



DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

OPCIÓN I.- TESIS

TRABAJO PROFESIONAL

**“ANÁLISIS Y EVALUACIÓN DE LA RELACIÓN
ENTRE LA VELOCIDAD SUPERFICIAL Y EL
FLUJO MÁSSICO A TRAVÉS DE COLUMNAS DE
ADSORCIÓN EMPACADAS”**

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

PRESENTA:

I. Q. Charbell Alejandro Ramos Villegas

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Galo Rafael Urrea García

CO-DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Javier Gómez Rodríguez



ORIZABA, VERACRUZ, MÉXICO

11 de mayo del 2023



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Orizaba
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Orizaba, Veracruz, 11/mayo/2023

Dependencia: División de Estudios de
Posgrado e Investigación

Asunto: Autorización de Impresión

OPCION: I

C. CHARBELL ALEJANDRO RAMOS VILLEGAS
Candidato(a) a Grado de Maestro(a) en:
CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA
P R E S E N T E.-

De acuerdo con el Reglamento de Titulación vigente de los Centros e Institutos Tecnológicos Federales del Tecnológico Nacional de México, de la Secretaría de Educación Pública, y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora le hizo respecto a su Trabajo Profesional titulado:

“Análisis y evaluación de la relación entre la velocidad superficial y el flujo másico a través de columnas de absorción empacadas.”

Comunico a Usted que este Departamento concede su autorización para que proceda a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica®
CIENCIA – TÉCNICA – CULTURA®

Cuahtémoc Sánchez R.

Dr. CUAUHTÉMOC SÁNCHEZ RAMÍREZ
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



OG-13-F06



Av. Oriente 9 Núm.852, Colonia Emiliano Zapata, C.P. 94320 Orizaba, Veracruz.
Tel. 01 (272)1105360 e-mail: dir_orizaba@tecnm.mx tecnm.mx | orizaba.tecnm.mx



2023
AÑO DE
Francisco
VILLA



Orizaba, Veracruz, 02/mayo/2023
Asunto: Revisión de trabajo escrito

C. CUAUHTÉMOC SÁNCHEZ RAMÍREZ
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
P R E S E N T E.-

Los que suscriben, miembros del jurado, han realizado la revisión de la Tesis del (la) C.

CHARBELL ALEJANDRO RAMOS VILLEGAS

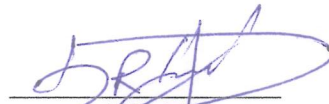
La cual lleva el título de:

“Análisis y evaluación de la relación entre la velocidad superficial y el flujo másico a través de columnas de absorción empacadas.”

Y concluyen que se acepta.

ATENTAMENTE
Excelencia en Educación Tecnológica®
CIENCIA – TÉCNICA - CULTURA®

PRESIDENTE: DR. GALO RAFAEL URREA GARCÍA


FIRMA

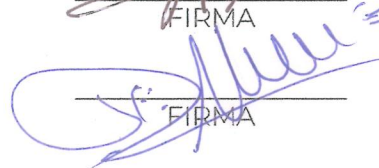
SECRETARIO: DR. JAVIER CÓMEZ RODRÍGUEZ


FIRMA

VOCAL: DRA. GUADALUPE LUNA SOLANO


FIRMA

VOCAL SUP.: DR. DENIS CANTÚ LOZANO


FIRMA

TA-09-18



Declaración de originalidad y cesión de derechos

Orizaba, Veracruz, el día 11 del mes de mayo del año 2023.

El(la) que suscribe

C. Charbell Alejandro Ramos Villegas

Declaro que esta tesis, que tiene una extensión de 91 cuartillas, ha sido escrita por mí y constituye el registro escrito del trabajo de la tesis titulada

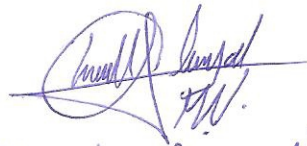
""Análisis y evaluación de la relación entre la velocidad superficial y el flujo másico a través de columnas de adsorción empacadas""

del programa: Maestría en Ciencias de Ingeniería Química bajo la asesoría y dirección del (la) Dr. Galo Rafael Urrea García y Dr. Javier Gómez Rodríguez y no ha sido sometida en ninguna otra institución previamente.

Todos los datos y las referencias a materiales ya publicados están debidamente identificados con su respectivo crédito e incluidos en las notas bibliográficas y en las citas que se destacan como tal y, en los casos que así lo requieran, cuento con las debidas autorizaciones de quienes poseen los derechos patrimoniales. Por lo tanto, me hago responsable de cualquier litigio o reclamación relacionada con derechos de propiedad intelectual, exonerando de toda responsabilidad al Tecnológico Nacional de México campus Orizaba.

También declaro que, al presentar esta tesis, cedo los derechos del trabajo al Tecnológico Nacional de México campus Orizaba para su difusión, con fines académicos y de investigación, bajo las regulaciones propias de la institución y que si existe algún acuerdo de confidencialidad de la información lo haré saber en forma escrita para que se omitan las secciones correspondientes.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y del director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección: depi_orizaba@tecnm.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente de este.



Charbell Alejandro Ramos Villegas

Nombre y firma

Dedicatoria

Dedico esta Tesis de grado a la vida misma que me fue poniendo adversidades desde los primeros meses de haber nacido, cada acontecimiento ha servido como peldaño importante para llegar a ser la persona quien soy ahora.

Le doy gracias también por ponerme en mi camino a esos dos ángeles que se encargaron de mí, agradezco que me aceptaron como un hijo, y me brindaron su amor incondicional, muchas gracias, Señora Alma Nolasco, señor Refugio Jiménez, por ser la mejor imagen paterna que pude haber tenido, gracias por creer en mí y nunca dejarme solo, incluso cuando no era su responsabilidad, como suelo decirlo: “Abandonado por mis padres, criados por unos ángeles”, los amo.

Agradezco también a mis padrinos, Mónica Nolasco y Lino Martínez que me enseñaron el valor de trabajar, lo importante que es esforzarse para conseguir grandes cosas, y nunca rendirse pese a las adversidades.

A mis amigos Beto, File y Vázquez, que a lo largo de estos dos años de maestría estuvieron para un consejo, una asesoría, o simplemente un vaso de cerveza, así como también a la amistad que me acompañó en las madrugadas cuando las ganas de terminar este trabajo de investigación se estaban diluyendo, muchas gracias, Mar, y a todos los que creyeron en mí, Muchas gracias.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo otorgado para la realización de mis estudios del programa de Maestría en Ciencias de ingeniería Química mediante una beca otorgada durante mi formación académica.

Agradezco al Dr. Galo Rafael Urrea García por darme la oportunidad de pertenecer a su equipo de trabajo, gracias por la confianza otorgada, por sus correcciones y compartir sus conocimientos, gracias por la paciencia a lo largo de estos dos años de maestría y hasta este entonces 3 años ya trabajando en la línea de investigación, gracias por el aporte a 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 el Dr. Javier Gómez Rodríguez, la Dra. Guadalupe Luna Solano y el Dr., Denis Cantú Lozano.

A mi compañero de línea de investigación con el que he compartido momentos de arduo trabajo, momentos de alegría y éxitos.

Y agradecer a la Dra. Ofelia Landeta Escamilla, coordinadora del programa de posgrado, gracias por el apoyo en el proceso de titulación, así como en el orden de toda mi documentación durante todo el posgrado.

INDICE

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABLAS	x
NOMENCLATURA	xi
INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO 1 FUNDAMENTOS TEORICOS	2
1.1 Adsorción	3
1.1.1 Principales diferencias entre adsorción y destilación	5
1.1.2 Adsorción Moderna	5
1.1.2.1 Proceso TSA	6
1.1.2.2 Proceso PSA	6
1.1.2.2.1 Ciclo de adsorción simple de dos lechos en un PSA	7
1.2 Isotermas de adsorción	9
1.2.1 Isotherma de Langmuir	10
1.2.2 Isotherma de Freundlich	11
1.2.3 Isotherma BET	13
1.3 Velocidades de adsorción	13
1.3.1 Calculo de la velocidad superficial	15
1.4 Columnas empacadas	16
1.4.1 Columnas empacadas en PSA	18
1.4.2 Factores de fricción en columnas empacadas	19
1.4.3 Caída de presión en columnas empacadas	19
1.4.4 Fracciones vacías dentro del empaque de la columna	21
1.4.4.1 Vacíos externos	22
1.4.4.2 Vacíos internos	22
1.4.4.3 Fracción de vacío total	23
1.5 Empaque	23
1.5.1 Tipos de empaques	24
1.5.2 Principal caracterización del material adsorbente	25

1.5.3 Zeolitas como empaque en torres de adsorción	26
1.6 Regeneración del lecho de la columna	27
1.7 Obtención de ecuaciones de Blake-Kozeny, Burke-Plummer y Ergun.	28
1.8 Implementación de la simulación	30
1.8.1 Simulación de Monte Carlo	32
1.8.2 Dinámica molecular (DM)	32
1.9 Modelado del proceso	32
1.10 Deshidratación de etanol	33
1.11 Estudios relacionados	34
CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS	38
2.1 Materiales	39
2.2 Métodos	39
2.3 Desarrollo del caso de estudio	42
2.4 Modelo matemático para la descripción del proceso de adsorción	43
2.4.1 Ecuación de balance general	44
2.4.2 Balance de masa del agua	45
2.4.3 Balance de momento:	45
2.4.4 Ecuación de equilibrio de adsorción	46
2.5 Condiciones iniciales del proceso de adsorción	47
2.5.1 Parámetros de operación	47
2.6 Solución del modelo	49
2.6.1 Método de diferencias finitas	49
2.6.2 Método de Runge-Kutta	50
2.7 Correlaciones dentro del proceso de adsorción	51
2.7.1 Correlaciones para descripción de caída de presión de fluidos en columnas de lecho empacado	52
2.7.2 Correlaciones afines a la velocidad superficial de fluidos en columnas de lecho empacado	52
2.7.3 Correlaciones del factor de fricción dentro de columnas empacadas.	53
2.8 Adecuación del código de simulación para solución al proceso de adsorción en columnas empacadas	54
CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	56

3.1 Implementación del método de diferencias finitas para la solución del modelo matemático de adsorción.	57
3.2 Adecuación del código de programación	58
3.2.1 Declaración de variables en el proceso de adsorción	59
3.2.1.1 Valores de los parámetros de operación	60
3.2.2 Declaración de las ecuaciones de equilibrio y cinética de adsorción	60
3.2.3 Declaración de las ecuaciones del modelo de adsorción	61
3.3 Evaluación de la capacidad de adsorción modificando la correlación del factor de fricción.	62
3.4 Implementación de correlaciones de factor de fricción dentro del modelo matemático para el proceso de adsorción.	65
3.4.1 Evaluación de la capacidad de adsorción en base al flujo másico	68
3.4.2 Evaluación de los tiempos de duración de la simulación del proceso.	79
Conclusiones y recomendaciones	80
Conclusiones	81
Recomendaciones	83
Anexo I	84
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	87

Figura	LISTA DE FIGURAS	Página
1.1	Descripción esquemática del proceso de adsorción básica	3
1.2	Comparación entre los Isotermas esquemáticos del proceso de adsorción por oscilación de presión y adsorción por oscilación térmica.	7
1.3	Diseño básico de dos lechos para el proceso de adsorción por oscilación de presión empleado en la separación de gases.	8
1.4	Comparación entre isotermas de adsorción (Langmuir y Freundlich).	12
1.5	Esquema de una torre empacada	17
1.6	Diagrama esquemático de la operación del proceso de adsorción por oscilación de presión de cuatro pasos de cama individual	18
1.7	Caída de presión del gas típica para el flujo a contracorriente el líquido y el gas en empaques al azar.	20
1.8	Ubicación de los diversos volúmenes de referencia.	22
1.9	Secuencia de pasos en un ciclo de adsorción por oscilación de presión.	27
1.10	Esquema de simulación de la técnica de adsorción con tamices moleculares.	32
2.1	Metodología por seguir para la realización de los objetivos de la presente investigación.	40
2.2	Método de Runge Kutta de 4to orden	52
2.3	Diagrama de flujo de la simulación general del proceso de adsorción	57
3.1	Curva de ruptura del proceso de Adsorción con correlación de Tallmadge	65
3.2	Comparación entre correlaciones de caída de presión.	68
3.3	Cantidad de flujo másico a la entrada del proceso PSA.	70

3.4	Cantidad de flujo másico a la salida del proceso.	71
3.5	Flujo másico a la salida del proceso con una caída de presión de 12 Pa.	72
3.6	Flujo másico a la salida del proceso con una caída de presión de 18 Pa.	72
3.7	Flujo másico a la salida del proceso con una caída de presión de 24 Pa.	72
3.8	Comportamiento del flujo másico con condiciones de caída de presión.	73
3.9	Cantidad de flujo másico con parámetros de operación de Kupiec et al. (2008)	77
3.10	Cantidad de flujo másico con parámetros de operación de Leo A. (2019).	77
3.11	Cantidad de flujo másico con parámetros de operación de Kupiec et al. (2014)	78

Tabla	LISTA DE TABLAS	Página
1.1	Adsorción física y química.	4
2.1	Parámetros de operación para la simulación de caso de estudio.	48-49
2.2	Correlaciones para caída de presión en columnas empacadas.	53
2.3	Correlaciones afines a la velocidad superficial de fluidos en columnas de lecho empacado.	54
2.4	Correlaciones del factor de fricción para el rango principal de numero de Reynols en columnas de adsorción empacadas.	55-56
3.1	Correlaciones del factor de fricción a evaluar.	64
3.2	Concentración de agua en la salida (kg/kg) con diferentes correlaciones del factor de fricción	67
3.3	Flujo másico con diferentes caídas de presión.	73
3.4	Condiciones de caída de presión con respecto al tiempo transcurrido en el proceso de simulación.	74
3.5	Comparación de parámetros de operación para obtención de flujo másico.	75
3.6	Condiciones de caída de presión para la predicción del flujo másico en la columna de adsorción empacada.	76
3.6	Parámetros de operación de Kupiec <i>et al.</i> (2014).	78
3.7	Tiempo de duración computacional del proceso de adsorción.	79

Abreviatura	Significado	Unidades
q_{ms}	Constante en la ecuación D-R	$kg \cdot kg^{-1}$
b	Constante en la ecuación D-R	k^{-2}
T	Temperatura	k
$P_{sat,w}$	Presión de saturación del vapor de agua a 100°C	Pa
t_D	Constante de difusión en el tiempo	s
u_0	Velocidad superficial del gas de alimentación	$m \cdot s^{-1}$
ε	Porosidad del lecho	—
ρ_p	Densidad del lecho	$kg \cdot m^{-3}$
R	Constante del gas ideal	$J \cdot mol^{-1} K^{-1}$
M_w	Masa molar del agua	$kg \cdot mol^{-1}$
M_{et}	Masa molar del etanol	$kg \cdot mol^{-1}$
μ_g	Viscosidad del gas	$kg \cdot m^{-1} s^{-1}$
d_p	Diámetro del lecho adsorbente	m
P_H	Valor máximo de presión	Pa
u	Velocidad superficial del gas	$m \cdot s^{-1}$
z	Longitud del lecho	m
$\bar{q}_m$	Contenido de agua en el lecho (promediado)	$kg \cdot kg^{-1}$
y_{mol}	Fracción molar en la fase gaseosa.	—
P	Presión total	Pa
FM	Fracción molar	—
Φ	Potencial de adsorción	—
Φ_1	Superficie de adsorción	—

INTRODUCCIÓN

Recientemente las tecnologías de adsorción han atraído el interés debido a su potencial aplicación en las separaciones de mezclas de fluidos. La adsorción con tamices moleculares ha tomado relevancia en procesos como lo es la deshidratación de etanol debido a su bajo consumo energético, en el Capítulo 1 se dé una explicación sobre el proceso de adsorción, donde se encuentra el denominado (PSA), esto es por sus siglas en inglés Pressure Swing Adsorption. Para llevarlo a cabo son necesarios dos lechos de adsorción formados por zeolitas especiales, estas zeolitas serán parte de columnas encargadas del proceso de adsorción.

Para el correcto análisis, simulación o diseño de columnas de adsorción, es necesario disponer de datos experimentales de la relación entre variables como la velocidad superficial y el flujo másico, las cuales se muestran dentro del Capítulo 2, la no existencia de estos datos experimentales ocasiona utilizar predicciones de datos que se reflejarían en un error en el producto final, en esta investigación, se pretende establecer la relación anteriormente mencionada en el proceso de adsorción en base a flujos másicos utilizando modelos matemáticos, de esta manera podríamos analizar y evaluar si los comportamientos de la relación velocidad superficial-flujo másico resultan críticos en el diseño de columnas de adsorción, ya que cualquier pequeño error en los valores iniciales de operación puede ocasionar grandes errores en el diseño de una columna dichos errores se verían reflejado en pérdida de tiempo y dinero.

Dentro de la revisión bibliográfica se encontró un modelo matemático que resuelve el proceso de adsorción mediante balances, el equilibrio y cinética de adsorción, para el equilibrio de adsorción, se involucra un valor establecido para la presión de saturación del agua, que para nuestro caso de estudio no es conveniente, por lo que se realizó el cálculo de dicha variable mediante la ecuación de Antoine y se adjuntó a la fórmula ya establecida para el cálculo del balance de momento dentro del proceso de adsorción, el resultado se encuentra al principio del Capítulo 3.

En la bibliografía existente se muestra que la relación que existe entre la velocidad superficial y el flujo volumétrico está dada por $G_0 = v\rho_0$, donde G_0 juega un papel muy importante en las correlaciones de caída de presión de la columna, que se encuentra implícito en el cálculo del balance de momento del modelo matemático que da solución al proceso de adsorción, por lo que se realizó un estudio de diferentes correlaciones modificando la línea de código del balance de momento, ya que es posible que la correlación del factor de fricción para el lecho empacado no sea la adecuada para predecir la caída de presión dentro de la columna de adsorción o que existan otras con un mejor funcionamiento.

Una vez que se establezca la correlación se procederá a la simulación de la columna de adsorción utilizando un software, lo que permitirá justificar si los resultados obtenidos, ahora en base a flujo másico, presentan o no ventajas frente a los resultados que ya existen actualmente en la literatura con base en la velocidad superficial del gas.

CAPÍTULO 1

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

CAPITULO 1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 Adsorción

De acuerdo con Barbosa (2005), “el proceso de adsorción es un fenómeno superficial que consiste en la retención temporal de las moléculas de un fluido (adsorbato), sobre la superficie de un sólido (adsorbente)”.

Una forma más estricta para definir el proceso de adsorción es la que propuesta por la International and Pure and Applied Chemistry (IUPAC) que menciona que: “La adsorción es el enriquecimiento, en uno o más componentes de una superficie interfacial”. Weber (1997) enfatiza que “el proceso ocurre normalmente en una zona que separa fases tales como, líquido-líquido, gas-líquido, gas-sólido, o líquido-sólido”.

De acuerdo con Worch (2012), “las superficies sólidas se caracterizan por ser sitios activos y ricos en energía que pueden interactuar con solutos en la fase acuosa adyacente debido a sus propiedades electrónicas”. Por lo general, los sitios activos tienen energías diferentes o, en otras palabras, la superficie es energéticamente heterogénea, el proceso de adsorción sigue una serie de pasos tal y como describe esquemáticamente la Figura 1.1.

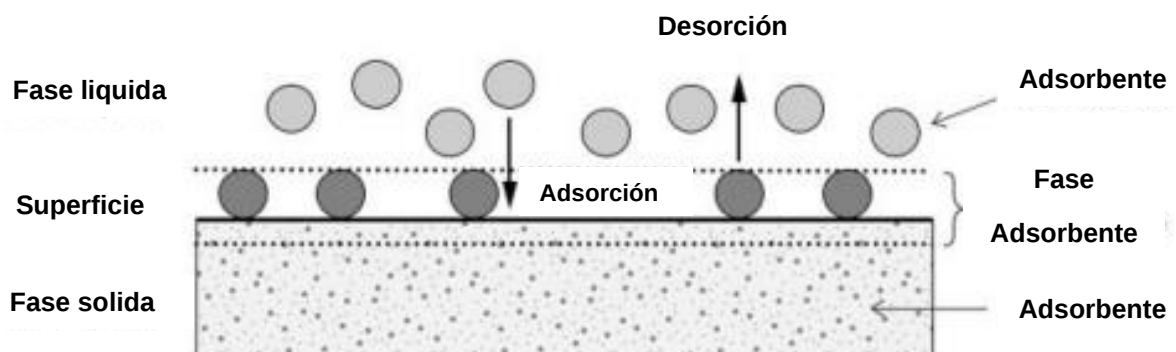


Figura 1.1. Descripción esquemática del proceso de adsorción básica. (Worch, 2012)

En la Figura 1.1 tenemos los pasos del proceso de adsorción, como primer paso, el fluido pasa alrededor de la partícula del adsorbente en un lecho fijo, la primera acción del soluto es difundirse desde el volumen del fluido hacia toda la superficie exterior de la partícula, posteriormente el mismo soluto se difunde con dirección al interior del poro hasta la superficie de este. Por último, el soluto se adsorbe sobre la superficie.

Existen dos tipos de adsorción los cuales Smith (1991) describe en la Tabla 1.1:

Tabla 1.1. Adsorción física y química.

Parámetro	<i>Adsorción física</i>	<i>Quimisorción</i>
Adsorbente	Todos son sólidos	Algunos son sólidos
Adsorbato	Todos son gases por debajo de la temperatura crítica	Algunos son gases químicamente reactivos
Intervalo de temperatura	Temperaturas bajas	Generalmente temperaturas altas
Calor de adsorción	Bajo ($\approx \Delta H_{cond}$)	Alto, del orden de los calores de reacción
Velocidad (energía de activación)	Muy rápida, baja E	No activada, baja E, activada, alta E.
Rango de acción	Se realiza con capas múltiples.	Se realiza con capa monomolecular.
Reversibilidad	Altamente reversible	Generalmente irreversible.
Importancia	Para la determinación del área superficial y el tamaño de los poros.	Para la determinación del área de centros activos y la evaluación de la cinética de las reacciones superficiales.

Como afirma Fogler (2008), “las fuerzas de Van der Waals las cuales provocan atracción entre las moléculas de gas y la superficie del sólido son relativamente débiles, consisten en interacciones entre dipolos, específicamente entre un dipolo permanente y un dipolo inducido y entre átomos y moléculas neutros, o todos los anteriores”. La cantidad de gas que se adsorbe de forma física se ve reducida a una

velocidad considerable al aumentar la temperatura, y por encima de la temperatura crítica las cantidades de sustancia se adsorben físicamente son escasas.

1.1.1 Principales diferencias entre adsorción y destilación

La destilación ha asumido un papel dominante en la tecnología de separaciones y es el estándar contra el cual generalmente se miden otros procesos potenciales. Sin embargo, la destilación no es un proceso eficiente desde el punto de vista energético y, con el aumento del coste de la energía, los procesos de separación alternativos han atraído cada vez más la atención de las industrias.

