



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE
HIDALGO**



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
DESHITRACIÓN DE ETANOL CON EFECTO DE SALES**

TESIS PRESENTADA POR:

BEATRIZ ADRIANA MARTÍNEZ LARA

**A la División de Estudios de Posgrado de la
Facultad de Ingeniería Química como
requisito parcial para obtener
el grado de:
MAESTRO EN CIENCIAS
EN
INGENIERÍA QUÍMICA**

Morelia, Michoacán.

Septiembre 2007

RESUMEN

Por

Beatriz Adriana Martínez Lara

Agosto del 2007

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Dirigida por: Dr. Agustín Jaime Castro Montoya

La deshidratación de la mezcla etanol-agua debe ser tratada mediante alguna operación de separación no convencional, como son: destilación a condiciones de vacío, destilación azeotrópica, destilación extractiva, separación con membranas, adsorción con malla molecular y/o resinas de intercambio iónico, destilación con efecto de sales iónicas o con alguna combinación de las operaciones anteriores. En este trabajo se presenta una comparación de dos alternativas para la deshidratación de etanol: destilación extractiva con solventes (etilenglicol) y destilación extractiva con efecto de sales iónicas (cloruro de calcio). Partiendo de una mezcla diluida de etanol en agua se desarrollan las alternativas de separación y se realiza la simulación en la plataforma de Aspen Plus 11.1. Se realiza un estudio paramétrico, dónde se consideran como variables de búsqueda: el número de platos, la localización de las corrientes de alimentación y la relación de reflujo de cada una de las columnas con el objetivo de minimizar los costos totales anuales de operación para lograr una corriente con una concentración de 99.0 % molar de etanol. Para el cálculo de los costos totales anuales se considera la aportación del costo de inversión (columnas e intercambiadores de calor) y el costo de la energía requerida y se amortiza la inversión para un periodo de tres años. Con etilenglicol y glicerol es posible deshidratar el etanol, lográndose una mejor separación con el primero de ellos, sin embargo, no se debe descartar que en un futuro se use el glicerol ya que es de origen natural. En la destilación extractiva con cloruro de calcio se logra una reducción considerable en los costos totales anuales comparada con las técnicas de extracción con solventes.

Dedicatoria

A dios:

Por haberme permitido llegar hasta este punto haberme dado salud para lograr mis objetivos además de su infinito amor y bondad.

A mi madre:

Por sus consejos, sus valores, y por la motivación constante que ha permitido ser una persona de bien.

A mis amigos:

Maria Esther, Manuel, Gladys y Fernando por su apoyo incondicional.

A mi hermano Josué:

Por su ejemplo de lucha ante la vida.

A mi sobrino Josué:

Por esa hermosa son risa que me brinda siempre.

A Marco Antonio:

Por ser una persona tan especial en mi vida.

A todos aquellos que de alguna manera contribuyeron a este trabajo gracias.

INDICE

Lista de tablas

Lista de figuras

Agradecimientos

1 Introducción	1
1.1 Motivación	1
1.2 Revisión de tesis	5
2 Antecedentes	6
2.1 Mercado de la industria del etanol	6
2.2 Proceso de producción de etanol	7
2.3 Azeotropía	10
2.3.1 ¿Qué es un azeótropo?	10
2.3.2 Equilibrio líquido-vapor y no-idealidades	11
2.3.3 ¿Cómo se forma un azeótropo?	16
2.4 Métodos de separación de mezclas azeotrópicas	17
2.4.1 Destilación extractiva	17
2.4.2 Destilación azeotrópica	20
2.4.3 Destilación a diferentes presiones	22
2.4.4 Separación con membranas	26
2.4.5 Adsorción	29
2.4.6 Destilación con sales	30
2.5 Diagrama de equilibrio etanol-agua	33
2.6 Efecto de la sal en el equilibrio líquido-vapor	35

2.6.1 Efecto de la solvatación	36
2.7 Hipótesis	45
2.8 Objetivos	45
3 Metodología	46
3.1 Descripción del caso de estudio	46
3.2 Aspectos de diseño de columnas de destilación	47
3.3 Destilación extractiva	50
3.4 Destilación con efecto de sales	51
3.5 Cálculo de costos	54
3.5.1 Longitud de la columna	56
3.5.2 Diámetro de la columna	56
3.5.3 Costos de energía	58
4 Resultados y análisis	59
4.1 Separación por medio de destilación extractiva	59
4.1.1 Destilación extractiva con etilenglicol	63
4.1.2 Destilación extractiva con glicerol	68
4.2 Separación por medio de destilación extractiva con sales	72
4.2.1 Destilación extractiva con cloruro de calcio con dos columnas	72
4.2.2 Destilación extractiva con cloruro de calcio con una columna	76
Conclusiones	80
Anexo I	82
Anexo II	93
Referencias	95

LISTA DE TABLAS

2.1	Energías de enlace para el puente de hidrógeno	39
2.2	Entalpía de disolución en (KJ/mol) a 298K	40
2.3	Radios iónicos de iones	41
3.1	Especificación de la corriente a separar	46
3.2	Variables manipuladas y restricciones de destilación extractiva	51
3.3	Condiciones de operación para la columna con efecto sales	51
3.4	Variables manipuladas y restricciones para la destilación con sales	53
3.5	Variables manipuladas y restricciones para destilación con sales	54
3.6	Bases económicas	55
4.1	Resultados de la columna C1 con 30 platos totales	59
4.2	Resultados de la columna C1 para 30 platos totales	60
4.3	Resultados de la columna C1	61
4.4	Condiciones de operación para la columna extractiva con etilenglicol	63
4.5	Parámetros optimizados para la destilación con etilenglicol	68
4.6	Parámetros optimizados para la destilación con glicerol	72
4.7	Parámetros de alimentación y operación para destilación con sales	73
4.8	Resultados de la columna C2 destilación con efecto de sales	73
4.9	Parámetros optimizados para la destilación con cloruro de calcio para las dos columnas	76
4.10	Parámetros de alimentación y operación para destilación con sales	77
4.11	Parámetros optimizados para C1 con cloruro de calcio	79

LISTA DE FIGURAS

1.1	Técnicas generales de separación	2
1.2	Diagrama esquemático de la celuloquímica	4
2.1	Producción histórica de etanol en USA	7
2.2	Proceso de molido en seco	8
2.3	Proceso de molido en húmedo	9
2.4	Proceso a partir de materiales lignocelulósicos	10
2.5	Presiones parciales y total para la mezcla éter isopropílico-isopropanol a 70°C	13
2.6	Equilibrio líquido-vapor para la mezcla éter isopropílico-isopropanol a 101 kPa	13
2.7	Diagrama de fases para la mezcla éter isopropílico-isopropanol a 101 kPa	14
2.8	Presiones parciales y total para la mezcla acetona-cloroformo a 60°C	15
2.9	Equilibrio líquido-vapor para la mezcla acetona-cloroformo a 101 kPa	15
2.10	Diagrama de fases para la mezcla acetona-cloroformo a 101 kPa	16
2.11	Esquema típico de destilación extractiva	19
2.12	Ubicación de las corrientes en un diagrama ternario	19
2.13	Balance de materia en las tres columnas	20
2.14	Destilación azeotrópica	21
2.15	Equilibrio líquido-vapor para el etanol-agua	23
2.16	Efecto de la presión en la temperatura del azeótropo	23
2.17	Equilibrio líquido-vapor para el etanol-benceno	24
2.18	Efecto de la presión en la concentración del azeótropo	24
2.19	Curva T-x-y para un sistema A-B a diferentes presiones	25
2.20	Configuración de destilación para un azeótropo de temperatura mínima	26
2.21	Funcionamiento de membranas	27
2.22	Principio de la a) pervaporación y de b) permación de vapor 1: módulo de membranas, 2: condensador, 3: bomba a vacío, adaptado por Jansen	28
2.23	Sistema de adsorción de etanol	30

2.24	Equilibrio líquido-vapor para el sistema $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}-\text{CaCl}_2$ a 298°K. datos experimentales	32
2.25	ELV para el sistema etanol-agua-etilenglicol-cloruro de calcio (♦), sistema etanol-agua-etilenglicol (●)	33
2.26	Diagrama de presiones parciales y total para el sistema etanol agua a 20°C	34
2.27	Diagrama de fases para la mezcla etanol-agua a 101 kPa	34
2.28	Equilibrio líquido-vapor para el sistema etanol-agua a 101kPa	35
2.29	Diagrama representativo de la solvatación para un sistema agua-cloruro de sodio	37
2.30	Comportamiento de los coeficientes de actividad para la presión de vapor	42
2.31	Comparación del número de solvatación para cada componente puro con cloruro de calcio	43
2.32	Diagrama de equilibrio para el sistema etanol-agua representado con círculos vacíos son la predicción con el modelo NTRL; para el sistema etanol-agua- CaCl_2 se representa con los círculos llenos se obtuvieron experimentalmente	44
3.1	Efecto de la relación de reflujo sobre la composición del destilado	48
3.2	Efecto del número de platos sobre la composición del destilado	49
3.3	Efecto del plato de la alimentación sobre la composición del destilado	49
3.4	Diagrama de flujo del proceso de destilación extractiva	50
3.5	Efecto del tipo de sal en la separación de etanol con respecto a la relación de reflujo	52
3.6	Diagrama de flujo del proceso de destilación con efecto sales para dos columnas	53
3.7	Diagrama de flujo del proceso de destilación con efecto de sales con una columna	54
4.1	Efecto de NT sobre los costos de C1	62
4.2	Efecto de NT sobre la relación de reflujo de C1	62
4.3	Efecto de NT sobre la carga térmica del hervidor C1	63

4.4	Efecto de NT sobre los costos de C2 con etilenglicol	64
4.5	Efecto de NT sobre la relación de reflujo para C2 con etilenglicol	65
4.6	Efecto de NT sobre la carga térmica del hervidor para C2 con etilenglicol	65
4.7	Efecto de NT sobre los costos para C3 con etilenglicol	66
4.8	Efecto de NT sobre la relación de reflujo para C3 con etilenglicol	67
4.9	Efecto de NT sobre la carga térmica del hervidor para C3 con etilenglicol	67
4.10	Efecto de NT sobre los costos de C2 con glicerol	69
4.11	Efecto de NT sobre la relación de reflujo para C2 con glicerol	69
4.12	Efecto de NT sobre la carga térmica del hervidor para C2 con glicerol	70
4.13	Efecto de NT sobre los costos de C3 con glicerol	70
4.14	Efecto de NT sobre la relación de reflujo para C3 con glicerol	71
4.15	Efecto de NT sobre la carga térmica del hervidor para C3 con glicerol	71
4.16	Efecto de NT sobre los costos de C2 con cloruro de calcio	74
4.17	Efecto de NT sobre la relación de reflujo para C2 con cloruro de calcio	75
4.18	Efecto de NT sobre la carga térmica del hervidor para C2 con cloruro de calcio	75
4.19	Efecto de número de etapas en los costos para una columna con efecto de sales	77
4.20	Efecto de la relación de reflujo con respecto al número de etapas	78
4.21	Efecto de la carga térmica con respecto al número de etapas	78
4.22	Comparación de los proceso en función de costo total anual	79

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi agradecimiento a todas las personas y organismos que me han ayudado y han hecho posible la realización del presente trabajo.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por brindarme la oportunidad para la realización de mis estudios.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por otorgarme la beca para el apoyo en mis estudios de Posgrado.

A mi madre Magdalena que ha sido un ejemplo de lucha y entereza en momentos difíciles, y por su gran apoyo a lo largo de mi vida.

A mi hermano Josué por su apoyo cuando lo necesite.

A mi asesor el Dr Agustín Jaime. Castro Montoya por su asesoramiento en el proyecto de tesis.

A mis compañeros de Posgrado: Gladys, Eunice, Teoxual, Xiomara, Pedro, Francisco y Martín, por los gratos momentos que pasamos juntos.

A mis amigas Gladys, Maria Esther y sus hermanas porque son de esa clase de personas que todo lo comprenden, escuchan y brindan su ayuda cuando es necesario.

A mis sinodales: Dr Rafael, Dra. Ma. del Carmen, Dr Medardo, M.C Jaime, por su apoyo en las correcciones y propuestas del proyecto.

A Marco Antonio por brindarme su amor incondicional durante todo el proceso de la maestría; te has ganado mi cariño, admiración y respeto.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Motivación

La industria química de procesos manufactura productos que en la mayoría de las ocasiones requieren de etapas finales de recuperación y purificación. Estas etapas finales dependen de la fuente de las materias primas, las cuales pueden ser: productos naturales, de origen animal, químicos intermedios y/o subproductos. A diferencia del proceso de mezclado el cual es natural y espontáneo, el proceso inverso, la separación de una mezcla en sus componentes no es espontáneo y requiere una cierta cantidad de energía para llevarse a cabo. En términos generales la separación de una mezcla en sus constituyentes se puede clasificar en cinco técnicas industriales (Seader, Henley 2006) las cuales se muestran en la Figura 1.1. La más común de ellas implica la generación de una segunda fase (vapor, líquida o sólida) la cual es acompañada por transferencia de energía o por reducción de presión. Una segunda técnica es por la adición de una segunda fase (líquida) al sistema en forma de solvente. Un poco menos común pero actualmente esta en crecimiento es la técnica que usa una barrera que restringe o impulsa el movimiento de ciertas especies químicas presentes en la mezcla. De igual manera la técnica que adiciona una fase sólida, la cual puede actuar como adsorbente o como acarreador, está en crecimiento. Finalmente la aplicación de campos externos, que pueden ser de varios tipos se está utilizando para separaciones específicas. A pesar de que la destilación (técnica de generación de fase) consume más del 95 % de la energía total usada para la separación de mezclas en la industria química de procesos (Ognisty, Kellogg ,1995), por su madurez tecnológica es la técnica de separación mayormente usada (Seader, Henley, 2006). Si aunado a esto, le agregamos que cuando dos o más componentes se mezclan pueden formar, debido a sus fuerzas de interacción molecular, ciertas condiciones de "inseparabilidad", se genera un motivante para estudiar propuestas de modificación de técnicas de

separación, como la posibilidad de adicionarle agentes másicos sólidos como son las sales iónicas.

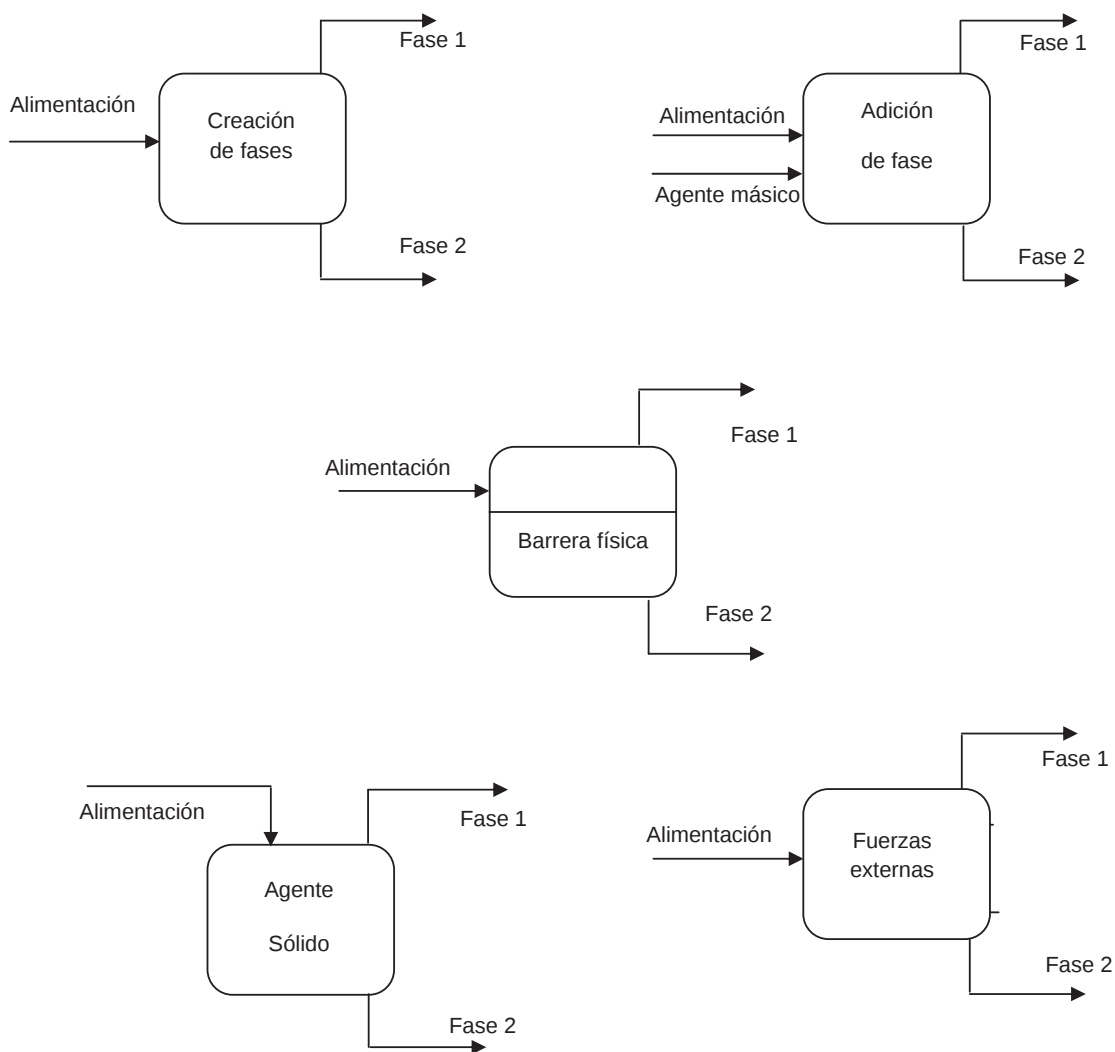


Figura 1.1 Técnicas generales de separación

Existe todavía un incentivo adicional, que se refiere a romper viejos modelos y paradigmas como lo establece Fair y enfrentar retos y desafíos como Ingeniero Químico (Drew, 1997)

“It is not easy to put a new face on a technology as old as that of distillation. And yet, the economic impact of even minor, but general, improvements in the method can be most substantial. We workers in the area have a responsibility to make distillation a more efficient and effective separation method – while striving always to recognize those instances when it really is not the best way to take the mixture apart.” Fair (1987)

“Designing equipment for such [azeotropic] separations is a real challenge to the distillation engineer. Often, sufficient data are not available for complete calculation so that the process must be developed in the laboratory, or, at least, assumptions checked. Combinations of continuous and batch distillations, decanting, multistage extraction, and chemical treatment may often be combined in a successful process.” Drew as quoted by Schweitzer (1997)

Además de la utilización del etanol como fuente alterna y renovable de energía, es posible utilizarlo como iniciador de la cadena de productos químicos derivados tal como se muestra en la Figura 1.2. Esto nos llevaría de manera análoga a la petroquímica, a lo que le hemos llamado celuloquímica, ya que el etanol puede ser producido a partir de varias fuentes naturales.

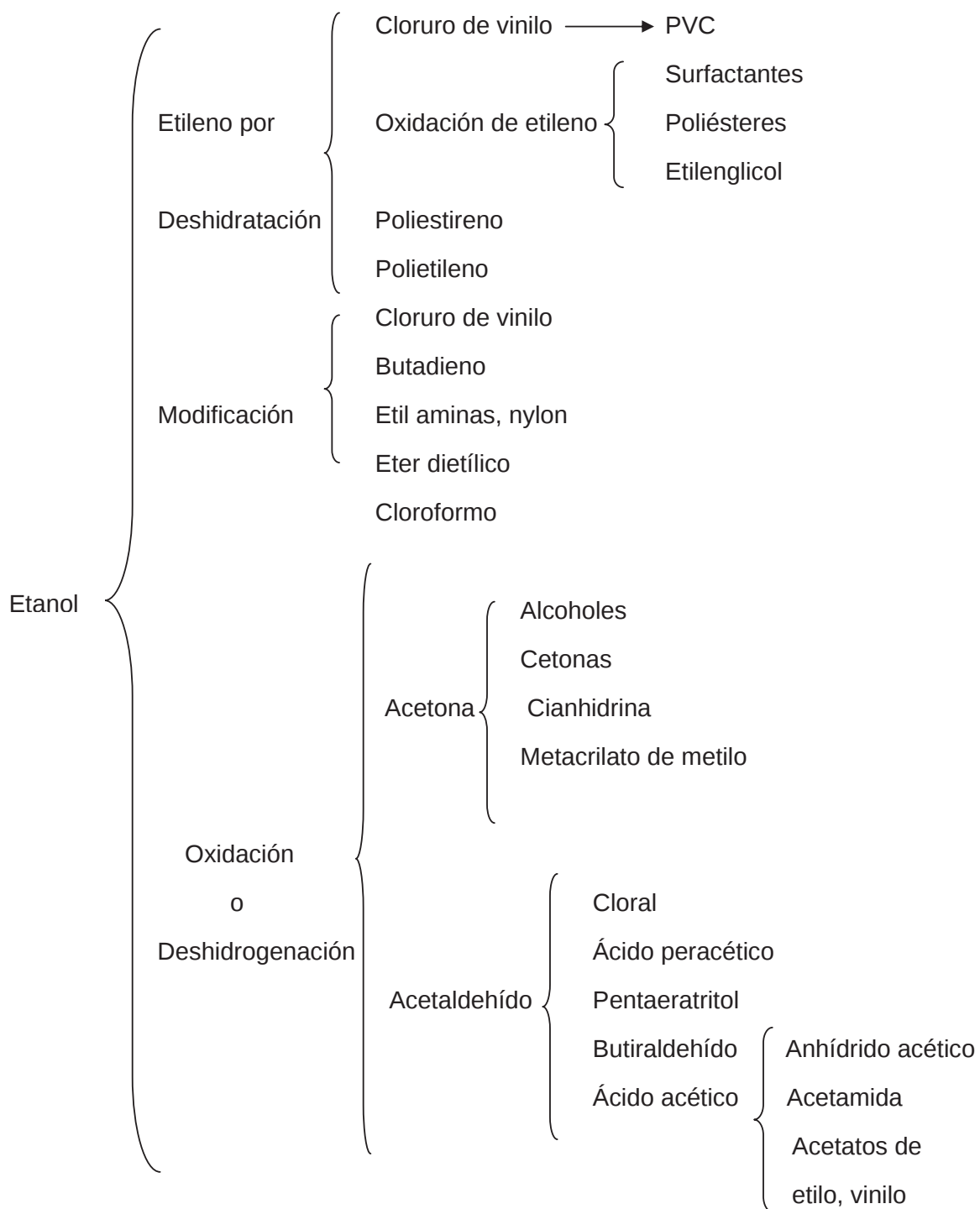


Figura 1.2 Diagrama esquemático de la celuloquímica

1.2 Revisión de la tesis

Capítulo 1 Introducción acerca de los procesos de separación de mezclas; alternativas del uso del etanol.

Capítulo 2 Antecedentes acerca del mercado industrial del etanol a nivel mundial; procesos de obtención a partir de diferentes materias primas y procesos de separación que existen para separar la mezcla de etanol-agua;

Como se genera un azeótropo; equilibrio líquido-vapor, efecto que tienen las sales iónicas sobre la mezcla.

Objetivos e hipótesis del proyecto.

Capítulo 3 Metodología realizada para la simulación así como las restricciones propuestas en el proyecto.

Capítulo 4 Resultados y análisis de los parámetros optimizados (número de etapas totales, etapa de alimentación, relación de reflujo, costos).

Conclusiones.

Referencias.

2. ANTECEDENTES

Con objeto de ubicar el marco global en el cual esta inmerso este trabajo de tesis, se presenta la situación actual de la industria del etanol: estadísticas de producción, precios en el mercado internacional y revisando, finalmente, el proceso actual, sobre todo la etapa de deshidratación.

2.1 Mercado de la industria del etanol

El etanol estará en un futuro muy cercano en una posición inmejorable ya que existen amplias expectativas de uso: i) como combustible, ii) y puede llegar a ser un agente químico sustituto de la petroquímica a través de la “celuloquímica”. Debido a esto la industria del etanol es una propuesta de éxito en los Estados Unidos de América (USA). De una industria artesanal que produjo 175 millones de galones en 1980, ha crecido a tal grado que actualmente existen 120 instalaciones con una capacidad anual de producción mayor a los 6 billones de galones. Además existen 77 plantas en construcción y/o ampliación con capacidad de producción mayor a los 6 billones anuales de galones. La Figura 2.1 muestra el crecimiento de la industria del etanol. En el Anexo I se muestran las plantas químicas de producción de etanol en USA, su localización, la materia prima utilizada, capacidad de producción, así como las plantas que están en construcción o expansión. Para ubicar a nuestro país en el ramo industrial de la producción de etanol, en el Anexo II se reporta la producción mundial y se puede apreciar que la aportación de México es mínima, y que aproximadamente el 70 % de la producción se localiza en Brasil y USA.

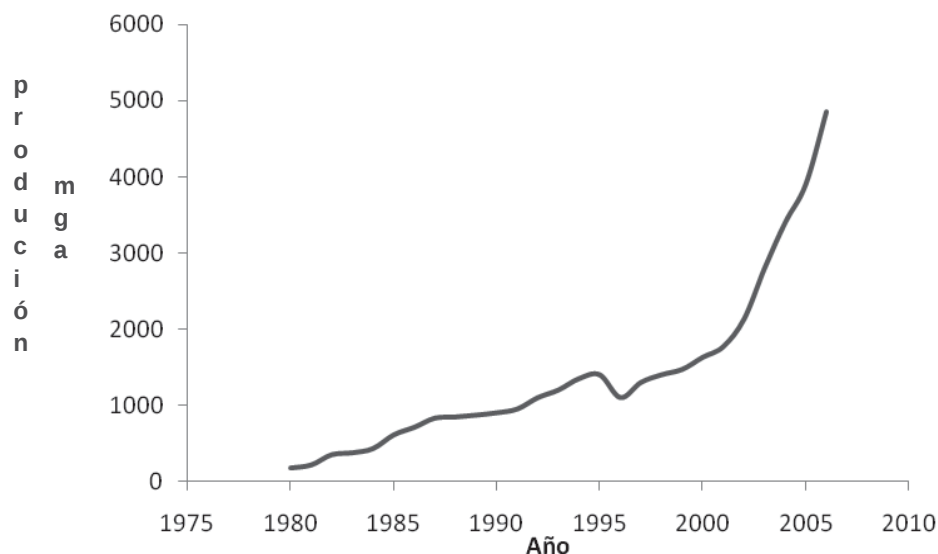


Figura 2.1 Producción histórica de etanol en USA

2.2 Procesos de producción de etanol

De Anexo I se puede apreciar que en la actualidad el etanol se produce básicamente de dos fuentes: almidón de maíz en USA y de azúcar de caña en Brasil. En los últimos años ha surgido una tercera opción, que es la producción de etanol a partir de materiales lignocelulósicos. Cuando la materia prima es el almidón de maíz existen dos procesos de producción: i) Molido en seco y ii) Molido húmedo (Sanchez, 2005). La diferencia principal de los dos procesos es el tratamiento inicial del grano.

