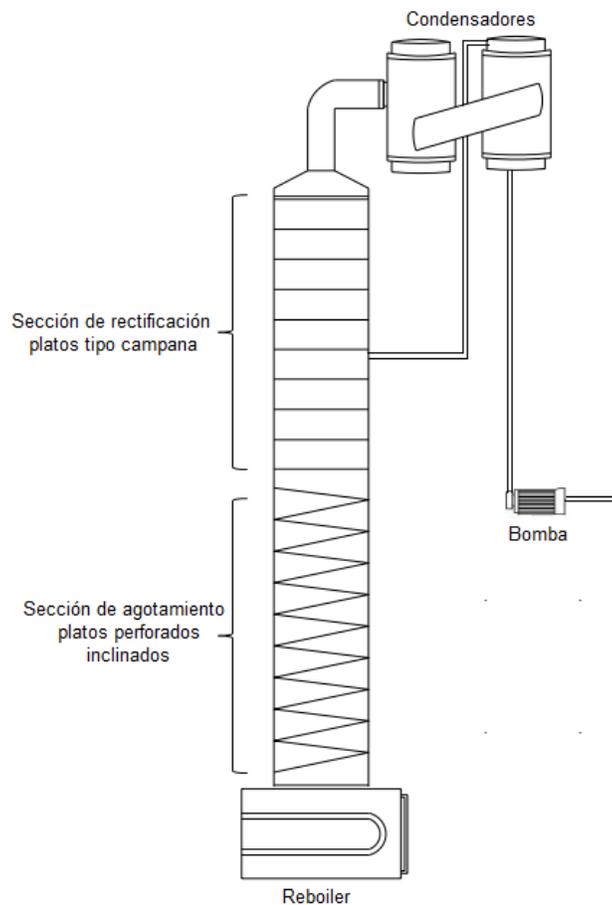


Figura 4.1 Columna de destilación de la planta piloto

El sistema de destilación de la planta piloto consta de dos columnas, ambas con el mismo diseño (dos tipos de platos) pero con diferentes características, sus especificaciones se muestran en la Tabla 4.1

Tabla 4.1 Especificaciones del sistema de destilación

Característica	Columna 1	Columna 2
Altura de la columna, m	2.2	2.2
Diámetro de la columna, cm	18	14
Número de platos campana	10	8
Número de platos perforados	18	35
Capacidad de la bomba, L/h	30 - 90	30 – 90
Número de condensadores	2	2

El flujo de alimentación de la primera columna de destilación proviene del producto de la fermentación del jugo de Sorgo dulce RB Cañero con una composición que oscila entre 8 – 10% v/v de etanol, éste se encuentra almacenado en el tanque 1 con capacidad de 3000 L (Figura 4.2), mediante la bomba 1 (bomba de flujo variable) la alimentación es enviada al condensador 1 de la misma columna donde se precalienta el flujo con los vapores de etanol que fluyen de la sección de rectificación donde perderían calor latente, una vez precalentada la alimentación se introduce a un plato que se encuentre en la parte media de la columna (por determinar). El producto destilado de la columna 1 es el flujo de alimentación de la columna 2, el sistema de alimentación es igual al de la columna 1. Las vinazas de los fondos de ambas columnas son enviadas a un cárcamo situado a un costado de la planta piloto.

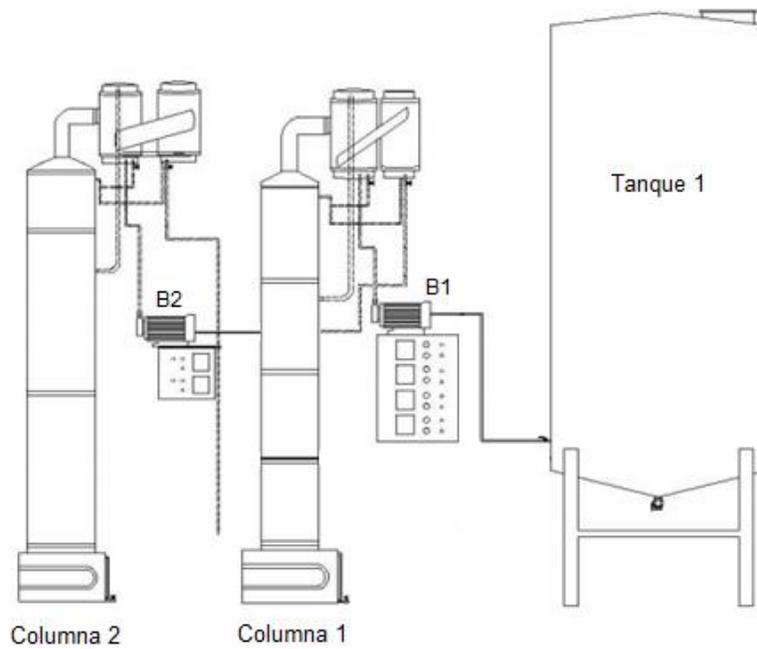


Figura 4.2 Sistema de almacenamiento – destilación

Para el funcionamiento eficiente de este sistema es necesario primeramente establecer los parámetros de operación ya que no se cuenta con especificaciones por parte del fabricante. Para esto, se realizaron los siguientes estudios:

- Evaluación del flujo de alimentación
- Evaluación del plato de alimentación
- Evaluación de la relación del reflujo
- Evaluación de la tasa de calor

Cada uno de estos parámetros debe operar en función de la concentración de etanol en el flujo del destilado X_D , para la primera columna una concentración mayor al 50%v/v y en la segunda columna llegar hasta su punto azeotrópico 96.5% v/v.

4.1.1 Evaluación del plato de alimentación

Para la elección del plato de alimentación, se realizaron pruebas preliminares para cada columna de destilación. Los platos que se evaluados se muestran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Platos de alimentación evaluados

	Columna 1	Columna 2
Plato de alimentación	6	5
	7	6
	8	7
	9	8

En cada una de las pruebas debe medirse la concentración de etanol en el flujo del destilado (X_D) y fondo (X_B).

4.1.2 Evaluación del flujo de alimentación

Para evaluar la variación del flujo de alimentación, en cada columna se encuentra instalada una bomba dosificadora marca Milton Roy que opera mediante pulsaciones, el flujo de alimentación se encuentra en un rango entre 20 - 80 L/h, del cual se realizaron incrementos de 10 L/h para cada columna.

4.1.2 Determinación de la tasa del reflujo

Las variaciones en la tasa del reflujo en cada una de las columnas se realizaron con la válvula tipo compuerta instalada a la salida del condensador. Debido a que el reflujo influye en la concentración del destilado, el reflujo real se determinó al obtener la concentración del destilado más alta. Se tomó como punto de partida la tasa de reflujo que proporciona el simulador Aspen Plus al realizar una simulación de un sistema de destilación convencional.

4.1.3 Determinación de la tasa de calor

El flujo a destilar se vaporiza en el reboiler de la columna, su fuente de calentamiento es una resistencia, para determinar la capacidad de las resistencias

adecuada se cuenta con tres de diferentes capacidades: 3000, 4500 y 6000 W, por lo que se efectuaron pruebas con cada una de ellas.

4.1.4 Diseño de experimentos para la determinación de parámetros

Debido a la interacción de cada una de las variables a determinar se empleó un diseño de experimentos donde se involucró el plato de alimentación, el flujo de alimentación, la relación de reflujo y la tasa calor. Se usará un diseño $2^3 + 1$ punto central.

Para la columna 1 se realizaron los experimentos presentados en la Tabla 4.3 para cada plato de alimentación seleccionado en el apartado 4.1.2.

Tabla 4.3 Diseño de experimento $2^3 + 1$ punto central para la Columna1

# Exp.	Flujo de alimentación L/h	Relación de reflujo	Tasa de calor, W	Flujo de destilado, X_D *	Flujo del fondo, X_B *
1	55	1.1	3000	--	--
2	65	1.1	3000	--	--
3	55	1.3	3000	--	--
4	65	1.3	3000	--	--
5	55	1.1	6000	--	--
6	65	1.1	6000	--	--
7	55	1.3	6000	--	--
8	65	1.3	6000	--	--
9	60	1.2	4500	--	--

Para la columna 2 se realizaron los siguientes experimentos presentados en la Tabla 4.4 para cada plato de alimentación seleccionado en el apartado 4.1.2.

Tabla 4.4 Diseño de experimento $2^3 + 1$ punto central para la Columna 2

# Exp.	Flujo de alimentación L/h	Relación de reflujo	Tasa de calor W	Flujo de destilado X_D^*	Flujo del fondo X_B^*
1	20	0.8	3000	--	--
2	30	0.8	3000	--	--
3	20	1.0	3000	--	--
4	30	1.0	3000	--	--
5	20	0.8	6000	--	--
6	30	0.8	6000	--	--
7	20	1.0	6000	--	--
8	30	1.0	6000	--	--
9	25	0.9	4500	--	--

Los parámetros de operación se evaluaron por cada lote del producto fermentado que consta de 1200 L.

El producto del destilado (etanol al 96.5 % v/v) es el flujo de alimentación del proceso de deshidratación de etanol mediante tamices moleculares, usando como material adsorbente zeolita del tipo clinoptilolita.

4.2 Proceso de Deshidratación mediante Tamices Moleculares

Para el estudio de este proceso se utilizó como material adsorbente zeolita natural del tipo clinoptilolita proveniente del estado de Guadalajara, Jalisco del proveedor Procomine, las características de la zeolita se muestran en las Tablas 4.5, 4.6 y 4.7.

Tabla 4.5 Información general de la zeolita natural clinoptilolita cálcica

Nombre químico	Hidroaluminosilicato
Fórmula química	$(Ca, K_2, Na_2, Mg)_4Al_8Si_{40}O_{96}24H_2O$
Características	Alto grado de hidratación Capacidad de intercambio iónico Estabilidad de la estructura del cristal Adsorción de gases y vapores Ecológico e inocuo

Tabla 4.6 Composición química de la zeolita natural clinoptilolita cálcica

Compuesto	Composición	Compuesto	Composición
Al ₂ O ₃	12.7%	Na ₂ O	3.10%
CaO	0.48%	SiO ₂	68.2%
Fe ₂ O ₃	2.20%	K ₂ O	2.90%
MgO	0.58%		

Tabla 4.7 Propiedades físicas de la zeolita natural clinoptilolita cálcica

Apariencia	Color rosa claro a blanco	Absorción de agua	43 – 50%
Olor	Ninguno	Diámetro de poros	3 – 9 Angstroms
Porosidad	45 - 50%	Densidad a granel	1.16 ton/m ³
pH	6.5 a 7.5		

El desempeño de la zeolita natural mexicana en el proceso de adsorción de agua en etanol fue comparado con el desempeño de dos zeolitas artificiales: LV-NENG (1mm) proveniente de china y Sorbead (2.6mm) proveniente de la India. Las propiedades de las zeolitas artificiales se presentan en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8 Propiedades de las zeolitas artificiales

Zeolita	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Porosidad	Diámetro	Forma	Tamaño de
	p/p%	p/p%	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%	%	de poro		Particula, mm
LV-NENG	2	1	-	-	-	0.33	0.66	20 - 80	3	Esférica	1
Sorbead	12	12	-	-	-	0.48	0.72	30 -65	3	Esférica	2.6

El tamaño de partícula evaluado en este proceso es distinto para cada tipo de zeolita, para referenciarlas se denominó la nomenclatura presentada en la Tabla 4.9.

Tabla 4.9 Nomenclatura para cada tamaño de zeolita clinoptilolita

Nomenclatura	Descripción de la Zeolita	Tamaño (mm)
Zeolita #1	Clinoptilolita mexicana	1 – 1.5
Zeolita #2	Clinoptilolita mexicana	3
Zeolita #3	Clinoptilolita mexicana	5
Zeolita #1A	LV-NENG	1
Zeolita #2A	Sorbead	2.4

4.2.1 Análisis de la capacidad de adsorción

La metodología para evaluar la capacidad de adsorción (Yamamoto *et al.*, 2012) se llevó a cabo de la siguiente manera:

Las zeolitas a evaluar se acondicionan por activación térmica en la estufa thermo scientific Lab line instalada en el laboratorio de bioingeniería a 150°C por 24 horas posteriormente debe mantenerse en un desecador para prevenir la adsorción de humedad en el ambiente antes de su estudio.

Un volumen de 10 ml de la mezcla de etanol-agua con concentraciones variadas de la concentración de agua en etanol (3.5, 4, 5, 6, 7 y 8%v/v) es adicionada a 10 g de la zeolita activada en un frasco de vidrio sellado herméticamente, se mantiene en agitación constante a 25°C. El equilibrio de la concentración de la fase líquida es obtenido a las 24 horas.

La concentración de agua en etanol al final de la prueba se mide en el titulador Karl Fischer marca Metrohm situado en la planta piloto. Con los resultados obtenidos se calcula la isoterma de adsorción del agua sobre zeolita mediante la ecuación 4.1, el cual se interpreta como la relación entre la concentración en equilibrio del agua y la cantidad adsorbida de agua sobre el material adsorbente.

$$q_e = \frac{V(c_0 - c_e)M}{m} \quad (ec. 4.1)$$

donde:

q_e El equilibrio de la cantidad de agua adsorbida sobre el adsorbente [Kg/Kg]

V El volumen de la mezcla de etanol – agua [m^3]

c_0 La concentración inicial del agua en etanol [mol/m^3]

c_e La concentración en equilibrio de agua en etanol [mol/m^3]

M Peso molecular del agua Kg/mol

m masa del adsorbente Kg

4.2.2 Análisis de la isoterma de adsorción

La determinación de la isoterma es analizada con base en los modelos lineal, de Langmuir y Freundlich, las cuales son expresadas mediante las ecuaciones 4.2, 4.3 y 4.4:

Modelo lineal:

$$q_e = kc_e \quad (\text{ec. 4.2})$$

donde

q_e Cantidad de soluto adsorbida (incluyendo el soluto en el líquido de los poros del adsorbente) por cantidad de adsorbente [Kg/Kg]

c_e Es la concentración del soluto en la solución [mol/m³]

k es una constante de equilibrio [m³/mol]

Modelo de Langmuir:

$$q_e = \frac{q_0 K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (\text{ec. 4.3})$$

donde

q_0 Capacidad máxima del adsorbente [Kg/Kg]

K_L Constante de equilibrio de desorción [m³/mol]

Modelo de Freundlich:

$$q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (\text{ec. 4.4})$$

donde

n Es una constante adimensional que indica la heterogeneidad de los sitios de adsorción

K_F Constante de Freundlich [KgKg⁻¹(molm⁻³)^{-1/n}]

4.2.3 Medición de la curva de ruptura en el lecho empacado

Para evaluación de la curva de ruptura se diseñó una columna de vidrio con medidas de 60 cm de largo y 2.5 de diámetro, una relación longitud – diámetro de

1:24 recomendada para este proceso (Ivanova *et al.*, 2010; Yamamoto *et al.*, 2012; Karimi *et al.*, 2016). Para empacar la columna se agregaron 200 g de zeolita activada, la columna se colocó sobre un matraz de bola de 3 bocas mediante la cual se vaporizó la mezcla usando una mantilla de calentamiento con regulador de temperatura. En la parte superior de la columna se adaptó un refrigerante para la condensación de los vapores.

Un flujo de vapor de etanol con una pureza de 95 – 96.5% v/v a 82°C se hizo fluir a través de la columna. Se tomó una muestra de los vapores condensados a la salida del refrigerante cada 3 minutos por 1 hora, el contenido de agua se determinó mediante el titulador Karl Fischer.

El método para predecir la forma de la curva de ruptura se realizó mediante el análisis aproximado. Este método es especialmente útil para isotermas de adsorción favorables. Bajo estas condiciones, se supone que la adsorción se desarrolla formándose una zona de transferencia de masa dentro de la columna con un perfil de concentración constante que viaja a lo largo de la columna.