Douglas (1984) menciona que “comúnmente el costo de un proceso de separación por adsorción es más alto que el de una unidad de destilación con un número equivalente de etapas teóricas, sin embargo, es posible alcanzar factores mucho más altos en un sistema de adsorción”, de esa manera, se entiende que mientras disminuye la volatilidad relativa, la adsorción eventualmente se convierte en el proceso de separación más económico.

1.1.2 Adsorción Moderna

Como señalan Rossi *et al.* (2019), actualmente dentro de la industria los procesos de separación representan entre el 10 % y el 15 % del consumo de energía, dirigiendo así los esfuerzos de investigación hacia aquellos que tienen el potencial de reducir costos. Entre las muchas alternativas, las separaciones por adsorción han atraído mucho interés en los últimos años.

Luberti *et al.*, (2021) mencionan que “los procesos basados en adsorción, debido a su alta selectividad, alto rendimiento y alta eficiencia energética, junto con un bajo costo de mantenimiento y facilidad de operación han estado expandiendo recientemente su presencia en muchas aplicaciones industriales”. De acuerdo con Lima (2020), “la

adsorción está ganando protagonismo en relación con otras operaciones convencionales de separación de fluidos, ya que presenta alto rendimiento de separación, flexibilidad operativa y bajo costo”.

1.1.2.1 Proceso TSA

De acuerdo con Clausse *et al.* (2004), los procesos de adsorción por oscilación térmica (TSA) gradualmente se volvieron dominantes para una variedad de propósitos a fines del primer cuarto del siglo XX, operan entre un nivel de temperatura bajo durante la adsorción y un nivel de temperatura alto durante la desorción. Los procesos TSA tienen dos desventajas principales: se requiere una gran cantidad de energía para lograr la desorción y no es adecuado para ciclos rápidos (debido a las operaciones de calentamiento y enfriamiento), lo que implica un gran inventario de adsorbente. Como señalan Thomas y Crittenden (1998), no fue hasta la llegada de los adsorbentes con propiedades de tamizado molecular, cuando se comenzó el desarrollo de los procesos para la separación de mezclas gaseosas.

1.1.2.2 Proceso PSA

Como afirman Carmo y Gubulin (2014), la adsorción por oscilación de presión (PSA) es un proceso ampliamente utilizado para la separación de gases. Se emplea en una amplia gama de aplicaciones industriales, incluida la recuperación de hidrógeno, la separación de oxígeno del aire, la separación de parafinas normales e isoparafinas y una variedad de operaciones de secado, el PSA es atractivo porque requiere poca energía y funciona en ciclos de corta duración.

En un proceso de adsorción por oscilación de presión, la desorción se logra reduciendo la presión a una temperatura esencialmente constante y purgando el vaso de baja presión. La comparación de isothermas entre la operación de oscilación de presión y de oscilación térmica se muestra esquemáticamente en la Figura 1.2, donde la curva O.

Presión corresponde a la isoterma de adsorción por oscilación de presión, mientras que la curva señalada con O. Temperatura, corresponde a la isoterma de adsorción por oscilación de temperatura (Ruthven, 1984).

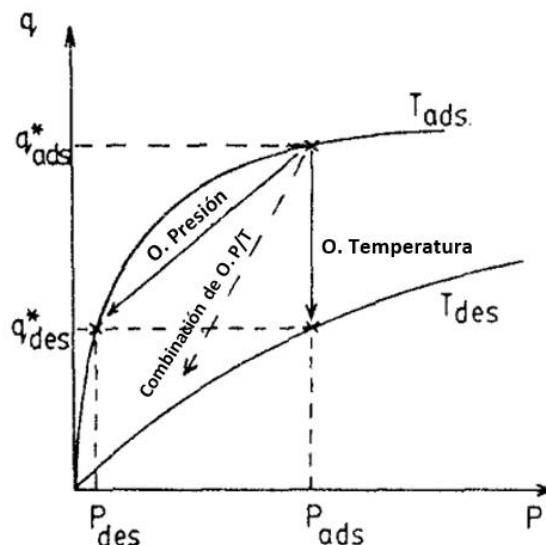


Figura 1.2. Comparación entre los Isotermas esquemáticos del proceso de adsorción por oscilación de presión y adsorción por oscilación térmica (Ruthven, 1984).

Simo *et al.* (2008) recomiendan la utilización de estudios del proceso de destilación extractiva o azeotrópica para romper el azeótropo agua-etanol, pero en base a que las rutas de destilación consumen mucha energía y son caras, han analizado alternativas de separación de menor energía como la extracción líquido-líquido, la adsorción y los procesos de membrana. El proceso de adsorción por cambio de presión (PSA) ha tenido éxito a escala industrial.

1.1.2.2.1 Ciclo de adsorción simple de dos lechos en un PSA

Skarstrom (1960), propone el proceso más simple de adsorción por oscilación de presión (PSA) continuo de dos lechos, cada lecho actúa alternativamente y secuencialmente como adsorbente y regenerador para completar un ciclo de eventos. El diseño de la planta y las conexiones de tuberías entre las dos columnas se ilustran en la Figura 1.3.

Para ilustrar la operación, supongamos que cada lecho contiene un adsorbente de zeolita de tamiz molecular cuya capacidad para adsorber nitrógeno del aire es mayor que su capacidad para adsorber el componente de oxígeno del aire. Para el primer paso, la columna 1 se presuriza a varias atmósferas con aire mientras se aísla de la columna 2.

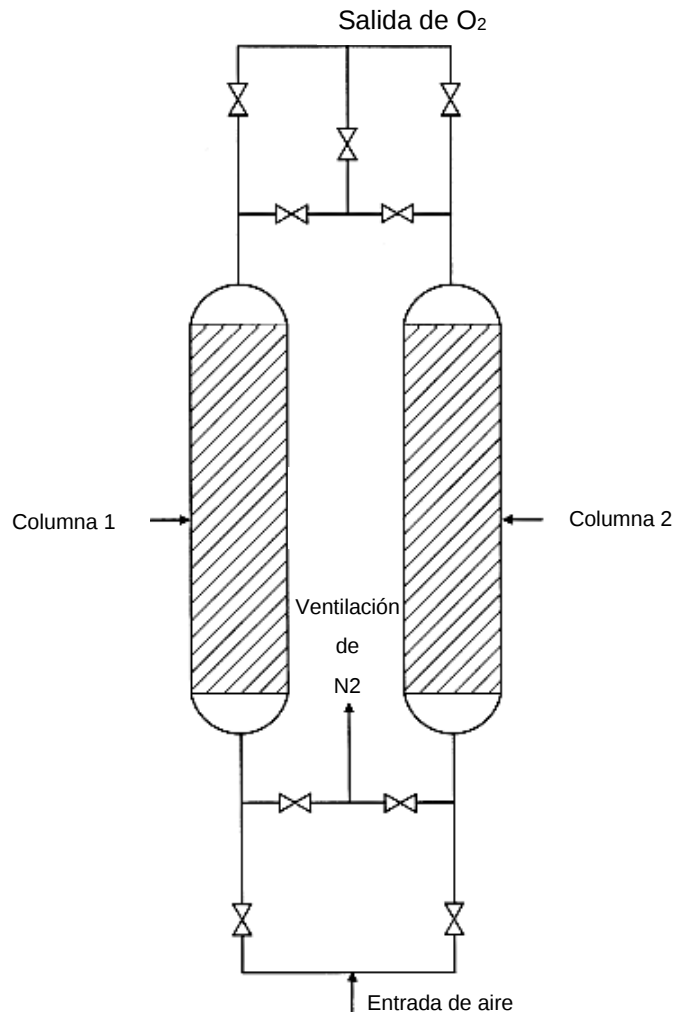


Figura 1.3. Diseño básico de dos lechos para el proceso de adsorción por oscilación de presión empleado en la separación de gases. (Thomas y Crittenden, 1998),

Durante el segundo paso del ciclo, las columnas 1 y 2 se conectan y el oxígeno (que es el componente del aire menos fuertemente adsorbido) junto con algo de nitrógeno

que queda sin adsorber sale de ambas columnas; mientras tanto, la mayor parte del nitrógeno se adsorbe y se retiene en la columna 1. El tercer paso ocurre cuando las columnas se aíslan nuevamente y la columna 1 se despresuriza a la presión atmosférica (comúnmente conocida como purga), lo que hace que el nitrógeno se desorba y fluya desde el lecho (contracorriente) a la dirección de avance en el segundo paso. El último paso es volver a conectar los lechos y algo de oxígeno (producido en el segundo paso del ciclo) pasa a través de ambas columnas en contracorriente a la dirección de la alimentación de aire. Este último paso del ciclo asegura que cualquier cantidad de nitrógeno adsorbido en el lecho se lave hacia la entrada de la columna, lo que permite que la mayor parte del lecho esté libre de nitrógeno adsorbido y listo para que se repita todo el ciclo. La columna 2 pasa por un ciclo de eventos similares al de la columna 1 durante un ciclo. Este proceso de separación de aire fue desarrollado por Skarstrom (1960) y se ha utilizado para unidades de separación de pequeña escala en investigaciones de diferentes autores como Thomas y Crittenden (1998).

1.2 Isotermas de adsorción

Actualmente existe una amplia literatura sobre ecuaciones de isotermas, sin embargo, solo se abordarán los que se usan comúnmente para la descripción de la adsorción física de gases o vapores sobre la superficie de los adsorbentes porosos. Algunas de estas teorías, como se muestra más adelante, pueden extenderse para describir la adsorción simultánea de dos o más componentes.

De acuerdo con Akeola y Odebunmi (2010), la adsorción es generalmente descrita por medio de las llamadas isotermas de adsorción, las cuales muestran la forma en que las moléculas adsorbidas se distribuyen entre la fase líquida y la fase sólida, esto sucede una vez que el proceso de adsorción alcanza un estado de equilibrio.

Como afirma Zhen (2013), la isoterma de adsorción describe la relación matemática existente entre la cantidad de volumen de soluto adsorbido y la concentración del

solute en la solución, esto cuando, como ya se mencionó, el sistema ha alcanzado un estado de equilibrio. El estudio de las isothermas de adsorción permite realizar un análisis del grado de separación que se puede alcanzar y la sensibilidad del proceso respecto a la concentración del soluto en sistemas soluto-adsorbente.

En la literatura existen diversos modelos para comprender el proceso de adsorción, sin embargo, los investigadores suelen utilizar el modelo de adsorción propuesto por Langmuir y Freundlich.

1.2.1 Isotherma de Langmuir

Este isoterma fue propuesto por Langmuir en 1918 y suele ser más apropiada para la descripción de la quimisorción, sin embargo, también es ampliamente usada para describir el comportamiento de sistemas binarios de adsorbente – adsorbato.

De acuerdo con Thomas y Crittenden (1998), la isoterma se formuló en base a un equilibrio dinámico entre la fase adsorbida y la fase gaseosa o vapor. Se argumentó que la velocidad a la que las moléculas de gas adsorbato golpean la superficie de un adsorbente es proporcional al producto de la presión parcial p del gas y la fracción $(1 - \theta)$ de superficie que permanece descubierta por el adsorbato y, por lo tanto, disponible como sitios de adsorción.

Langmuir supuso además que la tasa de desorción de la superficie es directamente proporcional a la cobertura fraccional de la superficie θ y que las tasas de adsorción y desorción son iguales en el equilibrio. Por lo tanto:

$$k_a p(1 - \theta) = k_d \theta \quad (1.1)$$

donde k_a y k_d son las respectivas constantes de velocidad para adsorción y desorción. La forma más usual de la ecuación se escribe

$$\theta = \frac{q}{q_m} = \frac{bp}{1 + bp} \quad (1.2)$$

donde b es k_a/k_d y q_m es la cantidad q de adsorbato adsorbido en una única monocapa.

La linealización de la ecuación de Langmuir se escribe:

$$\frac{p}{q} = \frac{1}{bq_m} + \frac{p}{q_m} \quad (1.3)$$

donde otorgara valores de b y q_m .

1.2.2 Isoterma de Freundlich

De acuerdo con Thomas y Crittenden (1998), el calor de adsorción disminuye en magnitud a medida que aumenta el grado de adsorción, en otras palabras, si la disminución del calor de adsorción es de forma logarítmica, esto conlleva a que los sitios de adsorción se distribuyan exponencialmente con respecto a una energía de adsorción que difiere entre grupos de sitios de adsorción. Zeldowitch en 1934 postula la derivación de una isoterma, ahora clásica que refleja la variación en el calor de adsorción con cobertura, la ecuación obtenida por Zeldowitch es sinónimo de la conocida isoterma de Freundlich, la teoría conduce a:

$$\ln \theta = \frac{R_g T}{Q_0} \ln p + \text{constante} \quad (1.4)$$

para valores menores que θ . Mientras tanto Q_0 es una constante contenida en un término $\exp = (Q/Q_0)$ que Zeldowitch introdujo para dar cuenta de la forma en que se

distribuía la energía de los sitios de adsorción. La ecuación (1.4) puede reformularse en la conocida isoterma de Freundlich:

$$\theta = kp^{1/n} \quad (1.5)$$

Valido para $n > 1$. A diferencia de la isoterma de Langmuir, no indica un límite de adsorción cuando la cobertura es suficiente para llenar una monocapa ($1 = \theta$). (Thomas y Crittenden, 1998).

De acuerdo con Valcácer y Gómez (1998), la adsorción en los fenómenos de precipitación sigue la isoterma de Freundlich eso es debido a que, al aumentar el precipitado, también aumenta la superficie y, por tanto, la coprecipitación. Un punto importante para considerar es que el equilibrio entre la concentración de un soluto en fase líquida y su concentración en el sólido es similar a la solubilidad en equilibrio de un gas en un líquido. Los datos se grafican para dar isotermas de adsorción, como se muestra en la Figura 1.4.

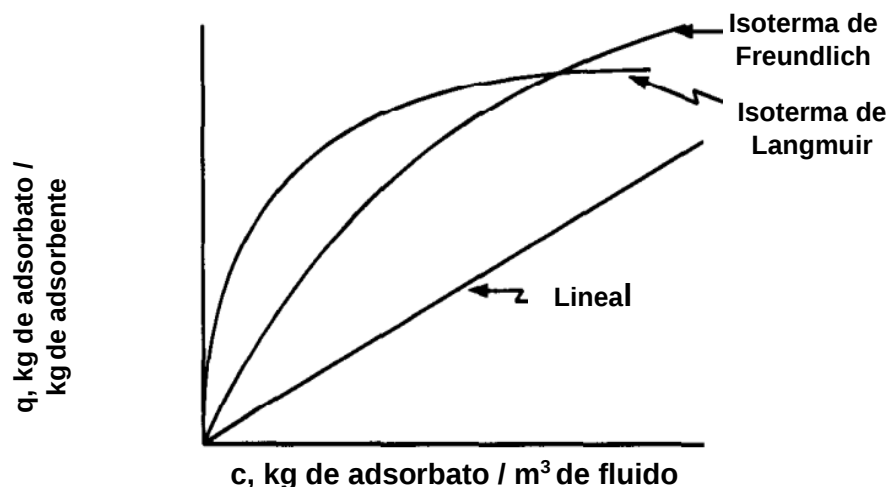


Figura 1.4. Comparación entre isotermas de adsorción (Langmuir y Freundlich).

La concentración en la fase sólida se expresa como q , en kg de adsorbato(soluto)/kg de adsorbente (sólido), y en la fase fluida (gaseosa o líquida) como c , en kg de adsorbato / m³ de fluido (Geankoplis, 1998).

1.2.3 Isoterma BET

Cuando es necesario obtener un esquema definido de lo que acontece en el área superficial de un adsorbente resulta indispensable estimar el valor de la extensión de su superficie. Dado que la mayor parte de los sólidos que se utilizan en los estudios de adsorción no cuentan con formas regulares y su principal característica es la porosidad, no es posible medir esta área directamente y, a menudo, se usa el método físico de adsorción, usando la isoterma de BET, nombrada así por Brunauer, Emmett y Teller.

La isoterma más usada para analizar la adsorción en multicapas se postula en el trabajo de Brunauer, *et al.* (1938) donde describe llamada isoterma BET. Para su deducción se parte de tres supuestos:

- I. Todos los centros de adsorción de la superficie son equivalentes
- II. La capacidad de adsorción de un centro es independiente de la cantidad de ocupación de los centros cercanos.
- III. Es posible adsorber varias capas de moléculas sobre cada centro, siendo el calor de adsorción para todas ellas equivalentes excepto para la primera.

1.3 Velocidades de adsorción

Para el desarrollo de ecuaciones de velocidad con referencia a reacciones catalíticas, se necesitan expresiones cuantitativas para la adsorción. Langmuir propuso formulaciones simples para las velocidades de adsorción y desorción de gases, la

velocidad de adsorción r_a , será igual al número de colisiones, r_c , de las moléculas de gas con la superficie por segundo, multiplicada por un factor F que representa la fracción de las moléculas que chocan y que se adhieren. De acuerdo con Smith (1991), al contar con una temperatura fija, las colisiones resultaran proporcionales a la presión en la que se encuentre el gas p , mientras que la fracción F permanece constante. Por tanto, la velocidad de adsorción por unidad de superficie limpia será $r_c F$. Esto es igual a kp , donde k es una constante que involucra a la fracción F y a la proporcionalidad entre r_c , y p que como se mencionó anteriormente se refiere a la presión del gas.

Ya que la adsorción se limita a capas monomoleculares, la división de la superficie se da en dos partes: la fracción Φ cubierta por una capa mono molecular de moléculas adsorbidas y la fracción $1-\Phi$ que esta descubierta. Las moléculas que golpean la superficie no cubierta del catalizador provocan que la velocidad de adsorción por unidad de superficie total será proporcional a $1 - \Phi$; esto es:

$$r_a = kp(1 - \Phi) \quad (1.6)$$

La velocidad de desorción será proporcional a la fracción Φ de la superficie cubierta y está dada por la expresión:

$$r_d = k'\Phi \quad (1.7)$$

La cantidad adsorbida en el equilibrio se obtiene igualando r_a y r_d , y calculando Φ . El resultado, llamado isoterma de Langmuir descrito por Smith como:

$$\Phi = \frac{kp}{k' + kp} = \frac{kp}{1 + kp} = \frac{v}{v_m} \quad (1.8)$$

donde $k = k/k'$ es la constante de equilibrio de adsorción, expresada en unidades de presión. La fracción Φ es proporcional al volumen de gas adsorbido, v , puesto que la

adsorción es inferior a una capa monomolecular. Por tanto, la ecuación (1.8) puede ser considerada como una relación entre la presión del gas y el volumen adsorbido. Esto se indica escribiendo $\Phi = v/v_m$, donde v_m es el volumen adsorbido al momento en el que todos los centros activos están cubiertos, en otras palabras, cuando existe una capa monomolecular completa. La velocidad de desorción en moles/(s) (g de catalizador) es, por analogía la ecuación (1.7), sin embargo, pocas veces se puede usar la formulación de Langmuir en un amplio intervalo de concentraciones de adsorbente, esto da como resultado un amplio campo de estudio acerca de las velocidades de adsorción y la comparación de esta información con los postulados de Langmuir.

La velocidad a la cual las moléculas de un gas impactan contra una superficie expresada en moléculas/(s) (cm^2 de superficie), es $p/(2\pi mk_B T)^{1/2}$. Si s es la fracción de colisiones que resultan en quimisorción, esto es, la probabilidad de adherencia, la velocidad de adsorción es:

$$r_a = sp / (2\pi mk_B T)^{1/2} \quad (1.9)$$

donde p es la presión del gas y m es la masa de la molécula.

Los datos experimentales para velocidades de adsorción son bastante escasos. Usando mediciones de respuesta a pulsaciones, se ha encontrado que las velocidades de adsorción de gases sobre catalizadores comerciales porosos a temperaturas de unos 297 K, son 1.0×10^{-2} y 1.6×10^{-3} mol g/ (g catalizador) (s).

1.3.1 Cálculo de la velocidad superficial

De acuerdo con Green y Perry (2007), la ecuación de Darcy resulta tener un papel protagónico en el cálculo de la velocidad superficial, esto debido a que para el

adecuado flujo de un fluido a través de un medio poroso como es el empaque de una columna de adsorción, las ecuaciones de continuidad y movimiento tienen la posibilidad de ser sustituidas por las ecuaciones (1.10) y (1.11)

Ecuación de continuidad con ajuste suavizado:

$$\varepsilon \frac{\partial \rho}{\partial t} = -(\nabla \cdot \rho \vartheta) \quad (1.10)$$

Ecuación de Darcy:

$$\vartheta = -\frac{k}{\mu} (\nabla \rho - \rho g) \quad (1.11)$$

Donde ε corresponde a la porosidad del lecho y k corresponde a la permeabilidad del material poroso. Como se puede observar, la ecuación de Darcy da una solución numérica al cálculo de la velocidad superficial ϑ , la cual es definida como la cantidad de caudal volumétrico que atraviesa una unidad de área transversal de la columna del sólido más el fluido, sobre una región de espacio.

1.4 Columnas empacadas

En cuanto al tema de las torres empacadas, Delgado *et al.* (2012) mencionan que las torres empacadas son equipos de transferencia de masa gas-liquido ampliamente usados en operaciones tales como: adsorción (física y química), desorción, extracción, deshumidificación, entre otras. Sus constituyentes internos son: sistemas de alimentación, distribución y redistribución; retenedores y soporte de empaques; colectores de líquido y eliminadores de arrastre.

Citando a Treybal 1988, “Usualmente las torres empacadas que son utilizadas para el contacto continuo del líquido y del gas, en el caso de flujo a contracorriente como a

corriente paralela, son columnas colocadas en forma vertical que son empaquetadas con objetos generalmente de superficie porosa”. El líquido se distribuye sobre estos y fluye a través de la columna de lecho empacado, de tal manera que expone una gran superficie al contacto con el gas como se observa en la Figura 1.5.

El empaque de las columnas usualmente suele tratarse de materiales porosos, dicho empaque al alcanzar su saturación, es decir al llegar a su límite de adsorción, tiene que ser capaz de entrar a una fase de regeneración, la regeneración del absorbente durante el ciclo de desorción se logra reduciendo la presión total y purgando el lecho a baja presión con una pequeña fracción de la corriente de producto (Ruthven, 1984).