En el proceso de molido en seco, se recibe el grano entero de maíz y se muele hasta un tamaño específico de partícula, que se procesa sin algún tratamiento de separación de componentes. Esta harina obtenida se somete a un proceso de licuefacción con agua y enzimas (amilasa) a alta temperatura con los objetivos de evitar altos niveles de bacterias y garantizar la gelatinización del almidón. Posteriormente pasa a la fase de sacarificación donde se disminuye la temperatura y se incorpora una nueva enzima (glucoamilasa) para convertir las moléculas del almidón licuado en azúcares fermentables, se corrige el pH con ácido sulfúrico, posteriormente se deja transcurrir ocho horas de la mezcla; el mosto obtenido se enfría a 30 o 35°C y se

procede a la fermentación. En la fermentación las levaduras se encargan de convertir los azúcares a etanol con la producción simultánea de bióxido de carbono. En esta etapa es necesario controlar el pH y el oxígeno para asegurar así los niveles de los microorganismos. El caldo obtenido en la fermentación, que tiene una concentración aproximada al 10 % en peso de etanol, y es enviada a una columna de destilación para producir una corriente de destilado con una composición cercana al azeótropo (96 % peso de etanol). Esta corriente se alimenta a un sistema de adsorción con malla molecular de donde se obtiene etanol anhidro (concentración mayor del 99 % en peso de etanol). Los subproductos generados, residuos celulósicos y bióxido de carbono, son aprovechados para la producción de alimento para animales y en bebidas carbonatadas respectivamente (Nelly, 2001). En la Figura 2.2 se muestra el esquema básico de este proceso.

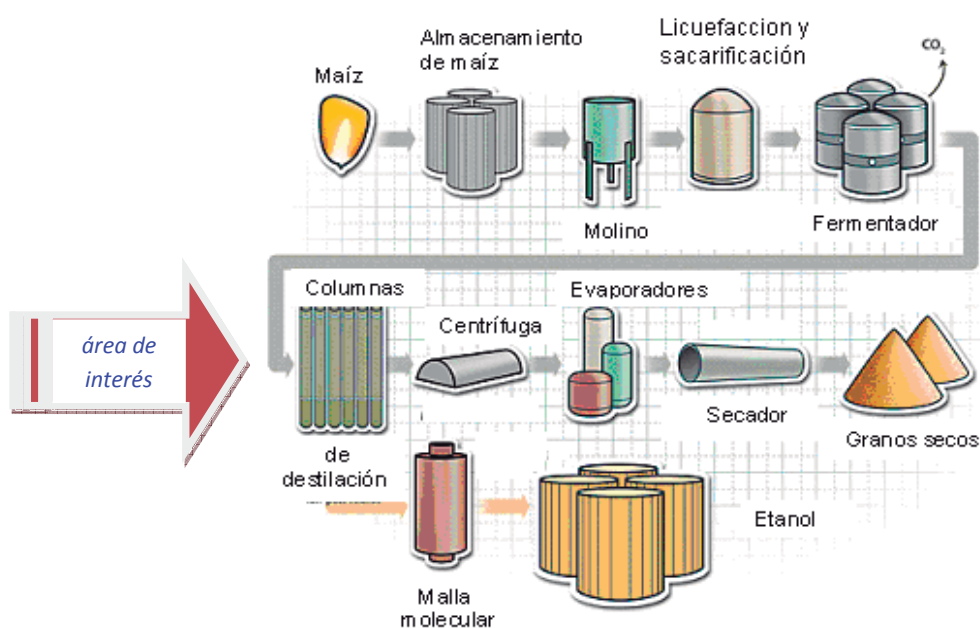


Figura 2.2 Proceso de molido en seco

En el proceso de molido húmedo el grano primeramente pasa por el proceso de maceración con agua con el fin de separar compuestos solubles del grano, el licor obtenido en esta etapa tiene un alto contenido de proteínas y otros nutrientes. Después

de la maceración, el germen y la fracción rica en fibra se separan por sus diferencias de densidad y tamaño de partícula, respectivamente. A partir del germen se obtienen grasas por simple prensado. La fracción de fibra se mezcla con el agua para llevar a cabo la maceración y posteriormente se seca la fibra, obteniéndose una preparación para alimento para ganado. El resto de la fracción sólida resultante se separa en una fracción de almidón y otra de proteína (gluten) mediante el uso de técnicas de centrifugación (Dien, Hespell, 2004). La fracción almidón obtenida es sometida a los procesos de sacarificación, fermentación, separación y purificación similar al proceso de molido en seco. En la Figura 2.3 se muestra un diagrama de bloques de este proceso.

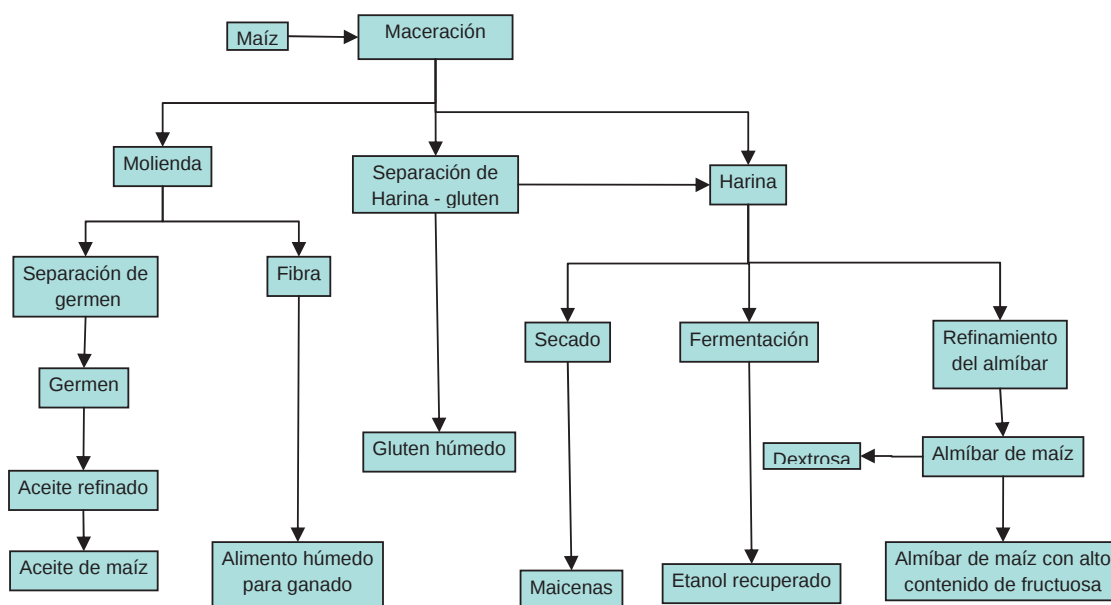


Figura 2.3 Proceso de molido en húmedo

En la Figura 2.4 se muestra un diagrama de flujo con las etapas básicas para la producción de etanol a partir de materiales lignocelulósicos. Es de notarse que hay una amplia variedad de opciones de materiales lignocelulósicos como materia prima y por supuesto de pretratamiento y etapas subsecuentes.

En la parte final de cualquiera de las opciones se requiere una etapa de deshidratación de etanol. Comercialmente se está utilizando la adsorción de agua por medio de malla molecular. **“En este trabajo se estudia una alternativa nueva que es la destilación con efecto de sales iónicas”.**

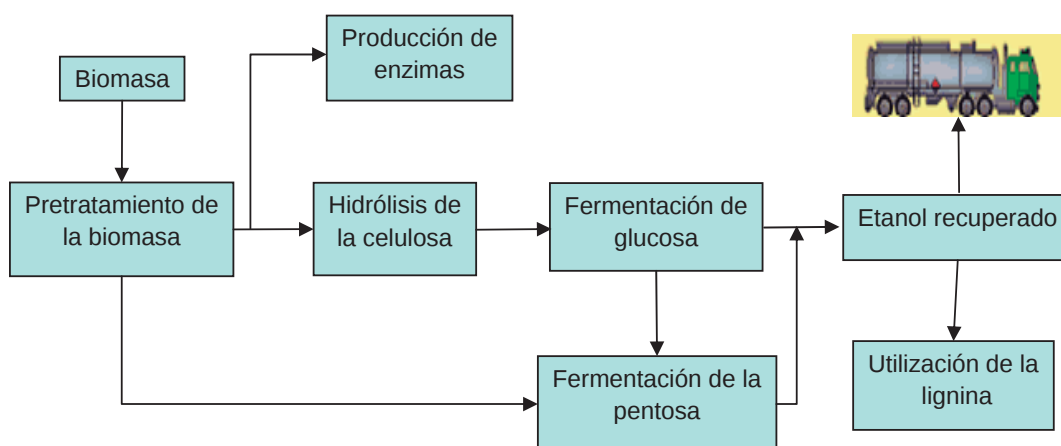


Figura 2.4 Proceso a partir de materiales lignocelulósicos

2.3 Azeotropía

2.3.1 ¿Qué es un azeótropo?

El término azeótropo (en griego: *a*-no, *zeo*-hervir y *tropo*-medio), que pudiera traducirse como “no hierve por ningún medio”, se refiere a una mezcla binaria o multicomponente en la cual las composiciones en las fases líquida y vapor en equilibrio son idénticas a una temperatura y presión especificadas. Este fenómeno fue reportado por primera vez al inicio del siglo XIX por Dalton (Dalton, 1802) quien notó que al término de la destilación de una mezcla binaria de ácido clorhídrico y nítrico tanto la temperatura de ebullición como las composiciones permanecían constantes y además

la temperatura de ebullición fue siempre mayor que la de los componentes puros. Un siglo después se introdujo el término “azeótropo” (Wade, Merrimam, 1911) para designar a mezclas que tienen un punto de ebullición mínimo o máximo.

2.3.2. Equilibrio líquido-vapor y no-idealidades

Para llegar a un equilibrio de fases a una temperatura y presión fijas; tenemos que las fugacidades tanto del líquido ($\hat{f}^l$) y del vapor ($\hat{f}^v$) deben ser las mismas y se expresan de la siguiente manera:

$$\hat{f}^v = \hat{f}^l = \hat{f} \quad (2.1)$$

La fugacidad es una medida del potencial químico en forma de presión; donde el coeficiente fugacidad (ϕ) se aproxima a uno 1 para gases ideales.

$$\hat{f} = y_i \phi P \quad (2.2)$$

Tenemos que el coeficiente de actividad (γ) es la relación de las fugacidades real e ideal (Smith, 1997).

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}}{\hat{f}^{id}} \quad (2.3)$$

La fugacidad para un sistema ideal en el líquido se expresa como:

$$\hat{f}^{id} = x_i P^{vap} \quad (2.4)$$

Sustituyendo las ecuaciones 2.2 y 2.4 en 2.3

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i P^{vap}} \quad (2.5)$$

Tenemos de la ecuación (2.5) para un intervalo de presiones bajas y/o moderadas y a temperaturas lejanas del punto crítico, el equilibrio líquido-vapor de mezclas multicomponentes se expresa de la siguiente manera (Smith, 1997):

$$y_i P = x_i \gamma_i (T, x) P^{\text{vap}} (T) \quad (2.6)$$

Dónde y_i y x_i son las composiciones del componente i en las fases vapor y líquido, P y T son la presión y temperatura del sistema, y γ_i el coeficiente de actividad del componente i en la fase líquida y P^{vap} es la presión de vapor del componente i .

El coeficiente de actividad es una medida de la no idealidad de la mezcla y es una función de la temperatura y de la composición. Para soluciones ideales $\gamma_i = 1$ y la ecuación (2.1) se reduce a la Ley de Raoult (Seader, Henly, 2006):

$$y_i P = x_i P^{\text{vap}} (T) \quad (2.7)$$

Las mezclas no ideales pueden presentar una desviación positiva ($y_i P > x_i P^{\text{vap}}$) o negativa ($y_i P < x_i P^{\text{vap}}$) de la ley de Raoult. Si estas desviaciones son demasiado grandes, pueden ser que la mezcla tenga un punto de ebullición máximo o mínimo a una presión dada. Para el caso de mezclas azeotrópicas con punto de ebullición mínimo (desviación positiva de la Ley de Raoult) la presión total es mayor que la presión de vapor de cualquiera de sus componentes. Como un ejemplo en las Figuras 2.5, 2.6 y 2.7 se presentan los perfiles de presiones, el equilibrio líquido-vapor y el diagrama de fases para la mezcla éter isopropílico-isopropanol.

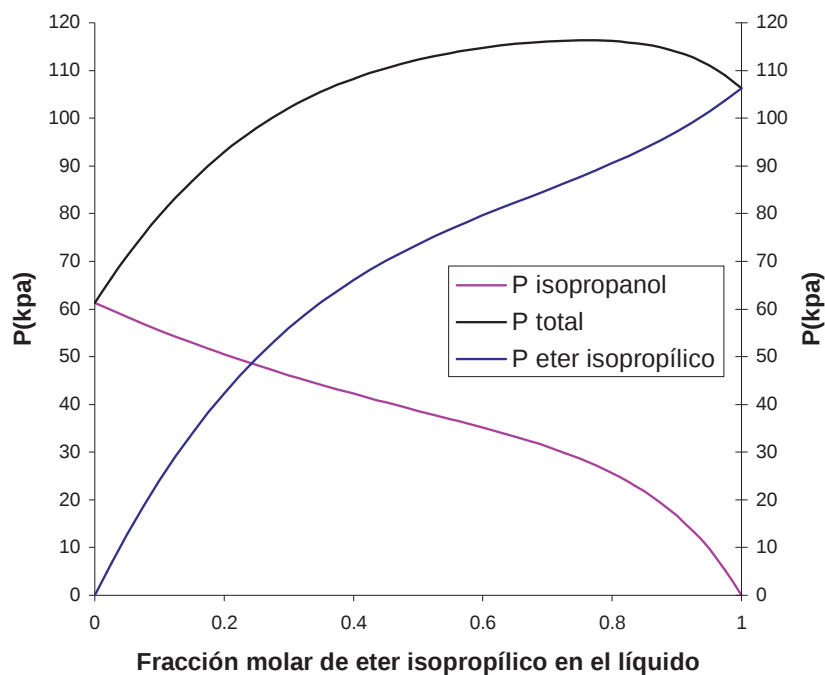


Figura 2.5 Presiones parciales y total para la mezcla éter isopropílico-isopropanol a 70°C

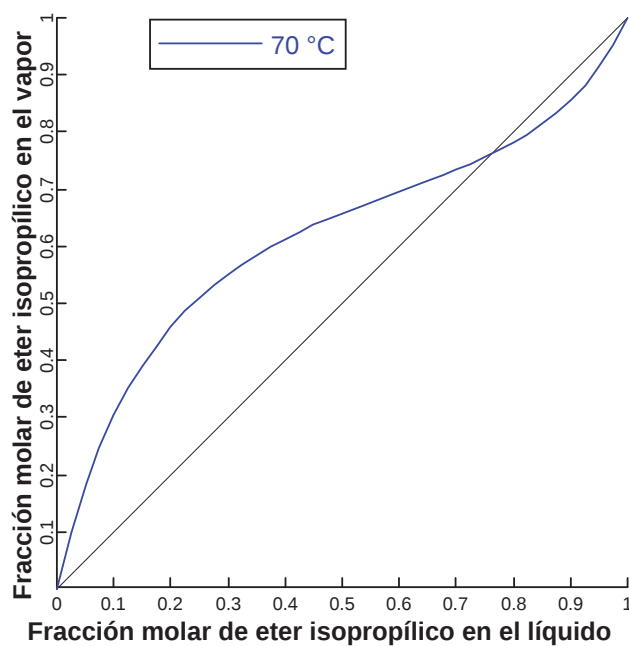


Figura 2.6 Equilibrio líquido-vapor para la mezcla éter isopropílico-isopropanol a 101 kPa

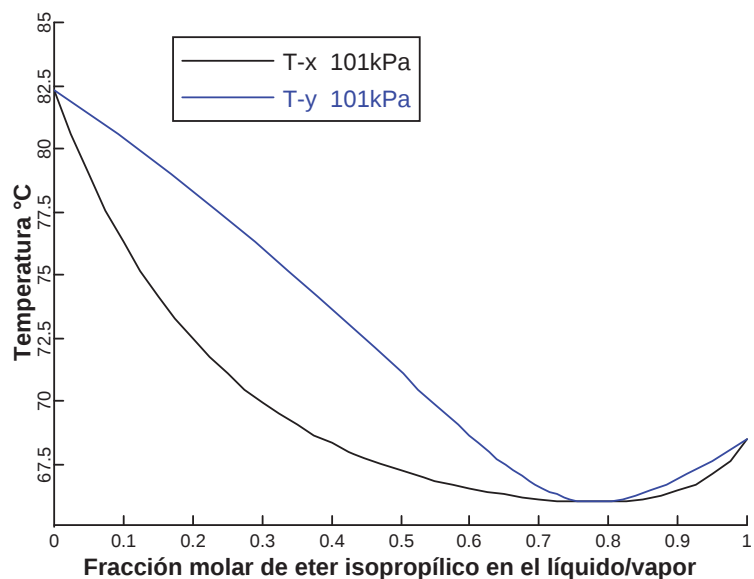


Figura 2.7 Diagrama de fases para la mezcla éter isopropílico-isopropanol a 101 kPa

Para el caso de mezclas azeotrópicas con punto de ebullición máximo (desviación negativa de la Ley de Raoult) la presión total es menor que la presión de vapor de cualquiera de sus componentes. Como un ejemplo en las Figuras 2.8, 2.9 y 2.10 se presentan los perfiles de presiones, el equilibrio líquido-vapor y el diagrama de fases para la mezcla acetona-cloroformo.

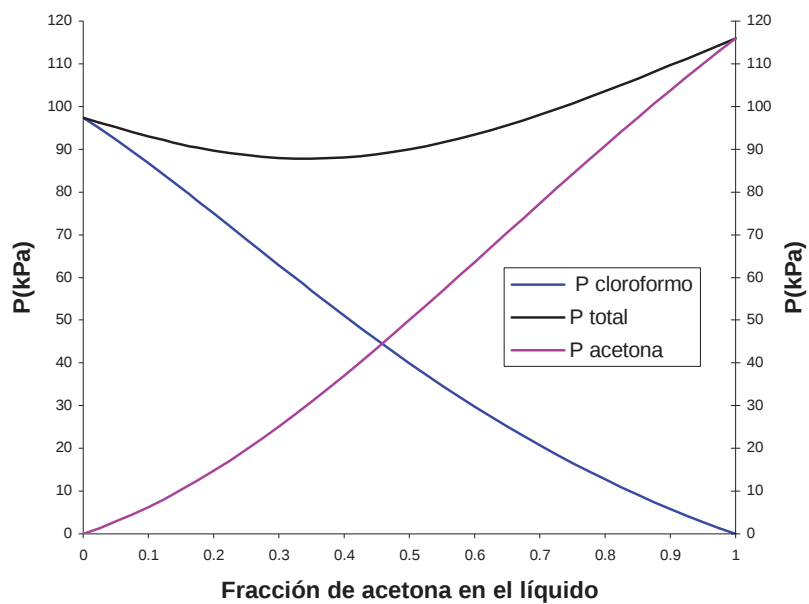


Figura 2.8 Presiones parciales y total para la mezcla acetona-cloroformo a 60°C

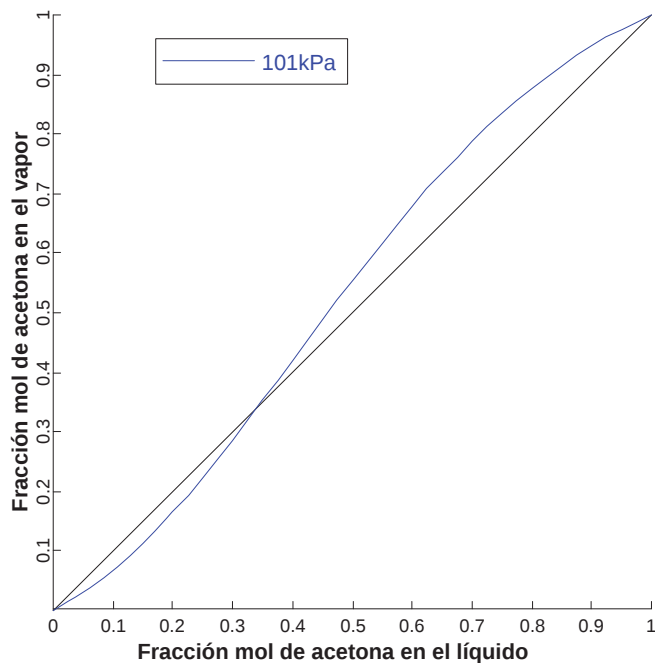


Figura 2.9 Equilibrio líquido-vapor para la mezcla acetona-cloroformo a 101 kPa

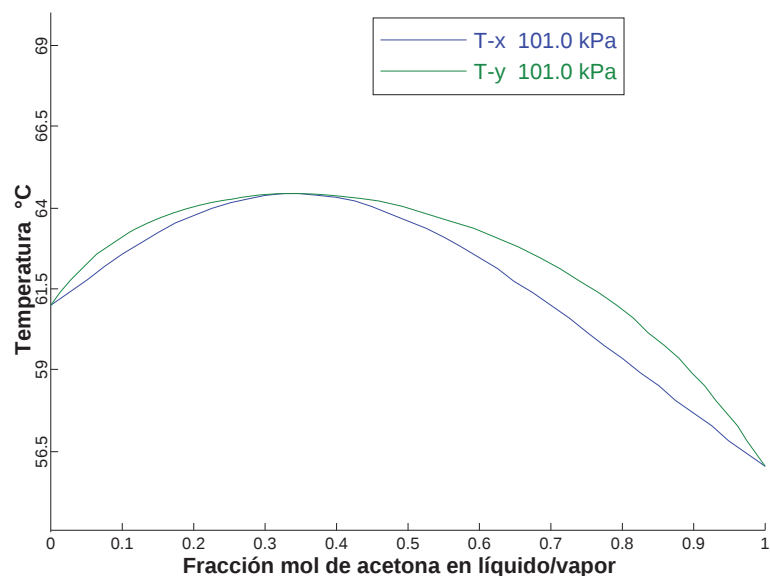


Figura 2.10 Diagrama de fases para la mezcla acetona-cloroformo a 101 KPa

2.3.3 ¿Cómo se forma un azeótropo?

La tendencia de una mezcla a formar un azeótropo depende básicamente de dos factores:

- La diferencia entre los puntos de ebullición de los componentes puros. En el manual del Ingeniero Químico (Perry, Green, 1999) se da una regla heurística en la cual se establece que los azeótropos rara vez aparecen en mezclas en las cuales las diferencias entre los puntos de ebullición son mayores de 30 °C.
- Grado de no idealidad de la mezcla. Esto depende grandemente de las fuerzas intermoleculares de los componentes tales como: fuerzas de dispersión, interacciones dipolo-dipolo y puentes de hidrógeno (Kim, Simmrock, 1997). La presencia de grupos químicos específicos, particularmente grupos polares frecuentemente genera azeótropos.

2.4 Métodos de separación de mezclas azeotrópicas

Como se ha mostrado, el proceso de producción de etanol puede partir de diferentes fuentes, pero todas las rutas tienen una etapa en común que es la fermentación. Una de las mayores limitaciones de esta etapa, es que el propio etanol se vuelve un inhibidor de su generación, ya que a concentraciones alrededor del 10 % en peso, tanto la velocidad de producción como la de crecimiento de los microorganismos se reduce considerablemente o se termina. Por esto se considera que la alimentación a las secuencias de separación estudiadas en este trabajo es del 10% en peso de etanol. A través de una destilación convencional se logra separar hasta su punto azeotrópico, 96% en peso. Para la deshidratación de esta mezcla (etanol-agua) debe ser tratada mediante alguna operación de separación no convencional como son: destilación extractiva, destilación azeotrópica, destilación a vacío, adsorción, pervaporación con membranas y/o destilación con efecto de sales (Beckley, 2005).

2.4.1 Destilación extractiva

La destilación extractiva es un método de separación de mezclas azeotrópicas de punto de ebullición mínimo, y ocurre en presencia de una sustancia de alto punto de ebullición, llamada solvente, la cual es completamente miscible con los componentes de la mezcla binaria en todas las proporciones y no forma azeótropos adicionales. El solvente se adiciona a la mezcla azeotrópica de alimentación para alterar las volatilidades relativas de sus componentes; debido a su baja volatilidad éste tiende a permanecer en la fase líquida, razón por la cual se alimenta en una de las etapas superiores para que su efecto sea aprovechado a lo largo de toda la columna (Berg, 1998; Brügemann, 2004).

Generalmente, la relación molar de solvente-alimentación está en el orden de 1 para la separación del componente principal y el solvente debe tener un punto de ebullición superior a los componentes.

La deshidratación o recuperación completa del etanol a partir de soluciones acuosas por este método ha sido estudiada durante muchos años (Black, 1972;

Meirelles, Weiss, 1992; Stupiello, 2003). Una gran variedad de solventes que modifican la forma de la curva del equilibrio líquido-vapor y eliminan el azeótropo ha sido evaluada; entre dichos solventes se encuentran algunos glicoles (Gavlin, 1998; Gavlin, 2001), aminas (Lee, 1985), fenoles hidrofóbicos (Zudkewitch, 1984), parafinas (Nieuwoudt, 2002), tiofenos y otros. En la selección de solvente en la destilación extractiva debe tomarse en cuenta un número de factores incluyendo la vialidad, el costo, corrosividad, presión de vapor, estabilidad térmica, calor de vaporización, reactividad, toxicidad, coeficientes de actividad para la dilución infinita, estructura molecular el cual debe ser cercano al de la magnitud de los componentes de la mezcla, para la separación de componentes y así hacer fácil su recuperación.

Entre los solventes más utilizados para la deshidratación del etanol están: etilenglicol, glicerol, furfural. La adición de glicoles como solvente extractivo no sólo elimina el azeótropo etanol-agua sino que también cambia la forma de la curva de equilibrio líquido-vapor en la zona rica en etanol.

En el caso de la deshidratación de etanol utilizando etilenglicol como solvente, en la industria brasileña el 30% de las plantas alcoholeras utilizan esta tecnología (Meirelles, Weiss, 1992).

Un esquema típico de un proceso de destilación extractiva, que utiliza solvente como agente de separación, consta de una columna preconcentradora, una columna extractiva con doble alimentación y una columna de recuperación de solvente tal como se muestra en la Figura 2.11. La alimentación es una mezcla de los componentes A y B a separar los cuales pueden formar un azeótropo de punto de ebullición mínimo o tener una baja volatilidad relativa. El solvente se adiciona a la columna de destilación extractiva en una de las etapas superiores, cerca del condensador y por encima de la etapa de entrada de la alimentación. Uno de los componentes, B (que no necesariamente es el más volátil), se recoge en la corriente de destilado con alta pureza. El producto de fondos de la columna, el componente A y el solvente, se envía a la columna de recuperación cuyo destilado es el componente A puro y por el fondo se obtiene el solvente, que se recircula a la columna extractiva (Uyazán, Gil, 2003).

