



FACULTAD QUIMICA - FARMACIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA

Trabajo de Diploma

Título: Estudio de la Deshidratación de Alcoholes por Métodos de Adsorción Utilizando Tamices Moleculares.



Diplomante: Benito J. de la Cruz Santana

Tutor(es): Dra. Grethel Villanueva Ramos

Lic. Joan Rodríguez

"Año de la revolución energética en Cuba"

Santa Clara

Curso 2005-2006

El revolucionario verdadero está guiado por grandes sentimientos de amor.



Resumen

A pesar de la enorme proliferación de técnicas no convencionales potencialmente aplicables a la separación de mezclas etanol-agua, muy pocas han superado el nivel de estudio en laboratorio o Planta Piloto. Este hecho obedece fundamentalmente a la poca experiencia aún adquirida en la aplicación de dichas técnicas, tanto a nivel básico como de desarrollo tecnológico e instrumental.

La mayor parte de las plantas de deshidratación de etanol por producción de alcohol absoluto se basa en la destilación con azeótropos. Con esta tecnología, el producto que se obtiene puede ser demasiado seco. Sin embargo, su costo es muy alto debido al consumo de energía y a los productos químicos utilizados los cuales son tóxicos como el benceno. Debido a estos factores, se ha eliminado virtualmente el uso de la destilación con azeótropos en plantas de etanol modernas.

Debido a la necesidad de buscar otras fuentes renovables de energía, realizamos el diseño de una columna empacada de cama fija con el objetivo de obtener alcohol con una elevada pureza (99 °GL) mediante la deshidratación del mismo utilizando como material adsorbente, zeolita de tipo Heulandita. Para esta operación se determinaron los principales parámetros que caracterizan la adsorción en cama fija, como son la velocidad superficial (V_{sup}), el poder de adsorción (Ad), entre otros.

Para el estudio en cama fija, también se calcularon algunos parámetros adimensionales de la columna necesarios para un posterior escalado con vista a la aplicación industrial, así como el valor de la adsorción dinámica. Estos factores son: El Bi, Peclet, Sc y Reynolds.



Abstract

In spite of the enormous proliferation of techniques not conventional applicable potential to the separation of mixtures ethanol-water, very little they have overcome the level of study in laboratory or Plant Pilot. This fact obeys fundamentally to the little experience still acquired in the application of technical happiness, so much to basic level like of technological development and instrumental.

Most of the plants of deshidratation of ethanol for production of absolute alcohol the distillation with azeótropos is based on. With this technology, the product that is obtained could be too dry. However, their cost is very high due to the consumption of energy and to the chemical used products which are toxics like the benzene. Due to these factors, the use of the distillation with zoetrope in plants of modern ethanol has been eliminated virtually.

Due to the necessity of looking for other sources [renovables] of energy, we carried out the design of a column packed of fixed bed with the objective of obtaining alcohol with a high purity (99 °GL) by means of the [deshidratación] of the same using like material adsorbent, zeolita of Heulandita type. For this operation the main parameters were determined that they characterize the adsorption in fixed bed, how they are the superficial speed (V_{sup}), the power of adsorption (Ad), between another.

For the study in fixed bed, some parameters were also calculated [dimensional] of the necessary column for a hind climbed with a view to the industrial application, as well as the value of the dynamic adsorption. These factors are: The Bi , Peclet, Sc and Reynolds.



Introducción

Tras la Conferencia Mundial sobre el cambio climático en Río de Janeiro en 1992 debería ser este fenómeno un hecho reconocido por todos. Además, los resultados de encuentros posteriores como la conferencia en Kyoto a finales del 97, no han logrado mejores resultados, pero los gobiernos de los principales países industrializados, en contra de USA y Japón, han tomado conciencia y se han comprometido a disminuir o enfriar las emisiones de gases que contribuyan al efecto invernadero en los próximos años.

La principal causa que produce el calentamiento global del planeta, el efecto invernadero, son las emisiones de gases procedentes de combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural).

Sobre como combatir el efecto invernadero mediante la reducción de emisiones, se ha discutido mucho y desde muchos aspectos.

No sólo Estados Unidos y Japón estaban en desacuerdo, sino que también muchos de los llamados Países del Tercer Mundo, se oponían y se oponen a cualquier reducción. Pero no sólo estos; sin ir más lejos otros países comparten la dudosa honra de haber negociado dentro del cupo de emisiones de la Comunidad Europea el aumento de emisiones (España por ej.). Todo ello partiendo de un modelo de desarrollo industrial que se considera *irrenunciable* para alcanzar un cierto nivel de bienestar.

Además de todos los cambios climáticos, producidos a raíz de los gases emitidos por la sobre explotación de los recursos fósiles, se puede añadir que los precios del petróleo y sus derivados comenzaron a partir de la década de los 90 una fuerte tendencia al alza.



La Comisión europea preparó el "Libro Blanco sobre Energías Alternativas", que presentó poco antes de la cumbre de Kyoto. En él se enumeran una serie de fuentes energéticas llamadas Energías Alternativas que deberán de aportar el 10% del total de energía producida en la Comunidad en el año 2010.

Una de estas energías son los llamados biocombustibles. Los biocombustibles son alcoholes, éteres, ésteres y otros compuestos químicos, producidos a partir de biomasa, como las plantas herbáceas y leñosas, residuos de la agricultura, de la industria azucarera y actividad forestal, y una gran cantidad de desechos industriales, como los desperdicios de la industria alimenticia.

Entre los biocombustibles podemos incluir al bioetanol, biodiesel, biometanol, y muchos otros. Los dos productos más desarrollados y empleados de esta clase de combustibles son, el bioetanol y el biodiesel. En particular el biodiesel por su fácil elaboración, debido a la gama de materiales por los cuales se puede obtener, es el más estudiado y el que más importancia reviste en la actualidad.

En su obtención se emplea como reacción fundamental la transesterificación de los aceites con el empleo del metanol, sin embargo este es altamente tóxico, no produce una llama visible al quemarse, se puede absorber a través de la piel, es 100 % miscible con agua, así que cualquier clase de derramamiento puede ocasionar un problema serio. En sustitución del mismo muchas investigaciones han ido encaminadas al empleo de etanol, que además de ser menos costoso presenta menos efectos toxicológicos dañinos. El empleo del mismo ha arrojado resultados satisfactorios aunque se debe señalar como premisa que debe tener un alto nivel de pureza (poco contenido agua), 99 °Gl.

Generalmente los alcoholes obtenidos en las destilerías no presentan estas características y por lo tanto se acuden a métodos de deshidratación, los más citados son: destilación fraccionada, destilación azeotrópica, destilación extractiva, procesos híbridos, extracción con fluidos supercríticos y tamices moleculares. Este último es el más utilizado debido al abaratamiento de los costos y su fácil implantación en cualquier industria alcoholera con respecto a los demás citados.



Por todo lo anterior el presente trabajo pretende dar solución al siguiente problema científico:

La necesidad de obtener un alcohol con elevado porcentaje de pureza para ser empleado en la obtención de biodiesel.

Para dar solución a este problema, se plantea la siguiente hipótesis.

Es posible deshidratar etanol utilizando zeolita natural.

Para la solución de la hipótesis planteada se propusieron los siguientes objetivos:

Objetivo general:

Obtener un alcohol con una elevada pureza mediante la deshidratación del mismo en una columna empacada de cama fija por métodos de adsorción utilizando como material adsorbente, zeolita.

Tareas de la investigación:

- Realizar la caracterización del sorbente empleado.
- Determinar algunos de los principales parámetros que caracterizan el proceso de adsorción en cama fija.
- Realizar el diseño de la columna de adsorción en cama fija a escala de Planta Piloto.



1

REVISION BIBLIOGRAFICA

Este capítulo resulta de vital importancia debido a que en él se tratan aspectos relacionados con los objetivos del trabajo. Además se ofrecen definiciones que facilitan la comprensión de los diferentes planteamientos ofrecidos permitiendo así darle una buena contribución a la problemática planteada.

1.1. Características generales del etanol.

1.1.1. Características químico - físicas del etanol.

➤ **Características físicas:**

1. Estado: líquido
2. Color: Incoloro
3. Densidad: 0.78 g/cm^3
4. Temperatura de ebullición: $78.6 \text{ }^\circ\text{C}$
5. Temperatura de fusión: $-114.7 \text{ }^\circ\text{C}$
6. Calor de combustión: 328 Kcal/g
7. Calor específico: $0.58 \text{ cal/g }^\circ\text{C}$
8. Miscible en agua y en diferentes líquidos orgánicos

➤ **Características Químicas:**

El etanol al igual que el resto de los alcoholes puede considerarse como un derivado del agua, donde se reemplaza un hidrógeno por un grupo de carbono. El etanol se caracteriza por la formación de enlaces de hidrógeno fuertes y por ende, tiene puntos de fusión y ebullición elevados en comparación con los alcanos. Reaccionan con los ácidos orgánicos e inorgánicos para formar ésteres y en otras reacciones forma sustancias como aldehídos, cetonas, éteres y en fin, una cadena larga de productos de interés comercial.

Por ejemplo, el etanol se deshidrata en presencia de ácido sulfúrico a altas temperaturas, ($180 - 140 \text{ }^\circ\text{C}$) para obtener su respectivo alqueno y éter etílico (de



gran valor anestésico), pero tal vez la reacción más importante en la que participa el etanol es la oxidación controlada para la formación de ácido acético, donde las oxidaciones controladas son catalizadas por enzimas.

➤ **Propiedades de la mezcla etanol-agua.**

Las especiales propiedades termodinámicas del sistema binario etanol-agua le confieren unas características muy peculiares, que hay que conocer para poder analizar el fenómeno de su separación.

El alcohol y el agua son sustancias altamente polares, es por esta razón que son miscibles en todas las proporciones entre sí y con propiedades afines. El agua (H₂O) es el compuesto oxigenado más importante y sus propiedades son muy extrañas: momento dipolar alto, constante dieléctrica alta, enlace de hidrógeno muy fuerte (como en el alcohol), cambio anormal de densidad cuando se enfría por debajo de 3.98 °C, ebulle a 100 °C mientras el etanol (C₂H₅OH) hierve a 78.6 °C. (**Aristodou, 2000**). En principio, la diferencia entre sus puntos de ebullición (21°C aproximadamente) parece favorecer una separación por destilación relativamente fácil. Nada más lejos de la realidad, ya que las interacciones entre ambas moléculas son tan intensas que el comportamiento del sistema se aleja notablemente de la idealidad. Esta no-idealidad se traduce en una forma muy especial de la curva de equilibrio vapor - líquido con dos características destacables: la presencia de un azeótropo a una concentración de aproximadamente 95.5% de etanol en peso y la proximidad de la curva de equilibrio a la diagonal a partir de concentraciones cercanas al 90% de etanol en peso. De esta forma, se justifica por un lado el elevado consumo energético en la obtención de etanol azeotrópico, y por el otro, la imposibilidad de superar dicha concentración por métodos convencionales, lo que supone un importante inconveniente en el uso del etanol como combustible y fundamentalmente en el del gasohol (mezcla etanol-gasolina al 10% en peso de etanol), debido a la separación de fases líquidas provocada por la presencia del agua.