Para caracterizar la curva de ruptura se seleccionan dos concentraciones. La concentración y_R de ruptura que es la máxima concentración que se puede tolerar a la salida, y la concentración y_S que corresponde a la concentración a la salida cuando el lecho se considera agotado. Una guía general es considerar:

$$y_R = 0.1y_A \quad (ec. 4.4)$$

$$y_S = 0.9y_A \quad (ec. 4.5)$$

donde y_A es la concentración de soluto en la solución a la entrada. Si se supone que la zona de transferencia de masa (ZTM) se mueve a lo largo del lecho con una velocidad constante ϑ , en el tiempo t_R existe una zona en la parte superior de la columna donde el adsorbente está saturado y una zona en el fondo de la columna donde se localiza la ZTM.

El tiempo que tarda en salir la ZTM de la columna es $\Delta t = t_S - t_R$. Por lo tanto, se puede establecer que la longitud de la columna que está saturada Z_S en el tiempo t_R es:

$$Z_S = \vartheta t_R - \vartheta \Delta t \quad (ec. 4.6)$$

donde

$$\vartheta = \frac{L}{t_R} \quad (ec. 4.7)$$

y L la longitud de la columna.

Combinando las expresiones anteriores se obtiene:

$$Z_S = L \left(1 - \frac{\Delta t}{t_R} \right) \quad (ec. 4.8)$$

La longitud de la ZTM Z_A está dada por:

$$Z_A = L \frac{\Delta t}{t_R} \quad (ec. 4.9)$$

Se pueden utilizar esta relación para estimar la fracción de lecho que está utilizando cuando termina la operación o sea en el tiempo t_R , considerando simétrica la curva de ruptura, de tal manera que:

En la zona de saturación:

$$q = f(y_A) \quad (ec. 4.10)$$

y en la ZTM:

$$q = \frac{1}{2} f(y_A) \quad (ec. 4.11)$$

donde la funcionalidad dependerá del tipo de isoterma.

Con base en lo anterior la fracción de lecho utilizado θ está dada por:

$$\theta = \frac{f(y_A)L \left(1 - \frac{\Delta t}{t_R}\right) + \left[\frac{1}{2}f(y_A)\right] \left(L \frac{\Delta t}{t_R}\right)}{f(y_A)L} \quad (ec. 4.12)$$

$$\theta = 1 - \frac{\Delta t}{2t_R} \quad (ec. 4.13)$$

La fracción de lecho utilizado dada por la ecuación anterior debe ser obtenida experimentalmente y es utilizada para escalamiento. En este proceso, la longitud de la columna y la velocidad de alimentación deben permanecer iguales en ambas escalas para mantener el mismo patrón de adsorción. Esto conduce al diseño de columnas poco esbeltas con poca caída de presión en las cuales debe asegurarse una distribución uniforme del líquido.

La cantidad de agua adsorbida en el lecho empacado se determinó desde el tiempo de ruptura cuando la relación entre c_t y c_0 sea 0.05.

La cantidad total de agua, Q , adsorbida en el lecho empacado se estimó aplicando la siguiente ecuación:

$$Q = \frac{F\rho_f c_0}{w} \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{c_t}{c_0}\right) dt \quad (ec. 4.14)$$

Donde:

F Tasa del flujo de etanol [mLs^{-1}]

ρ_f Densidad del etanol en estado líquido [kgm^{-3}]

c_0 Concentración inicial del agua [$molm^{-3}$]

c_t Concentración del agua en etanol a la salida del lecho empacado [$molm^{-3}$]

4.3 Desarrollo del modelo matemático del sistema de adsorción

El desarrollo de un modelo matemático para este sistema puede predecir el perfil de concentración, presión y velocidad es útil para determinar la eficiencia del proceso, además sirve como base para desarrollar un sistema de control adecuado disminuyendo el número de experimentos.

Para la elección de las ecuaciones que gobiernan este sistema se tomó en cuenta las siguientes consideraciones:

- La mezcla es compuesta por un componente inerte y un componente adsorbentemente activo
- El comportamiento de la mezcla obedece la ley del gas ideal
- La fase gaseosa fluye mediante el modelo de flujo pistón
- Las propiedades físicas de las fases líquido y gaseoso no dependen de la temperatura
- La temperatura del gas y del material adsorbente es la misma en la sección transversal de la columna
- La resistencia a la transferencia de masa en la fase gaseosa es omitida
- La caída de presión del gas fluyendo a través del lecho es bajo

La cinética de adsorción es descrita por la ecuación LDF (Linear driving force)

$$\frac{d\bar{q}_m}{dt} = (k_s a)(q_m^* - \bar{q}_m) \quad (ec. 4.16)$$

donde

q_m^* Contenido de agua en las zeolitas en equilibrio con concentración en la fase gas [g].

\bar{q}_m contenido de agua en las zeolitas (promedio) [g]

$k_s a$ Coeficiente de transferencia de masa en el material adsorbente [s^{-1}] se despejó de la siguiente ecuación

$$(1 - \varepsilon)\rho_p \frac{d\bar{q}}{dt} = k_s a(c_t - c_0) \quad (ec. 4.17)$$

Donde

ε es la porosidad de la partícula

ρ_p diámetro de la partícula [m]

$\frac{d\bar{q}}{dt}$ capacidad de adsorción con respecto al tiempo (curva de ruptura) [g / g]

La ecuación general de estos modelos está basada en los siguientes balances:

Ecuación general de balance de masa

$$\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\rho_p(1 - \varepsilon)RT_0}{M_w P} \frac{\partial \bar{q}_m}{\partial t} = 0 \quad (ec. 4.18)$$

Ecuación de balance de masa de agua

$$\frac{u \partial y_{mol}}{\partial z} + \varepsilon \frac{\partial y_{mol}}{\partial t} + \frac{\rho_p(1 - \varepsilon)RT_0}{M_w} \frac{1}{P} \frac{\partial \bar{q}_m}{\partial t} = 0 \quad (ec. 4.19)$$

Ecuación de balance de calor

$$u \frac{\partial P}{\partial z} + \left[\varepsilon + \frac{c_p \rho_p(1 - \varepsilon)RT_0}{C_{mol} P} \right] \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\rho_p(1 - \varepsilon)Q_{st}RT_0}{C_{mol} M_w P} \frac{\partial \bar{q}_m}{\partial t} + \frac{4hRT_0}{d_c C_{mol} P} (T - T_w) = 0 \quad (ec. 4.20)$$

donde

u velocidad superficial del gas [m / s]

z coordenada de la longitud del lecho [m]

ε porosidad de la partícula [-]

C_{mol} calor específico del gas [J/(mol K)]

d_c diámetro de la columna [m]

d_p diámetro de la partícula [m]

h Coeficiente de transferencia de calor entre el lecho y la pared [W/(m² K)]

T_0 temperatura inicial en la adsorción [K]

T_w Temperatura de la pared [K]

ρ_g densidad del gas [kg / m³]

ρ_p densidad de la partícula [kg/m³]

y_{mol} fracción molar del agua en fase gaseosa

\bar{q}_m contenido de agua en el material adsorbente [kg/kg]

M_w masa molar del agua [kg /mol]

P Presión parcial del vapor de agua [Pa]

R constante de los gases [8.314 J/(mol K)]

Q_{st} calor isostérico de adsorción [J/mol]

El cálculo del Coeficiente de transferencia de calor entre el lecho y la pared, h , se llevó a cabo mediante la siguiente ecuación:

$$Q_{st} = hA(T_{superficie} - T_{fluido}) \quad (ec. 4.21)$$

Condiciones iniciales $0 \leq z \leq L, t = 0;$ $\bar{q}_m = 0, y_{mol} = 0, T = T_0$

Condiciones límite $z = 0, t \geq 0;$ $y_{mol} = y_{mol0}, u = u_0, T = T_0$

La solución de este modelo se realizó mediante el programa Fortran, la resolución de las ecuaciones será por el método de diferencias finitas.

El uso de la zeolita para aumentar la pureza del etanol provocó una saturación de agua en los poros del material adsorbente, por lo que para su reuso es necesario reactivarlas, es decir, eliminar el agua que ha adsorbido.

4.4 Regeneración de la Zeolita

El proceso de regeneración de las zeolitas se realizó en la misma columna de vidrio usada en el objetivo anterior. La regeneración se llevó a cabo *in situ* mediante dos métodos: método PSA (Pressure Swing Adsorption, por sus siglas en inglés) y TSA (Temperature Swing Adsorption).

4.4.1 Regeneración por el método PSA

En este estudio se determinó el volumen de etanol anhidro necesario para la regeneración del lecho empacado, además del tiempo de regeneración.

El lecho empacado fué sometido a un vacío mediante una bomba de vacío de ½ hp, se vaporizó etanol anhidro que fluye desde el fondo hasta la parte superior de la columna (Figura 4.3), los vapores condensados se tomaron como muestra cada 2 minutos. El contenido de agua se determinó en el Karl Fischer. Los resultados se presentan en una curva de desorción.

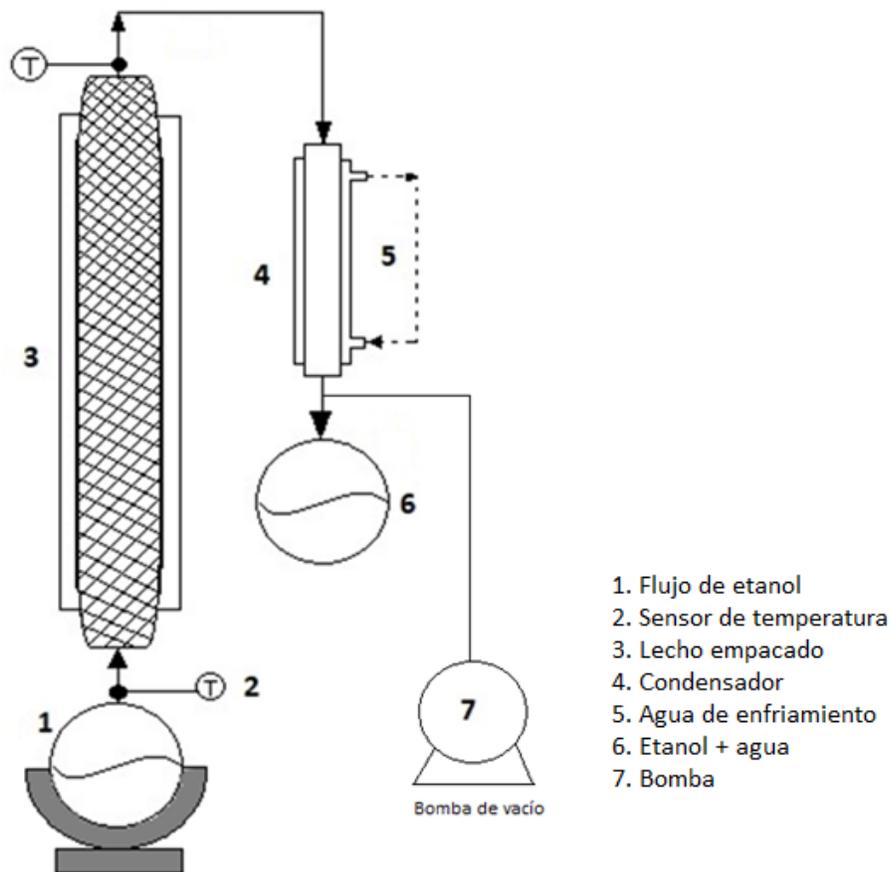


Figura 4.3 Regeneración por el método PSA

4.4.2 Regeneración por el método TSA

Para este estudio se hizo pasar un flujo de CO_2 con una temperatura entre 150 - 200°C a través del lecho empacado en dirección de la parte superior de la columna hacia el fondo como se muestra en la Figura 4.4. El CO_2 se calentó mediante un intercambiador con resistencias, regulando el flujo mediante válvulas situadas a la salida del tanque del CO_2 . Para determinar si el lecho está regenerado se pesó los gramos de zeolita activada como punto de referencia, el peso de la zeolita saturada se registró como el peso inicial de la regeneración y durante el proceso se pesó la zeolita cada 3 minutos hasta llegar al peso de referencia.

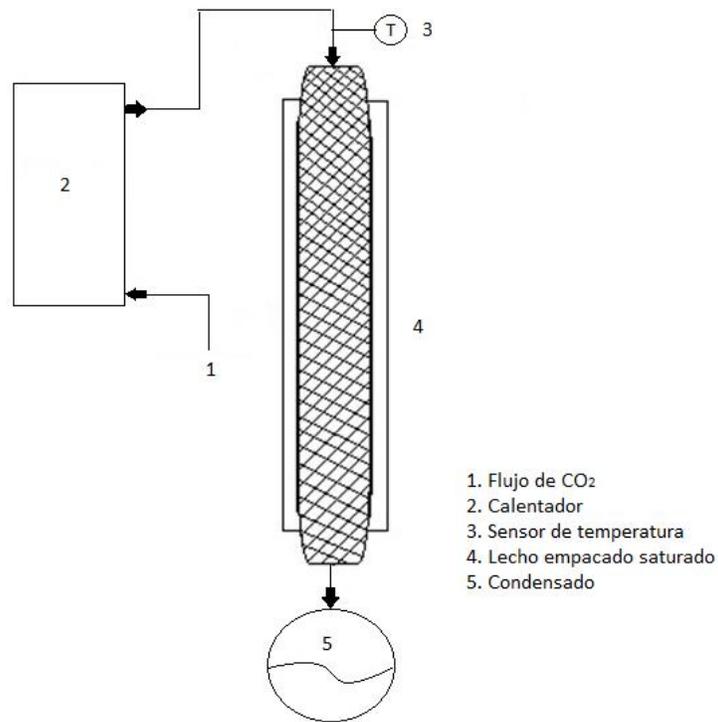


Figura 4.4 Regeneración por el método TSA

4.5 Diseño y validación en Planta Piloto

En ésta sección del presente trabajo, se realizó el diseño para el escalamiento del proceso de adsorción del lecho empacado por zeolitas naturales Mexicanas del tipo clinoptilolita, de acuerdo a los parámetros experimentales determinados a nivel laboratorio, los equipos se diseñaron para una capacidad de producción de 150 L/día de etanol anhidro, las columnas se construyeron con material de acero inoxidable y se instalaron en la “Planta piloto para la producción de bioetanol a partir de sorgo dulce” del ITVer.

Para el escalamiento de dicho proceso se consideró un arreglo que cuenta con al menos dos columnas de adsorción, debido a los tiempos de saturación y regeneración de las zeolitas.

El flujo de alimentación proviene del primer condensador (en fase vapor) de la segunda columna de destilación, el cual provee etanol con una concentración muy cercano a su punto azeotrópico, es decir al 96.5%v/v. El modo de operación general se presenta en la Figura 4.5.