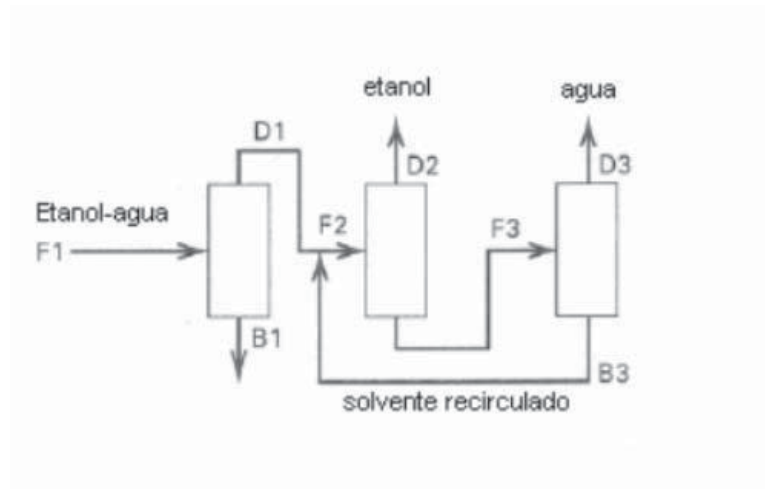


Figura 2.11 Esquema típico de destilación extractiva

En la Figura 2.12 se muestran la ubicación de la alimentación y de cada una de las corrientes de salida dentro de un diagrama ternario para lograr superar las barreras termodinámicas y obtener los tres componentes de manera individual.

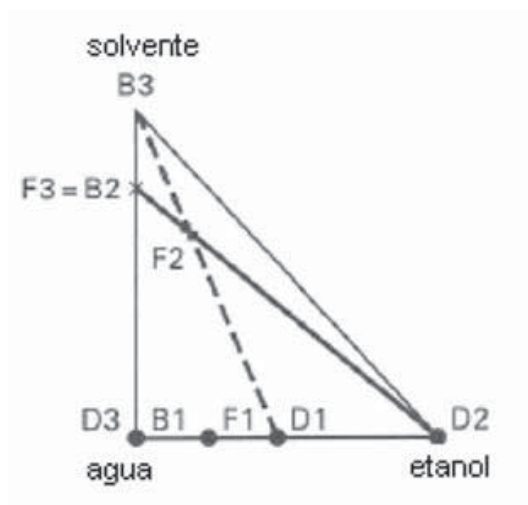


Figura 2.12 Ubicación de las corrientes en un diagrama ternario

La desventaja de este proceso es que el gasto de energía es muy grande ya que se utilizan tres columnas como se muestra en la Figura 2.11 (Wolf-Maciel,1995, Pinto, 2000).

2.4.2 Destilación azeotrópica

La destilación azeotrópica heterogénea consiste en la adición de un tercer componente (solvente), a una mezcla de alimentación azeotrópica en una columna de destilación fraccionada, para formar un nuevo azeótropo ternario heterogéneo (ATH) con uno de los componentes de la alimentación formando una segunda fase. Luego, este ATH es removido como destilado en la columna. En la Figura 2.13 (Doherty, Malone., 2001) muestra el balance de masa en las tres columnas para la obtención de concentraciones y a su vez de flujos.

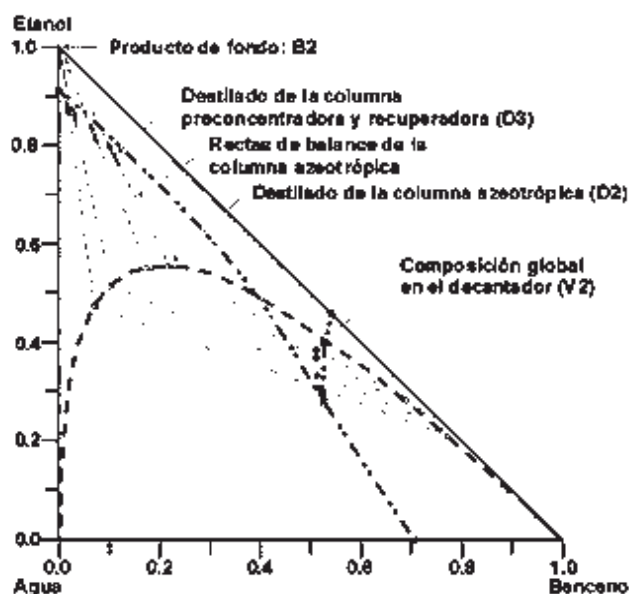


Figura 2.13 Balance de materia en las tres columnas

El proceso tal como se muestra en la Figura 2.14 (Doherty, Caldarola, 1985) consiste tres columnas: la preconcentradora, la azeotrópica y la recuperadora. En la primera columna la mezcla se lleva a un punto cercano al azeotrópico, posteriormente el destilado de la columna preconcentradora se alimenta a la columna azeotrópica. A esta columna se le agrega en un plato de la parte superior el solvente, mientras de la parte inferior se retira el etanol anhidro. El vapor de salida de la parte superior de la

columna azeotrópica, tiene una composición igual o cercana a la del azeótropo ternario, se condensa y se lleva a un decantador donde se forman dos fases inmiscible en donde la fase orgánica es rica en el solvente la cual es retirada a la tercer columna regeneradora de solvente y la fase acuosa se regresa a la columna azeotrópica; en la columna regeneradora se recircula el solvente puro en esta misma corriente se adiciona solvente fresco.

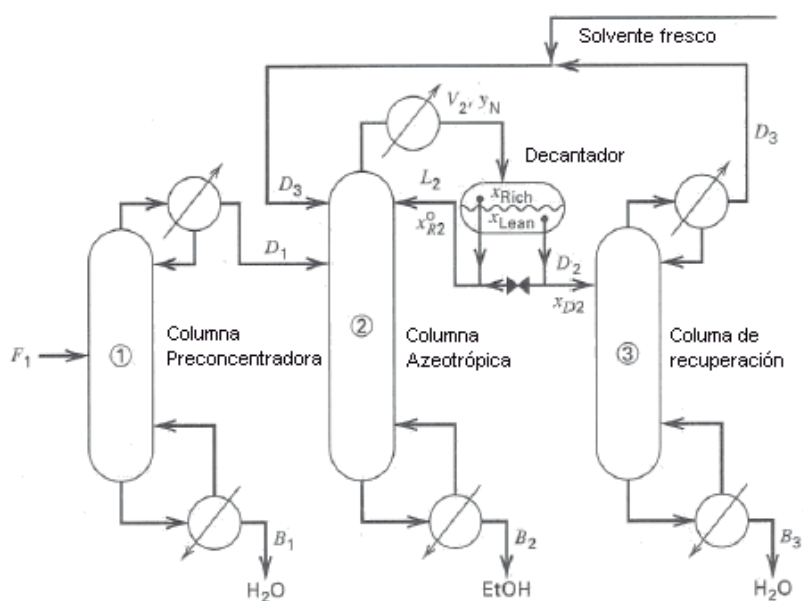


Figura 2.14 Destilación azeotrópica

Para el sistema de etanol-agua los solventes que mayormente se ha utilizado a nivel industrial son el benceno, tolueno, ciclohexano.

Sin embargo el uso de estos solventes no es deseable debido a sus propiedades tóxicas y en el caso del benceno carcinogénicas.

Algunas desventajas de la destilación azeotrópica son las siguientes:

- i. Se requiere valores altos de la relación de reflujo que se refleja en consumos altos de energía.

- ii. Se necesitan columnas con una gran cantidad de platos, lo cual incrementa el costo de inversión.
- iii. El producto final presenta residuos de benceno que puede ser dañino en algunas aplicaciones del alcohol deshidratado.
- iv. Implica una segunda columna para la recuperación del solvente, incrementándose con ello los costos de operación.
- v. Cualquier pérdida del solvente en las corrientes acuosas puede crear problemas ambientales.
- vi. El proceso es difícil de operar y controlar, ya que las columnas azeotrópicas frecuentemente se comportan erráticamente dentro de ciertos intervalos de operación en sus parámetros de control.
- vii. Gran sensibilidad a impurezas en la alimentación.

Como una solución a los problemas anteriores, en años recientes se ha reportado la utilización de otros solventes tales como el pentano en lugar de benceno, lográndose altas purezas con columnas comparativamente pequeñas, pero debido al bajo punto de ebullición del pentano, se requiere operar a presiones elevadas (Chianese, 1990, Font, 2003, Beckley, 2005.).

2.4.3 Destilación a diferentes presiones

La presión de operación tiene un efecto considerable sobre el equilibrio líquido-vapor de un sistema, a tal grado que una mezcla azeotrópica pueda ser separada por una columna de destilación convencional. En la Figura 2.15, se reporta el equilibrio líquido-vapor para la mezcla etanol-agua: Puede observarse que la fracción mol de etanol en el punto azeotrópico se incrementa desde 0.82 a 10 atm., hasta 0.98 a 0.11 atm y casi desaparece a presiones por abajo de 0.09 atm. La Figura 2.16 (Perry, Green, 1999) reporta la temperatura del azeótropo como una función de la presión.

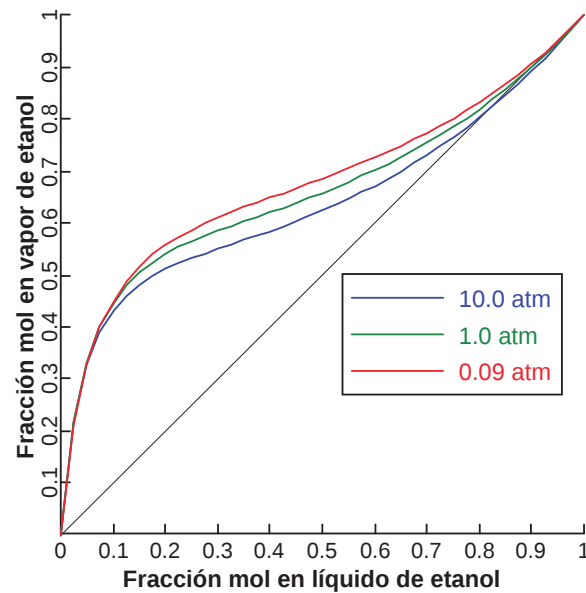


Figura 2.15 Equilibrio líquido-vapor para el etanol-agua

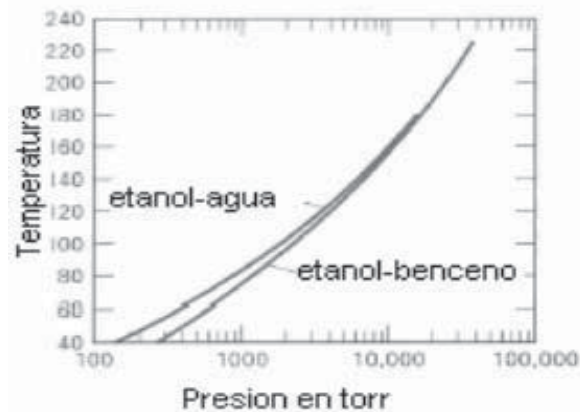


Figura 2.16 Efecto de la presión en la temperatura del azeótropo

Un efecto más fuerte se observa en la Figura 2.17 para la mezcla etanol-benceno: la composición azeotrópica del etanol se incrementa al subir la presión, desde 0.3 a 0.1 atm hasta 0.66 a 10 atm. En la Figura 2.18 (Perry, Green, 1999) se tiene un intervalo más amplio del efecto de la presión sobre la composición azeotrópica de los

dos sistemas comentados. Para una compilación más extensa de sistemas azeotrópicos sensibles a la presión consultar el trabajo de Knapp y Doherty (Knapp, Doherty, Malone, 2001).

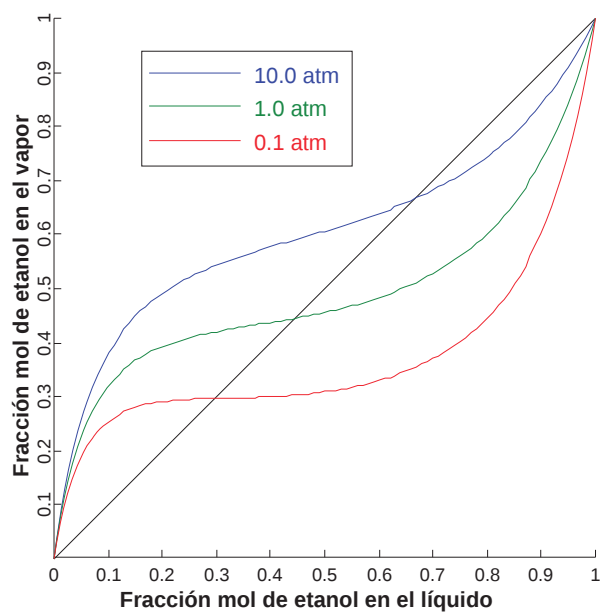


Figura 2.17 Equilibrio líquido-vapor para el etanol-benceno

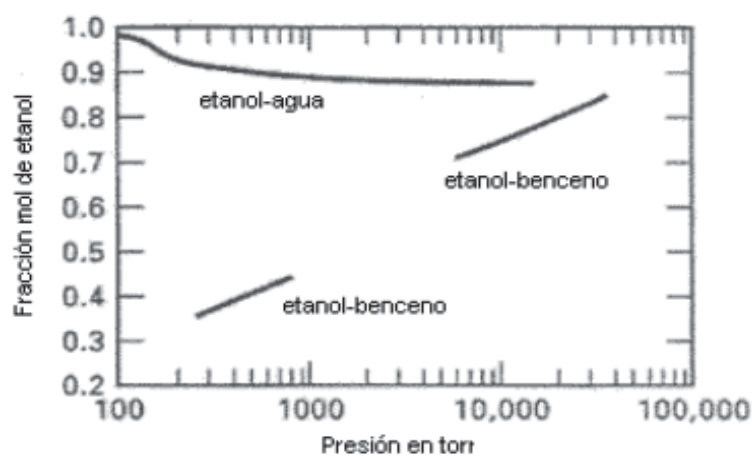


Figura 2.18 Efecto de la presión en la concentración del azeótropo

Para entender el proceso, consideraremos una mezcla binaria de A-B con punto de ebullición mínimo tales como los que se presentan en la Figura 2.19. Conforme se reduce la presión de P_2 a P_1 la composición de A del azeótropo también disminuye. Una alternativa para separar esta mezcla por una secuencia de columnas operando a diferentes presiones, como se muestra en la Figura 2.20: La alimentación total (F_1) a la primera columna, la cual opera a presión baja (P_1), es la suma de la mezcla a separar (F) y una corriente de recirculación que es el destilado de la segunda columna (D_2) con una composición muy cercana al azeótropo pero a alta presión (P_2). Ambas corrientes tienen una fracción molar de A mayor a la del azeótropo a baja presión. La corriente de fondo de la primera columna (B_1) es casi A puro. El destilado de la primera columna (D_1) el cual es ligeramente más rico que el azeótropo a baja presión, pero más pobre que el azeótropo a alta presión se alimenta a la segunda columna. De esta columna se obtiene una corriente de fondo (B_2) que es casi puro B, lográndose de esta manera la separación de los dos componentes.

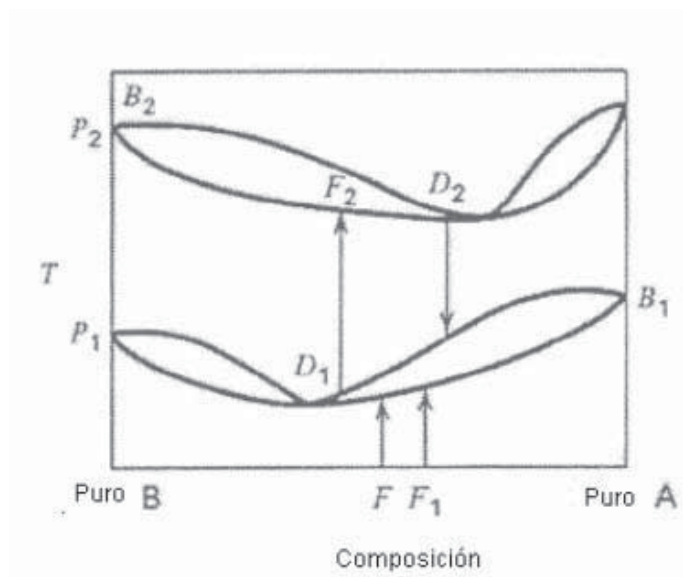


Figura 2.19 Curva T-x-y para un sistema A-B a diferentes presiones

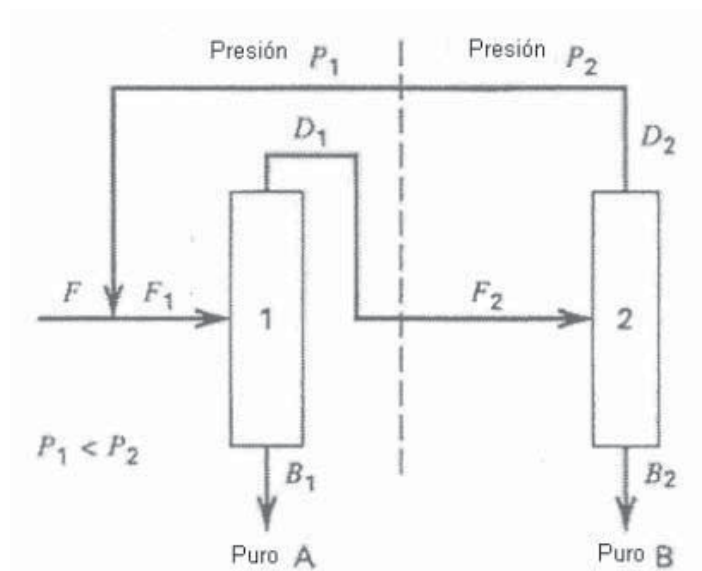


Figura 2.20 Configuración de destilación para un azeótropo de temperatura mínima

La desventaja que hay en este proceso es que para obtener un producto de alta pureza es necesario utilizar columnas con un gran número de etapas y con altas relaciones de reflujo, con elevados costos de capital y energéticos debidos a las condiciones extremas de presión que se requieren para desplazar el azeótropo (Van Winkle, 1967, Knapp, Doherty, 1992,).

2.4.4 Separación con membranas

Es un proceso de separación en el cual una mezcla líquida se pone en contacto con una membrana polimérica permeable microporosa y selectiva como se muestra en la Figura 2.21. Uno de los componentes de la mezcla es transportado preferentemente a través de la membrana, en estado vapor (permeado), siendo condensado y recuperado (Ying-Ling L., 2005). El término pervaporación es una contracción de permeación y evaporación. La permeación es inducida por una disminución de la presión parcial del componente permeable, mediante vacío o por una corriente de un gas inerte. Es sabido, que la pervaporación puede ser usada solamente cuando la

selectividad del permeado es muy superior a la detectada en una vaporización ordinaria.

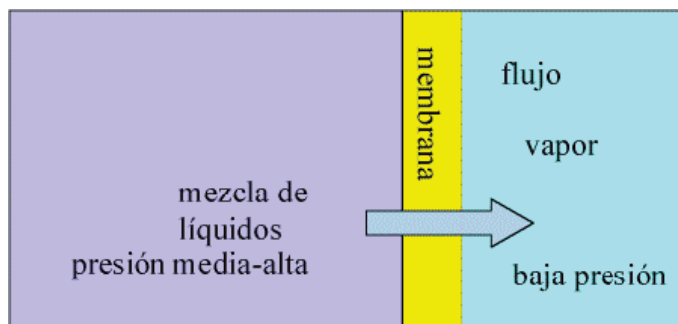


Figura 2.21 Funcionamiento de membranas

Se emplean membranas que, como las compuestas de polivilinil (quitosano). Presentan una alta selectividad al favorecer el paso del agua a través de ella y alto poder de retención para varios solventes orgánicos.

Las ventajas de un proceso de separación con membranas son:

- ❖ Tratamiento suave: Normalmente se trabaja en condiciones suaves de temperaturas.
- ❖ Compactidad: Los equipos suelen ser pequeños
- ❖ Bajo coste relativo de energía: Normalmente el gasto energético principal es el de bombeo de sustancias.
- ❖ Facilidad de montaje, desmontaje y operación.

Las desventajas son:

- Costo de inmovilizado: las membranas son caras
- Problemas de ensuciamiento: La membrana normalmente va perdiendo eficacia a lo largo de la operación.

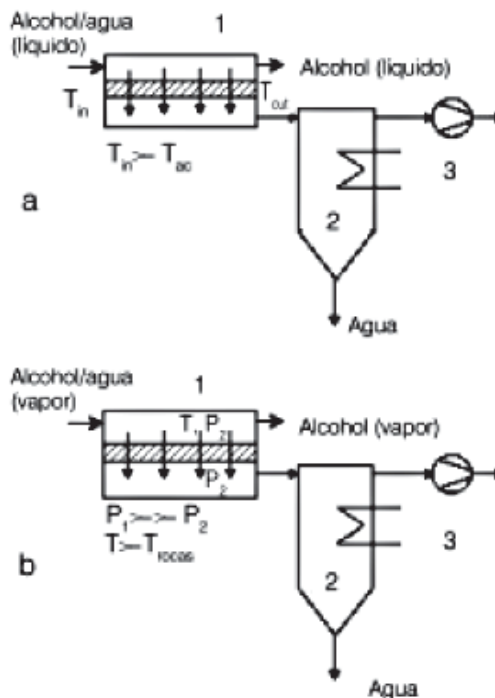


Figura 2.22 Principio de la a) pervaporación y de b) permación de vapor 1: módulo de membranas, 2: condensador, 3: bomba a vacío, adaptado por Jansen

La corriente del domo de una columna rectificadora de la solución alcohólica, considerada en los procesos previos, es enviada a una unidad de pervaporación, donde el permeado (solución de etanol diluido) es obtenido al reducir la presión del otro lado de la membrana hidrofílica. El etanol es deshidratado y obtenido como producto de la unidad. El permeado es condensado y enviado a un tanque almacenador, de donde es reciclado a la columna rectificadora. La generación del vacío para este proceso se realiza después del condensador, ya que se usa una corriente de vapor (Fahmi, 1999), en vez de una de líquido, como es usual en otros procesos de pervaporación. Según este caso, se obtiene mejoras en el desempeño de la separación y manejo de los subproductos. La Figura 2.22 (Jansen, Simmrock 1992) describe el diagrama de flujo de toda esta operación.

2.4.5 Adsorción

La adsorción es otra de las operaciones unitarias usadas en la industria para la deshidratación del etanol. Uno de los materiales adsorbente que se ha estudiado es la harina de maíz (Michel, 1984) en vista de su capacidad para atrapar el agua en soluciones acuosas de etanol. Para llevar a cabo el proceso se parte del producto de una destilación convencional (85-92% en peso) obteniendo así la mezcla azeotrópica líquida la cual se alimenta a un hervidor que se encuentra en la sección inferior del lecho para evaporar la mezcla; el lecho fijo cuenta con un revestimiento de calentamiento con el objetivo de elevar la temperatura y así mantener la fase vapor y posteriormente hacerla pasar por un condensador y obtener el etanol con una concentración aproximadamente al 99.5% en peso; para la regeneración de la harina se descarga a un tanque con gel de silica donde se hace pasar aire caliente para secar la harina y utilizarla nuevamente como se muestra en la Figura 2.23 (Xien, 2001). Sin embargo este método de separación tiene muchas desventajas de acuerdo a los estudios hechos este proceso no ha resultado del todo viable dado que adsorbe los dos componentes tanto el agua como el etanol, si se le aumenta una velocidad de vapor además de generarse aglomerados obstruyendo así el paso del vapor, el efecto de temperatura es significativo por que si no se trabaja en el intervalo de temperaturas de 87-94 °C puede ser favorecida la desorción del agua, el tamaño de partícula es otro factor muy importante ya que si el tamaño de partícula es demasiado pequeño puede ocasionar una falla por caída de presión; otro factor para la capacidad de adsorción de agua depende de la región donde se extrae la harina de maíz (Mich, 1984, Georgia, 1997, Xien, 2001,). Sin embargo la tecnología que más se ha desarrollado en la industria es la adsorción de agua con tamices moleculares. Estos tamices son materiales granulares rígidos de forma esférica o cilíndrica elaborados con aluminisicatos de potasio (Mikihiro, Nomura., 1998), la molécula de agua tiene un diámetro menor a los caminos intersticiales de los tamices, mientras que la de etanol no; además el agua se adsorbe en la superficie interna de los tamices, es adecuado después de la destilación convencional donde solo se lleva a su punto azeotrópico (Madson, 1995).

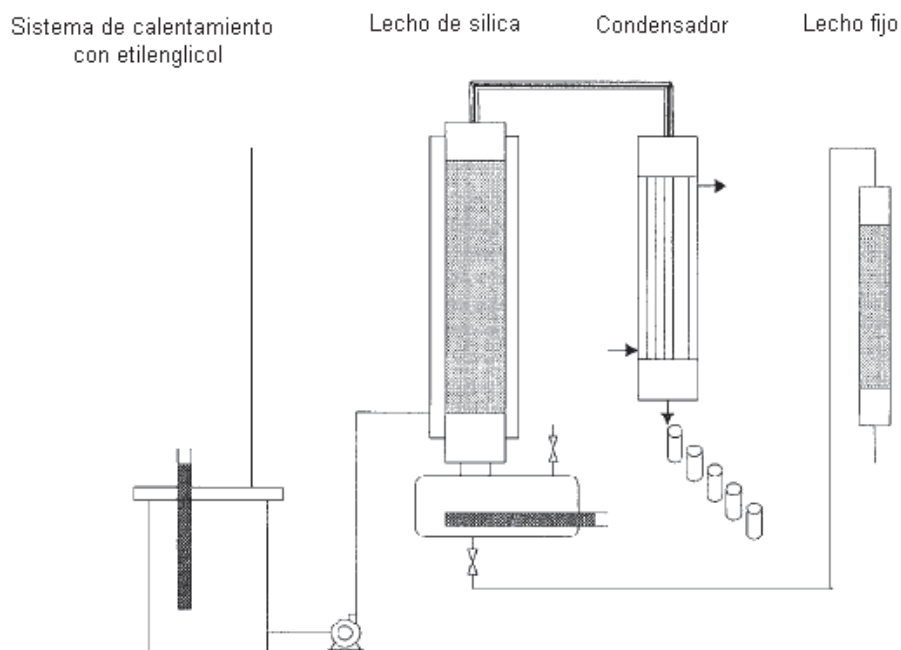


Figura 2.23 Sistema de adsorción de etanol

2.4.6 Destilación con sales

Una de las opciones estudiadas hoy en día es el efecto de la adición de sales iónicas (electrolitos) a soluciones acuosas. Se ha demostrado experimentalmente y se han desarrollado modelos para predecir el equilibrio líquido-vapor en tales condiciones sobre todo en mezclas azeotrópicas, encontrándose que según el tipo de sal el equilibrio de fases puede eliminar el azeótropo. Esto trajo el desarrollo de una tecnología relativamente nueva y alternativa a las mencionadas anteriormente que es la deshidratación con efecto de sales iónicas como agente de separación. Básicamente es similar a la destilación extractiva con solventes líquidos, pero con un agente separación másico no volátil (la sal), el cual se alimenta entre la etapa de alimentación y el condensador; se disuelve en la fase líquida, fluye a través de la columna y es retirado

en la corriente de fondo. Haciendo una comparación con la destilación extractiva se concluye que presenta las siguientes ventajas (Ligero, 2002, Llano-Restrepo, 2003).