1.1.2. Vías de obtención del etanol.

Actualmente el etanol se obtiene por fermentación de los azúcares presentes en la biomasa, para utilizarlo como combustible y como materia prima química. **(Borrero et.al, 2003)**. La materia vegetal usada en la producción de etanol puede clasificarse en: amilácea, alto contenido en azúcares y lignocelulósica.

Material con alto contenido en azúcares: Alto contenido en mono y disacáridos: sacarosa, glucosa, fructosa y maltosa, caña de azúcar y remolacha, principalmente.

Material Amiláceo: Alto contenido en almidón: cereales (maíz, soya, etc), papa y Yuca, principalmente.

Material lignocelulósico: Los azúcares provienen de la degradación de lignocelulosa, hemicelulosa y celulosa; corteza de árboles, residuos orgánicos, Bagazo, papel, etc...

Aunque el material lignocelulósico es abundante y económico, su procesamiento no es aún rentable, pero se considera como la mejor alternativa hacia un futuro próximo, cuando nuevos avances tecnológicos permitan mejorar el rendimiento y por ende, los costos de producción. **(Cardona et. al, 2005)**

1.1.3. Evolución histórica de la producción de etanol.

En las épocas más críticas de la economía mundial los gobiernos incentivaron el uso de etanol tanto en mezclas como puro, con miras a garantizar el suministro de combustible, la incertidumbre entonces en los precios del petróleo llevó en los años setentas a que algunos países, especialmente Brasil, emprendieran programas nacionales de sustitución parcial de la gasolina por fuentes energéticas renovables. **(Aguilar, 1994)**. En la actualidad no solamente se ve el etanol como una salida a las crisis económicas sino también como una solución ecológica al gran impacto ambiental generado por los combustibles derivados del petróleo. Sin embargo, la tendencia mundial no sólo se enfoca en la disminución del impacto ambiental con la sustitución de un producto por otro, sino que también en dirección hacia el diseño del proceso.



Durante este tiempo la tecnología de producción de etanol ha mejorado, pero aún así el único incentivo que lo hace comercialmente viable es el subsidio de impuestos por parte de los gobiernos ya que los combustibles fósiles exhiben un menor precio. Es por ello que diversas entidades a nivel mundial como el CIEMAT en España, el Oak Ridge National Laboratory (ORNL) y el National Renewable Energy Laboratory (NREL), pertenecientes al U.S Department of Energy en Estados Unidos, lideran programas para el desarrollo tecnológico y de la materia prima.

En Colombia la ley 693 de 2001 del Ministerio de Minas y Energía estipuló el uso de alcoholes como oxigenantes de la gasolina para el año 2005 en centros urbanos de más de 500.000 habitantes. Esta normativa es la base fundamental de una industria alcohol-química de magnitudes considerables y que se verá incrementada aún más en el futuro próximo si se aumentan los niveles de mezclado y/o por el crecimiento demográfico. (**Monsanto, 2001**). Esta razón es la que motiva la evaluación de las tecnologías existentes para la producción de etanol, el análisis del potencial agronómico colombiano para la caña de azúcar y el maíz y la selección cualitativa de los mejores esquemas del proceso a partir de estas dos materias primas como base para posteriores estudios.

Otras de las vías alternativas que presenta el etanol y que en estos momentos a nivel mundial ha alcanzado un elevado auge, es el destinado a la producción de biodiesel. (**Cheroni, 2003**). Muchos países, entre ellos Argentina, Brasil, EE.UU y Uruguay han desarrollado programas encaminados a la integración de procesos de obtención de etanol para la fabricación de Biocombustibles. (**Ugolini, 2001**). El biodiesel es un combustible líquido muy similar en propiedades al aceite diesel, pero obtenido a partir de productos renovables, como son los aceites vegetales y las grasas animales. (**Morrison et.al, 1996**). Comúnmente se refiere como biodiesel al éster producido en la transesterificación de un aceite vegetal (mezclas de triglicéridos de diferentes ácidos grasos), con etanol, utilizándose como catalizador NaOH ó KOH. (**Merello, 2003**). Este proceso presenta como inconveniente principal que el alcohol empleado en esta producción debe tener un bajo contenido de agua o dicho así debe presentar un elevado porcentaje de pureza.



1.2. Métodos empleados en la deshidratación de etanol.

Entre los métodos más empleados para llevar a cabo la deshidratación del etanol, se encuentran:

- Destilación azeotrópica, destilación extractiva, destilación a vacío, procesos híbridos, extracción con fluidos supercríticos y tamices moleculares.

Para la destilación azeotrópica de la mezcla etanol-agua se han usado agentes como benceno, pentano, ciclohexano y dietil-éter, **(Uyazan y Gil, 2003)**. Sin embargo, su alto costo de capital, sus altos requerimientos energéticos, su gran sensibilidad a impurezas en la alimentación y el uso de químicos tóxicos como el benceno, han causado su eliminación en las plantas modernas de etanol y su reemplazo en las ya existentes.

La destilación extractiva se lleva a cabo adicionando una sustancia no volátil y de alto punto de ebullición (llamada solvente), que modifica la volatilidad relativa del componente deseado, facilitando de esta manera su separación como producto de cima. Los agentes de separación pueden ser líquidos como glicoles, glicerol, furfural, etilenglicol y tolueno, o sólidos como sales solubles, (NaCl, KCl, CCl₂, KI), **(Pinto, 2000)**. En ambos casos se incurre en altos costos de capital y en una etapa adicional de recuperación de solvente, pero contrario a la destilación con sales, la destilación con agentes líquidos presenta un elevado consumo energético, lo que la coloca en desventaja con las demás tecnologías. Sin embargo, la corrosión en los equipos, la poca madurez tecnológica y problemas en la recuperación y purificación de la sal, hacen que este proceso no sea aún considerado para una aplicación a nivel industrial.

En la destilación a vacío el producto de la destilación simple es llevado a una columna que opera a vacío (menos de 6 KPa); sin embargo, para obtener un producto de alta pureza es necesario utilizar columnas de deshidratación con un gran número de etapas y con altas relaciones de reflujo, incurriéndose así en altos



costos de capital y consumos energéticos tan grandes que no lo hacen viable a nivel industrial. **(Uyazan y Gil, 2003)**

La combinación de procesos tiene como fin mejorar la eficiencia del proceso y reducir los costos. Para la deshidratación de etanol los procesos híbridos son las tecnologías más prometedoras, especialmente el sistema destilación-pervaporación, **(Szitkai, 2002)**. Su uso a nivel industrial con este fin no es aún viable, dado su bajo grado de desarrollo y posibles problemas con la operación y vida de las membranas.

La extracción con fluidos supercríticos o cercanos a su punto crítico ha sido propuesta como una tecnología de bajos requerimientos energéticos para la separación de mezclas azeotrópicas acuosas. Para la recuperación de etanol se han probado solventes como el CO₂ pero debido a que el etanol obtenido está deshidratado solo parcialmente, se ha propuesto el uso de hidrocarburos ligeros, (propano y propileno) como solventes supercríticos para esta separación, **(Gros, 1998)**. Esta tecnología se encuentra aún en desarrollo.

El uso de los tamices moleculares en la deshidratación se da gracias a que las moléculas de agua pueden ser adsorbidas sobre la superficie interna de los poros del tamiz. Este proceso puede realizarse para mezclas etanol-agua, tanto en fase vapor como en fase líquida, siendo necesario regenerar el tamiz por medio de un gas caliente, lo que provoca un rápido deterioro de éste. Su integración con la tecnología PSA (pressure swing, vacuum purge adsorption), donde se alterna la operación de las columnas, (mientras una opera produciendo etanol anhidro, la otra es regenerada con el reciclo de una porción de etanol anhidro sobrecalentado y presiones de vacío), logra prolongar el tiempo de vida media del tamiz por varios años, **(Madson y Monceaux, 2001)**. Esta tecnología es actualmente una de las más utilizadas a nivel industrial debido a su bajo consumo energético, a la eliminación de pérdidas inherentes al uso de sustancias químicas, a la amigabilidad ambiental, al amplio desarrollo, la operación inerte, la simplicidad y la más fácil automatización.



1.3. Mecanismo de adsorción.

La adsorción consiste en la transferencia de un material desde una fase hasta una superficie, donde se enlaza mediante fuerzas intermoleculares. Aunque por lo regular la adsorción se asocia con la transferencia desde un gas o líquido hasta una superficie sólida, también se presenta la transferencia desde un gas a una superficie líquida. La sustancia que se concentra en la superficie se define como el adsorbato y el material sólido sobre el cual este se acumula se define como el adsorbente.

Las operaciones de adsorción se utilizan ampliamente en la industria para purificar y secar gases, purificar y clarificar soluciones, para separar mezclas de gases y vapores, en particular para extraer los solventes volátiles de sus mezclas con el aire u otros gases. La industria química hace un uso extenso de la adsorción en el saneamiento y purificación de corrientes residuales del agua y para la deshidratación de gases. La cantidad de adsorbato que se puede colectar en una unidad de área superficial es pequeña. Así que, para aplicaciones industriales, por lo común se selecciona un adsorbente poroso con una amplia área superficial interna. Algunos ejemplares de adsorbentes que reúnen estas características son el carbón activado, sílica gel, mallas moleculares y alúmina activada. La superficie específica de los carbones activados oscila entre 600 a 1 200 m²/g, la de sílica gel entre 400 y 750 m²/g. Industrialmente, las mallas moleculares pasaron a ser ampliamente utilizadas a partir de la década de los 50, en las industrias del petróleo y la petroquímica, con aplicaciones tanto en procesos catalíticos como en procesos de separación.

Nuevas aplicaciones de zeolitas como adsorbentes selectivos han encontrado aplicaciones en la purificación de proteínas y biomoléculas en general, abriendo nuevas perspectivas en el campo de la biotecnología, la industria farmacéutica y la ingeniería ambiental.

El diseño del equipo de adsorción requiere la selección de un adsorbente e información referente a la transferencia de masa hacia la superficie del adsorbente. Como parte de la selección de un adsorbente, es necesaria la información que



describa la capacidad de equilibrio del mismo. Estos datos, que se obtienen a temperatura constante, se denominan isotermas de adsorción. A partir de las curvas de avance se obtiene una descripción de la velocidad de transferencia de masa al adsorbente. Estas curvas se logran pasando un fluido que contenga el adsorbato a través de una columna rellena con el adsorbente seleccionado y midiendo la concentración de salida. **(Celcio, 1997)**

1.3.1. Consideraciones de equilibrio de adsorción.

La selección de un adsorbente incluye una consideración del área superficial, así como del tipo de soluto y solvente que actúan en el proceso de adsorción, ya que estos se relacionan con los tipos de enlaces que se forman entre el sólido y el fluido. Dependiendo de dichos enlaces, la adsorción se describe ya sea como una adsorción física o como una adsorción química. La superficie virgen de un sólido, se caracteriza porque los átomos que la componen no tienen saturadas sus vecindades, lo cual provoca un campo de fuerzas creadas por dicha superficie y que concentra en sus alrededores moléculas de la fase gaseosa que llena el espacio que circunda al sólido de referencia. La adsorción física se presenta cuando el adsorbato se adhiere a la superficie mediante fuerzas de Van der Waals (o sea, mediante fuerzas de dispersión y coulómbicas). No obstante que se pueden presentar un desplazamiento de electrones, estos no se comparten entre el adsorbente y al adsorbato. Durante el proceso de adsorción se libera una cantidad de calor, que se describe como el calor de adsorción.