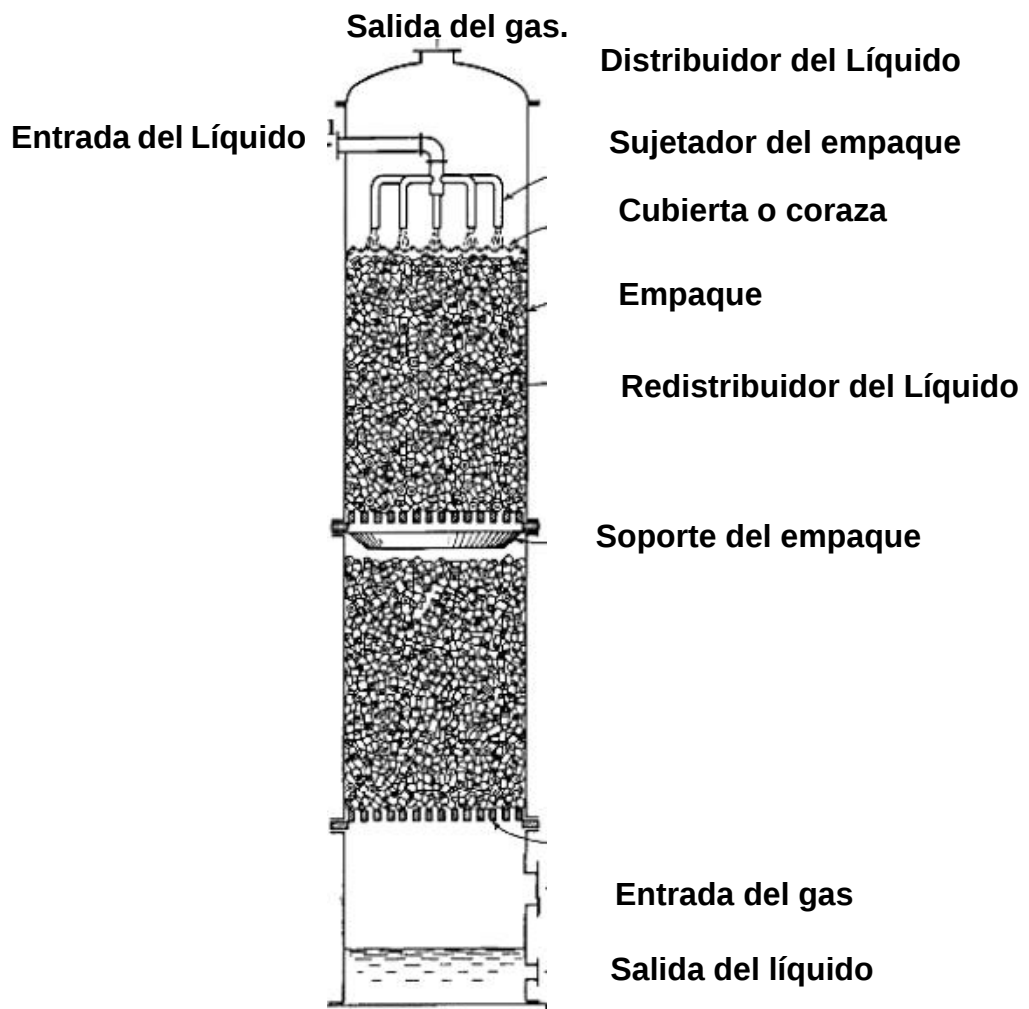


Figura 1.5. Esquema de una torre empacada. (Treybal ,1988)

1.4.1 Columnas empacadas en PSA

De acuerdo con Ewwierhoma *et al.* (2018), el proceso de adsorción por oscilación de presión (PSA) es una técnica cuya ventaja radica en que la presión de la columna se puede cambiar más rápido que la temperatura de la columna. Los rápidos cambios de presión permiten tiempos de ciclo cortos y, por lo tanto, es posible un rendimiento mucho mayor por unidad de volumen de lecho adsorbente en el caso de PSA en comparación con el sistema de adsorción por oscilación térmica, TSA.

La descripción grafica de las partes del proceso de adsorción por PSA en lechos empacados se encuentra en los estudios de Sinha y Padhiyar (2019), donde lo describen en cuatro pasos, los cuales se muestran en la Figura 1.6, la corriente de gas de alimentación se somete a una serie de cuatro procesos, los cuales son: (1) presurización (PR), (2) adsorción (AD), (3) despresurización (DP), (4) purga o desorción (PG). El lecho pasa por cada uno de estos pasos de forma cíclica.

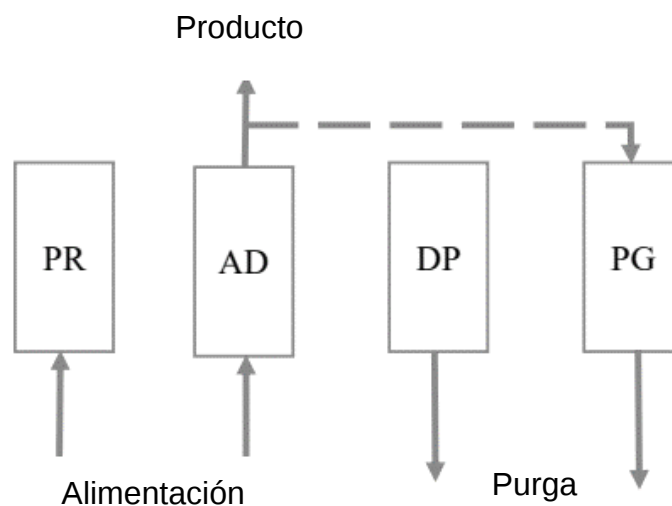


Figura 1.6. Diagrama esquemático de la operación del proceso de adsorción por oscilación de presión de cuatro pasos de cama individual. (Sinha y Padhiyar, 2019).

1.4.2 Factores de fricción en columnas empacadas

En el siguiente análisis se supone que el relleno utilizado en una columna es estadísticamente uniforme, esto da paso a que no se encuentra presente en fenómeno de canalización, en la práctica real, ese fenómeno ocurre muy a menudo, por lo cual se invalidaría el desarrollo que se proporciona aquí, sin embargo, Delgado *et al.* (2012) afirman que es recomendable la implementación de rellenos desordenados, esto con el objetivo de evitar la tendencia del líquido a segregarse hacia las paredes y a fluir por la parte central de la columna provocando así el fenómeno de canalización, para evitar esto el diámetro de las piezas individuales debe ser menor que 1/8 del diámetro de la torre.

Para realizar un correcto desarrollo de expresiones del factor de fricción en base a columnas empacadas, esta se debe considerar como un conjunto de objetos sumergidos, y la caída de presión se obtiene de la suma de resistencia de las partículas sumergidas. El factor de fricción para la columna de relleno se define de manera como se muestra en la ecuación 1.12 (Bird *et al.*, 2006).

$$f = \frac{1}{4} \left(\frac{d_p}{L} \right) \left(\frac{P_0 - P_L}{\frac{1}{2} \rho v^2} \right) \quad (1.12)$$

donde L corresponde a la longitud de la columna de relleno, d_p es el diámetro efectivo de la partícula y v es la velocidad superficial; es decir, la velocidad de flujo dividida entre la sección transversal de la columna vacía (Bird *et al.*, 2006).

1.4.3 Caída de presión en columnas empacadas

Usualmente cuando una columna empacada opera en contracorriente con un flujo constante de líquido se presenta una caída de presión generada por el empaque, la cual varía en forma exponencial con respecto al flujo de gas.

Treybal (1988) describe que al incrementar la cantidad de flujo de gas que fluye en forma ascendente, el flujo de líquido disminuye su velocidad, haciendo menor el área libre del flujo ocasionando que la caída de presión sea mayor que si el empaque estuviera seco; esto ocasiona que la caída de presión se incremente en función directa al flujo líquido, una forma de ilustrarlo se encuentra en la Figura 1.7, donde se puede apreciar en la región inferior de la línea A la retención de líquido, la cual representa la cantidad de líquido adsorbido en el lecho empacado y resulta ser constante con respecto a los cambios en la velocidad del gas.

En la Figura 1.7 se observa la manera en que se realiza el cambio de pendiente (región A-B), correspondiente a la reducción de área libre, lo cual se atribuye al líquido sostenido por el flujo gaseoso, y se conoce como carga específica. Después del punto B, la inundación este fenómeno consiste en que la columna se llena de líquido esto puede ocurrir desde el fondo o de un punto medio de la zona empacada. Al realizarse la inundación, se invierten las fases de: gas continuo-líquido disperso a gas disperso-líquido continuo y la velocidad de transferencia de masa se reduce de forma drástica.

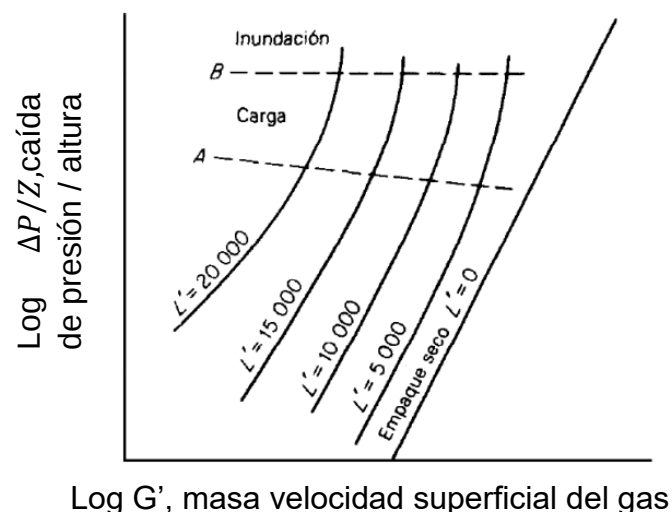


Figura 1.7. Caída de presión del gas típica para el flujo a contracorriente el líquido y el gas en empaques al azar. (Treybal, 1988).

La caída de presión está dada por la ecuación 1.13:

$$P_0 - P_L = \frac{1}{2} \langle \vartheta \rangle^2 \left(\frac{L}{R_h} \right) f_{tubo} \quad (1.13)$$

De acuerdo con Zhang *et al.* (2020), las correlaciones del factor de fricción para lecho fijo generalmente se adoptan para calcular la caída de presión en equipos de adsorción, es decir, una ruta de flujo llena de materia granular. La caída de presión en el lecho empacado se puede correlacionar en términos del factor de fricción adimensional, como:

$$\Delta p = \frac{L f \rho_f v^2}{d_p} \quad (1.14)$$

donde Δp es la caída de presión, f es el factor de fricción de partículas adimensional, ρ_f es la densidad del fluido, v es la velocidad superficial y d_p es el diámetro de las partículas, con esto obtenemos una correlación más que involucra a la velocidad superficial dentro del proceso de adsorción en columnas empacadas.

1.4.4 Fracciones vacías dentro del empaque de la columna

El primer conjunto de parámetros importantes, que están íntimamente ligados al estudio de densidad dentro de la columna, son las fracciones vacías (o porosidades) de un lecho empacado. Wood *et al.* (2018) describen en la Figura 1.8 los tres vacíos que son más relevantes para las separaciones por adsorción. Por supuesto, los dibujos de la Figura 1.8 representan los mismos vacíos, pero para saber acerca de las fracciones de vacíos, es decir, el tamaño de los vacíos en relación con algún volumen de referencia, se debe estudiar los subtemas siguientes.

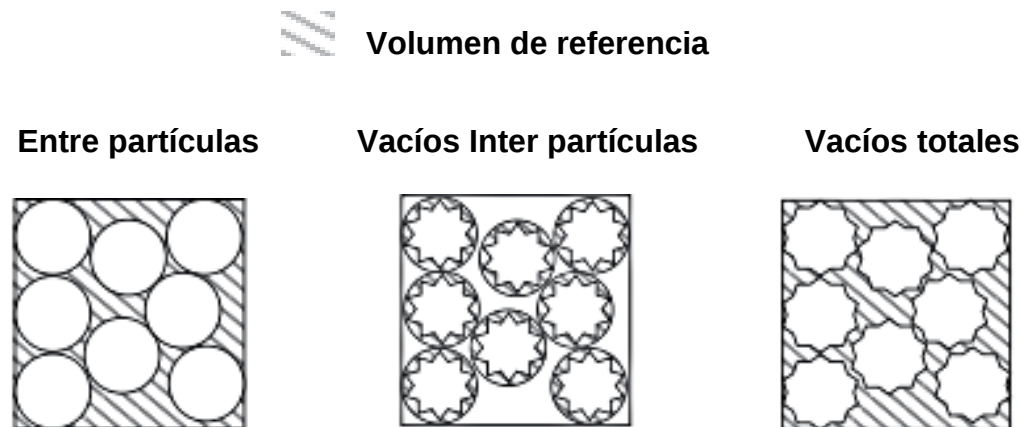


Figura 1.8. Ubicación de los diversos volúmenes de referencia. (Wood *et al.* 2018)

1.4.4.1 Vacíos externos

La primera y más intuitiva fracción vacía es la relación entre el volumen de espacio no ocupado por partículas en el lecho y el volumen total del lecho. Esta relación se refiere a la fracción vacía entre partículas, externa o intersticial. Si bien esto parece simple al principio, es algo difícil determinar exactamente qué espacio está "dentro" de una partícula y qué espacio está "afuera". Las partículas pueden tener una geometría muy irregular, lo que puede hacer que los límites sean muy borrosos tanto para la definición teórica como para la medición práctica (Wood *et al.* 2018).

1.4.4.2 Vacíos internos

La segunda fracción vacía sigue naturalmente de la primera; dado que la porosidad externa define el volumen fuera de las partículas, el querer una relación para describir los vacíos dentro de una partícula resulta necesaria, con este fin, han surgido dos convenciones. En la práctica cromatográfica, es común definir la fracción de vacíos internos o entre partículas como la relación entre los vacíos de las partículas y el volumen total de la columna. Sin embargo, en los círculos de ingeniería química, es más común utilizar la fracción vacía interna o vacíos inter partículas para referirse a la

proporción de vacíos en las partículas al volumen total de partículas en lugar de la columna (Wood *et al.* 2018).

1.4.4.3 Fracción de vacío total

La fracción de vacío final se deriva simplemente de la suma de los vacíos internos y externos. La fracción de vacío total es, por lo tanto, la relación entre todos los vacíos del sistema y el volumen total del sistema (Wood *et al.* 2018).

1.5 Empaque

En referencia al empaque de las columnas, estos pueden ser de varios materiales como: esferas, cilindros, silletas, etc., en el siguiente subtema se describen más a detalle algunos ejemplos, la adsorción al ser un fenómeno superficial, significa que cuanta más superficie esté disponible para la adsorción, mayor será la capacidad del adsorbente para el adsorbato, por esa situación el empaque siendo el material adsorbente es de suma importancia en el proceso.

De acuerdo con Ortega *et al.* (2013), el material del lecho de adsorción dentro de la columna juega un papel importante dentro del proceso de adsorción, existe una gran diversidad de adsorbentes, los cuales se desabollan para llevar a cabo una gran variedad de aplicaciones. El material que conforma el empaque de la columna tiene la posibilidad de ser utilizado una vez y posteriormente desecharse al alcanzar su saturación, o tiene la posibilidad de ser regenerado y ser utilizado por varios ciclos. La capacidad de regeneración del adsorbente es un aspecto vital de los estudios de adsorción en el sentido de que se determina la rentabilidad del adsorbente, lo cual se ve reflejado directamente en el costo del proceso.

Cabe mencionar que el tamaño de las partículas que conforman el lecho empacado también resulta importante su estudio, ya que, mientras el tamaño de partícula

disminuya, el área superficial por unidad de masa ira en aumento, lo que otorga un resultado positivo, ya que se incrementen los sitios de adsorción, lo que favorece directamente el rendimiento del proceso (Hamaidi-Maouche *et al.*, 2009).

1.5.1 Tipos de empaques

Según Geankoplis (1998), en la industria de los procesos de separación existen diversos tipos de adsorbentes, algunos de los principales se describen a continuación, cabe mencionar que todos se caracterizan por tener áreas superficiales de una superficie considerable, dichas áreas van desde 100 hasta más de 2000 m²/g, los más importantes y mayormente utilizados en la industria son:

1. Carbón activado. Material microcristalino proveniente de la descomposición térmica de madera, cortezas vegetales, etc., y tiene áreas superficiales de 300 a 1200 m²/g con un promedio de diámetro de poro de 10 a 60 Å. Las sustancias orgánicas generalmente se adsorben mediante el carbón activado.
2. Gel de sílice. Su área superficial es de 600 a 800 m²/g y cuenta con un promedio de en su diámetro de poro de 20 a 50 Å. Es usado habitualmente para deshidratar gases líquidos y para fraccionar hidrocarburos.
3. Alúmina activada. Se utiliza en la deshidratación de gases. Las partículas de este material adsorbente cuentan con áreas superficiales de entre 200 y 500 m²/g con un promedio de diámetro de poro de 20 a 140 Å.
4. Zeolitas tipo tamiz molecular. Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos porosos, el tamaño uniforme del poro es una diferencia importante en comparación a otros tipos de adsorbentes, las zeolitas tienen tamaños de poros que van de cerca de 3 a 10 Å. Las zeolitas se usan para secado, separación de hidrocarburos y de mezclas y muchas otras aplicaciones.
5. Polímeros o resinas sintéticas. Su producción se basa en polimerizar dos tipos principales de monómeros, los primeros son los que se generan a partir de compuestos aromáticos como el estireno y el divinilbenceno y son usualmente

utilizados para la separación de compuestos orgánicos no polares de soluciones acuosas, y los segundos que provienen de ésteres acrílicos y son utilizados usualmente para la separación de solutos más polares en soluciones acuosas.

1.5.2 Principal caracterización del material adsorbente

Para obtener el mayor rendimiento posible en un proceso de adsorción es necesario estudiar las características necesarias del adsorbente para el proceso indicado, las características para la evaluación del rendimiento de los adsorbentes son la densidad, la porosidad y el área de superficie externa, dichas características se describen a continuación:

Densidad: Al ser los adsorbentes son sólidos porosos, se pueden definir diferentes densidades, esto es en función al volumen utilizado como referencia. Se puede hacer una distinción entre la densidad del material, la densidad de partículas y la densidad del lecho.

Porosidad: La porosidad especifica usualmente la fracción de espacio vacío en el volumen total del adsorbente. Es posible distinguir entre la porosidad de las partículas y la porosidad en masa del lecho, eso dependiendo del volumen total considerado, ambas porosidades pueden derivarse de las densidades.

Área de superficie externa: La transferencia de masa externa es la transferencia de masa a través de la capa limite hidrodinámica alrededor de la partícula adsorbente. Dado que la capa limite es muy delgada, el área disponible para la transferencia de masa en la ecuación de transferencia de masa puede aproximarse por el área de superficie adsorbente externa.

1.5.3 Zeolitas como empaque en torres de adsorción

Suele denominarse a las zeolitas como materiales de aluminosilicato cuya estructura consiste en microporos distribuidos en dimensiones moleculares. Corona *et al.* (2009) mencionan que actualmente han identificado 235 tipos distintos de estructuras de zeolita, las cuales se clasifican en naturales o sintéticas. De acuerdo con los diferentes tamaños de poros las zeolitas estas suelen clasificarse en poros pequeños (8 anillos), poros medios (10 anillos), poros grandes (12 anillos) y poros extragrandes (> 12 anillos).

Como afirman Aquino *et al.* (2020), las zeolitas, se pueden aplicar en diversos procesos industriales, también son utilizados como revestimientos cerámicos avanzados, en la eliminación de contaminantes de efluentes líquidos, catálisis, aditivos detergentes y fertilizantes. En cuanto a la adsorción de gases, su alta capacidad de adsorción es el resultado de baja densidad, gran volumen de espacios vacíos, alta estabilidad de estructura cristalina y canales de tamaño uniforme.

De acuerdo con Uzayan *et al.* (2004), la zeolita sintética del tipo 3A es la que comúnmente se utiliza para el proceso de deshidratación de etanol, esto es debido al tamaño de sus poros, ya que tienen un diámetro de 3 μ , por otro lado, las moléculas de agua cuentan con un diámetro de 2.9 μ y por su parte, las moléculas de etanol cuentan con un diámetro de 4.4 μ , esto ocasiona que las moléculas de agua sean retenidas en la superficie de los poros mientras eso sucede, las moléculas de etanol al ser de un tamaño menor al poro, pasan a través del lecho sin experimentar atracción.

Lauzurique Guerra *et al.* (2013) argumentan que los lechos empacados con zeolitas 3A al final de su saturación son capaces de alcanzar una capacidad de adsorción de un 22% de su peso en agua, sin embargo, eso se da en un proceso que tarda alrededor de 16 minutos, una vez alcanzada la saturación cambia su función y son colocados en la etapa de regeneración.

1.6 Regeneración del lecho de la columna

De acuerdo con Igberase (2019), la regeneración es necesaria para recuperar la capacidad de adsorción inicial del adsorbente, así como también recuperar el adsorbato, esto para un aprovechamiento adecuado del adsorbente.

El sistema PSA en su forma básica consta de dos lechos que se presurizan y despresurizan alternativamente según una secuencia preprogramada, dicho sistema se observó en la Figura 1.3, mientras que la secuencia del ciclo se indica en la Figura 1.9.

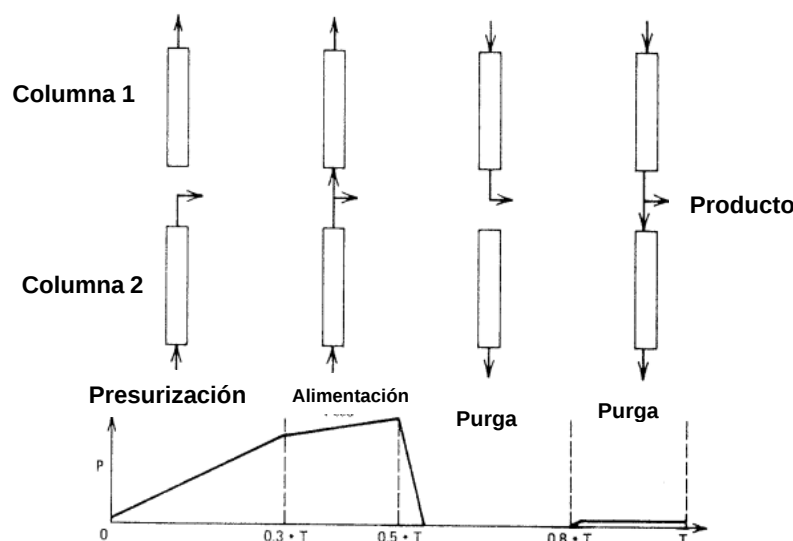


Figura 1.9. Secuencia de pasos en un ciclo de adsorción por oscilación de presión. (Ruthven, 1984)

El material adsorbente puede regenerarse mediante varios métodos, usualmente el paso de regeneración suele estar combinado en el mismo proceso en la práctica. Como se mencionó anteriormente, en los sistemas (PSA), la regeneración del adsorbente durante el ciclo de desorción se logra simplemente reduciendo la presión total y purgando el lecho a baja presión con una pequeña fracción de la corriente de producto.

