

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

D. Gutiérrez-González*. G. R. Urrea-García. * G. Luna-Solano*, D. Cantú-Lozano * J. Gómez-Rodríguez**

* Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Orizaba, División de Estudios de Posgrado e Investigación, Oriente 9, No.852 Colonia Emiliano Zapata Sur, C.P. 94320 Orizaba, Veracruz, Mexico

** Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Veracruz, Av. M. A. de Quevedo # 2779, Veracruz, Ver. 91860, Mexico

Abstract: A water removal process was investigated by pressure swing adsorption-desorption cycle. Simulation calculations were carried out for the conditions of the dehydration process. The adsorption stage was simulated using a mathematical model based on material and momentum balances for water and another for the ethanol-water mixture, a mathematical model of the process was solved by the method of finite differences centered. It is shown that mathematical model adequately describes the process.

Keywords: Ethanol dehydration; Pressure swing adsorption-desorption Process; Ethanol; Model.

1. INTRODUCCION

La producción de combustibles con materias primas de bajo costo como el etanol, butanol y propanol tienen la posibilidad de sustituir eventualmente la comercialización de los producidos a base del petróleo, tal es el caso del etanol, usado actualmente como aditivo a la gasolina (Gabrus et al. 2017). Evaluaciones económicas realizadas por Kohler et al. (2019) indican que la tendencia en la producción y consumo ha aumentado en los últimos 10 años, enfocándose en el etanol, el 75% del volumen producido se emplea como combustible o aditivo (Kupiec et al. 2014). La producción de etanol requiere de un paso adicional de enriquecimiento el cual es la deshidratación; previo a la deshidratación el etanol tiene un 5% de agua el cual debe ser eliminada con el objetivo de evitar problemas como la corrosión prematura de los bloques de motor o la deposición de hidratos sólidos entre otros (Lu et al. 2007), los métodos disponibles para la separación de la mezcla etanol agua son la destilación, por vaporación, adsorción y la absorción estos procesos considerados de recuperación de productos puros representan entre el 10 y 15% del consumo energético del proceso (Sholl et al. 2016), por lo que se podría considerar un costo adicional por su consumo energético, la adsorción se caracteriza por un consumo energético bajo y es viable cuando lo que se busca es un punto de saturación bajo por lo que se deben considerar opciones que tengan el potencial de disminuir el consumo de energía y en consecuencia la reducción de costos. Una aplicación de la adsorción para la separación de mezclas gaseosas es la adsorción por oscilación de presión (PSA por sus siglas en inglés) este proceso es competitivo por su producto final con alta pureza (Bhatt et al., 2013). y

aplicado ampliamente para la deshumidificación, separación y purificación de gases mediante

la adsorción selectiva de gases con adsorbentes sólidos (Ruthven et al. 1994; Grande et al. 2012).

El proceso PSA consta de 4 pasos, el primero es la presurización, posteriormente la adsorción, seguido de la despresurización y desorción en donde la adsorción sucede al aumentar la presión en el lecho y la regeneración del adsorbente cuando la presión ha sido disminuida (también conocido como paso de purga) (Grande et al. 2012). Existen trabajos experimentales y de modelado empleando un lecho compuesto por aluminosilicatos cristalinos bien estructurados conocidos como zeolitas (Karimi et al. 2016) que por su gran cantidad de poros y cavidades son útiles para la separación de diferentes moléculas alojándose en la entrada de los poros para después introducirse en secciones más profundas de las cavidades de la partícula (Mergarishadi et al. 2018), para este caso de estudio las características selectivas de la zeolita observadas en Simo et al. 2009 demuestran que la zeolita 3A; la cual es la más estudiada (Sowerby et al. 1988), presenta una retención de etanol en el lecho mínimo, por lo que se puede asumir que la zeolita 3A adsorbe el agua de manera selectiva, esto aplica de igual forma para zeolita natural lo cual se demuestra en los trabajos de Tihmillioglu et al. 1996 y Chang et al. 2016 siendo la zeolita clinoptilolita el agente adsorbente seleccionado, el proceso de deshidratación de etanol se considera un proceso de separación de un solo componente en una mezcla binaria (Diagne et al. 1994; Ebner et al. 2002), sin embargo, cuando la mezcla de gases no tiene una selectividad significativa entre sus componentes en relación a la oscilación de presión, un proceso PSA convencional (Yoshida et al. 2003) no realiza la separación