El calor liberado es aproximadamente igual al calor de condensación. Como se espera, la cantidad de materia adsorbida en forma física se incrementa conforme disminuye la temperatura de adsorción.

Las moléculas en estado gaseoso-desordenado, pasan a un estado adsorbido, circunscrito espacialmente a los límites impuestos por la superficie sólida, donde es más ordenado. Su movimiento de traslación y rotación queda restringido y disminuye la entropía ($\Delta S < 0$). Entonces: $\Delta G = \Delta H - T (\Delta S)$ y ΔH_{ads} debe ser negativo, es decir, los procesos de adsorción de gases sobre sólidos son exotérmicos. **(Young and Crowell, 1962)**



La principal diferencia entre la adsorción física y la del tipo químico es la naturaleza del enlace que se forma entre la molécula adsorbida y la superficie del adsorbente. La adsorción química se caracteriza por una compartición de electrones entre el adsorbente y el adsorbato que da por resultado la liberación de una cantidad de calor que es igual al calor de reacción. A causa de la compartición de electrones con la superficie, los materiales químicamente adsorbidos se restringen a la formación de una monocapa.

(Brunauer, 1945), clasificó isothermas de equilibrio para la adsorción de vapores en cinco formas principales, como se muestra en la **Figura I**. El tipo I se clasificó como el tipo de Langmuir y se caracteriza por una aproximación monótona hasta una capacidad de adsorción límite que corresponde a la forma de una monocapa completa. Este tipo se encuentra en sistemas en los que el adsorbato se adsorbe en forma química. Las isothermas del tipo I se han observado en adsorbentes microporosos como el carbón vegetal o animal, sílica gel y mallas moleculares, en los que los capilares tienen un ancho de solo unos cuantos diámetros moleculares. La isoterma de tipo II es característica de la formación de capas múltiples de moléculas de adsorbato sobre la superficie sólida. Este tipo se conoce como BET, en honor a Brunauer, **(Enmett y Teller, 1935)**, se encontró que se presenta en sólidos no porosos. Las isothermas del tipo III, aunque semejantes a las del tipo II, dado que se han observado en sólidos no porosos, son relativamente raras. La forma de las isothermas del tipo III también sugieren la formación de multicapas. Los tipos IV y V se consideran que manifiestan la condensación capilar, en vista que se nivelan cuando se alcanza la presión de saturación del vapor del adsorbato. Ambos tipos de isothermas muestran un ciclo de histéresis cuando se conducen estudios de desorción; los adsorbentes porosos presentan isothermas de esta forma.



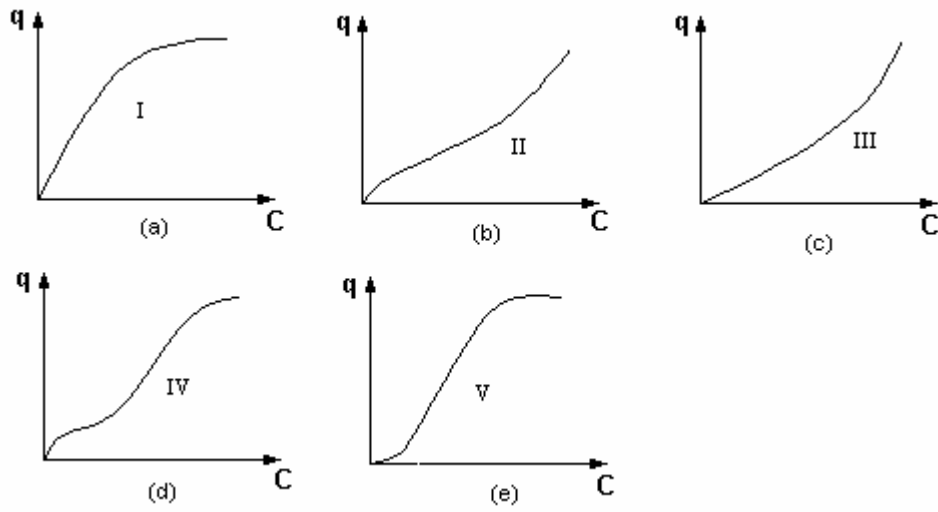


Figura I. Clasificación de Brunauer de las isothermas de adsorción, la cantidad adsorbida contra concentración final en el fluido.

1.3.2. Modelos isotérmicos de adsorción.

Los estudios de equilibrio de la adsorción, que corresponde a la transferencia de masa neta entre fases, se emplean para determinar la distribución de un adsorbato entre la fase del fluido en el seno del sistema y la fase adsorbida sobre la superficie de un adsorbente sólido. La distribución de equilibrio por lo general se determina a temperatura constante. Se han propuesto varios modelos matemáticos para describir el proceso de adsorción. Además de la adsorción en monocapas y multicapas, se han desarrollado modelos para describir situaciones en que el adsorbato se presente en forma local en sitios específicos, o bien se mueve sobre la superficie del adsorbente. Se han hecho consideraciones para casos en que las moléculas interactúan no solo con la superficie, sino también entre sí. A continuación se estudiarán algunas ecuaciones de las isothermas más ampliamente usadas. **(Ross and Oliver, 1964)**



1.3.3. Isoterma de Langmuir.

El modelo describe en forma cuantitativa el volumen de gas adsorbido sobre una superficie abierta como la mesa. El modelo se clasifica por su aplicación en la adsorción localizada de recubrimiento de monocapa, tiene en cuenta las siguientes consideraciones:

1. Todos los sitios del sólido tienen la misma actividad para la adsorción.
2. No hay interacción entre las moléculas adsorbidas.
3. Toda la adsorción se presenta por medio del mismo mecanismo y cada complejo del adsorbente tiene la misma estructura.
4. El grado de adsorción, es no más de una capa monomolecular sobre la superficie.

La deducción de la ecuación se puede efectuar describiendo por separado las velocidades de adsorción y de desorción del adsorbato sobre la superficie. Se supone que la superficie se compone de la fracción cubierta por moléculas adsorbidas, θ , y la fracción de la superficie no cubierta ($1 - \theta$). Ya que la adsorción es un proceso de régimen, la rapidez a la cual se cubre la superficie, se puede expresar como:

$$r_a = k_a P(1 - \theta)a_1 \quad (1.1)$$

donde a_1 es un factor de condensación que se fija igual a 1; P es la presión y k_a es la constante de velocidad de adsorción.

La velocidad de desorción es función de la cobertura superficial y se puede expresar como:

$$r_d = k_d \theta \quad (1.2)$$

k_d es la constante de velocidad de desorción.



Cuando se presenta el equilibrio (o sea, cuando el tiempo llega a ser muy grande), obtenemos la ecuación de Langmuir en términos de la fracción de la cobertura superficial. Por lo tanto, tenemos:

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP} \quad (1.3)$$

donde $k = k_a / k_d$, por definición la constante de equilibrio de adsorción para sitios de adsorción igualmente energéticos. La energía de adsorción k son independientes de la cobertura superficial, La fracción de cobertura cubierta se puede reemplazar por V/V_m , donde V_m es el volumen de gases adsorbidos en una monocapa por gramo de sólido. Podemos expresar la ecuación anterior en términos del volumen así:

$$V = \frac{V_m KP}{1 + KP} \quad (1.4)$$

La ecuación de Langmuir a baja presión se reduce hasta una forma lineal, ya que el término KP en el denominador será mucho menor que la unidad. Esto es:

$$V = V_m KP \quad (1.5)$$

Sin embargo, a presión elevada V se aproxima al valor V_m . Con el fin de determinar si los datos de la isoterma de equilibrio se puede modelar mediante la ecuación de Langmuir, escribimos la ecuación (1.4) en forma lineal de la siguiente forma:

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{KV_m} + \frac{P}{V_m} \quad (1.6)$$

Si la ecuación proporciona un ajuste válido para los datos, una gráfica de P/V contra P daría una línea recta y se podrían evaluar las dos constantes, V_m y K , a partir de la pendiente y ordenada al origen. Es bueno hacer notar que un buen



ajuste de los datos por medio del modelo es una condición necesaria, pero no suficiente. La ecuación de Langmuir se esperaría que ajustara los datos que corresponden a la forma de la isoterma del tipo I. Por lo regular, esta ecuación se expresa en términos del peso del adsorbato sobre la superficie y las concentraciones que no sean las presiones. Otra forma es:

$$q_A = \frac{QK' C_A}{1 + K' C_A} \quad (1.7)$$

donde:

q_A = captación de equilibrio para el adsorbente, g de soluto/g sólido

A = peso del adsorbato para la cobertura de monocapa completa, g de soluto/g de sólido

C_A = concentración de soluto en la fase del fluido en equilibrio con la concentración de adsorbato sobre la superficie, mol/cm³

K' = constante, cm³/mol

1.3.4. Isotherma de Freundlich.

Otro módulo isotérmico que se considera se refiere a una ecuación semi empírica, atribuida a Freundlich. Esta isoterma, que con frecuencia se describe como la ecuación clásica, es usada en forma extensa, en particular dentro del rango de concentraciones bajas hasta el intermedio. Se expresa de la siguiente forma:

$$q = K(C)^{1/n} \quad (1.8)$$

en la que q es la captación de adsorbato por unidad de peso de adsorbente; C es la concentración de equilibrio del adsorbato correspondiente a q ; K es una constante para el sistema adsorbato-adsorbente y n es otra constante que se restringe a valores mayores que la unidad. Aunque no se puede relacionar un ajuste de la ecuación de Freundlich con el mecanismo de adsorción, podemos construir un



modelo para los datos de adsorción de equilibrio escribiendo la ecuación (1.8) en forma logarítmica así:

$$\log q = \log K + \frac{1}{n} \log C \quad (1.9)$$

Dado que la ecuación (1.9) es lineal, una gráfica del $\log q$ contra $\log C$ dará una línea recta con una pendiente $\frac{1}{n}$ y una ordenada al origen igual a $\log K$, siempre que los datos obedezcan la ecuación.

1.3.5. Velocidad de adsorción.

El carácter del transcurso de la operación de adsorción en el tiempo, dependerá de como se realice dicha operación, periódica o continua. La clasificación de las operaciones industriales de adsorción en periódicas o continuas, se debe principalmente al estado de la capa del adsorbente, según sea el estado estacionario o móvil.

Por su mecanismo, las operaciones de adsorción no difieren de las demás operaciones de transferencia de masa, con participación de la fase sólida y se someten a las mismas leyes, común a todas ellas. No obstante, las operaciones periódicas de adsorción se caracterizan por particularidades específicas, con lo que respecta a la adsorción en la capa estacionaria.