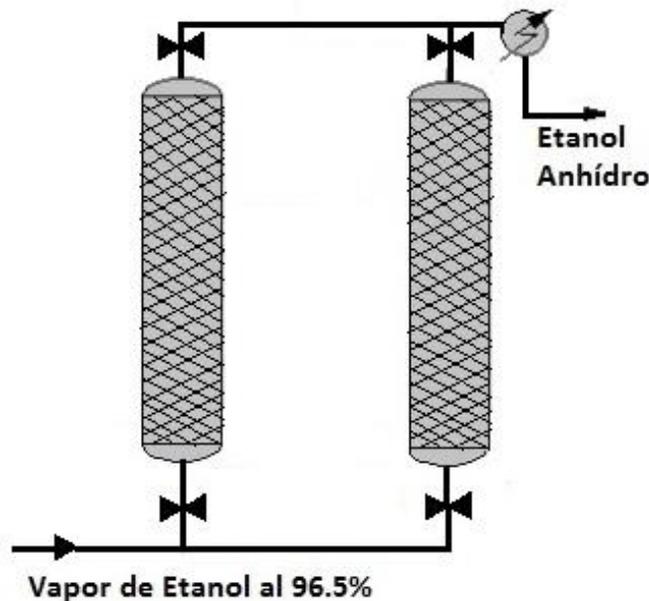


Figura 4.5 Sistema de adsorción con zeolitas naturales

Para el escalamiento de las columnas de adsorción, se consideraron los parámetros de diseño determinados en los estudios llevados a cabo a nivel laboratorio:

- ❖ Diámetro de la columna, d
- ❖ Longitud de la columna, L
- ❖ Longitud del lecho empacado
- ❖ Densidad de las zeolitas [1.16 g/cm^3]
- ❖ Tiempo de ruptura, t_b
- ❖ Flujo de alimentación, Q
- ❖ Flujo de alimentación planta piloto, Q_2

Las ecuaciones mostradas a continuación representan los cálculos de escalamiento a nivel planta piloto

a) Tasa de filtración (a nivel laboratorio)

$$FR = \frac{Q}{A} \quad (ec. 4.22)$$

Donde FR es la tasa de filtración, Q y A son el flujo y el área de la sección transversal respectivamente.

b) Área de la sección transversal del lecho empacado (a nivel piloto)

$$A = \frac{Q_2}{FR} \quad (ec. 4.23)$$

Donde

Q_2 es el flujo de alimentación a nivel planta piloto

Con los parámetros obtenidos se puede determinar el diámetro de la columna, mediante la siguiente ecuación:

$$d = \sqrt{\frac{(4 * A)}{\pi}} \quad (ec. 4.24)$$

c) La fracción de la capacidad del lecho no utilizado (LUB) a nivel laboratorio se calcula mediante la ecuación:

$$LUB = L \left(1 - \frac{t_b}{t^*} \right) \quad (ec. 4.25)$$

Donde

L es la longitud de la columna

T_b es el tiempo de ruptura

d) Masa de zeolitas requeridas para el lecho empacado a nivel planta piloto

$$V_{PB} = \frac{\pi d^2}{4} * Altura \quad (ec. 4.26)$$

Donde V_{PB} es el volumen del lecho empacado, para evitar caídas de presión en columnas de lecho empacado, es importante considerar un diseño con una relación altura-diámetro de al menos 1:20 (Teo y Ruthven, 1986). Una vez diseñados los equipos se instalaron en la sección continua a las columnas de destilación, se realizaron pruebas para validar los resultados obtenidos a nivel laboratorio y de acuerdo a la variación que presente el sistema se realizaron los ajustes pertinentes.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Análisis del proceso de destilación

Se evaluó la puesta en marcha de dos columnas de destilación instaladas en la planta piloto de bioetanol. El flujo de alimentación para la Columna de destilación 1 fue el mosto fermentado del jugo de sorgo dulce con una concentración entre 8 – 10% de etanol (Partida-Sedas *et al.*, 2017), para la Columna 2 el flujo de alimentación fue el producto del destilado de la Columna 1.

Preliminarmente se evaluó el sistema de dos columnas de destilación en el simulador ASPEN donde los resultados de la relación de reflujo (Tabla 5.1) se tomaron como punto de partida para realizar los experimentos.

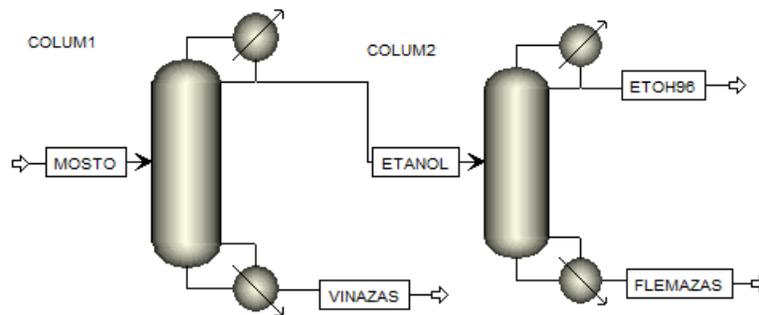


Figura 5.1 Simulación en Aspen de dos columnas de destilación

Tabla 5.1 Resultados del simulador de la relación de reflujo

Columna de destilación 1	Columna de destilación 2
1.2	0.9

Estos resultados se incluyen en el diseño de experimento para determinar la relación de reflujo óptima para cada columna de destilación.

5.1.1 Análisis del Flujo de alimentación

Se realizaron pruebas preliminares en las dos columnas de destilación de la planta piloto para determinar un flujo de alimentación aproximado, ya que el rango que proporciona la bomba dosificadora está entre 20 – 80 L/h. Las pruebas se hicieron a partir de 30 L/h aumentándolo gradualmente observando el comportamiento de la columna y monitoreando los flujos del destilado y del fondo. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.1 y 5.2 para la columna 1 y la columna 2, respectivamente.

Tabla 5.2 Resultados de la variación en el flujo de alimentación columna 1

Flujo, L/h	Concentración de Etanol, X_D	Observaciones
30	0.5	El flujo del destilado es de 4.73 kg/h
40	0.5	El flujo del destilado es de 6.39 kg/h
45	0.5	El flujo del destilado es de 7.57 kg/h
50	0.5	El flujo del destilado es de 8.5 kg/h
55	0.47	El flujo del destilado es de 9.3 kg/h
60	0.47	El flujo del destilado es de 9.94 kg/h
65	0.45	El flujo del destilado es de 10.6 kg/h con tendencia a desestabilizarse el sistema
70	-	Se presenta inundación en la columna

Tabla 5.3 Resultados de la variación del flujo de alimentación columna 2

Flujo, L/h	Concentración de Etanol, X_D	Observaciones
30	0.965	El flujo del destilado es de 7.1 kg/h
40	0.96	El flujo del destilado es de 8.28 kg/h
45	0.95	El flujo del destilado es de 9.7 kg/h
50	0.94	El flujo del destilado es de 10.8 kg/h
55	0.94	El flujo del destilado es de 11.5 kg/h con tendencia a desestabilizar el sistema

Para la columna 1 el flujo de alimentación adecuado se encuentra entre 50 – 60 L/h y para la columna 2 entre 30 – 40 L/h asegurando altas concentraciones de etanol y una operación estable.

5.1.2 Análisis del plato de alimentación

Se evaluó la localización del plato de alimentación para la columna 1 se eligieron los platos 6, 7, 8 y 9 para la columna 2 los platos 5, 6, 7 y 8. El plato de alimentación influye directamente en la concentración del flujo del destilado, en las Tablas 5.3 y 5.4 se presentan los resultados preliminares de los platos evaluados en la columna 1 y 2 respectivamente.

Tabla 5.4 Evaluación del plato de alimentación columna 1

Plato de alimentación	Concentración en el destilado, X_D
6	0.35 – 0.40
7	0.50
8	0.55 – 0.60
9	0.60 – 0.65

El plato de la alimentación en la columna 1 óptimo puede encontrarse entre el plato 8 o 9, en esta prueba se alcanzó la concentración más alta en el producto del destilado con $X_D = 0.65$.

Tabla 5.5 Evaluación del plato de alimentación columna 2

Plato de alimentación	Concentración en el destilado, X_D
5	0.93
6	0.95
7	0.965
8	0.965

El plato de alimentación en la columna 2 adecuado se encuentra entre el plato 7 u 8, alcanzando una concentración de etanol $X_D=0.965$.

Al finalizar las pruebas preliminares se realizó un diseño de experimentos 2^3+1 descrito en el apartado 4.1.5 donde se consideró el flujo y plato de alimentación, la relación de reflujo y la tasa de calor para el estudio de las dos columnas de destilación. Los resultados se presentan a continuación.

5.1.3 Diseño de experimentos

Los resultados del comportamiento de la interacción de las variables de operación (plato y flujo de alimentación, relación de reflujo y tasa de calor) sobre la composición de etanol en el flujo del destilado y fondo (X_D y X_B) se determina con el diseño de experimentos 2^3+1 presentados en la Tabla 5.5 y 5.6 para la columna 1 y columna 2 respectivamente.

Tabla 5.6 Resultados del diseño de experimentos columna 1

# Plato	Tasa de calor, W	Flujo de alimentación L/h	Relación de reflujo	X_D	X_B
8	3000	55	1.1	0.45	0.02
	3000	65	1.1	0.40	0.04
	3000	55	1.3	0.30	0.03
	3000	65	1.3	0.30	0.05
9	3000	55	1.1	0.35	0.03
	3000	65	1.1	0.30	0.05
	3000	55	1.3	0.35	0.03
	3000	65	1.3	0.30	0.05
8	6000	55	1.1	0.55	0.05
	6000	65	1.1	0.40	-
	6000	55	1.3	0.50	0.05
	6000	65	1.3	-	-
9	6000	55	1.1	0.60	0.02
	6000	65	1.1	-	-
	6000	55	1.3	0.55	0.03
	6000	65	1.3	-	-
8	4500	60	1.2	0.65	0.02
9	4500	60	1.2	0.60	0.02

Tabla 5.7 Resultados del diseño de experimentos columna 2

# Plato	Tasa de calor, W	Flujo de alimentación, L/h	Relación de reflujo	XD	XB
7	3000	20	0.8	0.85	0.20
	3000	30	0.8	0.80	0.25
	3000	20	1.0	0.87	0.20
	3000	30	1.0	0.82	0.23
8	3000	20	0.8	0.82	0.20
	3000	30	0.8	0.75	0.23
	3000	20	1.0	0.85	0.22
	3000	30	1.0	0.80	0.22
7	6000	20	0.8	0.94	0.02
	6000	30	0.8	0.92	0.02
	6000	20	1.0	0.965	0.02
	6000	30	1.0	0.92	0.05
8	6000	20	0.8	0.93	0.02
	6000	30	0.8	0.90	0.05
	6000	20	1.0	0.94	0.03
	6000	30	1.0	0.92	0.04
7	4500	25	0.9	0.96	0.02
8	4500	25	0.9	0.95	0.04

Las variables de operación para la columna 1 y 2, de acuerdo a los resultados anteriores se resumen en la Tabla 5.8

Tabla 5.8 Resultados de los parámetros de operación

Parámetros de operación	Columna 1	Columna 2
Flujo de alimentación	50 L/h	20 L/h
Relación de reflujo	1.2	1.0
Plato de alimentación	8	7
Tasa de calor	4500 W	6000W
Temperatura de operación	97°C	80°C
Flujo del destilado, kg/h	18.147	7.101
Concentración destilado, X_D	0.6	0.965
Flujo del fondo, kg/h	21.303	8.679
Concentración del fondo, X_B	$X_F = 0.02$	$X_F = 0.02$

La interacción de las variables de operación en las columnas de destilación: Flujo de alimentación, relación de reflujo, plato de alimentación y la tasa de calor, proporcionaron una composición del etanol en el destilado (X_D) de 60 % v/v y 96.5 % v/v para la columna 1 y 2 respectivamente, comportamientos similares presentados en columnas azeotrópicas estudiadas por Marriaga, (2009) para mezclas de etanol – agua, donde obtuvo en su columna 1 una X_D de 50.7 % v/v y en la columna 2 de 94.3 %v/v y en la configuración descrita por Dias *et al.*, (2015) para la destilación convencional del jugo de caña de azúcar, donde se obtiene una concentración de etanol en la Columna 1 del 50% v/v y en la Columna 2 de 93.5%v/v aproximadamente. En la literatura comúnmente se estudia el proceso de destilación para soluciones etanol – agua mediante simulaciones (Batista *et al.*, 2012; López-Plaza *et al.*, 2014; Yang *et al.*, 2012) sin embargo se encontraron pocas referencias de estudios usando mezclas reales de vinos fermentados (Bessa *et al.*, 2012; Dias *et al.*, 2011; Palacios-Bereche *et al.*, 2015). No se encontraron estudios sobre la fermentación de jugo de sorgo dulce en columnas de destilación no convencionales, por lo que el aporte de este objetivo es la

determinación de parámetros de operación de una columna con dos dispositivos de equilibrio distintos para la purificación del mosto fermentado del Sorgo dulce a nivel planta piloto, el cual presentó características competentes al ser comparado con otras configuraciones.

5.2 Deshidratación mediante tamices moleculares

En este objetivo se evaluó el desempeño de la zeolita natural mexicana del tipo clinoptilolita con tres diferentes tamaños de partícula (1, 3 y 5 mm), la cual fue comparada con dos zeolitas artificiales (LV-NENG y Sorbead) en el proceso de deshidratación de una mezcla etanol – agua en su punto azeotrópico a nivel laboratorio. Para posteriormente realizar el escalamiento a nivel planta piloto y la validación de los resultados comparándolos con los obtenidos a nivel laboratorio.

Se presentan las micrografías de las zeolitas naturales (Fig. 5.2a y b), de las zeolitas artificiales LV-NENG 1 mm (Fig. 5.3 a y b) y Sorbead 3 mm (Fig. 5.4 a y b) a 5 y 20 kx, las cuales fueron tomadas por el microscopio electrónico de barrido marca TESCAN MIRA 3 del laboratorio de Nanotecnología, UNIDA, ITVer. En la ampliación 5kx se observó una porosidad más estructurada en las dos zeolitas artificiales, en las zeolitas naturales se observan surcos, lo cual se atribuye a la forma amorfa de la partícula, también se aprecia una diferencia de la cristalinidad (a una ampliación de 20 kx) entre la zeolita natural y las artificiales la cual provee los minerales por las que están compuestas. Debido a la diferencia presentada de las estructuras internas de cada zeolita a evaluar, se espera que la capacidad de adsorción sea distinta.

