



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLAS DE HIDALGO**



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**ESTUDIO EXPERIMENTAL EN LA OBTENCIÓN DE ETANOL
ANHIDRO USANDO SALES IÓNICAS**

TESIS presentada por:

Luz Elena Gomar Madriz

**A la división de estudios de posgrado de la
Facultad de Ingeniería Química como
requisito parcial para obtener el
grado de:**

**MAESTRA EN CIENCIAS
EN
INGENIERÍA QUÍMICA**

Morelia, Mich.

Noviembre 2009



Asunto: Aprobación de Impresión de Tesis

Oficio número 463/2009.

C. Ingeniero Roberto Chávez Pérez
Jefe del Departamento de Titulación de la
U.M.S.N.H.
Presente.-

Por este medio nos dirigimos a usted de la manera más atenta para notificarle que después de haberle dado seguimiento al desarrollo de la tesis: **"ESTUDIO EXPERIMENTAL EN LA OBTENCIÓN DE ETANOL ANHIDRIDO USANDO SALES IÓNICAS"** después de haber revisado el manuscrito que presentó la Ingeniero **Luz Elena Gomar Madriz**, concluimos que cumple con los requisitos académicos y con lo establecido en el Reglamento General de Estudios de Posgrado para el desarrollo de tesis.

Por lo anterior este Comité Tutorial da el aval para su impresión final.

Atentamente.
Morelia, Michoacán a 22 de Octubre de 2009.

Presidente o Asesor: Dr. Agustín Jaime Castro Montoya 0100017-9

Vocales:

Dr. Pedro Alberto Quintana Hernández 01001396

Dra. Mariana Ramos Estrada 04002199

Dra. Ma. del Carmen Chávez Parga 07001002

Dr. Medardo Serna González 8900067-6



DEPARTAMENTO DE POSGRADO

Facultad de Ingeniería Química / Universidad San Nicolás de Hidalgo

Francisco J. Mújica S/N / Col. Felicitas del Río / C.P. 58060 / Morelia, Michoacán / Tel. y Fax: 443. 327 3584

<http://posgrado.fiq.umich.mx/>

RESUMEN

ESTUDIO EXPERIMENTAL EN LA OBTENCIÓN DEL ETANOL ANHIDRO USANDO SALE IÓNICAS

Por

Luz Elena Gomar Madriz

Noviembre 2009

Maestra en ciencias en Ingeniería Química

Dirigida por: Dr. Agustín Jaime Castro Montoya

El etanol en las ultimas décadas ha tomado gran importancia debido a que esté puede ser utilizado como combustible, sin embargo, la importancia aun es mayor ya que además de ser utilizado con ese fin también puede emplearse como sustancia de partida para generar diversos productos semejantes a los derivados del petróleo. Sin embargo el principal problema es que se requiere de etanol anhidro. Los actuales procesos para producir el etanol anhidro resultan ser muy costosos ya que consumen bastante energía, en estos últimos tiempos estudios realizados han demostrado que emplear sales iónicas en el proceso de destilación puede ser muy benéfico para ahorrar energía, sin embargo, en la actualidad la mayoría de los trabajos se han realizado en paquetes de simulación, por ello, el reto de realizar un estudio experimental para poder corroborar los resultados obtenidos de las simulaciones. En este trabajo se pretende desarrollar un procedimiento que permita realizar el estudio experimentalmente.

En la metodología empleada fueron necesarias cuatro etapas. La primera etapa es un proceso de secado de la sal; La segunda etapa fue la preparación de soluciones para someterlas a un proceso de destilación, La tercera etapa fue en sí el proceso de separación, para ello se contaba con tres diferentes sistemas, el primer sistema fue a nivel laboratorio en un proceso por lotes; el segundo sistema fue en un equipo a nivel planta piloto, también por lotes; y por ultimo el tercer sistema consistió en un matraz

elenmeyer que en base a el concepto de punto de burbuja se trabajo etapa por etapa. Y finalmente la ultima etapa que consiste en medir los resultados con dos instrumentos diferentes; un densímetro Antón par y un HPLC.

Se trabajaron dos distintas sales iónicas, el cloruro de sodio y el cloruro de calcio, a distintas concentraciones, sin embargo, la primera sal no nos proporciona resultados favorables, en cambio la segunda sal demuestra ser capaz de llevar el etanol hasta una concentración de 99% en peso de etanol utilizando tan solo 6 etapas de equilibrio en el proceso.

El mejor sistema para realizar el estudio resultó ser el sistema 3, en el cual el estudio se realizo etapa por etapa utilizando el concepto de punto de burbuja.

DEDICATORIA

A MI ESPOSO

Abraham Cortes Ávalos

Por que es una de las personas mas importante en mi vida, y que gracias a su amor y cariño soy una persona dichosa y capaz de enfrentarme a cualquier reto en la vida con la seguridad de que voy a salir vencedora por que cuento con su apoyo.

A MIS PADRES

Isabel Madriz Ramírez y Sergio Gomar Yebra

Por todos los valores que me inculcaron, el amor y cariño brindado. Gracias a ellos soy una mujer triunfadora y con gran visión en la vida.

ÍNDICE

Resumen	iii
Lista de tablas	ix
Lista de figuras	x
Agradecimientos	xiii
Capítulo I. Introducción	1
1.1 Descripción de la tesis	1
1.2 Planteamiento del problema	2
1.3 Justificación	3
1.4 Hipótesis	4
1.5 Objetivos	4
Capítulo II. Generalidades del etanol	5
2.1 Introducción	5
2.2 Propiedades físicas	5
2.3 Propiedades químicas	7
2.4 Procesos de producción	7
2.5 Producción mundial de bioetanol	10
2.6 Producción nacional de bioetanol	11
2.7 Mercado futuro del etanol	12
Capítulo III. Marco Teórico	16
3.1 Antecedentes	16
3.2 Sistemas Azeotrópicos	21
3.3 Métodos de separación de mezclas azeotrópicas	28

Capítulo IV. Metodología	44
4.1 Secado	45
4.2 Preparación de soluciones	46
4.3 Proceso de separación	48
4.4 Medición de resultados	54
 Capitulo V. Análisis y Resultados	 56
5.1 Sistema 1	56
5.2 Sistema 2	57
5.3 Sistema 3	63
5.4 Confiabilidad del equipo de medición	69
5.5 Análisis de la posible influencia de un cambio de presión.	71
5.6 Proceso propuesto para la destilación extractiva salina	73
 Conclusiones	 74
Recomendaciones	76
Referencias Bibliográficas	78

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1	Propiedades físicas del etanol	6
Tabla 2.2	Tipo de reacciones de los alcoholes	7
Tabla 2.3	Producción mundial de bioetanol	10
Tabla 3.1	Radios iónicos de iones	34
Tabla 4.1	Mezclas introducidas en el sistema 1	49
Tabla 4.2	Mezclas trabajadas en el sistema 2	51
Tabla 4.3	Combinación de experimentos para el sistema 3	53
Tabla 5.1	Número mínimo de etapas necesarias	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Diagrama típico de la producción sintética de etanol.	8
Figura 2.2	Resumen de rutas de producción de bioetanol.	9
Figura 2.3	Crecimiento de la industria del etanol en los Estados Unidos de Norteamérica.	11
Figura 2.4	Producción de etanol en México.	12
Figura 2.5	Estimaciones futuras del bioetanol.	13
Figura 2.6	Usos principales del etanol a nivel mundial.	14
Figura 2.7	Etanol como agente iniciador de la producción de otros productos químicos.	15
Figura 3.1	Diagrama de equilibrio para el sistema etanol-agua- CaCl_2 a una concentración de 16.5% en peso de sal.	19
Figura 3.2	Diagrama de equilibrio para el NaCl a diferentes concentraciones de sal.	19
Figura 3.3	Diagrama de presiones parciales y total para la mezcla éter isopropílico isopropanol a 70°C.	21
Figura 3.4	Diagrama de equilibrio líquido-vapor para la mezcla éter isopropílico-isopropanol a 1001 kPa.	22
Figura 3.5	Diagrama de fases para la mezcla éter isopropílico-isopropanol a 101 kPa.	22
Figura 3.6	Diagrama de presiones parciales y total para la mezcla acetona-cloroformo a 60°C.	23
Figura 3.7	Diagrama de equilibrio líquido-vapor para la mezcla acetona-cloroformo a 101 kPa.	23
Figura 3.8	Diagrama de fases para la mezcla acetona-cloroformo a 101 kPa.	24
Figura 3.9	Diagrama de presiones parciales y total para el sistema etanol agua a 20°C.	24

Figura 3.10	Diagrama de fases para la mezcla etanol-agua a 101 kPa.	25
Figura 3.11	Diagrama de equilibrio líquido-vapor para el sistema etanol-agua a 101 kPa.	25
Figura 3.12	Esquema tecnológico para la separación y deshidratación de etanol por destilación extractiva usando etilenglicol como disolvente.	27
Figura 3.13	Esquema tecnológico para la separación y deshidratación de etanol por destilación azeotrópica.	28
Figura 3.14	Esquema tecnológico para la separación y deshidratación de etanol por adsorción usando tamices moleculares.	32
Figura 3.15	Solvatación de una sal iónica.	33
Figura 3.16	Capas de hidratación de un ión solvatado.	36
Figura 3.17	Radios hidratados de iones y números estimado de moléculas de agua hidratando una molécula diferente.	37
Figura 3.18	Curva de solubilidad de algunas sales iónicas en agua a diferentes temperaturas.	38
Figura 3.19	Las principales fuerzas intermoleculares. Las fuerzas se enlistan en orden decreciente de intensidad.	39
Figura 3.20	Equilibrio líquido-vapor para el sistema $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}-\text{CaCl}_2$ a 298 K. Datos experimentales.	40
Figura 3.21	Proceso con alimentación de etanol diluido.	42
Figura 3.22	Proceso con alimentación de etanol concentrado.	43
Figura 4.1	Etapas relevantes en el estudio experimental para obtener etanol anhidro.	44
Figura 4.2	Diagrama de proceso del secado de la sal.	46
Figura 4.3	Sistema 1. Equipo manejado a condiciones atmosféricas con calentamiento constante a nivel laboratorio.	49
Figura 4.4	Sistema 2. Equipo de planta piloto manejado a condiciones atmosféricas con calentamiento constante.	50
Figura 4.5	Sistema 3: Equipo utilizado a condiciones atmosféricas.	52
Figura 4.6	Equipos de medición utilizados.	54
Figura 5.1	Concertación máxima lograda en el sistema 1 estudiado.	57

Figura 5.2	Concentración máxima lograda en el sistema 2 estudiado cuando se parte de una concentración de 10% en peso de etanol libre de sal.	58
Figura 5.3	Concertación máxima lograda en el sistema 2 estudiado; cuando se parte de una concentración de 50% en peso de etanol libre de sal.	59
Figura 5.4	Concentración máxima lograda en el sistema 2 estudiado; cuando se parte de una concentración de 90% en peso de etanol libre de sal.	60
Figura 5.5	Concentración máxima lograda en el sistema 2 estudiado; cuando se toma de partida una concentración de 95% en peso de etanol libre de sal.	61
Figura 5.6	Concentración máxima lograda en el sistema 2 estudiado; cuando se toma de partida una concentración de 50% en peso de etanol libre de sal. Con y sin adicional sal por el domo.	62
Figura 5.7	Influencia del NaCl sobre el equilibrio líquido-vapor en cada una de las etapas necesarias para la separación. Considerando en cada etapa la concentración en el punto de burbuja.	64
Figura 5.8	Influencia del CaCl_2 sobre el equilibrio líquido-vapor en cada una de las etapas necesarias para la separación. Considerando en cada etapa la concentración en el punto de burbuja.	66
Figura 5.9	Determinación del número de etapas necesarias a diferentes concentraciones de sal.	69
Figura 5.10	Variabilidad del densímetro Antón Par y el HPLC.	70
Figura 5.11	Grado de error de medición del densímetro Antón Par.	71
Figura 5.12	Diagrama de equilibrio líquido-vapor para la mezcla etanol-agua a diferentes presiones.	72
Figura 7.1	Análisis de costo total esperado.	77

AGRADECIMIENTOS

A LA UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

Por poner a mi alcance, mediante la División de Estudios de Postgrado de la Facultad de Ingeniería Química, la oportunidad de realizar mis estudios de maestría en el programa **Maestría en Ciencias en Ingeniería Químicas** y lograr así superarme y alcanzar mis metas propuestas en la vida.

AL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA

Por la beca recibida para realizar los estudios de Maestría.

AL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

Por todas las facilidades prestadas para la utilización de laboratorio pesado de la Facultad de Ingeniería Química.

AL DR. AGUSTÍN JAIME CASTRO MONTOYA

Asesor de este proyecto de tesis, por su confianza depositada en mí para llevar acabo la realización de este trabajo, sus valiosas aportaciones, su apoyo y consejos. Pero sobre todo por ser mi fuente de inspiración para superarme y luchar por lograr mis metas.

AL DR. JAIME SAUCEDO LUNA

Por su confianza depositada en mi, su paciencia, su amistad, su apoyo y sus valiosas aportaciones en el desarrollo experimental de esta tesis.

AL COMITÉ TUTORIAL DE ESTE TRABAJO DE TESIS

Dr. Pedro Alberto Quintana Hernández, Dra. Ma. del Carmen Chávez Parga, Dra. Mariana Ramos Estrada y al Dr. Medardo Serna González por la atención y tiempo dedicado a la revisión de este trabajo y por todos sus comentarios que enriquecieron el proyecto pero sobre todo mi formación profesional.

EN ESPECIAL A

Abraham Cortes Ávalos

Que con su amor, cariño, amistad, comprensión y paciencia a estado conmigo en las buenas y en las malas animándome a superarme y alcanzar mis metas.

A mis amigos

Por su sincera amistad, por escucharme y aconsejarme, y por todos esos días agradables que me hacían olvidar los momentos difíciles y me inyectaban de ánimos para continuar.

Simplemente Gracias

CAPITULO I. INTRODUCCIÓN

1.1 Descripción de la tesis

Este trabajo esta dividido en 6 capítulos, en el primer capítulo se proporciona una breve introducción en donde se da un panorama muy amplio del planteamiento del problema como también la justificación de la realización del presente trabajo, al igual se planteó los objetivos a los que se pretendían llegar con la realización de la tesis.

En el Capítulo 2 se habla sobre algunas generalidades del etanol, como son, sus propiedades físicas y químicas, se abordan los distintos procesos por los que puede producirse el etanol y finalmente hablamos sobre el estado actual de la producción mundial y nacional, así como, de los mercados del etanol.

El Capítulo 3 trata sobre el estado del arte para obtener el etanol anhidro, se mencionan algunos antecedentes existentes sobre la destilación extractiva salina, también se hace mención de todos los procesos que han sido y que están siendo utilizados para obtener el etanol anhidro. En este mismo capítulo se habla sobre los procesos que se han propuesto para la destilación extractiva salina, y sobre las causas del efecto que tiene la sal sobre el equilibrio líquido vapor de la mezcla etanol-agua.

El capítulo 4 menciona la metodología que se empleo para realizar este estudio la cual consta de cuatro etapas básicas; el secado, la preparación de soluciones, la separación y por último la obtención de resultados.

En el capítulo 5 se presentan de forma detallada los resultados que se obtuvieron y se analizan detalladamente.

En el sexto capítulo se proporcionan las conclusiones a las que se llegaron durante la realización del estudio.

Y por último se reporta la bibliografía revisada durante la realización del estudio.

1.2 Planteamiento del problema

El decaimiento de las reservas de petróleo ha dado lugar a un marcado interés de utilizar el etanol, ya sea solo o mezclado con gasolina, como combustible. Esto se debe básicamente a que el etanol es producido por fermentación de los azúcares y/o almidones de fuentes renovables tales como: caña de azúcar, remolacha, maíz, trigo, entre otros. Pero el proceso fermentativo tiene la desventaja que produce una solución acuosa con una concentración entre el 6 y 12 % molar de etanol. Para que el etanol pueda ser usado en mezclas con gasolina se requiere obtener un producto completamente anhidro. El método convencional para lograr esta separación ha sido a través de un procedimiento de tres etapas: Destilación del caldo fermentativo hasta una concentración cercana al punto azeotrópico (95.6 % en peso de etanol), seguida de una destilación extractiva o azeotrópica, la cual permite recuperar una corriente con etanol completamente deshidratado (concentración mayor al 99.5 % en peso de etanol) y finalmente una destilación para la purificación y recirculación del solvente utilizado en la etapa intermedia. Con esta metodología se logra producir el etanol anhidro pero tiene la gran desventaja de que es altamente demandante de energía y por lo tanto muy costoso. Para que el etanol sea económicamente competitivo deben de desarrollarse alternativas de producción a bajos costos.

Por otro lado se han reportado resultados experimentales sobre el efecto que ciertas sales iónicas tienen sobre el equilibrio líquido-vapor de la mezcla etanol-agua, donde se observa que desfasan o incluso llegan a romper el azeótropo. Estos resultados han sido utilizados y a través de un simulador comercial se ha demostrado que es posible obtener etanol anhidro por destilación con efecto de sales iónicas a un costo relativamente más bajo que el método convencional.

En este trabajo se propone estudiar vía experimentación la deshidratación de etanol por medio de destilación extractiva con efecto de sales iónicas.

1.3 Justificación

El abatimiento de las fuentes fósiles de petróleo trae consigo una gran inestabilidad de los precios internacionales del mismo, debido fundamentalmente a motivos económico-políticos, que resultan preocupantes y socio económicamente desequilibrantes inclusive para países productores como México, por lo que es necesario implementar iniciativas gubernamentales para la producción y empleo de sustitutos como bien puede ser el etanol.

Como es conocido, el uso tradicional del etanol ha sido en bebidas y la única manera de que en nuestro país se establezcan programas de utilización del etanol ya sea como combustible o como iniciador de cadenas productivas, sustitutas de las actuales basadas en la petroquímica, es desarrollando conocimientos y tecnología para la deshidratación del etanol de una manera efectiva y económicamente competitiva. El usar el etanol como combustible o como materia prima industrial tiene las siguientes ventajas:

1. Al ser producido a partir de fuentes renovables mantiene un equilibrio del bióxido de carbono reduciendo con ello las emisiones al ambiente. Las plantas por medio de la fotosíntesis capturan bióxido de carbono del ambiente y lo transforman en carbohidratos de un mayor peso molecular, los cuales liberan este mismo gas en dos momentos: en la fermentación y en la combustión del etanol.
2. Como se produce a partir de fuentes renovables propiciará el desarrollo de las zonas rurales de nuestro país, coadyuvando al abatimiento de la pobreza al utilizar los recursos naturales.
3. Como es un combustible limpio se eliminaran las emisiones de bióxido de azufre y óxidos nitrosos al ambiente.
4. Propiciará el desarrollo de la “celuloquímica”, ya que el etanol puede usarse como iniciador de cadenas productivas, reactivando la economía al abrir nuevos polos de desarrollo, diversifica y genera nuevas alternativas industriales, incorpora un valor agregado a subproductos de origen agroindustrial y pecuario.

1.4 Hipótesis

La presencia de sales iónicas en la mezcla etanol-agua tiene un efecto sobre el equilibrio líquido-vapor a tal grado que es posible que permita desfasar el azeótropo, y este efecto se incrementa conforme aumenta la concentración de sal.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivos generales.

Estudiar experimentalmente la separación de la mezcla etanol-agua por destilación extractiva con efecto de sales iónicas, tales como cloruro de calcio y cloruro de sodio.

1.5.2 Particulares

Establecer una metodología experimental para estudiar el proceso de obtención de etanol anhidro utilizando como agente de separación, sales iónicas.

Estudiar el efecto que tiene la concentración del cloruro de calcio (CaCl_2) y el cloruro de sodio (NaCl) sobre la separación de la mezcla etanol-agua.

Realizar el estudio en tres diferentes sistemas para determinar cual es el que mejor se adapta para realizar el estudio experimental.

Determinar que ventajas y desventajas presentan los diferentes sistemas propuestos.

CAPITULO II. GENERALIDADES DEL ETANOL

2.1 Introducción

El alcohol etílico [$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$] también conocido como etanol, alcohol de grano o bioetanol es uno de los más versátiles compuestos químicos orgánicos oxigenados ya que por la combinación de sus propiedades físicas y químicas se usa como: solvente, germicida, en bebidas, anticongelante, combustible o aditivo de combustible, depresivo y especialmente como un químico intermedio en las cadenas productivas de otros compuestos (Kirk-Othmer, 2009).

2.2 Propiedades físicas

A condiciones normales es un líquido incoloro, volátil e inflamable. Su olor es agradable, familiar y característico, tal como su sabor cuando es diluido con agua. Su propiedad física más asombrosa es su contracción de volumen cuando se mezcla con agua y su expansión cuando se mezcla con gasolina. Es un solvente de gran versatilidad ya que es soluble en agua y en muchos compuestos orgánicos tales como: ácido acético, acetona, benceno, tetracloruro de carbono, cloroformo, etilenglicol, glicerol, tolueno, etc. Además es soluble en hidrocarburos alifáticos tales como pentano y hexano así como en algunos cloruros alifáticos tales como el tricloroetano y el tetracloroetileno. Además mezclado con agua forma un azeótropo de aproximadamente 89 % mol de etanol o su equivalente de 96 % en volumen a una temperatura de 78 °C (a 1 atmósfera de presión). Un resumen de sus propiedades físicas se reporta en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Propiedades físicas del etanol

Propiedad	Valor
Punto de congelación, °C	-114.1
Punto normal de ebullición (PNE), °C	78.3
Temperatura crítica. °C	243.1
Presión crítica, Kpa	6383.5
Volumen crítico, L/mol	0.167
Factor de compresibilidad crítico, z	0.248
Densidad, d_4^{20} , g/ml	0.7893
Peso molecular, g/mol	46.07
Índice de refracción a 20 °C	1.3614
Tensión superficial a 25 °C, mN/m	23.1
Viscosidad a 20 °C, mPa	1.17
Solubilidad en agua a 20 °C	Miscible
Calor de ebullición a PNE, J/g	839.31
Calor de combustión a 25 °C, J/g	29676.69
Calor de fusión, J/g	104.6
Límite bajo de inflamabilidad en aire, % vol	4.3
Límite alto de inflamabilidad en aire, % vol	19.0
Temperatura de autoignición, °C	423.0
Punto de vaporización copa cerrada, °C	14.0
Conductividad térmica a 20 °C, W/(m °K)	0.17
Momento dipolo líq. A 25 °C, C m	5.67E-30
Constante dieléctrica a 20 °C	25.7
Capacidad calorífica a 20 °C, J/(g °C)	2.42

2.3 Propiedades químicas

La actividad química del etanol es extensa ya que el grupo hidroxilo presenta reacciones de deshidratación, deshidrogenación, oxidación y esterificación. En la Tabla 2.2 se reportan las reacciones del etanol.