Las operaciones de adsorción son utilizadas como sustituto de la destilación cuando la volatilidad relativa es menor de 1,25 y en otras operaciones cuando la concentración en la fase fluida es baja, menor de un 5 % y requieren de un análisis costo-beneficio, para las etapas de adsorción y regeneración del adsorbente con la finalidad de una decisión final para su utilización. **(Ross and Oliver, 1964)**

1.3.6. Fundamentos de la adsorción dinámica.

El análisis de adsorbedores de lechos rellenos se basa en la construcción de las curvas de concentración efluente-tiempo, las cuales son función de la geometría



del adsorbedor, de las condiciones de operación y de los datos de adsorción de equilibrio.

La curva de concentración efluente-tiempo se conoce con el nombre de curva de avance y se obtiene haciendo fluir un fluido que contenga un soluto adsorbible con una concentración inicial de C_0 a través de un lecho relleno con un adsorbente limpio o regenerado. Como el flujo de dicho fluido continúa, el lecho se llega a saturar en una posición determinada y se establece una distribución de la concentración dentro del lecho como se muestra en la **Figura II. (Treybal, 1986)**

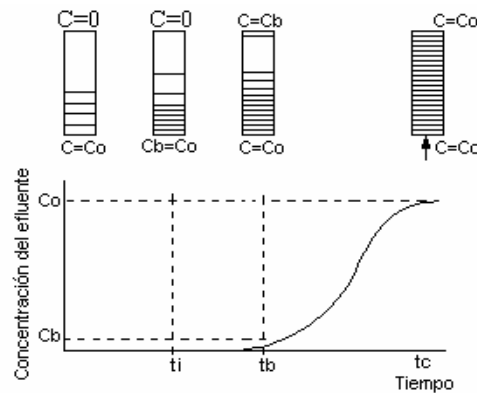


Figura II. Frente de onda de Adsorción.

A un tiempo t_i , el soluto primero aparece en la corriente del efluente. El tiempo t_b se define como el tiempo requerido para alcanzar la concentración del punto de cambio, indicado como C_b . Este corresponde a la concentración máxima permisible en el efluente. El tiempo t_c es el tiempo al cual se llega a saturar el lecho con el adsorbato. En ese instante, el lecho se agota y, por lo tanto, se tiene que regenerar. El período de tiempo desde t_i hasta t_c corresponde al espesor de la zona de adsorción o de transferencia de masa en el lecho y se relaciona con el mecanismo del proceso de adsorción. Se puede observar con facilidad que el área detrás de la curva de avance representa la cantidad de adsorbato retenida en la columna.



Esto corresponde a un punto sobre la isoterma de equilibrio. Si la isoterma se puede representar por medio de la ecuación de Langmuir, este punto se expresa así:

$$q^{\infty} = \frac{QK'C_0}{1+K'C_0} \quad \text{o bien} \quad C_s^{\infty} = \frac{QK'C_0}{1+K'C_0} \quad (1.10)$$

donde C_0 es la concentración del soluto en la solución del influente y q^{∞} y C_s^{∞} son las capacidades de saturación del adsorbato en el lecho. Se tienen que utilizar unidades consistentes en las ecuaciones anteriores.

Para el estudio de la adsorción dinámica, se clasifican las isotermas de equilibrio, ya sea como (a) favorable, (b) lineal o (c) desfavorable. En la **Figura III** se muestran los tres. Si la isoterma es cóncava en la dirección de la concentración del fluido, como se muestra mediante la curva (a), las capas de alta concentración en el lecho se mueven más rápido que las áreas de baja concentración. Para una isoterma favorable la curva de avance se desarrolla y se mueve a través de la columna rellena en un patrón constante. La isoterma desfavorable produce una curva de avance que llega a ser más difusa cuando se desplaza por la longitud del lecho y la forma de la curva se expande en proporción a los volúmenes de cama que han pasado a través de la columna. Se puede concluir que cuando se desea saturar un lecho relleno, una isoterma favorable garantiza un mayor tiempo de operación para una dada cantidad de sólido adsorbente.

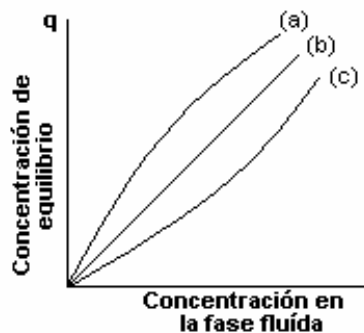


Figura III. Clasificación de las isotermas de equilibrio.



1.3.7. Balance de masa para adsorbedores rellenos.

La adsorción en lechos rellenos se puede modelar usando el método de balance para deducir una ecuación que describa el transporte de masa desde la fase del fluido en movimiento hasta las partículas de adsorbente fijas. Para la sección diferencial ΔZ_1 que se representa en la **Figura IV**, el balance general para el soluto A es: **(Hines y Maddox, 1989)**

(rapidez de entrada en A) – (rapidez de salida de A) = (rapidez acumulada de A)

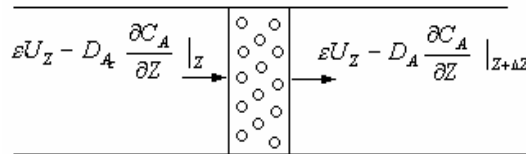


Figura IV. Representación de la sección diferencial ΔZ_1 .

El soluto se transporta a través del elemento diferencial mediante difusión y flujo en el seno del sistema, y se acumula en las partículas e intersticios del adsorbente, el balance de masa es:

$$\varepsilon S \left[-D_{A_s} \frac{\partial C_A}{\partial Z} + C_A U_Z \right]_{Z,t} - \varepsilon S \left[-D_{A_s} \frac{\partial C_A}{\partial Z} + C_A U_Z \right]_{Z+\Delta Z} = \left[S \Delta Z \varepsilon \frac{\partial C_A}{\partial t} \right]_Z + \left[S \Delta Z (1-\varepsilon) \frac{\partial C_{A_s}}{\partial t} \right]_Z \quad (1.11)$$

Siendo:

ε : fracción desocupada del lecho

S : área de sección transversal de la columna

D_{A_c} : coeficiente de difusión axial efectivo de A

C_A : concentración de A en la fase del fluido, mol/cm³

C_{A_s} : concentración promedio de A en la fase sólida, mol/cm³

U_Z : velocidad intersticial



Arreglando la ecuación anterior y dividiendo ambos lados entre $\varepsilon\Delta Z$ y aplicando el proceso límite para ΔZ y considerando además, que el coeficiente de difusión axial y la velocidad son constantes, se obtiene:

$$\left(D_{A_L} \frac{\partial^2 C_A}{\partial Z^2} \right)_t - \left(U_Z \frac{\partial C_A}{\partial Z} \right)_t = \left(\frac{\partial C_A}{\partial t} \right)_z + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial C_{A_s}}{\partial t} \right)_z \quad (1.12)$$

Con el fin de simplificar la solución a la ecuación (1.12), se supone una concentración diluida de adsorbato en el fluido. Este produce una operación casi isotérmica y elimina la necesidad de resolver el balance de energía que acompaña a la columna. Además, si se supone una pequeña caída de presión a través del lecho y un perfil de velocidad de flujo patrón, también se puede eliminar las ecuaciones de continuidad y de movimiento.

Al desarrollar el balance de masa para la columna, se ha supuesto que no ocurren gradientes de concentración radiales. Aún con estas consideraciones de simplificación, es difícil obtener las soluciones a la ecuación (1.12). En la gran parte de los adsorbedores industriales, no se alcanza el equilibrio entre el adsorbato y el adsorbente. A bajos regímenes de flujos, para los cuales se aproximan las condiciones de equilibrio, el término de dispersión axial es importante y se tiene que considerar con el término del flujo en el seno del sistema, tanto para la adsorción de la fase gaseosa como de la líquida. Para regímenes de flujo más elevados, por lo regular la dispersión axial no viene a ser importante, pero el equilibrio no se alcanza en el lecho. Una solución a la ecuación (1.12) requiere información referente a la transferencia del soluto hacia el adsorbente.

1.3.8. Mecanismos de transferencia de masa.

Se ha postulado que la transferencia de masa hacia el adsorbente se controla por uno o por una combinación de los siguientes mecanismos. (**Perry and Chilton. 5ta edición**)



1. Transferencia de masa externa, desde el fluido al adsorbente
2. Transferencia de masa interna, a través de la fase del fluido que ocupa los poros del adsorbente
3. Transferencia de masa interna a lo largo de las superficies sólidas de los poros del adsorbente
4. Adsorción sobre la superficie del adsorbente

A la primera se le conoce como transferencia de masa en la fase del fluido y a la segunda y tercera, como transferencia de masa en la fase de la partícula, caracterizadas por coeficientes de difusión en la fase fluida D_f y en la fase de la partícula D_p , o también difusividad en los poros.

Se han utilizado dos formas de resolver la ecuación de transferencia de masa para un adsorbedor relleno. Uno es solucionar la ecuación diferencial que describe la transferencia del adsorbato dentro de la columna, asociada con la ecuación que describe la difusión en una sola partícula. Este método es difícil y se usan con frecuencia técnicas numéricas para obtener la solución. La segunda forma es mecanístico y trae consigo la suposición de un modelo para representar la velocidad de transferencia de masa del adsorbato desde el fluido hasta el adsorbente. Usando un modelo para representar uno o más de los mecanismos de transferencia de masa anteriormente expresadas, e introduciendo los datos de equilibrio para el sistema adsorbato adsorbente, se puede integrar el balance de masa diferencial y, de este modo, producir el perfil de concentraciones en régimen no permanente en el lecho relleno. A partir de la curva de avance, entonces es posible predecir la captación del adsorbato.