de manera adecuada (May et al. 2017), por lo que existen diferentes configuraciones del proceso, por ejemplo la adsorción por oscilación de presión con doble reflujo (DR-PSA por sus siglas en inglés) (Rossi et al. 2019). La simulación de un proceso de adsorción por oscilación de presión requiere de la selección de un modelo matemático adoptado de la literatura basado en la teoría de equilibrio cumpliendo con los siguientes criterios (I) ecuaciones que detallan todas las características del proceso, (II) de fácil adaptabilidad a diferentes configuraciones de proceso y (III) enfocado en una solución numérica simple que evite un trabajo computacional exigente. El modelo seleccionado es una combinación de un sistema de ecuaciones diferenciales parciales (EDP) no lineales, para la solución numérica de este modelo los métodos de solución disponibles son, por ejemplo, el método de diferencias finitas, otra alternativa es el método de elementos finitos móviles o fijos (coimbra et al. 2016), El método seleccionado para este trabajo es el de diferencias finitas hacia adelante.

2. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

El proceso PSA separa el agua de una mezcla binaria 95% de etanol y 5% de agua a través de un lecho de zeolita clinoptilolita como agente adsorbente. Los pasos que conforman el proceso de adsorción/desorción se describen a continuación (Sinha et al. 2019):

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

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

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

Desorción (PU). También llamado regeneración, el lecho opera en P_L y una fracción de etanol anhidro obtenido en el paso de adsorción ingresa a la columna desde la parte inferior para crear una fuerza impulsora donde la mayor parte del agua que fue adsorbida en la adsorción es liberada de las cavidades de los gránulos de zeolita. Al final de este paso, la cama está lista para repetir nuevamente la presurización de la columna de manera cíclica. El proceso PSA de 4 etapas se ilustra en la Figura 1.

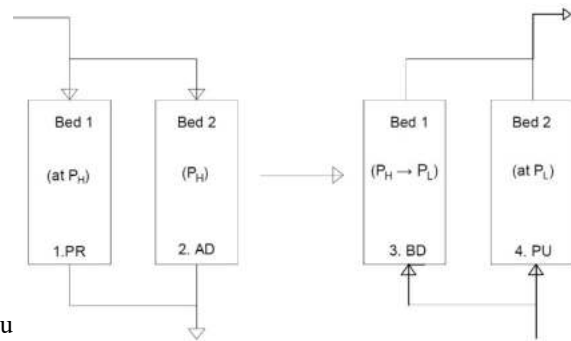


Figura 1. Diagrama de un proceso PSA de 4 etapas.

3. MODELO MATEMATICO

El modelo matemático describe un proceso PSA bajo condiciones isotérmicas, es decir la temperatura del proceso es constante en tiempo y espacio. El modelo seleccionado se ha adoptado de los trabajos de Kupiec et al. (2014). Se considera un modelo matemático basado en balances de materia y momento que describe el proceso de deshidratación, basado en las siguientes suposiciones:

- Solo un componente es adsorbido por el lecho adsorbente de la mezcla binaria etanol-agua.
- La ley del gas ideal aplica para este caso de estudio.
- La ecuación de Ergun aplica para la caída de presión dentro de la columna.
- El equilibrio de adsorción sigue la ecuación de Dubini-Raduschkevich.
- La resistencia de transferencia de masa en la fase gaseosa es despreciable.
- Los efectos de dispersión en la corriente de gas son insignificantes.
- Los gránulos que conforman el lecho adsorbente son esféricos.
- El proceso es isotérmico.
- La transferencia de masa dentro del gránulo puede describirse por el modelo de transferencia de masa de difusión homogénea.
- La cinética de transferencia de masa dentro de los gránulos se puede describir por el modelo de fuerza de conducción lineal (LDF).
- Las temperaturas de ambas fases son constantes en el tiempo y en el espacio.