1.7 Obtención de ecuaciones de Blake-Kozeny, Burke-Plummer y Ergun.

Para el análisis del cálculo de las ecuaciones de Blake-Kozeny, Burke-Plummer y Ergun se sigue una serie de correlaciones, las cuales comienzan al sustituir la diferencia de presión en la ecuación del factor de fricción 1.12, obteniendo como resultado:

$$f = \frac{1}{4} \left(\frac{1}{4\varepsilon^2} \right) \left(\frac{d_p}{R_h} \right) f_{tubo} \quad (1.15)$$

Se ósea en la ecuación 1.15 que se añadió la fracción de huecos, ε , lo cual es la fracción de espacio en la columna que no está ocupado por el relleno. Entonces $\vartheta = \langle \vartheta \rangle \varepsilon$, que resulta de la definición de la velocidad superficial, ahora necesitamos una expresión para R_h que corresponde al radio hidráulico. El radio hidráulico usualmente es expresado en términos de la fracción de huecos ε y la superficie mojada a por unidad de volumen de lecho, tal y como se muestra:

$$R_h = \left(\frac{\text{Sección transversal disponible para el flujo}}{\text{perímetro mojado}} \right)$$

$$R_h = \left(\frac{\text{Volumen disponible para el flujo}}{\text{superficie total mojada}} \right)$$

$$R_h = \left(\frac{\frac{\text{Volumen de los huecos}}{\text{volumen del lecho}}}{\frac{\text{Superficie mojada}}{\text{Volumen del lecho}}} \right) = \frac{\varepsilon}{a} \quad (1.16)$$

La cantidad a está relacionada con la "superficie efectiva" a_{ϑ} , (superficie total de la partícula por volumen de partículas) por:

$$a_{\vartheta} = \frac{a}{1 - \varepsilon} \quad (1.17)$$

A su vez, la cantidad a , se usa para definir el diámetro medio de la partícula d_p como sigue:

$$d_p = \frac{6}{a_g} \quad (1.18)$$

Esta definición se elige debido a que, para esferas de diámetro uniforme, d_p es exactamente el diámetro de una esfera. A partir de las tres últimas expresiones encontraremos que el radio hidráulico es $R_h = d_p \varepsilon / 6 (1 - \varepsilon)$. Cuando esto se sustituye en la ecuación 1.15, obteniendo:

$$f = \frac{3}{2} \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^2} \right) f_{tubo} \quad (1.19)$$

Sin embargo, existen características típicas de las columnas de relleno como lo son superficies no cilíndricas y los flujos de fluidos turbulentos, para atender estas se encontró que modificar 100/3 por 16, permite un modelo de manjón de tubos pueda ser utilizado para la descripción de datos de una columna de relleno, realizando la sustitución anteriormente mencionada tenemos:

$$f = \left(\frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{75}{(d_p G_0 / \mu)} \right) \quad (1.20)$$

donde $G_0 = \rho \vartheta$ es la densidad de flujo de materia a través del sistema. Una vez que esta expresión para f se sustituye en la ecuación 1.12, se obtiene:

$$\left(\frac{P_0 - P_L}{L} \right) = 500 \left(\frac{\mu \rho \vartheta}{d_p^2} \right) \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^2} \quad (1.21)$$

que es la ecuación de Blake-Kozeny.

Las ecuaciones 1.20 y 1.21 son generalmente buenas para $((d_p G_0 / \mu (1 - \varepsilon)) < 10$ y para fracciones de huecos menores que $\varepsilon = 0.5$.

Para $((d_p G_0 / \mu (1 - \varepsilon)) > 10$, flujo altamente turbulento es la ecuación de Burke-Plummer:

$$\left(\frac{P_0 - P_L}{L} \right) = \frac{7}{4} \left(\frac{\rho \vartheta}{d_p} \right) \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \quad (1.22)$$

La ecuación de Ergun se puede utilizar para obtener grupos adimensionales, tal como:

$$\left(\frac{(P_0 - P_L) \rho}{G_0^2} \right) \left(\frac{d_p}{L} \right) = 150 \left(\frac{1 - \varepsilon}{d_p G_0 / \mu} \right) + \frac{7}{4} \quad (1.23)$$

Las anteriores ecuaciones se han aplicado exitosamente a flujos gaseosos a través de columnas de relleno usando la densidad del gas $\bar{\rho}$ al promedio aritmético de las presiones finales. Nótese que G_0 es constante a través de la columna, mientras ϑ cambia a través de esta para un fluido compresible (Bird *et al.*, 2006).

Tallmadge (1970) postuló una ecuación para describir columnas de relleno a la cual se le llamo ecuación de Tallmadge:

$$\left(\frac{(P_0 - P_L) \rho}{G_0^2} \right) \left(\frac{d_p}{L} \right) \left(\frac{\varepsilon^3}{1 - \varepsilon} \right) = 150 \left(\frac{1 - \varepsilon}{\frac{d_p G_0}{\mu}} \right) + 4.2 \left(\frac{1 - \varepsilon}{\frac{d_p G_0}{\mu}} \right)^{\frac{1}{6}} \quad (1.24)$$

esta ecuación proporciona una buena concordancia con datos experimentales sobre el intervalo $0.1 < (d_p G_0 / (\mu (1 - \varepsilon))) < 10^5$.

1.8 Implementación de la simulación

La simulación de procesos químicos es una herramienta utilizada en el desarrollo de tareas mecánicas y repetitivas o en tareas de complejidad elevada que necesitan ser resueltas en tiempos relativamente cortos.

Los dos métodos de simulación de uso general para resolver las ecuaciones mecánicas estadísticas son Monte Carlo (MC) y dinámica molecular (MD). Las dos técnicas tienen varias características comunes, pero cada una tiene ciertas ventajas y limitaciones.

1.8.1 Simulación de Monte Carlo

Como se mencionó anteriormente, las teorías clásicas, como el enfoque de Langmuir, proporcionan una descripción simple de los comportamientos de las moléculas de adsorbato en una superficie adsorbente homogénea. Sin embargo, estas teorías siempre involucran parámetros de ajuste empíricos y suposiciones que no son válidas para un experimento real.

De acuerdo con Frenkel y Smit (1996), a diferencia de la simulación empírica, la simulación de Monte Carlo (MC) es un método muy poderoso para investigar el equilibrio de los sistemas de adsorción, siempre que el sistema se describa correctamente en la computadora.

1.8.2 Dinámica molecular (DM)

De acuerdo con Frenkel y Smit (1996), la simulación DM es más difícil de programar que la MC, pero los movimientos moleculares son más realistas y, por lo tanto, se pueden usar gráficos por computadora para dar una impresión más precisa del movimiento real de las moléculas que se mueven a través o dentro de los poros.

1.9 Modelado del proceso

Kupiec *et al.* (2014) plantean en su investigación el proceso de eliminación de agua del etanol (deshidratación de etanol) basándose en ciclos de adsorción-desorción por

cambios de presión en una instalación a escala de laboratorio. La regeneración del adsorbente zeolítico la realizaron a presión reducida purgando etanol no hidratado a través del lecho. Realizaron cálculos de simulación para las condiciones del proceso de deshidratación industrial. Los cálculos fueron diseñados para evaluar los valores máximos de temperatura que pueden ocurrir en el lecho.

Las ecuaciones de este modelo se basan en los siguientes balances.

- El balance general de masa (velocidad variable del gas u).
- El balance de masa de agua (concentración de absorción variable y_{mol}).
- El balance de momento (presión total variable P).

Las cuáles serán descritas como parte del capítulo 2.

1.10 Deshidratación de etanol

El etanol es una de las sustancias orgánicas más utilizadas actualmente, aproximadamente el 75 % del volumen total producido se utiliza como combustible.

Yang *et al.* (2018) mencionan que el principal problema que enfrenta el uso de etanol que se obtiene fermentativamente es su alto costo de producción, esto es debido a la separación de agua que se encuentra presente en el producido.

Las soluciones de etanol-agua suelen ser separadas por el proceso de destilación, sin embargo, la destilación permite obtener un producto con tan solo solo 95 % en masa de etanol, esto representa un problema ya que la presencia de vapor de agua debe eliminarse buscando evitar problemas ocasionados por la corrosión en presencia de contaminantes ácidos, así como la deposición de hidratos sólidos, la reacción de hidrólisis y evitar también la condensación y congelación de la humedad.

De acuerdo con Kumar *et al.* (2010), existen diversos procesos para la producción de etanol anhidro que se han modificado atendiendo el incremento en los requerimientos de una calidad estricta y así como el aumento de la producción de dicho producto, por esto el proceso de adsorción al ser un proceso de poco gasto energético en comparación con otros como la destilación azeotrópica o extractiva es el más ideal para llevar a cabo la deshidratación.

1.11 Estudios relacionados

Se han encontrado algunos trabajos de investigación ya reportados sobre deshidratación de etanol mediante el proceso PSA en columnas empacadas, sin embargo, no se cuenta con mucha literatura donde se hable sobre la relación de la velocidad superficial y el flujo másico, lo cual hace más relevante un estudio sobre este tema, se muestran algunos trabajos con relación al que desarrollaremos en forma cronológica.

Kupiec *et al.* (2009) describen una investigación experimental y numérica de un proceso secuencial de adsorción-desorción por oscilación de presión. Desarrollaron dos modelos matemáticos, el modelo exacto incluye el balance de momento, además de los balances de masa, mientras que el modelo agrupado asume que ambos pasos individuales del proceso son isobáricos. Llevaron a cabo la separación experimental de una mezcla gaseosa de agua y etanol sobre un adsorbente zeolítico. La regeneración del material adsorbente la realizaron a presión reducida purgando el lecho con etanol anhidro. Al terminar las simulaciones obtuvieron las pruebas necesarias para afirmar que el modelo agrupado tendió a sobrestimar la eficiencia de regeneración del lecho durante el paso de purga por lo que llegaron a la conclusión que, en las condiciones aplicadas en las mediciones, un modelo que represente adecuadamente el proceso debería incluir el balance de momento porque una caída de presión que surge durante el paso de purga es significativa en relación con la presión total.

Yamamoto *et al.* (2012) describen un estudio sobre la adsorción de agua en zeolitas con diferentes características porosas. Primero, evaluaron las características de adsorción de las zeolitas en la fase gaseosa utilizando mediciones separadas de la adsorción de nitrógeno y vapor de agua. En segundo lugar, realizaron la evaluación del rendimiento de las zeolitas como material adsorbente para la deshidratación de etanol, lo valoraron midiendo una isoterma de adsorción de agua en etanol en fase líquida y las curvas de avance de lecho empacado, para la adsorción de agua en etanol. Las curvas de avance del lecho empacado las analizaron en base a un modelo de adsorción dinámica para evaluar la difusividad del agua en las partículas de zeolita empaquetadas en el lecho, encontrando que el modelo de Langmuir explica de mejor forma el proceso de adsorción en fase líquida de la mezcla etanol-agua utilizando zeolita que el modelo de Freundlich.

Lauzurique-Guerra *et al.* (2017) describen la evaluación de tres técnicas de deshidratación de etanol: la destilación azeotrópica con benceno, la Pervaporación y la adsorción con tamices moleculares. Para la simulación de las técnicas se utilizó el simulador de procesos HYSYS v3.2 y para su comparación se estableció un mismo flujo molar de etanol en la mezcla etanol-agua de 216,5 kmol/h. En todos los casos se obtuvo una composición molar de etanol anhidro mayor de 99,7%.

Gutiérrez Gonzales *et al.* (2019) postulan un proceso de eliminación de agua mediante un ciclo de adsorción-desorción por oscilación de presión (PSA). En este trabajo de investigación se realizaron cálculos de simulación para las condiciones del proceso de deshidratación. La etapa de adsorción se simuló mediante un modelo matemático basado en balances de materia y momento para el agua y otro para la mezcla de etanol-agua, resolvieron un modelo matemático del proceso por el método de diferencias finitas centradas. Se muestra que el modelo matemático describe adecuadamente el proceso.

Morales *et al.* (2019) describen un proceso de adsorción por cambio de presión para separar una mezcla de etanol-agua y se compone de los siguientes elementos: Una planta virtual predice el comportamiento cíclico transitorio del proceso de PSA utilizando un modelo matemático riguroso no lineal con parámetros distribuidos. Un nuevo modelo orientado al control reducido no lineal con una estructura de Hammerstein-Wiener que mejoro el ajuste de la dinámica de la planta en comparación con las estructuras clásicas lineales y de Hammerstein y permite un diseño de controlador sencillo. Un elemento fundamental es una ley de control (PD + I difusa y Predictivo basado en modelos óptimos) calculada con la parte dinámica lineal del modelo no lineal reducido, expresada en la forma del espacio de estados estándar. Como resultado, el desempeño del proceso se observa sin control y utilizando los controladores (Optimal MPC y Fuzzy PD + I), evaluados por análisis de perturbación, se observó que los controladores son capaces de atenuar y mantener una pureza del 99% (en peso) del etanol, dentro del rango permitido por los estándares internacionales para ser utilizado como combustible, así mismo, se redujo el tiempo (optimización de tiempo) para alcanzar el nuevo ciclo de estado estacionario sin tener que volver a ajustar los parámetros nominales de arranque. Otro resultado obtenido al utilizar los controladores fue que, ante la presencia de perturbaciones combinadas, la recuperación se mantuvo en un valor del 73%.

Chaibi *et al.* (2020) postulan un estudio sobre el comportamiento del agua y el etanol adsorbidos por separado sobre zeolitas 3A, 4A y 5^a. La comparación de las propiedades de adsorción de las tres zeolitas muestra un comportamiento particular de la 3A, que se caracteriza tanto por la mayor absorción de agua como por la mayor afinidad específica reflejada por la tasa de adsorción inicial y el coeficiente de difusión.

Cardozo y Soares (2021) realizaron pruebas de adsorción en columnas de lecho fijo. Utilizaron la metodología de superficie de respuesta con entrada de pulsos para investigar la variación de las respuestas del proceso cuando se alteran la temperatura, la velocidad superficial y el volumen de inyección, y para definir qué condiciones

maximizan la productividad y minimizan la efectividad del proceso, mientras se mantienen niveles satisfactorios de clarificación. Los experimentos de adsorción los realizaron en columnas empacadas con una altura de lecho de 15 cm, un diámetro interno de 1 cm y control de temperatura mediante baño termostático de agua y flujo ascendente controlado por sistema FPLC de Farmacia. La mejor condición encontrada fue de $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v_s = 1,5\text{ cm/min}$, $v_l = 3\text{ mL}$, que posteriormente aplico a una nueva prueba de purificación con alimentación continua de medios fermentados.

Estos estudios han servido para tener la información acerca de columnas empacadas para el proceso de adsorción-desorción, así como, saber cuáles son algunas variables de operación para analizar el proceso PSA.

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

CAPITULO 2 MATERIALES Y METODOS

En este capítulo se describen los métodos y procedimientos mediante las cuales se obtendrán los resultados de las actividades presentadas en el cronograma de actividades para el cumplimiento de los objetivos.

2.1 Materiales

Debido a que en algunos casos el análisis matemático del proceso es complejo, es recomendable la implementación de un software computacional, donde en base a un código que describa las ecuaciones matemáticas sea posible obtener una respuesta al proceso de adsorción, el lenguaje de programación Fortran fue con el cual se desarrolló el código de programación utilizado en esta investigación, esto debido a que cuenta con poderosas capacidades de análisis numérico, así como la identificación de errores de codificación que pueden generar problemas para lograr la precisión deseada en resultados de análisis numéricos al analizar un proceso complejo como lo es el proceso de adsorción en columnas empacadas.

Otro software que se empleó durante la realización de este proyecto fue OriginPro 8, este software tiene como función principal el análisis de datos y generación de gráficos utilizado por científicos e ingenieros, nos permitió observar de manera grafica el comportamiento de las curvas de adsorción de los diferentes análisis y evaluaciones del proceso.

2.2 Métodos

En la Figura 2.1 se muestra la metodología que se utilizó para el desarrollo del trabajo de investigación donde se puede observar que una parte importante son los balances de materia y momento del proceso de adsorción mediante columnas empacadas,

dichos balances son base para obtener ecuaciones diferenciales que a su vez dan lugar a ecuaciones diferenciales ordinarias para la solución al proceso ya mencionado.

También se encuentran una serie de tareas específicas que deben ser completadas, tales como, definir el modelo matemático a emplear, obtención de los parámetros de operación, balances que describan el proceso de adsorción por oscilación de presión mediante columnas empacadas conforme al caso de estudio seleccionado.

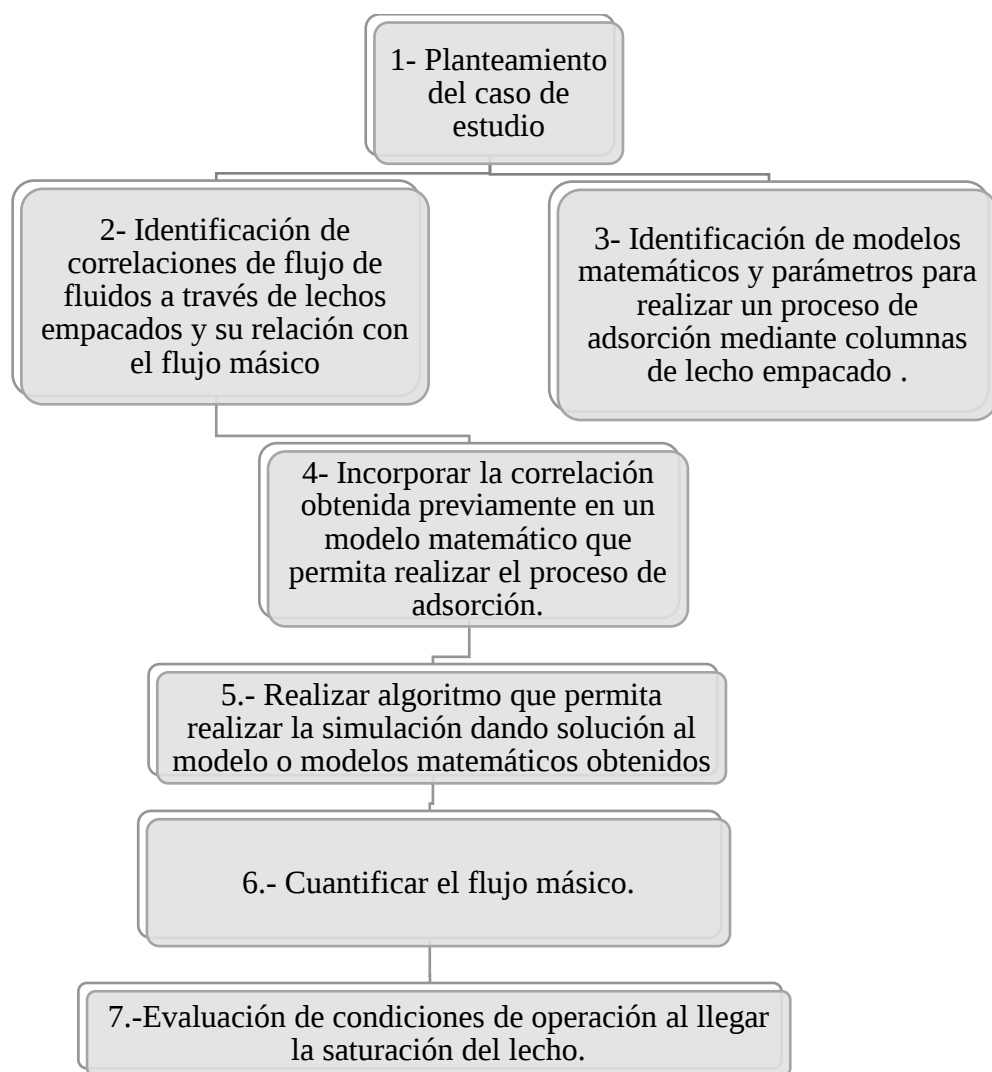


Figura 2.1 Metodología a seguir para la realización de los objetivos de la presente investigación.

La metodología general para el cumplimiento de los objetivos se describe a continuación:

Planteamiento del caso de estudio: Se realizó una búsqueda literaria consultando libros y artículos de investigación, con el objetivo de seleccionar un modelo de estudio del proceso de adsorción mediante columnas de lecho empacado, que contenga balances de materia y energía para poder solucionar los modelos matemáticos de dicho proceso, encontré en la literatura los trabajos de Kupiec *et al.* (2004), Kupiec *et al.* (2008) y Kupiec *et al.* (2009), que describen dichos balances de materia y energía dando solución a los modelos matemáticos del proceso en caso.

En cuanto a la búsqueda e identificación de fórmulas que describieran la velocidad superficial a través de lechos empacados, así como el cálculo del flujo másico, se realizó una revisión en diferentes fuentes bibliográficas, buscando también, correlaciones existentes de las variables anteriormente mencionadas a través de lechos empacados.

Una vez que se encontró una correlación entre la velocidad del flujo a través del lecho empacado y el flujo másico, se incorporó al modelo matemático que mejor describía el proceso de adsorción.

Para dar solución a las ecuaciones diferenciales parciales (EDP) que se lograron obtener en los modelos matemáticos, se utilizó un método de aproximación numérica, el método seleccionado para su implementación fue el de diferencias finitas, en el cual se discretizaron las variables de posición, de manera que cada ecuación diferencial parcial se convirtió en varias ecuaciones diferenciales ordinarias.

Una vez que se obtuvo el conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias se procedió a utilizar el método de Runge-Kutta de 4^{to} orden el cual utiliza indirectamente el algoritmo de Taylor, esto con el fin de calcular de manera numérica las soluciones a

las ecuaciones diferenciales usando ecuaciones diferenciales finitas para aproximar derivadas de manera que cada ecuación diferencial parcial se convierte en varias ecuaciones diferenciales ordinarias y/o algebraicas.

Se realizó un análisis detallado del modelo para a partir del mismo realizar un código de programación en lenguaje Fortran, el cual se utilizó para la obtención de resultados en el proceso de adsorción mediante columnas de lecho empacado, para cada variable de estudio se establecieron los valores iniciales adoptados de Kupiec *et al.* (2014) que más adelante se describirán a detalle.

Se cuantifico el flujo másico en el proceso de adsorción a través de lechos empacados, esto a partir de la correlación experimental que se adaptó para la solución del modelo del proceso, con la finalidad de evaluar resultados a distintas cantidades de contenido dentro del lecho.

Se realizó la evaluación del efecto de las condiciones iniciales de operación experimentando con distintas variables como presión y temperatura empleando el código de programación, se analizaron los resultados buscando obtener las mejores condiciones de operación para realizar el proceso de adsorción sobre la capacidad adsorbente del lecho de la columna.

2.3 Desarrollo del caso de estudio

Para el caso de estudio fue necesario profundizar en la literatura existente para comprender el alcance de las investigaciones realizadas hasta el momento y las áreas de oportunidad, también resulto necesario conocer cómo se han desarrollado las problemáticas que se han citado como antecedentes en el capítulo anterior, ya que podrían ser a fines para esta investigación, de igual forma fue necesario enfatizar en los modelos matemáticos que dan solución al proceso de adsorción mediante torres

empacadas, así como a las fórmulas que involucran a la velocidad superficial y el flujo másico.

El modelo propuesto se ha adoptado de los trabajos de Kupiec et al., (2008) y los modelos que describen el proceso se han obtenido del Kupiec et al., (2014), dicho modelo es aplicado a un proceso de eliminación de agua sobre una mezcla binaria de etanol-agua (95 % Etanol, 5 % agua) utilizando zeolita clinoptilolita como adsorbente mediante un proceso de PSA.

Los parámetros del modelo de columna de adsorción y los parámetros de la ecuación de Dubini-Raduschkevich se han adoptado de Kupiec et al. (2014).

