



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLAS DE HIDALGO**



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

**A la División de Estudios de Posgrado de la
Facultad de Ingeniería Química como
requisito parcial para obtener el
grado de:**

**MAESTRO EN CIENCIAS
EN
INGENIERÍA QUÍMICA**

**EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO COMO MÉTODO DE
SEPARACIÓN DE LA MEZCLA ETANOL-AGUA**

**TESIS presentada por:
ADRIANA AVILÉS MARTÍNEZ**

**Asesor:
Jaime Agustin Castro Montoya**

RESUMEN

EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO COMO MÉTODO DE SEPARACIÓN DE LA MEZCLA ETANOL-AGUA

Por

Adriana Avilés Martínez

Enero del 2013

Maestro en Ciencias de la Ingeniería Química

Se presenta proyecto de investigación para estudiar la extracción líquido-líquido como un método viable de separación de mezclas azeotrópicas agua-etanol con muy bajas concentraciones del alcohol; las cuales se obtienen a partir del tratamiento de materiales lignocelulósicos. Se utiliza el simulador Aspen Plus como herramienta para el diseño de un esquema de separación a proponer y para simular el proceso de separación ya en uso, que es la destilación extractiva con el etilenglicol como solvente y para la cual se encuentra que se requieren 23 810 KJ/Kg de etanol.

Previo a la simulación, se seleccionan como solventes a estudiar, dodecano, dodecanol y heptadecanol. Se proponen los esquemas de separación y se comparan los requerimientos energéticos, siendo para el esquema con dodecano, 484 564 KJ/Kg etanol obtenido, con dodecanol 84 955 KJ/Kg y con heptadecanol 145 595 KJ/Kg. Además se propone un esquema de destilación extractiva con n-octano para obtener una mezcla de bioetanol-n-octano deshidratada, la cual puede ser utilizada como combustible. Para este esquema se necesitan 22 855 KJ/Kg de etanol obtenido, por lo que resulta el mejor esquema. Sin embargo al comparar las cifras para cada esquema, es evidente que la extracción líquido-líquido y la destilación extractiva no son métodos de separación recomendables para estas mezclas, pues el poder calorífico del etanol es 29 000 KJ/Kg.

Dirigida por: Dr. Agustín Jaime Castro Montoya

**Dame,
Señor,
agudeza
para entender,
método y facultad
para aprender,
sutileza
para interpretar,
gracia y abundancia para hablar.**

**Dame,
Señor,
acierto
para empezar,
dirección
al progresar,
y perfección
al acabar.**

Santo Tomás de Aquino

ÍNDICE

Resumen	iii
Lista de tablas	vi
Lista de figuras	vii
Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Planteamiento del problema	3
1.2 Justificación	4
1.3 Hipótesis	4
1.4 Objetivos	5
Capítulo 2. Marco Teórico	7
2.1 Bioetanol	7
2.2 Procesos de purificación de bioetanol	10
2.3 Extracción líquido-líquido para la obtención de etanol anhidro	22
Capítulo 3. Selección de solventes	30
3.1 Antecedentes de equilibrio líquido-líquido	33
3.2 Análisis de solventes	36
3.3 Elección Final	39
Capítulo 4. Esquemas de purificación propuestos	44
4.1 Caso estudio	44
4.2 Extracción L-L con 1-dodecanol	45
4.3 Extracción L-L con 1-heptadecanol	56
4.4 Extracción con n-dodecano	66
4.5 Discusión Resultados Extracción Líquido-Líquido	77
4.6 Destilación Extractiva con etilenglicol	77
4.7 Destilación Extractiva con n-octano	87
4.8 Discusión resultados destilación extractiva	98
Conclusiones	99
Referencias	101
Apéndice A	107
Apéndice B	111
Apéndice C	113
Apéndice D	115
Apéndice E	117
Apéndice F	120