Los alcoholes pueden experimentar reacciones de deshidratación para formar alquenos, oxidaciones para dar cetonas y aldehídos, sustituciones para crear haluros de alquilo, y reacciones de reducción para producir alcanos. Se pueden utilizar para elaborar ésteres y éteres. El OH (hidroxilo) no es un buen grupo saliente, pero la reacción del alcohol con cloruro de tosilo forma un éster tosilo que es un buen grupo saliente.

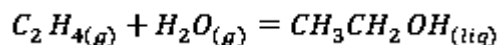
Tabla 2.2 Tipo de reacciones de los alcoholes

$R-OH$			<i>tipo de reacción</i>	<i>Producto</i>		
$R-OH$	deshidratación	alquenos		$R-OH$	esterificación	$R-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R'$ ésteres
$R-OH$	oxidación	cetonas, aldehídos, ácidos		$R-OH$	tosilación	$R-OTs$ tosilatos (buen grupo saliente)
$R-OH$	sustitución	$R-X$ haluros		$R-OH$	(1) formación de alcóxido (2) $R'X$	$R-O-R'$ éteres
$R-OH$	reducción	$R-H$ alcanos				

2.4 Procesos de producción

Industrialmente el etanol se produce por dos métodos: por un proceso petroquímico sintético (utiliza materias primas no renovable) como es la hidratación de etileno y por un proceso biotecnológico (utiliza materias primas renovables) como es la fermentación de azúcares provenientes de diferentes fuentes de materias primas.

2.4.1 Hidratación de etileno: Proceso sintético representado por la reacción química de hidratación de etileno en medio ácido, el cual normalmente es ácido fosfórico adsorbido en un material poroso como tierras diatomáceas o carbón.



En la Figura 2.1 se muestra un diagrama de flujo típico de la producción de etanol a partir de etileno, el cual consiste de tres secciones: reacción, recuperación y purificación y la deshidratación (Kolodziej y Dutt, 2001).

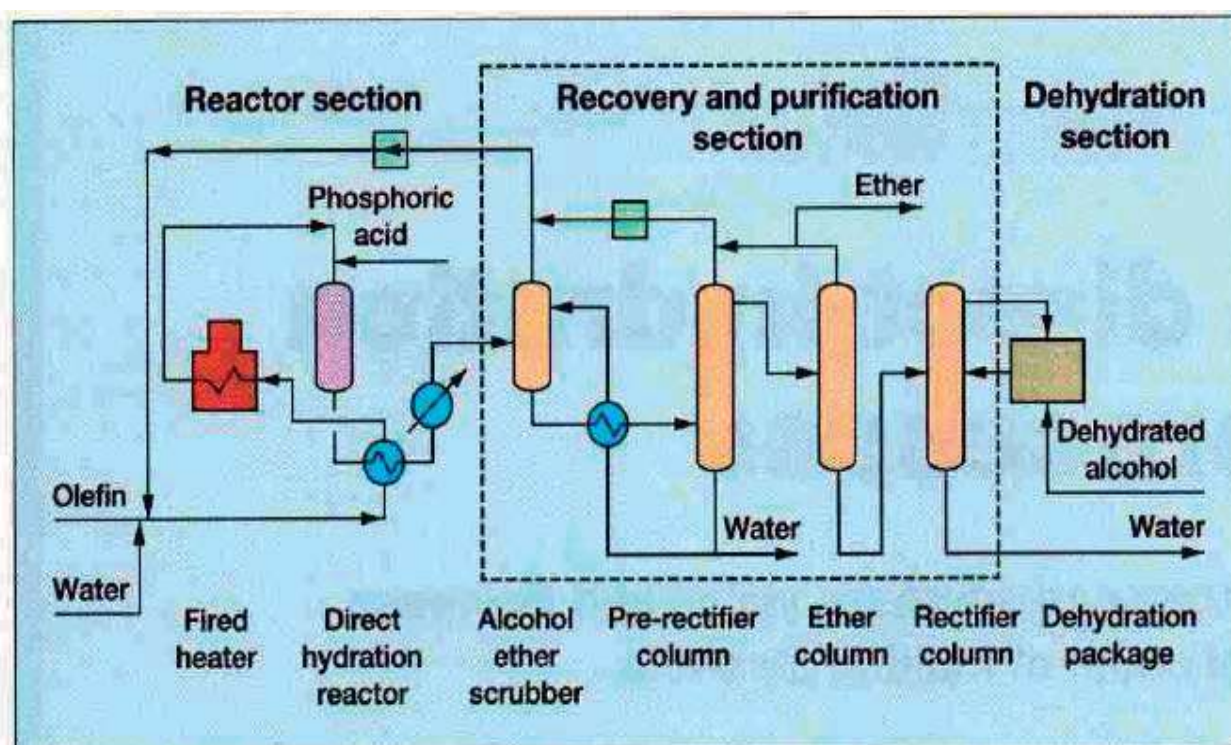


Figura 2.1 Diagrama típico de producción sintética de etanol

2.4.2 Fermentación de azúcares: Actualmente la mayor parte de la producción mundial de etanol se hace por este método que se resume por la metabolización que ciertos microorganismos efectúan sobre los azúcares para producir etanol y bióxido de carbono. Como la fuente es renovable y se utilizan microorganismos para su producción al etanol producido de esta manera comúnmente se le denomina bioetanol. La siguiente reacción química representa esta alternativa y en la Figura 2.2 se sintetizan las rutas

tecnológicas para la producción de bioetanol considerando las diferentes materias primas. Considerando la producción en base a azúcares, como el caso de la caña de azúcar, el proceso es más sencillo e implica una etapa menos, ya que los azúcares están disponibles en la biomasa (BNDES y CGEE, 2008).

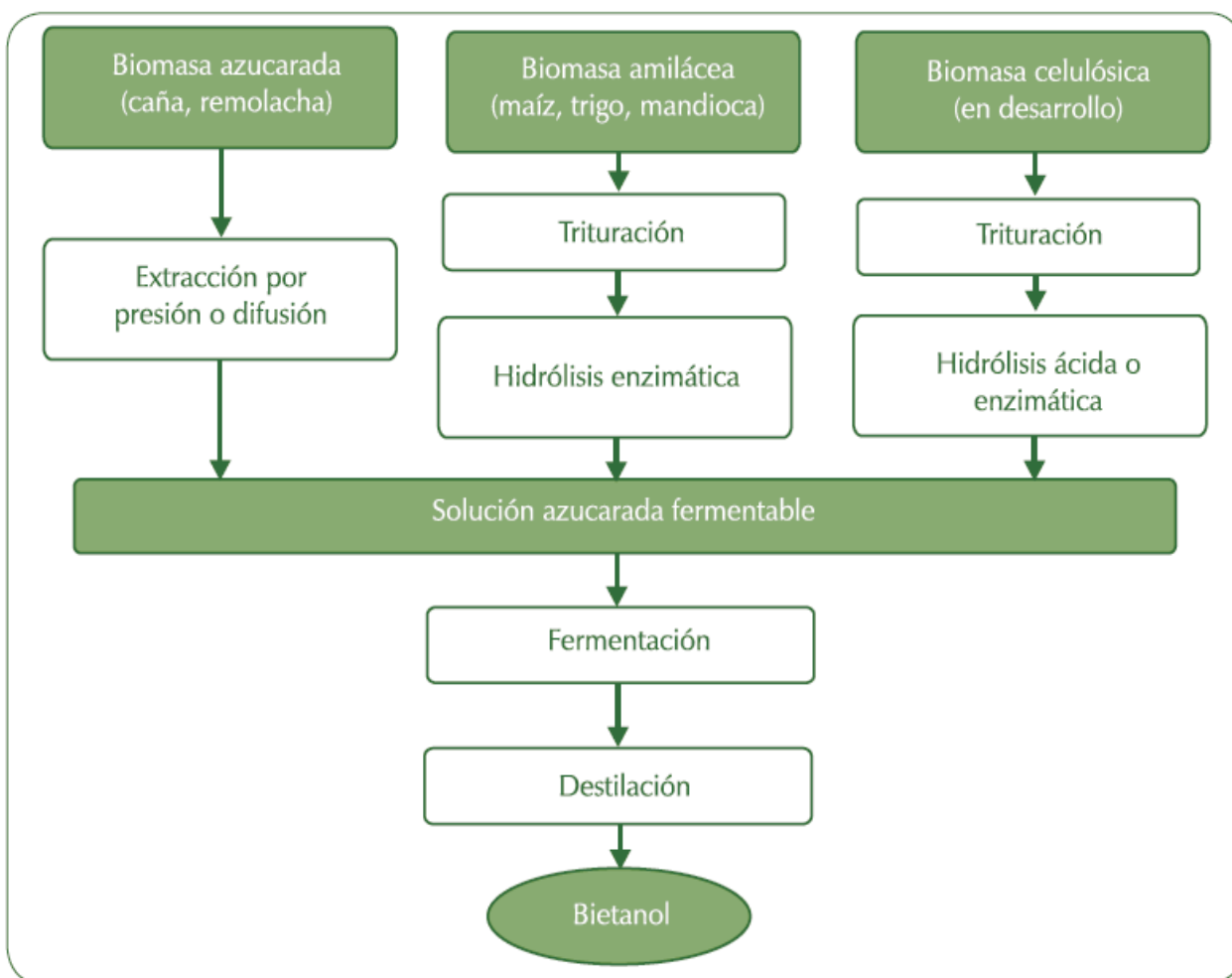
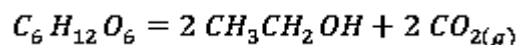


Figura 2.2 Resumen de rutas de producción de bioetanol

2.5 Producción mundial de bioetanol

El desarrollo de nuevos mercados a nivel internacional, sobre todo como biocombustible, ha propiciado innovaciones en la tecnología de producción de etanol y ha desarrollado esta industria a tal magnitud que en el año 2008 se alcanzó la cifra record de producción mundial de 65,613.7 millones de litros. En la Tabla 2.3 se reportan los principales productores de bioetanol a nivel mundial, de donde resalta que entre Estados Unidos de Norteamérica y Brasil producen casi el 90% a partir de maíz y de caña de azúcar respectivamente.

Tabla 2.3 Producción mundial de bioetanol.

País	Producción en Millones litros	Porcentaje de Producción
Estados Unidos de Norteamérica	34065.000	51.92
Brasil	24497.277	37.34
Comunidad Económica Europea	2776.676	4.23
China	1899.691	2.90
Canadá	899.694	1.37
Tailandia	339.893	0.52
Colombia	299.772	0.46
India	249.81	0.38
Australia	99.924	0.15
Otros	485.994	0.74

Para ejemplificar la expansión tan severa que ha tenido la industria del etanol en la Figura 2.3 se muestran el crecimiento a partir de 1980 en los Estados Unidos de Norteamérica. Nada más en el 2008 se incremento un 38.5 por ciento al pasar de 24602 a 34065 millones de litros.

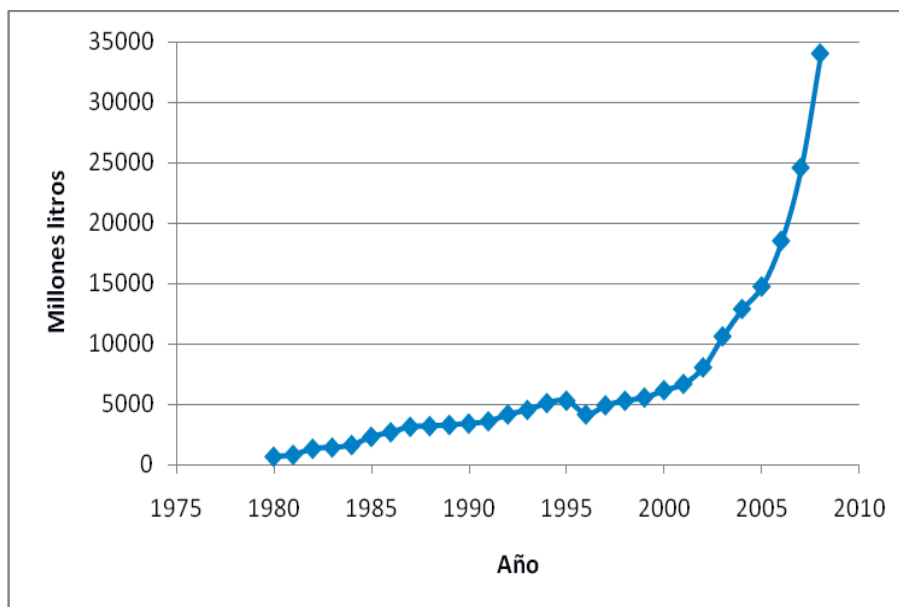


Figura 2.3 Crecimiento de la industria del etanol en los Estados Unidos de Norteamérica

2.6 Producción nacional de bioetanol

De la información encontrada (parece ser que en México únicamente se produce etanol vía caña de azúcar) y reportada en la Figura 2.4, se observa que a través de los años ha venido disminuyendo la producción nacional de alcohol de caña hasta los 38.8 millones de litros que arrojó la zafra 2006/2007, 22% por debajo de lo producido en la zafra anterior. El mercado se ha visto afectado por el gravamen del impuesto a la producción de bienes y servicios (IEPS) que la Secretaría de Hacienda y Crédito Público viene aplicando a la producción de alcohol de los ingenios, dejando a los productores en desventaja y promoviendo al final la evasión fiscal que se trataba de evitar (Zafranet, 2009).

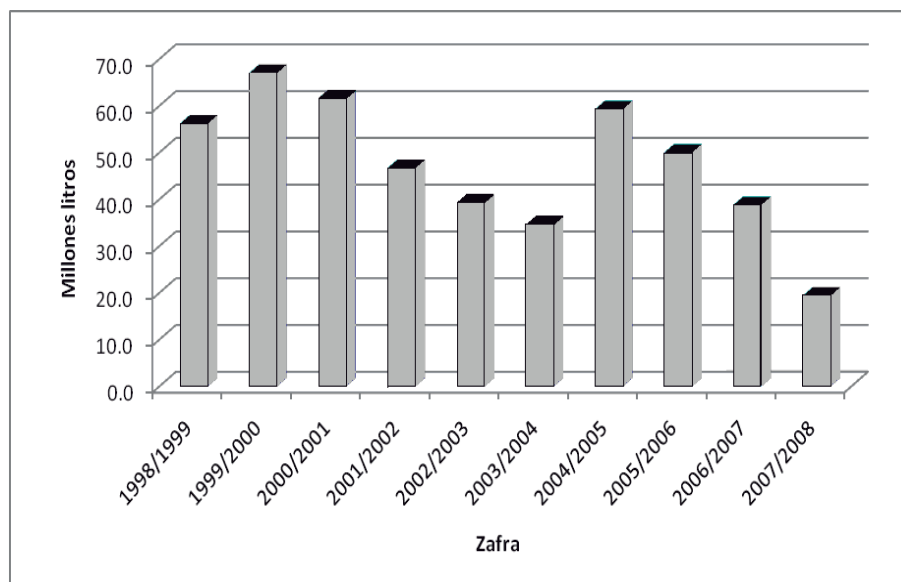


Figura 2.4 Producción de etanol en México

2.7 Mercado futuro del etanol

En la Figura 2.5 se muestran estimaciones de oferta y demanda por regiones para los años 2010 y 2015. En términos globales se prevé una demanda mayor que la oferta para el año 2010, 101 mil millones de litros contra 88 mil millones de litros, lo cual tendera al equilibrio para el año 2015 cuando la oferta se sitúe alrededor de los 162 mil millones de litros.

En resumen, se proyecta para los próximos años un significativo aumento de la demanda en los Estados Unidos, principalmente debido a la nueva legislación que requiere el agregado anual adicional de 57 mil millones de litros de bioetanol a la gasolina en el año 2015. En Europa, considerando la meta de un 5% en 2010 y un 7,5% en el 2015, la demanda de etanol también deberá expandirse de forma significativa. En Brasil, la demanda interna en fuerte expansión podrá ser bien abastecida por la producción local, con un gran potencial de participar activamente en un eventual mercado internacional de bioetanol. En las otras regiones estudiadas se espera un crecimiento moderado. No obstante, en Latinoamérica y el Caribe, varios países deberán prepararse mejor para alcanzar las metas nacionales, además de la eventual expansión de la producción volcada al mercado estadounidense, particularmente en

aquellas naciones que pueden acceder a tal mercado en condición privilegiada. Los países asiáticos y de Oceanía probablemente estarán limitados a cumplir con la demanda en el año 2010, pero podrían avanzar hacia el autoabastecimiento en el período hasta el año 2015. Japón y China, y potencialmente Australia y Nueva Zelanda deberán ser los grandes importadores de etanol en la región. Por otro lado, en el 2015, India, Indonesia y Tailandia podrán estar en la posición de exportadores, aunque seguramente sin la misma capacidad que Brasil (GBC, 2008). Con relación a África, las incertidumbres son muy grandes, pero se puede imaginar un crecimiento moderado del mercado interno, con alguna posibilidad de exportación al mercado europeo, si éste se expandiera en un ritmo más acelerado. Es importante observar que estas proyecciones se elaboraron entre fines del año 2007 e inicio del 2008, período de gran incertidumbre en el precio del petróleo. En caso de que los precios de referencia de los combustibles fósiles se consoliden en niveles elevados, es difícil prever cómo podrá comportarse la demanda de bioetanol, que es actualmente una de las pocas alternativas disponibles para sustituir la demanda de gasolina.

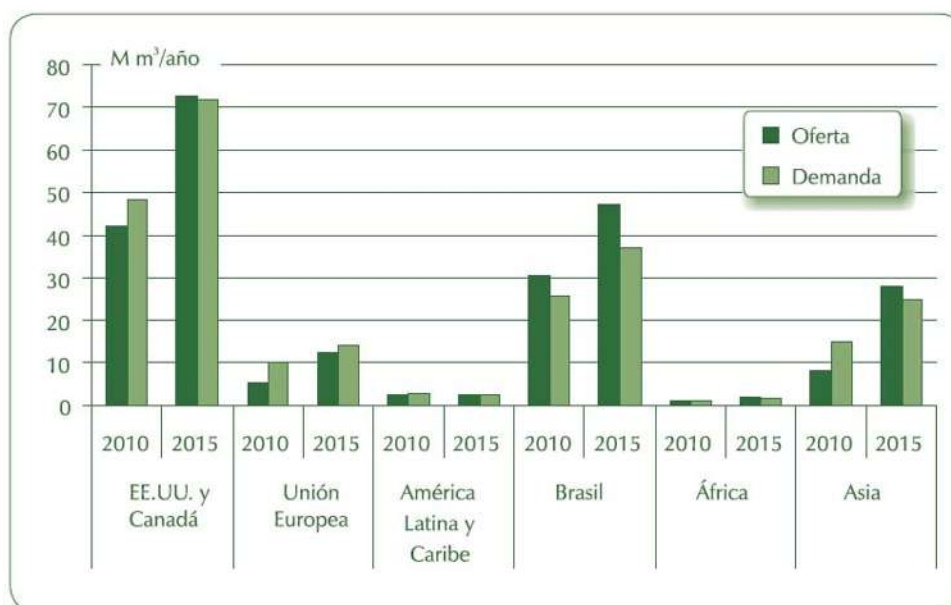


Figura 2.5 Estimaciones futuras del bioetanol

Actualmente además de su uso como biocombustible, el etanol se utiliza principalmente en la producción de bebidas alcohólicas y como solvente en la industria

química de procesos. En la Figura 2.6 se muestran los porcentajes de participación en cada uno de estos rubros, dónde se aprecia de manera clara que su principal uso es como biocombustible.

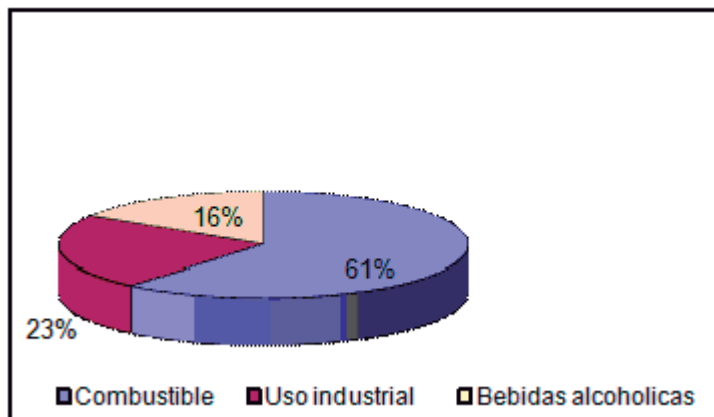


Figura 2.6 Usos principales del etanol a nivel mundial

Además de estos usos actuales, en un futuro muy cercano el etanol estará en una posición inmejorable que cualquier producto químico ya que se abre una nueva aplicación que sería lo que puede denominarse como la “celuloquímica” y que se ejemplifica con la Figura 2.7 en la cual se presenta a este químico como un agente iniciador de algunas posibles rutas de producción de otros compuestos que se han venido produciendo a partir de fuentes fósiles.