Los coeficientes de transferencia de masa para los diferentes mecanismos se presentan de modo semejante a otras operaciones de transferencia de masa en sistemas fluido-sólido. Estos son para la transferencia de masa en la fase del fluido. **(Perry and Chilton. 5ta edition) y (Hines and Maddox, 1989)**

$$\frac{\partial C_{A_s}}{\partial t} = \frac{k_f \cdot a}{1 - \varepsilon} (C_A - C_{A_s}) \quad (1.13)$$



$$\text{ó} \quad \frac{\partial q_A}{\partial t} = \frac{k_f \cdot a}{\rho_b} (C_A - C_{A_i}) \quad (1.14)$$

Para la transferencia de masa en la fase sólida:

$$\frac{\partial C_{A_{ss}}}{\partial t} = k_s \cdot a (C_{A_i} - C_{A_s}) \quad (1.15)$$

$$\text{ó} \quad \frac{\partial q_A}{\partial t} = k_s \cdot a (q_{A_i} - q_A) \quad (1.16)$$

Expresiones como coeficientes de transferencia de masa totales

$$\frac{\partial C_{A_s}}{\partial t} = \frac{K_{f_a}}{1 - \varepsilon} (C_A - C_A^*) \quad (1.17)$$

$$\text{o bien,} \quad \frac{\partial q_A}{\partial t} = \frac{K_{f_a}}{\rho_b} (C_A - C_A^*) \quad (1.18)$$

donde k_f es el coeficiente de transferencia de masa de la fase del fluido, k_s es el coeficiente de transferencia de masa de la fase sólida, K_f es el coeficiente transferencia de masa global, $\rho_s = \rho_b / (1 - \varepsilon)$, y $q_A = C_{A_s} / \rho_s$. Las concentraciones que se utilizan en las ecuaciones (1.13) a la (1.18) son las siguientes:

C_{A_2} es la concentración interfacial en la fase del fluido, q_{A_2} es la concentración interfacial en la fase sólida, C_A^* es la concentración de la fase del fluido que se encuentra en equilibrio con el sólido, C_A es la concentración de A en la fase del fluido en equilibrio con la concentración del adsorbato sobre la superficie, C_{A_s} es la concentración promedio de a en la fase sólida y q_A es la captación de equilibrio de A



por masa de adsorbente. El coeficiente total de transferencia de masa se relaciona con los coeficientes de transferencia de masa locales, por medio de la expresión:

$$\frac{1}{K_{f_a}} = \frac{1}{K_{f_a}} + \frac{1}{mK_{s_a}(-\varepsilon)} \quad (1.19)$$

en la que m se obtiene a partir de la isoterma de equilibrio de la siguiente forma:

$$m = \frac{C_{A_{Si}} - C_{A_{Sf}}}{C_{A_{i}} - C_A} \quad (1.20)$$

Las diferencias de concentraciones se muestran en la **Figura V**:

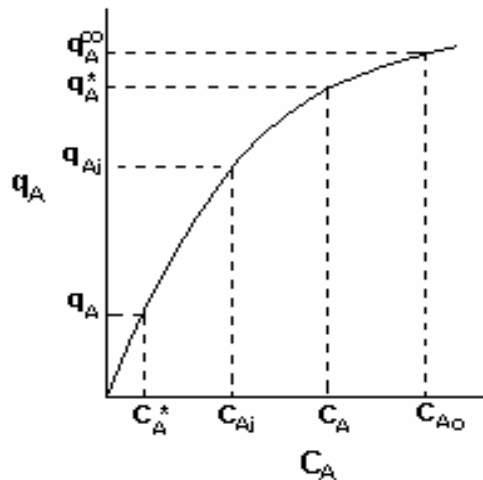


Figura V: Variación de la concentración promedio de a en la fase sólida (C_{As}), con respecto a la captación de equilibrio de A por masa del adsorbente (q_A).

Siendo C_{A₀} la concentración del fluido al inicio y q_A[∞], la capacidad de saturación del adsorbato en el lecho. Los coeficientes de transferencia de masa para la fase del fluido se pueden predecir para los lechos rellenos usando los métodos que se relacionan en la bibliografía, correlacionados en términos del factor j de Chilton y Colburn. Una de las expresiones que resumen la mayor parte de los



datos experimentales que se obtuvieron antes de 1977, para la transferencia de masa entre partículas y fluidos en lechos fijos y fluidizados, fueron reanalizados y correlacionados por Dwiredi y Upadhyay. Propusieron una correlación sencilla, tanto para gases como para líquidos, en lechos rellenos y fluidizados en términos del factor j . (**Dwiredi y Upadhyay, 1977**)

$$\varepsilon_{j_D} = \frac{0,765}{\text{Re}^{0,82}} + \frac{0,365}{\text{Re}^{0,386}} \quad (1.21)$$

El número de Reynolds en la ecuación anterior se extrae en términos de la velocidad superficial como $\text{Re} = \rho U \frac{d_p}{\mu}$. Su ecuación es válida en el rango de $0,01 \leq \text{Re} \leq 15000$ y correlaciona datos con una desviación media de 17,95 %. La ecuación (1.21) se recomienda para propósitos de diseño preliminares, excepto para gases en los cuales el número de Reynolds es menor de 10. Los coeficientes de transferencia de masa local de la fase sólida se puede predecir para partículas esféricas usando la difusividad aparente del soluto a través de la partícula sólida por la expresión:

$$k_s = \frac{10 D_A}{d_p (1 - \varepsilon)} \quad (1.22)$$

donde D_A es el coeficiente de difusividad del soluto A, d_p es el diámetro de la partícula sólida y ε es la fracción desocupada en el lecho de adsorción. Se pueden predecir coeficientes para partículas no esféricas reemplazando el término d_p por $\frac{6}{S_0}$, donde S_0 es el área superficial de la partícula.

1.4. Las zeolitas como adsorbentes.

Las zeolitas son una familia de minerales aluminosilicatos hidratados altamente cristalinos, que al deshidratarse desarrollan, en el cristal ideal, una estructura porosa con diámetros de poros mínimos de 3 a 10 angstroms, o sea que una zeolita



es un mineral aluminosilicato cuya estructura forma cavidades ocupadas por iones grandes y moléculas de agua con gran libertad de movimiento que permiten el cambio iónico y la deshidratación reversible. Están compuestas por aluminio, silicio, sodio, hidrógeno, y oxígeno. Su estructura cristalina está basada en las tres direcciones de la red con SiO_4 en forma tetraédrica con sus cuatro oxígenos compartidos con los tetraedros adyacentes. Las propiedades físicas proveen aspectos únicos para una variedad amplia de aplicaciones prácticas.

Las zeolitas son caracterizadas por las siguientes propiedades: **(Breck, 1974)**

1. Alto grado de hidratación
2. Baja densidad y un gran volumen de vacíos cuando es deshidratado
3. La estabilidad de su estructura cristalina cuando se deshidrata
4. Las propiedades de intercambio del catión
5. Presenta canales moleculares uniformes clasificados en los cristales deshidratados
6. Por su habilidad de absorber gases y vapores
7. Por sus propiedades catalíticas

Todas las zeolitas son consideradas como tamices moleculares, que son materiales que pueden absorber selectivamente moléculas en base a su tamaño, pero no todos los tamices moleculares son considerados como zeolitas, ya que también el carbón activado, las arcillas activadas, la alúmina en polvo, y la sílice en gel se consideran como tamices moleculares.

1.4.1. Características generales de la zeolita. Tamices moleculares.

Es obvio que si un gas o un líquido están compuestos por dos tipos de moléculas, unas más grandes que las otras, y se dispone de una zeolita cuyos poros o ventanas tengan un tamaño intermedio entre las moléculas pequeñas y las grandes, sólo las primeras entrarán en la zeolita, mientras que las segundas seguirán su camino. Así se habrá separado un componente de otro: la zeolita actúa como un tamiz de moléculas. Fue **J. McBain** quien informó esta propiedad y acuñó



de paso el término tamiz (o malla) molecular, pero fue **R.M. Barrer** quien en los años 40, en Inglaterra, demostró por primera vez que las zeolitas se comportaban como mallas moleculares. Con la síntesis de zeolitas en los 50, las separaciones previamente demostradas en el laboratorio se trasladaron a las fábricas. Así la compañía Union Carbide lanzó al mercado, a principios del 54, adsorbentes a base de zeolitas y, la División Linde, implantó su uso industrial para obtener argón de alta pureza. En efecto, la molécula de argón es ligeramente mayor que el oxígeno y no consigue entrar en la zeolita tipo 4A a baja temperatura. Otra de las primeras separaciones a nivel industrial fue la utilización de zeolita 4A para separar trazas de agua en la sustancia congelante de los refrigeradores caseros, aplicación que aún se mantiene.

Hoy se insiste con razón en que los términos zeolita y tamiz molecular no son realmente sinónimos. En realidad, para ser tamiz molecular no es necesario que el material sea un aluminosilicato cristalino con una red abierta que permita el intercambio de iones y una deshidratación reversible, como es el caso de la zeolita.

1.4.2. Propiedades físicas.

Las propiedades físicas de una zeolita deben de considerarse de dos formas: (a) primero una descripción mineralógica de la zeolita desde el punto de vista de sus propiedades naturales, incluyendo la morfología, hábitos del cristal, gravedad específica, densidad, color, tamaño del cristal o grano, el grado de cristalización, resistencia a la corrosión y abrasión. (b) el segundo desde el punto de vista de su desempeño físico como un producto para cualquier aplicación específica, tomando en cuenta las características de brillantez, color, viscosidad de Brookfield, viscosidad de Hércules, área superficial, tamaño de partícula, dureza, resistencia al desgaste. La caracterización de cualquier zeolita siempre incluye la descripción básica de sus características mineralógicas y una evaluación al cambio con el efecto con la humedad las cuales son consideradas para las aplicaciones comerciales específicas.



1.4.3. Propiedades químicas.

Las aplicaciones de las zeolitas naturales hacen uso de uno o más de sus propiedades químicas, que generalmente incluye el intercambio de iones, adsorción o deshidratación y rehidratación. Estas propiedades están en función de la estructura del cristal de cada especie, y su estructura y composición catiónica. Mumpton describe las siguientes propiedades de la siguiente manera:

Propiedades de adsorción: Las zeolitas cristalinas son los únicos minerales adsorbentes. Los grandes canales centrales de entrada y las cavidades de las zeolitas se llenan de moléculas de agua que forman las esferas de hidratación alrededor de dos cationes cambiables. Si el agua es eliminada y las moléculas tienen diámetros seccionales suficientemente pequeños para que estas pasen a través de los canales de entrada entonces son fácilmente adsorbidos en los canales deshidratados y cavidades centrales. Las moléculas demasiado grandes no pasan dentro de las cavidades centrales y se excluyen dando origen a la propiedad de tamiz molecular, una propiedad de las zeolitas.

Propiedad de intercambio catiónico: Por procedimientos clásicos de intercambio catiónico de una zeolita se puede describir como la sustitución de los iones sodio de las zeolitas faujasitas por cationes de otros tamaños y otra carga. Esta es una de las características esenciales de las zeolitas. En efecto, así se consigue modificar considerablemente las propiedades y ajustar la zeolita a los usos más diversos. El intercambio catiónico se puede efectuar de varios modos:

1. Intercambio en contacto con una solución salina acuosa (intercambio hidrotérmico) o con un solvente no acuoso.
2. Intercambio en contacto con una sal fundida. Por ejemplo, una zeolita A, originalmente con Ca, se pone en contacto con nitratos de litio, potasio o rubidio fundidos hacia 350⁰C.



3. Intercambio en contacto con un compuesto gaseoso. Por ejemplo, una zeolita faujasita Y, originalmente en su forma Na, se pone en contacto con HCl anhidro o NH₃, hacia 250^oC.

El intercambio de iones en una zeolita depende de:

1. La naturaleza de las especies catiónicas, o sea, del catión, de su carga, etc...
2. La temperatura
3. La concentración de las especies catiónicas en solución
4. Las especies aniónicas asociadas al catión en solución
5. El solvente (la mayor parte de los intercambios se lleva a cabo en solución acuosa, aunque también algo se hace con solventes orgánicos)
6. Las características estructurales de la zeolita en particular

A través de la deshidratación - rehidratación basada en el comportamiento de la deshidratación, las zeolitas pueden ser clasificadas según:

- a) Aquellas que muestran cambios estructurales no mayores durante la deshidratación y exhiben continuas pérdidas de peso como una función de la temperatura.
- b) Aquellas que sufren mayores cambios estructurales, incluyendo colapsos (derrumbes) durante la deshidratación, y exhiben discontinuidades en la pérdida de peso.