LISTA DE TABLAS

Costos de capital y operación (en dólares US) para distintas tecnologías de separación y deshidratación utilizadas para la producción de etanol.....	22
Flujos molares y composiciones del esquema de la Figura 2.9.	24
Flujos molares y composiciones del esquema de la Figura 2.12.	28
Corrientes de Figura 4.1 F=100 kmol/hr. S= 27kmol/hr.....	55
Fracciones masa de las corrientes de Figura 4.1 con 1-dodecanol.....	55
Cargas térmicas y flujos en los equipo de la Figura 4.1 con 1-dodecanol. P = 1 atm. Columna de extracción con 12 etapas.	55
Corrientes de Figura 4.1 con 1-heptadecanol. F=100 kmol/hr. S= 26kmol/hr	65
Fracciones masa de las corrientes de Figura 4.1 con 1-heptadecanol.....	65
Cargas térmicas y flujos en los equipo de la Figura 4.1 con 1-heptadecanol. P = 1 atm. Columna de extracción con 12 etapas.....	65
Corrientes de Figura 4.1 con n-dodecano F=100 kmol/hr. S= 300 kmol/hr.....	76
Fracciones masa de las corrientes de Figura 4.1 con n-dodecano	76
Cargas térmicas y flujos en los equipo de la Figura 4.1 con n-dodecano. P = 1 atm. Columna de extracción con 25 etapas.	76
Corrientes de Figura 4.51. F=100 kmol/hr. S= 0.5 kmol/hr.....	86
Fracciones masa de las corrientes de Figura 4.39.....	86
Cargas térmicas y flujos en los equipo de la figura 4.39 con etilen-glicol. P = 1 atm.	86
Corrientes de Figura 4.66 F=100 kmol/hr. S= 1.2 kmol/hr.....	96
Fracciones masa de las corrientes de Figura 4.66.....	97
Cargas térmicas y flujos en los equipo de la Figura 4.66 P=1 atm.....	97

LISTA DE FIGURAS

Esquema general de la concentración y rectificación del bioetanol	11
Diagrama de la deshidratación del etanol por destilación a vacío	13
Deshidratación de etanol por destilación azeotrópica usando benceno como agente separador.	14
Deshidratación del etanol por destilación extractiva con etilenglicol	15
Esquema de deshidratación de etanol con tamices moleculares	19
Diagrama de Pervaporación para deshidratación del etanol.	20
Diagrama de equilibrio líquido-líquido experimental para la mezcla (A) agua-(E) etanol-(S) 2etilhexanol, % masa a 25°C.....	23
ELL mezcla agua-etanol-2etilhexanol, %mol con modelo UNIQUAC a 25°C.....	23
Diagrama propuesto para extracción líquido-líquido con 2-etilhexanol..	24
ELL experimental mezcla agua-etanol-diclorometano, %masa a 25°C	26
ELL mezcla agua-etanol-diclorometano, %mol modelo UNIQUAC a 25°C	26
Esquema de destilación extractiva con dicloroformo.....	26
Factor de separación, α , y coeficiente de distribución del etanol, KDE, obtenidos para 57 alcoholes para mezclas al 5% masa etanol inicial y 33°C.....	35
Diagrama ternario con solvente 2-etil-hexanol	37
Diagrama ternario con solvente diclorometano	37
Diagrama ternario con solvente 1-heptanol.....	37
Diagrama ternario con solvente 1-octanol.....	37
Diagrama ternario con solvente 2-hexanol.....	37
Diagrama ternario con solvente 2-octanol.....	37
Diagrama ternario con solvente 3-pentanol.....	37
Diagrama ternario con solvente 2-metil-1-butanol.....	37
Diagrama ternario con solvente 4-metil-2-pentanol.....	38
Diagrama ternario con solvente 3-metil-3-pentanol.....	38
Diagrama ternario con solvente 1-dodecanol	38
Diagrama ternario con solvente 1-heptadecanol	38
Diagrama ternario con Solvente ácido 2-etil hexanoico	38
Diagrama ternario con solvente n-octano.....	38
Diagrama ternario con solvente n-dodecano.....	38