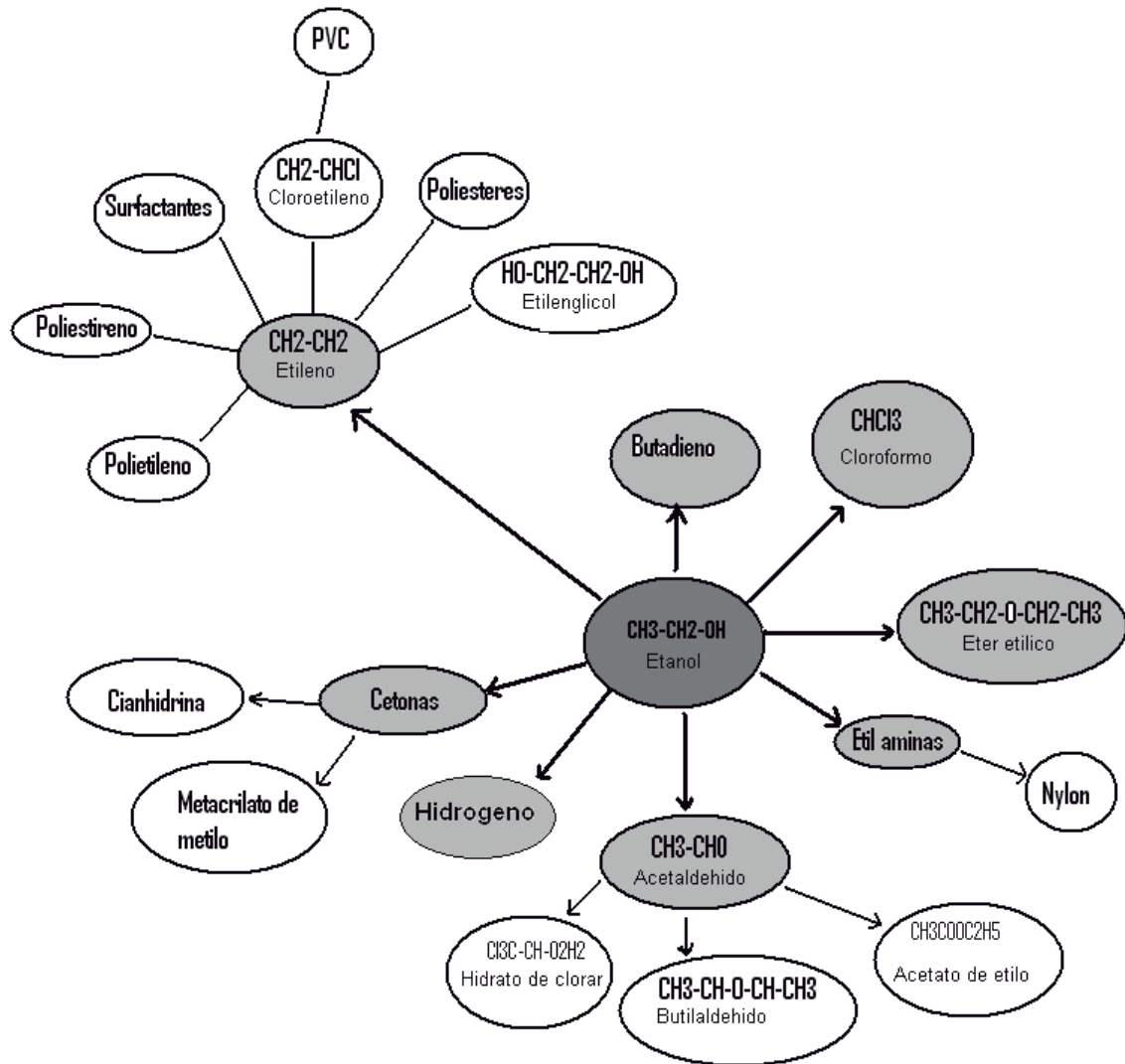


Figura 2.7 Etanol como agente iniciados de la producción de otros productos químicos

CAPITULO III. MARCO TEÓRICO

3.1 Antecedentes

El proceso de destilación fue inventado por los alquimistas egipcios, pero la destilación de etanol fue descubierta por los árabes, aunque desde la antigüedad ya existían bebidas alcohólicas como el vino y la cerveza. El proceso de destilación tuvo cambios insignificantes a través de la historia no fue sino hasta la revolución industrial en donde toma mayor importancia, por lo que se desarrollan mejoras muy rápidamente, así en 1813 Cellier Blumenthal, inventó la columna de rectificación. En 1822, Perrier inventó las campanas de burbujeo y desarrolló un alambique continuo, con precalentamiento de la alimentación y uso de reflujo interno. Por otra parte, Adam y Bérard diseñaron independientemente columnas para rectificar el alcohol extraído del vino. Blumenthal, combinó los principios utilizados por los dos inventores, para fabricar una columna que proporcionaba una corriente de alcohol rectificado a partir de una alimentación continua de vino; logró así el primer proceso de destilación a régimen permanente (Otero de la Gándara, 2006).

La primera vez que se logra obtener el etanol con alto grado de pureza fue en 1884 por medio de destilación al vacío llamado Método Pictet, en ese entonces este procedimiento resultaba muy costoso así que no prospero, aunque después se le hicieron algunas mejoras, lo que prospero fueron los procesos que se idearon después, la destilación extractiva y la destilación azeotrópica.

El interés por lograr una máxima pureza en el etanol vendría dada por el uso de este como combustible, así desde la aparición del motor de combustión se tenía la idea de utilizar el etanol, en si Henry Ford hizo el primer diseño económico de automóvil Model T en 1908, el cual llegó a utilizar el etanol como combustible (Rossi, 2007). Los procesos utilizados para su purificación resultaban muy costosos para su uso como combustible así fue como la primera investigación sobre el uso de sales fue realizada en los años treintas cuando aparece una patente a nombre de Adolf Gorhan quien

fundó la base para el proceso HIAG que fue licenciado para DEGUSA en Alemania con el cual se implementaron 100 plantas en distintos lugares, este combinaba el efecto del acetato de potasio y el acetato de sodio (Llano-Restrepo y Aguilar, 2003). Durante la segunda guerra mundial se fortaleció la producción de etanol en aquellos países que no contaban con petróleo. Sin embargo, después de la Segunda Guerra Mundial el bajo precio del petróleo hizo que el proceso HIAG dejará de operar debido a que era competencia con la industria petrolera. Pero, continuaron vigentes la destilación azeotrópica y la destilación extractiva, que producían etanol anhidro para usos industriales y farmacéuticos. Los estudios para realizar un proceso que fuera más rentable no cesaron.

Para los años 70, se desestabilizan los precios del petróleo por tal razón algunos países como Brasil y Estados Unidos de Norteamérica (U.S.) le vuelven apostar al etanol por lo que las investigaciones para lograr la obtención de etanol anhidro más económico se vuelven más intensas. En Brasil se comienza a utilizar el etanol mezclado con gasolina debido a que no se contaban con autos aun que pudiera utilizar el etanol azeotrópico, estos autos aparecieron hasta el año 2003.

Debido a varios factores, como los altos consumos de energía de los procesos existentes, como la destilación azeotrópica que principalmente utiliza benceno cuyo compuesto resulta ser altamente tóxico por lo que se restringe su uso, además de consumir bastante energía, y la destilación extractiva en cuyo caso su elevado consumo de energía y la utilización de grandes cantidades de solvente hacen su uso inconveniente.

Uno de los procesos más estudiados es el que usa absorbentes orgánicos, con diferentes materiales como: harina de maíz (Chang et al, 2006); materiales a base de celulosa (Tracy y Clifford, 2005). El proceso se basa en que el material absorbente sea afín a el agua, se parte de concentraciones cerca del azeótropo y se trabaja a temperaturas bajas, se hace pasar vapor por el absorbente, diferentes materiales han demostrado retener al agua logrando una buena separación. El principal inconveniente se presenta en la regeneración del absorbente, quizás por ello aun no se ha podido escalar.

El proceso de absorción en tamices moleculares es el más ampliamente utilizado hoy en día en la producción de etanol anhidro. Estos surgen debido a que los materiales desecantes presentaban algunos problemas de abrasión, expansión y contracción térmica, las grandes caídas de presión y el deterioro del material. Se han fabricado diferentes tamaños de tamices 3, 4, 5 hasta 10 Å, pero de acuerdo a los estudios realizados por Soweby y Crittenden en 1988 y Fahmi A. et al, en 1999 se reconoce que el mejor tamaño para la separación de la mezcla etanol-agua es de 3Å. Uno de los inconveniente es el costo elevado de este tipo de material, sin embargo, debido a su gran eficiencia se ha justificado su empleo, demostrando que consume menos energía que la destilación azeotrópica y la destilación extractiva (Quintero et al, 2007).

El proceso de destilación extractiva con sal también ha demostrado una disminución de consumo de energía entre otras ventajas. El inconveniente del proceso empleado por DEGUSA era el mecanismo de alimentación de sal, debido a que se alimentaba de forma sólida y la solubilidad de la sal no era tan rápida. Así Cook y Furter (1968) utilizando acetato de potasio proponen alimentarlo de manera sólida en la corriente de reflujo de modo que al agregarle un poco de calor este se disolvería pero ellos en su trabajo no consideraban la recirculación de la sal. Por ello Schmitt y Vogelpohl 1983 utilizando el mismo acetato de potasio consideran que el introducir la sal sólida ocasiona muchos problemas, así que proponen concentrar la solución que sale del hervidor pasándola a un equipo donde es mezclada con el reflujo y este es recirculado a la columna. Sin embargo, este requiere de 16 platos mientras Cook y Furter (1968) solo de 12 platos, ambos trabajos se realizan en una planta piloto.

El marcado interés por las sales como agente para el desfasamiento del azeótropo llevo al estudio de diagramas de equilibrio líquido-vapor para distintas sales, como es el caso para el CaCl_2 realizado por Nishi 1975, cuyos datos experimentales fueron obtenidos con una concentración de 16.5% en peso de sal, Figura 3.1, o para el NaCl y CaCl_2 realizado por Fawzi et al., 1999 usando la técnica *headspace gas chromatography* para diferentes concentraciones de sal. En donde demuestra que a mayor cantidad de sal mayor desfasamiento del azeótropo, Figura 3.2.

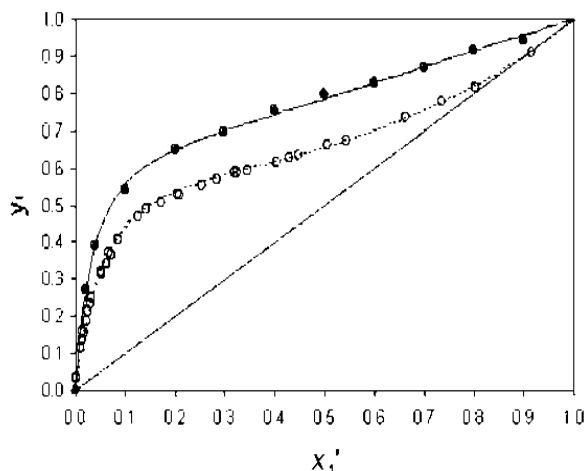


Figura 3.1 Diagrama de equilibrio para el sistema etanol-agua- CaCl_2 a una concentración de 16.5% en peso de sal.

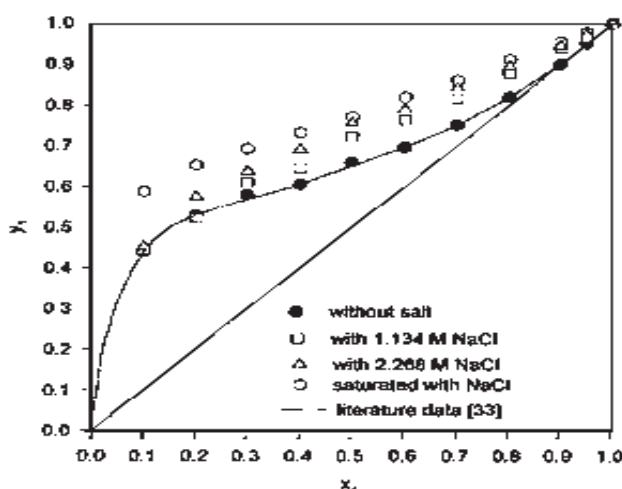


Figura 3.2 Diagrama de equilibrio para el NaCl a diferentes concentraciones de sal

Con la aparición de las computadoras se abren nuevos horizontes de estudio en este ámbito ya que mediante simulación pueden obtenerse resultado sin necesidad de llevarlos al ámbito experimental y de aquí surgen diversos modelos donde el objetivo es lograr una adecuada correlación entre los datos experimentales y el modelo como es el caso de Llano-Restrepo y Aguilar, (2003) que después de correlacionar los datos de equilibrio líquido-vapor simulan una columna de extracción salina partiendo desde

solución diluida de etanol, o el de Tongfan Sun et al, (2004) que correlacionan diversos sistemas entre ellos el CaCl_2 a distintas concentraciones.

De aquí y con el apoyo de esta herramienta se comienzan a hacer análisis de consumo de energía entre diversos procesos como Martínez et al (2007). En donde se demuestra un sustancial ahorro de energía.

Los diversos sistemas parten de la idea de que la destilación con sales puede partir desde una solución diluida; Céspedes y Ravagnani (1995), Ligeró y Ravagnani (2000), o concentrada, en este proceso cuando se parte de soluciones diluidas es necesario un sistema de evaporadores seguido de un secador *spray* para la recuperación de la sal. La alimentación de la sal es considerada por el domo, disuelta en etanol o en agua como fue simulado por Martínez (2007). Cuando se parte de soluciones concentradas se considera primeramente una columna preconcentradora y después una columna de extracción salina, la cual es seguida de un solo secador *spray* como el trabajo realizado por Ligeró y Ravagnani (2002), ellos comparan ambos procesos utilizando el acetato de potasio en donde encuentran que es más viable partir del azeótropo. Mientras que el trabajo realizado por Martínez (2007) los resultados llevan a concluir que es más recomendable partir de soluciones diluidas utilizando CaCl_2 .

El uso de sal también ha sido considerada emplearla en conjunto con el solvente de extracción, como una medida a el problema de la alimentación de la sal, por ello el interés de obtener datos de equilibrio para este tipo de sistema, Vázquez et al, (2007), Zhigang et al., (2002), los cuales encontraron que el uso de la sal en el solvente tiene una mayor influencia en el equilibrio líquido-vapor lo cual podría disminuir el consumo de solvente.

Los trabajos hasta ahora simulados, han dejado notar que la principal diferencia entre el uso de solvente-sal y el uso de solo sal es que en este caso se requiere de una columna preconcentradora y no puede partirse de soluciones diluidas.

3.2. Sistemas Azeotrópicos

3.2.1. ¿Qué es un azeótropo y porqué se forman?

Las desviaciones de la ley de Raoult se manifiestan con frecuencia en la formación de **azeótropos**, especialmente para mezclas de especies con diferente estructura química que tienen temperaturas de ebullición próximas. Los azeótropos son mezclas líquidas que exhiben temperaturas de ebullición máximas o mínimas y que corresponden, respectivamente, a desviaciones negativas o positivas de la ley de Raoult. Para un azeótropo las composiciones del vapor y del líquido son idénticas.

3.2.2 Tipos de Azeótropo

Los azeótropos pueden dividirse como; 1) azeótropo positivo o de temperatura de ebullición mínima, y 2) azeótropo negativo, o de temperatura de ebullición máxima.

Un azeótropo positivo, presenta una desviación positiva a la ley de *Raoult*, la presión total del sistema es mayor que la presión de vapor de cualquiera de sus componentes, en el diagrama de fases presentara un mínimo de temperatura. Un ejemplo de este tipo de azeótropo lo representa el sistema éter isopropílico-isopropanol, en las Figuras 3.3, 3.4 y 3.5 se presentan los perfiles de presiones, el equilibrio líquido-vapor y el diagrama de fases para este sistema.

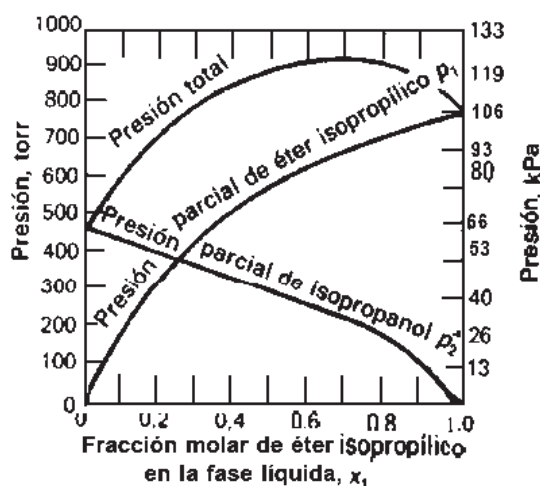


Figura 3.3. Diagrama de presiones parciales y total para la mezcla éter isopropílico-isopropanol a 70°C

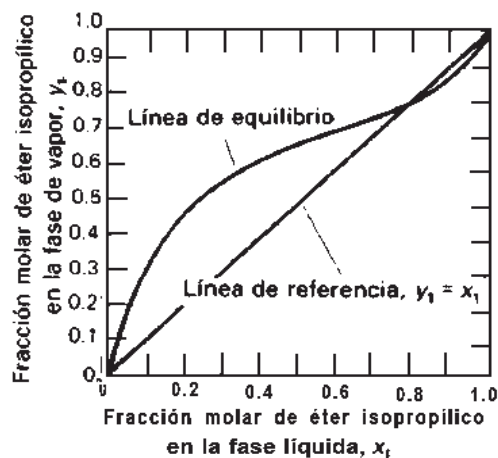


Figura 3.4 Diagrama de equilibrio líquido-vapor para la mezcla éter isopropílico-isopropanol a 101 kPa

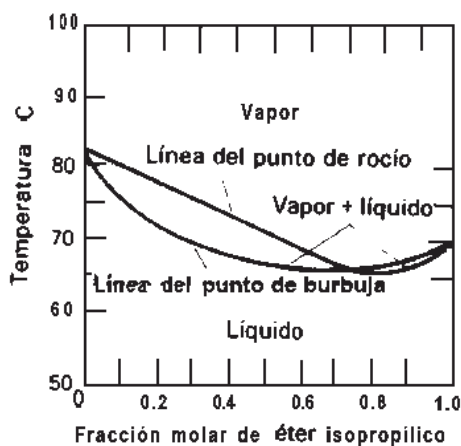


Figura 3.5 Diagrama de fases para la mezcla éter isopropílico-isopropanol a 101 kPa

Un azeótropo negativo, presenta una desviación negativa a la ley de *Raoult*, la presión total del sistema es menor que la presión de vapor de cualquiera de sus componentes, en el diagrama de fases presentará un máximo de temperatura. Un ejemplo de este tipo de azeótropo lo representa el sistema acetona-cloroformo, en las Figuras 3.6, 3.7 y 3.8 se presentan los perfiles de presiones, el equilibrio líquido-vapor y el diagrama de fases para este sistema.

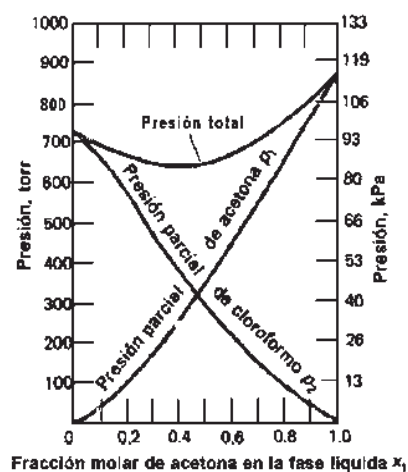


Figura 3.6 Diagrama de presiones parciales y total para la mezcla acetona-cloroformo a 60°C

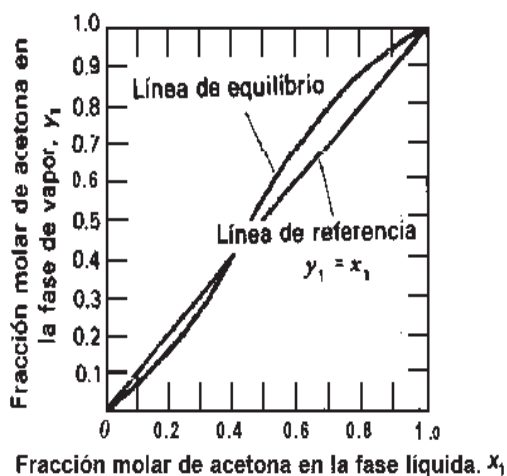


Figura 3.7 Diagrama de equilibrio líquido-vapor para la mezcla acetona-cloroformo a 101 kPa

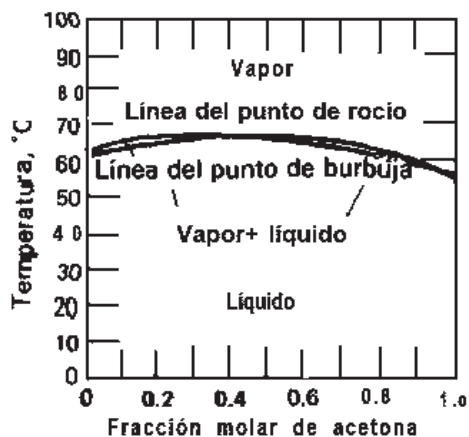


Figura 3.8 Diagrama de fases para la mezcla acetona-cloroformo a 101 KPa

El sistema etanol-agua presenta un azeótropo positivo a 78°C y con una composición de 95.6% en peso de etanol, como se puede ver en las Figura 3.9, 3.10 y 3.11.

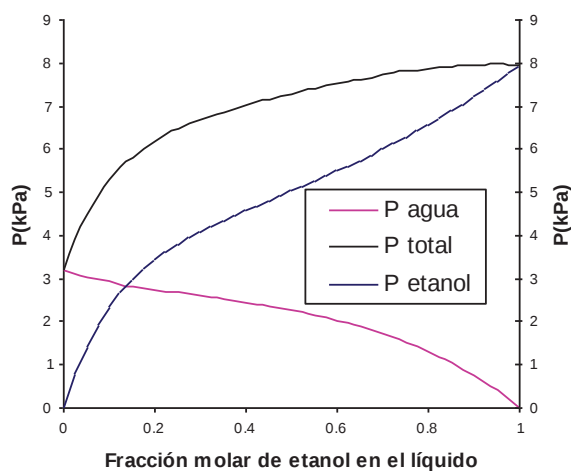


Figura 3.9 Diagrama de presiones parciales y total para el sistema etanol agua a 20°C

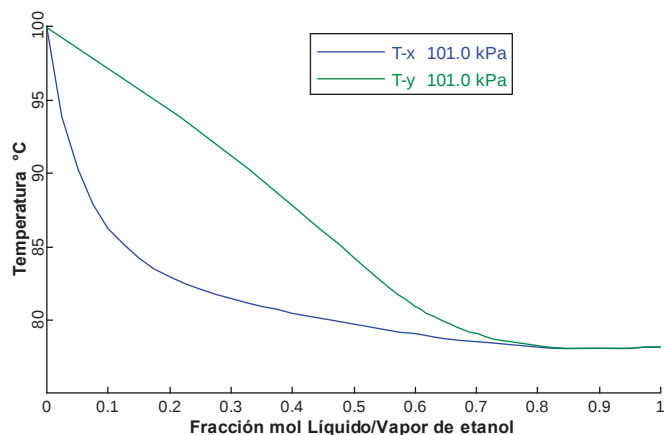


Figura 3.10 Diagrama de fases para la mezcla etanol-agua a 101 kPa

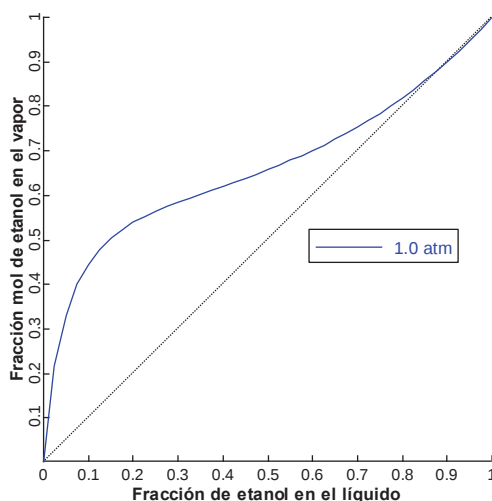


Figura 3.11 Diagrama de equilibrio líquido-vapor para el sistema etanol-agua a 101kPa

3.3 Métodos de separación de mezclas azeotrópicas

El proceso de producción de etanol puede partir de diferentes fuentes de biomasa, pero todas las rutas tienen una etapa en común que es la fermentación. Una de las mayores limitaciones, de esta etapa, es que el 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. A través de una destilación convencional se logra separar hasta su punto azeotrópico, 95.6% en peso debido a que una vez alcanzado este punto los coeficientes de actividad para el agua y el etanol se igualan. 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, preevaporación con membranas y/o destilación con sales.

3.3.1 Destilación extractiva

La destilación extractiva es una técnica utilizada para separar mezclas binarias azeotrópicas, en la que se adiciona un agente de separación o solvente, cuya característica principal es que no presenta la formación de azeótropos con ninguno de los componentes de la mezcla a separar.