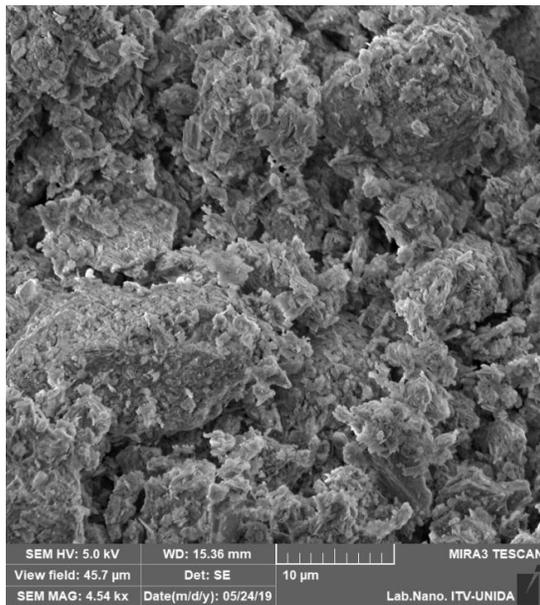


Figura 5.2a Zeolita natural clinoptilolita a una ampliación de 4.54 kx

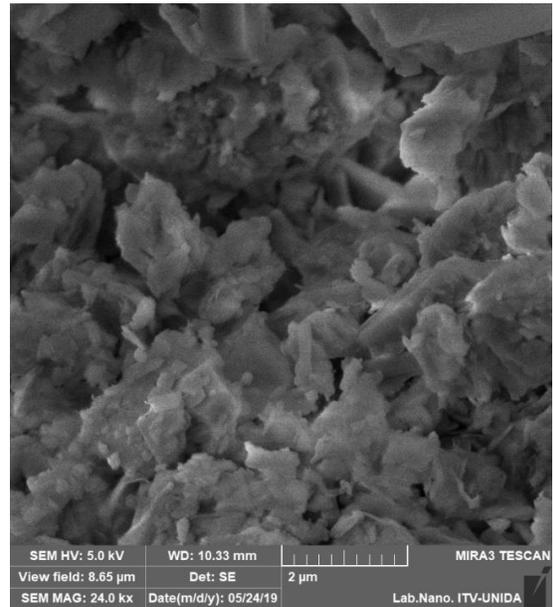


Figura 5.2b Zeolita natural clinoptilolita a una ampliación de 24 kx

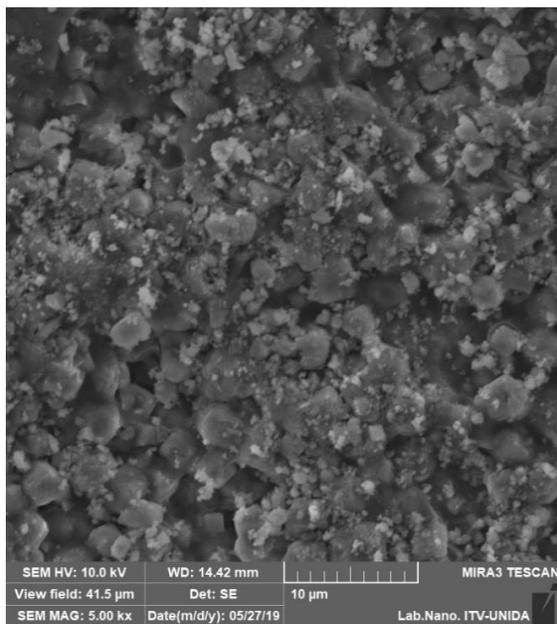


Figura 5.3a Zeolita artificial LV-NENG ampliación 5.0 kx

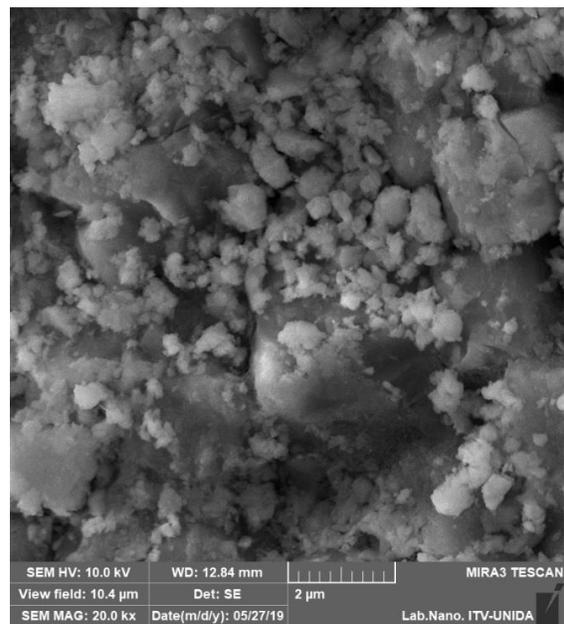


Figura 5.3b Zeolita artificial LV-NENG ampliación 20x

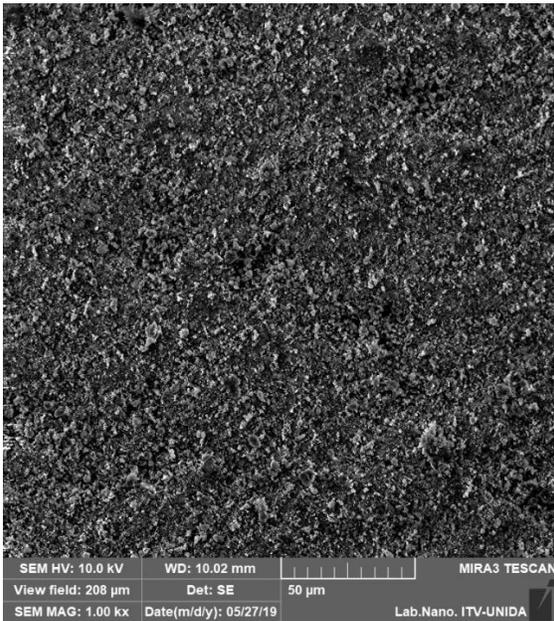


Figura 5.4a Zeolita artificial Sorbead
ampliación 1.0 kx

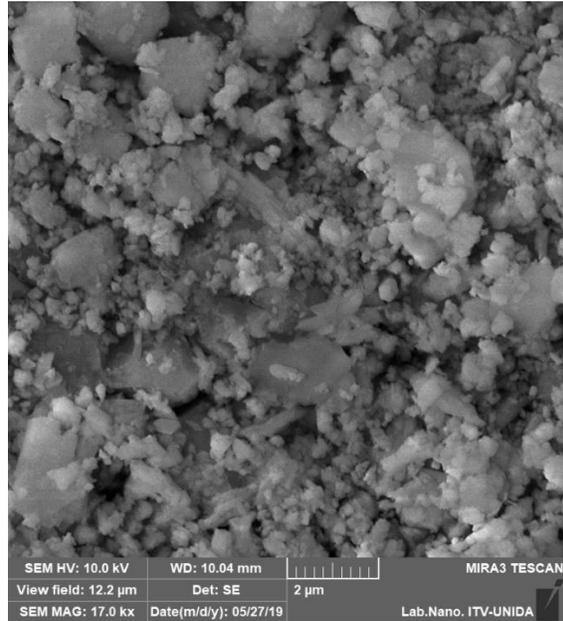


Figura 5.4b Zeolita artificial Sorbead
ampliación 17.0 kx

5.2.1 Evaluación de la capacidad de adsorción

En esta sección se siguió la metodología descrita en el apartado 4.2.1, los resultados son presentados en la Tabla 5.9 donde se puede observar el comportamiento de adsorción de las zeolitas Z#1, Z#2, Z#3, Z#1A y Z#2A puestas en contacto con diferentes concentraciones iniciales del agua en la mezcla, C_0 ($2 \times 10^3 - 4.4 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$), el valor de C_e representa la concentración en equilibrio del agua en etanol al final de la prueba.

Tabla 5.9 Concentración en equilibrio del agua en las zeolitas

C_0 mol/m ³	C_e (Z#1) mol/m ³	C_e (Z#2) mol/m ³	C_e (Z#3) mol/m ³	C_e (Z#1A) mol/m ³	C_e (Z#2A) mol/m ³
2.2×10^3	647.796	1258.13	864.38	410.505	695.676
2.7×10^3	969.440	1629.06	1311.08	1097.732	999.155
3.3×10^3	1316.43	1983.1	1748.2	1665.962	1709.618
3.8×10^3	1700.32	2209.54	2259.4	2311.646	2282.072
4.4×10^3	1953.52	2521.33	2798.19	3196.73	3288.973

Aplicando la ecuación 3.1 a los resultados obtenidos anteriormente, se determina la isoterma de adsorción del agua sobre la zeolita natural clinoptilolita (q_e), ésta representa la relación entre la concentración en equilibrio del agua y la cantidad adsorbida de agua sobre la zeolita con unidades de $[kg_{agua}/kg_{zeolita}]$. Los resultados para cada prueba realizada se presentan en la Tabla 5.10.

Tabla 5.10 Valores de la isoterma de adsorción q_e en los resultados obtenidos

Concentración inicial del agua (%v/v)	Z #1 $q_e, [kg/kg]$	Z #2 $q_e, [kg/kg]$	Z #3 $q_e, [kg/kg]$	Z #1A $q_e, [kg/kg]$	Z #2A $q_e, [kg/kg]$
3.5	0.296	0.173	0.244	0.326	0.274
5	0.325	0.206	0.264	0.302	0.320
6	0.363	0.243	0.285	0.300	0.292
7	0.393	0.302	0.293	0.283	0.289
8	0.448	0.346	0.296	0.224	0.208

En estos resultados se determinó que la zeolita natural con un tamaño de 1mm (Z#1) presentó mayor capacidad de adsorción (q_e) mayor que en las zeolitas artificiales, esto se atribuye a que debido al tamaño de partícula en un mismo volumen hay mayor superficie de contacto.

5.2.2 Resultados de las isotermas de adsorción

Las isotermas son parte esencial para modelar la adsorción y por lo tanto para el diseño, cálculo de eficiencias y costos de la adsorción. Para el ajuste de los resultados previamente obtenidos, se usarán los modelos: lineal, Langmuir y Freundlich con fines comparativos y están representadas por las ecuaciones, 3.2 y 3.3 y 3.4 respectivamente.

La evaluación de las constantes de cada modelo se determina mediante el método gráfico al linealizar las ecuaciones, los parámetros graficados para el modelo lineal son q_e vs. q_e , para el modelo de Langmuir $1/q_e$ vs. $1/q_e$ y para el modelo de Freundlich $\text{Log } c_e$ vs. $\text{Log } q_e$, las gráficas son presentadas en las Figuras 5.5 – 5.7.

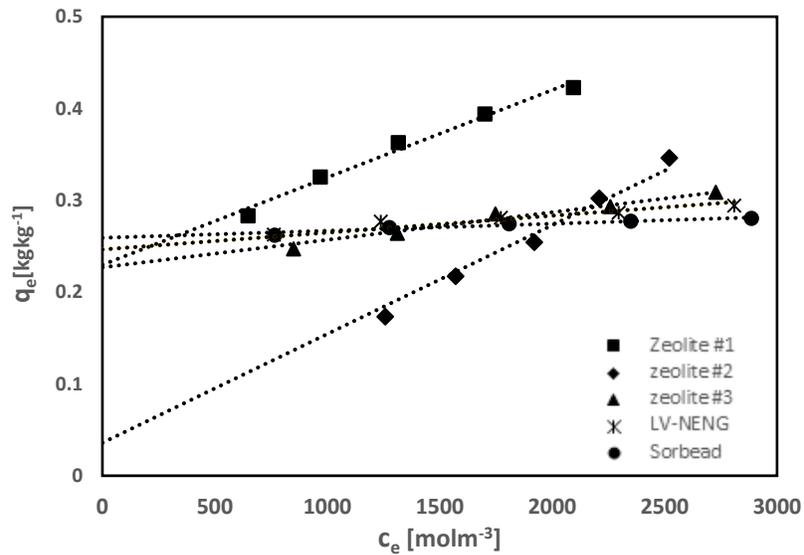


Figura 5.5 Isoterma de adsorción mediante el modelo lineal

Los valores de la R^2 y las constantes de equilibrio (K) para cada una de las isotermas proporcionado para el método lineal, se presentan en la Tabla 5.11.

Tabla 5.11. Determinación de la constante K del modelo lineal

Zeolita	Modelo lineal	
	K	R^2
#1N	0.001	0.985
#2N	0.001	0.9641
#3N	3×10^{-5}	0.9763
#1A	1×10^{-5}	0.9443
#2A	8×10^{-6}	0.9377

Los valores de K representan la adsorptividad de las zeolitas, sin embargo, en los resultados de la Tabla 5.1.1 se observan valores de K muy cercanos a cero, lo cual no concuerda con lo predicho por el valor de la capacidad de adsorción q_e por lo que este modelo no ajusta a los datos de la capacidad de adsorción.

Los datos ajustados por el método de Langmuir para cada una de las zeolitas evaluadas son presentados en la Figura 5.6

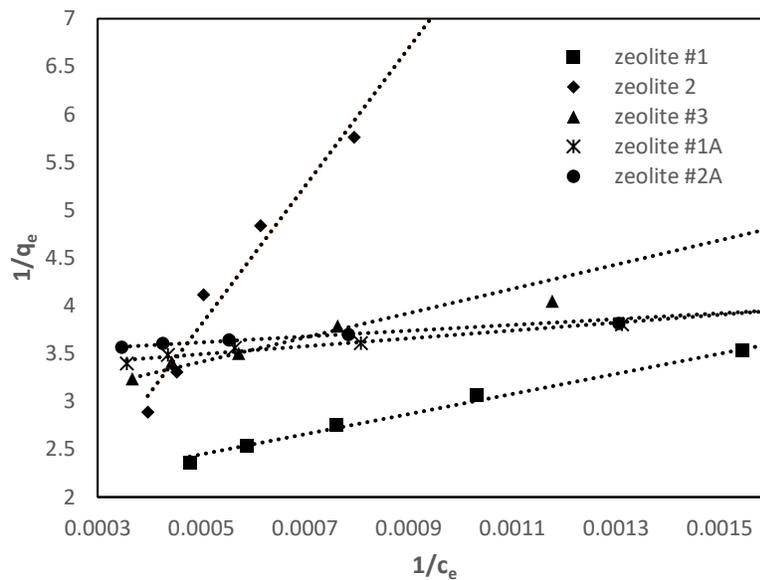


Figura 5.6 Isotherma de adsorción mediante el modelo de Langmuir

Los parámetros determinados al emplear el modelo de Langmuir: la capacidad máxima de adsorción (q_0), la constante de equilibrio (K_L) y el cuadrado del error (R^2) para cada una de las zeolitas se presentan en la Tabla 5.12.

Los valores de la R^2 son aceptables, lo cual indica que el modelo de Langmuir ajusta de manera precisa los datos de la capacidad de adsorción de las zeolitas, el ajuste por este método indica que la adsorción ocurre de manera monocapa y por afinidad.

Tabla 5.12. Parámetros determinados mediante el modelo de Langmuir

Zeolita	Modelo de Langmuir		
	q_0	K_L	R^2
#1N	0.2294	2019.56	0.9926
#2N	0.2216	1386.2	0.9843
#3N	0.222	3521.28	0.9646
#1A	0.2554	1353.44	0.9833
#2A	0.2581	1053.11	0.9721

Los resultados de las isothermas de adsorción evaluadas para cada una de las zeolitas por el método de Freundlich son presentados en la Figura 5.7

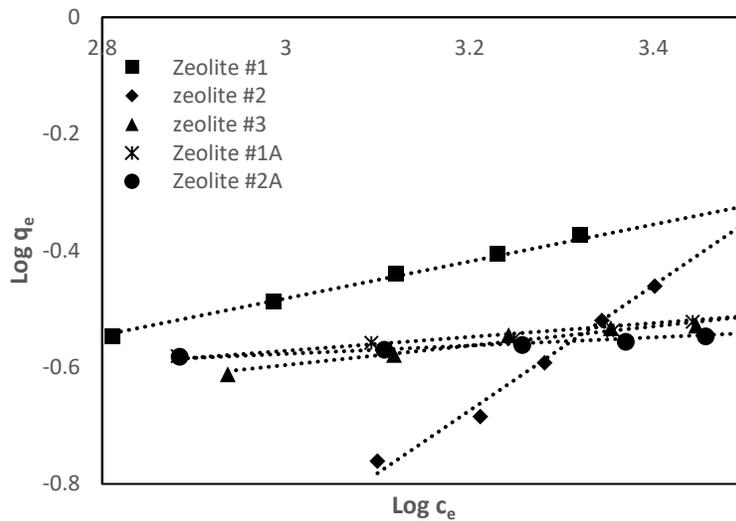


Figura 5.7 Isotherma de adsorción mediante el modelo de Freundlich

Los parámetros determinados por modelo de Freundlich: la constante de equilibrio de Freundlich (K_F), la constante adimensional (n) la cual indica la

heterogeneidad de los sitios de adsorción y el cuadrado del error (R^2) para cada una de las zeolitas se presentan en la Tabla 5.13.

Tabla 5.13. Parámetros determinados mediante el modelo de Freundlich

Zeolita	Modelo de Freundlich		
	K_F	n	R^2
#1N	0.518	1.044	0.9996
#2N	1.5107	3.3176	0.9825
#3N	0.148	0.0975	0.9585
#1A	0.2882	0.058	0.9620
#2A	0.1501	0.173	0.9783

El modelo de Freundlich también ajusta de manera precisa a los datos de las isotermas de adsorción, sin embargo, el modelo de Langmuir es aún más preciso y describe físicamente el fenómeno de la adsorción.

Un similar comportamiento fue observado en las evaluaciones de Yamamoto *et al.*, (2012). El parámetro q_e determinado para cada tamaño de partícula, indica la capacidad máxima del adsorbente expresado en *kg agua/ kg zeolita*, en este caso se puede concluir que la zeolita natural Z#1 (menor tamaño de partícula) es la que presenta mayor capacidad de adsorción debido a que hay mayor número de sitios activos disponibles y la adsorción solo sucede de manera superficial, esta conclusión también fue determinada en el trabajo de Teo y Ruthven, (1985) para zeolitas artificiales 3Å.