Diagrama ternario con solvente metil-isobutil-cetona.....	38
Datos experimentales equilibrio LL para sistema Dodecano-agua-etanol. % masa, 1 atm y 323.15 K Bhowmath, R.	41
Equilibrio L-L sistema ternario n-dodecano-agua-etanol, % masa, elaborado con la ecuación UNIFAC en Aspen Plus a 1 atm y 323.15K.....	41
Equilibrio L-L sistema ternario 1-dodecanol -agua-etanol, % mol, elaborado con la ecuación UNIFAC en Aspen Plus a 1 atm y 308 K	42
Equilibrio L-L sistema ternario 1-dodecanol -agua-etanol, % masa a 25°C	42
Equilibrio L-L sistema ternario 1-heptadecanol-agua-etanol, % mol, elaborado con la ecuación UNIFAC en Aspen Plus a 1 atm y 323.15K.....	43
Esquema general para la extracción líquido-líquido de etanol	44
Diagrama ternario agua-etanol-1-dodecanol. Modelo UNIFAC. %Masa. Punto de ebullición normal 1-dodecanol 264.19°C.....	45
Recuperación de etanol en función de número de etapas. Columna de extracción con 1-dodecanol a 25 °C 1 atm.....	46
Recuperación de etanol en función de flujo de solvente. Columna de extracción con 1-dodecanol a 25 °C 1 atm. N=12	47
Recuperación de etanol en función de la temperatura de entrada del solvente en columna de extracción con 1-dodecanol a 1 atm. N=12. S= 27	47
Carga térmica en hervidor en función de reflujo en columna deshidratadora C1. P=1atm. N=16. Plato de alimentación 5. Esquema con 1-dodecanol	48
Deshidratación en función de reflujo. Columna deshidratadora C1.P=1atm. N=16. Plato de alimentación 5. Esquema con 1-dodecanol.....	49
Deshidratación en función de número de platos. Columna deshidratadora C1. P=1atm. L/D=0.025. Plato de alimentación 5. Esquema con 1-dodecanol.....	49
Carga térmica en hervidor en función de número de platos. Columna C1.P=1atm.L/D=0.025. Plato de alimentación 5. Esquema con 1-dodecanol	50
Perfil de composiciones del vapor columna deshidratadora C1. Figura 4.1 Esquema con 1-dodecanol.....	50
Perfil de composiciones del líquido columna deshidratadora C1. Figura 4.1 Esquema con 1-dodecanol.....	51

Carga térmica en hervidor en función de reflujo. Columna C2. $P = 1 \text{ atm}$. $N=8$. Plato de alimentación 3. Esquema con 1-dodecanol.....	52
Pureza de etanol en función de reflujo. Columna C2. $P = 1 \text{ atm}$. $N=8$. Plato de alimentación 3. Esquema con 1-dodecanol.....	52
Pureza de etanol e función de número de platos en C2. $P=1 \text{ atm}$. $L/D=1.4$. plato de alimentación 3. Esquema con 1-dodecanol.	53
Carga Térmica en hervidor en función de número de platos. Columna C2. $P = 1 \text{ atm}$. $L/D=1.4$ Plato de alimentación 3. Esquema con 1-dodecano	53
Perfil de composiciones del vapor columna C2. Figura 4.1 Esquema con 1-dodecanol.....	54
Perfil de composiciones del líquido columna C2. Figura 4.1 Esquema con 1-dodecanol.....	54
Diagrama ternario agua-etanol-1-heptadecanol. Modelo UNIFAC. %Masa. 1 atm 35°C . Punto de ebullición normal 1- heptadecanol 337.69°C	56
Recuperación de etanol en función de número de etapas. Columna de extracción con 1-heptadecanol a 25°C 1 atm . $N=12$	57
Recuperación de etanol en función de flujo de solvente. Columna de extracción con 1-heptadecanol a 25°C 1 atm . $N=12$	57
Recuperación de etanol en función de la temperatura. Columna de extracción con 1-heptadecanol. 1 atm . $N=12$. $F=100 \text{ kmol/hr}$ $S=21 \text{ kmol/hr}$	58
Carga térmica en hervidor en función de reflujo. Columna deshidratadora C1. $P=1 \text{ atm}$. $N=15$. Plato de alimentación 5. Esquema con 1-heptadecanol	59
Requerimiento energético en hervidor en columna deshidratadora C1 en función de número de platos. $P=1 \text{ atm}$. $L/D = 0.0003125$. Esquema con 1-heptadecanol.	59
Deshidratación en función del número de platos en columna deshidratadora C1. $P=1 \text{ atm}$. $L/D = 0.0003125$. Esquema con 1-heptadecanol.....	60
Perfil de composiciones de vapor columna deshidratadora C1. Figura 4.1 Esquema con 1-heptadecanol.....	60
Perfil de composiciones de líquido columna deshidratadora C1. Figura 4.1 Esquema con 1-heptadecanol.....	61