El solvente altera de manera conveniente las volatilidades relativas de los componentes de la mezcla, por tal razón debe tener baja volatilidad para asegurar su permanencia en la fase líquida, además, para garantizar el contacto con la mezcla a lo largo de toda la columna debe tener un punto de ebullición superior al de los componentes a separar y se debe adicionar en una de las etapas cercanas al condensador, por encima de la etapa de mezcla azeotrópica. Generalmente, la relación molar de solvente-alimentación esta en el orden de 1.

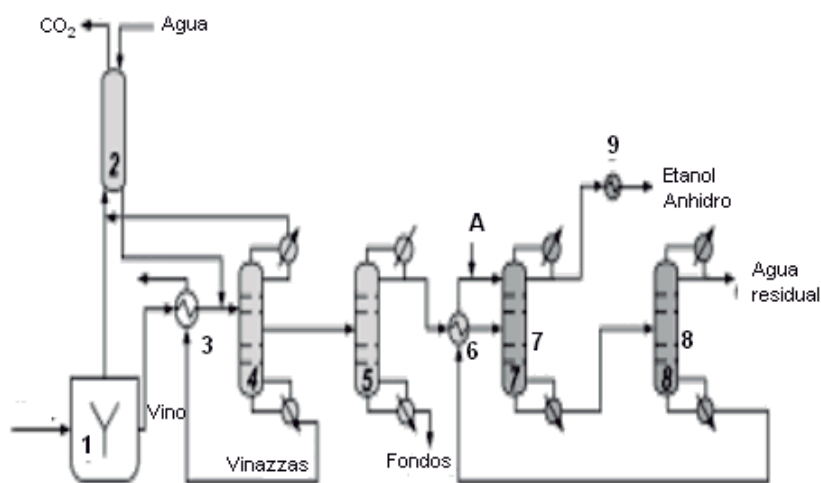
Una gran variedad de solventes que modifican la forma de la curva del equilibrio líquido-vapor y eliminan el azeótropo han sido evaluados, entre los cuales se encuentran algunos glicoles, aminas, fenoles hidrofóbicos, parafinas, tiofenos y otros (Lee y Pahi, 1985). Entre los solventes más utilizados están: etilenglicol, glicerol, furfural.

La selección de solvente en la destilación extractiva debe tomarse en cuenta varios factores entre ellos; la viabilidad, el costo, la corrosión, 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.

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 3.12.

El disolvente se alimenta unos platos más arriba que la corriente de etanol que proviene de la columna de rectificación. A diferencia de la destilación azeotrópica, en la columna extractiva se recupera el etanol deshidratado por el destilado, mientras que de los fondos se retira una corriente con composición ternaria donde se concentra casi la totalidad del etilenglicol. Esta corriente se envía a la columna de recuperación del disolvente donde debido a su baja volatilidad se recupera el solvente en los fondos, los cuales se recirculan a la columna extractiva. En el destilado de la columna de recuperación se recupera el agua de la mezcla inicial.



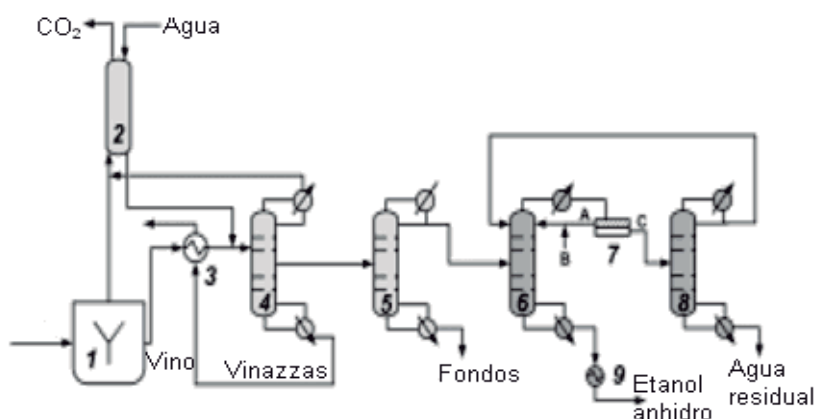
1. Fermentador. 2. Lavador de gases. 3. Precalentador. 4. Columna de concentración.
5. Columna de rectificación. 6. Intercambiador de calor. 7. Columna extractiva.
8. Columna de recuperación del disolvente. 9. Enfriador de producto. A - corriente de
reposición de etilenglicol.

Figura 3.12 Esquema tecnológico para la separación y deshidratación de etanol por destilación extractiva usando etilenglicol como disolvente.

3.3.2 Destilación azeotrópica

Esta tecnología consiste en la adición de un arrastrador a la mezcla etanol-agua para que forme un nuevo azeótropo. El azeótropo que se forma es ternario y permite una separación más fácil el esquema tecnológico involucran dos o tres columnas de destilación. Entre las sustancias más utilizadas como arrastradores para agregar a las mezclas de etanol-agua resultantes del proceso de fermentación se encuentran el benceno, el tolueno, el *n*-pentano y el ciclohexano.

El proceso consiste de una columna de deshidratación (la columna de destilación azeotrópica propiamente dicha) a la cual se le alimenta una solución concentrada de etanol procedente de la columna de rectificación (Figura 3.13). En el plato superior se alimenta el arrastrador en la parte inferior se retira etanol con una concentración de agua menor al 1%, mientras que la salida del destilado corresponden a una mezcla con la composición igual o cercana al azeótropo ternario, se condensan y envían a un separador líquido-líquido en donde se separa el agua del arrastrador. Una vez realizada esta separación el arrastrador se recircula.



1. Fermentador, 2. Lavado de gases, 3. Precalentador, 4. Columna de concentración, 5. Columna de rectificación, 6. Columna azeotrópica, 7. Separador de líquidos, 8. Columna de recuperación del arrastrador, 9. Enfriador de producto, A - Corriente rica en benceno, B - corriente de reposición de benceno, C - corriente rica en agua.

Figura 3.13 Esquema tecnológico para la separación y deshidratación de etanol por destilación azeotrópica

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

3.3.3 Adsorción

La adsorción es otra de las operaciones unitarias ampliamente usadas en la industria para la deshidratación del etanol. En esta operación, la mezcla etanol-agua pasa a través de un equipo generalmente cilíndrico que contiene un lecho de material adsorbente. Debido a la diferencia de afinidad de las moléculas del etanol y del agua con respecto al adsorbente, esta última queda atrapada en el lecho a través de fenómenos de transporte superficial, mientras el etanol pasa a través del mismo aumentando su concentración en la corriente de salida.

Uno de los materiales adsorbente que se ha estado estudiando son los granos de maíz rotos en vista de su capacidad para atrapar el agua en soluciones acuosas de etanol, [Beery y Ladisch, 2001; Chang et al., 2006]. Sin embargo la tecnología que más se ha desarrollado en la industria es la adsorción de agua con tamices moleculares.

3.3.4 Extracción líquido-líquido

La extracción líquido-líquido es un proceso para separar componentes en solución mediante su distribución en dos fases líquidas inmiscibles. Ya que la extracción líquido-líquido involucra transferencia de masa de una fase líquida a una segunda fase líquida inmiscible, el proceso se puede realizar en varias formas. El ejemplo más sencillo involucra la transferencia de un componente de una mezcla binaria a una segunda fase líquida inmiscible. La transferencia del componente disuelto (solute) se puede mejorar por la adición de agentes “desaladores” a la mezcla de alimentación o la adición de agentes “formadores de complejos” al disolvente de extracción.

La extracción líquido-líquido se utiliza cuando la destilación no es práctica o su empleo es demasiado costoso. Puede ser más práctica que la destilación cuando la volatilidad relativa de dos componentes se encuentra entre 1.0 y 1.2. También puede ser más económica que la destilación o la separación con vapor de una impureza

disuelta en el agua de desperdicio cuando la volatilidad relativa del soluto respecto al agua es menor a 4.

Aunque en la actualidad no se ha desarrollado la tecnología para separar la mezcla de etanol-agua, se han buscado posibles disolventes que tengan la capacidad de separarla de acuerdo a lo reportado por Koullas et al., (1999.)

3.3.5 Destilación con tamices moleculares

Es un proceso de separación en el cual una mezcla líquida se pone en contacto con una membrana polimérica permeable microporosa y selectiva o tamices moleculares (Sowerby y Crittenden, 1988). Uno de los componentes de la mezcla es transportado preferentemente a través de la membrana, en estado vapor (permeado), siendo condensado y recuperado

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

La adsorción de agua empleando tamices moleculares ha sido la tecnología que más se ha desarrollado en los últimos años en la industria del alcohol carburante para deshidratar el etanol y que ha venido reemplazando a la destilación azeotrópica. Los tamices moleculares son materiales granulares rígidos de forma esférica o cilíndrica elaborados a partir de aluminosilicatos de potasio. Se clasifican de acuerdo al diámetro nominal de la gran cantidad de poros internos que poseen y que dan acceso al volumen libre intersticial que se encuentra en la estructura microcristalina de estos materiales.

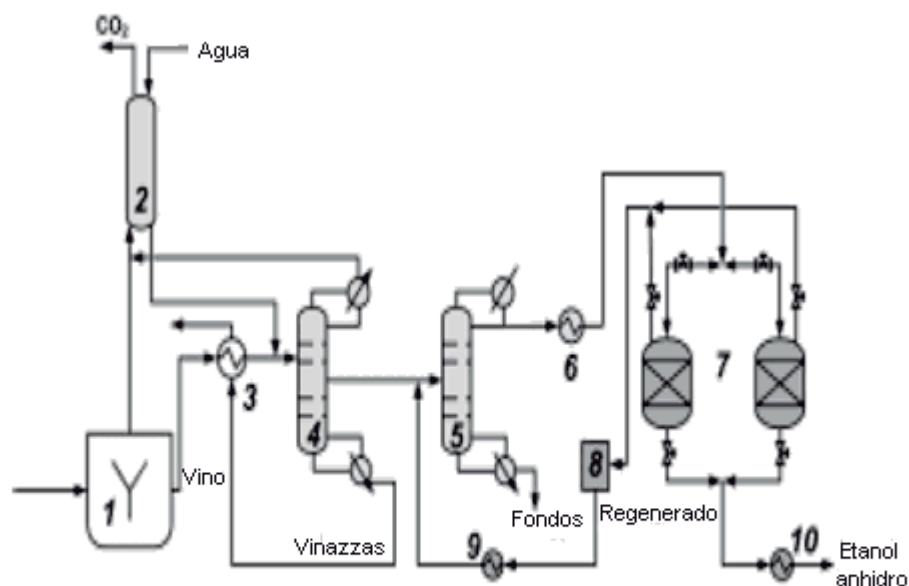
Para la deshidratación de etanol se emplean tamices con un diámetro promedio de los caminos intersticiales de 3 Å (tamices Tipo 3). La molécula de agua tiene un diámetro menor que el de los caminos intersticiales de este tipo de tamices, mientras que la de etanol no; además, el agua puede adsorberse en la superficie interna de los caminos de la estructura del tamiz molecular. Las moléculas de agua pueden invadir la estructura interior de los tamices a diferencia de las moléculas de etanol que, debido a su mayor tamaño, pasan a través del espacio entre las partículas de los tamices y

abandonan el lecho sin adsorberse. Estas características los hacen muy adecuados para la separación de las mezclas etanol agua resultantes de la destilación convencional.

La operación de adsorción requiere que una vez saturado el lecho del adsorbente con la sustancia a separar, se debe realizar la liberación de la misma (desorción) para permitir la reutilización del material adsorbente (ciclo de regeneración). Para la regeneración de los tamices se requiere de gas caliente, lo cual los deteriora rápidamente en especial si el lecho se alimenta en fase líquida durante el ciclo anterior de adsorción de agua. Para contrarrestar este deterioro se desarrolló la tecnología de adsorción por vaivén de presión (Pressure Swing Adsorption, PSA) que implica el uso de dos lechos de adsorción. Mientras uno de los lechos produce vapores de etanol anhidro sobre calentados bajo presión, el otro se regenera en condiciones de vacío recirculando una pequeña porción de los vapores sobre calentados de etanol a través de los tamices saturados véase la Figura 3.14.

La alimentación del sistema se lleva a cabo con los vapores de la columna de rectificación; por su parte los vapores alcohólicos obtenidos en el ciclo de regeneración y que pueden contener un 28% de agua, se recirculan a la columna de rectificación. De esta manera se prolonga la vida útil de los tamices por varios años, lo que a su vez representa costos bajísimos relacionados con el reemplazo del material adsorbente y por ende costos de operación reducidos.

La alteración del ELV debido a los tamices moleculares se debe al efecto del campo de fuerza ejercido por el tamiz sobre los componentes de la mezcla. Este efecto es una función de la polaridad de cada componente, de tal forma que las interacciones intermoleculares entre el tamiz molecular y el componente más polar serán más grandes que aquellas entre el tamiz y el componente de menor polaridad. Así, la composición en la fase vapor del componente más polar será menor en la ausencia de tamiz bajo las mismas condiciones. De acuerdo a lo anterior, y teniendo en cuenta que el agua es más polar que el etanol en la fase líquida, su concentración en la fase vapor bajo la presencia de tamiz molecular se espera sea menor que en el caso contrario.



1. Fermentador, 2. Lavador de gases, 3. Precalentador, 4. Columna de concentración, 5. Columna de rectificación, 6,9. Intercambiadores de calor, 7. Tamices moleculares, 8. Tanque de regeneración, 10. Enfriador del producto.

Figura 3.14 Esquema tecnológico para la separación y deshidratación de etanol por adsorción usando tamices moleculares.

3.3.6 Destilación Extractiva con Sales

La idea de utilizar sales en un sistema de destilación reside en varios puntos. Uno de los puntos es que por ser no volátil puede ser adicionada y recuperada íntegramente, otro de los puntos sería por que son económicas y 100% reutilizables ilimitadamente, además de que muchas de ellas suelen no ser tóxicas, y como último punto es el gran consumo de energía que se ahorra en el proceso. Sin embargo para determinar la adecuada sal se deben evaluar varios puntos como: la capacidad de aumentar la volatilidad de la mezcla; la estabilidad química; la solubilidad de la sal en etanol; su toxicidad; el bajo costo de la sal; disponibilidad en el mercado, y que sea de fácil recuperación. Por ello primero se habla sobre la solubilidad y la solvatación y posteriormente sobre las causas por lo que las sales modifican el equilibrio para finalmente hablar sobre los procesos propuestos para la destilación extractiva salina.

3.3.6.1 Solubilidad y solvatación

La **solvatación** es el proceso de atracción y asociación de moléculas de un solvente con moléculas o iones de un soluto (Figura 3.15). Al disolverse los iones, se dispersan y son rodeados por moléculas de solvente. A mayor tamaño del ion, más moléculas son capaces de rodearlo, y más solvatado se encuentra el ion.

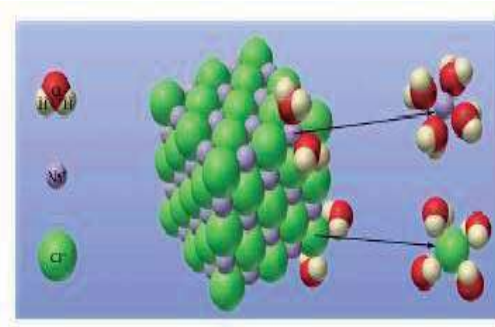


Figura 3.15 Solvatación de una sal iónica.

Las sustancias iónicas son ligeramente solubles en la mayoría de los disolventes comunes, excepto en aquellas que son muy polares. Deben ser vencidas las intensas fuerzas atractivas entre iones del cristal y esto sólo puede realizarse si las fuerzas atractivas entre los iones y las del disolvente son al menos comparables con la energía de la red. La energía necesaria para la separación de los iones del cristal procede de la solvatación de los iones. Las fuerzas atractivas entre moléculas neutras no enlazadas son por lo general muy débiles y las fuerzas entre un ión y una molécula neutra no son mucho más fuertes a menos que la molécula tenga un gran momento dipolar y/o alta polarizabilidad. Cuanto mayor es el momento dipolar, más intensa será la atracción por un ión y, generalmente mayor la energía de solvatación. La energía de solvatación aumenta también con la polarizabilidad de las moléculas del disolvente. La energía requerida para separar iones o mantenerlos apartados disminuye con la disminución de las fuerzas entre iones, que depende de la constante dieléctrica del medio. Los mejores disolventes de las sustancias iónicas tienen, generalmente, momentos dipolares y constantes dieléctricas elevados, aunque pocos disolventes tienen constantes dieléctricas tan altas como las del agua. El momento dipolar en agua es de 1.84 Debye que es lo que permite solvatar los iones y su constante dieléctrica elevada es de 78.5 lo

que permite mantener los iones disociados. En comparación con el momento dipolar del etanol el cual es de 1.69 Debye y su constante dieléctrica de 24.3 lo que permite que solvate iones pero es poco capaz de mantenerlos disociados.

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 relación al proceso de ionización de un determinado electrolito. La fuerza que actúa entre dos cargas eléctricas de signo contrario es inversamente proporcional a la constante dieléctrica del medio que los separa. Por tanto un solvente que tenga una constante dieléctrica elevada, promoverá la disociación de un soluto y conducirá a una disminución de la resistencia que presentan los iones en 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.

La solvatación de los iones también depende de su radio y su carga. Cuanto menor sea el tamaño y mayor sea la carga, mayor número de iones se solvatan. De acuerdo con la Tabla 3.1 los radios iónicos de sodio y calcio son similares, pero como el calcio tiene mayor carga tenderá a solvatar más moléculas de agua que el ión sodio.

Tabla 3.1 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

Cuando se habla de solvatación y el agua es el solvente, al fenómeno suele llamarse hidratación.

El radio hidratado de un ión en disolución acuosa es el radio efectivo del ion más la capa de moléculas de agua estrechamente unidas (Figura 3.17), cuyos dipolos son atraídos hacia el ion. Cuando mayor es la carga del ion, más moléculas de disolvente atrae, de manera que el radio de hidratación del Mg^{2+} (magnesio) es mayor que el de Na^+ (sodio).

Las fuerzas ion-dipolo son un factor principal en la solubilidad de compuestos iónicos en agua. Cuando una sal se disuelve, cada ión sobre la superficie cristalina atrae al extremo opuesto cargado del dipolo del agua, Figura 3.15, las fuerzas atractivas superan aquellas entre iones y rompen la estructura cristalina. Conforme los iones se separan, más moléculas de agua lo rodean formando capas de hidratación, como se muestra en la Figura 3.16. La capa de hidratación más cercana está unida por puentes de hidrógeno a las moléculas de agua que están un poco más alejadas; estas forman una capa de hidratación menos estructurada y producen enlaces por puentes de hidrógeno con otras moléculas en el seno del disolvente. Para los iones monoatómicos, el número de moléculas de agua en la capa de hidratación más cercana depende del tamaño del ion (Figura 3.17). Cuatro moléculas de agua pueden caber tetraédricamente alrededor de iones pequeños, como el Li^+ , mientras que iones más grandes, como el Na^+ y el F^- generalmente tienen 6 moléculas de agua rodeándolo octaédricamente, el Ca^{2+} tiene 8 moléculas de agua en la primera capa de hidratación.

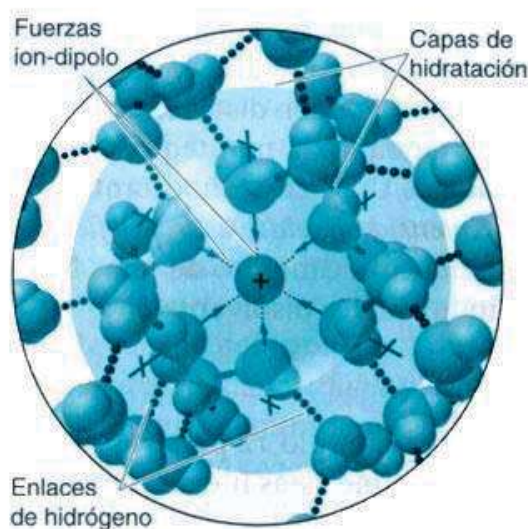


Figura 3.16 Capas de hidratación de un ión solvatado

En la Figura 3.16 se muestra un ión metálico interacciona fuertemente con una capa de moléculas de agua que se conoce como primera capa de hidratación. Como las moléculas de agua de la primera capa de hidratación forman enlaces de hidrógenos fuertes con otras moléculas más externas, se origina una segunda capa de hidratación, a su vez, esta enlazada por hidrógeno con otras moléculas de agua con enlaces de hidrógeno más débiles que los formados por el agua de la primera capa de hidratación, pero más fuertes que los de la propia agua. En el caso de la mezcla etanol-agua, la primera capa de hidratación serian moléculas de agua y de etanol enlazadas por fuerzas ion-dipolo, siendo el agua la que se encuentra en mayor proporción, mientras que la segunda capa de hidratación o subsecuentes serian moléculas de agua y etanol enlazadas por puente de hidrógeno con las moléculas de la primera capa de hidratación.

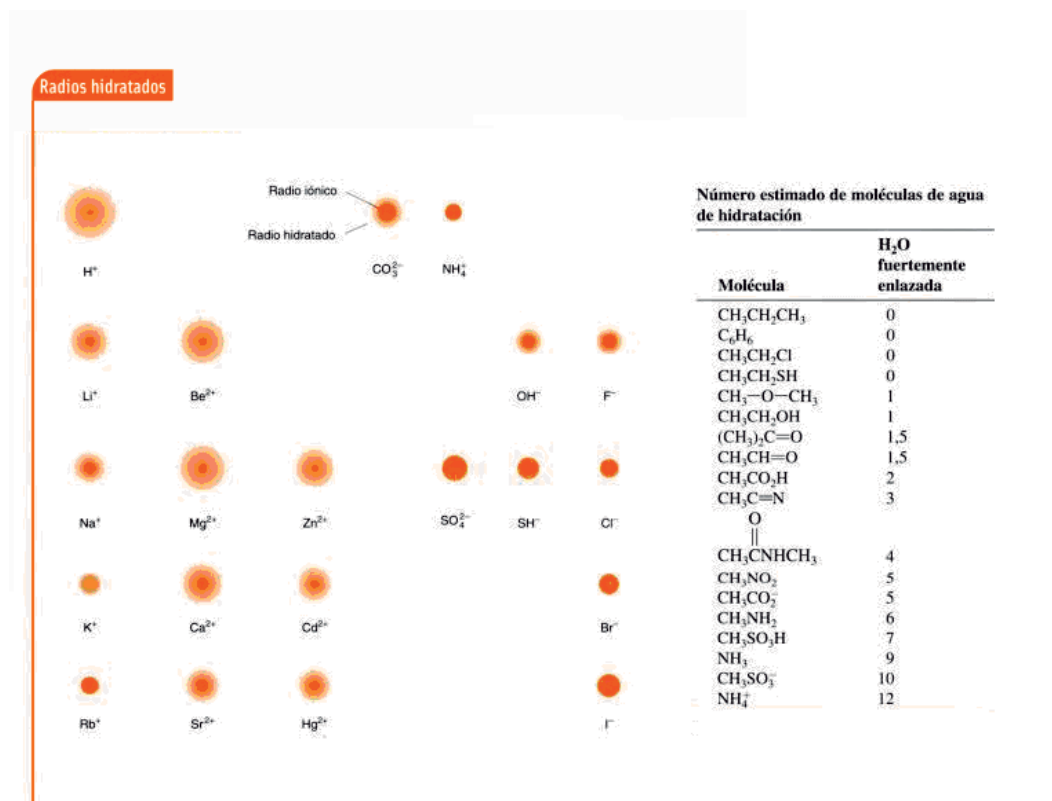


Figura 3.17 Radios hidratados de iones y número estimado de moléculas de agua hidratando una molécula diferente.