- i. Como se utilizan sales no volátiles, se obtiene un destilado libre del agente de separación por lo que no se requiere una columna adicional para la recuperación del solvente.
- ii. No hay problemas de toxicidad ya que se usan sales tales como: cloruro de sodio, cloruro de litio, entre otras, etc.
- iii. Se esperan ahorros sustanciales de energía debido a que no se presenta el ciclo de evaporación-condensación del solvente en la columna.

La desventaja que podría tener es el hecho de que el costo de prevención de corrosión es muy alto pero puede compensarse con el ahorro de gasto de energía

En la selección de la sal para desfasar o romper el azeótropo se debe considerar

- 1.- Que aumente la volatilidad de la mezcla azeotrópica para una mejor separación
- 2.- Estabilidad química.
- 3.- Ser altamente soluble en uno de los componentes de preferencia con el de mayor punto de ebullición.
- 4.- Ocasionar el menor grado de corrosión e incrustación (con la mínima cantidad necesaria).
- 5.- No ser tóxico.
- 6.- Bajo costo.
- 7.- Disponibilidad y fácil recuperación.

Entre las sales estudiadas están: acetato de potasio ($C_2H_3KO_2$), cloruro de calcio ($CaCl_2$), cloruro de litio ($LiCl$), yoduro de sodio (NaI), bromuro de potasio (KBr) bromuro de estroncio ($SrBr$) (Ohe, 1991, Tongfan, 2004). Una de las sales que ha dado mejores

resultados en el desplazamiento del azeótropo ha sido el cloruro de calcio como se muestra en la Figura 2.24 (Kumagae, 1992).

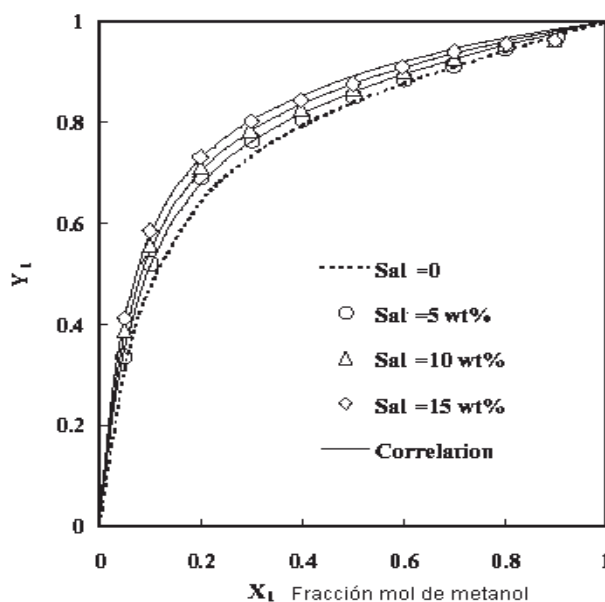


Figura 2.24 Equilibrio líquido-vapor para el sistema $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}-\text{CaCl}_2$ a 298°K . Datos experimentales

Otra de las opciones estudiadas hoy día es la mezcla de los procesos anteriores como es el de la destilación extractiva y la de efecto con sales esta consiste en mezclar el solvente con la sal dando así buenos resultados. La desventaja de este proceso es que aún no se tienen bien definidos los modelos termodinámicos para estos sistemas.

Entre los sistemas que han dado buenos resultados esta la mezcla etanol-agua-etilenglicol-cloruro de calcio que se muestra en la Figura 2.25 (Zhigang.,2002).

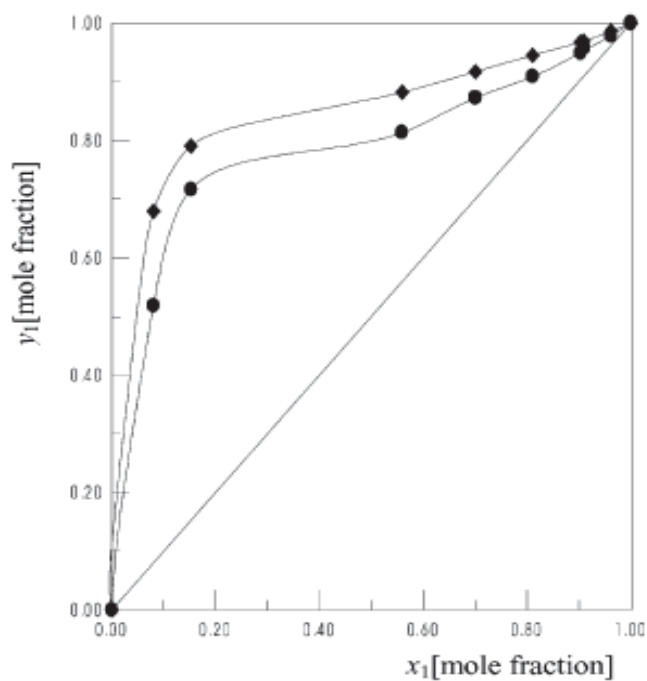


Figura 2.25 ELV para el sistema etanol-agua-etilenglicol-cloruro de calcio (♦), sistema etanol-agua-etilenglicol (●)

2.5 Diagrama de equilibrio etanol-agua.

En el sistema etanol-agua el azeótropo que presenta es de temperatura de ebullición mínima (desviación positiva de la ley de Raoult) como se muestran en las Figuras 2.26, 2.27, 2.28.

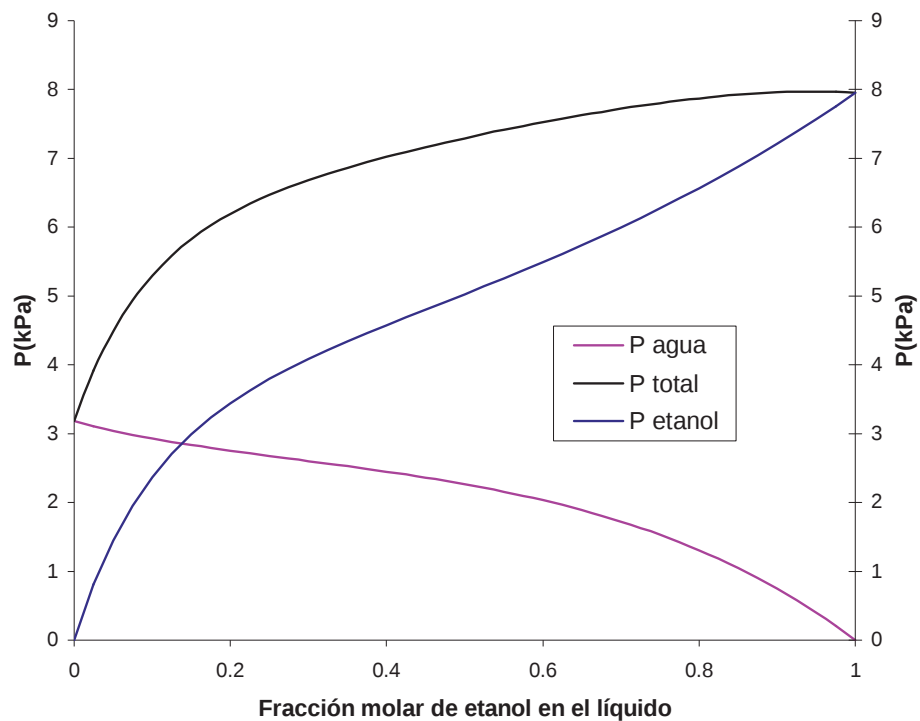


Figura 2.26 Diagrama de presiones parciales y total para el sistema etanol agua a 20°C

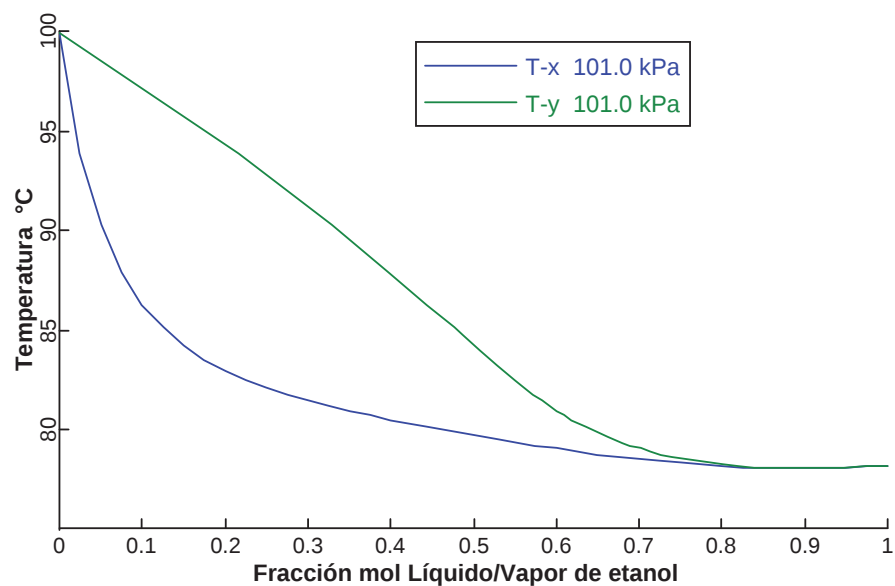


Figura 2.27 Diagrama de fases para la mezcla etanol-agua a 101 kPa

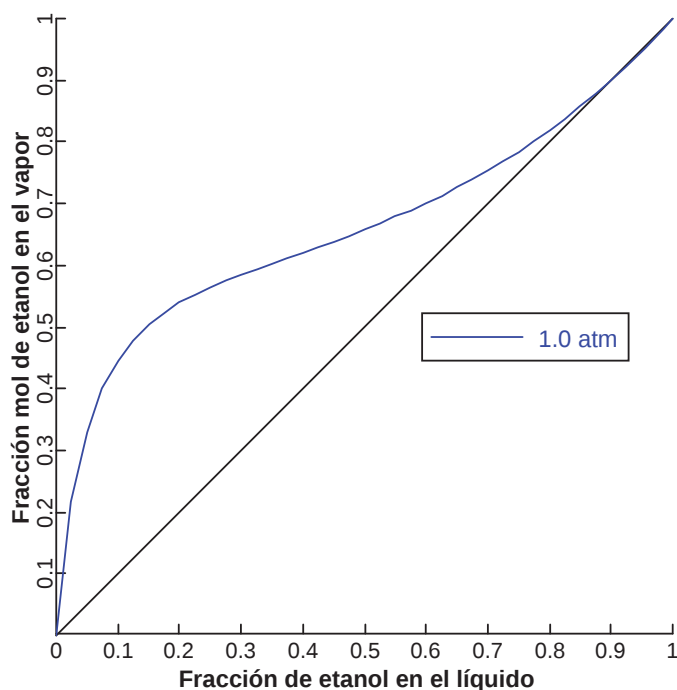


Figura 2.28 Equilibrio líquido-vapor para el sistema etanol-agua a 101kPa

2.6 Efecto de la sal en el equilibrio líquido-vapor

La existencia de una sal en un solvente da como resultado la presencia del fenómeno de solvatación entre los iones presentes. El efecto usualmente se incrementa con la solubilidad del soluto en uno de los componentes y a su vez con la presión del sistema.

La volatilidad relativa (α) es una medida del grado de separación posible de una mezcla, esta en función de las presiones de vapor de cada componente.

$$\alpha_{ik} = \frac{\gamma_i P_i^{\text{sat}}}{\gamma_k P_k^{\text{sat}}} \quad (2.8)$$

2.6.1 Efecto de la solvatación

La disolución de un sólido supone la ruptura de los enlaces de la red cristalina y la consiguiente disgregación de sus componentes en el seno del líquido. Para que esto sea posible es necesario que se produzca una interacción de las moléculas del disolvente con las del soluto, que recibe el nombre genérico de solvatación. Cuando una sustancia sólida se sumerge en un disolvente apropiado, los iones situados en la superficie del sólido son rodeadas por las del disolvente; este proceso lleva consigo la liberación de una cierta cantidad de energía que se cede en parte a la red cristalina y permite que algunas de sus partículas componentes puedan desprenderse de ella e incorporarse a la disolución. Tales disoluciones conducen electricidad, porque los iones positivos y negativos pueden migrar con mucha independencia por la influencia de un campo eléctrico. En algunos casos, la energía liberada en el proceso de solvatación no es suficiente como para romper los enlaces en el cristal y, además, intercalar sus moléculas (o iones) entre las del disolvente, en contra de las fuerzas moleculares de éste (Atkins, 1986).

Para que la energía de solvatación tome un valor considerable es necesario que las interacciones entre las moléculas del soluto y entre las del disolvente sean de la misma naturaleza. Sólo así el fenómeno de la solvatación es lo suficientemente importante como para dar lugar por sí solo a la disolución del cristal. Los disolventes polares como el agua son apropiados para solutos polares como los sólidos iónicos o los sólidos formados por moléculas con una cierta polaridad eléctrica. Por su parte, los disolventes apolares, como el benceno (C_6H_6), disuelven las sustancias apolares como las grasas.

Por ejemplo la disolución del cloruro de sodio ($NaCl$, compuesto iónico, soluto muy polar) en agua (H_2O , disolvente polar) como se muestra en la Figura 2.29. Para conseguir la disolución de un cristal es necesario romper la atracción electrostática que los iones de signo opuesto se ejercen mutuamente en una red cristalina. Para separar a los iones se necesita una gran cantidad de energía pero el agua es un disolvente muy polar, es capaz de disolver a muchos sólidos iónicos mediante un proceso de

solvatación. En la disolución del NaCl, los cationes sodio (Na^+) quedan rodeados por una esfera de moléculas de agua que dirigen su extremo negativo (el átomo de oxígeno) hacia los cationes. Al mismo tiempo, los aniones cloro (Cl^-) se rodean de una esfera de moléculas de agua que dirigen su extremo positivo (los átomos de hidrógeno) hacia los iones negativos. La energía liberada en el proceso de solvatación, junto con el aumento de la entropía, compensa la energía necesaria para romper la red cristalina y el resultado neto es la disolución de los cristales de NaCl. (Atkins,1986, Chang, 2001).

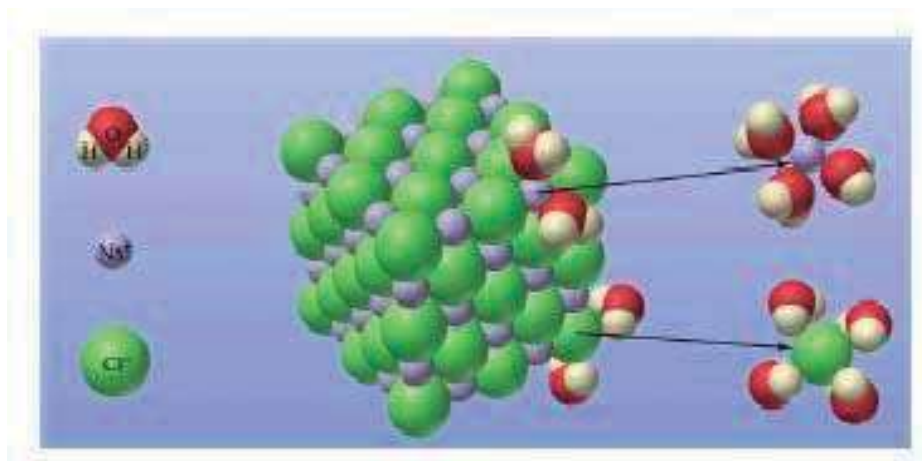


Figura 2.29 Diagrama representativo de la solvatación para un sistema agua-cloruro de sodio.

Es muy útil imaginar disoluciones de distintas concentraciones. En el caso de la disolución acuosa 1M de NaCl, la distancia promedio entre iones de carga opuesta es de aproximadamente 1nm, suficiente para acomodar unas 3 o 4 moléculas de agua. Una disolución diluida significa con frecuencia una concentración aproximadamente de 0.01M o menor, cuando los iones están separados por unas 10 moléculas de agua.

En disolución muy diluida, los cationes y aniones están tan separados que sus interacciones son insignificantes, pero a medida que la concentración aumenta los cationes positivos tienden a congregarse cerca de los aniones negativos, y viceversa

esto lleva consigo la saturación de la mezcla. Esto tiene el efecto de reducir las conductividades de los iones.

El agua es uno de los líquidos más utilizados como solvente o medio de dispersión en química inorgánica debido a la capacidad de disolución de las sales minerales. La aptitud del agua de disolver sólidos iónicos proviene de dos características principales:

- a) Alta polaridad de la molécula (momento dipolar de 1.84 Debye) que le permite solvatar iones, es decir, se adhiere a los iones debido a las interacciones dipolares.
- b) Constante dieléctrica elevada ($\epsilon = 78.5$).

La elevada constante dieléctrica del agua es debido a que los puentes de hidrógeno entre las moléculas del agua permiten que los solutos se orienten de tal forma que las estructuras formadas resisten movimientos causados por el incremento en la temperatura, por lo que la distribución de cargas es muy efectiva.

La electronegatividad es importante especialmente en su relación al proceso de ionización de un determinado electrolito. Cuando dos cargas eléctricas de signo contrario la fuerza actuante entre ellas es inversamente proporcional a la constante dieléctrica del medio que los separa. Por tanto un solvente que tenga una constante dieléctrica alta, promoverá la disociación de un soluto y conducirá a una disminución de resistencia de la solución.

El líquido es disociante (agua) porque disminuye las fuerzas electrostática entre cationes y aniones solvatados, lo que permite su fácil dispersión en el agua, además de formar puentes de hidrógeno esto es debido a la interacción entre una molécula que contiene un átomo de hidrógeno y un átomo fuertemente electronegativo en este caso el oxígeno lo cual es debido a su pequeño tamaño y su gran campo electrostático. En la siguiente Tabla se muestra la energía de enlace del hidrógeno con otros elementos.

Tabla 2.1 Energías de enlace para el puente de hidrógeno

Enlace	Energía de enlace (KJ/mol)
O-H-----O	25.12
C-H-----O	8.37 a 12.56
O-H-----N	16.75 a 29.31
N-H	8.37 a 12.56
F-H-----F	29.31

Estas características no se presentan en otros líquidos. A continuación se presenta un ejemplo como lo es el etanol:

El momento dipolar del etanol ($\mu = 1.69$ Debye) es del mismo orden de magnitud que el agua pero ϵ es baja ($\epsilon = 24.3$). Lo cual representa que el etanol puede solvatar pero no disociar ya que estabiliza los pares de iones solvatados. Por consiguiente tiene mayor efecto la sal en el agua que el etanol ya que promueve la disociación de sal y disminuye la resistencia para dispersar los iones (Atkins, 1986, Chang, 2001).

Ahora bien para saber que tipo de sal tendrá mayor efecto al adicionarla a la mezcla es importante tener en cuenta lo siguientes parámetros:

- ❖ Solubilidad entre los componentes de la mezcla líquida (Naturaleza del soluto, Temperatura)
- ❖ Electronegatividad del disolvente.
- ❖ Radio iónico

El termino solubilidad se utiliza tanto para designar al fenómeno cualitativo del proceso de disolución como para expresar cuantitativamente la concentración de las soluciones. La solubilidad de una sustancia depende de la naturaleza del disolvente y del soluto, así como de la temperatura, es decir, de la tendencia del sistema a alcanzar el valor máximo de la entropía (grado de desorden de las moléculas) con el fin de dispersar los iones de un soluto en un disolvente. Por ejemplo a 20°C la solubilidad del cloruro de sodio (NaCl) es de 6.16M y la del cloruro de calcio (CaCl_2) es de 7.8 M por lo que se visualiza claramente que el cloruro de calcio es mas soluble en agua que el

cloruro de sodio esto es por que hay mayor atracción de iones Ca^{2+} y Cl^- debido a la polaridad y cargas de los iones. El efecto de la temperatura sobre la solubilidad del soluto ya sea sólido o líquido en el disolvente no sigue una regla general. Por ejemplo a medida que aumenta la temperatura el carbonato de litio (Li_2CO_3) es menos soluble en agua, el nitrato de plata (AgNO_3) es más soluble y el cloruro de sodio casi no cambia (Atkins, 1986, Chang, 2001).

La variación de la temperatura esta relacionada con el calor de solución de cada sustancia y con el principio de Le Chatelier es decir con el calor desprendido o absorbido cuando la sustancia se disuelve hasta saturación. Si el proceso de disolución libera calor entonces el aumento de temperatura no favorece la disolución y sí cuando lo absorbe (calor negativo). A continuación se presentan entalpías de disolución en la Tabla 2.2 para diferentes sales.

Tabla 2.2 Entalpía de disolución en (KJ/mol) a 298°K

Cationes	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
Li^+	+5	-37	-49	-63
Na^+	+2	+4	-1	-7
K^+	-18	+17	+20	+20
Ca^{2+}	-18	-160	+186	-213
Mg^{2+}	+11.5	-81	+103	-120
Al^{3+}	-27	-324	-365	-385

La electronegatividad es una medida de la fuerza de atracción que ejerce un átomo sobre los electrones de otro. En general, los diferentes valores de electronegatividad de los átomos determinan el tipo de enlace que se forma en una molécula.

El radio atómico corresponde a la distancia entre el núcleo y el electrón más externo. El radio de un átomo, generalmente aumenta en la tabla periódica de arriba hacia abajo, y en un período decrece de izquierda a derecha. Así, los átomos de Yodo

(I) son más grandes que los de Bromo (Br) y los de Potasio (K), más grandes que los del Sodio (Na).

Los radios iónicos están relacionados siempre con los radios atómicos de la siguiente manera: los iones negativos son más grandes que un átomo normal y los iones positivos más pequeños. Así, si el yodo es más grande que el bromo en estado normal sus iones de igual carga también lo serán. Si dos iones no tienen la misma carga pero si la misma estructura electrónica el radio más grande será para el átomo del elemento con menor número atómico.

La electronegatividad depende también del radio iónico. Cuanto menor sea el tamaño y mayor sea la carga, mayor número de iones que se hidratan (solvatan). De acuerdo con la Tabla 2.3 los radios iónicos de sodio y calcio son similares pero como el calcio tiene mayor carga tendera a solvatar más moléculas de agua que el ión sodio.

Tabla 2.3 Radios iónicos de iones

Ión	Radio iónico (Å)
Na ⁺	0.95
K ⁺	1.33
Mg ²⁺	0.65
Ca ²⁺	0.99
O ²⁻	1.40
Cl ⁻	1.81

Tenemos que el sistema azeotrópico no se comporta de manera ideal por lo que la presión de vapor esta directamente relacionada con la temperatura para lograr una depresión se adiciona una sal no volátil. El comportamiento de un solvente y una sal no es ideal se supone que hay disociación completa en uno de los componentes y como la presión del sistema esta basada de acuerdo al modelo de Ohe donde la presión del sistema se calcula primero de manera individual para cada componente del sistema con sal (Ohe S., 1998):

$$P_1 = P_1^{\text{sat}} a_1 \quad (2.9)$$

La actividad (a) es la que existe de la disolución sal-solvente y es un producto del coeficiente de actividad y la fracción molar del solvente la actividad de la sal es igual a cero por que es un componente no volátil ($a_2=0$)

$$a_1 = \gamma_1 x_1 \quad (2.10)$$

Como se muestra en la Figura 2.30 (Ohe, 1998) al aumentar la fracción de sal en el solvente el coeficiente de actividad va disminuyendo (γ) el cual impacta en la disminución de presión lo cual aumenta la volatilidad relativa de la mezcla.

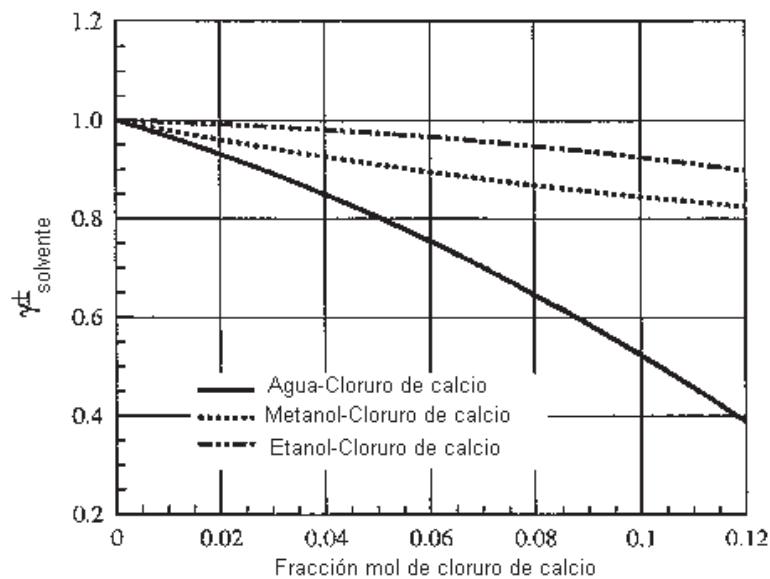


Figura 2.30 Comportamiento de los coeficientes de actividad para la presión de vapor

Además la actividad puede relacionarse con el número de moléculas solvatadas:

$$a_1 = \frac{N_1 - N_3 S_{01}}{N_1 - N_3 S_{01} + N_3} \quad (2.11)$$

Donde:

N_1 =Número de moléculas de solvente

N_3 =Moléculas de sal en solución.

S_{01} =Número de moléculas de solvente asociadas con cada molécula de sal (número de solvatación).

La disminución de presión de vapor de un solvente puro es provocada por las moléculas solvatadas las cuales no contribuyen en la vaporización. Como se muestra en la Figura 2.31 (Ohe, 1998) el número de solvatación va disminuyendo al aumentar la fracción de sal en el solvente esto es por que va saturándose la mezcla sal-solvente.

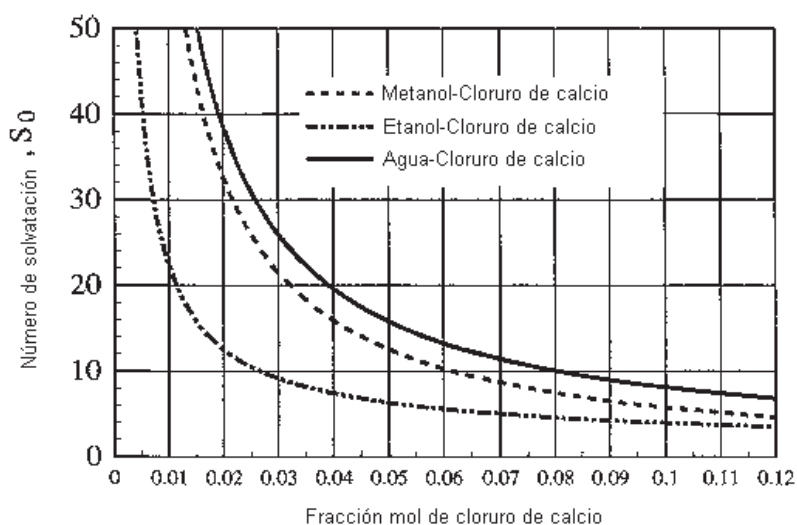


Figura 2.31 Comparación del número de solvatación para cada componente puro con cloruro de calcio

La solubilidad del cloruro de calcio en metanol, etanol, y agua es de 33 (4.43M), 32.5(4.30M) y 58(7.8M) %w (Ohe, 1991). Así el grado de disminución de presión empieza agua>metanol>etanol por lo tanto la volatilidad decrece en el sistema metanol-etanol y en el sistema el de etanol-agua aumenta. Por tanto la solubilidad va

íntimamente relacionado con el efecto de la sal el cual esta definido de la siguiente manera.