5.2.3 Evaluación de la curva de ruptura

Las curvas de ruptura se determinaron siguiendo la metodología 4.2.3 usando una columna de vidrio empacada con las zeolitas previamente evaluadas, para estas pruebas se utilizó un flujo de vapor de $1.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ de la mezcla etanol- agua a una concentración de $4.4 \times 10^3 \text{ mol}/\text{m}^3$ de agua, es decir, en su punto azeotrópico, estos fluyen a través de la columna y los vapores fueron condensados, las muestras se toman cada 3 minutos, se determinó la humedad de cada una de las muestras mediante el titulador Karl Fischer. Los resultados se presentan en la curva de ruptura de la Figura 5.8, la cual representa los estudios experimentales de la zeolita natural clinoptilolita con los 3 diferentes tamaños de partícula.

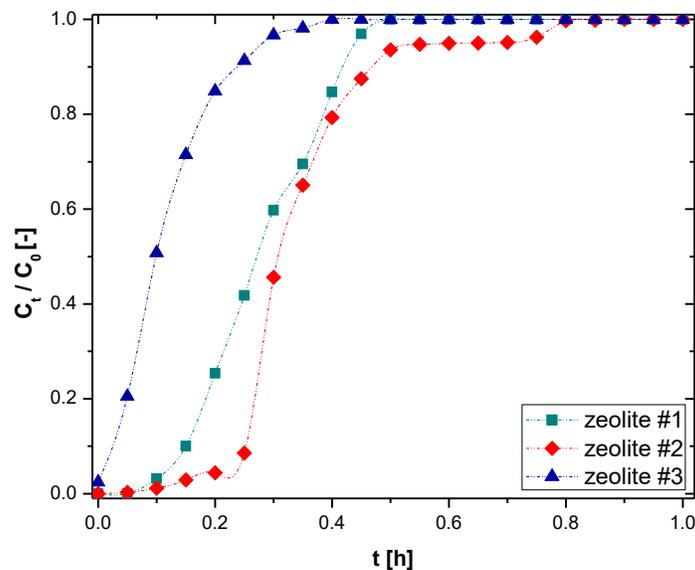


Figura 5.8 Curva de ruptura de la zeolita natural mexicana

En la Tabla 5.15 se presenta los parámetros obtenidos de la curva de ruptura de las tres zeolitas naturales: agua adsorbida (Q) en $\text{kg}_{\text{agua}}/\text{kg}_{\text{zeolita}}$ y el tiempo de ruptura (t_b).

Tabla 5.14 Parámetros obtenidos de la curva de ruptura

Zeolita	Q (kg _{agua} /kg _{zeolita})	t _b (min)
#1N	0.094	9
#2N	0.125	12
#3N	0.013	3

De acuerdo a esta comparación se determinó que la zeolita #2 presenta mayor eficiencia para el proceso de deshidratación de etanol el tiempo de ruptura o tiempo de proceso es de 12 min y Q es de 0.125 kg_{agua}/kg_{zeolita} es decir, la cantidad de agua adsorbida.

La curva de ruptura de la zeolita Z#2 seleccionada anteriormente como la de mejor desempeño se compara con las curvas de ruptura de las zeolitas artificiales Z#1A y Z#2A, esta comparación se presenta en la Figura 5.9

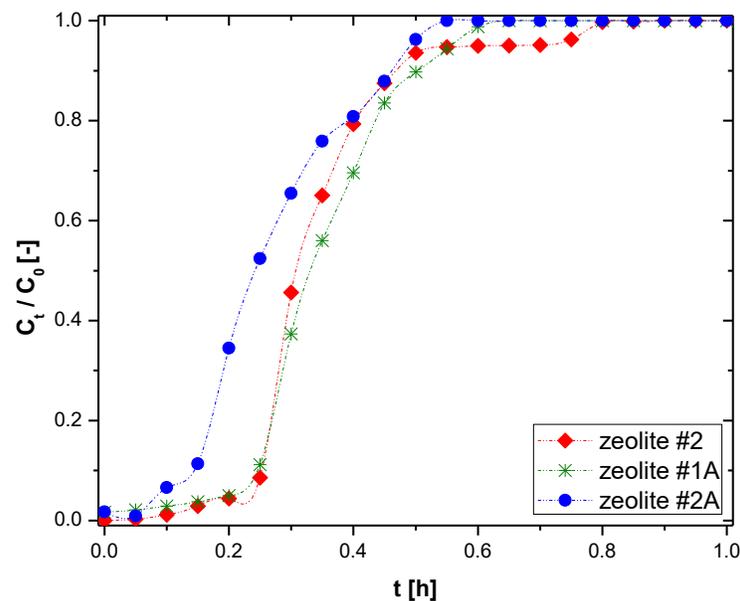


Figura 5.9 Comparación de las Curvas de ruptura

Los parámetros determinados para las zeolitas artificiales Z#1A y Z#2A a partir de esta curva son presentados en la Tabla 5.15.

Tabla 5.15 Parámetros de la curva de ruptura zeolitas artificiales

Zeolita	q_e (kg_{agua}/kg_{zeolita})	t_b (min)
Z#2	0.125	12
Z#1A	0.186	12
Z#2A	0.106	6

El tiempo de ruptura presentado en las zeolitas natural y artificial #1A fue igual, mientras que la zeolita Z#2A presentó el desempeño más bajo, esto puede atribuirse a la composición mineral de cada zeolita, específicamente en el contenido de SiO₂ y Al₂O₃, mientras mayor sea la relación Si/Al es mayor la afinidad, para la zeolita natural es 5.37, para la zeolita artificial Z#1A es 2 y para la Z#2A es 1.

Con los resultados obtenidos sobre la comparación de la zeolita natural Z#2 y las zeolitas artificiales Z#1A y Z#2A, se puede concluir que la zeolita natural es competente con zeolitas artificiales, presentando un desempeño similar o mejor en el proceso de adsorción. Por otro lado, la zeolita natural mexicana presenta una ventaja respecto a las zeolitas artificiales ya que el costo es mucho menor, en la Tabla 5.16 se muestran los costos por kg de las zeolitas evaluadas en este trabajo.

Tabla 5.16 Costos de las zeolitas evaluadas

Zeolita	Costo	Proveedor
Clinoptilolita	\$ 5.0/kg	Procomine México
Artificial #1	\$2500/kg	LV-NENG China
Artificial #2	\$200/kg	Sorbead India

Al implementar el uso de las zeolitas naturales mexicanas en un proceso de deshidratación de etanol a escala industrial, los costos de inversión se reducirían considerablemente, obteniendo un desempeño similar al usar zeolitas artificiales.

La capacidad de adsorción (q_e) de zeolitas naturales del tipo clinoptilolita de otros países es diferente, Tihmillioglu *et al.*, (1996) determinaron una q_e de 0.13 $g_{\text{agua}}/g_{\text{zeolita}}$ y un tiempo de ruptura (t_b) de 13 min. para la clinoptilolita de Turquía, Ivanova *et al.*, (2009) determinaron una q_e de 0.089 $g_{\text{agua}}/g_{\text{zeolita}}$ para la clinoptilolita de Bulgaria y Karimi *et al.*, (2016) determinaron una q_e de 0.07 $g_{\text{agua}}/g_{\text{zeolita}}$ y un t_b de 13 min. para la clinoptilolita de Irán.

Al-Asheh *et al.*, (2004) evaluó una zeolita artificial española para la deshidratación de etanol, obtuvo un tiempo de ruptura de 12 min. La clinoptilolita mexicana presentó una capacidad de adsorción de 0.125 $g_{\text{agua}}/g_{\text{zeolita}}$, la cual es mayor a la de Bulgaria e Irán y un tiempo de ruptura de 12 min, representando un buen desempeño comparada con otras zeolitas del mismo tipo.

5.3 Modelo Matemático

Los parámetros determinados en las pruebas anteriores fueron usados para la solución del modelo matemático, el cual representó el comportamiento del proceso de deshidratación en una columna empacada con la zeolita natural mexicana con tamaño de partícula de 3mm (Z#2). Los parámetros se presentan en la Tabla 5.17. estos están integrados en el código del programa en la sección de declaración de variables.

Tabla 5.17. Parámetros usados para la solución del modelo matemático

Parámetros	Valor
u_0 Velocidad superficial del gas (m/s)	0.0744
ε Porosidad de la zeolita (%)	50
ρ_p Densidad de la partícula (kg/m^3)	1160
R Constante del gas ideal ($J/mol^\circ K$)	8.314
M_w Masa molar del agua (kg/mol)	0.018
M_{et} Masa molar del etanol (kg/mol)	0.046
μ_g Viscosidad del gas (kg/ms)	0.92×10^{-5}
d_p Diámetro de la partícula (m)	0.003
P_H Valor máximo de presión (Pa)	10^5

La solución del modelo nos proporcionó el perfil de concentración de agua con respecto al tiempo (curva de ruptura), el perfil de la presión y la velocidad superficial del gas del proceso ambas en relación a la longitud del lecho (Z).

En la Figura 5.10 se presenta el comportamiento de la curva de ruptura proporcionada por la solución del modelo matemático, esta es comparada con la curva de ruptura obtenida experimentalmente a nivel laboratorio, la curva de

ruptura del modelo presentó una R^2 de 0.93009, el comportamiento de la adsorción presenta diferencias, sin embargo, el tiempo de ruptura el cual es esencial en este proceso coincide en ambas curvas en el tiempo de 12 minutos.

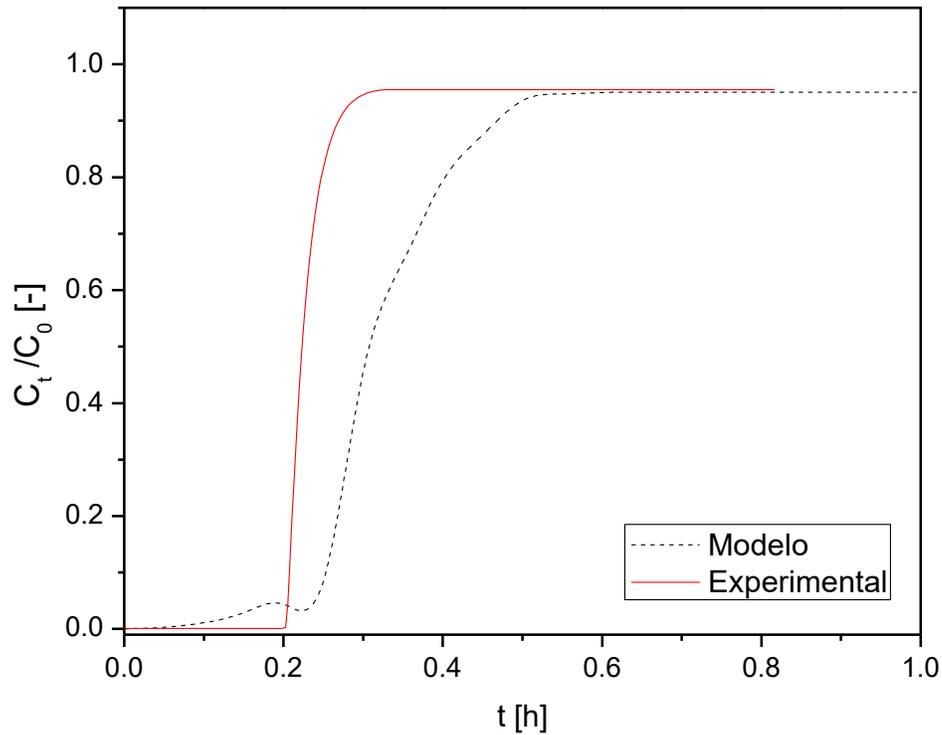


Figura 5.10. Comparación de la Curva de ruptura

En la Figura 5.11 se muestra el perfil de la velocidad superficial del gas proporcionada por la solución del modelo, el cuál presenta una ligera disminución, el cual se debe a la resistencia que proporciona la zeolita y la transferencia de masa dentro de la columna del lecho empacado.

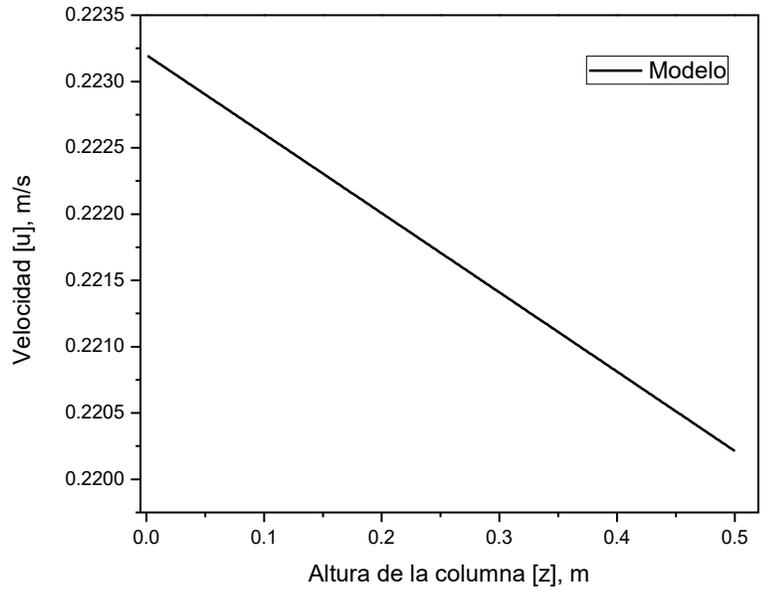


Figura 5.11 Perfil de la velocidad del gas con respecto a la longitud del lecho

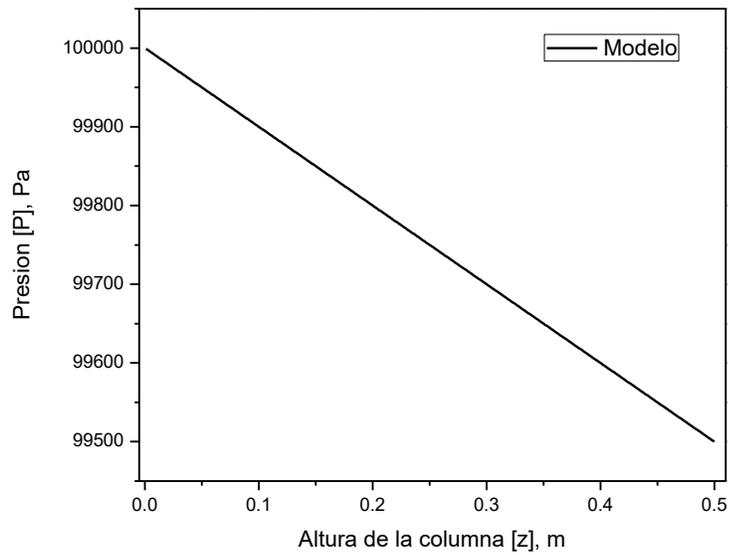


Figura 5.12 Perfil de la presión (Pa) con respecto a la longitud del lecho (m)

En la Figura 5.12 se muestra el perfil de la presión del proceso, donde se observa una caída de presión de 500 Pa, el cuál es un comportamiento esperado debido a la resistencia que opone el lecho empacado.

La solución del modelo matemático, predice de manera aproximada el comportamiento del proceso de deshidratación de etanol en una columna empacada con la zeolita natural mexicana con un tamaño de partícula de 3 mm, presentando un tiempo de ruptura de 12 minutos, una baja caída de presión y una disminución de la velocidad del gas superficial. Kupiec *et al.*, (2008) desarrollaron un modelo matemático para la adsorción – desorción del lecho empacado, en el cual no incluye el balance de momentum y determinó que el proceso opera a presión constante, de esta manera su modelo ajusta adecuadamente con resultados experimentales. Gwadera *et al.*, (2012) realizó variaciones de temperatura en las simulaciones de un modelo matemático para la deshidratación de etanol, determinó que la máxima temperatura en el lecho depende de la cantidad de agua que contiene la mezcla, sin embargo, el ajuste del modelo fue aproximado comparado con resultados experimentales.