En resumen a todo lo anterior se puede decir que la solubilidad de la sal depende de la naturaleza del disolvente y del soluto, así como de la temperatura. Mientras que la solubilidad del CaCl₂ en el agua es de 58g/100g en el etanol es de 32.7g/100g ambos a 20°C esto se debe a que son de diferente naturaleza los disolvente. 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 (Li₂CO₃) es menos soluble en agua, el nitrato de plata (AgNO₃) es más soluble y el cloruro de sodio casi no cambia como se puede ver la Figura 3.18.

Existen infinidad de datos para la solubilidad de sales en agua, mientras que para el etanol estos son escasos, por lo que, no puede predecirse que el comportamiento de la solubilidad en el etanol sea similar que en el agua, debido a que ambos disolventes tienen diferentes propiedades.

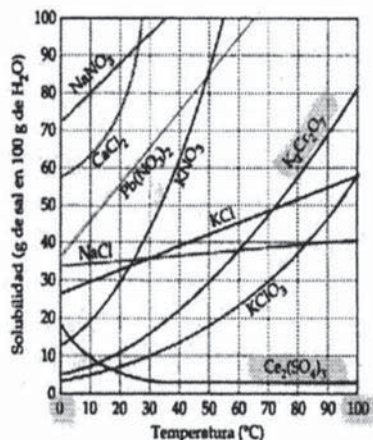


Figura 3.18 Curva de solubilidad de algunas sales iónicas en agua a diferentes temperaturas.

3.3.6.2 Efecto de la sal sobre el equilibrio líquido-vapor

El equilibrio líquido-vapor del sistema constituido por dos líquidos volátiles y miscibles, tales como etanol y agua, puede sufrir grandes modificaciones por la adición de una sal ya que al adicionarla modifica la presión de vapor de la mezcla. La sal puede ser capaz de alterar las actividades de los componentes volátiles por la formación de complejos asociados que modifica la estructura de la fase líquida, esta modificación estructural es debida también a nuevas fuerzas intermoleculares que interactúan en la solución.

La destilación es un proceso de separación de mezclas como etanol-agua, en donde se ve involucrado el cambio de fase de líquido a vapor, cuyo cambio de fase esta determinado por las interacciones entre la energía cinética y las fuerzas intermoleculares. Cuando se incrementa la temperatura, también aumenta la energía cinética promedio; entonces el movimiento rápido de las partículas pueden sobrepasar las atracciones entre moléculas más fácilmente; por el contrario, las bajas temperaturas permiten a las fuerzas unir las partículas, por que se mueven lentamente.

A una temperatura dada la energía cinética promedio es la misma para diferentes sustancias; si tenemos una mezcla etanol-agua a la misma temperatura que una mezcla etanol-agua-sal ambas cuentan con la misma energía cinética, la diferencia radica en

que en la primera mezcla las moléculas de agua se unen a las de etanol por puente de hidrogeno y en la segunda ambas moléculas se unen con el ión por fuerzas ion-dipolo y entre ellas por puente de hidrogeno (existen cinco clases de fuerzas intermoleculares cuyo orden de intensidad se muestran en la Figura 3.19), Como la fuerza ion-dipolo es de mayor intensidad que la de puente de hidrogeno requiere de mayor energía cinética para realizar la separación, por lo que, primeramente se separa el puente de hidrogeno lo que ocasiona que pueda ser obtenido el etanol con mayor pureza. Cuando se disuelve la sal en la mezcla la presión de vapor de ambos componentes disminuye debido a que los iones evitan que las moléculas se evaporen, sin embargo como el agua es más afín a los iones que el etanol, la presión de vapor del etanol tiende a permanecer casi sin variación entonces se realiza una diferencia más notoria de la presión de vapor entre los dos componentes en solución ocasionado que la constante equilibrio aumente y a mayor constante de equilibrio existe una mejor separación.

En la destilación extractiva empleando sales principalmente se basa en disolver una sal iónica en una solución etanol-agua. La efectividad de la sal esta limitada por la capacidad de solvatación del ion en la mezcla etanol agua. Ya que esto determinará el número de iones disociados, entre más iones disociados mayor será la cantidad de agua que se retenga y con menos energía se obtendrá el etanol anhidro.

Fuerzas Intermoleculares				
Ion-dipolo		Carga iónica; carga dipolar	40-600	$\text{Na}^+ \cdots \text{O} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array}$
Enlace por puente de hidrógeno	$\delta^- \quad \delta^+ \quad \delta^-$ $-\text{A}-\text{H} \cdots \text{B}-$	Enlace polar de H; carga dipolar (altas EN de N, O, F)	10-40	$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}-\text{H} \cdots \text{:}\ddot{\text{O}}-\text{H} \\ \qquad \quad \\ \text{H} \qquad \quad \text{H} \end{array}$
Dipolo-dipolo		Cargas dipolares	5-25	$\text{I}-\text{Cl} \cdots \text{I}-\text{Cl}$
Ion-dipolo inducido		Carga iónica; nube de e^- polarizable	3-15	$\text{Fe}^{2+} \cdots \text{O}_2$
Dipolo-dipolo inducido		Carga dipolar; nube de e^- polarizable	2-10	$\text{H}-\text{Cl} \cdots \text{Cl}-\text{Cl}$
Dispersión (London)		Nubes de e^- polarizables	0.05-40	$\text{F}-\text{F} \cdots \text{F}-\text{F}$

Figura 3.19 Las principales fuerzas intermoleculares. Las fuerzas se enlistan en orden decreciente de intensidad.

3.3.6.3 Influencia de la concentración de la sal

La concentración de la sal en la mezcla tiene una influencia directa sobre el equilibrio líquido-vapor, mientras la mezcla está muy diluida el efecto sobre el equilibrio es casi inapreciado; y sí, se encuentra saturada muestra el máximo efecto en el equilibrio.

Tongfan Sun et al., (2004) estudiaron en efecto que tiene 17 distintas sales en 36 sistemas etanol-agua-sal sobre el equilibrio líquido vapor entre ellos el sistema metanol-agua- CaCl_2 (Figura 3.20) correlacionan datos experimentales con el modelo de Ohe. Encontraron que la correlación es buena además de observar que a mayor concentración de sal la curva de equilibrio del sistema etanol-agua-sal se aleja más de la línea de equilibrio etanol-agua.

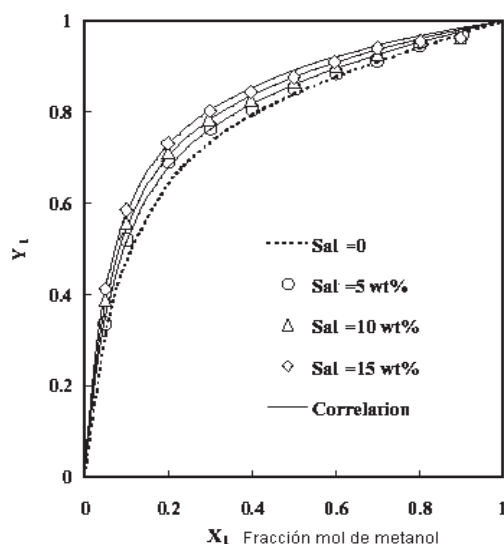


Figura 3.20 Equilibrio líquido-vapor para el sistema $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}-\text{CaCl}_2$ a 298 K. Datos experimentales

3.3.6.4 Ventajas de la destilación extractiva con sales

En comparación con la destilación extractiva con solvente Ligero y Ravagnani, en el 2002, y Llano-Restrepo y Aguilar en el 2003 encontraron tres ventajas de la utilización de una sal en la destilación.

1. 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.
2. No hay problemas de toxicidad ya que se usan sales tales como: cloruro de sodio, cloruro de litio, etc.
3. Se esperan ahorros sustanciales de energía debido a que no se presenta el ciclo de evaporación-condensación del solvente en la columna.

Entre las sales que mayormente han sido estudiadas son, acetato de potasio ($\text{C}_2\text{H}_3\text{KO}_2$) (Furter y Cook, 1968, Schmitt y Vogelpohl, 1983), cloruro de calcio (CaCl_2) (Barba et al, 1985, Céspedes y Ravagnani, 1995; Llano-Restrepo y Aguilar, 2003). Algunas otras son; cloruro de litio (LiCl), yoduro de sodio (NaI), bromuro de potasio (KBr) bromuro de estroncio (SrBr), cloruro de sodio NaCl .

3.3.6.4 Procesos para la destilación extractiva salina

a) Proceso con etanol diluido

A diferencia de los otros procesos de separación la destilación extractiva con sales puede partir desde concentraciones bajas de etanol, así el etanol al salir de la fermentación es alimentado a una columna de destilación salina, en donde es posible obtener el etanol alrededor del 99% en peso, la sal es alimentada por el domo, en donde se disuelve con el etanol en la recirculación, el producto del fondo atraviesa un tren de evaporación para finalmente llegar a un *spray dryer*, donde finalmente la sal es completamente secada y recirculada a la columna de destilación extractiva, Figura 3.21.

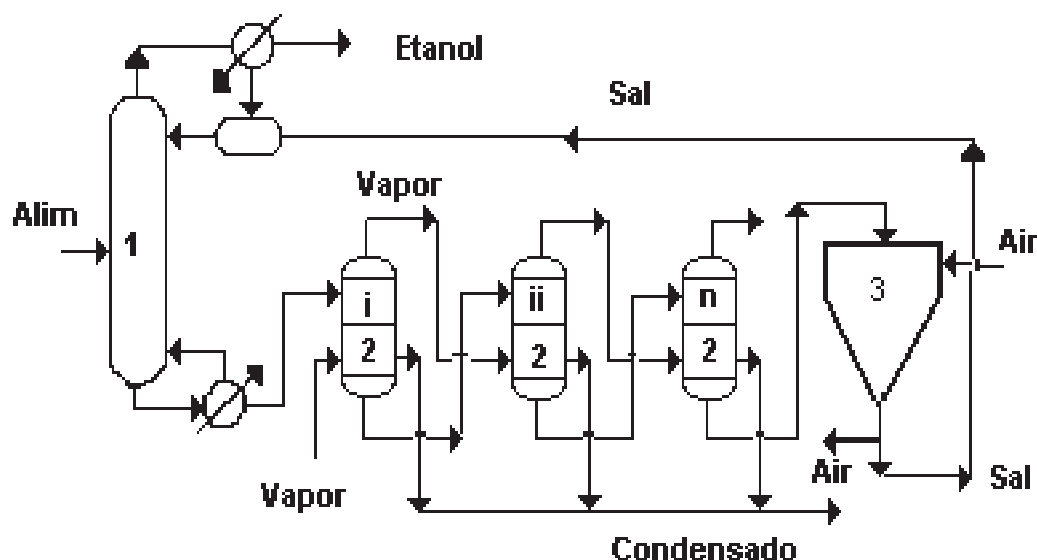


Figura 3.21 Proceso con alimentación de etanol diluido

Proceso con etanol concentrado

Al igual que los otros procesos también se puede incluir una columna preconcentradora la cual lleve el etanol a una concentración alrededor del 89% en mol de etanol, en donde es eliminada la mayor cantidad de agua, el etanol concentrado entra a la columna de destilación extractiva salina, en donde al igual que en el proceso anterior la sal es alimentada con la recirculación del etanol, sin embargo en este caso ya no es necesario el tren de evaporadores ya que directamente el producto de los fondos es alimentado al *spray driver*, en donde es secada completamente la sal y es recirculada a la columna, Figura 3.22.

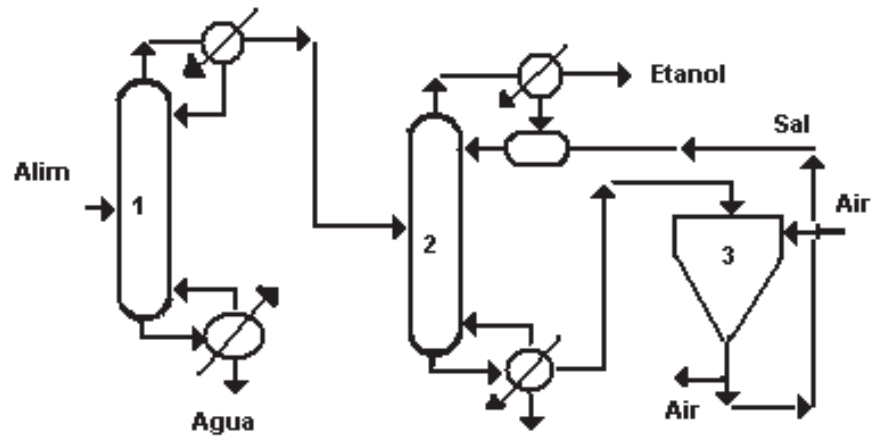


Figura 3.22 Proceso con alimentación de etanol concentrado

CAPITULO IV. METODOLOGÍA

El estudio experimental, Figura 4.1, comprendió cuatro etapas básicas: el secado, mediante el cual se le retira el agua a la sal hidratada, la preparación de mezcla, en donde se realizan las mezclas que serán sometidas a el proceso de destilación, la destilación, la cual separa el etanol de la mezcla etanol-agua-sal y por ultimo la medición de resultados en donde se evalúa la concentración del destilado.

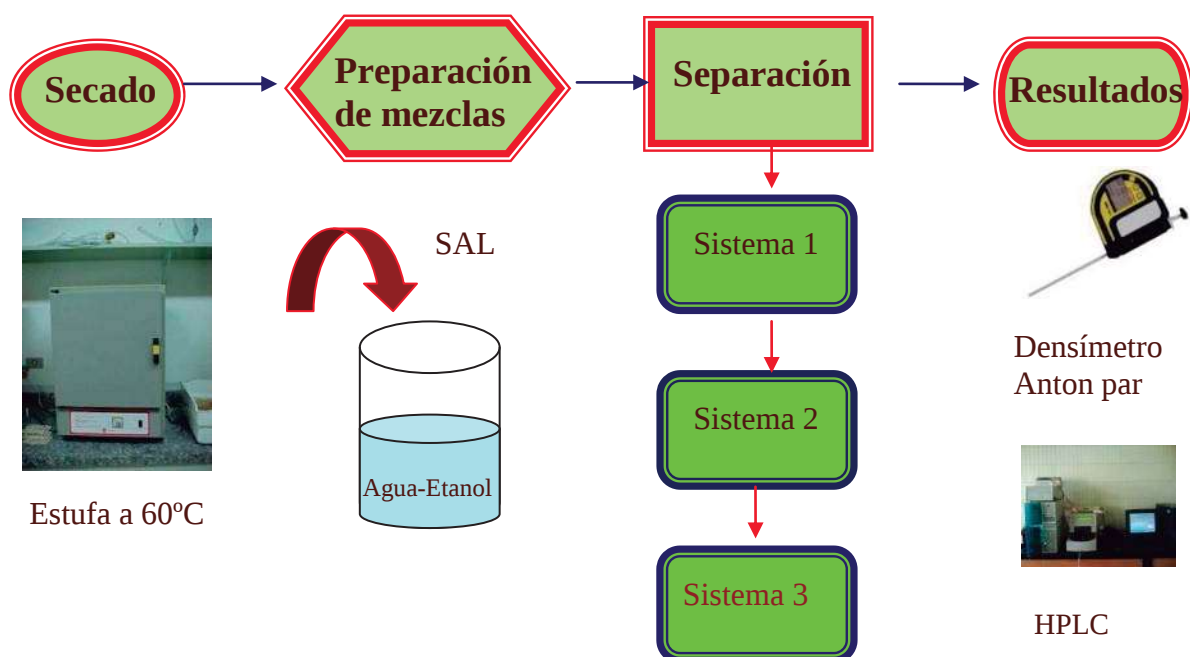


Figura 4.1 Etapas relevantes en el estudio experimental para obtener etanol anhidro.

4.1 Secado

Debido a que las sales iónicas son altamente higroscópicas se someten a un proceso de secado, para que al ser introducidas estén libres de agua.

Se tienen dos diferentes sales, cloruro de sodio y cloruro de calcio. El cloruro de calcio es adquirido completamente anhidro, por lo que para esta sal en nuestros sistemas experimentales se omite este pasó.

En cambio el NaCl es comprado como sal común la cual esta hidratada de acuerdo a la humedad del ambiente.

En la Figura 4.2 se muestra el proceso de secado de la sal. Primeramente se pesa cierta cantidad de sal en un recipiente extendido para lograr una amplia área de contacto. El peso de sal se considera arbitrario. Una vez pesada la sal se coloca en una estufa modelo Blue M de 40°C a 200°C durante 30 minutos a 60°C. Transcurrido este tiempo es retirada de la estufa la sal y se coloca en un desecador por algunos momentos para que se enfriara un poco, después de cierto tiempo en el desecador la sal es pesada nuevamente y se verifica la diferencia de peso existente. Si existe diferencia en el peso la sal es introducida nuevamente a la estufa y todo el proceso es repetido hasta lograr peso constante.

En los procesos propuestos para obtener etanol anhidro por algunos otros autores el secado de la sal viene formando parte de la etapa de recuperación de la sal que si bien es un proceso que no interviene en nuestro análisis, es importante introducir la sal completamente seca.



Figura 4.2 Diagrama de proceso del secado de la sal

4.2 Preparación de soluciones

4.2.1 Concentración de etanol.

Como punto de partida, tenemos etanol comercial el cual se encuentra a una concentración de 90% en peso de etanol. En nuestro estudio consideramos el proceso con etanol diluido, la destilación extractiva con sal parte de la concentración lograda en el proceso de fermentación. Entonces, partimos de concentraciones del 10% en peso de etanol la cual se prepara al diluir el etanol comercial. Se pretenden trabajar concentraciones de 10%, 50%, 90% y 95% en peso de etanol, como punto de inicio en la separación.

Realizando la separación en etapas sucesiva la concentración de etanol al inicio es del 10% en peso de etanol libre de sal, y las concentraciones consecutivas vienen dadas al operar el sistema.

4.2.2 Concentración de sal

Se toman distintos puntos en cuenta para determinar la concentración de la sal.

- Una solución saturada de sal cuenta con una mayor influencia en el EVL pero puede ocasionar precipitaciones o problemas físicos en el manejo de los equipos.
- Una solución bastante diluida puede tener tan poca influencia sobre el equilibrio que puede pasar desapercibida.
- Se deben tomar concentraciones intermedias.

La concentración de la sal puede tomarse de manera arbitraria, sin embargo, basándonos en el artículo publicado por Tongfan *et al* (2004), el cual buscaba predecir la correlación que tienen distintas sales sobre distintos sistema entre ellos, etanol-agua- CaCl_2 con el modelo de Ohe. Se toman tres distintas concentraciones 5%, 10% y 15% en peso de sal, las cuales son consideradas como concentraciones intermedias. Aunque la solvatación cambia entre diferentes sales, estas concentraciones de sal son empleadas para las dos sales involucradas en el estudio realizado.

4.2.3 Preparación de la solución etanol-agua-sal

La concentración de la sal se toma en base al peso total de la mezcla etanol-agua-sal. Así que, la concentración de la sal no se refiere a un porcentaje del peso de la solución de etanol agua. Es decir si tenemos 100 g de solución etanol-agua y la concentración de la sal considerada es del 10%. La cantidad de sal agregada no sería 10 g., sino, que los 100 g de la solución etanol-agua representa el 90% en peso de la mezcla y el otro 10% en peso viene siendo la cantidad de sal que debe ser agregada.

Cuando se emplean etapas sucesivas, para conocer la cantidad de sal necesaria en cada una de las etapas de este proceso se considera como base 1 kg de etanol anhidro el cual representa ya sea el 95%, 90% o 85% en peso de la mezcla, etanol-agua-sal, según sea el caso. La cantidad de sal que se adiciona en cada etapa permanece constante; se calcula en base al kg de etanol anhidro. Es necesario hacer

notar, que esta consideración de mantener la sal constante se basa en la idea de que en una columna de destilación la alimentación de la sal debe ser por el domo, lo que hace que en todas las etapas se encuentre la misma cantidad de sal mas no así la misma concentración.

Como el tamaño del equipo es limitado, la cantidad que puede ser procesada es también limitada. Es necesario adecuar la cantidad de sal que debe ser agregada para llevar acabo la destilación. Así por ejemplo, la capacidad del equipo permite solo una alimentación de 1 kg, sin embargo, se necesita 10 kg de mezcla etanol-agua al 10% en peso de etanol para obtener 1 kg de etanol anhidro, en base a ello se calcula la cantidad de sal que realmente se necesita para procesar sólo 1 kg de mezcla etanol-agua al 10% en peso de etanol.

4.3 Proceso de Separación

4.3.1 Sistema 1

El sistema 1 esta basado en un pequeño equipo de laboratorio, Figura 4.3, el cual se trata de un proceso por lotes que tiene un matraz de 3 bocas con una capacidad de 3 litros, con una columna Vigreux de 10 platos físicos, un condensador, 2 termómetros de inmersión Brannan de 150°C para tomar tanto la temperatura del líquido como la del vapor. Al sistema se le adapta un embudo de separación de 100 ml con el fin de que al recolectar el etanol no se hidrate. El calentamiento se lleva acabo con una malla de calentamiento de 600 watts y 115 volts, la cual se conecta a un reóstato para regular el suministro de energía.



Figura 4.3 Sistema 1. Equipo manejado a condiciones atmosféricas con calentamiento constante a nivel laboratorio.

La alimentación se realizó en un principio antes de comenzar con el proceso de destilación. Se alimentó a distintas concentraciones, según se muestran en la Tabla 4.1, de mezcla etanol-agua y con las respectivas concentraciones de sal manejadas en este estudio.

Tabla 4.1 Mezclas introducidas en el sistema 1

Sal	Composición de la sal	Composición de etanol
	% en peso de sal	% en peso de etanol
Sin sal	0	10
Sin sal	0	40
NaCl	5	10
CaCl ₂	5	10
NaCl	10	10
CaCl ₂	10	10
NaCl	15	10
CaCl ₂	15	10
NaCl	5	40
CaCl ₂	5	40

Se toma las primeras gotas del destilado y se mide la concentración obtenida, se anota la temperatura del vapor y del líquido a la que fue recolectada la mezcla así como la respectiva medición del por ciento en peso en el destilado. Después de 10 ml

recuperados para el caso de mezclas con 10% de etanol y 50 ml para el caso de la mezcla con 40% de etanol, se toma nuevamente una muestra para ser valorada. Anotando el tiempo que transcurrió. El tiempo del proceso es arbitrario, según sea la mezcla trabajada.