A continuación, se muestran las ecuaciones diferenciales parciales que describen el proceso PSA.

Balance de masa general:

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

Balance de masa del agua:

$$u \frac{\partial y_{mol}}{\partial z} + \varepsilon \frac{\partial y_{mol}}{\partial t} + \frac{\rho_p (1-\varepsilon) RT_0}{M_w} \frac{1}{P} (1-y_{mol}) \frac{\partial \bar{q}_m}{\partial t} = 0 \quad (2)$$

Balance de momento:

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

Adicionalmente se describen las siguientes ecuaciones:

Ecuación de Dubinin-Raduschkevch (D-R):

$$q_m^* = q_{ms} \exp \left[-b \left(T \cdot \ln \frac{P_{sat,w}}{P y_{mol}} \right)^2 \right] \quad (4)$$

Ecuación de Fuerza de conducción Lineal (FDL):

$$\frac{\partial \bar{q}_m}{\partial t} = (k_s a) \cdot (q_m^* - \bar{q}_m) \quad (5)$$

La ecuación de Duvinin-Raduschkevich (4) describe el equilibrio de adsorción en donde el contenido de agua

promedio (q_m^*) está en relación a la temperatura, presión y concentración del proceso y la ecuación de fuerza de Conducción Lineal (FDL) (5) es utilizada para describir la velocidad de transferencia de masa. Las condiciones de frontera para el paso de adsorción están determinadas por los parámetros de alimentación del sistema de adsorción – desorción y enlistados en la Tabla 1:

$$z = 0, \quad T = T_0; \quad y_{mol} = y_{mol0}, \quad u = u_0, \quad P = P_H \quad (6)$$

Tabla 1. Condiciones iniciales y de frontera.

Variable	valor	Rango de valores	Unidades
Condiciones iniciales			
y_{mol}	0	0 - 0.248	Fracción molar
q_m^-	0	0 - 0.186	kg/kg

Condiciones de frontera			
y_{mol}	0.250	0 - 0.248	Fracción molar
u	0.0744	0 - 0.0744	m/s
P	0.3	0.03	MPa

4. PARÁMETROS DE SIMULACIÓN.

Los parámetros para la solución numérica del modelo se han adoptado de Kupiec et al (2008) y Perry et al. (1997). La Tabla 2 muestra los parámetros para la solución numérica.

Tabla 2. Parámetros.

Parámetro		Valor
Coficiente global de transferencia de calor	U	0.3 W/(m ² k)
Densidad de granulo adsorbente	ρ_p	1190 kg/m ³
Diámetro de granulo adsorbente	d_p	0.00226 m
Viscosidad del gas	μ_g	0.92x10 ⁻⁵ (kg/(m s))
Constante en ecuación de DR	q_{ms}	0.198 kg/kg
Constante en ecuación DR	B	2.33x10 ⁻⁷
Presión de saturación del vapor de agua a 100 °C	$P_{sat,w}$	101300 Pa
Presión de saturación del etanol a 0 °C	$P_{sat,et}$	1623 Pa
Tiempo constante de difusión	t_D	1290 s
Diámetro de columna	d_{col}	0.0136 m
Tamaño de cama	L	0.293 m
Temperatura a la entrada en fase de adsorción	T_0	160 °C/433 k
Fracción molar del agua en alimentación del gas	y_{mol}	0.250
Fracción molar del agua en purga del gas	y_{mol}	0.0076
Presión más alta	P_H	0.3 MPa
Presión más baja	P_L	0.03 MPa
Tiempo de adsorción	t_{ads}	4000 s
Tiempo de desorción	t_{des}	900 s
Tiempo de purga	t_{pu}	2700 s
Masa de gas de alimentación	m_{ads}	0.0285 kg

Masa de gas de purga	m_{pur}	0.00233 kg
Masa inicial de la cama	m_{b0}	0.03038 kg
Porosidad de la cama	ε	0.399
Velocidad del gas en la entrada de la etapa de adsorción	u_0	0.0744 m/s
Velocidad del gas en la entrada del paso de purga	u_1	0.247 m/s
Concentración de adsorbato en el pellet en equilibrio con y_{mol0}	q_{m0}	0.186 kg/kg
Concentración de adsorbato en el pellet en equilibrio con y_{mol1}	q_{m1}	0.014 kg/kg
Calor isostérico	Q_{st}	2,880,000 J/kg