Carga térmica en columna C2. $P=1$ atm. $N=7$. Plato de alimentación = 5. Esquema con 1-heptadecanol.....	62
Pureza de etanol en columna C2. $P=1$ atm. $N=7$. Plato de alimentación= 5. Esquema con 1-heptadecanol.....	62
Carga térmica en función de número de etapas. Columna C2. $P=1$ atm. $L/D = 0.55$. Esquema con 1-heptadecanol.....	63
Pureza de etanol en función de número de platos. Columna C2. $P=1$ atm. $L/D = 0.55$. Esquema con 1-heptadecanol	63
Perfil de composiciones de vapor columna C2. Figura 4.1 Esquema con 1-heptadecanol.....	64
Perfil de composiciones de líquido columna C2. Figura 4.1 Esquema con 1-heptadecanol.....	64
Diagrama ternario agua-etanol-n-dodecano. Modelo UNIFAC. % Masa. Punto de ebullición normal n-dodecano 216.37°C	66
Comportamiento de la extracción líquido-líquido de la mezcla agua-etanol-n-dodecano.	67
Recuperación de etanol en función del número de etapas en columna de extracción con n-dodecano.....	68
Recuperación de etanol en función de la cantidad de solvente en columna de extracción con n-dodecano.	68
Recuperación de etanol en función de la temperatura del solvente en columna de extracción con n-dodecano.....	69
Carga Térmica de hervidor en C1 en función de reflujo. $N=8$ La alimentación entra al plato 5. $P=1$ atm. Esquema con n-dodecano.....	70
Deshidratación en C1 en función de reflujo. $N=8$. La alimentación entra al plato 5. $P=1$ atm. Esquema con n-dodecano.....	70
Carga Térmica de hervidor en C1 en función de número de platos. $L/D = 0.65$. La alimentación entra al plato 5. $P=1$ atm. Esquema con n-dodecano.....	71
Deshidratación en C1 en función de N =Número de platos. $L/D = 0.65$. La alimentación entra al plato 5. $P=1$ atm. Esquema con n-dodecano.....	71

Perfil de composiciones de vapor columna deshidratadora C1. Figura 4.1	
Esquema con n-dodecano	72
Perfil de composiciones de líquido columna deshidratadora C1. Figura 4.1	
Esquema con n-dodecano	72
Carga térmica en hervidor columna C2 con 9 platos en función de reflujo.	
La alimentación entra al plato 5. P=1atm. Esquema con n-dodecano	73
Pureza de etanol obtenida en C2 con 9 platos en función de reflujo. La alimentación entra al plato 5. P=1atm. Esquema con n-dodecano.....	73
Carga térmica en hervidor de C2 con 9 L/D de 4 en función de número de platos.	
La alimentación entra al plato 5. P=1atm. Esquema con n-dodecano.....	74
Pureza de etanol obtenida en C2 con L/D de 4 en función de número de platos.	
La alimentación entra al plato 5. P=1atm. Esquema con n-dodecano.....	74
Perfil de composiciones de vapor columna C2. Figura 4.1	
Esquema con n-dodecano	75
Perfil de composiciones de líquido columna C2. Figura 4.1	
Esquema con n-dodecano	75
Comparación de los requerimientos energéticos en los hervidores de las dos columnas para los tres esquemas propuestos.	77
Esquema de destilación extractiva con etilenglicol. Punto de ebullición normal del etilenglicol 197.3°C.....	78
Recuperación de etanol en C1 en función de relación molar de reflujo con distinto número de platos. Esquema con Etilen-glicol.	78
Carga térmica en hervidor de C1 en función de reflujo con distinto número de platos...	79
Perfil de composiciones de vapor columna C1. Figura 4.51	
Esquema con etilenglicol	80
Perfil de composiciones de líquido columna C1. Figura 4.51	
Esquema con etilenglicol.....	80
Pureza de Etanol obtenida en función de relación molar de reflujo en C2.	
El flujo molar del destilado 0.795 kmol/hr.....	81
Carga térmica hervidor C2 en función de reflujo con distinto número de platos. Esquema con etilenglicol.	81