4.3.2 Sistema 2

En este sistema se trabaja con un equipo de planta piloto, el cual no se encuentra a escala con el equipo utilizado en el sistema 1, sin embargo, el principio de operación es el mismo y la diferencia consiste sólo en que éste tiene un tamaño mayor además de estar provisto con un sistema de agitación (Figura 4.4). Este equipo tiene un hervidor de capacidad de 30 litros, utiliza una malla como medio de calentamiento, una columna empacada de anillo Rasching de plástico de $\frac{1}{2}$ in, la altura del empaque es de 1 m, el diámetro de la columna es de 2 in, un dispositivo para recirculación, 2 condensadores, un recolector de 10 litros y un termopar para medir la Temperatura del hervidor, y un sistema de control para Temperatura.



Figura 4.4 Sistema 2. Equipo de planta piloto manejado a condiciones atmosféricas con calentamiento constante.

La alimentación se realizó en un principio antes de comenzar con el proceso de destilación. Se alimentó a distintas concentraciones, según se muestran en la Tabla 4.2, de mezcla etanol-agua y con las respectivas concentraciones de sal manejadas en este estudio.

Tabla 4.2 Mezclas trabajadas en el sistema 2

Sal	Composición de la sal	Composición de etanol
	% en peso de sal	% en peso de etanol
Sin sal	0	10
Sin sal	0	50
Sin sal	0	90
NaCl	10	10
CaCl ₂	10	10
NaCl	5	50
CaCl ₂	10	50
NaCl	2	90
CaCl ₂	2	90
NaCl	5	90
CaCl ₂	5	90
NaCl	2	95
CaCl ₂	10	90
CaCl ₂	2	95
CaCl ₂	5	95

Se permite que el proceso se mantenga durante 10 minutos a reflujo total una vez comenzada la destilación. Después de este tiempo se tomaron las primeras gotas que se destila y a partir de ahí se tomaron aproximadamente 100 ml de muestra y se analizó la concentración. Se abre la válvula de manera que el flujo del destilado se mantiene constante a 1 ml por segundo, por lo que el reflujo varía a lo largo del tiempo esto debido a que es un proceso por lotes. Se anotó la temperatura del fondo debido a que la temperatura de vapor no puede ser tomada ya que el equipo no dispone de termopar en el vapor.

4.3.3 Sistema 3

En este sistema se trabajó con el concepto de punto de burbuja, lo cual permitió asemejar el proceso con una etapa de equilibrio. Se trabaja con un matraz elermeyer de

2 litros cuya función es la de cada etapa, el cual fue calentado por medio de una parrilla eléctrica, se le adapto un condensador, el cual utiliza agua como medio de enfriamiento, y el recolector se trata de un matraz de bola esmerilado. El sistema cuenta con un sistema de seguridad para evitar presurización, Figura 4.5.



Figura 4.5 Sistema 3. Equipo utilizado a condiciones atmosféricas

La alimentación se realizó en un principio antes de comenzar con el proceso de destilación en cada etapa. Se alimentó la solución de etanol-agua-sal, al inicial es de 10% en peso de etanol libre de sal, se prepara la nueva solución cuya concentración etanol es la obtenida en la etapa anterior. Y continuamente se alimentó una nueva solución en base a la concentración del destilado hasta lograr 99% en peso o más.

Los procesos de destilación por lotes se caracterizan porque al iniciar se carga el equipo. Además de acuerdo con Furter y Cook (1968) la sal debe ir alimentada por el domo con la recirculación. La ventaja de manejar este sistema es que no tendríamos que diseñar o idear un mecanismo para alimentar la sal, durante el estudio experimental, ya que al cargar inicialmente el equipo seria con la sal disuelta.

Cuando el proceso comienza a destilar se toman las primeras gotas y se mide la concentración, después de la primera muestra se toman cada 5 minutos hasta que se cumplen 15 minutos. Se toma la primera muestra como base para la siguiente etapa.

Combinación de experimentos.

Se trabajan dos tipos de sales, cuya principal diferencia es la carga del ion positivo. La combinación de experimentos que se realizan en este sistema se muestra en la Tabla 4.3. El resultado que esperamos obtener es el número de etapas requeridas para lograr el 99% en peso de etanol a las distintas concentraciones de sal utilizadas, también se espera conocer con cual de estas sales, cloruro de sodio y cloruro de calcio, es capaz de romper el azeótropo.

Tabla 4.3 Combinación de experimentos para el sistema 3

experimento	% w de sal	Tipo de sal
A	5	CaCl ₂
B	10	CaCl ₂
C	15	CaCl ₂
D	5	NaCl
E	10	NaCl
F	15	NaCl
A1	5	CaCl ₂
B1	10	CaCl ₂
C1	15	CaCl ₂
D1	5	NaCl
E1	10	NaCl
F1	15	NaCl

Otros parámetros importantes en una destilación

En una destilación continua el flujo de fondo y el flujo del destilado son unos de los parámetros importantes, sin embargo estos parámetros en nuestro estudio no son observables debido a que la característica de nuestro sistema es que se trata de una destilación por lotes, en donde definitivamente no existe flujo en el fondo, y con lo que respecta al flujo del destilado es variable, el cual depende de la concentración de etanol.

Otros de los parámetros importantes son las composiciones del fondo y del destilado. En este caso para una destilación por lotes se trabaja mediante cortes por tiempo, así que para poder medir la composición del fondo es necesario detener el

proceso por lo que al finalizar se mide la concentración, mientras que la concentración del destilado se realiza cada 5 minutos comenzando desde las primeras gotas..

La relación de reflujo es el parámetro si bien más importante en la destilación continua, ya que con la manipulación de este puede obtenerse los óptimos en las características de diseño, en nuestro estudio no se realiza un análisis con reflujo.

El consumo de energía es si bien la variable más importante en este estudio, sin embargo, el hecho de que se requiera calentar cada etapa para llevar acabo la separación sugiere que el consumo de energía no seria el real.

4.4 Medición de resultados

Se dispone de dos equipos para la medición de resultados un HPLC y un densímetro Antón Par DMA 35N (Figura 4.6)

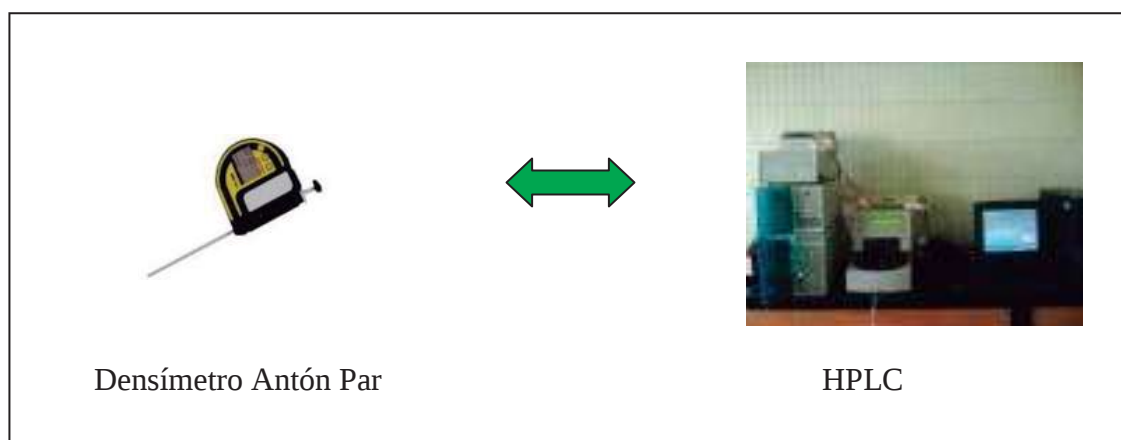


Figura 4.6 Equipos de medición utilizados

El densímetro nos proporciona una medición directa del porcentaje en peso de etanol en la solución. Para examinar su exactitud de medición se preparan distintas muestras patrón con pesos conocidos de etanol y agua. Para ello se utiliza una balanza analítica Sartorius BP615 con sensibilidad de 4 dígitos.

Se preparó las mezclas patrón, utilizando etanol anhidro comercial, a distintas concentraciones. Primeramente se colocó en un tubo de ensaye en la balanza analítica,

a esté primero se le agregó aproximadamente el peso necesario de etanol para la preparación de la mezcla, el cual es anotado exactamente. Inmediatamente después se agregó el peso aproximado de agua necesaria para la mezcla a preparar y se anota el peso final de la solución. Se calculó el porcentaje en peso real de etanol de cada solución y a cada una de ellas se le midió el porcentaje en peso con el densímetro por triplicado.

Se tomó una alícuota de cada una de las mezclas patrón y se analizó en HPLC que cuenta con una columna MetaCarb 87C column 300 x 7.5 mm, con una precolumna MetaCarb 87C column de 50 x 4.6 mm, cuenta con un horno Metatherm en donde la temperatura de operación es de 70°C, cuenta con un detector de índice de refracción modelo 350 el cual es auxiliado por un automuestreador (VARÍAN); con un flujo del eluyente (agua) de 0.6 mililitro por minuto en un tiempo total de análisis de 25 minutos. Los resultados se obtuvieron por la medición del área bajo la curva que fue comparada con un patrón estandarizado para etanol cuya r^2 fue de 0.99.

Se toman seis muestras problemas, de las cuales no se conoce el porcentaje en peso, se les realiza la medición con el decímetro y al igual se colocan en el HPLC, para verificar la correspondencia entre los dos equipos de medición.

CAPITULO V. ANALISIS Y RESULTADOS

5.1 Sistema 1

El sistema 1 es operado en un proceso por lotes. Un proceso por lotes se caracteriza por ser una destilación discontinua, es decir, no existe alimentación continua y la concentración del producto del destilado tiende a ir disminuyendo durante la operación. Por lo regular se realizan cortes, a un intervalo de tiempo definido, en la operación de estos procesos. Sin embargo, en este estudio realizamos un solo corte y se analizó el perfil de concentraciones. Esto permitió observar si la sal utilizada en el proceso es capaz de desfasar el azeótropo hasta el punto de lograr el 99% en peso de etanol. Para comprobar si esto es capaz de lograrse con el primer sistema estudiado se analizan las máximas concentraciones logradas en el proceso de destilación.

Como se aprecia en la Figura 5.1, en el sistema 1 estudiado no es posible lograr la concentración de 99% en peso de etanol deseado. Este hecho puede deberse a varias circunstancias; una puede ser a las dimensiones del equipo, son demasiado pequeñas como para lograr el objetivo, o puede deberse a que la concentración de etanol, de la que se parte, no sea adecuada en la operación del equipo, o también a una eficiencia muy baja en los platos de la columna.

Podemos apreciar, en la Figura 5.1, que la presencia de sal, ya sea CaCl_2 o NaCl , tiene influencia en el equilibrio líquido-vapor lo cual era de esperarse, sin embargo, ciertas limitaciones hacen inoperable este sistema para lograr el objetivo de nuestro estudio.

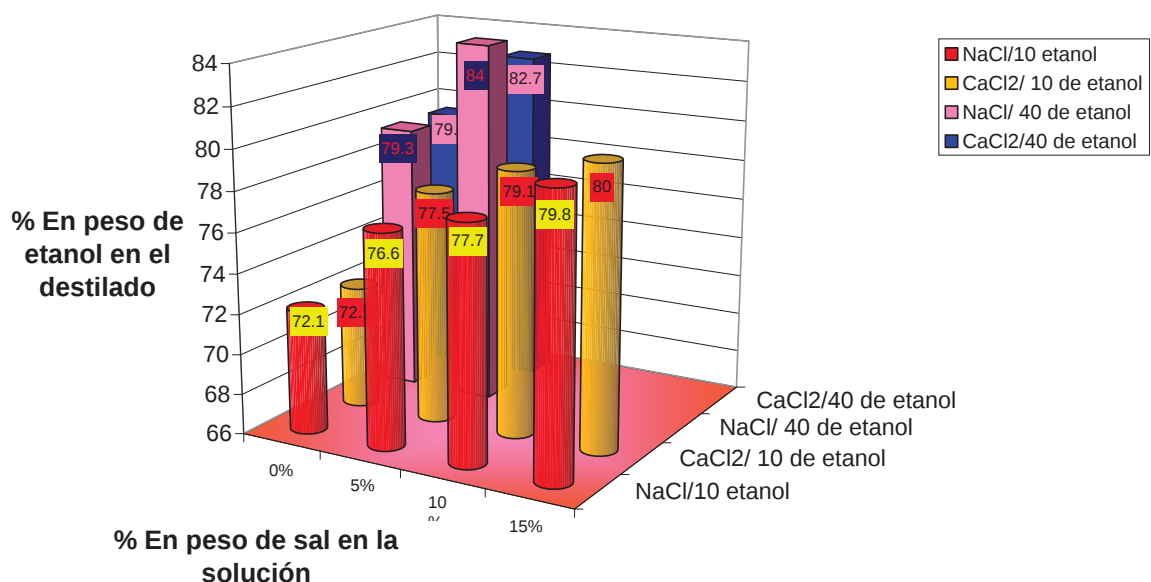


Figura 5.1 Concentración máxima lograda en el sistema 1 estudiado.

5.2 Sistema 2

Al igual que en el primer sistema el tipo de operación, el sistema 2, es por lotes. Debido a los inconvenientes que se presentaron en el sistema 1, se buscó un sistema con diferentes dimensiones, por ello se trabajo en un equipo de planta piloto el cual no se encuentra a escala con el equipo del sistema 1, descrito en el capítulo anterior.

Considerando que quizás las concentraciones de etanol de las que se partieron no fueron las que convenía utilizar se trabajó con cuatro distintas concentraciones para determinar la concentración de la cual se podría partir para lograr el 99% en peso de etanol. Se buscó la máxima concentración lograda dependiendo de la concentración de la que se parte (Figuras 5.2, 5.3, 5.4 y 5.5).

En el sistema 2 no se cuenta con una columna de platos físicos, en este caso se trata de una columna empacada, en este tipo de columnas por lo regular la eficiencia del plato no es un parámetro importante.

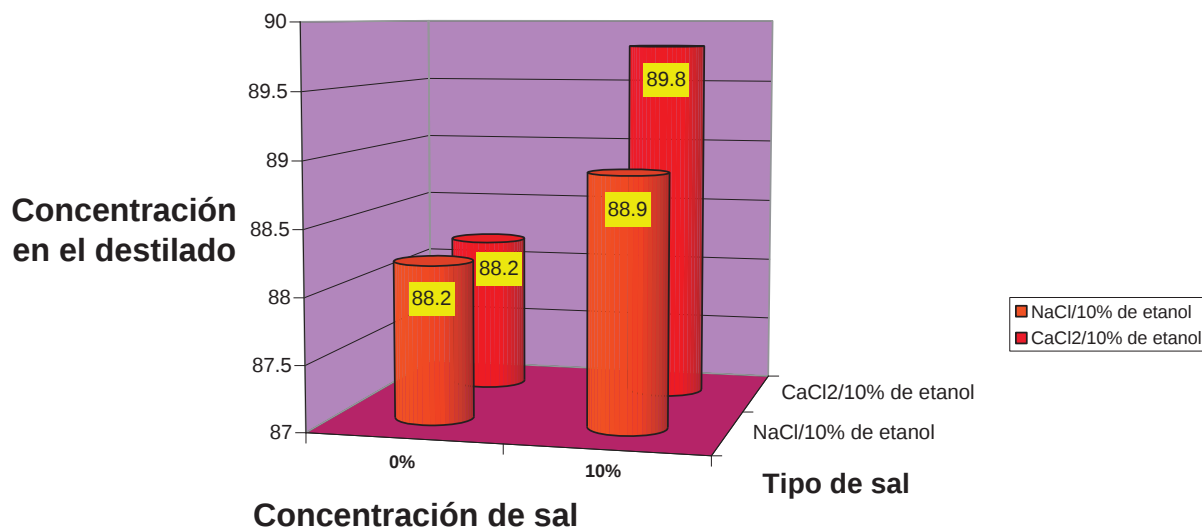


Figura 5.2 Concentración máxima lograda en el sistema 2 estudiado; cuando se parte de una concentración de 10% en peso de etanol libre de sal.

Cuando se parte de una concentración de 10% en peso de etanol se observó (Figura 5.2) que la presencia de sal no tiene una influencia significativa en la concentración obtenida en el destilado. Se tomó como referencia una destilación realizada con una mezcla etanol-agua que inicialmente contenía el 10% en peso de etanol. La destilación, de las mezcla etanol-agua y etanol-agua-sal, se realiza por duplicado; en ambas se obtiene la misma concentración en el destilado. A pesar de la poca influencia que se alcanza a percibir se observó que el CaCl_2 tiene una mayor influencia. Como también se puede notar no es adecuado partir de una concentración del 10% de etanol en este sistema para realizar nuestro estudio.

Cuando se partió de una concentración de 50% en peso de etanol se observó (Figura 5.3) que la presencia de sal no tiene una influencia significativa en la concentración obtenida en el destilado. Se toma como referencia una destilación

realizada con una mezcla etanol-agua que inicialmente contenía el 50% en peso de etanol. Las destilaciones realizadas, ya sea adicionando NaCl o CaCl_2 , no se obtuvieron concentraciones del destilado diferentes. Se notó que no es conveniente, partir de una concentración del 50% en peso de etanol debido a que solamente se logró obtener un destilado al 90% en peso de etanol.

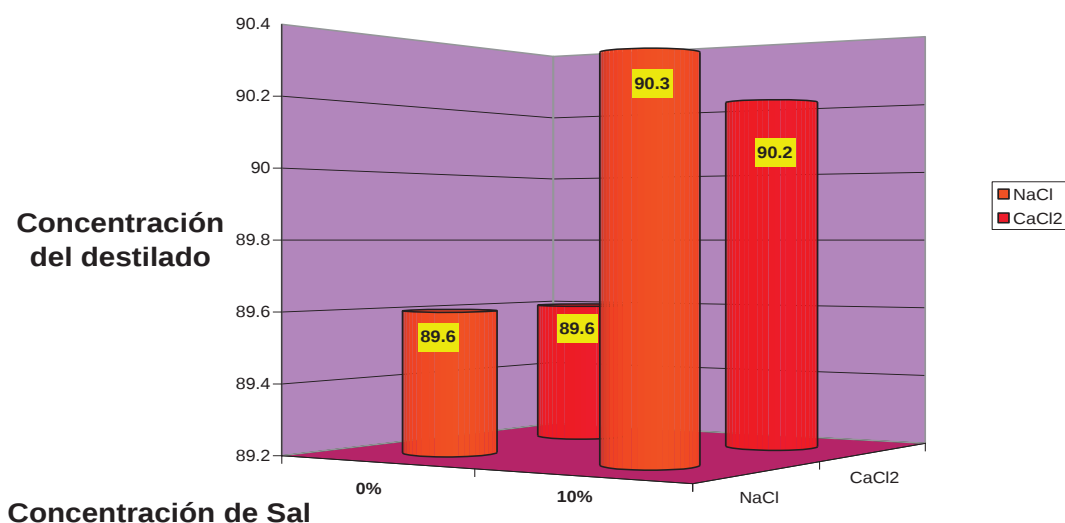


Figura 5.3 Concentración máxima lograda en el sistema 2 estudiado; cuando se parte de una concentración de 50% en peso de etanol libre de sal.

Cuando se partió de una concentración de 90% en peso de etanol (Figura 5.4) se observó que la presencia de sal tiene influencia en la concentración obtenida en el destilado. Se toma al igual una destilación de una mezcla etanol-agua al 90% en peso de etanol como referencia para observar si existe influencia de la presencia de sal. Ya que encontramos que la presencia de sal tiene influencia, se probaron distintas concentraciones de sal. Encontrándose que la concentración tiene también una gran influencia cuando se trabaja con CaCl_2 , no así, con el NaCl. Es preciso hacer notar que el NaCl no se disolvió completamente en la solución, por lo que, la solución se

encontraba sobresaturada en las distintas, y por ello se obtiene la misma concentración del destilado. La certeza de que existe influencia de sal no llevó a obtener los resultados esperados por lo que fue necesario realizar un último intento partiendo desde la concentración del azeótropo.

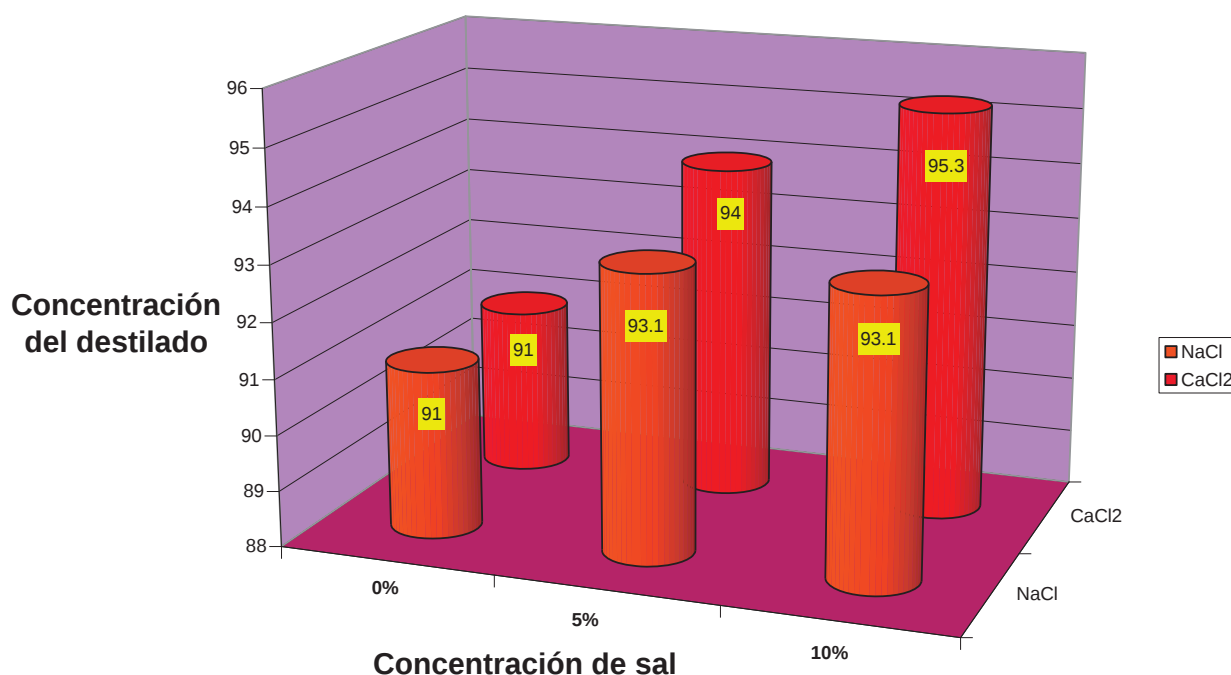


Figura 5.4 Concentración máxima lograda en el sistema 2 estudiado; cuando se parte de una concentración de 90% en peso de etanol libre de sal.