De acuerdo a esta explicación tenemos que una sal iónica puede desplazar al azeótropo modificando el equilibrio líquido-vapor como se muestra en la Figura 2.32 (Llano-Restrepo, 2003)

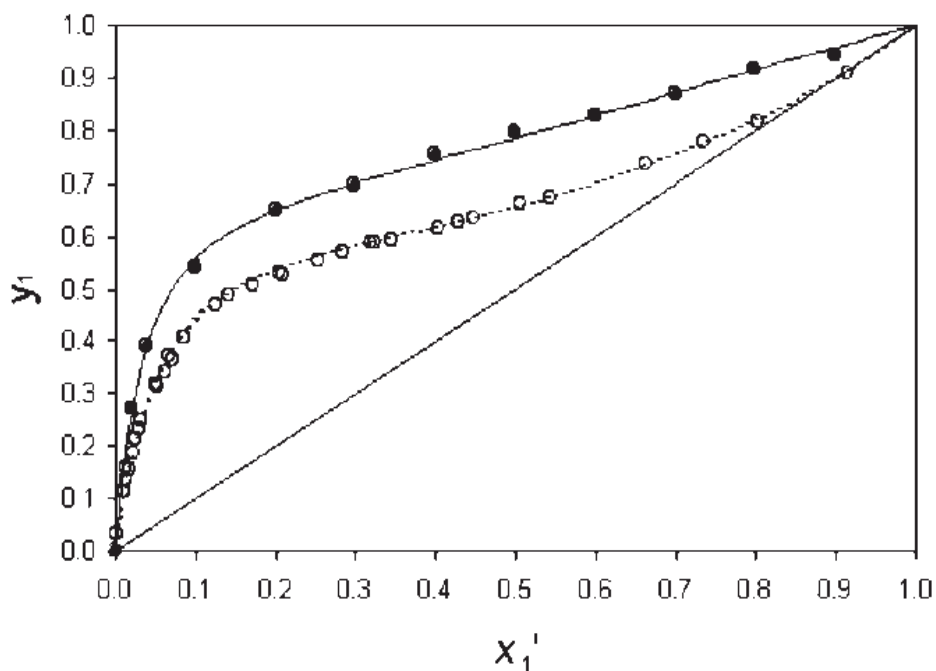


Figura 2.32 Diagrama de equilibrio para el sistema etanol-agua representado con círculos vacíos son la predicción con el modelo NTRL; para el sistema etanol-agua-CaCl₂ se representa con los círculos llenos se obtuvieron experimentalmente

2.7 Hipótesis

La presencia de sales iónicas en la mezcla etanol-agua altera el equilibrio líquido-vapor al grado que es posible obtener etanol completamente deshidratado con bajos requerimientos energéticos.

2.8 Objetivos

2.8.1 Objetivo general

Obtener etanol anhidro al 99.0 % en molar o más.

2.8.2 Objetivos particulares

- Optimizar el proceso de deshidratación de etanol por destilación extractiva con solventes (etilenglicol y glicerol), utilizando ASPEN.
- Demostrar el efecto de las sales iónicas en el desplazamiento del azeótropo de la mezcla etanol-agua; y seleccionar la mejor sal que requiera menor carga térmica.
- Optimizar el proceso de deshidratación de etanol por destilación con efecto con sales.
- Comparar los procesos de destilación con solventes y con efecto de sales.

3. METODOLOGÍA

3.1 Descripción del caso de estudio

Como se ha reportado en la sección 2.2, el etanol se produce básicamente a partir de recursos naturales que comprenden una etapa de fermentación, por lo que el producto final es un caldo de cultivo con una concentración de alcohol de aproximadamente el 10 % en peso. Para fines de comparación con otros trabajos relativos al tema, se considera que la corriente a separar tiene las condiciones reportadas en la Tabla 3.1 (Pinto, R.T.P, 2000) en la que se puede observar que la composición es mayor a la anteriormente señalada.

Tabla 3.1 Especificación de la corriente a separar

Variable	Valor
Flujo, kmol/h	100.0
Temperatura, °C	85.0
Presión, atm	1.0
Fracción mol etanol	0.11

Como se estableció en los objetivos, en este trabajo se estudian diferentes alternativas para producir una corriente que contenga al menos el 99.0 % molar de etanol. Para ello se hace uso de la simulación con Aspen Plus 11.1, iniciando con operaciones de destilación extractiva y finalmente con destilación con efecto de sales iónicas. Además de cumplir la restricción de pureza se busca la alternativa que tenga un costo total mínimo, que en una sección posterior se describe su metodología de cálculo.

3.2 Aspectos de diseño de columnas de destilación

Aún cuando la destilación es la técnica de separación más ampliamente utilizada y la que tiene una mayor madurez tecnológica, presenta la desventaja de que demanda una gran cantidad de energía, en particular cuando la mezcla a separar tiene una volatilidad relativa inferior a 1.1 y el caso extremo de cuando se presente el fenómeno de azeotropía en el que no es posible lograr la separación. En el diseño de columnas de destilación se presentan varios factores o parámetros que deben de ser considerados (Seader, J.D., Ernest J.H., 2006):

- a) Flujo, composición, temperatura y presión de la corriente a separar.
- b) Grado de separación deseado (pureza de los productos).
- c) Presión de operación.
- d) Caídas de presión a través de la columna.
- e) Relación de reflujo (diámetro de columna).
- f) Número de etapas (altura de la columna).
- g) Tipo de condensador (parcial o total).
- h) Tipo de hervidor (parcial o total).
- i) Tipo de contactores (platos o empaques).
- j) Localización de las corrientes de alimentación.
- k) Suministro de calor en el hervidor.
- l) Retiro de calor en el condensador.

Es importante mencionar que no todos estos parámetros son independientes, por lo que se requiere de un análisis de grados de libertad para especificar completamente el sistema. Una situación normal en el diseño práctico de una columna de destilación es que la alimentación está completamente especificada: flujo, composición, temperatura y presión. De igual manera se especifica la composición deseada en los productos. En este trabajo se ha especificado la presión de operación en la columna, así como el tipo de condensador (total) y hervidor (parcial) y se considera una columna con platos perforados ideales como contactores. Las variables restantes: relación de reflujo, número de etapas, localización de las alimentaciones y flujo de solvente (destilación extractiva) y de sal (destilación con sales) se han dejado como variables de búsqueda

con el objeto de minimizar el costo total anual de operación de cada una de las secuencias estudiadas. En las Figuras 3.1, 3.2 y 3.3 se reporta el análisis de sensibilidad para la relación de reflujo, el número total de etapas y la localización de la etapa de la alimentación, respectivamente. Para esto se considera la misma corriente de alimentación especificada en la Tabla 3.1 y únicamente la columna preconcentradora. Se aprecia que las 3 variables a considerar tienen un efecto significativo sobre el grado de separación logrado.

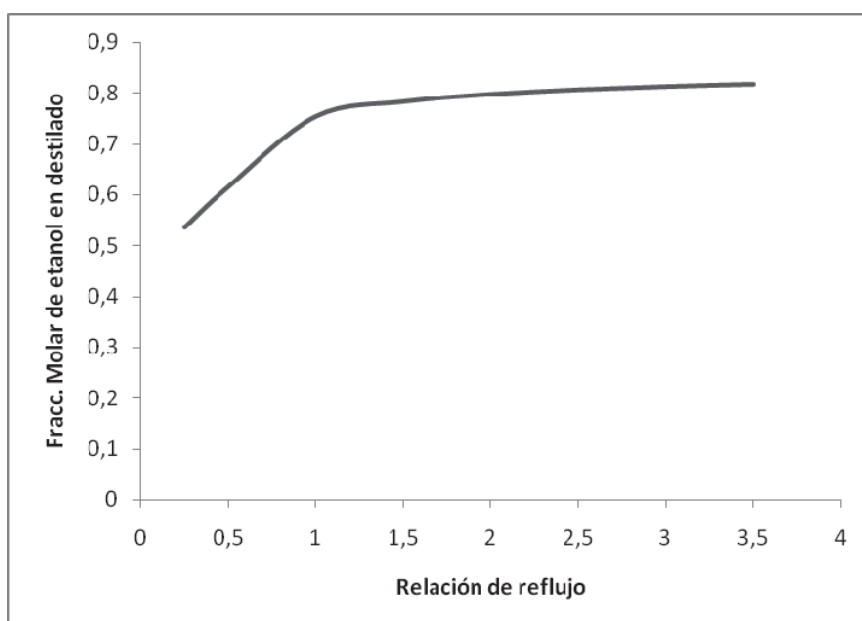


Figura 3.1 Efecto de la relación de reflujo sobre la composición del destilado

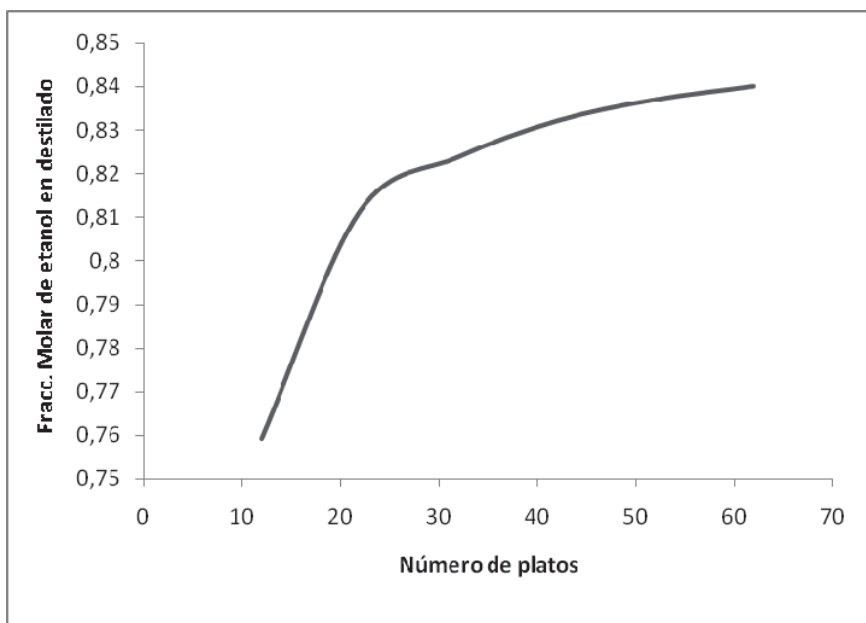


Figura 3.2 Efecto del número de platos sobre la composición del destilado

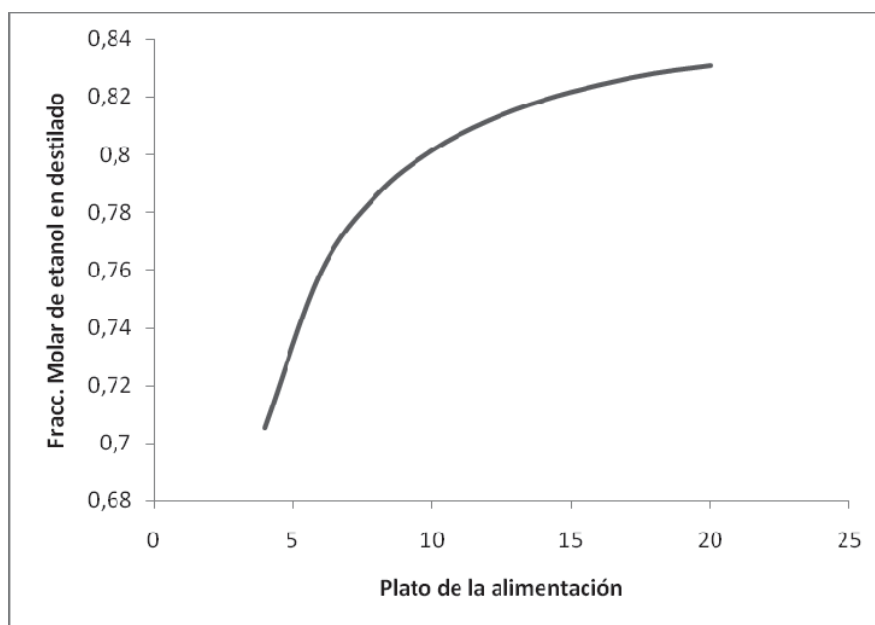


Figura 3.3 Efecto del plato de la alimentación sobre la composición del destilado

3.3 Destilación extractiva

El proceso global consiste de tres columnas: la primera (C1) de ellas, una destilación convencional, para concentrar la alimentación hasta un valor cercano al punto azeotrópico; la segunda (C2), una destilación extractiva, para separar la mezcla azeotrópica y obtener el producto deseado y la tercera (C3), una destilación convencional, para la purificación, recuperación y recirculación del solvente. En la Figura 3.4 se muestra el diagrama del flujo para este proceso. Las condiciones de la alimentación se reportan en la Tabla 3.1

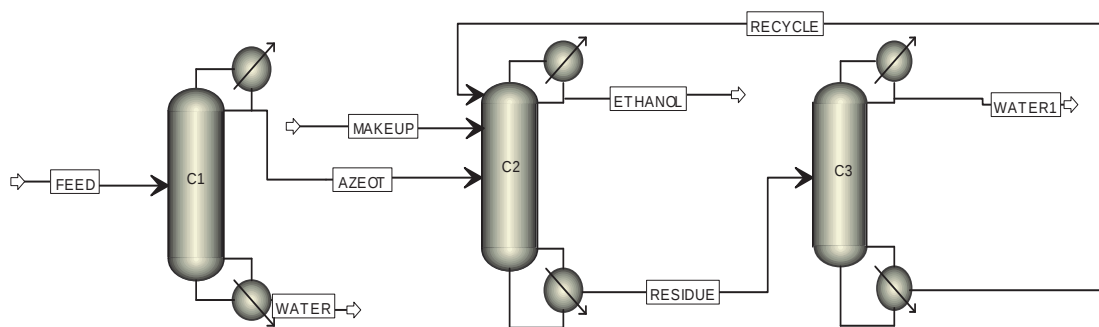


Figura 3.4 Diagrama de flujo del proceso de destilación extractiva

En la Tabla 3.2 se muestran las variables manipuladas en cada una de las columnas así como sus restricciones para realizar la optimización del proceso. A cada una de las columnas y bajo las restricciones de la Tabla 3.2 se le aplicó el siguiente procedimiento: De manera secuencial se realizó la búsqueda, utilizando como variables el número de platos totales y la localización de la o las alimentaciones. Se realizó la investigación para dos solventes diferentes: etilenglicol que es el solvente que actualmente se usa a nivel industrial y el glicerol como una alternativa renovable y pudiera tener un futuro promisorio.

Tabla 3.2 Variables manipuladas y restricciones de destilación extractiva

Columna	Variable manipulada	Restricción	Valor
C1	Relación de reflujo	Flujo de etanol(kmol/hr)	10.99
C2	Relación de reflujo y flujo de solvente	Fracción mol de etanol	0.99
C3	Relación de reflujo	Fracción mol del solvente en el fondo	0.99

3.4 Destilación con efecto de sales

Para la selección de la sal para el proceso de destilación extractiva se realizó una simulación con varias sales:

- ❖ Cloruro de calcio (CaCl_2)
- ❖ Cloruro de sodio (NaCl)
- ❖ Cloruro de potasio (KCl)
- ❖ Cloruro de litio (LiCl).

En la Tabla 3.3 se establecen los parámetros de alimentación de la columna C1

Tabla 3.3 Condiciones de operación para la columna con efecto sales

Columna C1	Valor
Temperatura de alimentación, ($^{\circ}\text{C}$)	25
Etapas totales	31
Etapas de alimentación	15
Etapas de alimentación de la solución salina	2
Presión de operación, (atm)	1
Flujo de alimentación, (kmol/hr)	100
Fracción de etanol en la alimentación	0.11
Flujo de alimentación de solución salina, (kmol/hr)	10
Fracción de sal	0.5

En la Figura 3.5 puede observarse la influencia de la sal en la separación de la mezcla etanol-agua respecto a la relación de reflujo:

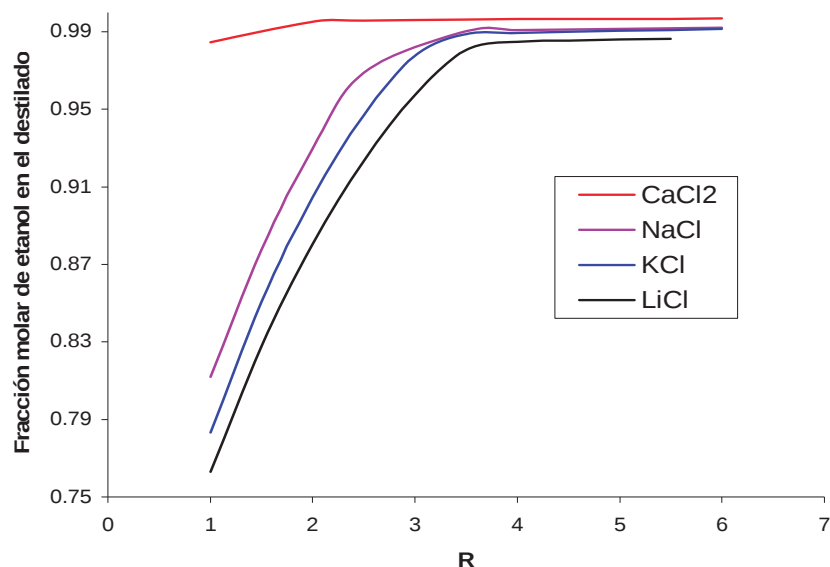


Figura 3.5 Efecto del tipo de sal en la separación de etanol con respecto a la relación de reflujo

De acuerdo a los resultados obtenidos tenemos que la sal que da una mejor separación es la de cloruro de calcio (CaCl_2) por lo cual es la sal que se utilizó para posteriores configuraciones de destilación con sal.

En la destilación con sales se propusieron dos configuraciones. En la Figura 3.6 y 3.7 se muestran los procesos. El proceso de la Figura 3.6 consiste de 2 columnas: la primera (C1) es una destilación convencional, para concentrar la alimentación hasta un valor cercano al punto azeotrópico es idéntica a la utilizada en la alternativa de destilación extractiva. La segunda columna (C2) es una destilación con efecto de sales, es para separar la mezcla azeotrópica con el propósito de minimizar el número de etapas de la segunda columna con el fin de que el efecto de la corrosión por sales minimice los costos de mantenimiento. La sal que se utilizó fue la de cloruro de calcio por las ventajas mencionadas en los antecedentes. En la Tabla 3.4 se muestran las variables manipuladas en cada una de las columnas así como sus restricciones para

realizar la optimización del proceso. El procedimiento de optimización básicamente es el mismo que el utilizado para la destilación extractiva.

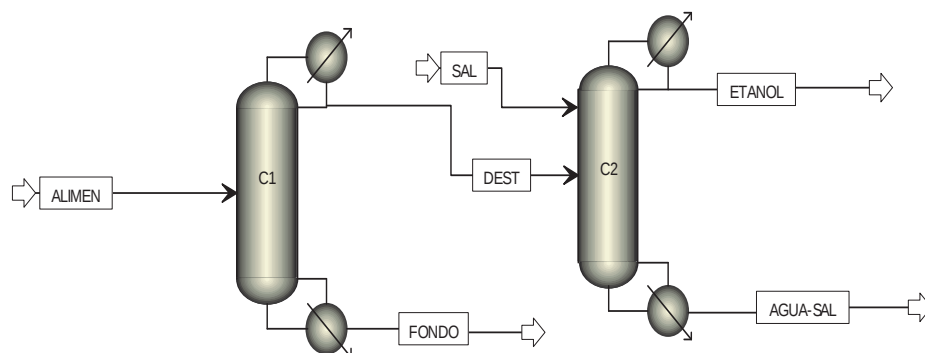


Figura 3.6 Diagrama de flujo del proceso de destilación con efecto sales para dos columnas

Tabla 3.4 Variables manipuladas y restricciones para la destilación con sales

Columna	Variable manipulada	Restricción	Valor
C1	Relación de reflujo	Flujo de etanol (kmol/hr)	10.99
C2	Relación de reflujo	Fracción mol de etanol en el destilado	0.99

El proceso de la Figura 3.7 consiste en una columna de destilación con efecto de sales, dos separadores y un mezclador de flujo, en esta columna la alimentación es la mezcla inicial de etanol agua que es 89% y 11% molar de etanol-agua; donde con dos separadores uno ubicado en el fondo de la columna separa el flujo de la solución de agua-sal y el otro ubicado cerca del condensador la cual separa parte del flujo de etanol con el fin de utilizar la menor cantidad de agua posible; estos flujos son recirculados hacia un mezclador junto con una cantidad de solución saturada de sal la cual se introduce en el plato superior del la columna. En la Tabla 3.5 se muestran las variables manipuladas y las restricciones para optimizar el proceso.

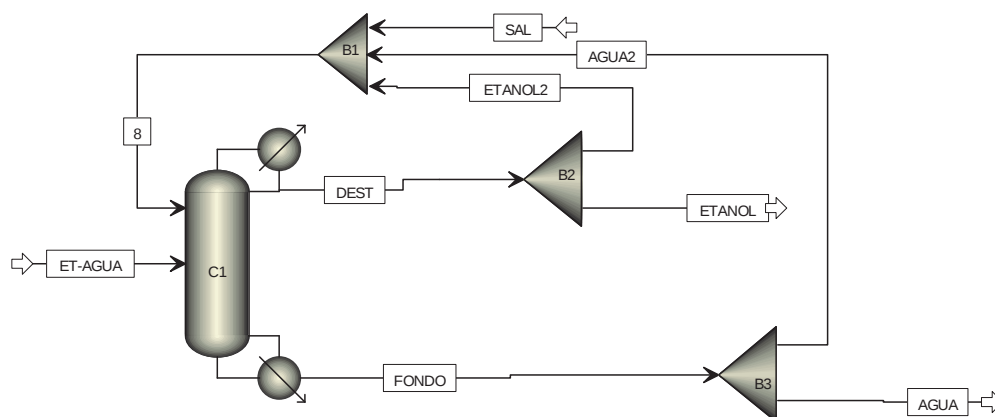


Figura 3.7 Diagrama de flujo del proceso de destilación con efecto de sales con una columna

Tabla 3.5 Variables manipuladas y restricciones para destilación con sales

Columna	Variable manipulada	Restricción	Valor
C1	Relación de reflujo	Fracción mol de etanol	0.99
Separador			
B2	---	Flujo recirculado de etanol(kmol/hr)	1
B3	---	Flujo recirculado de agua-sal(kmol/hr)	1

3.5 Cálculo de costos

En la optimización económica de las alternativas de separación, además de las variables antes mencionadas como la relación de reflujo, el número de platos y localización del plato de la alimentación, es necesario determinar los costos de inversión así como los costos de energía y con ellos encontrar el costo de operación anual mínimo. Para el cálculo del costo de inversión se consideran únicamente los equipos principales: la columna (de longitud L y diámetro D) y los dos intercambiadores de calor de cada columna (condensador y hervidor). Se consideró que los equipos más pequeños como: bombas, válvulas y el tanque de condensados pueden despreciarse.

De igual manera se considera que el costo de los internos de las columnas (platos perforados) son pequeños comparados con el costo de la columna. En la Tabla 3.6 se reportan los parámetros y las ecuaciones para el cálculo de los costos de inversión, así como el costo de la energía (Luyben, 2006).

Tabla 3.6 Bases económicas

Parámetro	Valores
Condensador	
Coeficiente de transferencia de calor	0.852 kW/°K m ²
Gradiente de temperatura	13.9 °K
Costo de inversión	7296 (área en m ²) ^{0.65}
Hervidor	
Coeficiente de transferencia de calor	0.568 kW/°K m ²
Gradiente de temperatura	34.8 °K
Costo de inversión	7296 (área en m ²) ^{0.65}
Columna	
Costo de inversión	17640 [D (m)] ^{1.066} [L (m)] ^{0.802}
Costo de energía	\$4.7/106KJ
$TCA = \frac{\text{costo de capital}}{\text{periodo de amortización}} + \text{costo de energía}$ TCA=costo total anual	
Periodo de amortización	3 años

Los costos calculados son en dólares.

Para el costo de inversión de la columna se requiere determinar su tamaño, lo cual se realizó según las siguientes reglas heurísticas.

3.5.1 Longitud de la columna

Una vez determinado el número de platos totales (N_T) y utilizando el espaciamiento típico entre plato y plato de 0.61 m (Walas S.M.,1990), con la ecuación 3.1 es fácil calcular la altura de la columna.

$$L = 1.2 (0.61) (N_T - 2) \quad (3.1)$$

Se le agrega un 20% para considerar los espacios requeridos por las tuberías de las corrientes de reflujo y de alimentación, así como el espacio requerido en la base de la columna para proveer la presión neta positiva de succión de la bomba. A los platos totales se les resta dos, ya que su cálculo incluye el condensador y el hervidor.

3.5.2 Diámetro de la columna

El diámetro de la columna se determina por la velocidad máxima de vapor. Si la velocidad es muy alta, puede llegarse a la situación indeseable e inoperable de inundación de la columna. Como resultado de la simulación se pueden obtener los perfiles de flujo másico como de densidad a través de la columna. Como la mezcla sujeta a estudio es altamente no ideal, el sistema no es equimolar, por lo que los flujos internos son diferentes y existe un plato en el cual la velocidad de vapor es máxima y corresponde al diámetro mínimo de la columna. Con esta velocidad de vapor y el flujo molar del mismo se determina la sección transversal y con ello el diámetro. El diámetro de la columna, ASPEN lo calcula utilizando una regla heurística de un factor F que esta en unidades inglesas.

$$F = v_{\max} \sqrt{\rho_v} \quad (3.2)$$

Donde :

$v_{\max}$ = velocidad máxima de vapor en ft/s

ρ_v = densidad del vapor en lb/ft³

El factor F que utiliza Aspen plus 11.1 es 1 en el sistema ingles o 1.22 en el sistema internacional (Luyben, 2002). De los perfiles hidráulicos de la columna, Aspen

selecciona la etapa con la velocidad de vapor máxima la cual puede calcularse de manera indirecta con flujo másico y la densidad de vapor.