Un ejemplo típico del primer tipo son las zeolitas naturales como: la clinoptilolita, la mordenita, la erionita, la chabazita y zeolitas sintéticas como lo son las zeolitas A y X, las cuales son termalmente estables de 700 a 800 ^oC. El comportamiento en la deshidratación de las zeolitas en el segundo tipo es semejante a aquel que exhibe pérdida reversible de agua a bajas temperaturas, pero un mayor cambio estructural a una elevada temperatura, y los materiales pierden su carácter zeolítico.



1.5. Desarrollo de procesos a partir de datos de laboratorio.

La tarea del desarrollo de procesos es extrapolar una operación factible a nivel de laboratorio hasta escala industrial, teniendo en cuenta la economía, la seguridad y las condiciones ambientales. (**Villanueva, 1991**)

Además es importante tener presente que aunque se esté trabajando en la obtención de un determinado producto, deben comenzarse las investigaciones de nuevas líneas, porque llegado el momento puede cambiarse a otra tecnología o diversificarse la anterior. De esta forma se evita la paralización de una industria cuando el mercado de su único producto no garantiza una continuidad en el proceso.

La disposición de los residuales se planteará según su agresividad. Siempre debe analizarse la posibilidad de su reutilización, lo que a la vez que elimina un proceso de contaminación, disminuye el costo de producción.

En la actualidad existe un auge dentro de la industria química, encaminado a la búsqueda de productos cada vez más baratos y mejores, lo que se refiere no solo a su calidad, sino también a su compatibilidad ambiental y al aseguramiento de materias primas. Precisamente teniendo en cuenta estos aspectos, se ha ido cada vez con más fuerza a desarrollar los productos naturales. En estos procesos la materia prima fundamental es renovable, pero hay que tener en cuenta su calidad, pues no siempre en todos los lugares ni épocas del año sus características son las mismas.

1.5.1. El escalado en la industria química.

El escalado es el método de diseño más antiguo que existe y este consiste en el desarrollo de una secuencia de trabajos experimentales en los que el sistema se somete a estudios en aparatos de dimensiones cada vez mayores. (**Viera, 1991**)

El problema del escalado está en encontrar precisamente, el factor que involucra la razón de las dimensiones lineales del modelo y el prototipo. (**Ju, 1992; Walas, 1965**)



Es necesario combinar diferentes técnicas que van desde el análisis matemático hasta la comparación de las correlaciones existentes de los resultados obtenidos, cuando se realiza un intento de escalado. **(Novack, 1962)**

El factor de escala a utilizar depende en gran medida de la naturaleza del sistema y del conocimiento que se tenga del mismo **(Villanueva, 1991)**. Cada proceso tiene el suyo específico. **(Himmelblau, 1976)**

1.5.2. Principios de similitud.

Walas reporta que para desarrollar el escalado de equipos es necesario tener en cuenta principios de similitud. Así considera que en Ingeniería Química existen varios, estos son: Similitud geométrica, similitud mecánica y cinemática, similitud térmica y similitud química. **(Walas, 1965)**

La similitud geométrica es la primera que debe tenerse en cuenta, ésta requiere que los sistemas tengan la misma forma geométrica. Dos cuerpos son geoméricamente similares, cuando sus dimensiones guardan una relación de escala-modelo-prototipo.

La ecuación general del escalado entre dos sistemas similarmente geométricos de diámetros D_1 y D_2 es:

$$R = D_2/D_1 = [(P/V)_2 / (P/V)_1]^{1/(3m-1)} = [N_2/N_1]^{1/(m-1)} \quad [1.1]$$

donde:

P/V: potencia por unidad de volumen

N: velocidad de agitación

El coeficiente m ha sido extensamente estudiado. Para sistemas con igual movimiento del fluido (mezclado) toma un valor de 0. **(Trambauze, 1979); (Perry, 1984)**



2

MATERIALES, METODOS Y ANALISIS DE LOS RESULTADOS

2.1. Características de la zeolita empleada.

Cuando se emplea un sorbente, es determinante conocer sus características físicas, químicas y mecánicas, esto en los sorbentes artificiales no es un problema, pues los fabricantes ofrecen todos los datos necesarios para su empleo, ya que sus propiedades, desde que fue desarrollado, le fueron implantadas. En los sorbentes naturales esta tarea es más difícil, debido a la estructura interna no uniforme de los mismos y las diferencias inherentes a su procedencia, así sucede con las zeolitas y fundamentalmente con las naturales, en que la variabilidad de sus características puede ser provocada por muchos factores.

La zeolita empleada en estos experimentos es Clinoptilolita del tipo Heulandita, procedente del yacimiento Tasajera, ubicado en el municipio Remedios de la provincia Villa Clara. En las investigaciones realizadas por **(Martínez, 1992)** y **(Novas, 1987)**, se realizaron estudios técnicos y económicos necesarios para la explotación de dicho yacimiento. Además de los datos aportados por estas investigaciones se tomaron otros, y muchos de los anteriores fueron actualizados según determinaciones e informaciones más recientes.

2.2. Caracterización de la zeolita.

2.2.1. Preparación de la zeolita.

La zeolita utilizada en los experimentos, fue adquirida en una Planta de beneficio ubicada en el yacimiento (El Chorrillo), la misma fue tomada luego de haber sido molida, lavada y secada, pero aún sin tamizar.

La masa total de zeolita procesada fue de 500 Kg, esta presentaba una granulometría que oscilaba entre el polvo y los 7 u 8 mm. Por esta razón fue sometida a una operación de tamizado y beneficio a escala de laboratorio.



El tamizado se realizó en una criba de laboratorio del modelo WLW (RDA), aplicándose el tiempo de tamizado que se obtuvo en la práctica después de haber concluido las primeras experiencias (alrededor de un minuto), pues las fracciones buscadas diferían en cuanto al diámetro medio.

Los diámetros seleccionados y la variación de estos, responden a dos factores fundamentales, los diámetros medios ofertados por la Planta de beneficio existente en el yacimiento y las experiencias que realizaron otros investigadores como (**Chelichev, 1988; Chabalina, 1998; Kesraoul, 1994**). Además se tomó en cuenta que lograr la discriminación de tamaños de partículas muy exigentes en la práctica resulta muy difícil, y tendría que justificarse bien su efecto sobre la intensificación del proceso.

El análisis de tamizado y las fracciones del total obtenidas, aparecen en la siguiente tabla.

Tabla 1. Tamizado de la zeolita beneficiada.

Análisis granulométrico de la zeolita beneficiada			
Tamaño del tamiz (mm)	Peso (Kg)	(% del total)	Dp medio (mm)
< 0.8	239.8	47.46	-
+ 0.8 y -1.0	50.4	19.2	0.9
+ 1.0 y -1.6	24.2	9.2	1.3
+ 1.5 y -2.51	42.8	16.1	2.01
+ 2.51 y -3.25	14.4	5.5	2.92
+ 3.25 y -4	38.0	14.6	3.68
+ 4	90.4	18.08	-
Total	500.0	100	-

El análisis de tamizado demuestra que las fracciones predominantes en la masa total, pertenecen a las menores que 1 mm y mayores de 4 mm. Pero como premisa fundamental, en el estudio en columna o cama fija varios autores refieren para este tipo de adsorbente, que a tamaños menores que 1 mm la caída de presión es muy significativa y a tamaños de partículas con diámetros mayores que 4 mm la superficie de contacto es muy grande, lo que disminuye el poder de adsorción del adsorbente.



Para el estudio realizado en el presente trabajo se toma la fracción promedio de 2,01 mm ya que investigaciones realizadas por Chabalina, (**Chabalina, 1998**) demuestran que para este diámetro de partícula la zeolita Clinoptilolita de tipo Heulandita experimenta sus mayores valores de capacidad de adsorción (**Kesraoul, 1994**).

La zeolita, luego de ser tamizada, era lavada con agua corriente, secada al sol y almacenada de acuerdo al diámetro medio de partículas al que perteneciera, para su posterior empleo en las corridas experimentales.

2.2.2. Parámetros químicos de la zeolita.

Tabla 2. Composición química de la zeolita.

Compuesto	%
SiO ₂	68.40
Al ₂ O ₃	11.90
Fe ₂ O ₃	2.46
TiO ₂	0.38
CaO	3.66
MgO	0.68
Na ₂ O	2.06
K ₂ O	1.16

Esta composición demuestra el alto contenido de silicio y de óxidos de aluminio contenido en la Clinoptilolita del tipo Heulandita, lo cual es una característica importante para el intercambio iónico.

2.2.3. Determinación de la porosidad de la zeolita.

Para obtener los diferentes resultados experimentales que a continuación se muestran, se procedió de la siguiente forma:

Se tomó una probeta de 20 mL tarada y en esta se echó la zeolita con el diámetro de partícula bajo análisis hasta el aforo de 20 mL y entonces se pesó



luego se le añadió mercurio hasta el aforo, y se pesó para obtener el volumen vacío por la diferencia de peso:

$$m_{\text{mercurio}} = m_{\text{zeolita con mercurio}} - m_{\text{zeolita}}$$

luego el volumen seco será:

$$V_{\text{seco}} = V_{\text{mercurio}} = \frac{V_{\text{mercurio}}}{\rho_{\text{mercurio}}}$$

Conocido el volumen hueco, tendremos que:

$$\xi = \frac{\text{Volumen del lecho}}{\text{Volumen seco}}$$

Estas aplicaciones fueron replicadas 4 veces luego de haber analizado las mejores condiciones de trabajo y los resultados obtenidos se muestran a continuación:

Tabla 3. Determinación de la porosidad media.

Diámetro medio (mm)	Porosidad 1	Porosidad 2	Porosidad 3	Porosidad 4	Porosidad 5	Porosidad 6
2.00	0.511	0.513	0.512	0.51	0.513	0.518

2.4.1. Parámetros físicos de la zeolita.

Para la caracterización física del material se tuvieron en cuenta los siguientes parámetros:

- Densidad real
- Densidad aparente
- Densidad por apisonamiento
- Porosidad
- Factor de forma
- Compresibilidad



donde:

$$Dr = \frac{M - m}{V - \frac{Ml}{d}} \quad , \quad Da = \frac{mz}{Va}$$

$$Dp = \frac{mz}{Vp} \quad y \quad C = \left(1 - \frac{Da}{Dp} \right) * 100$$

MI: masa del picnómetro con benceno

M: masa del picnómetro más la masa de zeolita

mz: masa zeolita

mL: masa del benceno

d: densidad del benceno

Da: densidad aparente

Va: volumen aparente

Dp: densidad por apisonamiento

Vp: volumen por apisonamiento

M: masa del picnómetro

V: volumen del picnómetro

P: porosidad

C: compresibilidad

Tabla 4. Parámetros físicos de la zeolita.