Cuando se partió del azeótropo se trabajó solo con cloruro de calcio y se tomaron dos distintas concentraciones.

En la Figura 5.5 se aprecia que la concentración del azeótropo, 95.6% en peso de etanol, fue superada cuando se emplea cloruro de calcio, sin embargo, también se observa que no se logra obtener la concentración deseada de 99% en peso de etanol. Del hecho de que el azeótropo es desfasado pero la concentración deseada no se logra puede surgir la idea de que el efecto de la sal viene dado solo en la primera etapa y la

columna empacada esta funcionando como una destilación simple de etanol-agua, sin la presencia de sal, esto puede dar una explicación el porque al partir desde concentraciones diluidas no se observa influencia de la sal.

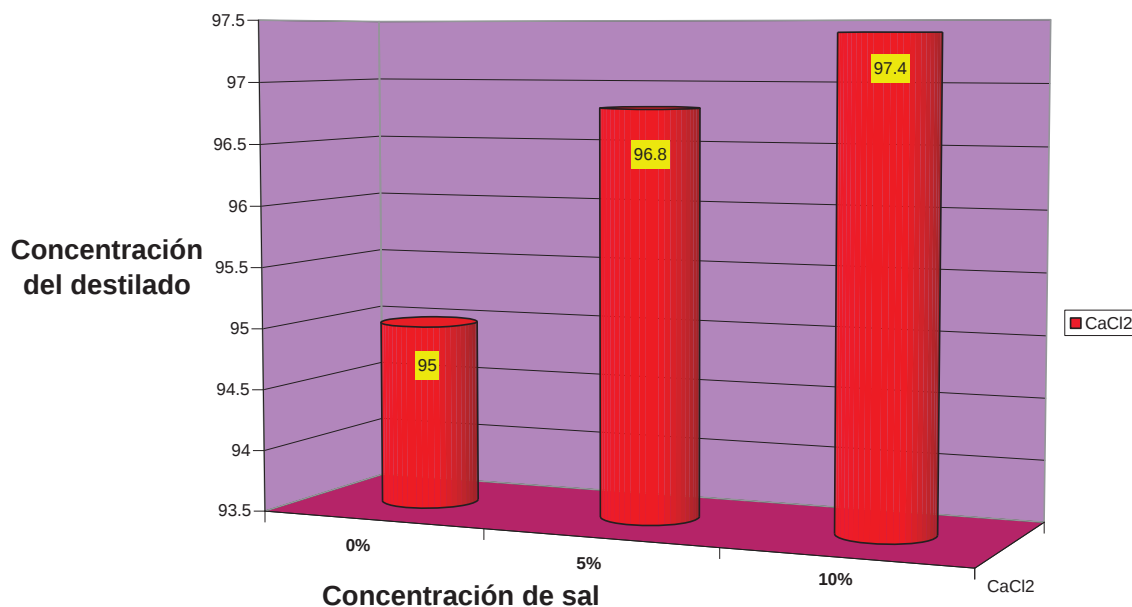


Figura 5.5 Concentración máxima lograda en el sistema 2 estudiado; cuando se toma de partida una concentración de 95% en peso de etanol libre de sal.

Para descartar esta idea se alimentó una solución etanol-agua-sal por el domo, para ello se tomó como referencia la destilación que se realizó partiendo del 50% en peso de etanol libre de sal y 10% en peso de sal; como en este proceso se obtuvo un destilado de 90% en peso de etanol, la solución que se alimentó por el domo es de 90% en peso y se le agrega el 10% en peso de cloruro de calcio. Los resultados se muestran gráficamente en la Figura 5.6.

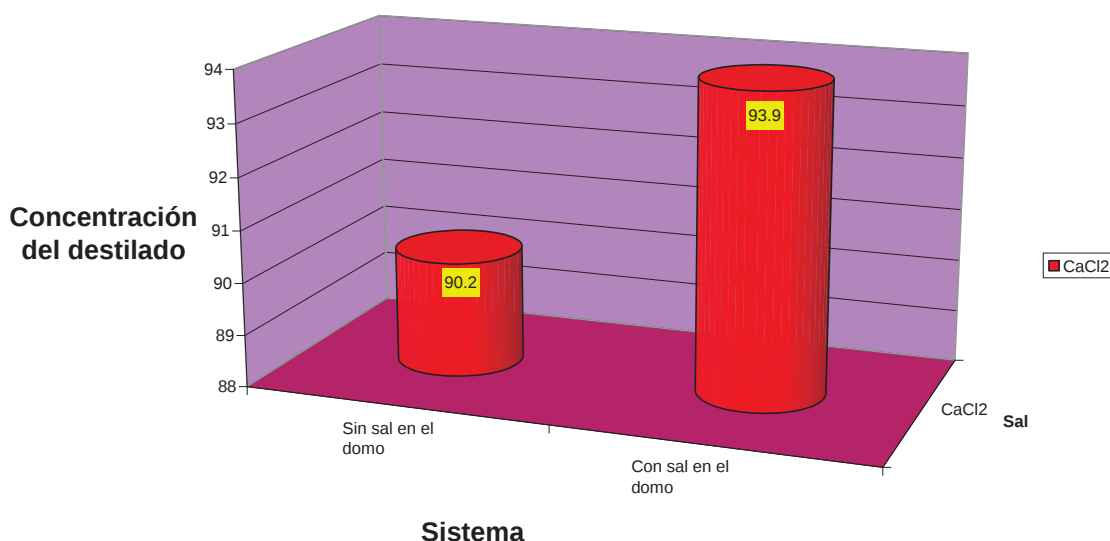


Figura 5.6 Concentración máxima lograda en el sistema 2 estudiado; cuando se toma de partida una concentración de 50% en peso de etanol libre de sal. Con y sin adicional sal por el domo.

Como se aprecia en la Figura 5.6 realmente la adición de una solución de etanol-agua-sal por el domo ocasiona que la concentración del destilado aumente, ya que, cuando no es alimentada está se logra alcanzar una concentración de 90%, mientras que, adicionando la solución con sal se logró una concentración de 93.9%. Por ello la idea de que la influencia de la sal solo estaba en la primera etapa fue ratificada.

En vista de todos los resultados que se obtuvieron el sistema 2 no es adecuado para realizar un estudio experimental para obtener el etanol anhidro. Si bien el mecanismo de funcionamiento es el mismo que el sistema 1 pero de mayor tamaño, esto indica que el tamaño del equipo no esta implicado en el hecho de que no se logra el 99%, sino mas bien, la realidad es que la sal debe tener influencia en toda la columna por ello está debe ser alimentada por la parte superior de la columna y de preferencia sin contenido de agua.

Para lograr que la sal tenga efecto en toda la columna se tendría que contar con una columna física, sin embargo, como no se cuenta con ella se busca una forma de lograr una separación y que en cada etapa exista presencia de sal, para ello se propuso el sistema 3 el cual se realizó a nivel laboratorio.

5.3 Sistema 3

Por último en el sistema 3, se estudió la destilación de la mezcla etanol-agua-sal etapa por etapa, también se realizó la destilación de la mezcla etanol-agua para tener con esto un plano de comparación y observar si la presencia de la sal tiene influencia sobre el equilibrio líquido-vapor.

Los estudios realizados del equilibrio líquido-vapor para las soluciones etanol-agua-sal utilizando el CaCl_2 y el NaCl demuestran que ambas sales son capaces de romper el azeótropo y lograr el 99% en peso de etanol. Como la idea es comparar el proceso de destilación con ambas sales entonces se propuso trabajar a las mismas concentraciones una y otra sal. Sin embargo, la diferencia que existe en la solvatación ocasiona que la solución con NaCl se encontrará, en todas las concentraciones propuestas, sobresaturada.

El proceso de destilación extractiva salina se ha propuesto de dos maneras; una a partir de concentraciones diluidas y otra a partir del punto azeotrópico. La ventaja de estudiar el proceso etapa por etapa es que se puede realizar el estudio desde concentraciones diluidas y a la vez estudiar el proceso a concentraciones cercanas al azeótropo.

Influencia del NaCl sobre el EVL en cada una de las etapas

En la Figura 5.7 se observan las concentraciones que se obtuvieron en el destilado cuando se emplea el NaCl , también se muestran los resultados de la destilación de la mezcla etanol-agua sin sal la cual esta representada por la línea azul marino.

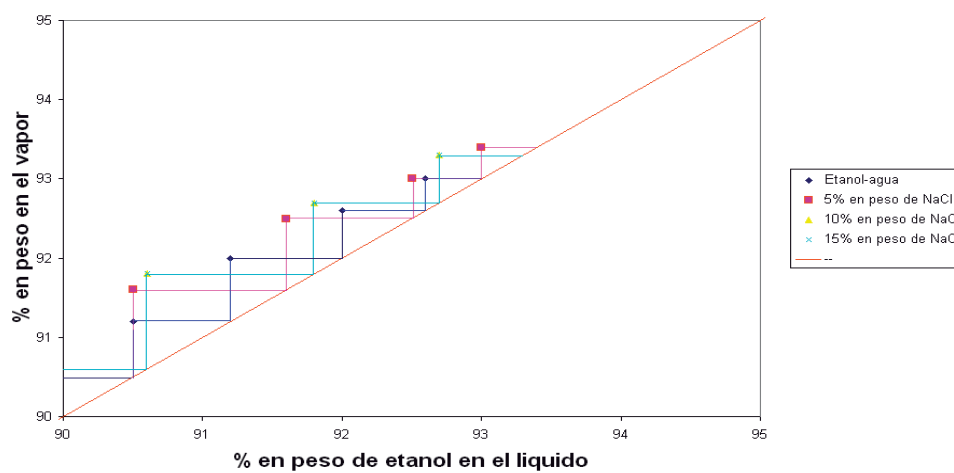
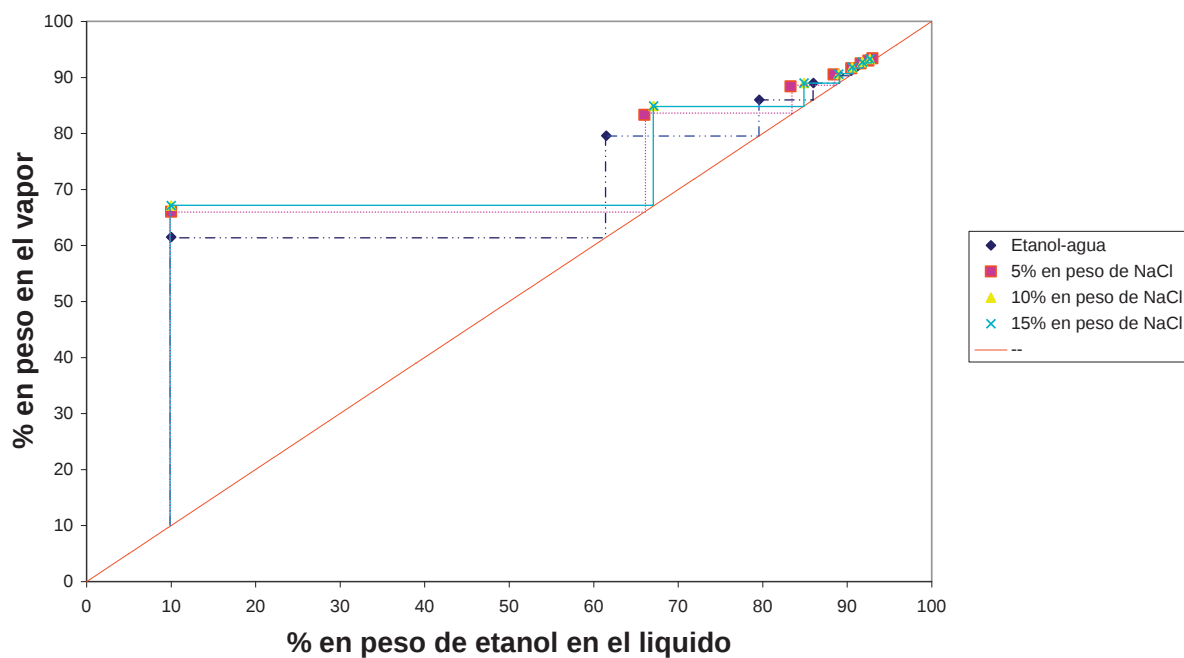


Figura 5.7 Influencia del NaCl sobre el equilibrio líquido-vapor en cada una de las etapas necesarias para la separación. Considerando en cada etapa la concentración en el punto de burbuja.

Se observa en la parte superior de la Figura 5.7 que en soluciones diluidas de etanol existe influencia de la presencia de la sal ya que existe un desfaseamiento entre la línea azul marino y las otras líneas, sin embargo, a concentraciones más elevadas el desfaseamiento se hace menos notorio. Las líneas del 10% y 15% en peso de sal en toda la separación resultan estar una sobre la otra, esto debido a que desde concentraciones bajas de etanol la solución se encontraba sobresaturada. A concentraciones mayores de 90% en peso de etanol la visibilidad se complica, por tal motivo se realizó una ampliación de ésta zona la cual se representa en la parte inferior de la Figura 5.7. En la parte inferior se observa que los procesos realizados con presencia de sal se fueron poco a poco empalmando con la destilación convencional.

Debido a que en el estudio etapa por etapa se complica el análisis ya que la separación es apenas notoria se realizó una destilación en donde la concentración del etanol es la del azeótropo en donde no se logra el desfaseamiento.

Como no hay disolución los iones no se solvatan por lo que deja de tener influencia la sal en el EVL. Entonces el NaCl no es una sal iónica que pueda ser utilizada para obtener el etanol anhidro.

Influencia del CaCl_2 sobre el EVL en cada una de las etapas

En la Figura 5.8 se representan las concentraciones obtenidas en el destilado, cuando se realizan las destilaciones empleando cloruro de calcio, en cada una de las etapas. También las concentraciones del destilado obtenidas en cada etapa de la destilación etanol-agua. Al igual, los datos de equilibrio para el sistema etanol-agua (datos reportados por Henley y Seader), y para el sistema etanol-agua- CaCl_2 (datos reportados por Nishi en 1975 para una concentración de sal de 16.5% en peso).

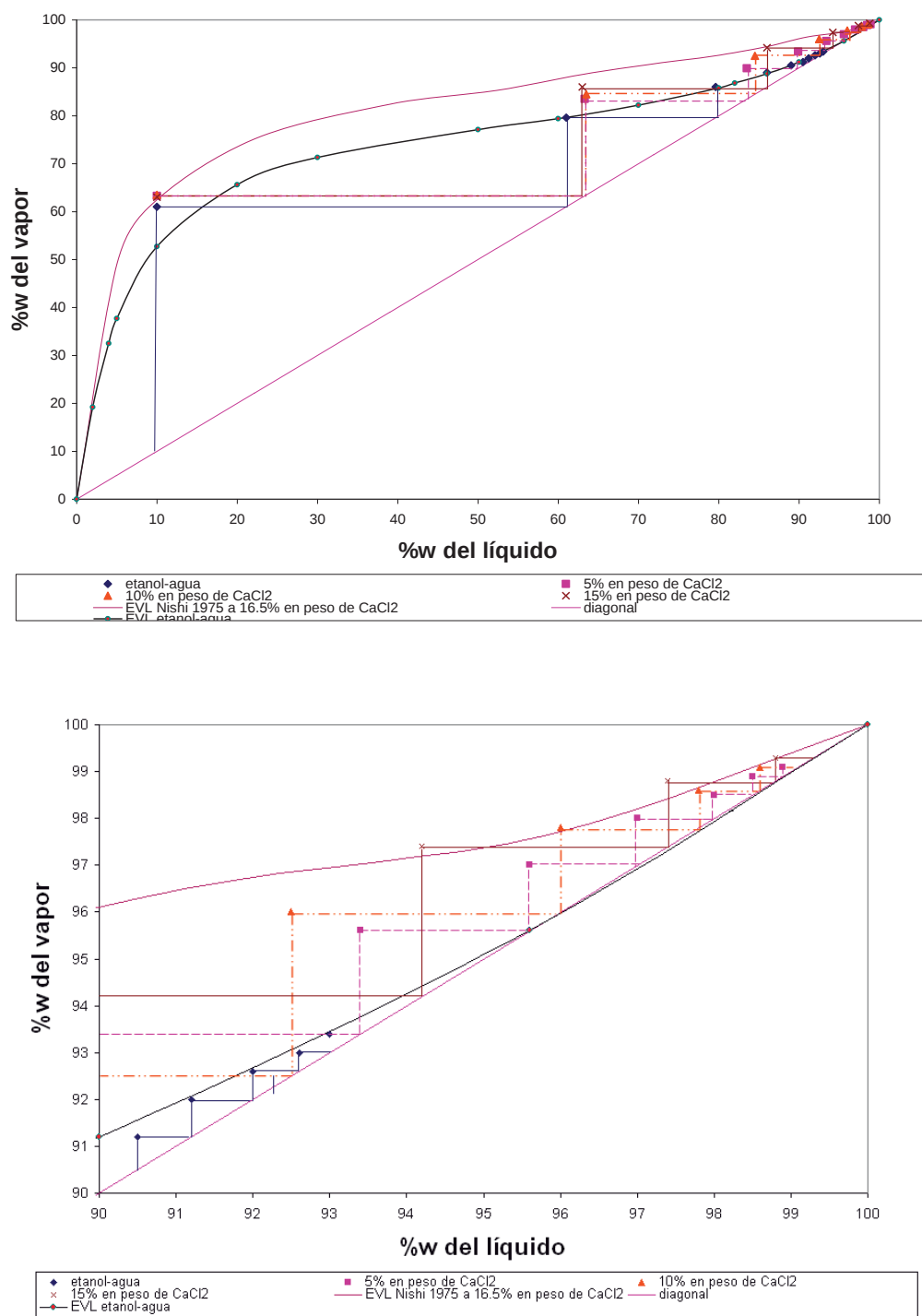


Figura 5.8 Influencia del CaCl_2 sobre el equilibrio líquido-vapor en cada una de las etapas necesarias para la separación. Considerando en cada etapa la concentración en el punto de burbuja.

En la parte superior de la Figura 5.8 se observa que a bajas concentraciones de etanol la diferencia de la concentración de la sal no presenta influencia, ya que a las tres concentraciones de sal se obtienen el mismo resultado en la primera etapa. La diferencia se comienza a notar a partir de la segunda etapa. Con lo que respecto a los resultados obtenidos en la primera etapa, de la destilación etanol-agua, se observa que hay un desfaseamiento, por lo que se sugiere que si existe influencia de la sal cuando el etanol se encuentra diluido, sin embargo, en estas circunstancias la concentración de la sal no es importante.

Al igual que el proceso con NaCl a concentraciones por arriba de 90% en peso, comienza a ser menos notorio por lo que se amplía esta zona, la ampliación se muestra en la parte inferior de la Figura 5.8. Se muestra claramente que existe desfaseamiento del azeótropo y que la diferencia de concentración tiene gran influencia en el número de etapas que son necesarias para lograr el 99% en peso de etanol.

A diferencia del NaCl el CaCl_2 es completamente soluble en el etanol por lo que presenta influencia sobre el equilibrio líquido-vapor.

Número de Etapas para lograr el 99% con el CaCl_2

En cada proceso de destilación se realizaban los procesos etapa por etapa hasta lograr por lo menos el 99% en peso de etanol, en la Tabla 5.1 se muestra el número de etapas correspondiente para cada concentración.

Tabla 5.1. Número mínimo de etapas necesarias.

Concentración de sal	Número de etapas
5	10
10	7
15	6

Como se observa en la Tabla 5.1, entre el proceso que se realizó con una concentración de 10% en peso de sal y el que se realizó con una del 15% en peso de sal la diferencia es tan solo una etapa y la diferencia en concentración es de 5% en peso de sal, mientras que entre el proceso que se realizó con 5% en peso de sal y el que se realizó con 10% en peso de sal la diferencia en etapas corresponde a un valor de 3, mientras el cambio de concentración es el mismo 5%. Esto indica que el número de etapas a mayor concentración de sal tiende a un mínimo que sin lugar a dudas se encuentra en la saturación del CaCl_2 en solución de etanol la cual es de 32.5% en peso a temperatura ambiente.

En la Figura 5.9 se representan las etapas necesarias en forma grafica, por la forma de la curva se observa que tiende a un mínimo, el 15% de sal es muy aproximado a la mitad de la saturación y como se observa que se aproxima un mínimo no se justifica usar una solución saturada. Si bien, una solución saturada tiene mayor influencia también tiene más problemas de operación debido a la presencia de precipitación. No se puede decir que existe una concentración de sal optima, ya que esta variable va de la mano con problemas de operación, pero si podemos comentar que concentración seria más adecuada para la operación del proceso. De acuerdo a la forma de la curva una concentración a la mitad de la saturación suena muy adecuado utilizar.

La concentración de la sal puede ser una variable que puede ser utilizada para optimizar los costos. Por ello en estudios posteriores seria recomendable encontrar la diferencia en etapas que existen cuando se utiliza la concentración de saturación y a la mitad de la saturación, con ello podemos encontrar un intervalo de concentraciones que sean recomendables utilizar teniendo en cuenta los problemas de operación y con ello optimizar costos.

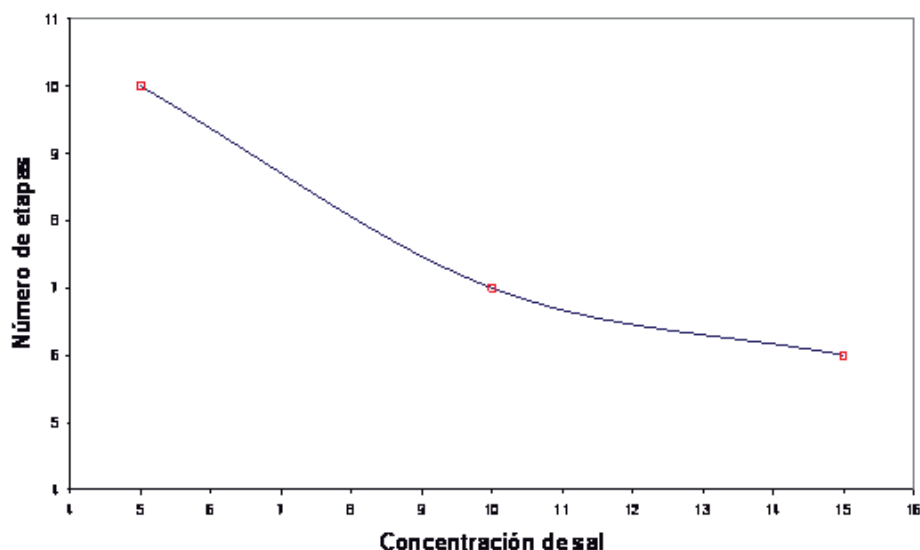


Figura 5.9 Determinación del número de etapas necesarias a diferentes concentraciones de sal.