Tenemos que de la ecuación 3.2 se despeja la velocidad de vapor máxima:

$$v_{\max} = \frac{F}{\sqrt{\rho_v}} \quad (3.3)$$

Del flujo másico y la densidad de vapor (reportados por Aspen) se calcula el flujo volumétrico

$$\dot{q} = \frac{\dot{m}}{\rho_v} \quad (3.4)$$

Donde:

$\dot{q}$ = Flujo volumétrico en ft³/seg

$\dot{m}$ = Flujo másico lb/seg

A = Área de sección transversal en ft²

D = Diámetro de la columna en ft

Y de la sección transversal se calcula con el flujo volumétrico y velocidad máxima de vapor.

$$A = \frac{\dot{q}}{v_{\max}} \quad (3.5)$$

Tenemos que el área de la sección transversal de la columna depende el diámetro de la columna:

$$A = \frac{\pi D^2}{4} \quad (3.6)$$

3.6 Costos de energía

Teóricamente se deberían de considerar tanto los costos del medio de enfriamiento utilizado en el condensador como los referentes al medio de calentamiento del hervidor. Considerando que en las diferentes alternativas sujetas a estudio se operan a presión constante e igual a la atmosférica, el medio de enfriamiento es agua, por lo que su aportación al costo de energía es relativamente pequeño comparado con el vapor que se emplea como medio de calentamiento en el hervidor y termina despreciándose. Es difícil establecer un valor aplicable a nivel internacional, ya que en países que son altamente productores de energéticos fósiles seguramente sus costos serán más pequeños que en aquellos en los cuales no hay producción del mismo. En este trabajo se usa un valor de 4.7 \$/KJ (costo en dólares) para el costo de la energía.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 Separación por medio de destilación extractiva

Para ejemplificar, tanto el procedimiento como el trabajo realizado, primero se reportan los resultados para la columna C1, la cual es común para tres de las alternativas de separación estudiadas. Se fija el número total de etapas, en este caso, igual a 30 y se varía la localización del plato de la alimentación para encontrar el reflujo que minimice el costo total anual de operación. En las Tablas 4.1 y 4.2 se reportan los resultados obtenidos; se aprecia que la ubicación del plato de la alimentación tiene un efecto considerable sobre las diferentes variables. Al variar la etapa alimentación hacia el fondo de la columna se va reduciendo la relación de reflujo y con ello las cargas térmicas tanto del condensador como del hervidor así como el diámetro de la columna. Posteriormente se llega a un punto en que estas tendencias se invierten. Para $N_F = 25$, se minimiza el costo total anual de operación. Esto mismo se realiza variando el número total de platos hasta encontrar el óptimo global.

Tabla 4.1 Resultados de la columna C1 con 30 platos totales

Nf	R	Qcond KJ/h	Qherv KJ/h	D m	L m	Ac m ²	Ah m ²
21	5.64	-3294780.15	3390617.29	0.70	20.48	77.21	47.48
22	5.28	-3117245.98	3213083.2	0.68	20.48	73.05	45.00
23	5.01	-2981027.18	3076864.36	0.67	20.48	69.86	43.09
24	4.83	-2891353.11	2987190.26	0.66	20.48	67.76	41.83
25	4.75	-2855899.12	2951736.29	0.65	20.48	66.93	41.34
26	5.40	-3174397.31	3270234.48	0.69	20.48	74.39	45.80

Tabla 4.2 Resultados de la columna C1 para 30 platos totales

Nf	Costo columna \$	Costo condensador \$	Costo hervidor \$	Costo energía \$/año	TAC \$/año
21	136151.89	123048.71	89708.67	139483.26	255786.36
22	132121.40	118697.37	86626.84	132179.86	244661.73
23	128965.50	115299.59	84221.63	126576.09	236071.66
24	126882.93	113033.10	82617.89	122887.08	230398.38
25	126051.54	112130.24	81979.19	121428.57	228148.89
26	133429.92	120107.39	87625.29	134530.95	248251.82

En la Tabla 4.3 se reportan los resultados globales para esta columna: Conforme el número total de etapas se incrementa, el primer efecto es sobre la altura de la misma y su respectivo costo. Al contrario la relación de reflujo disminuye, esto es debido a que se tiene una menor cantidad de líquido en el interior de la columna, por lo que disminuyen las cargas térmicas del condensador y hervidor, dando como efecto global intercambiadores de calor más pequeños y por supuesto más económicos. Por otro lado al disminuir la relación de reflujo impacta a que se requiera una columna de menor diámetro y con efecto a disminuir el costo de la columna. En las Figuras 4.1 a 4.3 se aprecia de manera más clara estos resultados.

Tabla 4.3 Resultados de la columna C1

	Etapas totales, N_T								
	30	31	35	38	41	44	47	50	53
N_F	25	26	30	33	35	38	41	44	47
R	4.75	4.56	4.04	3.79	3.61	3.47	3.36	3.28	3.21
$-Q_c$ (Kj/h)	2855898	2761754	2500878.	2377395.	2286678	2217313	2163923	2121769	2087793
Q_H (Kj/h)	2951735	2857591	2596715	2473232	2382515	2313150	2259760	2217606.	2951735
D (m)	0.65	0.64	0.61	0.59	0.58	0.57	0.56	0.56	0.56
L (m)	20.48	21.21	24.14	26.33	28.53	30.72	32.92	35.11	37.31
A_c (m ²)	66.93	64.72	58.61	55.71	53.59	51.96	50.71	49.72	48.93
A_H (m ²)	41.34	40.02	36.36	34.64	33.365	32.39	31.65	31.06	30.58
C. Col. (\$)	126051	127354	133984	139845	146057	152478	159074	165777	172546
C. Cond. \$	112130	109713	102860	99530	97045	95121	93626	92436	91471
C. Herv. \$	81979	80270	75427	73076	71322	69965	68911	68073	67393
C. energía \$	121428	117555	106823	101743	98011	95158	92962	91227	89830
TAC, \$/año	228148	223334	210914	20589	202820	201013	200166	199990	200300

De acuerdo a la Figura 4.1 se observa que el costo de energía va disminuyendo conforme aumenta el número de etapas, esto es, por que la relación de reflujo disminuye como se muestra en la Figura 4.2 la cual hace menor la carga de energía en el hervidor de acuerdo a la Figura 4.3 pero al incrementar el número de etapas se hace más significativo el costo de inversión.

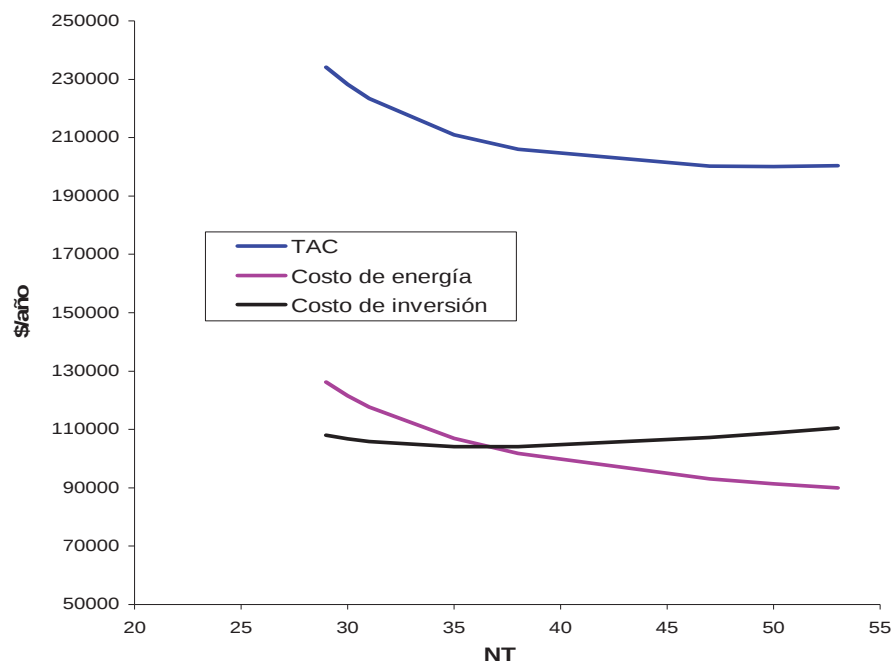


Figura 4.1 Efecto de NT sobre los costos de C1

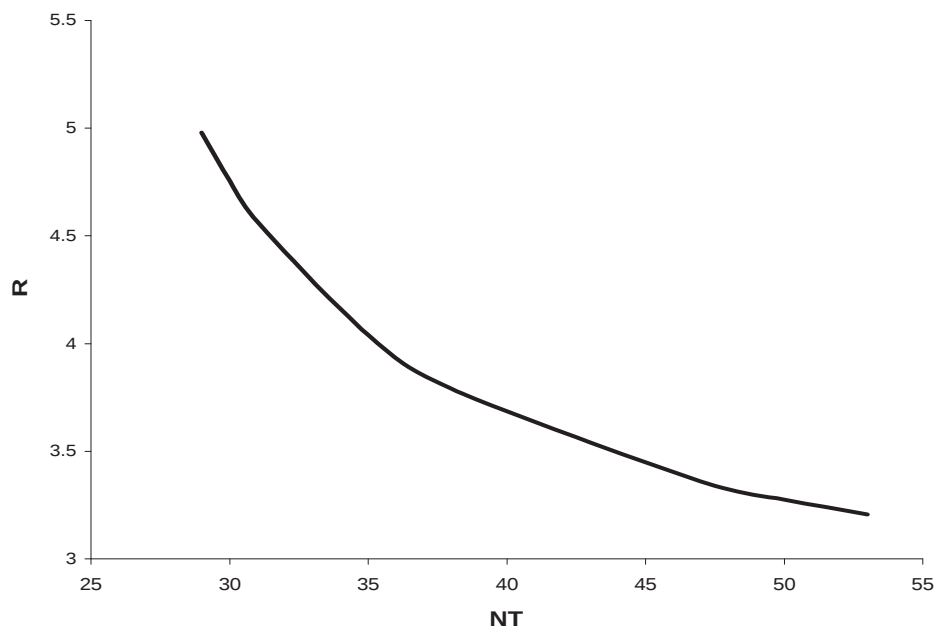


Figura 4.2 Efecto de NT sobre la relación de reflujo de C1

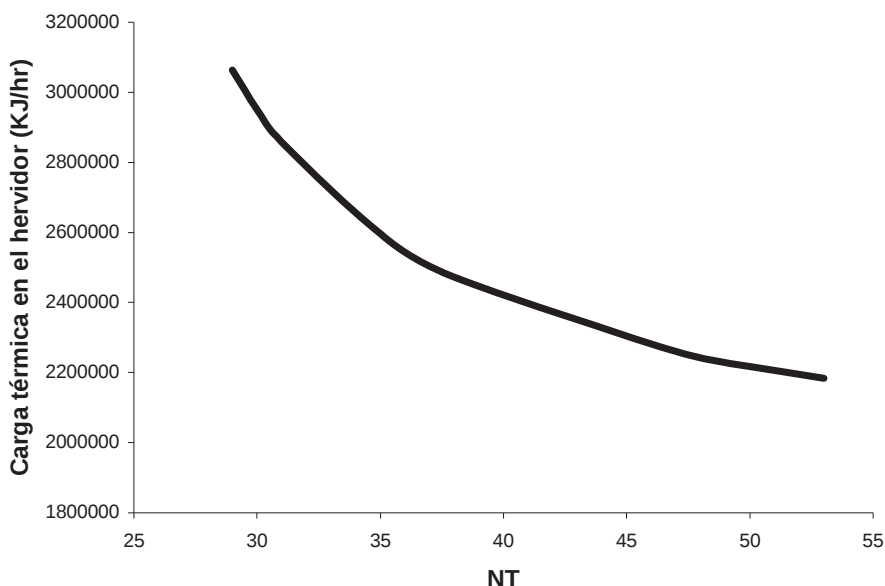


Figura 4.3 Efecto de NT sobre la carga térmica del hervidor C1

4.1.1 Destilación extractiva con etilenglicol

Los resultados para las columnas C2 y C3, se calcularon del mismo modo que la columna C1; se localizo el plato de la alimentación para un número fijo de etapas; con el objetivo de encontrar el reflujo que minimice el costo total anual de operación. Se realiza variando el número total de platos hasta encontrar el óptimo global con las restricciones anteriormente mencionadas. Las condiciones de operación fueron las siguientes:

Tabla 4.4 Condiciones de operación para la columna extractiva con etilenglicol

Columna	C2	C3
Etapas de alimentación del solvente	2	---
Presión de operación (kPa)	101.32	101.32
Cantidad fresca de etilenglicol (kmol/hr)	0.02	---

Como se puede observar en la Figura 4.4 el costo de inversión es el de mayor impacto en el costo total anual, ya que la relación de reflujo no tiene un cambio tan significativo con respecto al número de etapas como se muestra en la Figura 4.5. El número de etapas totales es de 17 que es número mínimo de etapas requeridas para separar la mezcla azeotrópica hasta el 99% molar de etanol.

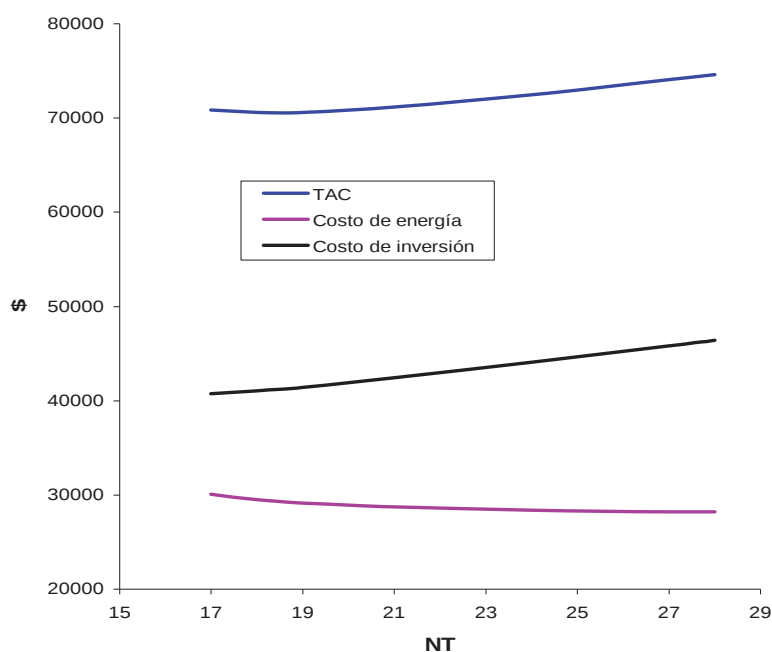


Figura 4.4 Efecto de NT sobre los costos de C2 con etilenglicol

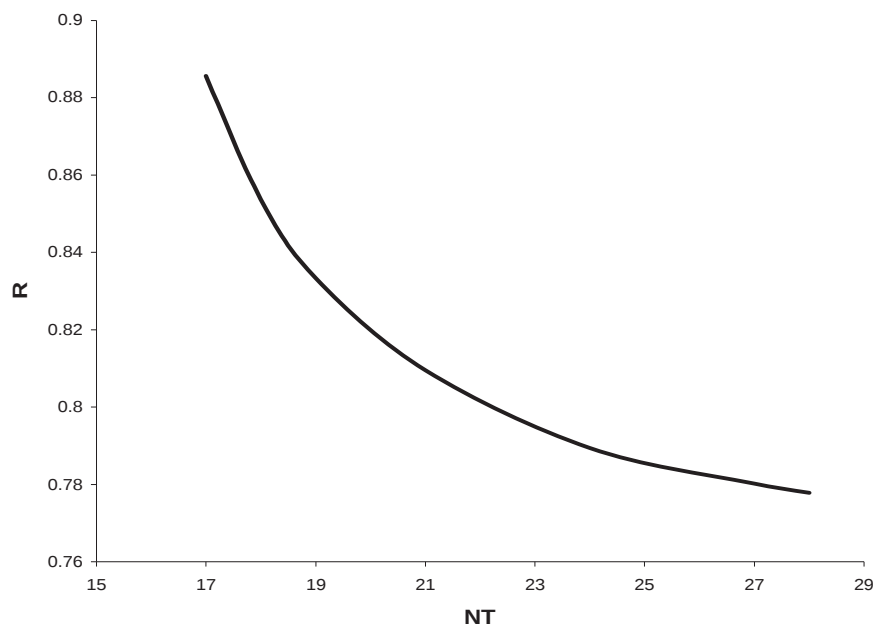


Figura 4.5 Efecto de NT sobre la relación de reflujo para C2 con etilenglicol

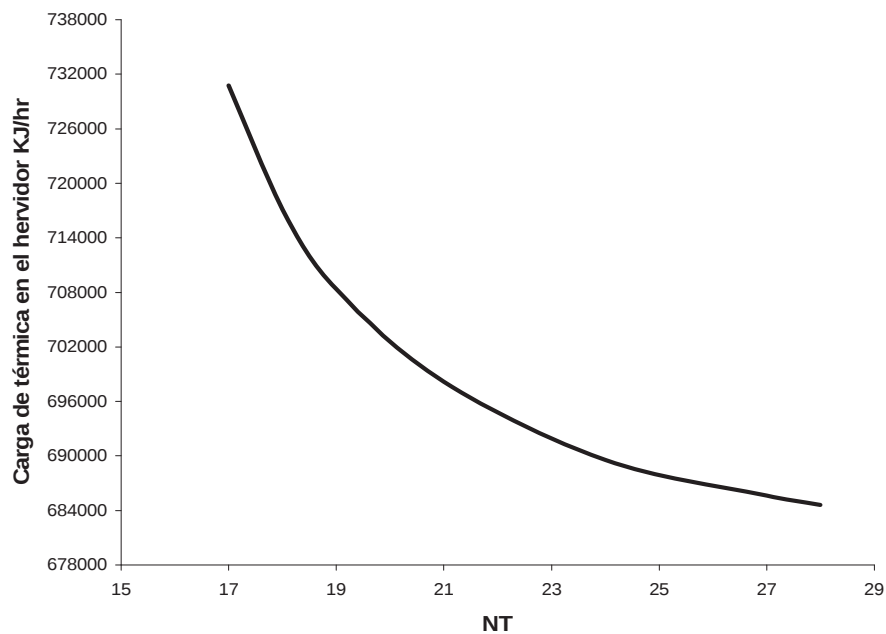


Figura 4.6 Efecto de NT sobre la carga térmica del hervidor para C2 con etilenglicol

Los resultados de la columna C3 al igual que la segunda columna tienen la misma tendencia, el costo de inversión es el que presenta mayor impacto que los costos de energía dado que los cambios con respecto al número de etapas no es tan significativo como se muestra en la Figuras 4.7 a 4.9. En la Tabla 4.5 se reportan los datos optimizados para las columnas.

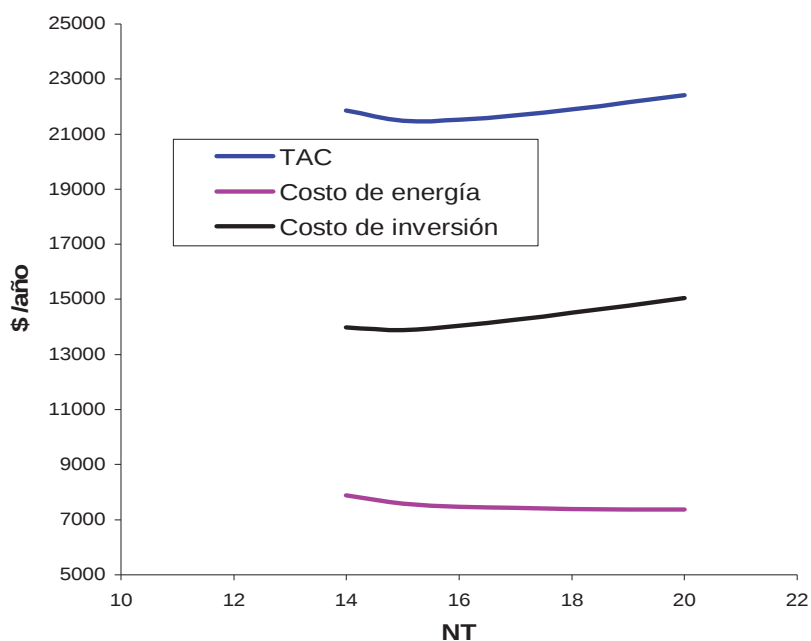


Figura 4.7 Efecto de NT sobre los costos para C3 con etilenglicol

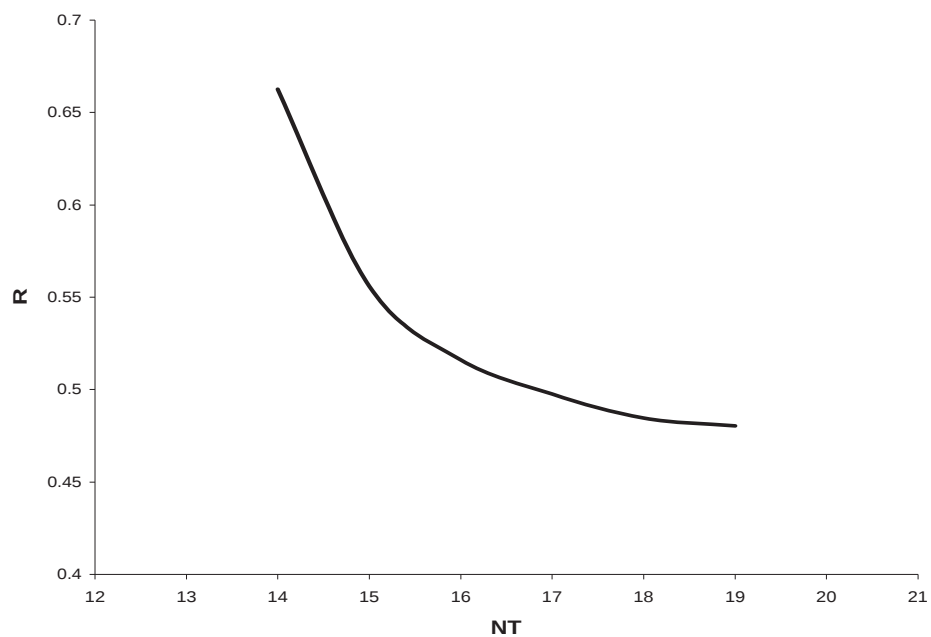


Figura 4.8 Efecto de NT sobre la relación de reflujo para C3 con etilenglicol

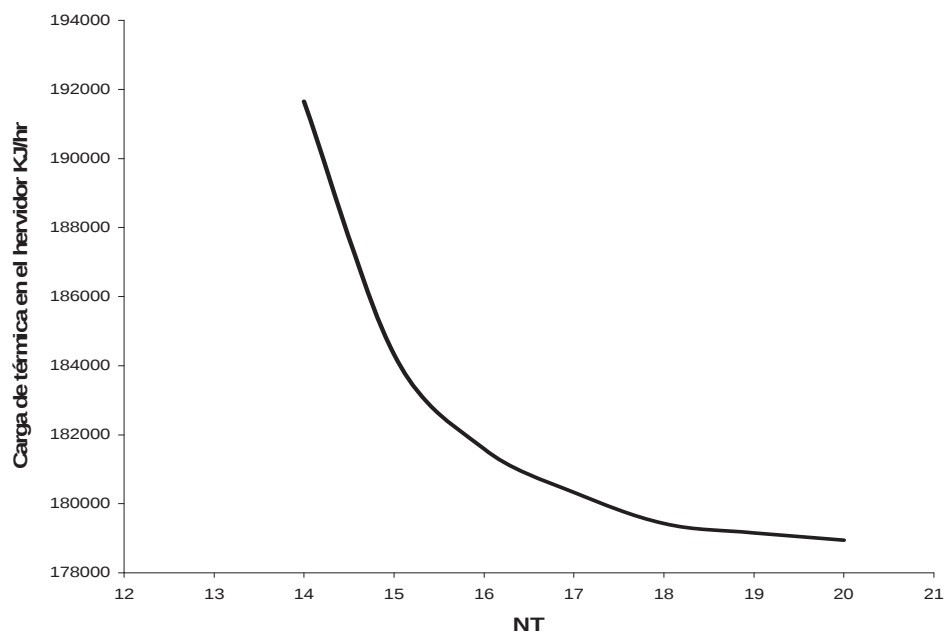


Figura 4.9 Efecto de NT sobre la carga térmica del hervidor para C3 con etilenglicol

De acuerdo a los resultados obtenidos en la Tabla 4.5 la columna con menor número de etapas es la recuperadora (C3) ya que la separación del agua con el etilenglicol puede realizarse con una columna convencional.

Tabla 4.5 Parámetros optimizados para la destilación con etilenglicol

Columna	C1	C2	C3
Número total de etapas	50	17	15
Etapas de alimentación	44	12	6
Relación de reflujo	3.28	0.87	0.56
Carga térmica del hervidor (KJ/hr)	2217606.38	730750.03	184322.77
Costo de energía(\$/año)	91227	30084.84	7588.53
Costo de inversión	108763	40764.46	13887.70
Costo total anual(\$/año)	199990	70849.30	21476.23

4.1.2 Destilación extractiva con glicerol

La metodología fue la misma que para el etilenglicol: consta de tres columnas, una preconcentradora (C1), la extractiva y la recuperadora de solvente. Las restricciones fueron las mismas que la anterior; al igual que las condiciones de alimentación y operación de C2 y C3.

Al igual que la destilación con etilenglicol las columnas C2 y C3 tiene la misma tendencia; el costo de inversión es más elevado que el de energía. Los resultados optimizados se muestran en las Figuras 4.10 a 4.15.