5.4 Regeneración del lecho empacado a nivel laboratorio

5.4.1 Regeneración mediante el método PSA

Para la regeneración por el método de variación de presión (PSA) a nivel laboratorio se utilizó una bomba de vacío de ½ hp la cual proporcionó al sistema una presión de vacío de 0.2 atm, el propósito de este vacío fue disminuir la temperatura de ebullición del flujo de alimentación (etanol anhidro) la cual a esa presión fue de 35°C, los vapores son condensados mediante un refrigerante de vidrio, las muestras fueron recolectadas cada 3 minutos y fueron analizadas en el titulador Karl Fischer, los resultados son presentados en la Figura 5.13 formando una curva de desorción. La prueba fue realizada para cada una de las zeolitas evaluadas en el proceso de adsorción: Z#1, Z#2, Z#3, Z#1A y Z#2A.

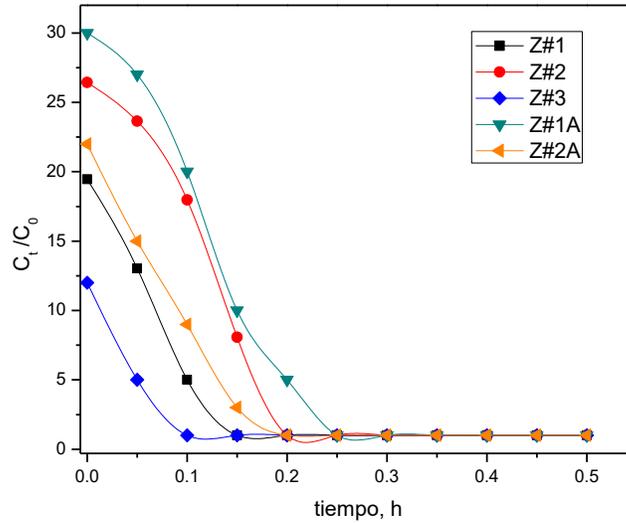


Figura 5.13. Regeneración de zeolitas saturadas mediante el método PSA

El tiempo de regeneración y el volumen de etanol anhidro empleado para la regeneración mediante el método de variación de presión para cada una de las zeolitas evaluadas se presenta en la Tabla 5.19.

Tabla 5.19. Parámetros empleados en el método PSA

Zeolita evaluada	Tiempo de regeneración, min	Volumen de etanol anhidro, ml
Z#1	9	16
Z#2	12	20
Z#3	6	10
Z#1A	15	27
Z#2A	12	20

El tiempo de regeneración bajo, presentado en las zeolitas Z#1 y Z#3 fue el esperado, debido a que su tiempo de saturación en el proceso de adsorción fue 9 y 3 min. respectivamente. En la zeolita natural #2 el tiempo de regeneración de 12 minutos es ideal ya que es igual al tiempo de adsorción y de esta manera el

proceso operaría de manera alternada sin tiempos desfasados. Para el comportamiento de las zeolitas artificiales fue similar al de la Z#2, los tiempos de regeneración de ambas fue similar al tiempo de ruptura en la adsorción.

5.4.2 Regeneración mediante el método TSA

Para llevar a cabo esta prueba se utilizó como gas inerte CO_2 , el cuál fue suministrado en el lecho empacado desde la parte superior de la columna a una temperatura de 150°C . Este estudio se realizó sólo para la zeolita natural mexicana con tamaño de partícula de 3 mm (Z#2).

La presión de CO_2 en esta prueba fue variable de 1, 2 y 3 bar. El peso de la zeolita fue el factor usado para determinar si el lecho empacado estaba regenerado, por lo que cada 3 min fue verificado. En la Figura 5.14 se presentan los resultados de esta prueba y en la Tabla 5.20 se presenta el tiempo de regeneración para cada una de las presiones de CO_2 .

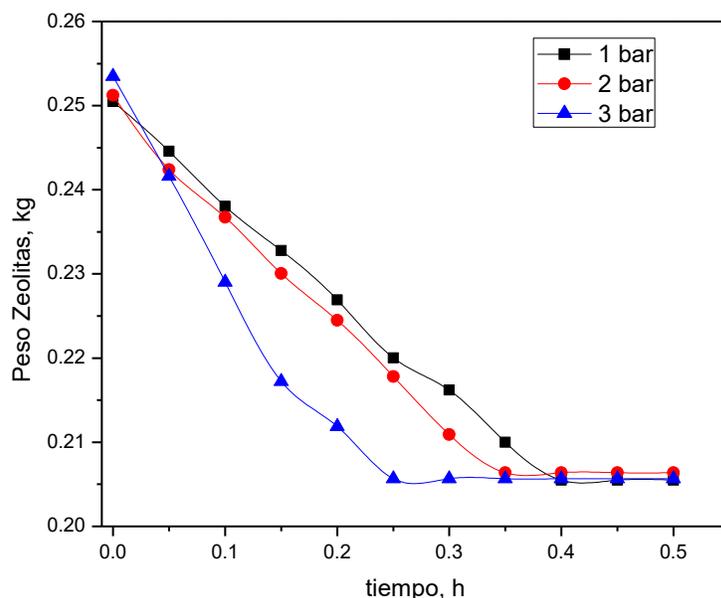


Figura 5.14. Regeneración de la zeolita Z#2 mediante TSA

Tabla 5.20. Tiempo de regeneración por el método TSA

Presión de CO ₂ , bar	Tiempo de regeneración, min
1	24
2	20
3	15

Se determinó que la presión de operación del CO₂ adecuada es de 3 bar, de acuerdo al comportamiento de los resultados para disminuir el tiempo de regeneración sería necesario aumentar la presión de CO₂, sin embargo, el sistema no soporta presiones más altas, esto conllevaría a una inestabilidad del proceso. Una posible solución es aumentar la temperatura de alimentación del CO₂ a 3 bar, modificando el sistema de calentamiento del gas.

En el estudio de la regeneración mediante los métodos de variación de presión (PSA) y variación de temperatura (TSA) se determinó que el método PSA presenta ventajas en cuanto al tiempo del proceso, es un proceso más seguro y se omite el costo del agente inerte. Por otro lado, comparando los resultados obtenidos en cuanto al tiempo de regeneración (t_R), Kupiec *et al.*, (2013) obtuvo un t_R de 15 min. usando el método PSA. Gabrus *et al.*, (2015) obtuvo un t_R mayor al t_b usando el método TSA, resultados que concuerdan con los experimentos reportados en este trabajo. Se concluye que el desempeño de las zeolitas naturales es competitivo al usar el método PSA, por lo que presentó características para ser escalado a nivel piloto.

5.5 Escalamiento a nivel planta piloto

Para el diseño de las columnas a nivel planta piloto se sigue el procedimiento descrito en el apartado 4.3, se utilizaron los datos determinados en las pruebas anteriores, los cuales se presentan en la Tabla 5.20

Tabla 5.20 Parámetros de diseño para el escalamiento a planta piloto

Parámetro	Valor
Diámetro de la columna, d (cm)	2.5
Longitud de la columna, L_2 (cm)	60
Longitud del lecho empacado, L (cm)	50
Densidad de las zeolitas, ρ_p (g/cm ³)	1.16
Tiempo de ruptura, t_b (min)	12
Flujo de alimentación (laboratorio), Q (cm ³ /min)	8
Flujo de alimentación (planta piloto), Q_2 (cm ³ /min)	150

a) Tasa de filtración de la columna a nivel laboratorio

El diámetro de la columna a nivel laboratorio es de 2.5 cm y el flujo de alimentación de la mezcla F fue $8 \text{ cm}^3/\text{min}$, por lo tanto, el cálculo del área es el siguiente:

$$A = \frac{\pi d^2}{4} = \frac{\pi(2.5\text{cm})^2}{4} = 4.9\text{cm}^2$$

La tasa de filtración se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$FR = \frac{Q}{A} = \frac{8 \text{ cm}^3/\text{min}}{4.9 \text{ cm}^2} = 1.63 \text{ cm}/\text{min}$$

b) El cálculo del área del lecho empacado a escala planta piloto es:

$$A = \frac{Q_2}{FR} = \frac{150 \text{ cm}^3/\text{min}}{1.63 \text{ cm}/\text{min}} = 92.02\text{cm}^2$$

A partir de este dato se puede determinar el diámetro de la columna

$$d = \sqrt{(4 * 92.02)/\pi}$$

$$d = 10.8cm$$

c) Longitud equivalente de lecho no utilizado

$$LUB = L \left(1 - \frac{t_b}{t^*}\right) = 50cm(1 - 0.5)$$

$$LUB = 25 cm$$

El porcentaje del lecho no utilizado es 55%

d) Masa de zeolitas requeridas en el escalamiento

$$V_{PB} = \frac{\pi d^2}{4} * Altura$$

Si la relación diámetro – altura es 1:20 para la columna a nivel laboratorio,

se propone que para la columna a nivel planta piloto la altura sea de 2.2 m

$$V_{PB} = 20154 ml$$

$$M = 17 kg$$

e) Volumen tratado antes de la curva de ruptura

$$V_T = 150 cm^3/min * 12min$$

El volumen obtenido por cada ciclo de 12 minutos es de 1.8L, es decir, 9

L/h.

Por lo tanto, se determina el diámetro de 12 cm y la altura 2.2 m, con un arreglo de 2 columnas para la operación continua de adsorción – regeneración.

Las columnas diseñadas fueron instaladas en la planta piloto del ITVer junto a la columna de destilación 2, en la Figura 5.15 se muestran las 2 columnas instaladas, las cuales fueron empacadas con 17 kg de la zeolita natural mexicana con un tamaño de partícula de 3mm.



Figura 5.15 Columnas de adsorción a nivel planta piloto

Las columnas tienen un diámetro externo de 12 cm y una altura de 2.4 m y fue construida de acero inoxidable, el sistema consta de 2 columnas para mantener el proceso en continuo, la instrumentación de la columna es la siguiente:

- 2 válvulas de tipo mariposa en la parte inferior de la columna, las cuales tienen la función de permitir el paso del flujo de alimentación.
- 2 válvulas de tipo mariposa automatizadas con un sistema neumático en la parte superior de la columna.
- 2 termopares en cada una de las columnas
- 1 condensador
- Tanque de almacenamiento de etanol anhidro

5.5.1 Validación en planta piloto

Una vez instaladas las columnas en la planta piloto, se llevó a cabo la validación del proceso de adsorción, el flujo de alimentación de las columnas de adsorción fue vapor de etanol 89.4 % mol con un caudal de 9 L/h, este último proviene de la columna de destilación 2, la prueba fue realizada por 30 min tomando muestras cada 3 minutos.

Los resultados se presentan en la Figura 5.16, la validación en planta piloto fue comparado con la curva de ruptura obtenida experimentalmente a nivel laboratorio.

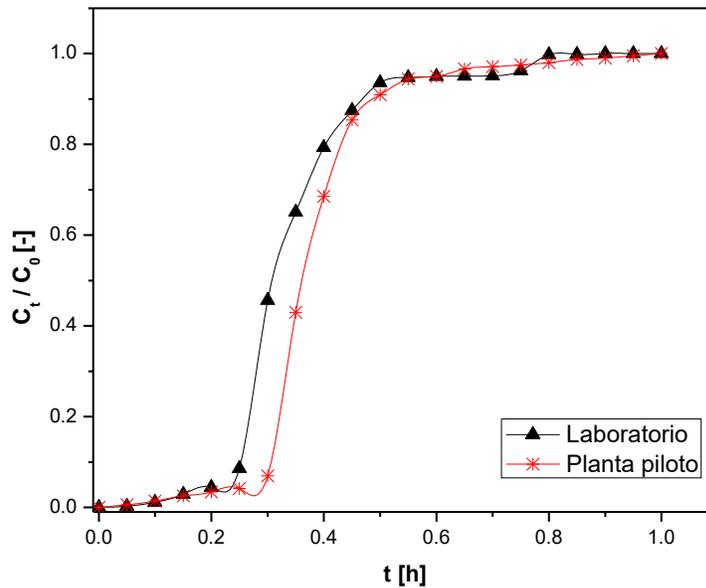


Figura 5.16. Comparación del proceso de adsorción

El tiempo de ruptura para el sistema de deshidratación a nivel planta piloto fue de 13 minutos, mientras que para el sistema a nivel laboratorio fue de 12 minutos. Esto se atribuye a que la relación diámetro – altura de la columna de la planta piloto es mayor a la presentada en la columna a nivel laboratorio, por lo que su comportamiento fue el esperado. El volumen de etanol anhidro por cada ciclo de 13 min fue de 1.9 L, en el cálculo se reportó un volumen recuperado de 1.8 L siendo una variación mínima, por lo que se concluye que el diseño del escalamiento del sistema de deshidratación de etanol fue preciso, esto fue corroborado mediante la validación a nivel planta piloto y comparándolo con los resultados a nivel laboratorio.

5.5.1 Validación de la regeneración por el método PSA en planta piloto

Como prueba preliminar se realizó la validación del proceso de regeneración a escala piloto en las columnas empacadas con zeolitas naturales saturadas. Para

la regeneración se usó el método de variación de presión (PSA), para lo cual se hizo pasar un flujo de vapor anhidro al sistema que se encontraba a 0.2 atm. Los resultados se muestran en la Figura 5.17 dónde se determinó el tiempo de regeneración.

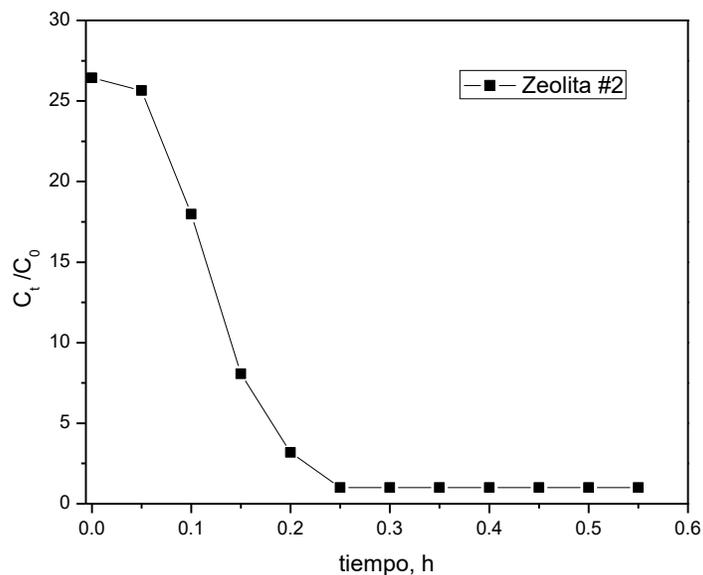


Figura 5.17. Curva de desorción mediante el método PSA

En la prueba de regeneración se emplearon 0.5 L de etanol anhidro, en la Fig. 5.18 se puede observar que el tiempo de regeneración fue de 15 min, el cual es mayor al tiempo de adsorción (13 min), por lo que se recomienda realizar experimentos realizando variaciones en la presión de vacío. Sin embargo, el método PSA es adecuado para realizar la regeneración del lecho a nivel planta piloto.

6. CONCLUSIONES

En el proceso de destilación la relación de reflujo y la tasa de calor son parámetros que influyen de manera significativa en el consumo energético y la calidad del producto. En este estudio se determinó una relación de reflujo de 1.2 y 1.0 para la columna 1 y 2, respectivamente. La tasa de calor fue de 4500 W para la columna 1 y 6000 W para la columna 2, estos parámetros proporcionaron las concentraciones del destilado: 60 %v/v y 96.5 %v/v en las columnas 1 y 2 respectivamente.

En los estudios de la capacidad de adsorción de agua en etanol en un lecho empacado con zeolitas naturales se determinó que el modelo de Langmuir ajusta de manera más precisa comparado con los modelos lineal y Freundlich, lo cual describe que el proceso fue adsorción monocapa y por afinidad iónica, debido a esto el tamaño de partícula influye por el área superficial disponible, en los estudios comparativos la zeolita natural #2 con un diámetro de 3 mm presentó el mejor desempeño ($q_e = 0.125 \text{ kg}_{\text{agua}}/\text{kg}_{\text{zeolita}}$) para la purificación del etanol, alcanzando purezas por arriba del 99.5%v/v.