5. RESULTADOS.

La solución numérica de las ecuaciones diferenciales parciales (EDP) se realizó empleando un código de programación en lenguaje fortran, la solución se obtuvo la concentración y_{mol} y el contenido de agua promedio del

lecho (\bar{q}_m), en las Figuras 2-4 corresponden al proceso de adsorción y de la Figura 6 en adelante para el proceso de desorción. Las variables que se modificaron fueron, la constante en la ecuación D-R (q_{ms}), la temperatura del proceso (T) y la concentración de agua a la entrada (y_{mol0}).

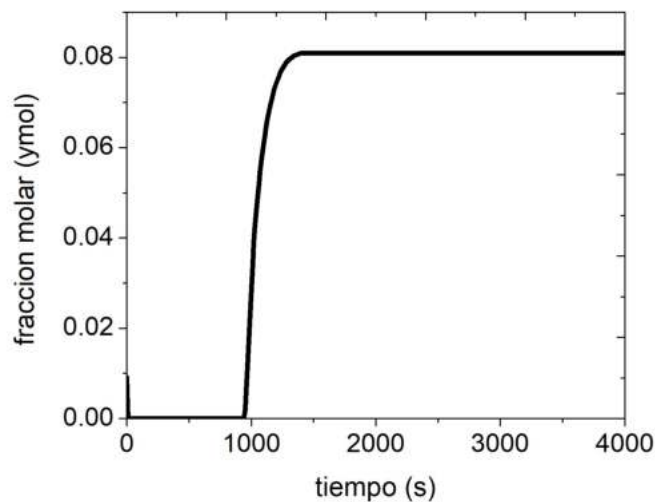


Figura 2. Corriente de salida de la concentración (y_{mol} (fracción molar)) respecto al tiempo (t).

La Figura 2 muestra el perfil de la concentración de agua a la salida, el cual se adapta a nuestro caso de estudio.

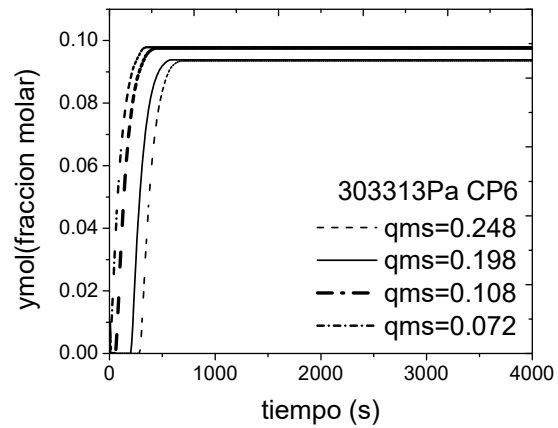


Figura 3. Corriente de salida de la concentración (y_{mol} (fracción molar)) respecto al tiempo (t) con variación de q_{ms} .

La Figura 3 muestra que al realizar variaciones en el valor de q_{ms} de la ecuación D-R, el comportamiento de la corriente de salida tiene efectos con poca variación de la concentración a la salida.

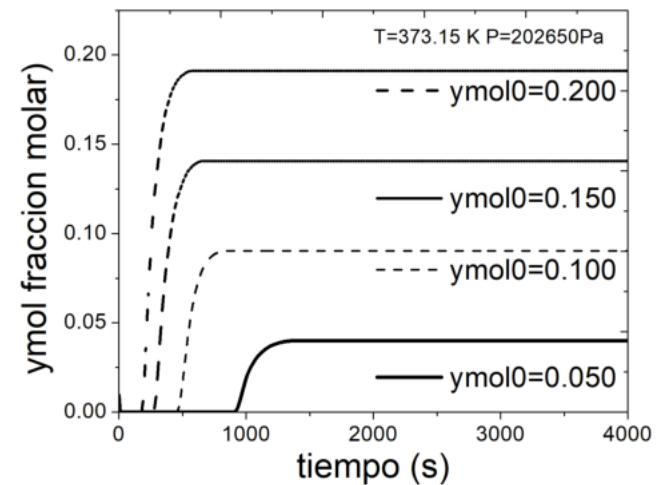


Figura 4. Corriente de salida de la concentración (y_{mol} (fracción molar)) respecto al tiempo (t) con variación de la fracción molar.