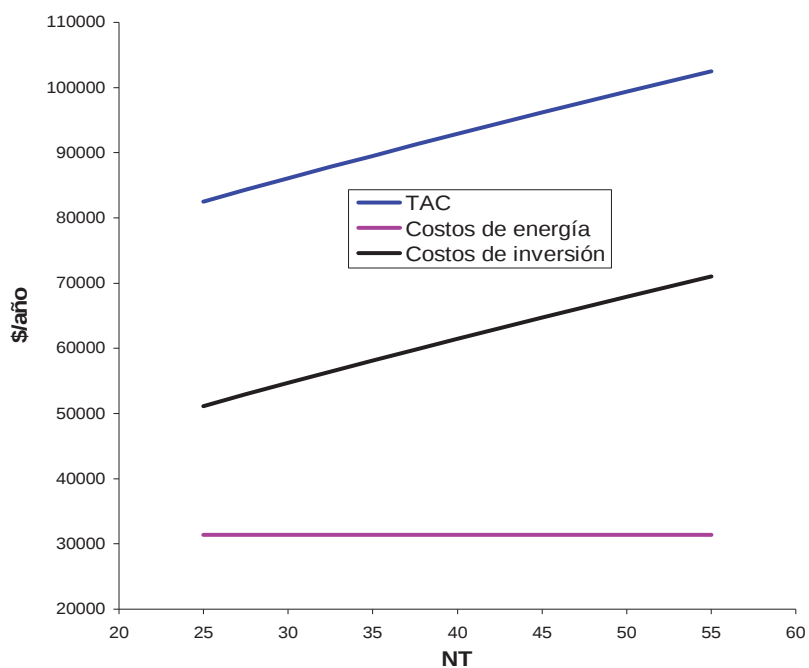


Figura 4.10 Efecto de NT sobre los costos de C2 con glicerol

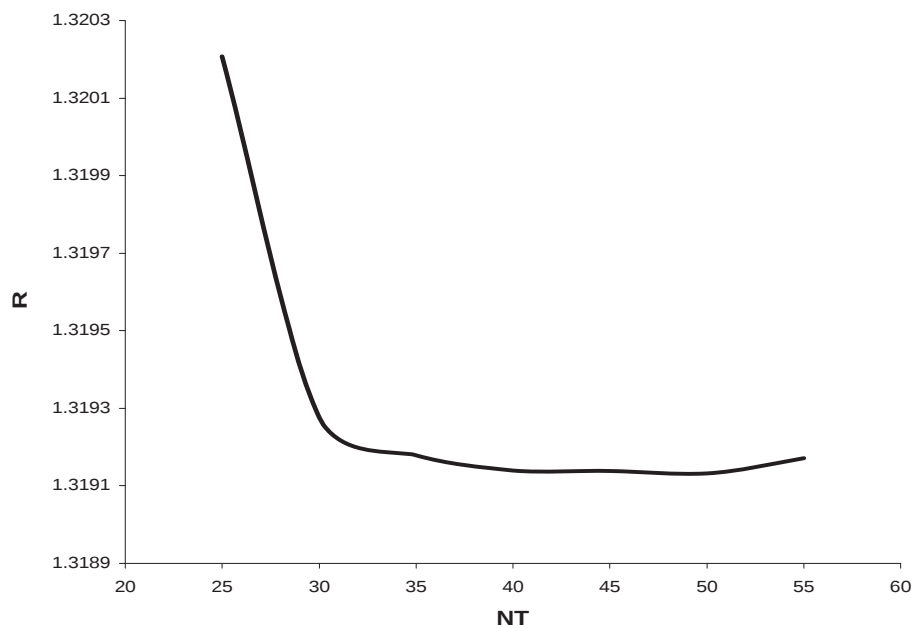


Figura 4.11 Efecto de NT sobre la relación de reflujo para C2 con glicerol

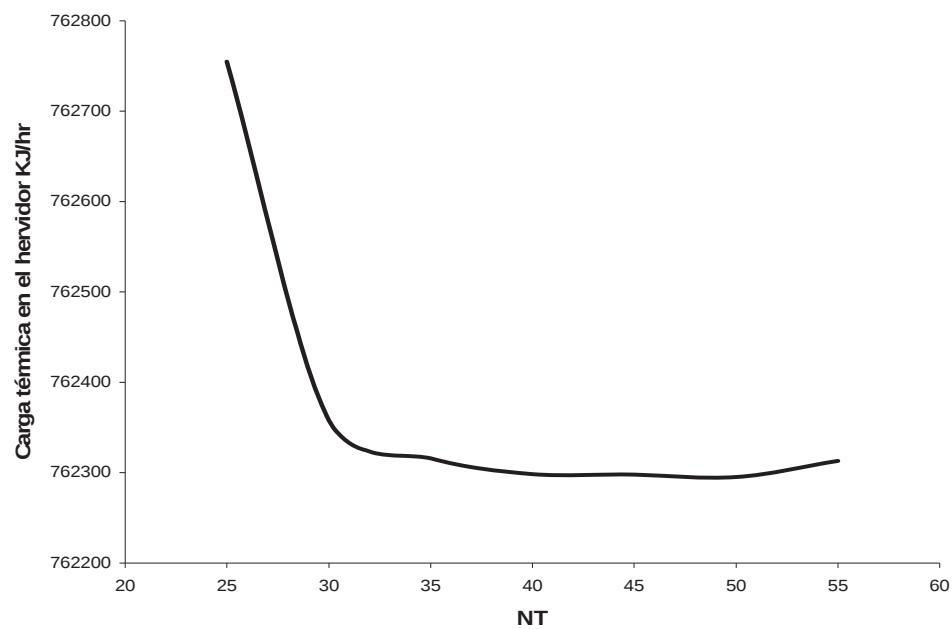


Figura 4.12 Efecto de NT sobre la carga térmica del hervidor para C2 con glicerol

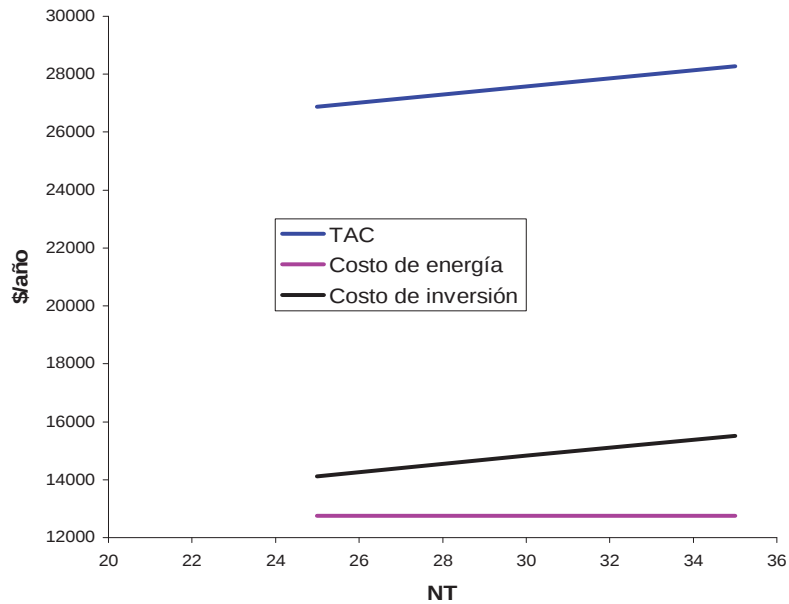


Figura 4.13 Efecto de NT sobre los costos de C3 con glicerol

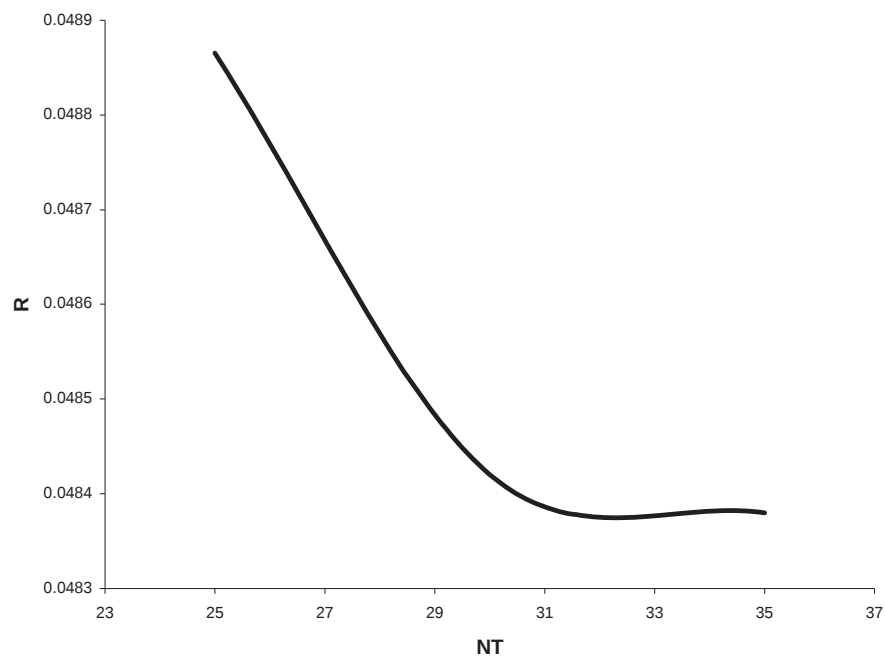


Figura 4.14 Efecto de NT sobre la relación de reflujo para C3 con glicerol

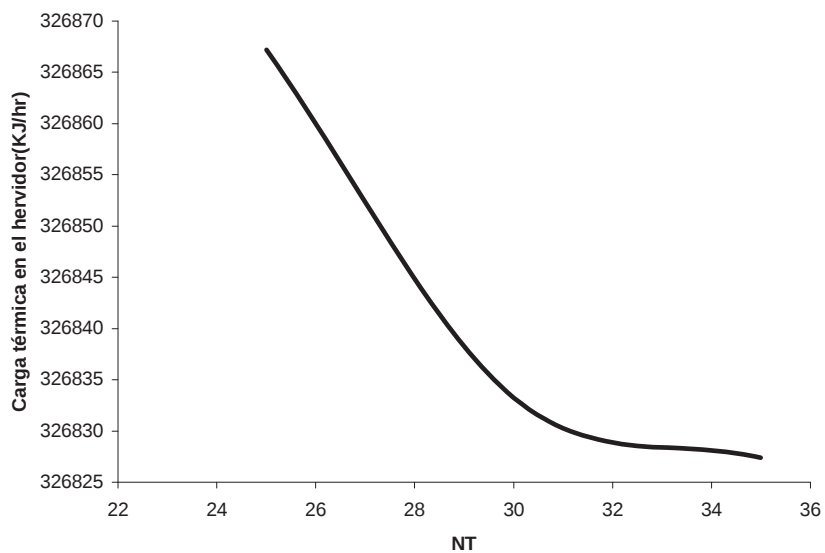


Figura 4.15 Efecto de NT sobre la carga térmica del hervidor para C3 con glicerol

Los parámetros optimizados para la secuencia de separación que utiliza glicerol se reportan en la Tabla 4.6 la columna recuperadora de solvente es la que tiene menor número de etapas ya que la separación del glicerol con el agua solo requiere una columna convencional pero a diferencia del etilenglicol las C2 y C3 son casi el doble el número de etapas requeridas por tanto es más costoso el proceso con glicerol.

Tabla 4.6 Parámetros optimizados para la destilación con glicerol

Columna	C1	C2	C3
Número total de etapas	50	30	25
Etapas de alimentación	44	25	21
Relación de reflujo	3.28	1.32	0.05
Carga térmica del hervidor (KJ/hr)	2217606.38	762357.53	309810.29
Costo de energía(\$/año)	91227	31387.78	12755.51
Costo de inversión	108763	54692.65	14116.16
Costo total anual(\$/año)	199990	86080.41	26871.68

4.2 Separación por medio de destilación extractiva con sales

Para esta separación se propusieron dos configuraciones como se explicó en la metodología.

4.2.1 Destilación extractiva con cloruro de calcio con dos columnas

Esta configuración consta de dos columnas: una columna convencional (C1) que sirve para preconcentrar la mezcla (la misma que en la destilación extractiva con solventes) y una columna de destilación extractiva con sales. Los parámetros de operación para la columna extractiva con sales son los reportados en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7 Parámetros de alimentación y operación para destilación con sales

Columna C2	Valor
Flujo de solución de cloruro de calcio (kmol/hr)	3
Fracción mol de cloruro de calcio	0.60
Etapas de alimentación de la sal	2
Presión de operación (KPa)	101.32

La optimización se hizo de manera similar a la separación extractiva con solventes: para un número de etapas totales se optimizó la etapa de alimentación y relación de reflujo. Solo se calculó hasta 10 etapas ya que con un menor número ya no se logra la separación de etanol al 99% en mol. Los resultados fueron los siguientes:

Tabla 4.8 Resultados de la columna C2 destilación con efecto de sales

Parámetros calculados	Número de etapas totales					
	20	18	16	14	12	10
N_F	10	9	8	10	6	7
R	0.71	0.71	0.71	0.71	0.71	0.71
Q_C (KJ/h)	-698514.72	-700661.06	-700766.05	-700791.91	-700996.18	-700601.25
Q_H (KJ/h)	695253.63	697403.80	697508.95	697534.86	697739.18	697343.67
D (m)	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28
L (m)	13.17	11.70	10.24	8.78	7.31	5.85
A_C (m ²)	16.37	16.42	16.42	16.42	16.43	16.42
A_H (m ²)	9.74	9.77	9.77	9.77	9.77	9.77
C. Col. (\$)	36060.60	32840.20	29507.96	26075.89	22533.85	18824.02
C. Cond. \$	44895.62	44985.24	44989.62	44990.70	44999.23	44982.75
C. Herv. \$	32029.22	32093.57	32096.71	32097.49	32103.60	32091.77
C. energía \$	28623.46	28711.99	28716.31	28717.38	28725.79	28709.51
TAC, \$/año	66285.27	65351.66	64247.75	63105.41	61938.02	60675.69

De acuerdo a la Figura 4.16 el costo de inversión es el que más afecta al costo total ya que el costo de energía no se ve afectado por la relación de reflujo por lo cual no hay mayores cambios en la carga de energía en el hervidor como se muestra en las Figuras 4.17 y 4.18, respectivamente.

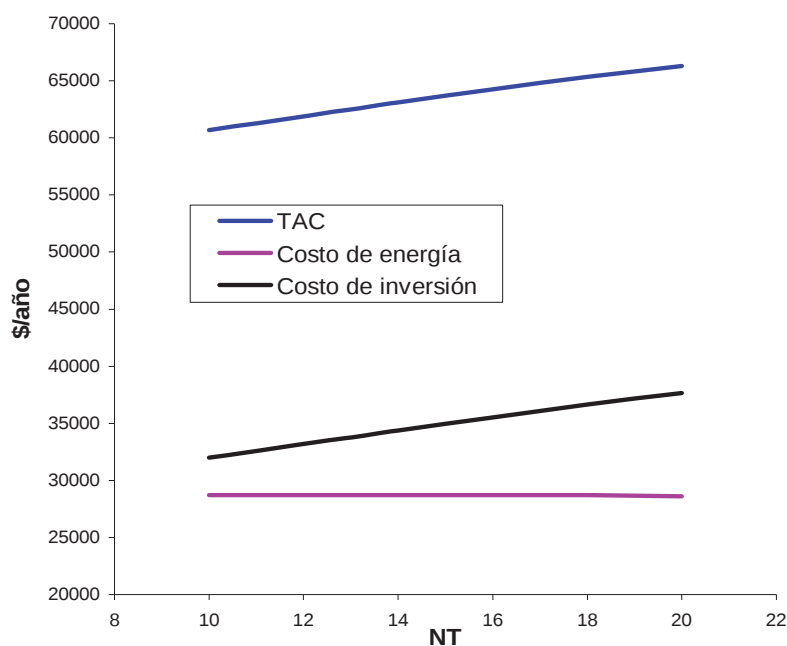


Figura 4.16 Efecto de NT sobre los costos de C2 con cloruro de calcio

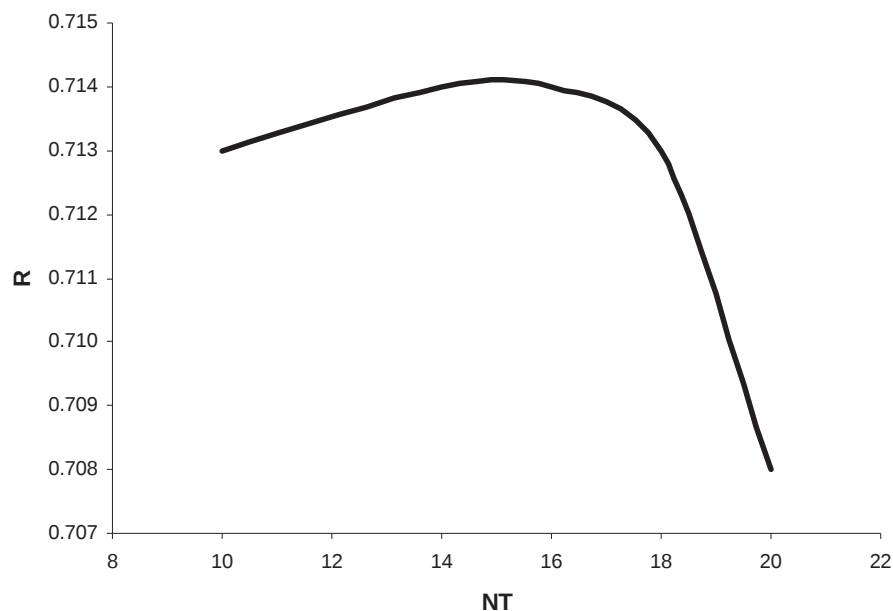


Figura 4.17 Efecto de NT sobre la relación de reflujo para C2 con cloruro de calcio

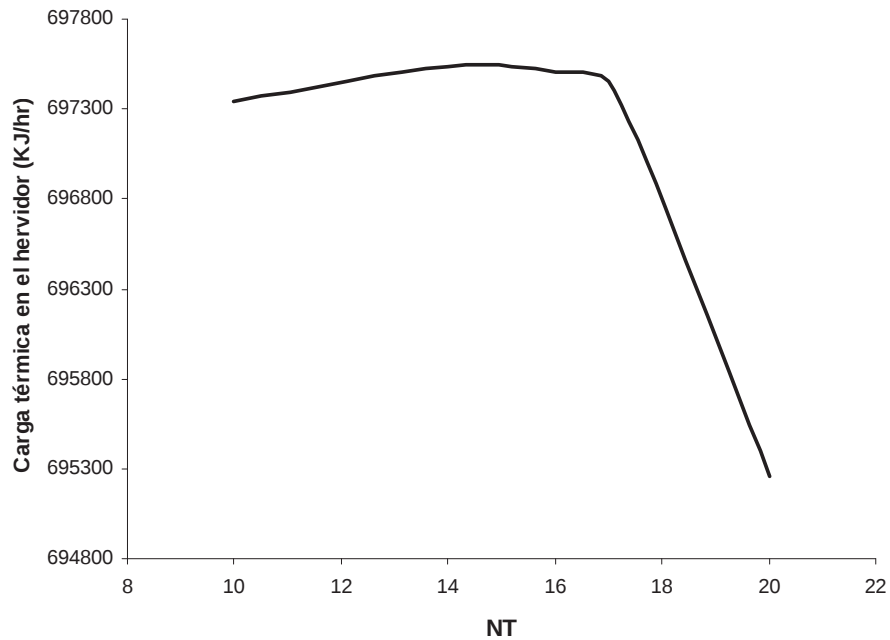


Figura 4.18 Efecto de NT sobre la carga térmica del hervidor para C2 con cloruro de calcio

Como se observa en los resultados de la Tabla 4.9 el número total de etapas de la segunda columna es mucho menor que la primera. Esto es muy favorable ya que al requerir una columna pequeña se disminuyen los posibles problemas operativos por efecto de la corrosión de la solución salina sobre los materiales de construcción tanto del cuerpo de la columna como de los internos.

Tabla 4.9 Parámetros optimizados para la destilación con cloruro de calcio para las dos columnas

Columna	C1	C2
Número total de etapas	50	10
Etapas de alimentación	44	7
Relación de reflujo	3.28	0.71
Carga térmica del hervidor (KJ/hr)	2217606.38	697343.68
Costo de energía(\$/año)	91227	28709.51
Costo de inversión	108763	31966.18
Costo total anual(\$/año)	199990	60675.69

4.2.2 Destilación extractiva con cloruro de calcio con una columna.

Este proceso consta solo de una columna con dos separadores y un mezclador con el fin de recircular parte de la sal que sale en el fondo y parte de etanol que hay en el destilado con el fin de concentrar más la solución salina con etanol y concentrar el etanol.

Los parámetros de alimentación y operación se definen en la Tabla 4.10

Tabla 4.10 Parámetros de alimentación y operación para destilación con sales

Columna C1	Valor
Flujo de solución de cloruro de calcio (kmol/hr)	2.50
Fracción mol de cloruro de calcio	0.80
Etapas de alimentación de la sal	2
Flujo de alimentación de la mezcla azeotrópica (kmol/hr)	100
Composición del flujo de alimentación de etanol (fracción mol)	0.11
Presión de operación (KPa)	101.32

La optimización se hizo al igual que los procesos anteriores. A diferencia del proceso anterior con sales, en este tiene mayor impacto el costo de energía de acuerdo a la Figura 4.19 ya que la relación de reflujo es más significativa de acuerdo a la Figura 4.20 dando como resultado mayor carga térmica en el hervidor e incremento del líquido en la columna como se muestra en la Figura 4.21.

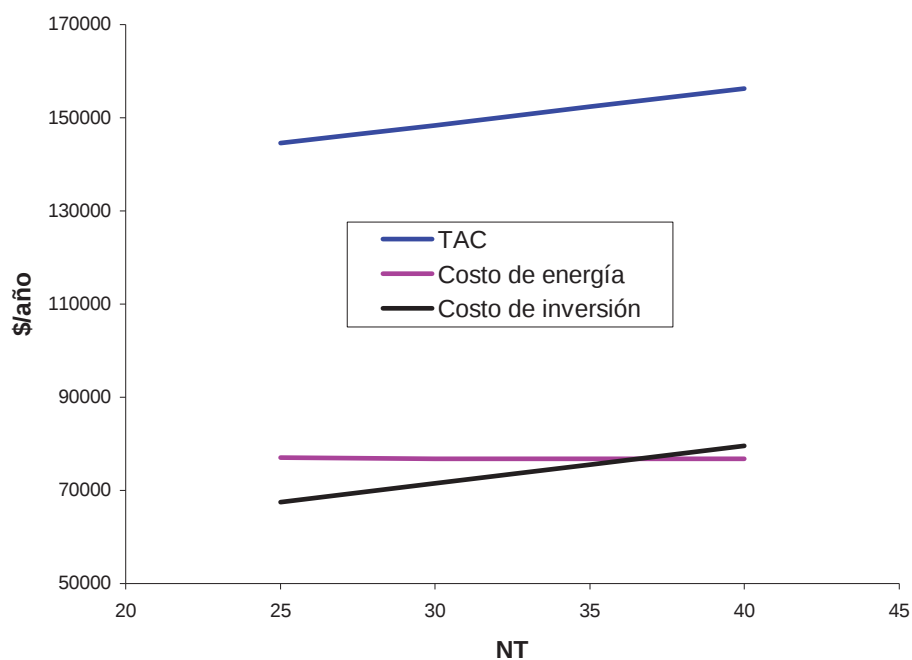


Figura 4.19 Efecto de número de etapas en los costos para una columna con efecto de sales

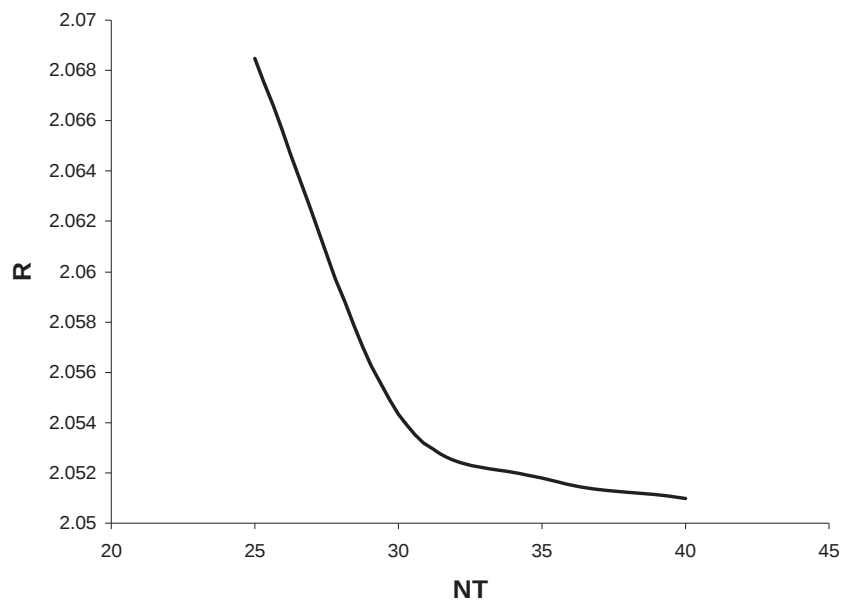


Figura 4.20 Efecto de la relación de reflujo con respecto al número de etapas

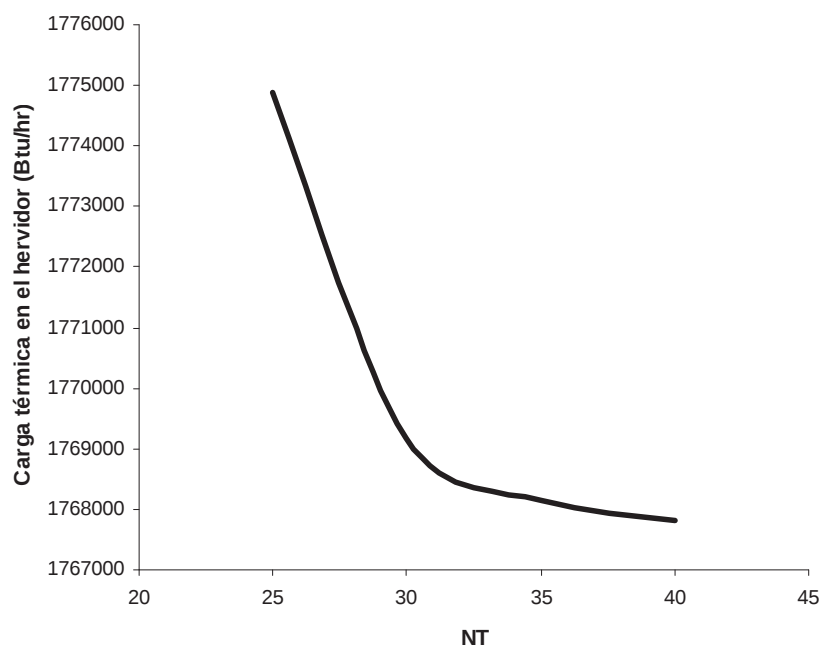


Figura 4.21 Efecto de la carga térmica con respecto al número de etapas

En la Tabla 4.11 reporta los resultados optimizados para esta columna donde no solo se aprovecha parte de la corriente en el fondo si no también la del destilado, con la desventaja que se utiliza un poco más de sal (2 kmol/hr) por lo cual se puede generar mayores problemas de corrosión.

Tabla 4.11 Parámetros optimizados para C1 con cloruro de calcio

Parámetros	Valor
Número total de etapas	25
Etapas de alimentación	9
Relación de reflujo	2.07
Costo total anual (\$/año)	144564.62
Costo de energía	77095.06
Costo de inversión	67469.55
Carga térmica en el hervidor (KJ/hr)	1872611.37

De acuerdo a la Figura 4.22 de los costos totales y comparando las alternativas propuestas en este proyecto tenemos que la mejor alternativa es la destilación con sales con una sola columna pero como ya se mencionó tiene la desventaja de la corrosión por lo que la segunda alternativa podría ser la opción con dos columnas.