Carga térmica en hervidor de C2 en función de flujo de etilenglicol.....	82
Perfil de composiciones de vapor columna C2. Figura 4.51	
Esquema con etilenglicol	83
Perfil de composiciones de líquido columna C2. Figura 4.51	
Esquema con etilenglicol.....	83
Recuperación de etilenglicol en C3 en función de relación molar L/D.....	84
Carga térmica en hervidor de C3 en función de reflujo con 10, 15 y 20 platos.	
Esquema con Etilen-glicol.	84
Perfil de composiciones de vapor columna C3. Figura 4.51	
Esquema con etilenglicol	85
Perfil de composiciones de líquido columna C3. Figura 4.51	
Esquema con etilenglicol.....	85
Diagrama ternario agua-etanol-n-octano. Modelo UNIFAC. % Masa.	
Punto de ebullición normal n-octano 125.69°C	87
Destilación extractiva con n-octano. F= 100 kmol/hr S=1.2 kmol/hr.....	88
Perfil de composiciones de vapor columna C1. Figura 4.66	
Esquema con n-octano	89
Perfil de composiciones de líquido columna C1. Figura 4.66	
Esquema con n-octano	89
Contenido de agua en la corriente de fondo C2 en función de reflujo.	
S (Kmol/hr n-octano)	90
Carga térmica en hervidor en C2 en función de reflujo. N=16.....	91
Contenido de agua en la corriente de fondo C2 en función de reflujo.....	91
Carga térmica en hervidor en C2 en función de reflujo N=20.....	92
Contenido de agua en la corriente de fondo C2 en función de reflujo.	92
Carga térmica en hervidor en C2 en función de reflujo.	93
Perfil de composiciones de vapor columna C2. Figura 4.66	
Esquema con n-octano	93
Perfil de composiciones de líquido columna C2. Figura 4.66	
Esquema con n-octano	94

Recuperación de etanol por el domo en función del número de platos en C3 con distintas relaciones molares R (L/D). Esquema con n-octano.	94
Carga térmica hervidor C3 en función de número de platos con varias relaciones molares de reflujo R (L/D). Esquema con n-octano.	95
Perfil de composiciones de vapor columna C3. Figura 4.66 Esquema con n-octano	95
Perfil de composiciones de líquido columna C3. Figura 4.66 Esquema con n-octano	96
Comparación de los requerimientos energéticos en los hervidores de las tres columnas para los dos esquemas propuestos	98

Capítulo1. Introducción

Las crisis energéticas de los años setenta despertaron la preocupación acerca de la duración de los recursos energéticos que abastecen al mundo, poniendo interrogantes sobre cuál podría ser el futuro de la sociedad humana, las fuentes energéticas que la sostendrían y las perspectivas de crecimiento económico.

Se estima que para el año 2090 se habrán agotado los combustibles fósiles y que la producción de petróleo disminuirá de los años del 2020 al 2030. (Cardona et al., 2010). La respuesta ante esta preocupación ha sido la búsqueda de tecnologías viables para la industria y el sector transporte, basadas en combustibles y materias primas renovables cuya disponibilidad estuviera asegurada.

Por otro lado, la humanidad está implementando tecnologías para reducir la contaminación ambiental y emisiones de dióxido de carbono para mitigar el cambio climático. Entre los varios tipos de fuentes de energía renovable: como la solar, la eólica, la hidráulica, la geotérmica, y la mareomotriz; se encuentra la energía obtenida de la biomasa.

La biomasa es producto del proceso de conversión fotosintético. Una de las características principales de las energías renovables es que su uso no implica la generación neta de emisiones contaminantes que contribuyan al aumento del efecto de gas invernadero y destrucción de la capa de ozono.