2.4 Modelo matemático para la descripción del proceso de adsorción

El modelo matemático que se consideró para el desarrollo del trabajo de investigación es basado en balances de materia y momento, dichos balances describen el proceso de adsorción por oscilación de presión mediante columnas empacadas para la deshidratación de etanol bajo condiciones isotérmicas realizado por Kupiec et al. (2014). El modelo del proceso se basa en las siguientes suposiciones:

- Solo un componente es adsorbido de la mezcla de etanol-agua;
- La ley de los gases ideales rige el comportamiento de la mezcla estudiada;
- La ecuación de Ergun es con la cual se determina el cálculo de la caída de presión dentro de la columna empacada;
- La ecuación de Dubini-Raduschkevich (D-R) da lugar al equilibrio de adsorción;
- La resistencia a la transferencia de masa en la fase gaseosa es despreciable;
- Los efectos de dispersión en la corriente de gas son despreciables;

- Los gránulos adsorbentes son esféricos;
- La temperatura dentro del proceso permanecerá constante, siendo así un proceso isotérmico;
- La transferencia de masa dentro del gránulo puede describirse por el modelo de transferencia de masa de difusión homogénea; y
- La velocidad cinética de transferencia de masa dentro de los gránulos se puede describir por el modelo de fuerza de conducción lineal (LDF).

2.4.1 Ecuación de balance general

Una vez establecidas las suposiciones señaladas en el subtema 2.4, Kupiec *et al.* (2014) plantearon la ecuación general de balance de la siguiente forma:

$$\frac{\vartheta}{P} \frac{\partial P}{\partial z} + \frac{\partial \vartheta}{\partial z} + \frac{\varepsilon}{P} \frac{\partial P}{\partial t} + \frac{\rho_p(1-\varepsilon)RT}{M_w} \cdot \frac{1}{P} \frac{\partial \bar{q}_m}{\partial t} = 0 \quad (2.1)$$

En la ecuación 2.1 se describe el correspondiente balance general de masa en el proceso de adsorción, se pudo observar que el primer término $\left(\frac{\vartheta}{P}\right)$ corresponde a la relación entre la velocidad superficial del gas con respecto a la presión total, mientras que $\left(\frac{\partial P}{\partial z}\right)$ describe el cambio en la presión total con respecto a la longitud del lecho, en otras palabras que tanto puede aumentar o disminuir la presión de acuerdo a la longitud del lecho, como segundo término $\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial z}\right)$ describe el cambio de la velocidad superficial del gas con respecto a la diferencial de la longitud del lecho, en otras palabras, describe que tanto se verá afectada la velocidad superficial cuando z modifique sus valores, como tercer término $\left(\frac{\varepsilon}{P} \frac{\partial P}{\partial t}\right)$, el balance nos mostró la relación entre la porosidad del lecho y la presión total, donde el primer término está en relación

a la presión total, mientras que el cambio de la presión total se encuentra con respecto al tiempo, finalmente el ultimo termino en el balance de masa general $\left(\frac{\rho_p \cdot (1-\epsilon) \cdot R \cdot T}{M_w \cdot P} \cdot \left(\frac{\partial \bar{q}_m}{\partial t} \right) \right)$ cumple la función de describir la transferencia al adsorbente mediante una relación entre: la densidad del lecho, la porosidad del lecho, la constante del gas ideal, la temperatura de operación con respecto a la masa molar del agua por la presión y la ecuación de fuerza de conducción lineal.

2.4.2 Balance de masa del agua

$$\vartheta \frac{\partial y_{mol}}{\partial z} + \epsilon \frac{\partial y_{mol}}{\partial t} + \frac{\rho_p (1-\epsilon) RT}{M_w} \cdot \frac{1}{P} (1 - y_{mol}) \frac{\partial \bar{q}_m}{\partial t} = 0 \quad (2.2)$$

En los términos y variables que componen el balance de masa del agua se encuentra descrita la relación entre la velocidad superficial del gas que multiplica a la diferencial de la concentración del agua con respecto a la diferencial de la longitud del lecho, en otras palabras, la fracción molar de agua se va a ver modificada en cuando la longitud de la columna cambie de valor $\left(\vartheta \cdot \left(\frac{\partial y_{mol}}{\partial z} \right) \right)$, el siguiente termino $\left(\epsilon \cdot \frac{\partial y_{mol}}{\partial t} \right)$ corresponde a la descripción de la relación de la porosidad del lecho la cual es multiplicada por la relación de la fracción molar del agua que se va a ver modificada una vez el tiempo valla cambiando, finalmente el ultimo termino junto con la ecuación de fuerza de conducción lineal describe la transferencia al adsorbente $\left(\frac{\rho_p \cdot (1-\epsilon) \cdot R \cdot T}{M_w \cdot P} \cdot \left(\frac{\partial \bar{q}_m}{\partial t} \right) \cdot (1 - y_{mol}) \right)$ así como en el caso del balance de masa general.

2.4.3 Balance de momento:

$$\frac{\partial P}{\partial z} + \frac{150 \mu_g (1-\epsilon)^2}{d_p^2 \epsilon^3} \vartheta + \frac{1.75 (1-\epsilon) \rho_g}{d_p \epsilon^3} \vartheta^2 + \frac{M}{RT_0} \frac{\partial (P \vartheta)}{\partial t} = 0 \quad (2.3)$$

De acuerdo con los términos del balance de momento la presión total se verá modificada en cuanto el valor de la longitud del lecho varíe $\left(\frac{\partial P}{\partial z}\right)$, en cuanto a los términos y variables siguientes del balance conforma la ecuación de Ergun que se utiliza para describir adsorción en lecho fijos.

2.4.4 Ecuación de equilibrio de adsorción

Con referencia a la descripción del equilibrio de adsorción, se tomó la ecuación de Dubinin-Raduschkevich (D-R), (ecuación 2.4) la cual fue utilizada para la descripción del equilibrio de adsorción en donde el contenido de agua promedio (q_m^*) está en relación con la temperatura, presión y concentración del proceso

$$q_m^* = q_{ms} e^{-b \left[T \ln \frac{P_{sat}}{P y_{mol}} \right]^2} \quad (2.4)$$

Donde P_{sat} se refiere a la presión de saturación del agua, lo cual se encuentra como valor fijo, pero para una mayor diversidad en nuestros resultados, requerimos simulaciones con distintas temperaturas, por lo cual se utilizó la ecuación de Antoine (ecuación 2.5) para el cálculo de dicha variable, la cual relaciona la presión de vapor de agua con la temperatura, teniendo:

$$P = e^{A - \frac{B}{C+T}} \quad (2.5)$$

Donde A, B y C, son las constantes de Antoine para el agua.

Mientras que la cinética de adsorción se describe con la ecuación de Fuerza de Conducción Lineal (FDL), (ecuación 2.6) que se utiliza para describir la velocidad de transferencia de masa, este modelo asume que la velocidad de adsorción es proporcional a una fuerza impulsora que viene dada por una diferencia de concentraciones.

$$\frac{d\bar{q}_m}{dt} = k_{sa}(q_m^* - \bar{q}_m) \quad (2.6)$$

2.5 Condiciones iniciales del proceso de adsorción

Las condiciones iniciales se refieren a los valores al inicio del proceso de adsorción, por lo cual, aun no cuentan con el componente de adsorción, por lo que fueron establecidas de la siguiente manera:

$$0 \leq z \leq L, \quad t = 0, \quad \bar{q}_m = 0, \quad y_{mol} = 0 \quad (2.7)$$

Podemos observar que $t = 0$, este valor es debido a que el proceso inicia desde un estado de reposo, mientras que el valor de $\bar{q}_m = 0$, hace referencia a que no se encuentra ninguna cantidad de agua en el empaque de la columna debido a que es el inicio del proceso de adsorción.

Para el paso de adsorción, las condiciones iniciales son las siguientes:

$$0 \leq z \leq L, \quad \bar{q}_m = \bar{q}_m^{pur}(z, t_{pur}), \quad y_{mol} = y_{mol}^{pur}(z, t_{pur}) \quad (2.8)$$

Las condiciones de frontera para la etapa de adsorción están determinadas por las condiciones de la alimentación:

$$z = 0, \quad t \geq 0, \quad y_{mol} = y_{mol0}, \quad \vartheta = \vartheta_0, \quad P = P_H \quad (2.9)$$

2.5.1 Parámetros de operación

En la Tabla 2.1 se muestran los parámetros de operación para la solución del proceso PSA mediante columnas empacadas, dichos parámetros se adoptaron de los estudios de Kupiec *et al.* (2008) y Kupiec *et al.* (2014),

Tabla 2.1 Parámetros de operación para la simulación de caso de estudio.

Parámetro	Simbología	Valor	Unidades
Velocidad superficial del gas	u_0	0.0732	m/s
Porosidad de la cama	ε	0.399	-
Diámetro de columna	d_{col}	0.0136	m
Longitud de la columna	L	0.293	m
Densidad del granulo (pellet)	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 de ecuación de DR	q_{ms}	0.198	kg/kg
Constante en ecuación DR	B	2.33x10 ⁻⁷	K ⁻²
Temperatura de saturación del agua	T_{satw}	373.11	k
Fracción molar de agua en alimentación	y_{mol0}	0.250	-
Fracción molar del agua en purga	y_{mol1}	0.0076	-
Constante del gas ideal	R	8.314	J/mol kg
Presión máxima de operación	P_H	303972	Pa
Presión mínima de operación	P_L	60795	Pa
Tiempo de adsorción	t_{ads}	4000	S
Tiempo de desorción al vacío	t_{des}	4000	S
Tiempo de purga	t_{pu}	2700	s
Masa molar del agua	M_w	0.018	kg/mol
Masa molar del etanol	M_{et}	0.046	kg/mol
Calor isostérico.	Q_{st}	2,880,000	J/kg

Perry *et al.* (1997), Kupiec *et al.* (2004).

Cabe mencionar que para la simulación se utilizaron los valores de 373.15 K para la temperatura, una fracción molar de alimentación (y_{mol}) de 0.250, así como una presión total de 100 000 Pa.

2.6 Solución del modelo

Para dar solución a las ecuaciones diferenciales parciales (EDP) que describieron el proceso de adsorción, es necesario la implementación de un método de aproximación numérica, para ello se utilizó el método de diferencias finitas, en el cual se discretizaron las variables de posición, de manera que cada ecuación diferencial parcial se convirtiera en varias ecuaciones diferenciales ordinarias. Una vez que se obtuvo el conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias se procedió a utilizar el método de Runge-Kutta de 4° orden.

2.6.1 Método de diferencias finitas

Con referencia a la solución de los modelos matemáticos del proceso de adsorción en columnas de lecho empacado, se optó por utilizar el método de diferencias finitas con el propósito de aproximar derivadas haciendo que cada ecuación diferencial parcial se convierta en varias ecuaciones diferenciales ordinarias y/o algebraicas.

El método de diferencias finitas de acuerdo a Chapra y Canale (2007), funciona reemplazando la región sobre la cual las variables independientes en las ecuaciones diferenciales parciales se definen mediante una cuadrícula finita de puntos en los que la variable dependiente es aproximada, cuenta con tres opciones: diferencia hacia adelante, diferencia hacia atrás y diferencia central, siendo este último el más exacto en términos de error y descrito en la fórmula 2.10, por ello se aplicó las ecuaciones diferenciales parciales de los balances de materia y momento del proceso de adsorción para la deshidratación de etanol.

Diferencia central:

$$\frac{\partial x}{\partial z} = \frac{x_{j+1} - x_{j-1}}{2\Delta z} \quad (2.10)$$

Una vez realizada la discretización de las ecuaciones diferenciales parciales y de obtener un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias, se realizó la adaptación de un código de programación en lenguaje Fortran, el cual es el siguiente paso para la integración de este conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias mediante el método de Runge-Kutta de 4°orden.

2.6.2 Método de Runge-Kutta

El conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias resultantes se resolvió mediante el método de Runge-Kutta de 4°orden, un diagrama de flujo del procedimiento se encuentra en la Figura 2, el cual es el más conocido y empleado de los métodos de RK, hay muchas versiones de este método, sin embargo el siguiente es el más comúnmente usado, llamado por Chapra y Canale (2007) como método clásico RK de cuarto orden:

$$y_{i+1} = y_i + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)h \quad (2.11)$$

donde:

$$k_1 = f(x_i, y_i) \quad (2.12)$$

$$k_2 = f\left(x_i + \frac{1}{2}h, y_i + \frac{1}{2}k_1h\right) \quad (2.13)$$

$$k_3 = f\left(x_i + \frac{1}{2}h, y_i + \frac{1}{2}k_2h\right) \quad (2.14)$$

$$k_4 = f(x_i + h, y_i + k_3h) \quad (2.15)$$

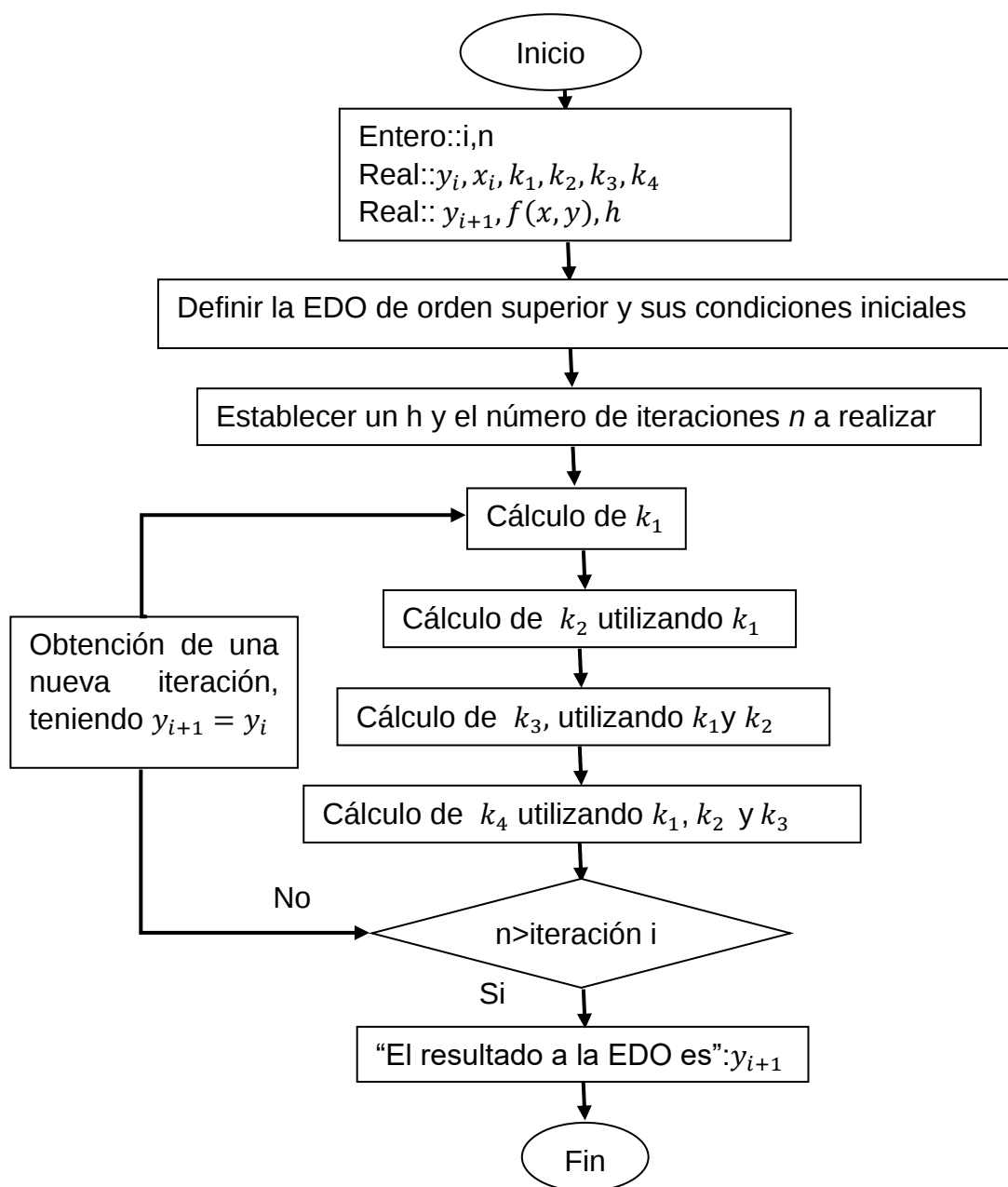


Figura 2.2. Método de Runge Kutta de 4to orden

2.7 Correlaciones dentro del proceso de adsorción

Como se mencionó en la descripción de la Figura 2.1, se realizó una investigación en la literatura existente con objetivo de encontrar correlaciones que describan el flujo de

fluido dentro de columnas empacadas, dichas correlaciones se muestran en las Tablas 2.2 a 2.4 de los siguientes subtemas.

2.7.1 Correlaciones para descripción de caída de presión de fluidos en columnas de lecho empacado

Las correlaciones mostradas en la Tabla 2.2 reciben el nombre de Blake-Kozeny y de Burke-Plummer respectivamente, estas correlaciones se han aplicado de manera exitosa a flujo gaseoso a través de columnas empacadas usando la densidad $\bar{\rho}$ del gas al promedio aritmético de las presiones finales. Un aspecto importante para destacar es que G_0 es constante a través de la columna, mientras ϑ cambia a través de ésta para un fluido compresible. Sin embargo, para grandes caídas de presión parece más adecuado aplicar localmente la ecuación de Blake-Kozeny expresando el gradiente de presión en forma diferencial (Bird *et al.* 2006).

2.7.2 Correlaciones afines a la velocidad superficial de fluidos en columnas de lecho empacado

Tabla 2.2. Correlaciones para caída de presión en columnas empacadas.

Correlación	Rango en No, Re.	Formula	Intervalo
Blake-Kozeny	Re<10	$\left(\frac{P_0 - P_L}{L}\right) = 500 \left(\frac{\mu \vartheta}{d_p^2}\right) \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^2}$	$Re < 10, \text{Flujo laminar}$
Burke-Plummer	Re>1000	$\left(\frac{P_0 - P_L}{L}\right) = \frac{7}{4} \left(\frac{\rho \vartheta}{d_p}\right) \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3}$	$Re > 1000, \text{Flujo turbulento}$
Tallmadge	$0.1 < Re < 10^5$	$\left(\frac{(P_0 - P_L)\rho}{G_0^2}\right) \left(\frac{d_p}{L}\right) \left(\frac{\varepsilon^3}{1 - \varepsilon}\right) = 150 \left(\frac{1 - \varepsilon}{d_p G_0 / \mu}\right) + 4.2 \left(\frac{1 - \varepsilon}{d_p G_0 / \mu}\right)^{1/6}$	$0.1 < Re < 10^5$

Como se mencionó en el capítulo 1, la velocidad superficial es la velocidad del fluido que se mueve a través de la columna, definida como la tasa de flujo volumétrico de ese fluido dividido por el área de la sección transversal, dicha definición se muestra en la primera formula de la Tabla 2.3, donde se encuentran más formulas donde dicha velocidad se correlaciona con otras variables dentro del proceso de adsorción. En flujos multifásico, no es una velocidad físicamente real, sino que es un parámetro conveniente para el análisis.

Tabla 2.3. Correlaciones afines a la velocidad superficial de fluidos en columnas de lecho empacado.

Variables que involucra	Formula	Fuente
ϑ es la velocidad superficial (en m/s), Q es la tasa de flujo volumétrico (en m ³ /s) y A_c es el área trasversal = $D^2/4$ (dado en (m/s))	$\vartheta = \frac{Q}{A_c}$	Wankat, (2008)
ϑ , es la velocidad superficial (en m/s), v_i velocidad intersticial (en m/s), ε_e porosidad externa.	$\vartheta = \frac{v_i}{\varepsilon_e}$	Wankat, (2008)
ϑ , es la velocidad superficial (en m/s), w , es la velocidad de flujo, ρS , es la sección transversal de la columna vacía.	$\vartheta = \frac{w}{\rho S}$	Bird et al., (2006)
G_0 , es la densidad de flujo de materia a través del sistema, ρ , es la densidad del fluido, ϑ es la velocidad superficial.	$G_0 = \rho \vartheta$	Bird et al., (2006)

2.7.3 Correlaciones del factor de fricción dentro de columnas empacadas.

Para realizar un cálculo del flujo de fluido a través de columnas empacadas, es importante poder predecir el volumen de flujo que se puede obtener para una entrada de energía establecida (generalmente medida como caída de presión) o poder predecir la caída de presión necesaria para lograr un volumen de flujo específico.

Funcionalmente, la complejidad del comportamiento de flujo descarta una solución analítica rigurosa del problema y sugiere que lo mejor que se puede esperar es la implementación de una correlación. El objetivo de la revisión bibliográfica realizada fue obtener correlaciones con las constantes universales y en términos de propiedades fáciles de medir del medio poroso y el fluido que fluye, dichas correlaciones se encuentran en la Tabla 2.4 mostrada a continuación.

Tabla 2.4. Correlaciones del factor de fricción para el rango principal de numero de Reynolds en columnas de adsorción empacadas.

Fuentes	Ecuación	Rango de validación en términos de No. Re
Carman, (1937)	$f = \frac{180(1 - \epsilon)^2}{\epsilon^3 Re} + \frac{2.87(1 - \epsilon)^{1.1}}{\epsilon^3 Re^{0.1}}$	$Re < 6 \times 10^4$
Ergun, (1952)	$f = \frac{150(1 - \epsilon)^2}{\epsilon^3 Re} + \frac{1.75(1 - \epsilon)}{\epsilon^3}$	$10 < Re < 1000$
Brauer. (1971)	$f = \frac{160(1 - \epsilon)^2}{\epsilon^3 Re^{0.2}} + \frac{3.1(1 - \epsilon)^{1.1}}{\epsilon^3 Re^{0.1}}$	$Re > 1000$
Tallmadge, (1970)	$f = \frac{150(1 - \epsilon)^{D2}}{\epsilon^3 Re} + \frac{4.2(1 - \epsilon)^{7/6}}{\epsilon^3 Re^{1/6}}$	$0.1 < Re < 10^5$
Ozahi et al. (2008)	$f = \frac{160(1 - \epsilon)^2}{\epsilon^3 Re} + \frac{1.61(1 - \epsilon)}{\epsilon^3}$	$1500 < Re < 3300$
Villavicencio (2018)	$f = \frac{168.714(1 - \epsilon)^2}{\epsilon^3 Re} + \frac{1.874(1 - \epsilon)}{\epsilon^3}$	$10 < Re < 1000$

2.8 Adecuación del código de simulación para solución al proceso de adsorción en columnas empacadas

Para el código de programación se realizó un diagrama de flujo del proceso, donde cada unidad de proceso fue descrita mediante subrutinas de cálculo o módulos, en ellos se calcularon las variables de las corrientes de entrada y de salida del proceso

en base al modelo matemático anteriormente descrito para la solución del proceso de adsorción, dicho diagrama de flujo se muestra en la Figura 2.3.