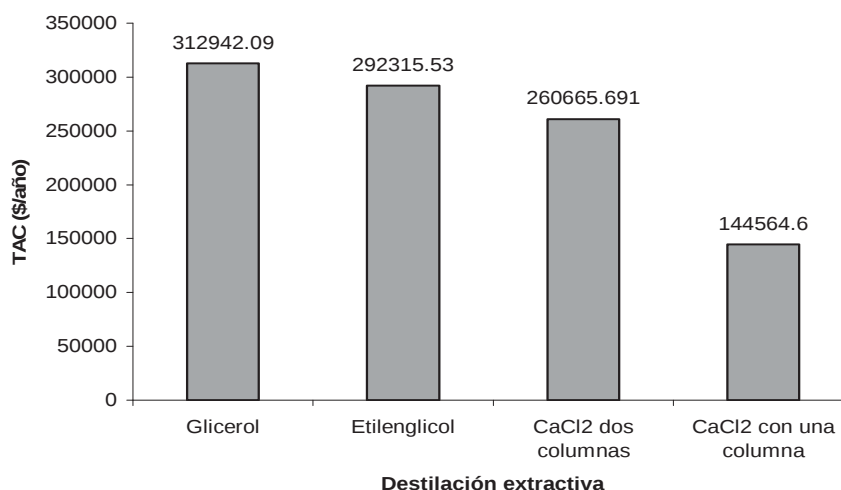


Figura 4.22 Comparación de los procesos en función de costo total anual

CONCLUSIONES

- ❖ Por destilación extractiva con solventes es posible lograr el desplazamiento del azeótropo de la mezcla etanol-agua. De los solventes (Etilen glicol y glicerol) utilizados, los resultados muestran que con etilenglicol ($C_2H_6O_2$) se tiene un menor costo total anual de operación con una diferencia de \$19786.23/año (dólares) con respecto al glicerol esto es porque las columnas C2 y C3 requirieron casi el doble de etapas que las del etilenglicol.
- ❖ Debido al fenómeno de solvatación el efecto de una sal iónica puede desplazar el azeótropo de la mezcla etanol-agua esto es debido a que los iones positivos y negativos de la sal atraen a las moléculas del agua hacia un extremo ya sea negativo (el átomo de oxígeno) o positivo (los átomos de hidrógeno). De acuerdo a los parámetros analizados (relación de reflujo y concentración de etanol en el destilado) se concluye que la sal que dio mejores resultados fue la de cloruro de calcio ($CaCl_2$), ya que tiene una mayor solubilidad en el agua (a 20°C es de 7.8 M). A diferencia de las demás sales este efecto es por que hay mayor atracción de iones Ca^{2+} y Cl^- debido a la polaridad, radio de iónico y la valencia del calcio en solución ya que a menor magnitud de radio iónico y mayor carga mayor es la solubilidad.
- ❖ Los resultados de los procesos con sales; la mejor opción es el proceso conformado por una sola columna ya que es necesario menos equipo y por tanto menos requerimiento de energía, además de reutilizar parte de las corrientes del fondo y el domo; con el efecto de sal se puede desplazar el azeótropo hasta el 0.99 fracción mol de etanol con un costo total anual de \$144564.62/año (dólares) dado que al utilizarse más equipo tenemos que el costo total anual se eleva hasta

un 55% más pero la desventaja que puede presentar esta configuración es que como la columna es muy alta (16.82m) los costos de mantenimiento pueden incrementarse a diferencia de la de dos columnas donde la segunda columna es de 5.85m, donde facilita el mantenimiento de la misma.

- ❖ Comparando los procesos respecto al costo total anual el proceso que minimizó tal costo fue la destilación con sales con una sola columna dado requiere un menor costo de inversión de \$67469.55 (dólares) pero tiene la desventaja anteriormente mencionada.

ANEXO I

Industria del etanol en USA (Renewable Fuels Association, 2007)

Compañía	Localización	Materia prima	Capacidad de producción (Mga)	Bajo construcción/ expansión (Mga)
Abengoa Bioenergy Corp.	York, NE	Maíz/ sorgo	55	
	Colwich, KS		25	
	Portales, NM		30	
	Ravenna, NE			88
Aberdeen Energy*	Mina, SD	Maíz		100
Absolute Energy, LLC*	St. Ansgar, IA	Maíz		100
ACE Ethanol, LLC	Stanley, WI	Maíz	41	
Adkins Energy, LLC*	Lena, IL	Maíz	40	
Advanced Bioenergy	Fairmont, NE	Maíz		100
AGP*	Hastings, NE	Maíz	52	
Agri-Energy, LLC*	Luverne, MN	Maíz	21	
Alchem Ltd. LLLP	Grafton, ND	Maíz	10.5	
Al-Corn Clean Fuel*	Claremont, MN	Maíz	35	15
Amaizing Energy, LLC*	Denison, IA	Maíz	40	
Archer Daniels Midland	Decatur, IL	Maíz	1,070	275
	Cedar Rapids, IA	Maíz		
	Clinton, IA	Maíz		
	Columbus, NE	Maíz		
	Marshall, MN	Maíz		
	Peoria, IL	Maíz		
	Wallhalla, ND	Maíz /cebada		

Compañía	Localización	Materia prima	Capacidad de producción (Mga)	Bajo construcción/ expansión (Mga)
Arkalon Energy, LLC	Liberal, KS	Maíz		110
ASAlliances Biofuels, LLC	Albion, NE	Maíz		100
	Linden, IN	Maíz		100
	Bloomington, OH	Maíz		100
Aventine Renewable Energy, LLC	Pekin, IL	Maíz	207	
	Aurora, NE	Maíz		
Badger State Ethanol, LLC*	Monroe, WI	Maíz	48	
Big River Resources, LLC*	West Burlington, IA	Maíz	52	50
Big River Resources Grinnell, LLC (joint venture with US Bio)	Grinnell, IA	Maíz		
BioFuel Energy - Pioneer Trail Energy, LLC	Wood River, NE	Maíz		115
BioFuel Energy - Buffal Lake Energy, LLC	Fairmont, MN	Maíz		115
Blue Flint Ethanol	Underwood, ND	Maíz	50	
Bonanza Energy, LLC	Garden City, KS	Maíz /sorgo		55
Bushmills Ethanol, Inc.*	Atwater, MN	Maíz	40	
Cardinal Ethanol	Harrisville, IN	Maíz		100
Cargill, Inc.	Blair, NE	Maíz	85	
	Eddyville, IA	Maíz	35	
Cascade Grain	Clatskanie, OR	Maíz		108
CassCo Amaizing Energy, LLC	Atlantic, IA	Maíz		110

Compañía	Localización	Materia prima	Capacidad de producción (Mga)	Bajo construcción/ expansión (Mga)
Castle Rock Renewable Fuels, LLC	Necedah, WI	Maíz		50
Celunol	Jennings, LA	Bagazo de caña de azúcar		1.5
Center Ethanol Company	Sauget, IL	Maíz		54
Central Indiana Ethanol, LLC	Marion, IN	Maíz		40
Central Illinois Energy, LLC	Canton, IL	Maíz		37
Central MN Ethanol Coop*	Little Falls, MN	Maíz	21.5	
Central Wisconsin Alcohol	Plover, WI	Maíz	4	
Chief Ethanol	Hastings, NE	Maíz	62	
Chippewa Valley Ethanol Co.*	Benson, MN	Maíz	45	
Commonwealth Agri-Energy, LLC*	Hopkinsville, KY	Maíz	33	
Corn, LP*	Goldfield, IA	Maíz	50	
Cornhusker Energy Lexington, LLC	Lexington, NE	Maíz	40	
Corn Plus, LLP*	Winnebago, MN	Maíz	44	
Coshoctan Ethanol, OH	Coshoctan, OH	Maíz		60
Dakota Ethanol, LLC*	Wentworth, SD	Maíz	50	
DENCO, LLC	Morris, MN	Maíz	21.5	
Dexter Ethanol, LLC	Dexter, IA	Maíz		100
E Energy Adams, LLC	Adams, NE	Maíz		50

Compañía	Localización	Materia prima	Capacidad de producción (Mga)	Bajo construcción/ expansión (Mga)
E3 Biofuels	Mead, NE	Maíz		24
E Caruso (Goodland Energy Center)	Goodland, KS	Maíz		20
East Kansas Agri-Energy, LLC*	Garnett, KS	Maíz	35	
Elkhorn Valley Ethanol, LLC	Norfolk, NE	Maíz		40
ESE Alcohol Inc.	Leoti, KS	Maíz	1.5	
Ethanol Grain Processors, LLC	Obion, TN	Maíz		100
First United Ethanol, LLC (FUEL)	Mitchell Co., GA	Maíz		100
Front Range Energy, LLC	Windsor, CO	Maíz	40	
Gateway Ethanol	Pratt, KS	Maíz		55
Glacial Lakes Energy, LLC*	Watertown, SD	Maíz	50	50
Global Ethanol/Midwest Grain Processors	Lakota, IA	Maíz	95	
	Riga, MI	Maíz		57
Golden Cheese Company of California*	Corona, CA	Suero de queso	5	
Golden Grain Energy, LLC*	Mason City, IA	Maíz	60	50
Golden Triangle Energy, LLC*	Craig, MO	Maíz	20	
Grand River Distribution	Cambria, WI	Maíz		40
Grain Processing Corp.	Muscatine, IA	Maíz	20	
Granite Falls Energy, LLC*	Granite Falls, MN	Maíz	52	

Compañía	Localización	Materia prima	Capacidad de producción (Mga)	Bajo construcción/ expansión (Mga)
Greater Ohio Ethanol, LLC	Lima, OH	Maíz		54
Green Plains Renewable Energy	Shenandoah, IA	Maíz		50
	Superior, IA	Maíz		50
Hawkeye Renewables, LLC	Iowa Falls, IA	Maíz	105	
	Fairbank, IA	Maíz	115	
	Menlo, IA	Maíz		100
Heartland Corn Products*	Winthrop, MN	Maíz	100	
Heartland Grain Fuels, LP*	Aberdeen, SD	Maíz	9	
	Huron, SD	Maíz	12	18
Heron Lake BioEnergy, LLC	Heron Lake, MN	Maíz		50
Holt County Ethanol	O'Neill, NE	Maíz		100
Husker Ag, LLC*	Plainview, NE	Maíz	26.5	
Illinois River Energy, LLC	Rochelle, IL	Maíz	50	
Indiana Bio-Energy	Bluffton, IN	Maíz		101
Iroquois Bio-Energy Company, LLC	Rensselaer, IN	Maíz	40	
KAAPA Ethanol, LLC*	Minden, NE	Maíz	40	
Kansas Ethanol, LLC	Lyons, KS	Maíz		55
Land O' Lakes*	Melrose, MN	Suero de queso	2.6	
Levelland/Hockley County Ethanol, LLC	Levelland, TX	Maíz		40
Lincolnland Agri-Energy, LLC*	Palestine, IL	Maíz	48	
Lincolnway Energy, LLC*	Nevada, IA	Maíz	50	

Compañía	Localización	Materia prima	Capacidad de producción (Mga)	Bajo construcción/ expansión (Mga)
Liquid Resources of Ohio	Medina, OH	Residuos de jugos	3	
Little Sioux Corn Processors, LP*	Marcus, IA	Maíz	52	
Marquis Energy, LLC	Hennepin, IL	Maíz		100
Marysville Ethanol, LLC	Marysville, MI	Maíz		50
Merrick & Company	Golden, CO	Residuos de cerveza	3	
MGP Ingredients, Inc.	Pekin, IL	Maiz/trigo	78	
	Atchison, KS			
Mid America Agri Products/Wheatland	Madrid, NE	Maíz		44
Mid-Missouri Energy, Inc.*	Malta Bend, MO	Maíz	45	
Midwest Renewable Energy, LLC	Sutherland, NE	Maíz	25	
Millennium Ethanol	Marion, SD	Maíz		100
Minnesota Energy*	Buffalo Lake, MN	Maíz	18	
Missouri Valley Renewable Energy, LLC*	Meckling, SD	Maíz		60
NEDAK Ethanol	Atkinson, NE	Maíz		44
New Energy Corp.	South Bend, IN	Maíz	102	
North Country Ethanol, LLC*	Rosholt, SD	Maíz	20	
Northeast Biofuels	Volney, NY	Maíz		114
Northwest Renewable, LLC	Longview, WA	Maíz		55
Otter Tail Ag Enterprises	Fergus Falls, MN	Maíz		57.5

Compañía	Localización	Materia prima	Capacidad de producción (Mga)	Bajo construcción/ expansión (Mga)
Pacific Ethanol	Madera, CA	Maíz	35	
	Boardman, OR	Maíz		35
Pacific Ethanol	Burley, ID	Maíz		50
Panda Ethanol	Hereford, TX	Maíz /sorgo		115
Panhandle Energies of Dumas, LP	Dumas, TX	Maíz /sorgo		30
Parallel Products	Louisville, KY	Residuos de jugos	5.4	
	R. Cucamonga, CA			
Patriot Renewable Fuels, LLC	Annawan, IL	Maíz		100
Penford Products	Cedar Rapids, IA	Maíz		45
Permeate Refining	Hopkinton, IA	Azúcares y almidones	1.5	
Phoenix Biofuels	Goshen, CA	Maíz	25	
Pinal Energy, LLC	Maricopa, AZ	Maíz		55
Pine Lake Corn Processors, LLC*	Steamboat Rock, IA	Maíz	20	
Plainview BioEnergy, LLC	Plainview, TX	Maíz		100
Platinum Ethanol, LLC*	Arthur, IA	Maíz		110
Plymouth Ethanol, LLC*	Merrill, IA	Maíz		50
POET	Sioux Falls, SD		1,020	270
	Alexandria, IN	Maíz		#
	Ashton, IA	Maíz		
	Big Stone, SD	Maíz		

Compañía	Localización	Materia prima	Capacidad de producción (Mga)	Bajo construcción/ expansión (Mga)
POET	Bingham Lake,	Maíz		
	Big Stone, SD	Maíz		
	Caro, MI	Maíz		
	Chancellor, SD	Maíz		
	Coon Rapids, IA	Maíz		
	Corning, IA	Maíz		
	Emmetsburg, IA	Maíz		
	Glenville, MN	Maíz		
	Gowrie, IA	Maíz		
	Groton, SD	Maíz		
	Hanlontown, IA	Maíz		
	Hudson, SD	Maíz		
	Jewell, IA	Maíz		
	Ladonia, MO	Maíz		
	Lake Crystal, MN	Maíz		
	Leipsic, OH	Maíz		#
	Macon, MO	Maíz		#
	Mitchell, SD	Maíz		
	Portland, IN	Maíz		
	Preston, MN	Maíz		
	Scotland, SD	Maíz		
Prairie Horizon Agri-Energy	Phillipsburg, KS	Maíz	40	
Quad-County Corn Processors*	Galva, IA	Maíz	27	

Compañía	Localización	Materia prima	Capacidad de producción (Mga)	Bajo construcción/ expansión (Mga)
Red Trail Energy, LLC	Richardton, ND	Maíz	50	
Redfield Energy, LLC	Redfield, SD	Maíz	50	
Reeve Agri-Energy	Garden City, KS	Maíz/sorgo	12	
Renew Energy	Jefferson Junction, WI	Maíz		130
Siouxland Energy & Livestock Coop*	Sioux Center, IA	Maíz	25	35
Siouxland Ethanol, LLC	Jackson, NE	Maíz		50
Southwest Iowa Renewable Energy, LLC *	Council Bluffs, IA	Maíz		110
Sterling Ethanol, LLC	Sterling, CO	Maíz	42	
Tama Ethanol, LLC	Tama, IA	Maíz		100
Tate & Lyle	Loudon, TN	Maíz	67	38
The Andersons Albion Ethanol LLC	Ft. Dodge, IA	Maíz		105
The Andersons Clymers Ethanol, LLC	Albion, MI	Maíz	55	
The Andersons Marathon Ethanol LLC	Clymers, IN	Maíz	110	
	Greenville, OH	Maíz		110
Trenton Agri Products, LLC	Trenton, NE	Maíz	40	
United Ethanol	Milton, WI	Maíz	52	

Compañía	Localización	Materia prima	Capacidad de producción (Mga)	Bajo construcción/ expansión (Mga)
United WI Grain Producers, LLC*	Friesland, WI	Maíz	49	
US BioEnergy Corp.	Albert City, IA	Maíz	300	350
	Woodbury, MI	Maíz		#
	Hankinson, ND	Maíz		#
	Central City , NE	Maíz		#
	Ord, NE	Maíz		#
	Dyersville, IA	Maíz		#
	Janesville, MN	maíz		#
U.S. Energy Partners, LLC (White Energy)	Russell, KS	Sorgo/trigo	48	
Utica Energy, LLC	Oshkosh, WI	Maíz	48	
VeraSun Energy Corporation	Aurora, SD	Maíz	340	220
	Ft. Dodge, IA	Maíz		
	Charles City, IA	Maíz		
	Welcome, MN	Maíz		#
	Hartely, IA	Maíz		#
Western New York Energy, LLC	Shelby, NY	Maíz		50
Western Plains Energy, LLC.*	Campus, KS	Maíz	45	
Western Wisconsin Renewable Energy, LLC.*	Boyceville, WI	Maíz	40	
White Energy	Hereford, TX	Maíz/sorgo		100
Wind Gap Farms	Baconton, GA	Residuos de cervecería	0.4	

Compañía	Localización	Materia prima	Capacidad de producción (Mga)	Bajo construcción/ expansión (Mga)
Renova Energy	Torrington, WY	Maíz	5	
Xethanol BioFuels, LLC	Blairstown, IA	Maíz	5	35
Yuma Ethanol	Yuma, CO	Maíz		40
Capacidad total de etanol en 120 biorefinerías que están trabajando			6,187.4	
Total de industrias bajo construcción (77)/expansión (8)				6,444.9
Capacidad total			12,632.3	

* Plantas establecidas

Plantas en construcción

ANEXO II

Producción mundial de etanol

(Renewable Fuels Association, 2007)

País	2004 Mga	2005 Mga	2006 Mga
Brasil	3,989	4,227	4,491
U.S.A	3,535	4.264	4,855
China	964	1,004	1,017
India	462	449	502
Francia	219	240	251
Rusia	198	198	171
Sudáfrica	110	103	102
U.K.	106	92	74
Arabia Saudita	79	32	52
España	79	93	122
Tailandia	74	79	93
Alemania	71	114	202
Ucrania	66	65	71
Canadá	61	61	153
Polonia	53	58	66
Indonesia	44	45	45
Argentina	42	44	45
Italia	40	40	43
Australia	33	33	39
Japón	31	30	30
Pakistán	26	24	24
Suecia	26	29	30
Filipinas	22	22	22

País	2004 Mga	2005 Mga	2006 Mga
Corea del sur	22	17	16
Guatemala	17	17	21
Cuba	16	12	12
Ecuador	12	14	12
México	9	12	13
Nicaragua	8	7	8
Kenia	3	4	5
Otros	338	710	270
Total	10,770	12,150	13,489

REFERENCIAS

- Atkins P.W., 1986**, "*Fisicoquímica*", Tercera edición, Addison-Wesley Iberoamericana.
- Beckley M., 2005**, "*Comparación de Secuencias de Deshidratación*", Inf. Tecnol, Vol 16 No 5, pp 35-42.
- Berg., 1998**, "*Separation of ethanol, Isopropanol and Water Mixtures by Extractive Distillation*", United States Patent, 5,800,681.
- Black C., 1972**, "*Dehydration of Aqueous Ethanol Mixtures by Extractive Distillation, Extractive and azeotropic distillation*", Advances in Chemistry Series, Vol. 115, pp. 1-15.
- Brügemann S., 2004**, "*Shortcut Methods for Nonideal Multicomponent Distillation Extractive Distillation Columns*", AIChE Journal, Vol. 50, No. 6, pp. 1129-1147.
- Chang R., 2001**, "*Química general*", Sexta edición, Mc Graw-Hill.
- Chianese A., 1990**, "*Ethanol Dehydration by Azeotropic Distillation with Mixed Solvent Entrainer*". The Chemical Engineering Journal, Vol. 43, pp. 59-65.
- Dalton J., 1802**, "*Experimental essays on the constitution of mixed gases on evaporation and the expansion of gases by heat.*" Mem. Manchester Lit. and Phil. Soc. Vol 5, pp 535-602.
- Dien B.S., Hespell R.B., 2004**, "*Conversion of corn milling fibrous co-products into ethanol by recombinant Escherichia coli strains K011 and SL40*", World Journal of Microbiology and Biotechnology, Vol 3, No 6, pp 619-625.
- Doherty M.F., G.A. Calderola, 1985**, "*Design and synthesis of homogeneous azeotropic distillations. 3. The sequencing of columns for azeotropic and extractive distillations*", Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 25, pp. 474-485
- Doherty M., Malone M.F., 2001**, "*Conceptual Design of Distillation Systems*", McGraw-Hill New York, p 568.
- Drew, J.W., 1997**. "*Solvent Recovery. Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers*".

Fahmi A., 1999, "*Vapor-Liquid Equilibrium of Ethanol-Water System in Presence of Moleculas Sives, Separation Science and Technology*", Vol 34, No 12, pp. 2355-2368.

Fair J.R., 1987, "*Distillation: Whither, Not Whether*", Chem. E. Symposium Series 104, A613–A627.

Font A., 2003, "*Application of Isooctane to the Dehydration of Ethanol. Design of Column Sequence to Obtain Absolute Ethanol by Heterogeneous Azeotrópica Distillation*", Ind. Eng, Vol 42, No 1, pp 140-144.

Gavlin G., 1998, "*Glycol Solvents and Method Thereof. United States Patent*", 5,853,458.

Gavlin G., 2001, "*Glycol Solvents and Process. United States Patent*", 6,177,597.

Georgia D., 1997, "*Water and Ethanol Adsorption on Starchy and Cellulosic Subtrates as Biomasa Separation Systems*", Z Lebensm Unters Forssh A, Vol 205, pp.204-208.

Jansen A. F; Versteeg, W. F, 1992, "*Methods to Improve Flux during alcohol/water azeótropo separation by vapor permeation*", Journal membrane Science, Vol 68, No 3, pp.229-239

Kelly D., 2001, "*Corn milling, Processing and Generation of Co-productos*", Presented at Minesota Nutrition Conference, Technical Symposium.

Kim Y.J., Simmrock., 1997, "*Azeopert: An expert system for the prediction of azeotrope formation-I. Binary azeotropes*", Compouters Chem, Eng, Vol.21, No.1, pp 93-111.

Knapp J.P, Doherty M F, 1992, "*A New Pressure-Swing-Distillation Process for Separating Homogeneous Azeotropic Mixtures*", Ind . Eng. Chen. Res., Vol 31, pp. 346-357.

Kumagae Y., Mishima K. ,1992, "*Effect of calcium chloride on vapour-liquid equilibria of alcohol-alcohol and alcohol-water binary systems*", Journal Chemical Engineering, Vol 70, pp. 1180-1185.

Lee F M., 1985, "*Dehydration of Alcohol with Extractive Distillation*", United States Patent. 4,559,109

Ligero E.L., 2002, "*Simulation of Salt Extractive Distillation with Spray Dryer Salt Recovery for Anhydrous Ethanol Production*", Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol .35 No 6, pp 557-563.

Llano-Restrepo M, 2003, "*Modeling and simulation of saline extractive distillation columns for the production of absolute ethanol*", Computers and chemical engineering, Vol 27, pp 527-549.

Luyben W.L, 2002, "*Plantwide Dynamic Simulation in Chemical Processing and Control*", Marcel Dekker Inc, USA.

Luyben W.L., 2006, "*Distillation design and control using Aspen Simulation*", AIChE a John Wiley Interscience & Sons, Inc.

Madson P.W., 1995, "*Fuel ethanol production, the alcohol text book*" Nottingham, pp 257-268.

Meirelles A., Weiss S, 1992, "*Ethanol Dehydration by Extractive Distillation*". Journal Chemistry and Tech Biotechnology, Vol. 53, pp 181-188.

Michel R., 1984, "*Cornmeal Adsorber for dehydrating ethanol vapors*", Ind. Eng. Chem Process Des Dev, Vol 23, No 3, pp. 443-449

Mikihiro, Nomura., 1998, "*Ethanol/Water Transport Through Silicate Membrane*", Journal of Membranes Science, Vol 144, pp. 161-171.

Nieuwoudt, 2002, "*Separation of Ethanol Mixtures by Extractive Distillation*". United States Patent, 6,375,807.

Ognisty, T.P., Kellogg M.W., 1995, "*Analyze Distillation Columns With Thermodynamics*", Chem. Eng. Prog., pp.40–46.

Ohe S., 1991, "*Vapor-liquid equilibrium data- salt effects*", Elsevier Science Publisher, University of Tokio.

Ohe S., 1998, "*Prediction of salt effect on vapor-liquid equilibria*", Fluid Phase Equilibria, Vol 144, pp. 119-129.

Perry, R.H., Green D.W., 1999, "*Perry's Chemical Engineers' Handbook*", 7th Edición, Mc Graw Hill.

Pinto, R.T.P, 2000, "*Saline Extractive Distillation Process for Ethanol Purification*", Computers & Chemical Engineering, Vol. 24, pp. 1689- 1694.

Renewable Fuels Association, 2007, One Massachusetts Avenue, NW - Suite 820 Washington.

Sanchez, J, 2005, "*Producción de biotecnología de alcohol carburante II: Integración de procesos*", Interciencia , Vol 30 No 11.

Seader, J.D., Ernest J.H., 2006, "*Separation process principles*", Second edition, John Wiley & Sons Inc.

Smith J.M., 1997, "*Introducción a la termodinámica en ingeniería química*", quinta edición, Mc Graw Hill/Interamericana.

Stupiello, J, 2003, "*Aspectos técnicos para tener en cuenta en las etapas de fermentación y destilación en la producción de alcohol*", Memorias Seminario de Alcohol Carburante, Cali, Colombia.

Tongfan S, 2004, "*Correlation and prediction of Salt effects on vapor-liquid equilibrium in alcohol-water salt system,*" Fluid Phase Equilibria, Vol 219, pp. 257-264.

Uyazán, A, Gil, 2003, "*Simulación de la Deshidratación de Etanol Azeotrópico por Destilación Extractiva*", Tesis de Grado para optar al título de Ingeniero Químico. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá.

Van Winkle M, 1967, "*Distillation*", Mc Graw-Hill New-York.

Wade, J., Merrimam, W., 1911, "*Influence of water in the boiling point of ethyl alcohol at pressures above and below the atmospheric pressure*", J. Chem. Soc. Trans., Vol 99, pp.997-1011.

Walas S.M., 1990, "*Chemical Process Equipment Selection and Design*", First edition, Butterworth-Heinemann.

Wolf-Maciel, 1995, *"Evaluation of the Dynamic Behavior on an Extractive Distillation Column for Dehydration of Aqueous Ethanol Mixtures"*, Computers & Chemical Engineering, Vol. 19, pp.405-408.

Xien H, 2001, *"Fixed-Bed Adsorption and Fluidized-Bed Regeneration for Breaking the Azeótropo of Ethanol and Water"*, Separation Science and Technology, Vol 36, No1, pp 125-136

Ying-ling L., 2005, *"Chitosan-Silica Complex Membranes from Sulfonic Acid Functionalized Silica Nanoparticles for Pervaporation Dehydration of Ethanol-Water Solutions, Biomacromolecules"*, Vol 6, No 1, pp 368-373

Zhigang L., 2002, *"Influence of salt added to solvent on extractive distillation"*, Chemical Engineering _Journal, Vol 87, pp. 149-156.