Dado su carácter de combustibles fósiles, el petróleo y sus derivados contienen bióxido de carbono que ha estado almacenado en el subsuelo por millones de años, de tal forma que cuando se queman le suman a la atmósfera una cantidad de bióxido de carbono que no estaba presente en su equilibrio.

Actualmente es tal la cantidad de bióxido de carbono de origen fósil que se expide a la atmósfera, que se ha generado un desbalance provocando lo que se conoce como calentamiento global.

En cambio, el bióxido de carbono contenido en los biocombustibles es el que capturaron los cultivos en su ciclo de vida, de tal forma que cuando quemamos el biocombustible le regresamos a la atmósfera una cantidad de bióxido de carbono que pertenece a su equilibrio y será vuelta a capturar por la materia agrícola. Así, el equilibrio consiste en emplear la misma cantidad de bióxido de carbono que las materias primas absorben por medio de la fotosíntesis. (Gupta y Demibras, 2010).

La mayoría de los trabajos publicados en la materia coinciden en reportar que hay una disminución significativa en la emisión de bióxido de carbono cuando se usan biocombustibles en lugar de los combustibles convencionales.

El potencial global de la bioenergía esta en los cultivo ricos en energía y la biomasa lignocelulósica, estas materias primas son una fuente viable para la producción de biocombustibles.

El bioetanol es el biocombustible líquido más utilizado en el mundo, se obtiene de cultivos como la caña de azúcar y el maíz. También se puede obtener de materiales lignocelulósicos, aunque su producción es mucho más compleja, pero debido a la gran disponibilidad mundial de estos materiales; actualmente se está llevando a cabo mucha investigación para disminuir costos de producción.

El bioetanol puede ser usado como combustible en vehículos, o como un aditivo oxigenante en la gasolina, que disminuye la cantidad de compuestos aromáticos y monóxido de carbono liberado a la atmosfera, por lo que su mercado tiene una alta tasa de crecimiento en América y Europa.

En los caldos de cultivo que resultan de los procesos de fermentación, el contenido de alcohol oscila entre 2.5 y 10% masa, esta concentración depende de muchos factores, como son las materias primas y los procesos de los cuales se obtienen los azúcares para fermentar y las condiciones de la fermentación, entre otros.

Para que el etanol mezclado con gasolina pueda usarse como combustible, éste se requiere casi puro, por lo que hay que concentrar el alcohol hasta un 99% masa. El producto final debe contener todo el alcohol obtenido en la fermentación.

La mezcla etanol-agua forma un azeótropo, mezcla que no se puede separar por destilación simple porque el vapor tiene la misma composición que el líquido a una temperatura y presión determinadas, la mezcla etanol-agua no puede separarse más de 95.6 % masa de alcohol y 4.4 % masa en agua, proporciones en las cuales se encuentra el azeótropo a 78.2 °C y 1 atm.

Existen varios procesos para separar el bioetanol de la mezcla que resulta de la fermentación, pero se sigue buscando minimizar su costo de obtención. Al ser la extracción líquido-líquido un proceso de separación de mezclas azeotrópicas, se explora este método.

1.1 Planteamiento del problema

El costo del proceso tradicional de fermentación para la obtención de etanol tiene altos requerimientos energéticos pues el costo de separación de la mezcla azeotrópica etanol-agua es alto. Primero, se concentra la mezcla en columnas de destilación para obtener el azeótropo seguido de un proceso de deshidratación.

Se propone estudiar la extracción líquido-líquido como un método alternativo de separación a los que actualmente se usan, en el que se busca disminuir los requerimientos energéticos, en el que el primer paso de separación sea la extracción líquido-líquido del

etanol con un solvente adecuado, seguida de la separación de la mezcla, no azeotrópica, del etanol y el solvente que se recircula en el proceso.

1.2 Justificación

La demanda de bioetanol va en aumento debido a las políticas implementadas para fomentar el crecimiento de la industria de biocombustibles; pero existe una necesidad de nuevos y más eficientes métodos de separación para recuperar el etanol de los licores de fermentación. El costo de producción del etanol es alto, siendo la separación una parte importante del costo global de producción.