La solución del modelo matemático que representa al proceso de deshidratación de etanol en un lecho empacado por la zeolita natural #2, es una herramienta que permite predecir las concentraciones de etanol anhidro con respecto al tiempo, la caída de presión y variaciones en la velocidad del gas, además permite realizar un gran número de pruebas al modificar las variables de operación. Por otro lado, este modelo servirá como base para el diseño de un sistema de control, lo cual es necesario por la sensibilidad del sistema a las variaciones de la temperatura.

El lecho empacado por la zeolita natural #2 saturado fue regenerado por dos métodos con fines comparativos: Pressure Swing Adsorption (PSA) y Temperature Swing Adsorption (TSA). En este estudio el método PSA presentó un mejor desempeño comparado con el método TSA en cuanto al tiempo de regeneración, 12 y 15 min., respectivamente. La implementación del sistema por PSA a mayor

escala reduciría los costos de proceso considerablemente, debido al consumo de CO₂ y la energía requerida para su calentamiento en el método TSA.

El proceso de deshidratación de etanol estudiado a nivel laboratorio fue escalado e instalado en la planta piloto de bioetanol del ITVer y cuenta con 2 columnas para su operación alterna y continua. La validación del proceso fue comparada con los resultados obtenidos a nivel laboratorio, presentaron un comportamiento similar en cuanto al tiempo de ruptura (13 min en el sistema piloto). Las pruebas preliminares de la validación del proceso de regeneración por el método PSA presentaron un tiempo de regeneración de 15 min, por lo que es necesario realizar más pruebas para disminuirlo y lograr una operación continua.

7. BIBLIOGRAFÍA

Al-Asheh, S., Banat, F., Al-Lagtah, N., 2004. Separation of ethanol-water mixtures using molecular sieves and biobased adsorbents. *ICHEME Chem. Eng. Res.* 82: 855 – 864.

Álvarez, C.M., Montes, G., 2017. Tecnología de producción de sorgo dulce [*Sorghum bicolor (L.) Moench*] como fuente para la obtención de bioetanol en el trópico subhúmedo de estado de Jalisco. Folleto Técnico Núm. 15. INIFAP – CIRPAC. pp. 17 – 18.

Amigun, B., Musango J.K., Stafford, W., 2011 Biofuels and sustainability in Africa. *Ren. Sust. Energy Rev.* 15: 1360 – 1372.

Agartan, E., Gaddipati, M., Yip, Y., Savage, B., Ozgen, C., 2018. CO₂ storage in depleted oil and gas fields in the Gulf of Mexico. *Int. J. Greenh. Gas Cont.* 72: 38 – 48.

Avilés Martínez, A., Saucedo-Luna, J., Segovia-Hernández, J.G., Hernández, S., Gomez -Castro, F.I., Castro-Montoya, A.J., 2011. Dehydration of bioetanol by hybrid process liquid-liquid extraction/extractive distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51: 5847 – 5855.

Banat, F., Abu, Al-RabF., and Bani – Melhem, K., 2003. Desalination by vacuum membrane distillation: sensitivity analysis. *Sep. Purif. Technol.* 33 (1): 75 -87.

Batista, F.R.M., Follegatti-Romero, L.A. Bessa, L.C.B.A., Meirelles, A.J.A., 2012. Computational simulation applied to the investigation of industrial plants for bioethanol distillation. *Comp. Chem. Eng.* 46: 1 – 16.

Bessa, L.C.B.A., Batista, F.R.M., Meirelles, A.J.A. 2012. Double – effect integration of multicomponent alcoholic distillation columns. *J. Energy* 45: 603 – 613.

Black C., 1980. Distillation modeling of ethanol recovery and dehydration processes for ethanol and gasohol. *Chem Eng. Prog.* 76: 78 -85.

- Bui, S., Verykios, X., Mutharasan, R., 1985. In situ removal of ethanol from fermentation broths. 1. Selective adsorption characteristics. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* 24, 4, 1209 -1213.
- Bukowski, B.C., Bates, J.S., Gounder, R., Greeley, J., 2018. First principles, microkinetic, and experimental analysis of Lewis acid site specification during ethanol dehydration on Sn-Beta zeolites. *J. Catal.* 365: 261 – 276.
- Cardona, C., Sánchez, O., 2004. Analysis of integrated flow sheets for biotechnological production of fuel ethanol. En PRES 2004- 16th Internat. Cong. Chem. Proces. Eng. (CHISA 2004). Praga, Republica Checa.
- Cardona, C., Sánchez, O., Montoya, M., Quintero, J., 2005. Simulación de los procesos de obtención de etanol a partir de caña de azúcar y maíz. *Sci. Tech.* XI (28) 187-192.
- Cardona, C., Sánchez, O., 2007. Fuel ethanol production: Process design trends and integration opportunities. *Bioresour. Technol.* 98, 2415 – 2457.
- Che, W.C., Sheng, C.T., Liu, Y.C., Chen, W.J., Huang, W.L., Chang, S.H., Chang, W.C., 2014. Optimizing the efficiency of anhydrous ethanol purification via regenerable molecular sieve. *J. Ap. Energy* 135: 483 - 489.
- Cho, J., Park, J., Jeon, J.K., 2006. Comparison of three- and two- column configurations in Ethanol dehydration using azeotropic distillation. *J. Ind. Eng. Chem.* 12 (2): 206 – 215.
- Chopade, V.J., Khandetod, Y.P., Mohod, A.G., 2015. Dehydration of ethanol – water mixture using 3A zeolite adsorbent. *Int. J. Emer. Tech. Adv. Eng.* 5: 152 – 155.
- Conde-Mejía, C., Jiménez-Gutiérrez, A., El-Halwagi, M., 2012. A comparison of pretreatment methods for bioethanol production from lignocellulosic materials. *Process. Saf. Env. Protec.* 90: 189-202.
- Dávila– Gómez. F., Chuck-Hernández, C., Pérez-Carrillo, E. Rooney, W., Serna-Saldívar, S., 2011. Evaluation of bioethanol production from five different varieties

of sweet and forage sorghums (*Sorghum bicolor* (L) Moench). *Ind. Crops Prod.* 33: 611 - 616.

De Gisi, S., Lofrano, G., Grassi, M., Notarnicola, M., 2016. Characteristics and adsorption capacities of low -cost sorbents for wastewater treatment: A review. *Sust. Mat. Tech.* 9: 10 – 40.

Dias, M., Modesto, M., Ensinas, A., Nebra, S., Maciel, R., Rossell, C., 2011. Improving bioethanol production from sugarcane: evaluation of distillation, thermal integration and cogeneration systems. *J. Energy* 36: 3691 – 3703.

Dias, M.O., Filho, R.M., Mantelatto, P.E., Cavalett, O., Rossell, C.E., Bonomi, A., Leal, M.R., 2015. Sugarcane processing for ethanol and sugar in Brazil. *J. Env. Dev.* 15: 35 – 51.

Dias, M., Junqueira, T., Maciel, R., Maciel, M., Rossell, C., Atala, D., 2009. Optimization of bioethanol distillation process – evaluation of different configurations of the fermentation process. 10th International symposium on process systems engineering. Salvador – Bahia, Brazil. pp.1893 – 1898.

Dias, M., Junqueira, T., Rossell, C., 2013. Evaluation of process configuration for second generation integrated with first generation bioethanol production from sugarcane. *Fuel Process. Tech.* 109: 84 – 89.

Duff, S., Murray, W., 1996. Bioconversion of forest products industry waste cellulose to fuel ethanol: a review, *Bioresour. Technol.* 55, 1-33.

Elyassi, B., Jeon, M.Y., Tsapatsis, M., Narasimharao, K., Basahel, S.N., Al-Thabaiti, S., 2015. Ethanol/Water mixture pervaporation performance of *b*-oriented silicalite-1 membranes made by gel-free secondary growth. *AIChE Journal* 62 (2): 556 – 563.

Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.* 156: 2 -10.

Fu, J., 2004. Simulation of salt-containing extractive distillation for the system of ethanol/water/ethanedio/KAc.1. Calculation of the vapor-liquid equilibrium for the salt-containing system. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43: 1274 – 1278.

- Gabruś, E., Nastaj, J., Tabero, P., Aleksandrak, T., 2015. Experimental studies on 3A and 4A zeolite molecular sieves regeneration in TSA process: aliphatic alcohols dewatering – water desorption. *Chem. Eng. J.* 259: 232-242.
- Gabruś, E., Witkiewicz, K., Nastaj, J., 2018. Modeling of regeneration stage of 3A and 4A zeolite molecular sieves in TSA process used for dewatering of aliphatic alcohols. *Chem. Eng. J.* 337: 416 – 427.
- Gil, I., Uyazán, A., Aguilar, J., Rodríguez, G. y Caicedo, L., 2008. Separation of ethanol and water by extractive distillation with salt and solvent as entrainer: Process simulation. *Braz. J. Chem. Eng.* 25 (1): 207 – 215.
- Goff, P., Cachot, T., Rivero, R., 1996. Exergy analysis of distillation processes. *Chem. Eng. Technol.* 19: 478 – 485.
- Guigou, M., Lareo, C., Perez, L., Lluberas, M., Vazquez, D., Ferrari, M., 2011. Bioethanol production from sweet sorghum: Evaluation of post-harvest treatments on sugar extraction and fermentation. *Biom. bioen.* 35: 3058 – 3062.
- Gwadera M., Kupiec, K., Rakoczy, J. 2012. Investigation of thermal effects of water vapor adsorption on zeolites. *Czas. Tech.* 5 (109): 87 – 94.
- Honeywell, 1980. Small –scale ethanol plant control activities. *Roseville, MN*, No. 80154.
- Jury, C., Benetto, E., Koster, D., Schmitt, B., Welfring, J., 2010. Life cycle assessment of biogas production by monofermentation of energy crops and injection into the natural gas grid. *Biom. Bioen.* 34, 54 – 66.
- Ivanova, E., Damgaliev, D., Kostova, M., 2009. Adsorption separation of ethanol – water liquid mixtures by natural clinoptilolite. *J. Chem. Tech. Met.* 44 (3): 267 – 274.
- Ivanova, E., Karsheva, M., 2010. Ethanol vapors adsorption on natural clinoptilolite – equilibrium experiments and modelling. *Sep. Pur. Tech.* 73: 429 – 431.
- Kaminski, W., Marszalek, J., Ciolkowska, A., 2008. Renewable energy source – Dehydrated ethanol. *Chem. Eng. J.* 135 (1 – 2): 95 – 102.

- Karimi, S., Ghobadian, B., Omidkhah, M.R., Towfighi, J., Yarak, M.T., 2016. Experimental investigation of bioethanol liquid phase dehydration using natural clinoptilolite. *J. Adv. Res.* 7: 435 – 444.
- Karimi, S., Yarak, M.T., Karri, R.R., 2019. A comprehensive review of the adsorption mechanisms and factors influencing the adsorption process from the perspective of bioethanol dehydration. *Ren. Sust. Ener. Rev.* 107: 535 – 553.
- Koeijer, G., Rivero, R., 2003. Entropy production and exergy loss in experimental distillation columns. *Chem. Eng. Sci.* 58: 1587 – 1597.
- Koohsaryan, E., Anbia, M., 2016. Nanosized and hierarchical zeolite: A short review. *Chin. J. Catal.* 37 (4): 447 – 467.
- Kumar, S., Singh, N., Prasad, R., 2010. Anhydrous ethanol: A renewable source of energy. *Ren.Sust. Energy Rev.* 14: 1830 – 1844.
- Kupiec, K., Rakoczy, J., Lalik, E., 2009. Modeling of PSA separation process including friction pressure drop in adsorbent bed. *Chem. Eng. and Process.* 48: 1199 – 1211.
- Kupiec, k., Rakoczy, J., Komorowicz, T., Larwa, B., 2013. Heat and mass transfer in adsorption –desorption cyclic process for ethanol dehydration. *Chem. Eng. J.* 241: 485 – 494.
- Kupiec, K., Rakoczy, J., Zielinski, L., Georgiou, A., 2008. Adsorption – desorption cycles for the separation of vapour – phase ethanol/ water mixtures. *Ads. Sci. Tech.* 26 (3): 209 – 224.
- Lassmann, T., Kravanja, P., Friedl, A., 2014. Simulation of the downstream processing in the ethanol production from lignocellulosic biomass with Aspen Plus and IPSEpro. *Ener. Sust. Soc.* 4:27.
- Lennartsson, P., Erlandsson, P., Taherzadeh, M., 2014. Integration of the first- and second-generation bioethanol processes and the importance of by-products. *Bioresour. technol.* 165: 3 -8.

- Li, J., You, C., Lyu, Z., Zhang, C., Chen, L., Qi, Z., 2015. Fuel – based ethanol dehydration process directly extracted by gasoline additive. *Sep. Pur. Tech.* 149: 9 – 15.
- Li, Y., Li, L., Yu, J., 2017. Applications of zeolites in sustainable Chemistry. *J. Chem* 3: 928 – 949.
- Liang, S., Xu, M., Zhang, T.Z. 2012. Unintended consequences of bioethanol feedstock choice in China. *Bioresour. Technol.* 125: 312 – 317.
- López-Plaza, E.L., Hernández, S., Barroso-Muñoz, F.O., Segovia-Hernández, J.G., Aceves, S.M., Martínez – Frías, J., Saxena, S., Dibble, R., 2014. Experimental and theoretical study of the energy savings from wet ethanol production and utilization. *Energy Technol.* 2: 440 - 445.
- Luo, Z., Wang, L., Shanbazi, A., 2014. Optimization of ethanol production from sweet sorghum (*Sorghum bicolor*) juice using response surface methodology. *Biom. Bioen.* 67: 53 – 59.
- Lynd, L. 1996. Overview and evaluation of fuel ethanol from cellulosic biomass: Technology, Economics, the environment and policy. *Annu. Rev. Energ. Env.* 21: 403 – 465.
- Marriaga, N., 2009. Performance indicators of bioethanol distillation. *Rev. Dyna* 76 (159): 85 – 92.
- Matzuda, K., Kawazuishi, K., Kansha, Y., Fushimi, C., Nagao, M., Hiroshi, K., Masuda, F., Tsutsumi, A., 2011. Advanced energy saving in distillation process with self – heat recuperation technology. *Energy J.* 36: 4640 – 4645.
- McCabe, W., Smith, J., Harriott, P., 1986. Operaciones unitarias en Ingeniería Química. 6a. Ed. McGraw Hill, Inc. Interamericana. pp. 671 – 794.
- Mehmood, S., Gulfraz, M., Fatima, N., Ahmad, A., Kiaer, B., Minhas, N., Faheem, M., 2009. Ethanol production from Sorghum bicolor using both separate and simultaneous saccharification and fermentation in batch and fed batch system. *Afric. J. Biotech.* 8(12): 2857 – 2865.

Mingxin, W., Yahui, C., Xunfeng, X., Jun, L., Jianguo, L., 2014. Energy efficiency and environmental performance of bioethanol production from sweet sorghum stem based on life cycle analysis. *Bioresour. tech.* 163: 74 – 81.

Narváez, J.A., Arellano, G.G., Lugo, H.S., Herrera, M.A. Planeación agrícola nacional 2017 – 2030. SAGARPA pp. 4.

Nitayavardhana, S., Kumar, S., 2010. Innovative biorefinery concept for sugar – based ethanol industries: Production of protein – rich fungal biomass on vinasse as an aquaculture feed ingredient. *Bioresour. Technol.* 101: 9078 – 9085.

Nochebuena-Morando, L. 2013. “Estudio del efecto del tratamiento oxidativo y del Tween 80 sobre la hidrólisis enzimática del bagazo de caña de azúcar”. Tesis de Maestría. Instituto Tecnológico de Orizaba.