Parámetros	Resultados
Da	0.9694 g/L
Dp	1.1163 g/L
Dr	5.3016 g/L
C	13.1595 %



2.5. Instalaciones y procedimiento general para experiencias dinámicas o en columnas.

2.5.1. Estudio en columna.

Mediante este estudio en columna podemos determinar la capacidad de adsorción que presenta la zeolita en condiciones dinámicas, así como los principales parámetros adimensionales que caracterizan el sistema.

Las corridas se desarrollaron en una columna de 3.4 cm de diámetro interno y de altura 72 cm, la caída de presión se controló adicionando cada cierto tiempo un volumen de solución equivalente al gastado. Se pesó una masa de zeolita de 38g de diámetro de partícula de 2 mm y se utilizó lana de vidrio para retener la zeolita en la misma. El adsorbato empleado fue un alcohol con 90 °GI el cual se hizo pasar de manera continua con un flujo de 9 L/min. La toma de muestra para el análisis de los resultados se hizo cada 20 min. Los experimentos dinámicos realizados, tenían como finalidad, obtener las curvas de agua deshidratada de la forma adsorbente Vs tiempo, (comúnmente conocidas como curvas dinámicas o de ruptura), estas curvas permiten determinar parámetros de diseño tan importantes como; el tiempo de acción protectora, el volumen procesado y la capacidad de intercambio dinámica, al mismo tiempo permiten conocer el tiempo total de equilibrio y su correspondiente volumen.

2.6. Estudio del proceso de sorción en condiciones dinámicas.

El comportamiento de los parámetros de equilibrio y la determinación de algunos de los parámetros físicos, como densidad aparente, densidad por apisonamiento, entre otras, demuestran que se puede enfrentar el estudio del proceso en condiciones hidrodinámicas (estudio en lecho fijo o en columna).

2.6.1. Determinación de los parámetros fundamentales del estudio en columna a nivel de laboratorio.

Para la determinación de los parámetros fundamentales de la columna o lecho fijo se procedió con la metodología expuesta anteriormente (epígrafe 2.5). Las



mediciones realizadas en dicho estudio dieron la posibilidad de obtener la curva de ruptura. **(Tabla 5 y Figura VI)**

Tabla 5. Valores experimentales obtenidos en el laboratorio.

Corridas	% Alcohol	% Agua	Tiempo
1	99	1	1
2	99	1	2
3	99	1	3
4	99	1	4
5	99	1	5
6	99	1	10
7	99	1	15
8	99	1	20
9	99	1	25
10	99	1	30
11	99	1	35
12	99	1	40
13	96	4	45
14	95	6	50
15	92	8	55
16	92	9.27	60
17	90	10	65
18	90	10	70
19	90	10	75



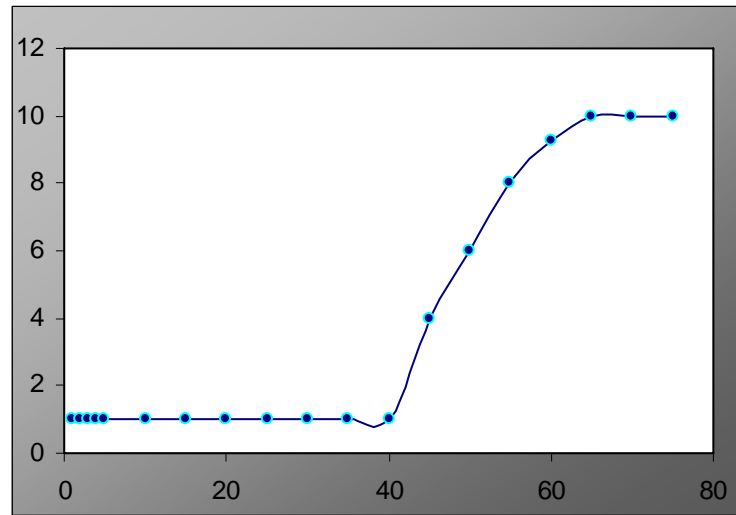


Figura VI. Curva de ruptura.

A partir del análisis de esta curva se obtuvieron los parámetros fundamentales que caracterizan el régimen dinámico del estudio en cuestión.

Tabla 6. Valores de capacidad de sorción dinámica para la zeolita en estudio.

Zeolita	A_d (mg/g)	V_{sup} (L/sm ²)	T_{pr} (min)	Q(L/min)	h_0 (m)
Heulandita	0.16	0.16	40	9	4.76

Del análisis de la Tabla 6 tenemos que el valor de la capacidad de adsorción del adsorbente es similar al valor de la capacidad de intercambio teórica de este tipo de zeolita reportado en la literatura (**Breck, 1974**); (**Wark, 1993**); (**Keane, 1995**). Otro de los parámetros fundamentales en el estudio en cama fija lo constituye la altura de la zona de transferencia de masa, considerando que la altura de la cama utilizada en las experiencias de laboratorio fue de 0,5 m y comparándolo con el valor de este parámetro tenemos que son muy cercanos, por tanto podemos considerar que los procesos de transferencia de masa (zeolita – agua eliminada) están favorecidos a lo largo de la altura del lecho.



2.6.2. Determinación de los números adimensionales de transferencia de masa en régimen dinámico.

Entre los parámetros fundamentales de la transferencia de masa en régimen cinético, lo constituyen los cálculos de los números adimensionales, que brindan una gran información acerca de la transferencia de masa.

Tabla 7. Números adimensionales de las columnas.

	B_i	P_e	R_e	S_c
Zeolitas	950215.1473	123.85	0.144116	859.375

El tipo de flujo puede ser caracterizado mediante el número de Reynolds, en nuestro caso en particular de flujos a través de tubos, los valores del número de Reynolds corresponden a un flujo laminar. En este régimen, la transferencia de masa no tiene el mismo comportamiento que en flujo turbulento, por lo que nuestro sistema de transferencia de masa va a estar condicionado por la difusión molecular, donde no es importante la influencia de las paredes del tubo. Cuando en un régimen laminar todas las condiciones externas son iguales (temperatura, presión, flujo, viscosidad), la influencia principal viene dada por la variación del número de Reynolds que depende directamente del flujo alimentado. Los valores del número de Peclet se corresponden con las condiciones de trabajo. También fue determinado el valor del número Biot. De estos se puede destacar que se corresponden con las condiciones de trabajo, o sea pequeñas velocidades de flujo.

2.7. Escalado de la columna.

A partir de las condiciones a nivel de laboratorio encontradas y que se reflejan en el epígrafe anterior para la deshidratación del etanol, se procedió a desarrollar un estudio a escala superior.

El mismo se realiza manteniendo el poder adsorción del modelo constante (0,16 mL/g) así como la velocidad superficial (0,16 L/sm²) y se toma en consideración una altura de relleno de 1 m.



Tabla 8. Parámetros de escalado de la columna.

Capacidad (L)	Masa de zeolita (Kg)	Diámetro de la columna (cm)	Flujo (L/s)
10	2.33	5.7	0.000408
20	6.36	8.0	0.010
30	10.50	10.0	0.0000125

Este escalado se realiza con la finalidad de ser aplicado en una Planta de Producción de Biodiesel, que necesita para la elaboración del mismo una capacidad de 30 L/día de alcohol deshidratado. Con los resultados alcanzados tenemos que la torre de adsorción debe cumplir los siguientes parámetros para su fabricación a escala de laboratorio:

Altura de la columna: 2m

Altura del relleno: 1m

Diámetro de la columna: 10 cm

Velocidad Superficial: 0.16l/sm²

Flujo volumétrico: 1.25*10⁻⁵

Masa de zeolita: 16.875 Kg

Grado alcohólico inicial: 90 °Gl



Conclusiones

1. La zeolita empleada presenta una baja densidad aparente, porosidad y compresibilidad dentro de los límites de los sólidos porosos.
2. La zeolita utilizada puede ser empleada como adsorbente para los procesos de deshidratación del etanol en condiciones hidrodinámicas, mostrando una capacidad de adsorción de 0,16 mL/g.
3. Se realizó el estudio de escalado a nivel de Planta Piloto partiendo de los resultados obtenidos en las experiencias del laboratorio, determinándose los principales parámetros de diseño de la columna.



Recomendaciones

1. Realizar un estudio termodinámico y cinético del proceso en condiciones estáticas.
2. Realizar un diseño de experimentos para optimizar todas las variables (altura de la cama, flujo, diámetro de partícula, concentración inicial, etc...) que intervienen en el proceso en condiciones dinámicas a escala de laboratorio.
3. Realizar estudios que permitan dar continuidad al tema abordado en aras de ser empleado en una experiencia industrial.



Bibliografía

1. Adsorbents Fundamental and Applications. Ralph yang. 2003 (red)
2. Aguilar S.A. Destilación y Rectificación. Madrid. 1994
3. Aiba Shuchi. "Biochemical Engineering "Academic Press New York.p77-86.1985
4. Alemán, Lester. Trabajo de diploma "Obtención de productos de alto valor agregado a partir de mezclas hidroalcohólicas. 2001
5. Analysis of the environmental impact of butylacetate process through the WAR algorithm. Chem. Eng. Sci. 59: 5839-5845.
6. Aristodou A, Penttilä. M (2000). Metabolic engineering applications to renewable resource utilization. Curr. Opin. Biotechnol. 11: 187- 198.
7. Bering B.M Dubinin and V Serspensky. Colloid Interface. Sci, 38, 186, 1972
8. Birizuela Enrique .Aspectos fundamentales del diseño de plantas industriales .1991
9. Blanco G. La producción de alcohol a partir de la industria azucarera y sus posibilidades. Editorial científica-técnica. La Habana.1982
10. Blanco. S, Gamarra, A., Cuevas, C., Ellenrieder, G., "Ethanol production by coupled saccharification and fermentation of sugar cane bagasse", Biotechnology Letters, 4, N 10, p.p. 661-666, 1982
11. Borrero MAV, Pereira JTV, Miranda, EE (2003) an environmental management method for sugar cane alcohol production in Brazil. Biomass Bioenerg. 25: 287-299.
12. Budich M, Brunner G (2003) Supercritical fluid extraction of ethanol from aqueous solutions. J. Supercrit. Fluid 25: 45-55.



13. Cañizares, T. Aplicación del análisis de proceso al escalado del reactor G-0. Tesis para optar por el grado Científico de Doctor en Ciencias Técnicas. UCLV.1997.
14. Cardona C, Sánchez, (2004). Analysis of integrated flow sheets for biotechnological production of fuel ethanol. En PRES 2004 - 16th Internet. Cong. - Chemical and Process Engineering (CHISA 2004). Praga, República Checa. (Formato CD).
15. Cardona CA, Marulanda VF, Young D (2004)
16. Cardona CA, Sánchez OJ, Montoya MI, Quintero JA (2005) Analysis of fuel ethanol production processes using lignocellulosic biomass and starch as feedstocks. En 7th World Congress of Chemical Engineering. Glasgow, Escocia, RU. (Formato CD).
17. Celcio L. Introducción a los procesos de adsorción, Teoría y aplicaciones. UFRN. Natal. Brasil 1997
18. Chandra, S. "Effluent minimization-a little water goes a long way". Tappi journal. Vol. 80, No 12. December, 1997
19. Chemical Engineering Progress. Advances in distillation Column design. May.1992
20. Chemical Engineering Progress. Fractionating Column Economics. Evan A. June-May.1982
21. Chemical Engineers. Revista Número 75. Volumen 108. 2001
22. Chemical process Equipment. Walas, 1990 (red)
23. Chianese A, Zinamosca F (1990). Ethanol dehydration by azeotropic distillation with a mixed-solvent entrainer. Chem. Eng. J. 43: 59-65.
24. Chin PM, Ingledew WM (1994) Effect of lactic acid bacteria on wheat mash fermentations prepared with laboratory backset. Enzyme Microb. Technol. 16: 311-317.