Al realizar cambios en la concentración inicial de agua (Figura 4) el proceso tiene variaciones significativas para la concentración de agua a la salida respecto a la condición frontera de la concentración y_{mol} , la cual es proporcional para los valores de salida de y_{mol} y en las cuales el valor de 0.250 resulta ser el mejor por ser la curva de concentración y_{mol} que mejor se ajusta a nuestro caso de

estudio seleccionado (Kupiec et al. 2014). Las figuras 5, 6 y 7 representan el proceso de desorción donde se igual forma se hicieron variaciones en los parámetros y se pueden observar pocas variaciones para el valor de q_m^- y la concentración de agua a la salida

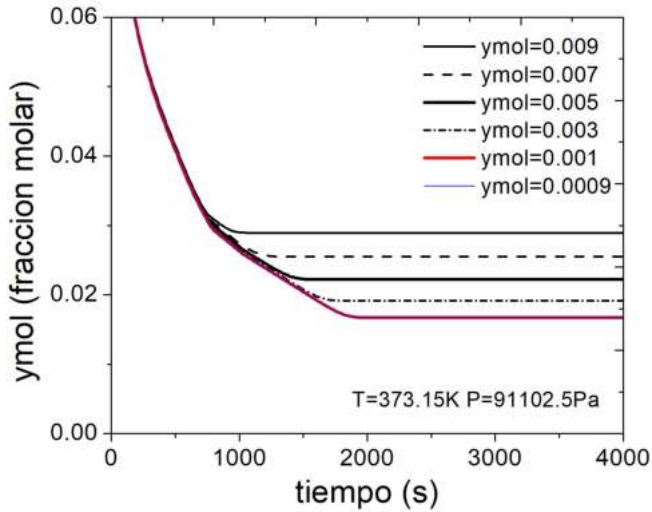


Figura 5. Corriente de salida de la concentración (ymol (fracción molar)) respecto al tiempo (t) con variación de ymol.

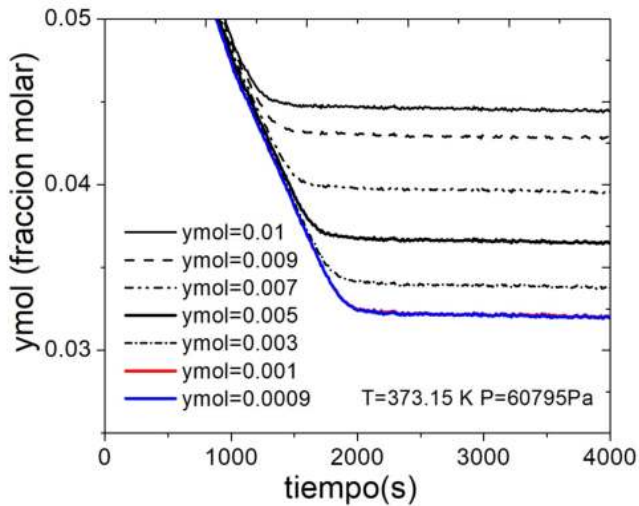


Figura 6. Corriente de salida de la concentración (ymol (fracción molar)) respecto al tiempo (t) con variación de ymol y presión.

Las figuras 5 y 6 muestra que a diferentes concentraciones de agua la presión tiene un efecto en la corriente de salida, pero hay menor concentración de agua a 91102.5 pascales en comparación de lo observado a 60795 pascales.