Novita, F.J., Lee, H.Y., Lee, M., 2018. Energy – efficient and ecologically friendly hybrid extractive distillation using a pervaporation system for azeotropic feed compositions in alcohols dehydration process. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 91: 251 – 265.

Palacios – Bereche, R., Ensinas, A.V., Modesto, M., 2015. Double – effect distillation and thermal integration applied to the ethanol production process. *J. Energy* 1 – 12.

Palmqvist, E., Hahn-Hagerdal, B., 2000. Fermentation of lignocellulosic hydrolysis, II: Inhibition and detoxification. *Bioresour. Technol.* 74: 25-33.

Pan, T., Wu, Z., Yip, A.C.K., 2019. Advances in the green synthesis of microporous and hierarchical zeolites: A short review. *J. Catal.* 9 (274): 1 – 18.

Panitchakarn, P., Klamrassamee, T., Laosiripojana, N., Viriya, N., Pavasant, P., 2013. Synthesis and testing of zeolite from industrial waste coal fly ash as sorbent for water adsorption from ethanol solution. *Eng. J.* 18 (1). 1-12.

Papong, S., Malakul, P., 2010. Life – cycle energy and environmental analysis of bioethanol production from cassava in Thailand. *Bioresour. Technol.* 101, S112 – S118.

Partida-Sedas, G., Montes-García, N., Carvajal-Zarrabal, O., López-Zamora, L., Gómez-Rodríguez, J., Aguilar-Uscanga, M.G. 2016. Optimization of hydrolysis process to obtain fermentable sugars from sweet sorghum bagasse using a Box-Benken design. *Sug. Tech.* <http://doi.org/10.1007/s12355-016-0461-y>.

Pin, M., Picco, D., Vecchiet, A. 2011. Sweethanol – manual de principios: Difusión de un modelo sostenible en la UE para producir etanol de primera generación a partir de sorgo dulce en plantas descentralizadas. Centro para la ecología teórica y aplicada (CETA), Italy.

Pinto, R., Wolf-Maciel, M., Lintomen, L., 2000. Saline extractive distillation process for ethanol purification. *Comput. Chem. Eng.* 24: 1689 – 1694.

Quintero, J., Montoya, M., Sanchez, O., Cardona, C., 2007. Evaluation of fuel ethanol dehydration through process simulation. Facultad de ciencias agropecuarias. 2: 72 – 83. *Biom. Bioen.* 64: 348 – 355.

Regassa, T., Wortmann, C., 2014. Sweet sorghum as a bioenergy crop: Literature review. *Biom. Bioen.* 64:348-355.

Ruthven, D., 1984. Principles of adsorption and adsorption processes. *John Wiley & Sons. Inc. Canada.* pp. 29 -121.

Silva, P., Oliveira, S., 2014. Exergy analysis of pretreatment processes of bioethanol production based on sugarcane bagasse. *J. Energy* 76: 130 – 138.

Simo, M., Sivashanmugam, S., Brown, C.J., Hlavacek, V., 2009. Adsorption / Desorption of water and ethanol on 3A zeolite in near – adiabatic fixed bed. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48: 9247 - 9260.

Smith, J., Van Ness, H., Abbott, M., 2003. Termodinamica en Ingeniería Química. 6a. Ed. *McGraw Hill Inc. Interamericana.* pp- 366 – 369.

Sun, Y., Cheng, J. 2005. Dilute acid pretreatment of rye straw and bermudagrass for ethanol production. *Bioresour. Technol.* 96: 1599 – 1606.

Taylor, J.R.N., Schober, T.J., Bean, S.R., 2006. Novel food and non – food uses for sorghum and millets. *J. Cer. Sci.* 44(3): 252 – 271.

- Tejeda, A., Montesinos, R., Guzmán, R., 1995. Bioseparaciones. Ed. Unison, Inc. Universidad de Sonora. pp. 307- 414.
- Teo, W.K., Ruthven, D.M., 1986. Adsorption of water from aqueous ethanol using 3A molecular sieves. *Inf. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* 25: 17 – 21.
- Tihmillioglu, F., Ulku, S. 1996. Use of clinoptilolite in ethanol dehydration. *Sep. Sci. and Tech.* 31 (20): 2855 – 2865.
- Uyazán, A., Gil, I., Aguilar, J., Rodríguez, G., Caicedo, L., 2004. Ethanol dehydration. *Redalyc. Ing. e invest.* 24 (3): 49 -59.
- Uyazán, A., Gil, I., Aguilar, J., Rodríguez, G., Caicedo, L., 2006. Producing fuel alcohol by extractive distillation: Simulating the process with glycerol. *Redalyc.* 26 (1): 45 -50.
- Wang, M.X., Shi, Y., Xia, X.F., Li, D.G., Chen, Q., 2013. Life-cycle energy efficiency and environmental impacts of bioethanol production from sweet potato. *Bioresour. Technol.* 133: 285 – 292.
- Wen, Z., Liao, W., Chen, S., 2004. Hydrolysis of animal manure lignocellulosics for reducing sugar production, *Bioresour. Technol.* 91:31-39.
- Yamamoto, T., Han, Y., Chul, B., Endo, A., Thongprachan, N., 2012. Adsorption characteristics of zeolites for dehydration of ethanol: Evaluation of diffusivity of water in porous structure. *Chem.Eng.J.* 181-182: 443-448.
- Yang, Y., Boots, K., Zhang, D., 2012. A sustainable ethanol distillation system. *J. Sustainability* 4: 94-105.
- Yang, Z., Wang, W., Dong, M., Wang, J., Li, Y., Gong, H., Sang, Q., 2016. A model of dynamic adsorption – diffusion for modeling gas transport and storage in shale. *Fuel J.* 173: 115 – 128.
- Zhu, Z., Ri, Y., Li, M., Jia, H., Wang, Y., Wang, Y., 2016. Extractive distillation for ethanol dehydration using imidazolium-based ionic liquids as solvents. *Chem. Eng. Process.* 109: 190 – 198.

8. ANEXO I

Código en Fortran del modelo matemático del proceso de deshidratación en un lecho empacado por zeolitas naturales mexicanas.

```
Program adsorption
```

```
dimension u(500),P(500), ymol(500), ymoldot(500),Pdot(500), Pudot(500)
```

```
dimension qmast(500),qmbardot(500), Pu(500), qmbar(500)
```

```
dimension T(500),Tdot(500)
```

```
REAL:: pres,eps,dz,vel,agua,rop,R,T0,Mw
```

```
REAL:: fracmol,agua2,agua3,pres2,M,dos,miug,dp,tres,rog
```

```
REAL::qmast, qms, b, Psatw, P, ymol, ksa, time
```

```
REAL:: ymol0, u0,P0,qmbar0
```

```
REAL::cp,Cmol,Qst,Tw, h,dc,dudz,temp1,temp2
```

```
REAL::long, tprint
```

```
open(50,file = 'salida.dat')
```

```
open(60,file = 'perfiles.dat')
```

```
tprint = 0.0d0
```

```
qms = 0.21d0
```

```
b = 2.33d-7
```

```
T = 373.15d0
```

```
Psatw = 0.15d0*101300.0d0
```

```
P = 100000.0d0
```

$\rho_{\text{mol}} = 0.250 \text{d}0$

$k_{\text{sa}} = 0.01066 \text{d}0$

$n = 500$

$\Delta t = 0.001 \text{d}0$

!valores parámetros modelo II

$c_p = 960.0 \text{d}0$

$C_{\text{mol}} = 90.0 \text{d}0$

$Q_{\text{st}} = 51900.0 \text{d}0$

$T_w = 373.0 \text{d}0$

$h = 25.0 \text{d}0$

$d_c = 0.0030 \text{d}0$

!valores de los parámetros modelo I

$\epsilon_{\text{ps}} = 0.60 \text{d}0$!porosidad del lecho

$d_z = 0.5 \text{d}0/n$

$\rho_{\text{op}} = 1160.0 \text{d}0$!densidad del pellet, kg/m^3

$R = 8.315 \text{d}0$! constante de gas ideal, J/molK

$T_0 = 373.15 \text{d}0$!373.15 $\text{d}0$!Temperatura, K

$M_w = 0.0180 \text{d}0$!masa molar del agua, kg/mol

$M = 0.046 \text{d}0$!masa molar del etanol, kg/mol

$\mu_{\text{ig}} = 0.92 \text{d}-5$!viscosidad del gas, kg/ms

$d_p = 0.003 \text{d}0$!diámetro del pellet, m

rog = 0.5804d0 !densidad del gas, kg/m3

!valores iniciales

!qambar = 0.186d0 !0.286d0

!qmast(i) = qms*exp((-b*(T*log(Psatw/P(i)/ymol))**2))

!qmbardot(i) = ksa*(qmast(i)-qambar)

!condiciones iniciales

time = 0.0d0

do i = 1,n

P(i) = 100000.0d0 !100000.0d0 !pascales

qambar(i) = 0.055d0 !0.186d0 !Kgagua/kgpellet

ymol(i) = 0.0d0 !

u(i) = 0.0d0 !0.0744d0 !m/s

T(i) = T0

end do

P0 = 100000.0d0 !100000.0d0

u0 = 0.0744d0*3.0d0 !m/s

ymol0 = 0.3d0

!qambar0 = 0.286d0 !0.0d0

P(1) = P0-1.0d0

do i = 2,n

P(i) = P(i-1) - 1.0d0 !pascales

end do

!Integración en el tiempo

do j = 1, 3000000

!first node

!adsorption equilibrium Dubinin-Raduschkevich (D-R) eq.

$$q_{\text{mast}}(1) = q_{\text{ms}} \cdot \exp(-b \cdot (T(1) \cdot \log(P_{\text{satw}}/P(1)/y_{\text{mol}}(1))))^{**2}$$

$$q_{\text{bardot}}(1) = k_{\text{sa}} \cdot (q_{\text{mast}}(1) - q_{\text{mbar}}(1))$$

!ecuación de balance general

$$dudz = -q_{\text{bardot}}(1) \cdot \rho_{\text{op}} \cdot (1 - \epsilon_{\text{ps}}) \cdot R \cdot T_0 / P(1) / M_{\text{w}}$$

$$u(1) = dz \cdot dudz + u_0$$

!balance de masa de agua

$$\text{fracmol} = (u(1) / \epsilon_{\text{ps}}) \cdot (y_{\text{mol}}(1) - y_{\text{mol}0}) / dz$$

$$\text{agua2} = q_{\text{bardot}}(1) \cdot \rho_{\text{op}} \cdot (1 - \epsilon_{\text{ps}}) \cdot R \cdot T_0 / \epsilon_{\text{ps}} / M_{\text{w}} / P(1)$$

$$y_{\text{moldot}}(1) = -\text{fracmol} - \text{agua2} \quad !$$

! balance de calor

$$\text{agua3} = q_{\text{bardot}}(1) \cdot \rho_{\text{op}} \cdot (1 - \epsilon_{\text{ps}}) \cdot Q_{\text{st}} \cdot R \cdot T_0 / C_{\text{mol}} / M_{\text{w}} / P(1)$$

$$\text{temp1} = u(1) \cdot (T(1) - T_0) / dz$$

$$\text{temp2} = 4.0d0 \cdot h \cdot R \cdot T_0 \cdot (T(1) - T_{\text{w}}) / d_{\text{c}} / C_{\text{mol}} / P(1)$$

$$T_{\text{dot}}(1) = (\text{agua3} - \text{temp1} - \text{temp2}) / (\epsilon_{\text{ps}} + c_{\text{p}} \cdot \rho_{\text{op}} \cdot (1 - \epsilon_{\text{ps}}) \cdot R \cdot T_0 / C_{\text{mol}} / P(1))$$

!internal nodes

do i = 2, n-1

!adsorption equilibrium Dubinin-Raduschkevich (D-R) eq.

!if ((j>201).and.(i>91)) pause

!if (j>201) pause

qmast(i) = qms*exp(-b*(T(i)*log(Psatw/P(i)/ymol(i)))**2)

qmbardot(i) = ksa*(qmast(i)-qmbar(i))

!ecuación de balance general

dudz = -qmbardot(1)*rop*(1-eps)*R*T0/P(i)/Mw

u(i) = dz*dudz+u(i-1)

!balance de masa de agua

fracmol = (u(i)/eps)*(ymol(i)-ymol(i-1))/dz

agua2 = qmbardot(i)*rop*(1-eps)*R*T0/eps/Mw/P(i)

ymoldot(i) = -fracmol-agua2 !

! balance de calor

agua3 = qmbardot(i)*rop*(1-eps)*Qst*R*T0/Cmol/Mw/P(i)

temp1 = u(i)*(T(i)-T(i-1))/dz

temp2 = 4.0d0*h*R*T0*(T(i)-Tw)/dc/Cmol/P(i)

Tdot(i) = (agua3-temp1-temp2)/(eps+cp*rop*(1-eps)*R*T0/Cmol/P(i))

end do

!last node

!adsorption equilibrium Dubinin-Raduschkevich (D-R) eq.

$$q_{\text{mast}}(n) = q_{\text{ms}} \cdot \exp(-b \cdot (T(n) \cdot \log(P_{\text{satw}}/P(n)/y_{\text{mol}}(n))))^2$$

$$q_{\text{bardot}}(n) = k_{\text{sa}} \cdot (q_{\text{mast}}(n) - q_{\text{mbar}}(n))$$

!ecuación de balance general

$$dudz = -q_{\text{bardot}}(n) \cdot \rho_{\text{op}} \cdot (1 - \epsilon_{\text{ps}}) \cdot R \cdot T_0 / P(n) / M_{\text{w}}$$

$$u(n) = dz \cdot dudz + u(n-1)$$

!balance de masa de agua

$$\text{fracmol} = (u(n) / \epsilon_{\text{ps}}) \cdot (y_{\text{mol}}(n) - y_{\text{mol}}(n-1)) / dz$$

$$\text{agua2} = q_{\text{bardot}}(n) \cdot \rho_{\text{op}} \cdot (1 - \epsilon_{\text{ps}}) \cdot R \cdot T_0 / \epsilon_{\text{ps}} / M_{\text{w}} / P(n)$$

$$y_{\text{moldot}}(n) = -\text{fracmol} - \text{agua2} \quad !$$

! balance de calor

$$\text{agua3} = q_{\text{bardot}}(n) \cdot \rho_{\text{op}} \cdot (1 - \epsilon_{\text{ps}}) \cdot Q_{\text{st}} \cdot R \cdot T_0 / C_{\text{mol}} / M_{\text{w}} / P(n)$$

$$\text{temp1} = u(n) \cdot (T(n) - T(n-1)) / dz$$

$$\text{temp2} = 4.0 \cdot d_0 \cdot h \cdot R \cdot T_0 \cdot (T(n) - T_{\text{w}}) / dc / C_{\text{mol}} / P(n)$$

$$T_{\text{dot}}(n) = (\text{agua3} - \text{temp1} - \text{temp2}) / (\epsilon_{\text{ps}} + c_{\text{p}} \cdot \rho_{\text{op}} \cdot (1 - \epsilon_{\text{ps}}) \cdot R \cdot T_0 / C_{\text{mol}} / P(n))$$

!integración en el tiempo

do i = 1, n

```

qmbar(i) = qmbar(i) + dt*qmbardot(i)
ymol(i) = ymol(i) + dt*ymoldot(i)
T(i) = T(i) + dt*Tdot(i)
end do

time = time + dt
if (time>tprint) then
write(*,*) j,time, qmbar(2)
write(50,200) time/3600, T(50), T(150),T(n),P(n), (ymol(n)/0.3d0), u(n)
tprint = tprint+10.0d0
end if

end do

! perfiles
do i = 1, n
    long = dz*i
    write(60,200) long, P(i),ymol(i),u(i),T(i) !Pdot(i),
end do
200 format(8f14.6)

end program

```