El bioetanol mezclado con la gasolina produce un biocombustible de alto poder energético con características muy similares a la gasolina pero con una importante reducción de las emisiones contaminantes en los motores tradicionales de combustión. El etanol se usa en mezclas con la gasolina en concentraciones del 5 o el 10% masa, E5 y E10 respectivamente, que no requieren modificaciones en los motores actuales.

Si hay una producción local de combustible, los países se ven menos afectados por las fluctuaciones en los precios y suministros del petróleo. El abasto de combustible estaría seguro ante una eventual falta de importaciones de petróleo por algún desastre natural o por razones políticas.

La llamada producción de energía verde puede convertirse en el factor de contribución más importante en el desarrollo económico de los países pobres.

1.3 Hipótesis

La extracción líquido-líquido, con un solvente orgánico, no tóxico que presente alta selectividad por el etanol y disponibilidad, es un proceso de separación cuyos costos de capital y operación son menores a los costos de los procesos utilizados actualmente

para la recuperación del etanol de una mezcla agua-etanol con concentraciones bajas de etanol.

1.4 Objetivos

General

Proponer un esquema de un proceso de separación para la recuperación de etanol anhidro utilizando la extracción líquido-líquido a partir de una mezcla agua-etanol con una concentración baja de etanol.

Específicos

- i. Realizar una búsqueda de solventes orgánicos posibles a utilizar en extracción líquido-líquido y seleccionar los solventes en base a su selectividad por el etanol, su fácil recuperación, no toxicidad y disponibilidad.
- ii. Buscar y estudiar el modelo termodinámico que reproduzca los datos experimentales del equilibrio líquido-líquido de los solventes seleccionados encontrado en la literatura.
- iii. Seleccionar el modelo termodinámico para los equilibrios líquido-vapor para las mezclas de agua, etanol y el solvente a separar en la columna de destilación donde se recupera el solvente para su reciclo.
- iv. Diseñar con ayuda del simulador Aspen Plus la columna de extracción con el método riguroso de extracción líquido-líquido. Especificar presión, temperatura, flujos totales y composiciones de extracto y refinado, número de platos. Hacer un análisis de las variables del esquema como son la separación lograda, la relación solvente-alimentación, número de platos.
- v. Simular y optimizar el proceso de separación completo que incluye la columna de extracción líquido-líquido, la columna de destilación para la obtención del etanol anhidro y la recuperación del solvente; utilizando los métodos rigurosos que utiliza Aspen Plus.

- vi. Hacer un estimado de los requerimientos energéticos de los esquemas propuestos.
- vii. Para la misma mezcla estudiada con concentración baja de etanol, simular con Aspen Plus, el proceso de separación por destilación extractiva.
- viii. Comparar los resultados de los dos procesos destilación extractiva y por extracción líquido-líquido.

Capítulo 2. Marco Teórico

2.1 Bioetanol

El bioetanol es parte de los llamados biocombustibles, entre los cuales están el biodiesel, metanol, butanol, biogás que es una mezcla de metano y dióxido de carbono. El bioetanol es un producto químico obtenido a partir de la fermentación de los azúcares que se encuentran en los productos vegetales, tales como cereales, remolacha, caña de azúcar, sorgo o biomasa. La biomasa está compuesta de celulosa, hemicelulosa y lignina, junto con una pequeña cantidad de proteína, pectina, azúcares, clorofila, ceras y cenizas. La biomasa, se puede clasificar según su composición química en las categorías de primera y segunda generación.

La biomasa de primera generación contiene azúcares y/o almidones que pueden ser convertidos a bioetanol por tecnología convencional. Ejemplos de ellos son: jugo de caña de azúcar, remolacha, sorgo dulce, almidones de maíz, etc.

Las materias primas de segunda generación contienen fibras lignocelulósicas que pueden ser convertidas a bioetanol por tecnologías avanzadas. Ejemplos de estos son: bagazo de caña de azúcar, esquilmos agrícolas, residuos sólidos municipales, etc.