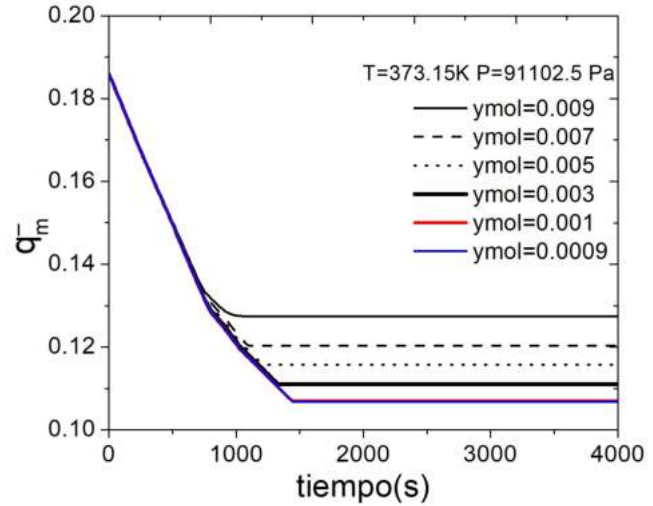


Figura 7. Corriente de salida del contenido de agua promedio del lecho (q_m^-) respecto al tiempo (t).

Las variaciones de ymol respecto a la corriente de salida demuestran que la solución numérica genera una base de datos acorde al proceso de desorción donde el valor de q_m^- que es el agua promedio contenida en el lecho disminuye lo cual es el comportamiento esperado y la desorción se cumple.

CONCLUSION

La solución numérica del modelo proporciona los resultados esperados respecto al comportamiento del proceso en cuanto a la corriente de salida (ymol) y el agua promedio contenida en el lecho adsorbente, al realizar variaciones en los parámetros, el contenido inicial de agua en los granulos adsorbentes tiene un efecto significativo sobre el proceso, cuando los granulos, antes del inicio del proceso de adsorción contienen agua, la transferencia de masa es más pequeña que cuando no tiene agua. Una disminución en el rendimiento del granulo adsorbente significa un deterioro del efecto de deshidratación.

Los resultados muestran el comportamiento del proceso durante la adsorción y desorción, la presión máxima a emplear para el proceso de adsorción bajo los parámetros de este caso de estudio es de 303975 Pa a una temperatura de 373.15K y para la desorción, la presión mínima es de 60795 Pa a una temperatura de 373.15 K para las condiciones de operación, demostrando que los datos proporcionados por la solución numérica del modelo generan una base de datos confiable para realizar más evaluaciones.