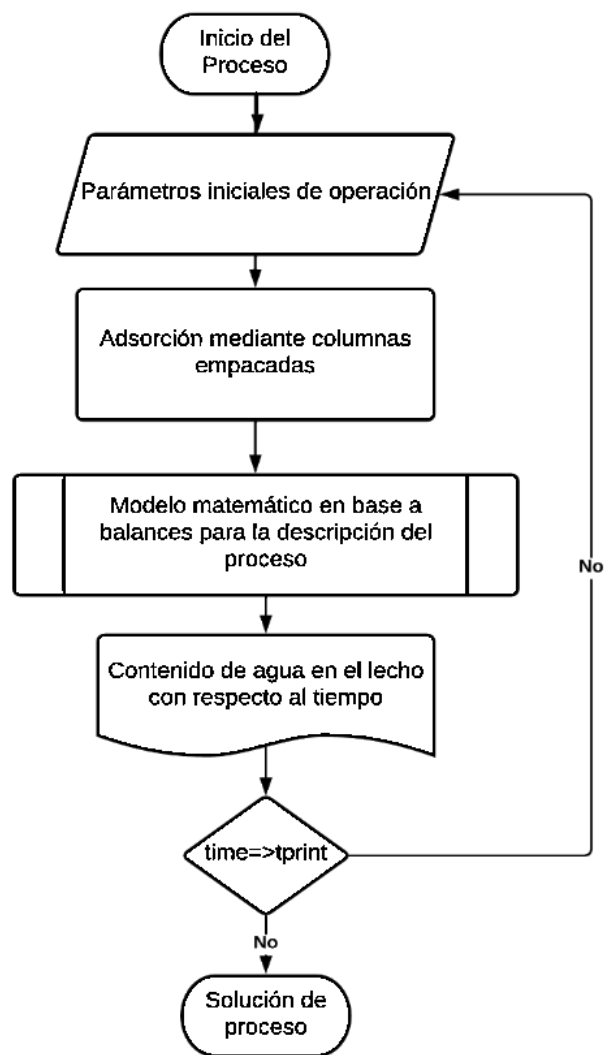


Figura 2.3 Diagrama de flujo de la simulación general del proceso de adsorción.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPITULO 3 RESULTADOS Y DISCUSION

En este capítulo 3 se encuentran los resultados del análisis del modelo matemático que se adoptó para la descripción del proceso de adsorción, así como el desarrollo del código de simulación computacional adaptado para la obtención de los resultados numéricos del proceso de adsorción en columnas empacadas en base al flujo másico, que posteriormente fueron puestos a discusión para el aporte a la línea de investigación de la deshidratación de etanol.

3.1 Implementación del método de diferencias finitas para la solución del modelo matemático de adsorción.

Como se mencionó en el capítulo 2, se seleccionó el método de diferencias finitas para la solución de las ecuaciones que describen el comportamiento del proceso de adsorción mediante columnas empacadas, dichas ecuaciones diferenciales se discretizaron para la obtención de ecuaciones diferenciales ordinarias en forma numérica, una vez discretizadas las ecuaciones diferenciales, se despejaron las variables dependientes con respecto al tiempo.

Comenzando con la ecuación de Dubinin-Raduschkevich para el equilibrio de adsorción, la cual, al tratarse de una ecuación no lineal, no presenta algún cambio cuando esta se discretiza, teniendo como variable independiente q_m^* , quedando de la misma manera que se muestra en la ecuación 2.4.

La ecuación que describió la cinética de adsorción al no tener términos con respecto a z no presenta ningún cambio en su estructura, por lo que se mantiene tal y como se mostró en la ecuación 2.5, es importante señalar que los cambios en las ecuaciones son con respecto a la variable z (longitud del lecho), puesto que es la variable de la que se tiene parámetros de operación.

En cuanto a los balances se comenzó con la discretización del balance global de masa, teniendo la diferencial de la velocidad en función a la longitud de la columna $\frac{d\vartheta}{dz}$, y como resultado:

$$\frac{\vartheta_1 - \vartheta_{1,0}}{\Delta z} = -\frac{\vartheta}{P} \frac{\partial P}{\partial z} - \frac{\varepsilon}{P} \frac{\partial P}{\partial t} - \frac{\rho_p(1 - \varepsilon)RT}{M_w} \cdot \frac{1}{P} \frac{\partial \bar{q}_m}{\partial t} \quad (3.1)$$

La ecuación de balance de agua fue discretizada, teniendo la diferencial de la fracción molar en función a la longitud de la columna $\frac{dy_{mol}}{dz}$, como resultado:

$$\frac{y_{mol1} - y_{mol0}}{\Delta z} = -\frac{1}{\vartheta} \left(\varepsilon \frac{\partial y_{mol}}{\partial t} + \frac{\rho_p(1 - \varepsilon)RT}{M_w} \cdot \frac{1}{P} (1 - y_{mol}) \frac{\partial \bar{q}_m}{\partial t} \right) \quad (3.2)$$

Mientras que el balance de momento se tiene la diferencial de la presión con respecto a la longitud de la columna $\frac{dP}{dz}$, teniendo así:

$$\frac{P_1 - P_{1,0}}{\Delta z} = -\frac{150\mu_g(1 - \varepsilon)^2}{d_p^2 \varepsilon^3} \vartheta - \frac{1.75(1 - \varepsilon)\rho_g}{d_p \varepsilon^3} \vartheta^2 - \frac{M}{RT_0} \frac{\partial(Pu)}{\partial t} \quad (3.3)$$

Para la correcta simulación del proceso de adsorción en columnas empacadas se requieren valores de las condiciones iniciales, las cuales se tomaron de Kupiec *et al.* (2014), y fueron descritas en el capítulo 2.

3.2 Adecuación del código de programación

Se realizó la adaptación de un código de programación en lenguaje FORTRAN, el cual se adaptó de Gutiérrez *et al.* (2019) para la solución numérica del modelo de adsorción a través de ecuaciones que describen el proceso mediante columnas empacadas y los fenómenos de transporte que ocurren en dicho proceso, se incorporaron los parámetros de operación y se dio solución al modelo.

El código de simulación computacional comienza con la declaración de variables involucradas en el proceso, para posteriormente adecuar las condiciones iniciales y las condiciones de frontera, establecer las variables pertenecientes a las ecuaciones de la descripción de equilibrio y cinética del proceso de adsorción y por último el cálculo de las ecuaciones de balance de materia previamente discretizadas mediante el método de diferencias finitas, dicho código se estableció como se mostrará en los siguientes subtemas.

3.2.1 Declaración de variables en el proceso de adsorción

Se realizó la adaptación de un código de simulación computacional que permitió la solución del proceso de adsorción a partir del modelo matemático que se adoptó de la literatura, esto fue desarrollado mediante la implementación del software Force 2.0 de código abierto que emplea lenguaje Fortran, para el desarrollo del programa se declararon las siguientes variables:

```
Program adsorption
dimensionu(200),P(200),Pdumy(200),ymol(200),ymoldot(200),Pdot(200)
dimension qmast(200),qmbardot(200), Pu(200), qmbar(200)
REAL:: pres,eps,dz,pi,dia,vel,agua,rop,R,T0,Mw
REAL:: fracmol,agua2,pres2,M,dos,PMM,Densi,miug,dp,tres,rog
REAL::qmast, qms, ce, T, Psatw, areacol, P, Pdumy, ymol, ksa, time, tD, kd
REAL::flujomasi1, flujomasi2, flujomasi, flujomas, flujomas1, flujomas2
REAL:: ymol0, u0,P0,qmbar0
REAL::long,tprint
```

Se puede apreciar que dado a que la gran mayoría de las variables almacenaran valores con número decimal, estas se establecieron de forma REAL.

3.2.1.1 Valores de los parámetros de operación

Los parámetros de operación, como se mencionó anteriormente, se adoptaron de los trabajos de Kupiec *et al.*, (2008) y Kupiec *et al.*, (2014), estos se encuentran en la Tabla 2.1 y dentro del código se declararon variables con sus respectivos valores, teniendo así:

```
qms = 0.248 !0.0198d0*3.0d0          !0.198d0
b = 2.33d-7          !2.33d-7
T = 390.11d0
Pi=3.1416    !valor de pi
P = 102300.0d0    !Presión total del sistema
ymol = 0.250d0    !Fracción molar del agua
ksa = 0.012d0
!valores de los parámetros
eps = 0.399d0    ! porosidad del lecho
dz = 0.293d0/n    ! longitud del lecho
pi= 3.1416d0    !pi_value
dia= 0.0136d0    !Diametro_columna_en_metros
rop = 1190.0d0    !densidad del pellet, kg/m3
R = 8.314d0    ! constante de gas ideal, J/molK
T0 = 373d0    !Temperatura, K
Mw = 0.0180d0    !masa molar del agua, kg/mol
M = 0.046d0    !masa molar del etanol, kg/mol
miug = 0.92d-5    !viscosidad del gas, kg/ms
dp = 0.00226d0    !diametro del pellet, m
rog = 0.5804d0    ! densidad del gas, kg/m3
```

3.2.2 Declaración de las ecuaciones de equilibrio y cinética de adsorción

Para la declaración de las ecuaciones de equilibrio y cinética que describen el proceso de adsorción mediante columnas empacadas, se comenzó ingresando al código de simulación la ecuación de equilibrio de adsorción de Dubinin-Raduschkevich donde se ve involucrada la presión de saturación del agua, dicha variable se calculó con la

ecuación de Antoine, se tomaron en cuenta los valores para el agua en un rango de 0-100°C de Smith J., (1991) los cuales son:

$$A = 23.1963$$

$$B = 3816.44$$

$$C = 46.13$$

Teniendo así la ecuación 3.4 y estableciéndola como se muestra posteriormente:

$$P_{sat} = 10^{23.1963 - \left(\frac{3816.44}{T+46.13}\right)} \quad (3.4)$$

Psatw=exp(23.1963d0-(3816.44d0/(T-46.13))) !Presión de saturación del agua
 qmast(1) = qms*exp((-b*(T*log(Psatw/P0/ymol0))**2))

en las anteriores líneas de código se observa la variable b la cual es una constante de coeficiente de afinidad que describe la relación entre el potencial de adsorción con respecto al espacio de adsorción y también la declaración de la relación $T \cdot \ln(P_{sat}/P * y_{mol})$ describiendo el trabajo molar de adsorción.

Mientras que para la ecuación de la descripción cinética del proceso se cuenta con:

$$qmbardot(1) = ksa*(qmast(1)-qmbar0)$$

Donde se puede apreciar que se declaró la relación entre el coeficiente de transferencia de masa ($k_s a$) y la diferencia entre el contenido de agua promedio del lecho ($\bar{q}_m$) y el contenido de agua en el lecho en equilibrio con la concentración de agua en fase vapor (q_m^*), cambiando la nomenclatura, pero conservando el sentido de la ecuación.

3.2.3 Declaración de las ecuaciones del modelo de adsorción

Las ecuaciones correspondientes al balance de masa global, el balance de agua y el balance de momento, se desglosaron en términos más pequeños para la solución de

cada diferencial numérica involucrada dentro de cada ecuación, las siguientes líneas de código pertenecen a la descripción de los balances dentro de la simulación del proceso de adsorción:

Balance general de masa:

```
pres = (u0/eps)*(P(1)-P0)/dz    !*-0.01d0    !
vel = (P0/eps)*(u(1)-u0)/dz
agua = qmbardot(1)*rop*(1-eps)*R*T0/eps/Mw
Pdot(1) = -vel-pres-agua
```

Balance de agua:

```
fracmol = (u(1)/eps)*(ymol(1)-ymol0)/dz
agua2 = qmbardot(1)*rop*(1-eps)*R*T0*(1-ymol(1))/eps/Mw/P(1)
ymoldot(1) = -fracmol-agua2    !
```

Balance de momento:

```
pres2 = (R*T0/M)*(P(1)-P0)/dz    !*-0.01d0    !
dos = (R*T0/M)*150.0d0*miug*((1-eps)**2)*u(1)/dp**2/eps**3
tres = (R*T0/M)*1.75d0*(1-eps)*rog*u(1)**2/dp/eps**3
Pudot(1) = -pres2-dos-tres
```

3.3 Evaluación de la capacidad de adsorción modificando la correlación del factor de fricción.

Con el fin de evaluar el efecto que tienen diferentes variables dentro del proceso, se consideró realizar la sustitución de la correlación del factor de fricción para determinar la caída de presión, esto con la finalidad de analizar cómo se ve afectado el rendimiento de la columna y buscando obtener un mejor aprovechamiento del empaque, esta ecuación se encuentra dentro del balance de momento que a su vez da solución al modelo matemático del proceso de adsorción para el lecho empacado.

Se realizó un estudio de diferentes correlaciones modificando la línea de código del balance de momento, ya que es posible que la correlación del factor de fricción para el lecho empacado no sea la adecuada para predecir la caída de presión dentro de la columna de adsorción o que existan otras con un mejor funcionamiento.

La primera correlación por analizar fue la consultada en los estudios de Tallmadge (1970), la cual se describe a continuación:

$$\left(\frac{(P_0 - P_L)\rho}{G_0^2}\right)\left(\frac{d_p}{L}\right)\left(\frac{\varepsilon^3}{1 - \varepsilon}\right) = 150 \left(\frac{1 - \varepsilon}{d_p G_0 / \mu}\right) + 4.2 \left(\frac{1 - \varepsilon}{d_p G_0 / \mu}\right)^{1/6} \quad (3.5)$$

Se realizó un cambio de variables para nuestro caso de estudio siendo este:

$$\partial P = (P_0 - P_L) \quad \partial z = L \quad G_0 = \rho \vartheta$$

Donde G_0 se describe como la densidad de flujo másico, dicha formula tiene implícita la velocidad superficial (ϑ) llegando así a la relación de flujo masico y velocidad superficial que se comenta en los objetivos del presente trabajo de investigación, realizando el cambio de variables tenemos la ecuación 3.6:

$$\left(\frac{(\partial P)\rho}{\rho^2 \vartheta^2}\right)\left(\frac{d_p}{\partial z}\right) = 150 \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3}\right) \left(\frac{1 - \varepsilon}{d_p \rho \vartheta / \mu}\right) + 4.2 \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3}\right) \left(\frac{1 - \varepsilon}{d_p \rho \vartheta / \mu}\right)^{1/6} \quad (3.6)$$

Se realizaron los arreglos matemáticos con la finalidad de que la ecuación se mostrara en función al diferencial de la presión con respecto a la posición dentro de la columna de lecho empacado:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial z}\right) = \frac{150(1 - \varepsilon)^2 \mu}{\varepsilon^3 d_p^2} \vartheta + \frac{4.2 (1 - \varepsilon)^{7/6} \mu^{1/6} (\rho)^{5/6}}{\varepsilon^3 d_p^{7/6}} \vartheta^{11/6} \quad (3.7)$$

Con esto tendríamos la modificación de una línea de programación dentro del código, ya que el primer termino $\frac{150(1-\varepsilon)^2\mu}{\varepsilon^3 d_p^2} \vartheta$, es exactamente igual que la ecuación de Ergun, dicha modificación se muestra a continuación:

```
! balance de momentum
pres2 = (R*T0/M)*(P(n)-P(n-1))/dz      !*-0.01d0      !
dos = (R*T0/M)*150.0d0*miug*((1-eps)**2)*u(n)/dp**2/eps**3
tres=(R*T0/M)*4.2d0*((1-
eps)**1.1666d0)*(miug**0.1666d0)*(rog**0.8333d0)*(u(n)**1.8333d0)/(eps**3)/(dp**1.
1666d0)
```

Teniendo como resultado la gráfica de la Figura 3.1, siendo la línea azul correspondiente a la curva de ruptura otorgada por la solución del modelo matemático del proceso de adsorción, donde, para comparar la información otorgada por el código de simulación computacional, la curva de ruptura que representa la concentración de agua en la salida del proceso respecto al tiempo, se comparó con los resultados reportados en el trabajo de investigación realizado por Leo-Avelino (2019), donde utilizo una columna de vidrio empacada con zeolitas natural clinoptilolita :

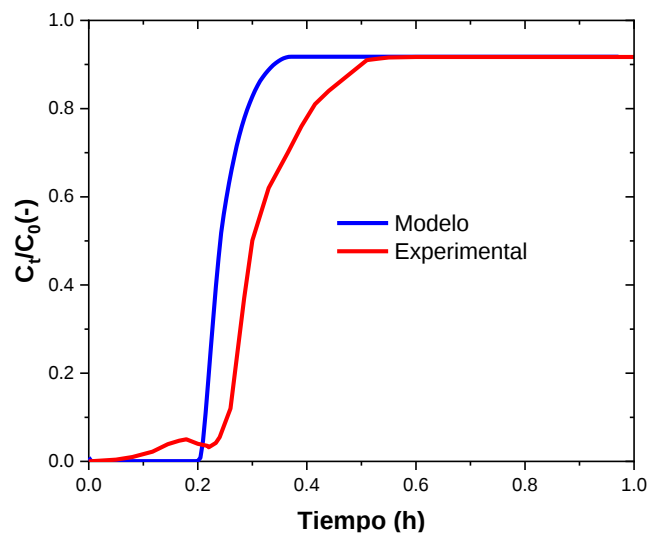


Figura 3.1 Curva de ruptura del proceso de Adsorción con correlación de Tallmadge

En Figura 3.1 es comparada la curva de ruptura obtenida mediante la simulación computacional del modelo matemático, se utilizó la ecuación de Tallmadge (1970) como correlación para la descripción del factor de fricción, y se utilizaron los parámetros de operación descritos en la Tabla 2.1, pertenecientes a Kupiec *et al.* 2008, se comparó con la curva de ruptura reportada por Leo-Avelino (2019) mediante una columna de adsorción a nivel piloto, se aprecia que ambos métodos alcanzan un valor de concentración de agua a la salida muy similar, por lo que podemos confiar en los resultados numéricos que nos otorga el código de simulación computacional.

3.4 Implementación de correlaciones de factor de fricción dentro del modelo matemático para el proceso de adsorción.

Realizando los arreglos matemáticos mostrados en la sección 3.3 a las restantes correlaciones del factor de fricción tenemos los resultados mostrados en la Tabla 3.1:

Tabla 3.1. Correlaciones de factor de fricción a evaluar.

Fuente	Ecuación
Ergun, (1952)	$\left(\frac{\partial P}{\partial z}\right) = \frac{150 \mu (1 - \varepsilon)^2 \vartheta}{d_p^2 \varepsilon^3} + \frac{1.75 (1 - \varepsilon) \rho \vartheta^2}{d_p \varepsilon^3} \quad (3.8)$
Carman, (1937)	$\left(\frac{\partial P}{\partial z}\right) = \frac{180 (1 - \varepsilon)^2 \mu \vartheta}{\varepsilon^3 d_p^2} + \frac{2.87 (1 - \varepsilon)^{1.1} \mu^{0.1} \rho^{0.9} \vartheta^{1.9}}{\varepsilon^3 d_p^{1.1}} \quad (3.9)$
Brauer, (1971)	$\left(\frac{\partial P}{\partial z}\right) = \frac{160 (1 - \varepsilon)^2 \mu \vartheta}{\varepsilon^3 d_p^2} + \frac{3.1 (1 - \varepsilon)^{1.1} \mu^{0.1} \rho^{0.9} \vartheta^{1.9}}{\varepsilon^3 (d_p)^{1.1}} \quad (3.10)$
Tallmadge, (1970)	$\left(\frac{\partial P}{\partial z}\right) = \frac{150 (1 - \varepsilon)^2 \mu}{\varepsilon^3 d_p^2} \vartheta + \frac{4.2 (1 - \varepsilon)^{7/6} \mu^{1/6} (\rho)^{5/6}}{\varepsilon^3 d_p^{7/6}} \vartheta^{11/6} \quad (3.11)$
Ozahi <i>et al.</i> , (2008)	$\left(\frac{\partial P}{\partial z}\right) = \frac{160 \mu (1 - \varepsilon)^2 \vartheta}{d_p^2 \varepsilon^3} + 1.61 \frac{(1 - \varepsilon) \rho \vartheta^2}{d_p \varepsilon^3} \quad (3.12)$
Villavicencio, (2018)	$\left(\frac{\partial P}{\partial z}\right) = \frac{168.714 \mu (1 - \varepsilon)^2 \vartheta}{d_p^2 \varepsilon^3} + 1.874 \frac{(1 - \varepsilon) \rho \vartheta^2}{d_p \varepsilon^3} \quad (3.13)$

Se adaptó el código de programación en lenguaje Fortran con base al modelo matemático seleccionado, el cual proporciona la solución al proceso de adsorción mediante lechos empacados, dicho código brinda resultados numéricos del proceso de adsorción que posteriormente se graficaron para una mejor comprensión, dentro del código de programación del modelo matemático se modificó la línea correspondiente al cálculo de la caída de presión, la correlación de Ergun (1952), que proponía el autor del caso de estudio se sustituyó por las correlaciones evaluadas.

A continuación, se muestra la declaración de las líneas del código de simulación que se modificaron para la evaluación de cada correlación:

Ergun, (1952):

```
! balance de momentum
dos = (R*T0/M)*150.0d0*miug*((1-eps)**2)*u(1)/dp**2/eps**3
tres = (R*T0/M)*1.75d0*(1-eps)*rog*u(1)**2/dp/eps**3
```

Carman, (1937):

```
! balance de momentum
dos = (R*T0/M)*180.0d0*miug*((1-eps)**2)*u(1)/dp**2/eps**3
tres=(R*T0/M)*2.87d0*((1-eps) **1.1) *(miug **0.1) *(rog**0.9)*(u(1)** 1.9)/(eps**
3)/(dp**1.1)
```

Brauer, (1971):

```
! balance de momentum
dos = (R*T0/M)*160.0d0*miug*((1-eps)**2)*u(1)/dp**2/eps**3
tres=(R*T0/M)*3.1d0*((1-eps)**1.1d0)*(miug**0.1)*(rog**0.9d0)*(u(1)*1.9d0)/(eps**
3)/(dp**1.1)
```

Tallmadge, (1970):

```
! balance de momentum
dos = (R*T0/M)*150.0d0*miug*((1-eps)**2)*u(1)/dp**2/eps**3
tres=(R*T0/M)*4.2d0*((1-eps)**1.1666d0)* (miug**0.1666d0)*(rog**0.8333d0)*(u(1)**
1.8333d0)/(eps**3)/(dp**1.1666d0)
```

Ozahi et al., (2008):

! balance de momentum

$$\text{dos} = (R \cdot T_0 / M) \cdot 160.0 \cdot d_0 \cdot \mu_{\text{lug}} \cdot ((1 - \epsilon)^2) \cdot u(1) / dp^2 / \epsilon^3$$

$$\text{tres} = (R \cdot T_0 / M) \cdot 1.61 \cdot d_0 \cdot (1 - \epsilon) \cdot \rho_{\text{og}} \cdot u(1)^2 / dp / \epsilon^3$$

Villavicencio, (2018):

! balance de momentum

$$\text{dos} = (R \cdot T_0 / M) \cdot 168.714 \cdot d_0 \cdot \mu_{\text{lug}} \cdot ((1 - \epsilon)^2) \cdot u(1) / dp^2 / \epsilon^3$$

$$\text{tres} = (R \cdot T_0 / M) \cdot 1.874 \cdot d_0 \cdot (1 - \epsilon) \cdot \rho_{\text{og}} \cdot u(1)^2 / dp / \epsilon^3$$

En la Figura 3.2 se observan los resultados numéricos del proceso de manera gráfica, donde las curvas de ruptura representan la relación entre la concentración de agua en la salida del lecho empacado (C_T) dividida entre la concentración de alimentación de agua en la mezcla (C_o) y el tiempo que es representado en horas.