5.4 Confiabilidad del equipo de medición

Para el análisis de concentración en el HPLC, previamente este equipo fue estandarizado utilizando soluciones de agua-etanol de concentraciones conocidas y ya que este equipo proporciona área bajo la curva esta fue relacionada con la concentración con una r^2 de 0.99. Después fueron tomadas diferentes soluciones de etanol-agua a concentraciones conocidas y medidas con el HPLC y el densímetro Antón Par y se encontró una correspondencia en la medición con ambos equipos como se muestra en la Figura 5.10

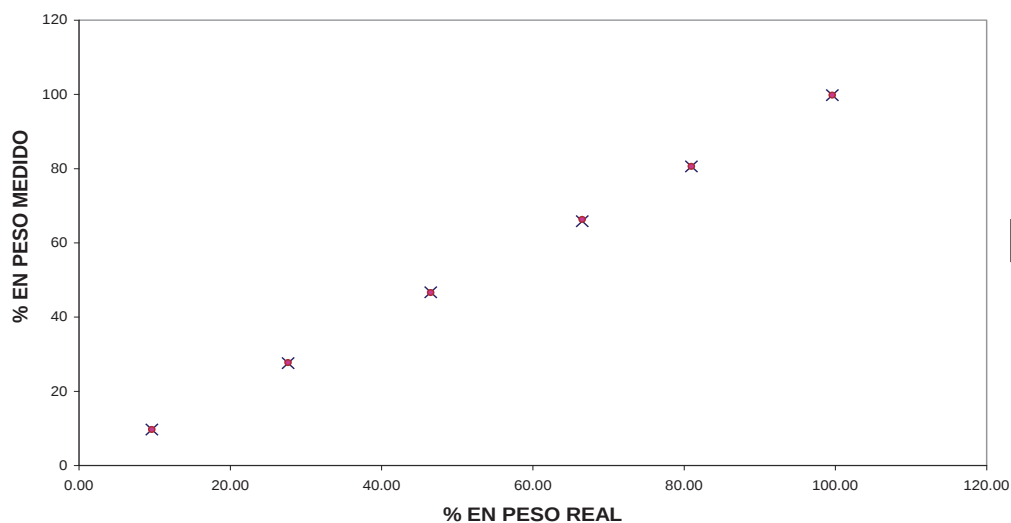


Figura 5.10 Variabilidad del densímetro Antón Par y el HPLC.

Distribución del error

Para determinar la exactitud de medición en el densímetro se realizaron por triplicado las mediciones y se grafico la probabilidad del error. Como se puede ver en la Figura 5.11 el error de medición va de -0.04 a 0.07 %. Por lo tanto, se puede decir que el densímetro tiene una gran confiabilidad.

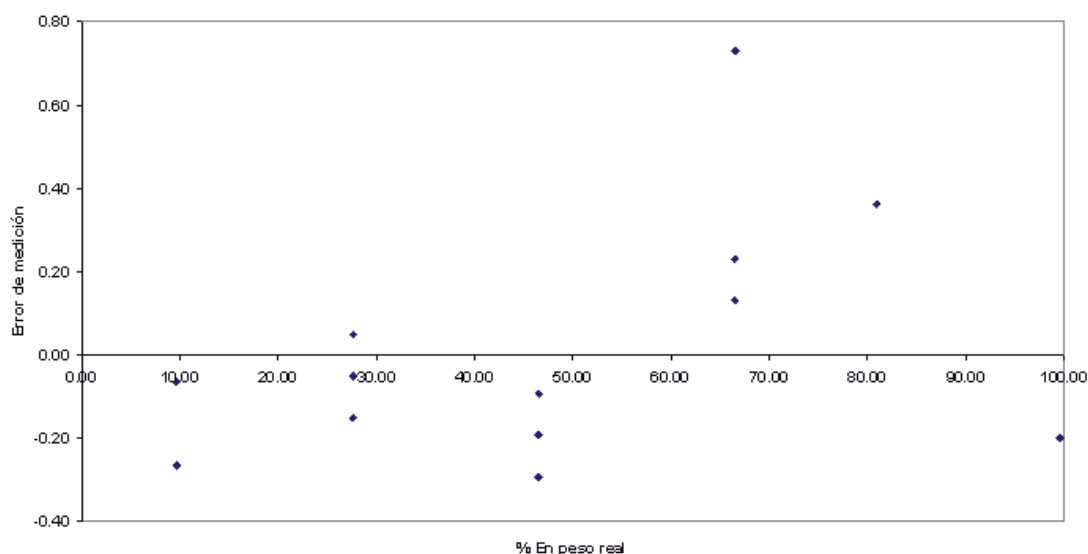


Figura 5.11 Grado de error de medición del densímetro Antón Par.

5.5 Análisis de la posible influencia de un cambio de presión.

En una destilación convencional un cambio de presión se refleja en el desfaseamiento del azeótropo como se muestra en la Figura 5.12. Lo interesante es ver que sucede cuando tenemos una destilación con sal, donde no hay presencia de azeótropo. Todos los diagramas hasta ahora reportados solo se han realizado a 1 atm, no existen datos reportados a distintas presiones.

Sin embargo, el efecto de la presión puede predecirse con el análisis de la destilación convencional agua-etanol. Una disminución de la presión ocasiona que la temperatura disminuya. Este efecto se debe a la ley de los gases que afirma que la presión es directamente proporcional a la temperatura. Por lo tanto, esto también sería aplicado para las soluciones de etanol-agua-sal. Entonces, el efecto sería el mismo en cuanto a la disminución de la temperatura mas no así con respecto al desfaseamiento del azeótropo debido a que este ya no se encuentra presente.

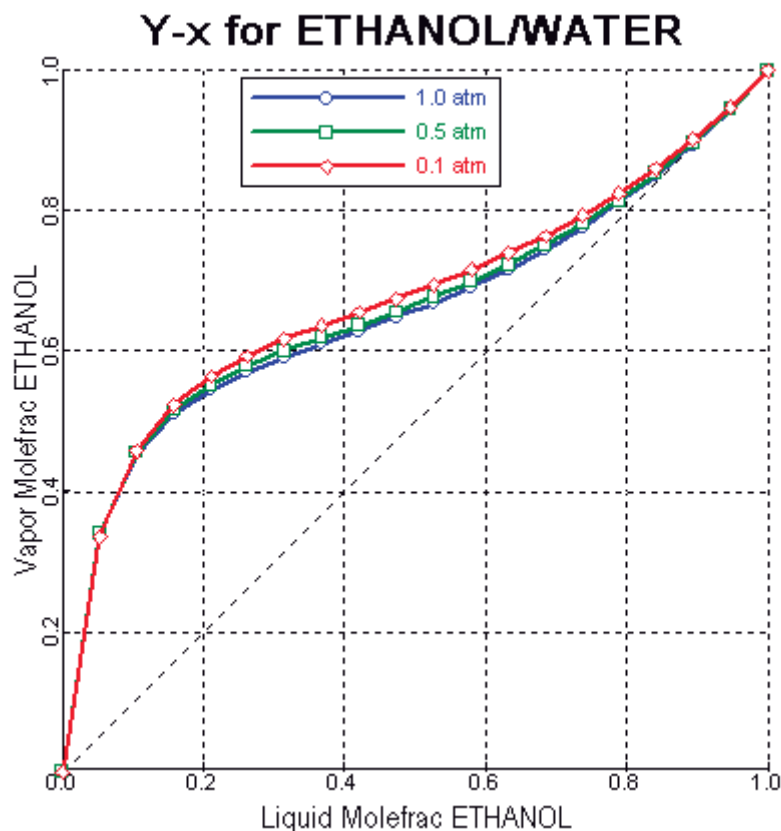


Figura 5.12 Diagrama de equilibrio líquido-vapor para la mezcla etanol-agua a diferentes presiones.

A menor presión la curva de equilibrio se aleja de la línea diagonal (Figura 5.12), se dice que el cambio en la presión tiene el mismo efecto en cuanto a la temperatura también lo tendrá en cuanto al alejamiento de la curva de equilibrio. Mientras más alejada esta la curva de equilibrio menos etapas son requeridas. Así pues, el cambio de presión se verá reflejado en el número de etapas requeridas para la separación.

Este trabajo se realizó a la presión atmosférica de Morelia la cual es de 1004.1mb (0.99097 atm), si este experimento se realizará a una presión atmosférica menor se esperaría que se necesitaran menos etapas.

5.6 Proceso propuesto para la destilación extractiva salina

Después de los análisis realizados en este estudio y en base a los procesos que se han propuesto para trabajar la destilación extractiva con efecto de sal, en donde se propone trabajar de concentraciones bajas o desde el punto azeotrópico, es posible proponer el proceso que sería más adecuado emplear en la destilación extractiva salina.

- i) Llevar la mezcla etanol-agua a una concentración alrededor del 50% en peso de etanol en una primera torre, aprovechando la forma de la curva de equilibrio la cual presenta una fácil separación al inicio.
- ii) Introducirla a una segunda torre extractiva salina en donde la sal debe ser alimentadas por la parte superior sin nada de agua, disuelta en el reflujo.
- iii) Introducir la solución del fondo a un tren de evaporadores para ser concentrada.
- iv) Pasa la solución concentrada de sal a un secador *spray*.
- v) Recircular la sal a la parte superior de la segunda columna.

CONCLUSIONES

Después de realizado el estudio experimental en los diferentes sistemas que se propusieron, se logro establecer el siguiente procedimiento experimental.

- i) Primero analizar la solubilidad de la sal en el etanol. Con esto se pretende encontrar la concentración de saturación para examinar que concentraciones serán recomendables trabajar.
- ii) Preparar la solución. Primero preparar la solución agua-etanol de acuerdo a la concentración de la cual se pretenda partir. Después agregar la cantidad de sal necesaria en base a las concentraciones propuestas en el punto i).
- iii) Someter el proceso de separación de acuerdo con el procedimiento utilizado en el sistema 3 propuesto. Se recomienda realizar el estudio a dos distintas concentraciones, a la de saturación y a la mitad de la saturación. Si en el estudio se desea conocer la influencia que tiene la concentración de la sal, puede realizarse el estudio como en este trabajo.
- iv) Tomar los primeros 5 ml y medir la concentración con cualquier dispositivo de medición que tenga a la mano. Se recomienda continuar la destilación por lo menos hasta 10 minutos para determinar que tan confiable es la primera medición y descartar cualquier error en la toma de muestra, tomando muestras a un determinado tiempo. Se puede continuar con la destilación hasta donde considere conveniente.

El etanol puede alimentarse a cualquier concentración, sin embargo, se recomienda alimentar la solución de etanol al 50% o 60% en peso de etanol debido a que, en nuestro estudio realizado, no se observo la influencia de la concentración cuando se parte del 10% en peso de etanol, además en una destilación convencional pueden llevarse la solución hasta un 50% o 60% en peso sin mucho consumo de energía. La ventaja que representa partir de estas concentraciones es que en el

proceso de recuperación de la sal serían necesarios menos efectos de evaporadores. Tras realizado este estudio no se recomienda partir del punto azeotrópico debido a que la solución salina que abandonaran los fondos tendría una cantidad considerable de etanol el cual al pasar al secador *spray* podría considerarse como pérdidas. Otra desventaja es que llevar el etanol hasta el punto azeotrópico por un método convencional de destilación requiere de un gran consumo de energía.

El efecto del cloruro de sodio y del cloruro de calcio en el Sistema 1 es poco apreciado ya que difiere poco con lo que respecta a la destilación convencional realizada con etanol, este sistema no es adecuado para el estudio ya que las máximas concentraciones que se alcanzan son de apenas 84% en peso de etanol.

El efecto de las dos sales en el Sistema 2 es más notoria cuando se parte de una concentración de 90% en peso de etanol, lo que demuestra que el efecto de la sal estaba solamente en la primera etapa. En este se logro la ruptura del azeótropo sin embargo no es capaz de lograrse el 99% en peso de etanol. El NaCl tiene menos efecto que el cloruro de calcio, en si es poco salubre en la solución lo que hace que a concertación azeotrópica no pueda ser empleado. En cambio el cloruro de calcio es muy soluble en etanol, sin embargo, se tuvo que partir de la concentración azeotrópica para poder apreciar la ruptura del mismo, no obstante solo se logra una concentración de 97.4 % la cual está muy por debajo del 99% que era requerida.

El efecto de las sales pudo ser estudiado en cada etapa empleando el sistema 3, en donde se observo que el cloruro de sodio a medida que se va concentrando el etanol va perdiendo efecto, a diferencia del cloruro de calcio que mientras más concentrado se encuentre el etanol el efecto se mantiene. Como se ve que a mayor concentración de cloruro de calcio son requeridas menos etapas entonces la concentración de sal es una variable determinante en el proceso de separación. Utilizando las diferentes concentraciones se pudo lograr una concentración de 99.3% en peso de etanol lo único que difiere es el número de etapas requeridas para lograrlo.

El procedimiento propuesto para la destilación extractiva salina, se considera adecuado ya que permitió obtener resultados satisfactorios como punto de partida para el estudio experimental de este sistema.

RECOMENDACIONES

Como ya se menciona en el capítulo 5 la concentración de sal es una variable que indirectamente afecta a los costos totales, ya que, tanto en los costos de inversión como en los de materia prima esta muy involucrada. Lo que faltaría por saber que tan involucrada esta con los costos de servicios.

Como propuesta para un trabajo posterior se recomienda realizar una optimización de costos en donde la función objetivo será:

$$C_T = C_{inv} + C_M + C_S$$

Donde

C_T = Costos totales.

C_{inv} = Costos de inversión.

C_M = Costos de materia prima.

C_S = Costos de servicios.

Lo que se esperaría de la función es que tuviera un comportamiento como la Figura 7.1. En donde se observa que a mayor concentración de sal es menor la cantidad de etapas formando una curva con una tendencia asintótica, y como esto se refleja en los costos de inversión llegara un momento en donde la concentración dejara de tener impacto en estos costos, sin embargo los costos de materia prima incrementan a mayor concentración por lo que los costos totales tienden a aumentar, entonces se esperaría encontrar el mínimo en donde la concentración deja de tener efecto sobre los costos de inversión, esto si consideramos que la concentración no afecta los costos de servicios. Aunque también puede realizarse un estudio para observar la relación entre la concentración de sal y estos costos.

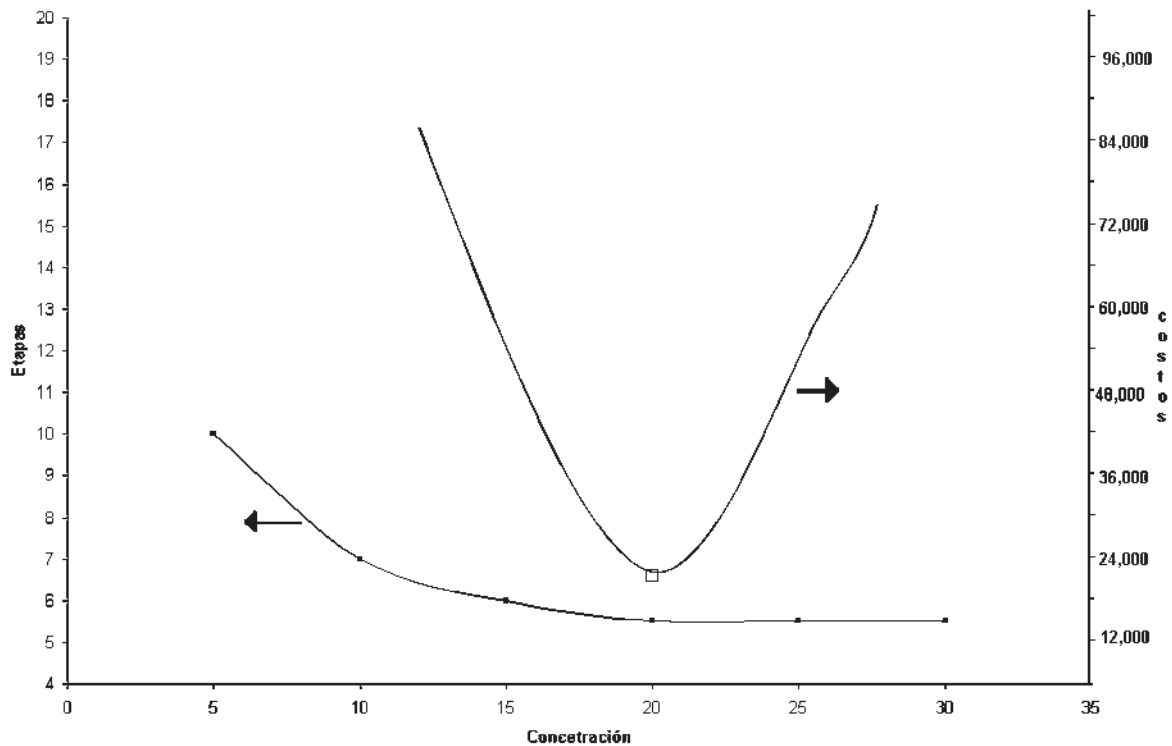


Figura 7.1 Análisis de costo total esperado.

Sin embargo, cabe aclarar que es necesario no dejar de un lado los problemas operativos que pueden surgir en la columna cuando se manejan grandes cantidades de sales, por lo que la determinación de la concentración optima aparte de ser tomada en base a la optimización de costos también debe ser tomada en base a la operación de la columna.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Barba Diego, Brandani vincenzo and Di Giacomo Gabriele, 1985**, Hyperazeotropic ethanol salted-out by extractive distillation. Theoretical evaluation an experimental check; Chemical Engineering Science, 40 12 2287-2292.
- Beery Kyle E. and Michael R. Ladisch 2001**, “Adsorption of Water From Liquid-Phase Ethanol-Water Mixture at Room Temperature Using Starch-Based Adsorbents”, Ind. Eng. Chem. 40, 2112-2115
- BNDES Y CGEE, 2008**, *Bioetanol de caña de azúcar; energía para el desarrollo sostenible*, Coordinación BNDES y CGEE, Primera edición, Rio de Janeiro.
- Chang Hua, Yuan Xi-Gang, Tian Hua and Zeng Ai-Wu, 2006**, Experimental study on the adsorption of water and ethanol by cornmeal for ethanol dehydration, Ind. Eng. Chem. 45, 3916-3921.
- César Vazquez, Cristóbal Ruiz, Diego Arango, Rosario Caicedo, Mauricio Sánchez, Luís Ríos, Gloria Restrepo, 2007** “Producción de etanol absoluto por destilación extractiva combinada con efecto salino”, Dyna, 74, 151, pp 53-59
- Céspedes Jiménez Andrés Patricio y Sergio Persio Ravagnani, 1995**, “Modelado y simulado del proceso de destilación extractiva salina del etanol”, Información tecnologica, 6, 17-20.
- Fahmi A. Abu Al-Rub, Fawzi A Banat and Rami Jumach, 1999**. “Vapor-Liquid equilibrium of ethanol-water system in the presence of molecular sieves”.
- Fawzi A. Banat, Fahmi A. Abu Al-Rub, and Jona Simandl, 1999**. “Experimental study of the Salt Effect in vapor/liquid equilibria using Headspace Gas Chromatography”. Chem. Eng. Technol. 22 , 9,
- GBC, (2008)**, Global Biofuels Center, Disponible en:<http://www.ifqcbiofuels.org/>

- Henley Ernest j., Seader J.D. 2003**, “ Operaciones de separación por etapas de equilibrio en ingeniería química”, Primera edición, Editorial Reverté, S.A, Capítulo 10, 444.
- Julián A Quintero, María I Montoya, Óscar J. Sánchez Carlos A. Cardona 2007**, “Evaluación de la deshidratación de alcohol carburante mediante simulación de procesos”, Facultad de Ciencias Agropecuarias, vol 5 No 2.
- Kirk-Othmer, (2009)**, *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc.
- Kolodziej, R., and Dutt, S., (2001)**, Improve direct hydration processes, *Hydrocarbon Processing*, 80 (10), 103-108.
- Koullas Dimitrios P., Okechukwu S. Umealu, and Emmanuel G. Koukios, 1999**, “Solvent selection for the extraction of etanol from aqueous Solutions”, *Separation science and Technology*, 34, pp 2153-2163.
- Ligero Eliana L. and Teresa M. K. Ravagnani, 2000**, “Alternative process to the production of anhydrous ethanol through the use of salt as separation agent”. *Información tecnológica*, 31-39
- Ligero Eliana L. and Teresa M. K. Ravagnani , 2002**, “Simulation of Salt Extractive Distillation with Spray Dryer alt Recovery for Anhydrous Ethanol Production”, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 35, 6, 557-563.
- Lee Fu-Ming and Robert H. Pahi, 1985**, “Solvent Screening Study and Conceptual Extractive Distillation Process To Produce anhydrous Ethanol From Fermentation Broth”, *Ing. Eng. Chem. Process Des.* 24, 168-172.
- Llano-Restrepo M, Jaime Aguilar Arias, 2003**, “Modeling and simulation of saline extractive distillation columns for the production of absolute ethanol”, *Computers and chemical engineering*, 27, 527-549
- Martínez Lara B. A., 2007**, “Destilación de etanol con efecto de sales” Tesis de maestría de la UMSNH
- NISHI Y. 1975** “Vapor-Liquid equilibrium relations for the system accompaniedby hypothetical chemical reaction containing salt”. *J. Chem. Eng. Japan*, 8, 187-191.

- Otero De la Gándara J. L., 2006.** “Notas Para La Historia De La Destilación” Primera edición, EDITORIAL TEBAR
- RFA, (2009),** 2009 Ethanol Industry OUTLOOK, Renewable Fuel Association, USA.
- Roger A. Cook and William F. Furter, 1968,** “Extractive Distillation Employing a Dissolved Salt as Sparating Agent”, The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol 46
- Rossi Carlos A., 2007 .** “El epílogo del petróleo” Página 47.
- Sowerby B. and B.D. Crittenden, 1988,** “An experimental comparison of type a molecular sieves for drying the ethanol-water azeotrope”, Gas Separation et purification, Vol 2 pp 77-83
- Schmitt D., A. Vogelpohl, 1983.** “Distillation of Ethanol-Water Solutions in the Presence of Potassium Acetate”, Separation science and Technology, 18(6), pp 547-554
- Tongfan Sun, Kerry R. Bullock, Aryn S. Teja, 2004,** “Correlation and prediction of SALT effects on vapor-liquid equilibrium in alcohol-water-salt systems”, Fluid Phase Equilibria 219, 257-264
- Tracy J. Benson and Clifford E. George , 2005,** “Cellulose Based Adsorbent Materials for the Dehydration of Ethanol Using Thermal Swing Adsorption” Springer Science + Business Media, Inc. Manufactured in the Netherlands. Adsorption 11, 697-701.
- Zafranet, (2009),** “Alcohol”, disponible en: <http://www.zafranet.com/azucar/subproductos-y-derivados/alcohol-de-cana/>
- Zhigang Lei, Hongyou Wang, Rongqi Zhou, Zhanting Duan, 2002,** “Influence of salt added to solvent on extractive distillation”, Chemical Engineering Journal, 87, 149-156.