REFERENCIAS

- Al-Asheh S, Banat F, Al-Lagtah N, Separation of ethanol-water mixtures using molecular sieves and biobased adsorbents, *Trans IchemE, Chemical Engineering Research and Design*; 2004. 82 (A7) 855–864. <https://doi.org/10.1205/0263876041596779>
- Baines MJ. *Moving Finite Elements*. Oxford University Press, Inc., New York, NY, USA. 1994.
- Bhatt TS, Storti G, Rota R. Optimal desing of dual-reflux pressure swing adsorption units via equilibrium theory, *Chemical Engineering Science*; 2013. 42-55. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.11.111>
- Bhatt TS, Storti G, Denayer JFM, Rota R. Optimal design of dual-reflux pressure swing adsorption units via equilibrium theory: process configurations employing heavy gas for pressure swing, *Chemical Engineering Journal* 2016, [doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2016.11.111](http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2016.11.111)
- Carmo MJ, Gubulin JC. Ethanol-Water Separation in the PSA Process. *Adsorption*; 2002. 8: 235–248. <https://doi.org/10.1023/A:1021264601910>
- Coimbra M, Rodrigues A, Robalo R, Almeida R. *Moving Finite Element Method*. Boca Raton: CRC Press. 2016.
- Chang, H., Yuan, X.-G., Tian, H. (2016). Experimental investigation and modelling of adsorption of water and ethanol on cornmeal in an ethanol-water binary vapor system. *Chemical Engineering Technology*, 29(4), 425-523. DOI: <https://doi.org/10.1002/ceat.200500384>
- Diagne D, Goto M, Hirose T. Experimental study of simultaneous removal and concentration of CO₂ by an improved pressure swing adsorption process, *Energy Conversion and Management*; 1995. 36(6-9), 431-434.
- Grande CA, Blom R. (2012). Dual Pressure Swing Adsorption Units for Gas Separation and Purification. *Industrial and Engineering Chemistry Research*; 51(25), 8695-8699.
- Jain S, Moharir AS, Li P, Wozny G, (2003). Heuristic design of pressure swing adsorption: a preliminary study. *Separation and Purification Technology* 33(1), 25-43 [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(02\)00208-3](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(02)00208-3)
- Karimi S, Ghobadian B, Omidkhan MR, Towfighi J, Yarak MT. (2016). Experimental investigation of bioethanol liquid phase dehydration using natural clinoptilolite, *Journal of Advanced Research*; 7, 435–444
- Kohler M, Chapter 19 - Economic Assessment of ethanol Production. *Ethanol Science and Engineering*; 2019. 505-521
- Kupiec K, Rakoczy J, Zieliński L, Georgiou A. (2008) Adsorption–Desorption Cycles for the Separation of Vapour-phase Ethanol/Water Mixtures. *Adsorption Science & Technology* p 209-224 <https://doi.org/10.1260/026361708786036098>
- Kupiec K, Rakoczy J, Komorowicz T, Larwa B. Heat and mass transfer in adsorption–desorption cyclic process for ethanol dehydration. *Chemical Engineering Journal*; 2014. 241(1):485-494.
- Li D, Zhou Y, Shen Y, Sun W, Fu Q, Yan H, Zhang D. Experiment and simulation for separating CO₂/N₂ by dual-reflux pressure swing adsorption process, *Chemical Engineering Journal*; 2016. 297, p 315-324.
- Lu L, Shao Q, Huang L, Lu X. Simulation of adsorption and separation of ethanol–water mixture with zeolite and carbon nanotube, *Fluid Phase Equilibria*; 2007. 261 191–198. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2007.07.057>
- May EF, Zhang Y, Saleman TLH, Xiao G, Li G (Kevin), Young BR. Demonstration and Optimisation of the Four Dual-Reflux Pressure Swing Adsorption Configurations, Separation and Purification Technology; 2016. 177, 161-175. [doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2016.12.007](http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2016.12.007)
- Perry RH, Green, DW, Maloney, J.O. (1997) *Perry’s Chemical Engineers’ Handbook*, McGraw-Hill, New York.
- Sholl DS, Lively RP. Seven chemical separations to change the world, *Nature*; 2016. 532(7600), 435-437.
- Simo M, Brown CJ, Hlavacek V, Simulation of pressure swing adsorption in fuel ethanol production process, *Computers and Chemical Engineering*; 2008. 32,1635–1649.
- Sinha P, Padhiyar N, Optimal startup operation of a pressure swing adsorption, *IFAC-PapersOnLine*; 2019. 52(1) 130-135.
- Skarstrom CW. Use of adsorption phenomena in automatic plant-type gas analyzers, *Annals of the New York Academy of Sciences*; 1959. 72(13), 751-763. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1959.tb44201.x>
- Sowerby B, Crittenden BD. An experimental comparison of type A molecular sieves for drying the ethanol-water azeotrope. *Gas Separation & Purification*; 1998. 2(2), 77–83. [doi:10.1016/09504214\(88\)80016-1](https://doi.org/10.1016/09504214(88)80016-1)
- Rossi E, Paloni M, Storti G, Rota R. Modeling Dual Reflux-Pressure Swing Adsorption processes: numerical solution based on the Finite Volume Method, *Chemical Engineering Science*; 2019. 203:173-185. [doi: https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.03.055](https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.03.055)
- Ruthven DM, Farooq S, Knaebel KS, *Pressure Swing Adsorption*, Wiley VCH; 1994
- Tihmillioglu, F, Ulku, S, (1996). Use of Clinoptilolite in Ethanol Dehydration. *Separation Science and Technology*, 31(20), 2855-2865. DOI: 10.1080/01496399608000832
- Yoshida M, Ritter JA, Kodama A, Goto M, Hirose T. Enriching reflux and parallel equalization PSA process for concentrating trace components in air, *Industrial and Engineering Chemistry Research*; 2003. 42, 1795-1803. <https://doi.org/10.1021/ie010114z>