La simulación del proceso con las diferentes correlaciones se realizó con los parámetros de operación dados en la Tabla 2.1

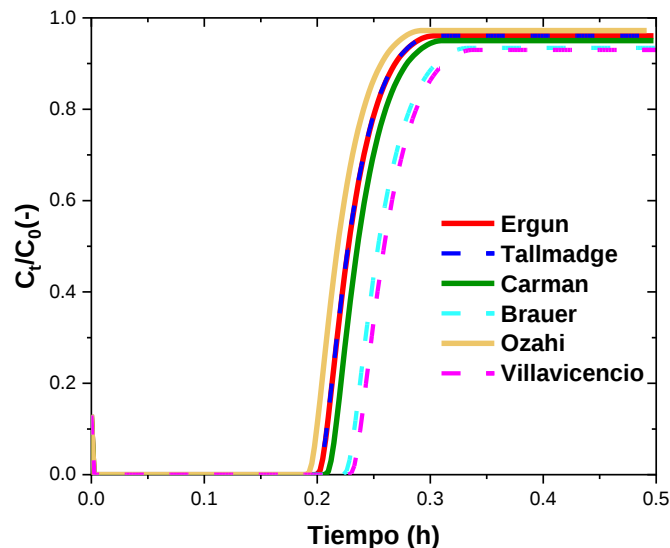


Figura. 3.2 Comparación entre correlaciones de caída de presión.

Se puede observar que existe una diferencia, esto en base al tiempo en el que da inicio la saturación del lecho, siendo la correlación de Ozahi quien inicia primero y también

con la que se obtiene una mayor capacidad de concentración de agua a la salida, sin embargo, la diferencia no es demasiado significativa con respecto a la correlación de Ergun, los resultados se muestran en la Tabla 3.2:

Tabla 3.2. Concentración de agua en la salida (kg/kg) con diferentes correlaciones del factor de fricción

Correlación	Concentración de agua en la salida (kg/kg)
Ergun	0.9605
Carman	0.9502
Brauer	0.9344
Tallmadge	0.9605
Ozahi	0.9723
Villavicencio	0.9299

Se observa en la Tabla 3.2 los resultados numéricos obtenidos con la solución del proceso de adsorción con las diferentes correlaciones del factor de fricción, demostrando que la correlación de Ozahi otorga una mayor concentración de agua retenida en el lecho antes de su saturación que la ecuación de Ergun que es la establecida por el caso de estudio, teniendo 0.0118 kg/kg más concentración de agua.

3.4.1 Evaluación de la capacidad de adsorción en base al flujo másico

Se realizó una modificación al código de simulación computacional agregando líneas de programación con el objetivo de calcular la cantidad de flujo másico de la mezcla que se encuentra en la columna, teniendo la fórmula 3.14 como base:

$$\dot{m} = \rho \vartheta A \quad (3.14)$$

Donde: ρ , corresponde a la densidad del fluido calculada en base a la ley de los gases ideales, v , corresponde a la velocidad superficial adoptada de Kupiec *et al.*, (2008) y A ; al área transversal de la columna.

Para el cálculo de flujo másico de la mezcla adoptada de Kupiec *et al.*, (2008) la cual contiene en la alimentación 25 % mol de agua se obtuvo el peso molecular promedio, multiplicando el peso molecular de cada compuesto por su respectivo porcentaje molar dentro de la mezcla, teniendo como resultado un valor de $39.055 \frac{gr}{mol}$, posteriormente se realizó el cálculo de la densidad ρ mediante la fórmula 3.15:

$$\rho = PM * \frac{P}{RT} \quad (3.15)$$

Donde: PM , corresponde al peso molecular de la mezcla que es calculado mediante la suma de las fracciones molares de cada sustancia en la mezcla multiplicadas por su respectivo peso molecular, esta operación se realiza en cada nodo ya que la composición de la mezcla varía de acuerdo con el tiempo transcurrido del proceso.

Sustituyendo los valores correspondientes tenemos una densidad de:

$$\rho = 1.2879 \frac{kg}{m^3}$$

El cálculo de la densidad (ρ) dentro de la simulación computacional se realizó añadiendo líneas de código correspondiente a la fórmula de los gases ideales, el valor de la velocidad superficial en la entrada (v), se adoptó de los estudios de Kupiec *et al.* (2008), y para el cálculo del área (A), se añaden dos líneas de código correspondientes a la fórmula 3.16:

$$A = \frac{\pi d^2}{4} = \frac{3.1416 (0.025)^2}{4} = 0.00049087 m^2 \quad (3.16)$$

De esta forma se obtuvieron los valores necesarios que serán sustituidos en la ecuación 3.14 para el cálculo del flujo másico de la mezcla a través de la columna de adsorción empacada, realizando el análisis dimensional de los cálculos a realizar para la cuantificación del flujo másico tenemos como resultado las unidades kg/s, unidades propias para el cálculo de flujos másicos teniendo así:

$$\dot{m} = 1.3267 \frac{kg}{m^3} * 0.56294 \frac{m}{s} * 0.00049087 m^2$$

$$\dot{m} = 0.00036668 \frac{kg}{s}$$

El resultado anterior se ve graficado en la Figura 3.3, correspondiente a la cantidad de flujo masico en la entrada del proceso:

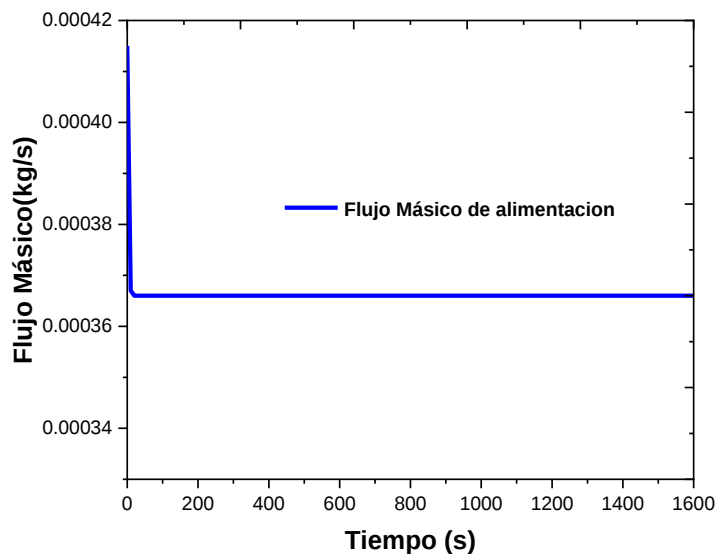


Figura 3.3 Cantidad de flujo másico a la entrada del proceso PSA.

En la anterior Figura 3.3, se observa una línea recta que no sufre de alteraciones, este comportamiento es debido a que la cantidad de flujo a la entrada es constante durante todo el proceso, teniendo un valor de 0.0003666 kg/s.

En cuanto al cálculo de flujo masico a la salida, se realizó de acuerdo con la ecuación 3.14, con la diferencia de que los datos como presión y peso molecular de la mezcla son tomados a la salida del proceso, teniendo así las variaciones del flujo másico que se encuentran en la Figura 3.4:

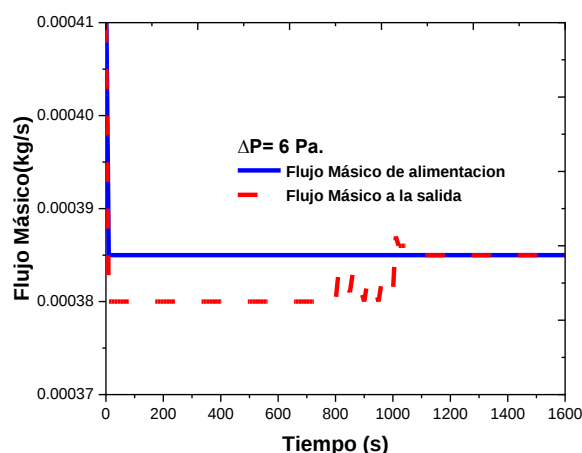


Figura 3.4. Cantidad de flujo másico a la salida del proceso.

En la Figura 3.4 se observa la comparación del flujo másico en la alimentación y en la salida de la columna de adsorción con respecto al tiempo, se muestra una línea roja que representa el flujo másico a la salida del proceso, la cual es menor que el flujo de la entrada y que conforme transcurre el tiempo este flujo tiende a obtener el mismo valor que el flujo a la entrada señalado con línea azul, esto debido a que el lecho comenzara a saturarse, perdiendo así su capacidad de adsorción, llegando al punto que el lecho este completamente saturado y el flujo de salida sea el mismo que de entrada.

Se realizaron pruebas modificando la caída de presión con un valor de 12, 18 y 24 Pa, en cada uno de 200 nodos que conforman el código de simulación del proceso con el objetivo de analizar la capacidad de adsorción del lecho en cuanto al flujo másico y su relación con la caída de presión, dichos resultados se encuentran graficados en las Figuras 3.4 a 3.7, mientras que en la Tabla 3.3 se muestran sus resultados numéricos

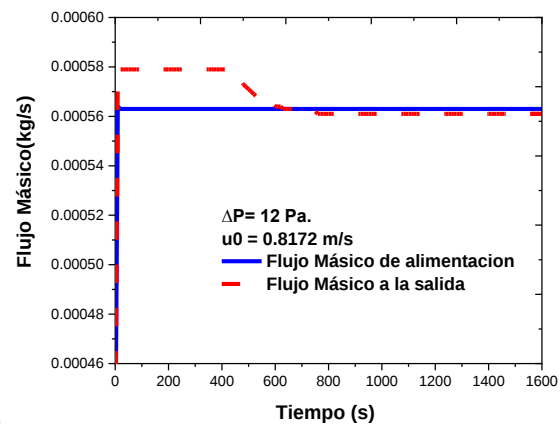


Figura 3.5. Flujo másico a la salida del proceso con una caída de presión de 12 Pa.

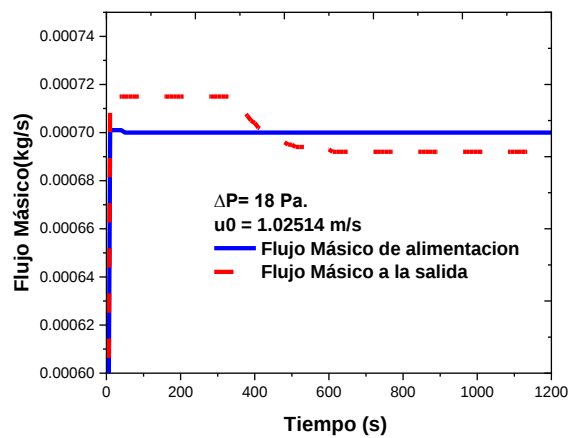


Figura 3.6. Flujo másico a la salida del proceso con una caída de presión de 18 Pa.

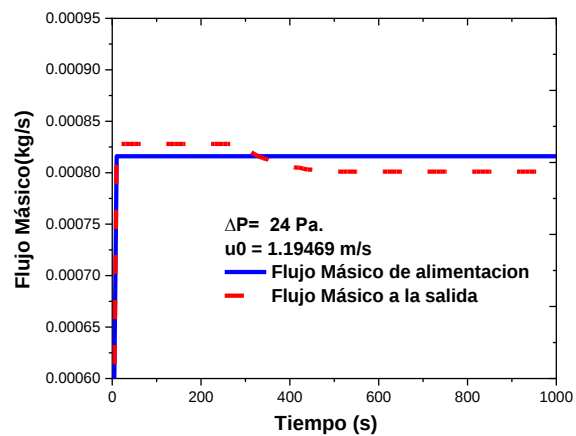


Figura 3.7. Flujo másico a la salida del proceso con una caída de presión de 24 Pa.

Tabla 3.3 Flujo másico con diferentes caídas de presión.

ΔP atm.	$\vartheta(0)$ m/s	$\vartheta(n)$ m/s	$\dot{m}(0)$ kg/s	$\dot{m}(n)$ kg/s
6	0.56294	0.55391	3.66E-4	3.88E-4
12	0.82422	0.80461	5.63E-4	5.61E-4
18	1.02514	1.00603	7.0E-4	6.92E-4
24	1.19469	1.1790	8.16E-4	8.01E-4

Con los resultados que se muestran en la Tabla 3.3, podemos observar que la cantidad de flujo másico en la salida del proceso $\dot{m}(n)$, se ve afectada cuando se modifica el valor de la caída de presión (ΔP), también se observa un aumento en cuanto a la velocidad superficial en la columna $\vartheta(n)$, con lo cual se establece que el aumento de la velocidad superficial, lo cual provoca diferentes cantidades de flujo másico a la salida del proceso, con esta relación se cumple el cuarto objetivo, sin embargo, atendiendo lo anteriormente dicho sobre que la cantidad de flujo másico a la salida debe ser igual a la cantidad de flujo en la entrada del proceso, se declararon una serie de condiciones en el código de programación con el objetivo de controlar la presión en el tiempo de simulación y obtener un comportamiento de la saturación del lecho, los resultados de lo anteriormente mencionado observan en la Figura 3.8:

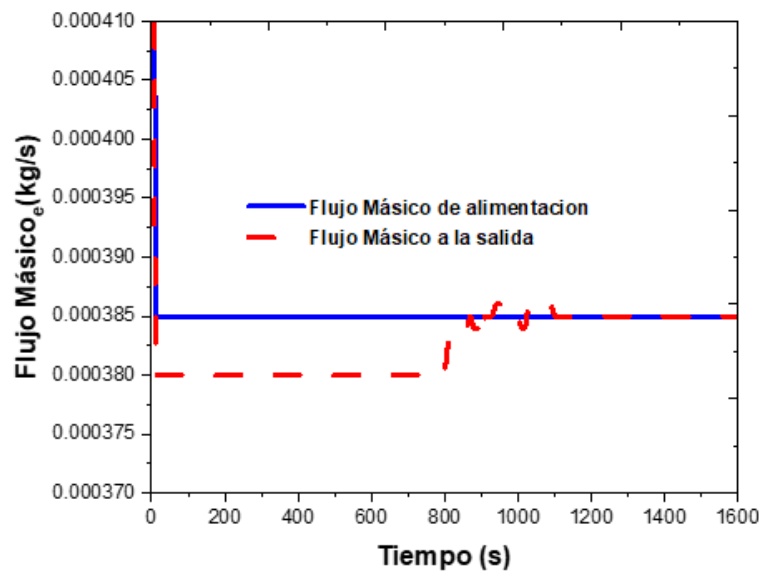


Figura 3.8. Comportamiento del flujo másico con condiciones de caída de presión.

En la Figura 3.8, se realizó la simulación del proceso con una caída de presión inicial de 6 Pa, sin embargo, se añadieron al código de simulación computacional condicionales con respecto a la caída de presión en diferentes zonas del lecho, dichas condiciones se muestran en la Tabla 3.4.

Se establecieron diferentes valores de caída de presión para secciones determinadas de la columna, esto debido a que la velocidad de flujo va disminuyendo, se obtuvo el comportamiento deseado de la curva que simboliza la cantidad de flujo másico dentro de la columna de adsorción, puesto que se observa la línea roja aumenta al final del proceso hasta alcanzar el valor del flujo másico de alimentación mostrando así el momento en el que el lecho está completamente saturado y mostrando su capacidad de adsorción.

Tabla 3.4 Condiciones de caída de presión con respecto al tiempo transcurrido en el proceso de simulación.

Tiempo de duración del proceso (s)	Condición con respecto a la caída de presión (Pa)
800	5.6
820	5.65
840	5.655
860	5.70
880	5.72
900	5.72
920	5.75
940	5.85
960	5.90
980	5.92
1000	5.92

Con el comportamiento deseado de la curva que representa el incremento del flujo másico en la salida del proceso, se realizó una comparación entre el mismo proceso, pero con diferentes parámetros de operación para observar cómo afecta la

modificación de distintas variables como lo es la velocidad superficial y la fracción molar en la cantidad del flujo masico a la salida, dichos datos y fuentes se encuentran redactados en la Tabla 3.5:

Tabla 3.5. Comparación de parámetros de operación para obtención de flujo másico

	Parámetros Kupiec <i>et. al.</i> (2008)	Parámetros experimentales Leo A. (2019)
Velocidad superficial (μ)	0.56294 m/s	0.0744m/s
Fracción molar de agua en la alimentación (y_{mol})	0.250	0.050
Temperatura (T)	373 K.	373 K.
Presión (P)	101300 Pa.	101300 Pa.
Flujo Másico de alimentación ($\dot{m}$)	$\dot{m} = 0.000243 \frac{kg}{s}$	$\dot{m} = 0.000263 \frac{kg}{s}$
Diámetro de la columna d_c	0.0136 m	0.025 m
Longitud de la columna	0.293 m	0.6 m

En la Tabla 3.5 podemos ver la diferencia en los valores de los parámetros de operación de los dos casos de estudio, con variación en la fracción molar de agua en la alimentación (y_{mol}), y en las dimensiones de la columna, la diferencia se muestra de forma gráfica en las Figuras 3.9 y 3.10, cabe menciona que se agregaron más líneas de código en forma de condicionales para establecer valores de caída de presión en diferentes lugares de la columna para cada caso de estudio , esos valores se aprecian en la Tabla 3.6:

Tabla 3.6 Condiciones de caída de presión para la predicción del flujo másico en la columna de adsorción empacada.

Tiempo de duración del proceso (s)	Condición con respecto a la caída de presión (Pa) Kupiec et al. (2008)	Condición con respecto a la caída de presión (Pa) Leo A. (2019).
<100	4	4
800	4.3	4.3
810	4.3	4.3
820	4.6	4.6
830	4.9	4.9
840	5.1	5.8
860	5.1	5.8
900	5.1	5.8
910	5.2	5.9
920	5.2	5.9
930	5.2	5.9
960	5.2	5.9
980	5.2	5.9
>1000	5.2	5.9

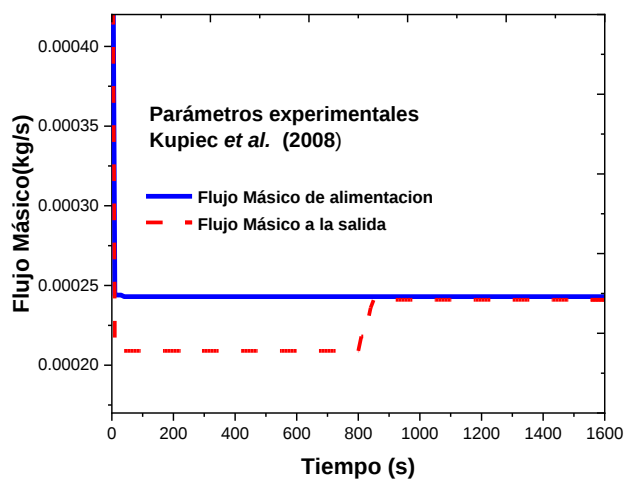


Figura 3.9 Cantidad de flujo másico con parámetros de operación de Kupiec et al. (2008).

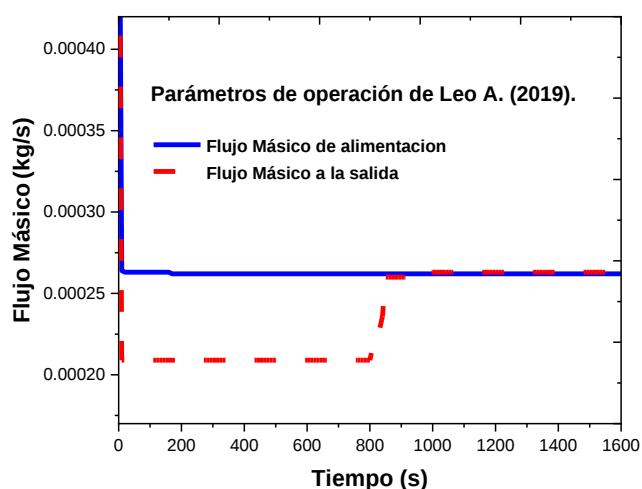


Figura 3.10 Cantidad de flujo másico con parámetros de operación de Leo A. (2019).

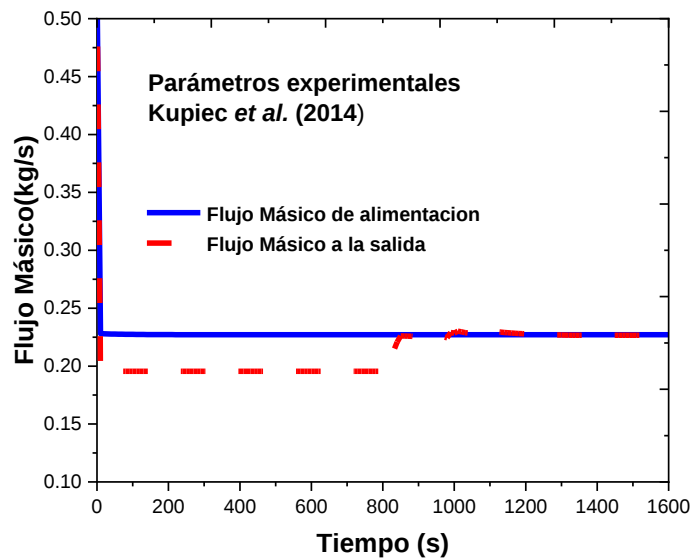
Se puede observar en la comparativa que no existe gran variedad entre los resultados obtenidos utilizando los parámetros de operación adoptados del caso de estudio correspondiente a Kupiec *et al.* (2008) y los reportados por Leo A. (2019) que se realizaron de forma experimental, la diferencia que se observa en cuanto a la cantidad del flujo másico a la salida, radica en la fracción molar utilizada en la alimentación, esta al ser mayor, provoca que aumente el peso molecular promedio de la mezcla, aumentando de la misma forma la densidad de la misma, al ser un fluido más lento provoca una disminución de velocidad que se ve reflejada en una disminución de cantidad de flujo masico que llega a la salida del proceso.

Para continuar con la evaluación del comportamiento del flujo másico al cambiar valores de diferentes variables como lo menciona el cuarto objetivo de este proyecto de investigaciones tomando los valores establecidos en Kupiec *et al.* (2014), los parámetros se encuentran en la Tabla 3.6:

Tabla 3.6. Parámetros de operación de Kupiec *et al.* (2014).

Variables	Valores
Fracción molar de agua en la alimentación (y_{mol})	0.253
Temperatura (T)	433 K.
Diámetro de la columna d_c	1 m
Presión (P)	101300 Pa.
Flujo Másico de alimentación ($\dot{m}$)	0.228 kg/s

Se ingresaron los datos anteriores a nuestro código de simulación computacional, observando que una de las principales diferencias con los datos del caso de estudio es la longitud del diámetro de la columna, siendo esto la causa del incremento del flujo masico reportado en Kupiec *et al.* (2014), lo anteriormente dicho se muestra de forma gráfica en la Figura 3.11:

Figura 3.11. Cantidad de flujo másico con parámetros de operación de Kupiec *et al.* (2014)

En la Figura 3.11 podemos observar la cantidad de flujo masico reportada por Kupiec *et al.* (2014) de forma gráfica, el resultado respalda el funcionamiento del modelo matemático empleado en el código de programación para predecir la cantidad de flujo másico que se encuentra dentro del proceso, ya que son datos similares a los

reportados en la bibliografía, por otro lado, era evidente que el flujo aumentaría de acuerdo con el aumento del diámetro de la columna.