25. Chotani G, Dodge T, Hsu A, Kumar M, LaDuca R, Trimbur D, Weyler W, Sanford K (2000)
26. Clark Shove R. Elements of Fractional distillation. Dec.1992
27. Colectivo de autores. Alcohol. Manual de los derivados de la caña de azúcar. Cuba.1988
28. Cripps, H. "Process integration in the pulp and paper industry". Tappi journal. Vol. 81, No 10. February, 2000
29. Curso de Postgrado. UFRN. Natal Brasil. Celcio L 1997
30. D:\Profesores Ing. Química\Nancy Lopez\maidelf\INTERNET\ethanol.htm
31. Donald Q, Kern. Procesos de transferencia de calor. 1998
32. Dunn, R; Bush, G. E. "Using process integration technology for cleaner production". Journal of cleaner production. Vol. 8, pp 1-23, 2000
33. Dunn, R; El-Halwagi, M. M. "Synthesis and optimization for environmental process design-A review of the state of the art". Spring meeting session 109. AICHE, 1997
34. Espinosa R. Método de cálculo para intercambiadores de calor no convencionales. Cuba.1990
35. Fair Janes. "Understand Distillation Column Debotlenecking option. Chemical Engineering Progress. June 1996. p-42-47.
36. García A., "Cera, destilación, refinación, cachaza." Revista ICIDCA. Vol: 21, N^o: 2, 1987
37. Gauss WF (1976) Manufacture of alcohol from cellulosic materials using plural ferments. Patent US3990944.
38. Goodrum, J. W.; Geller, D.P. and Adams, T.T. "Rheological characterization of animal fats and their mixtures with No 2 fuel oil "Biomass and Bioenergy. 24 (2003) 249-256.



39. Granger. B. G. Operaciones Básicas de Ingeniería Química .Tomo II. Ed.Rev.1989
40. Grisales R, Cardona CA, Sánchez OJ, Gutiérrez LF (2005) Heat integration of fermentation and recovery steps for fuel ethanol production from lignocellulosic biomass. En 2nd Mercosur Cong. Chemical Engineering and 4th.
41. Gros HP, Díaz S, Brignole EA (1998) Near-critical separation of aqueous azeotropic mixtures: process synthesis and optimization. J. Supercrit. Fluid 12: 69-84.
42. Guilliland R. Elements of Fractional Distillation .4ta.Ed.
43. Hamad, A; Varma, V. "Mass integration analysis: a technique for reducing methanol and effluent discharge in pulp mills". Tappi journal. Vol. 81, No 10.October,1998
44. Hengstebec, R J. Distillation, Principles and Design Procedures, ReinHolland publishing Corporation, N Y, 1961
45. Hernán Palacios. Fabricación de alcohol. Salvat. Editores S.A.1956..
46. Hernández Alemán Merardo "Alternativas para mejorar la eficiencia en la destilería de alcohol anexa al CAI George Washington". UCLV.1991
47. Himmelblau, D. Análisis y simulación de procesos. Barcelona. Editorial Reverte. 1976. Pág. 365.
48. Hines A. y Maddox. R. Mass Transfer Fundamentals and Applications. Prentice Hall.1989
49. Hines and Maddox. Fundamentals Mass transfer. Applications. 1985
50. Holland Ch. D. Fundamentos de destilación de mezclas multicomponentes. México 1992
51. Humphrey. J. H."Separation Technologies and opportunity for savings". Chemical Engineering Progress, 88(3)(32-41).1991



52. James and colab. Biochemical Journal. 63, 144-152. 1956
53. Jover de la P., Josefina A. Tesis en opción al título de doctor en C.T. "Caracterización de la fermentación alcohólica de melazas en función de los componentes volátiles no etanol". Santa Clara. 2000
54. Ju, L. K. Improve scale up strategies of bioreactors. Bioprocess Engineering Journal. 8. 49-53. 1992
55. Kasatkin, A. G, Operaciones básicas y aparatos de la industria química. Ciudad de La Habana. Editorial Pueblo y Educación, tomo II. 1985
56. Kays W. M. London A.L .Heat Exchangers. 2^{da} Edición New York. 1974
57. Kern, D.Q. Procesos de transferencia de calor. Editorial Pueblo y Educación. La Habana. 1979
58. Kern, Donald Q. "Procesos de Transferencia de Calor". Edición Revolucionaria. 1975
59. Kirschbaum, Emil. Destilación y rectificación. Editorial Aguilar S.A., Madrid. 1954
60. López Bello N. Tesis en opción al título de master en análisis de Procesos. Estudio de alternativas de alcohol superfino. 1999
61. Magnet, R. y otros. Study of the influence of microorganisms in the rum composition: Aromatic potencial bacteria and yeasts. Memorias de TIPAL '97. Primer Taller Internacional de Alcohol. Universidad de Matanzas, 1997
62. Max. S. Peters. Plant design and economics for Chemical Engineers. Ed. 1980
63. Mc Cormick. J. E. "A correlation for distillation stages in reflux. Chemical Engineering 95(13), 75-76. 1988
64. McCabe W. C. Operaciones Unitarias de Ingeniería Química. 1977
65. Mercosur Cong. Process Systems Engineering. Río de Janeiro, Brasil. (Formato CD).



66. Navarro Campa .Importancia de la destilación de alcohol en la corporación cuba-ron. S.A.1996
67. Ngai. L. Two programs for multicomponentes distillation. Chemical Engineering. 1984
68. Noureldin, M. B; El-Halwagi, M. “Interval-based targeting for pollution prevention via mass integration”. Computers and Chemical Engineering, 23 pp 1527-1543, 1999
69. Noureldin, M. B; El-Halwagi, M. “Pollution prevention targets through integrated design and operation”. Computers and Chemical Engineering, 24 pp 1445-1453, 2000
70. Novack, J. Process scaleup by sequential experimentation and mathematical optimization. Chemical Engineering. 58 (2). Febrero. 1962
71. Obregón J. F. Folleto Impreso. Cálculos elementales en destilerías .1979
72. Palacio, H; Fabricación de alcohol. Editorial Salvat.s.a. Primera Edición. 1956
73. Pavlov K. F. Problemas y ejemplos para el curso de operaciones básicas y aparatos en tecnología química. Editorial MIR, Moscú, 1981
74. Pavlov, K. F. “Problemas y Ejemplos Para el Curso de Operaciones Básicas y Aparatos en Tecnología Química”. Tomos I y II. Editorial MIR. Moscú, 1981
75. Perry and c. Chilton. Chemical Engineering handbook. Mc Graw Hill 5ta editions.
76. Perry, R. Chemical Engineers Handbook. 6ta. Ed. Mc. Graw-Hill Book Company, Tomo I. 1984
77. Perry, Robert H. “Chemical Engineering Handbook”. Primera Parte, Segunda Parte y Tercera Parte. Edición Revolucionaria, 1989.
78. Perry. M. R. Chemical Engineers HandBook. Tomo I. 6^{ta}ed.
79. Perry. M. R. Chemical Engineers HandBook. Tomo II. 6^{ta}ed.
80. Perry. Robert H. “Chemical Engineering Handbook”. 6th Ed, 1999



81. Peters, Max. S. "Plant Design and Economics for Chemical Engineers". Editions Revolutionary. 1980
82. Producto de etanol pelo proceso denominado Biostel. Revista Brasil Brasileiro vol c.19782
83. Roche. S. A. Métodos aproximados de diseño y modelación de equipos de destilación México.1988
84. Rodríguez, Roniel. Trabajo de diploma "Alternativas para la obtención de alcohol de alta pureza". 2000
85. Rojas González, M. Trabajo de diploma "Alternativas para la producción de alcohol superfino". 1998
86. Romero D., J.C. "La zeolita." Instituto de investigaciones geológicas. Habana 1978
87. Rosabal Vega, Julio M. "Hidrodinámica y Separaciones Mecánicas". Edición ENPES. Habana. 1998
88. Rosabal, J.M. Hidrodinámica y separaciones mecánicas. Tomo 1. Edición ENPES. La Habana. Mayo, 1998
89. Ross S and J. P Oliver. On Physical adsorption. Wiley Interscience. New York, 1964
90. Rudenko, G. Et. al. "Filtro de zeolita (clinoptilolita) para el tratamiento de aguas con alta turbiedad en la región de los Carpatos". . Jimia, I. Tecnología Vod. V (1), (1983)
91. Ruthven d. principles of adsorption and adsorption Processes. John Wiley / Sons New York. 1984
92. Site Web: <http://www.distillationgroup.com/distill.htm> Distillation. The distillation Group, Inc. 2002
93. Smith B. D. Diseño de procesos de múltiples etapas. New York.1973
94. Smith. B. D. Design of Equilibrium stages.1972



95. Stichlmair. H."Separation of azeotropic mixtures enhanced distillation. Chemical Engineering Progress 85(1)63.1989
96. The commercial production of chemicals using pathway engineering. Biochim. Biophys. Acta 1543: 434-455.
97. Timar R."X, T Method and effective distillation algorism. Hungary Journal of Chemical Engineering(10)1-107-117.1980
98. Trambauze, P. Filosofía del escalado. Chemical Engineering. September. 1979
99. Treybal R. Operaciones con transferencia de Masa. Editorial Hispanoamericana. 1986
100. Treyball. R. E. Operaciones con transferencia de masa. 1977
101. Ulrich, D. G. "Diseño y Economía de los Procesos de Ingeniería Química.
102. Ulrich, G. D. "Procesos de Ingeniería Química". Edición Revolucionaria, 1986
103. Ulrich. G. D. Procesos de ingeniería química.1986
104. Vera, L.M., "Extracción de alcoholes de alto peso molecular a partir de la cachaza y sus derivados". T.G.C. Dr. Ciencias Técnicas. UCLV. 2000
105. Viera, B. R. Diseño y análisis de reactores químicos. Tomo 1. La Habana. ENPES, 1991
106. Vilbrandt, Frank C. Chemical Engineering plant design. Cuarta Editions. New York. 1959
107. Villanueva, R. G. Aspectos fundamentales acerca de las operaciones de extracción. 1991
108. Villena M. Destilación de alcohol. Eliminación de impurezas. España.1990
109. Walas, S.M. Cinética de las reacciones químicas. Editorial Pueblo y Educación. La Habana. 1965
110. www.matche.com/EquipmentCost



111. www.matweb.com/

112. www.meps.co.uk/

113. Young R Gas Separation by adsorption Processes. Butterworth. London. 1987

114. Young, D.M and A.D Crowell. Physical Adsorption of gases. Butterworth, London. 1962