3.4.2 Evaluación de los tiempos de duración de la simulación del proceso.

Un aspecto importante que considerar en las simulaciones computacionales de procesos es el tiempo en el que tarda la simulación para brindar resultados, por esa razón se llevó un registro del tiempo en el que se realizó la simulación computacional del proceso PSA con una caída de presión de 6 Pa. y una fracción molar de agua y_{mol} de 0.25 con las diferentes correlaciones evaluadas, se puede observar en la Tabla 3.7, que existe una diferencia entre la ecuación de Ergun y las evaluadas en esta investigación.

Tabla 3.7. Tiempo de duración computacional del proceso de adsorción.

Correlación	Tiempo de duración (min)
Ergun	11
Carman	43
Brauer	41
Tallmadge	41
Ozahi	8
Villavicencio	8

La ecuación de Ozahi mostró una reducción del tiempo computacional en que se lleva a cabo la simulación del proceso, ya que reduce en un 18.18% la duración de la simulación con respecto al tiempo computacional de la ecuación de Ergun, y al ser la adsorción un proceso que se realiza comúnmente por ciclos, esta reducción de tiempo nos brinda ventajas de tiempo ya que podemos realizar una mayor cantidad de simulaciones y obtener más resultados en un menor periodo de tiempo.

Conclusiones y recomendaciones

Conclusiones

En la búsqueda y revisión de un caso de estudio para el análisis de los modelos matemáticos que describen el proceso de adsorción en lechos empacados, actividades que hace mención el primer objetivo, se adaptó un modelo matemático a base de balances de materia, agua y momento, que da solución numérica al proceso de adsorción, de los estudios de Kupiec *et al.*, (2008), Kupiec *et al.*, (2012) y Kupiec *et al.*, (2014), en base al modelo matemático se adaptó un código de simulación computacional que brindó la solución numérica al proceso de adsorción, estos resultados, posteriormente se graficaron para una mejor comprensión, de la misma forma se adoptó el caso de estudio de Leo Avelino (2020), donde realiza un proceso de deshidratación de etanol en una columna de lecho empacado a nivel planta piloto, se realizó una simulación del proceso con los mismos parámetros de operación utilizados en la planta piloto y se observó que los resultados obtenidos mediante el código de simulación computacional concordaban con los reportados en los trabajos de Leo Avelino (2020), llegando a una concentración de agua en la salida similar, de esta forma se logró validar el modelo matemático seleccionado para el desarrollo de este trabajo de investigación.

Para el análisis y evaluación de una correlación del flujo de fluidos a través de lechos empacados y su relación con el flujo másico a través del lecho, se estudiaron las correlaciones del factor de fricción, ya que como se reporta en Bird *et al.* (2006), contienen implícita la relación de flujo másico y la velocidad superficial, dentro del modelo matemático la correlación para la descripción de la caída de presión fue descrita por la correlación de Ergun (1952), sin embargo se encontraron en literatura diversas correlaciones para evaluar, encontrando la correlación de Ozahi *et al.* (2008) la que más diferencias presento en comparación con la anteriormente mencionada ecuación de Ergun (1952), siendo estas:

- Las correlaciones de Tallmadge (1970), Carman (1937) y Brauer (1971), no son una opción para la sustitución de ecuación del Ergun, se dice esto en base

al tiempo computacional en el que la simulación otorga los resultados numéricos del proceso, debido a que cuentan con una duración promedio de 41.5 minutos, mientras que el proceso real se lleva en un tiempo de 33.33 minutos, afectando a uno de los objetivos de la simulación computacional como lo es el obtener resultados confiables en tiempos de duración menores a realizarlos físicamente o analíticamente.

- La ecuación de Ozahi *et al.* (2008), la cual presentó mayor diferencia con la de Ergun mostró una reducción del tiempo computacional de un 18.18%, lo cual representa una ventaja significativa, ya que al ser el proceso PSA usualmente se desarrolla por ciclos, por lo que el obtener resultados en tiempos más cortos permiten una recaudación de una mayor cantidad de datos para el estudio de diversas variables de interés.
- La ecuación de Ozahi *et al.* (2020), también represento un mayor valor en cuanto a la concentración de agua en el lecho antes de alcanzar su saturación, esto con referencia con la ecuación de Ergun (1952).

Por lo anteriormente dicho se puede asumir que es correcto poder sustituir la ecuación de Ergun (1952), por la ecuación de Ozahi *et al.* (2020), para la descripción de la caída de presión dentro del modelo matemático que da solución al proceso de adsorción en lechos empacados.

En cuanto a la relación entre la velocidad superficial y el flujo másico se puede establecer que el aumento de la velocidad superficial aumenta la cantidad de flujo másico a la salida del proceso, y a su vez dicho aumento de la velocidad superficial es provocado por una caída de presión, lo cual también aumenta la cantidad de flujo másico, por lo que se llegó a una relación estrecha entre la caída de presión, la velocidad superficial y el flujo másico.

Recomendaciones

Se recomienda principalmente realizar diversas simulaciones con distintos valores de diámetro y longitud de la columna, así como profundizar en las diversas variables que se ven involucradas en el proceso.

Establecer un método de control para la caída de presión, de esta forma sustituir los condicionales dentro del código de simulación por un método iterativo que controle el comportamiento ideal del flujo másico.

Existe en la literatura diversas experimentaciones con valores variados de la fracción molar de agua en la alimentación (y_{mol}) esto debido a que el etanol que se obtiene por diferentes métodos puede tener una composición variada de concentración, por lo que se recomienda realizar pruebas de la capacidad de adsorción del lecho con diferentes valores de y_{mol} .

Anexo I

Desarrollo de las correlaciones a evaluar dentro del proceso de adsorción.

Tallmadge (1970):

$$\left(\frac{(P_0 - P_L)\rho}{G_0^2}\right)\left(\frac{d_p}{L}\right)\left(\frac{\varepsilon^3}{1 - \varepsilon}\right) = 150 \left(\frac{1 - \varepsilon}{d_p G_0 / \mu}\right) + 4.2 \left(\frac{1 - \varepsilon}{d_p G_0 / \mu}\right)^{1/6}$$

Realizando un cambio de variables para nuestro caso de estudio tenemos que:

$$\partial P = (P_0 - P_L) \quad \partial z = L \quad G_0 = \rho \vartheta$$

El tercer término de la ecuación $\left(\frac{\varepsilon^3}{1 - \varepsilon}\right)$ pasa del otro lado del '=' con los valores inversos

$$\left(\frac{(\partial P)\rho}{\rho^2 \vartheta^2}\right)\left(\frac{d_p}{(\partial z)}\right) = 150 \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3}\right) \left(\frac{1 - \varepsilon}{d_p \rho \vartheta / \mu}\right) + 4.2 \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3}\right) \left(\frac{1 - \varepsilon}{d_p \rho \vartheta / \mu}\right)^{1/6}$$

Posteriormente realizamos la división de los términos $\left(\frac{\mu(1 - \varepsilon)}{d_p \rho \vartheta}\right)$ y $\left(\frac{(\mu(1 - \varepsilon))^{1/6}}{d_p \rho \vartheta^{1/6}}\right)$ y realizamos la multiplicación:

$$\begin{aligned} \left(\frac{(\partial P)\rho}{\rho^2 \vartheta^2}\right)\left(\frac{d_p}{(\partial z)}\right) &= 150 \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3}\right) \left(\frac{\mu(1 - \varepsilon)}{d_p \rho \vartheta}\right) + 4.2 \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3}\right) \left(\frac{(\mu(1 - \varepsilon))^{1/6}}{d_p \rho \vartheta^{1/6}}\right) \\ \left(\frac{(\partial P)\rho}{\rho^2 \vartheta^2}\right)\left(\frac{d_p}{(\partial z)}\right) &= \frac{150(1 - \varepsilon)^2 \mu}{\varepsilon^3 d_p \rho \vartheta} + \frac{4.2 (1 - \varepsilon)^{7/6} \mu^{1/6}}{\varepsilon^3 (d_p \rho \vartheta)^{1/6}} \end{aligned}$$

Realizamos el despeje del primer término $\left(\frac{(\partial P)\rho}{\rho^2\vartheta^2}\right)$, al estar multiplicando lo colocamos dividiendo a cada término del lado derecho del igual:

$$\left(\frac{d_p}{(\partial z)}\right) = \frac{\frac{150(1-\varepsilon)^2\mu}{\varepsilon^3 d_p \rho \vartheta}}{\left(\frac{(\partial P)\rho}{\rho^2\vartheta^2}\right)} + \frac{\frac{4.2(1-\varepsilon)^{7/6}\mu^{1/6}}{\varepsilon^3 (d_p \rho \vartheta)^{1/6}}}{\left(\frac{(\partial P)\rho}{\rho^2\vartheta^2}\right)}$$

Teniendo así:

$$\left(\frac{d_p}{(\partial z)}\right) = \frac{150(1-\varepsilon)^2\mu\rho^2\vartheta^2}{\varepsilon^3 d_p \rho \vartheta (\partial P)\rho} + \frac{4.2(1-\varepsilon)^{7/6}\mu^{1/6}\rho^2\vartheta^2}{\varepsilon^3 (d_p \rho \vartheta)^{1/6} (\partial P)\rho}$$

Simplificamos términos teniendo:

$$\left(\frac{d_p}{(\partial z)}\right) = \frac{150(1-\varepsilon)^2\mu}{\varepsilon^3 d_p (\partial P)}\vartheta + \frac{4.2(1-\varepsilon)^{7/6}\mu^{1/6}\rho}{\varepsilon^3 (d_p \rho \vartheta)^{1/6} (\partial P)}\vartheta^2$$

Posteriormente eliminamos (∂P) del tercer termino lo cual hace colocarlo como numerado en el primer término y en el lado derecho del igual, teniendo así:

$$\left(\frac{(\partial P)d_p}{(\partial z)}\right) = \frac{(\partial P)150(1-\varepsilon)^2\mu}{\varepsilon^3 d_p (\partial P)}\vartheta + \frac{4.2(1-\varepsilon)^{7/6}\mu^{1/6}\rho}{\varepsilon^3 (d_p \rho \vartheta)^{1/6} (\partial P)}\vartheta^2$$

Posteriormente se desea despejar D_p de lado izquierdo de la ecuación y ya que está multiplicando, pasa dividiendo a cada uno de los términos del lado derecho de la ecuación, tal como:

$$\left(\frac{(\partial P) d_p}{(\partial z)} \right) = \frac{150(1 - \varepsilon)^2 \mu}{\varepsilon^3 d_p} \vartheta + \frac{4.2 (1 - \varepsilon)^{7/6} \mu^{1/6} \rho}{\varepsilon^3 (d_p \rho \vartheta)^{1/6}} \vartheta^2$$

$$\left(\frac{(\partial P)}{(\partial z)} \right) = \frac{150(1 - \varepsilon)^2 \mu}{\varepsilon^3 d_p^2} \vartheta + \frac{4.2 (1 - \varepsilon)^{7/6} \mu^{1/6} (\rho)^{5/6}}{\varepsilon^3 d_p^{7/6}} \vartheta^{11/6}$$

En la última ecuación se realizaron las reducciones de términos teniendo en cuenta que $1=6/6$.

De esta forma se llegó al cálculo de todas las correlaciones en función de la diferencial de presión con respecto a un punto de la columna

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Akeola, F., and Odebunmi, E. (2010). Comparison of Freundlich and Langmuir isotherms for adsorption of Methylene Bleu by agrowaste derived activated Carbon. *Advances in Environmental Biology*, 4(3),329-335.
- Aquino, T., Stevam, S., Marques, C., Pires, M., Morales-Ospino, R., Bastos-Neto, M., and Célio, C. (2020). CO₂ adsorption capacity of zeolites synthesized from coal fly ashes. *Fuel*, 13(3),190-202.
- Barbosa M, E. H. (2005). Produccion de Poli-B-Hidroxibutirato (PHB) por *Ralstonia eutropha* ATCC 17697. *Revista de la Facultad de Ciencias Pontificia Universidad Javeriana*, 10(1),44-54.
- Bird, B., Stewar, W., & Lightfoot, E. (2006). Fenómenos de Transporte. En B. R. Bird, W. Stewar, & E. Lightfoot, *Fenómenos de Transporte* (págs. 215-220). Mexico D.F.: Limusa Wiley.
- Brauer, H. (1971). Grundlagen der Einphasen- und Mehrphasenströmungen. *Sauerländer AG*, 1(1), 292-298.
- Cardozo, B., and Soares, M. B. (2021). Purification of biotechnological xylitol from *Candida tropicalis* fermentation using activated carbon in fixed-bed adsorption columns with continuous feed. *Food and Bioproducts Processing*, 126(2021)73-80.
- Carman, P. (1937). Fluid flow through granular beds. *Transactions of the American Institute of Chemical Engineers*, 15(1), 150-166.
- Carmo, M., and Gubulin, J. (2014). Ethanol-Water Separation in the PSA Process. *Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, 12(2),235-248.
- Chaibi, A., Boucheff, F., and Bendjaballah-Lalaouib, N. (2020). TGA investigation of water and ethanol adsorption over LTA zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 324(2),324-330.
- Chapra, S., and Canale, R. (2007). *Metodos Numericos para ingenieros*. Mexico D.F.: McGRAW-HILL.
- Chilton, T., and Colburn, A. (1931). Pressure drop in packed tubes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 23(8),913-919.
- Clausse, M., Bonjour, J., and Meunier, F. (2004). Adsorption of gas mixtures in TSA adsorbers under various heat removal conditions. *Chemical Engineering Science*, 4 (59),3657-3670.

- Corona , O. L., Hernández, M. A., Rojas, F., Portillo, R., Lara, V. H., y Carlos, F. M. (2009). Propiedades de adsorción en zeolitas con anillos de 8 miembros. *Materia*, 14(3),918-931.
- Delgado, Y., Vargas, A., Nieves , M., y Rodriguez , J. (2012). Diseño y evaluación hidrodinámica de una minicolumna empacada. *Tecnología Química*, 5(2),189-202.
- Douglas, R. M. (1984). *Principles of adsorption and adsorption processes*. Toronto, Canada: A Wiley .
- Eisfeld, B., and Schnitzlein, K. (2001). The influence of confining walls on the pressure drop in packed. *Chemical Engineering Science*, 56(14), 4321-4329.
- Ergun, S. (1952). Fluid flow through packed columns. *Chemical Engineering Progress.*, 48(1), 89-94.
- Evwierhoma, E., Jaiyeola, A., Ehinmowo, A., and Babalola, P. (2018). Mathematical modelling of ethanol dehydration from azeotropic concentration using pressure swing adsorption (psa) process. *Journal of Engineering and Technology*, 9(2),381-399.
- Fogler, H. S. (2008). *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. Pearson.
- Frenkel, D., and Smit, B. (1996). *Understanding Molecular Simulation : From Algorithms to Applications*. San Diego: Academic Press.
- Geankoplis, C. J. (1998). *Procesos de transporte y operaciones unitarias*. México: Continental S.A de C.V. México.
- Green, D. H., and Perry, R. H. (2007). *Perry's Chemical Enginners' Handbook*. New York: McGraw-Hill.
- Gutierrez Gonzales, D., Urrea Garcia, G. R., Luna Solano, G., Cantú Lozano, D., y Gómez Rodríguez , J. (A.M.C.A. 23-25 de diciembre de 2019). *Análisis dinámico del ciclo de adsorción/desorción en el proceso de deshidratación de etanol*. Puebla, Puebla.
- Hamaidi-Maouche, N., Bourouina-Bacha, S., and Oughlis-Hammache, F. (2009). Design of experiments for the modeling of the phenol adsorption process. *Journal Chemical Engineering*, 54(10),2874-2880.
- Hicks, R. (1979). Pressure drop in packed beds of spheres. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 9(3), 500-502.
- Igberase, P. O. (2019). Mathematical modelling and simulation of packed bed column for the efficient adsorption of Cu(II) ions, using modified bio polymec material. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(3),86-95.

Kumar, S., Singh, N., and Prasad, R. (2010). Anhydrous ethanol: A renewable source of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (7),1830-1844.

Kupiec, K., Rakoczy, J., and Lalik, E. (2009). Modeling of PSA separation process including friction pressure drop in adsorbent bed. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 48(9),1199-1211.

Kupiec, K., Rakoczy, J., Tadeusz, K., and Larwa, B. (2014). Heat and mass transfer in adsorption–desorption cyclic process for ethanol dehydration. *Chemical Engineering Journal*, 241(1),485-494.

Kupiec, K., Rakoczy, J., Zielinski, L., and Georgiou, A. (2008). Adsorption–Desorption Cycles for the Separation of Vapour-phase Ethanol/Water Mixtures. *Adsorption Science & Technology*, 26(3),209-224.

Lauzurique Guerra, Y., Acosta Cordero, L., Pérez Ones, O., y Cardenas Zumalacárregui, L. (Octubre de 2013). Procesos de separación en la producción de etanol anhidro. *Monografía*.

Leo A., G. 2019. “Estudio del proceso de destilación - deshidratación de etanol a partir de Sorgo dulce a nivel Planta piloto”. Tesis de Doctorado. Instituto Tecnológico de Veracruz.

Lima, J., Alvarenga, G., Goszczynski, A., Rosa, G., and López, T. (2020). Batch adsorption of methylene blue dye using *Enterolobium contortisiliquum* as bioadsorbent: Experimental, mathematical modeling and simulation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 91(5),362-371.

Luberti, M., Mennitto, R., Brandani, S., Santori, G., and Sarkisov, L. (2021). Activity coefficient models for accurate prediction of adsorption azeotropes. *Chemical Engineering Journal*, 27(7)1191-1206.

Macdonald, I. (1979). Flow through porous media—the Ergun equation revisited. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 18(3), 199-208.

Montillet, A., Akkari, E., and Comiti, J. (2007). About a correlating equation for predicting pressure drops through. *Chemical Engineering and Processing*, 46(4), 329-333.

Morales, J., López, G., Alvarado, V., Sorcia, F., Brizuela, J., and Martínez, M. (2019). Parametric Study and Control of a Pressure Swing Adsorption Process to Separate the Water-Ethanol Mixture Under Disturbances. *Separation and Purification Technology*, 326(1),116-141.

Ortega, G., Cardozo, B., Suarez Guerrero, J., y Vega, J. (2013). Adsorción por lote y en una columna de lecho fijo del colorante B39. *Sistema de Información Científica Redalyc*, 11(1),66-75.

Rose, H. (1945). On the resistance coefficient—Reynolds number relationship for fluid flow. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, 153(1), 154-168.

Rose, H., and Rizk, A. (1949). Further researches in fluid flow through beds of granular material. *Journal of Mechanical Engineering Science*, 160(1), 493-511.

Rossi, E., Paloni, M., Storti, G., and Rota, R. (2019). Modeling dual reflux-pressure swing adsorption processes: Numerical solution based on the finite volume method. *Chemical Engineering Science ELSEVIER*, 203(10),173-185.

Ruthven, D. M. (1984). *Principles of adsorption and adsorption processes*. Canada: Library of congress cataloging .

Simo, M., Brown, C., and Hlavacek, V. (2008). Simulation of pressure swing adsorption in fuel ethanol production process. *Computers and Chemical Engineering*, 32(7),1635-1649.

Sinha, P., and Padhiyar, N. (2019). Optimal startup operation of a pressure swing adsorption. *International Federation of Automatic Control* , 52(1),130-135.

Skarstrom, C. W. (1960). Skarstrom, C. W., 1960, Method and apparatus for fractionating gas mixtures by adsorption. U.S. Patent 2,444,627. *U.S. Patent*, 2(1), 444-627.

Smith, J. M. (1991). Chemical engineering kinetics. En *Chemical engineering kinetics* (págs. 375-377). Mexico: Continental S.A de C.V.

Tallmadge, J. (1970). Packed Bed Pressure Drop-An Extension to Higher Reynolds Numbers . *ALCHE Journal* , 15(2),1092-1093.

Thomas, J., and Crittenden, B. (1998). *Adsorption technology and design*. Tottenham: Butterworth Heinemann.

Treybal, R. E. (1988). *Diseño y evaluación hidrodinámica de una minicolumna empacada*. Estados Unidos: McGraw-Hill.

Uyazan, A., Gil, I., Aguilar, J., Rodríguez, G., and Caicedo, L. (2004). Deshidratación de etanol. *Revista de Ingeniería e Investigación*, 24(3),49-59.

Valcácer Cases, M., and Gómez Hens, A. (1998). *Técnicas analíticas de separación*. Barcelona: Reverté S.A.

Watanabe, H. (1989). Drag coefficient and voidage function on fluid—flow through granular. *International Journal of Fluid Mechanics*, 2(1), 93-108.

Weber, W. J. (1979). *Control de la calidad del agua procesos fisicoquímicos*. Barcelona: Reverté.

Wood, K. R., Liu, Y. A., and Yu, Y. (2018). *Design, Simulation and Optimization of Adsorptive and Chromatographic Separations: A Hands-On Approach*. Virginia: Wiley.

Worch, E. (2012). *Adsorption technology in water treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling*. Berlin: Walter de Gruyter GmbH & Co. KG.

Xuelong, L., Zhang, Y., Zhang, W., and Liang, P. (2019). Experimental study of ethanol adsorption using a multistage bubbling fluidized bed. *Process Safety and Environmental Protection*, 125(6), 64-70.

Yamamoto, T., Han, Y., Endo, A., Thongprachan, N., and Ohmori, T. (2012). Adsorption characteristics of zeolites for dehydration of ethanol: Evaluation of diffusivity of water in porous structure. *Chemical Engineering Journal*, 181(2), 443-448.

Yang, Y., Zhang, P., and Wang, L. (2018). Parametric analysis of thermal-pulse regeneration of activate alumina in temperature swing adsorption process used for gas deshydration. *Applied Thermal Engineering*, 14(1), 762-774.

Zeldowitch, J. (1934). *Acta Physicochim. Uber Den Mechanismus der Katalytischen Oxidation Von CO a MnO₂* (págs. 364-449). URSS: Linsen.

Zhang, R., Li, Z., Zeng, L., and Wang, F. (2020). Prediction of Pressure Drop in Adsorption Filter Using Friction Factor Correlations for Packed Bed. *Proceedings of the 11th International Symposium on Heating, Ventilation and Air Conditioning* (págs. 511-520). Harbin, China: Springer.

Zhen P. G., and Zhou. F. (2013). Adsorption isotherm, thermodynamics and kinetics studies of polyphenols separation from kiwifruit juice using adsorbent resin. *Journal of Food Engineering*, 166(1), 195-201.



IMPRESIONES Y PUBLICIDAD

SUR 15 No. 563 ENTRE
OTE. 10 Y 12 ORIZABA. VER.
CEL. 272 233 27 98 / 272 122 34 31
TEL. 272 724 18 23
leoimpresiones69@hotmail.com

ENCUADERNADO
Y
EMPASTADO