La biomasa incluye madera, pastos, plantas maderables y herbáceas perennes de rápido crecimiento, bagazo, desperdicios de madera, aserrín, desperdicios agrícolas, papel de desperdicio, desperdicios sólidos municipales, desperdicios de las industrias procesadoras de alimentos, plantas acuáticas, algas, desperdicios de animales, y demás materiales similares con valor energético.

El uso principal que se le ha dado al bioetanol es mezclarlo con gasolina. A la mezcla de gasolina y alcohol en distintas proporciones se le llama gasohol oalconafta y se utiliza para como combustible en motores de explosión diseñados para quemar derivados del petróleo. Esta mezcla reduce de manera significativa las emisiones, por

ejemplo, una mezcla con 10% volumen de etanol causa una disminución del 12 al 27% de partículas suspendidas en las emisiones de gases. (Gupta y Demibras, 2010). La idea de utilizarlo como una mezcla del 10 por ciento de etanol y 90 por ciento de combustible, nace porque el alcohol tiene 130 octanos y la gasolina corriente alrededor de 86 octanos, con lo cual se mejora la calidad final de la mezcla. Las desventajas del bioetanol son su menor densidad de energía, menor presión de vapor y su miscibilidad con el agua. El proceso de producción de bioetanol es similar para las dos generaciones de materias primas, salvo que para la segunda generación se requiere una etapa inicial de rompimiento de los polímeros celulósicos hacia azúcares fermentables (hidrólisis).

Todo el alcohol potable y más el alcohol fermentado industrial en los Estados Unidos, en la actualidad es elaborado a partir de granos. Típicamente, el maíz contiene en masa 15% de humedad, 7.7% proteína, 3.3% aceite, y 62% almidón. (Gupta y Demibras, 2010). En Brasil, el bioetanol se elabora a partir de la caña de azúcar y Brasil es el primer país en producir y hacer uso de un biocombustible en su flota de automóviles.

Un paso clave en la tecnología para la producción de etanol a partir de celulosa (y hemicelulosas) es la hidrólisis de la celulosa a azúcar. Después de esto, la tecnología de azúcar-etanol puede ser usada para la elaboración de biocombustibles. Debido a la robusta estructura molecular de biomasa, el pretratamiento es requerido antes de la hidrólisis enzimática para la producción de azúcares fermentables.

El tipo de desperdicio sólido formado durante la producción de bioetanol depende de la materia prima utilizada para su producción. Por ejemplo, si se produce a partir de caña de azúcar, se producen grandes cantidades de bagazo de caña, el cual tiene múltiples usos y aplicaciones, el uso más importante es usarlo como biocombustible sólido debido a su alto contenido energético. Se pueden cubrir los requerimientos energéticos en la producción de azúcar, en el proceso de obtención de etanol, además de generar energía eléctrica. Si el etanol se obtiene del proceso de molienda seca de granos de

cereal para extraer el almidón, además de etanol, se obtienen los granos secos de destilería con solubles (DDGS) que son un alimento de alta calidad para el ganado. Cuando se obtiene del proceso de molienda húmeda de los granos, junto con el etanol se obtiene aceite de maíz y gluten. Estos últimos también se utilizan como alimento para animales.

Si se utiliza yuca para su producción, los residuos son las cáscaras de las raíces que pueden usarse junto con los residuos fibrosos de la vinaza para producir hongos. Otro uso de los residuos fibrosos de la vinaza es como alimento para animales o como substrato en las fermentaciones en estado sólido.

Cuando la materia prima para la obtención de etanol es la biomasa lignocelulósica, la lignina es el principal residuo sólido. Este polímero puede ser aislado durante un paso de pretratamiento con solventes o con procesos oxidativos. Sin embargo, en la mayoría de los casos, la lignina permanece en la fracción sólida; después de la hidrólisis enzimática usando celulasas, la lignina permanece en la suspensión líquida hasta el fin del proceso y se recupera de la corriente de vinaza. La lignina tiene un alto valor energético y se puede usar como biocombustible sólido.

El uso de bioetanol presenta varias ventajas, reduce la alta dependencia hacia los combustibles fósiles, promueve la agricultura debido a la alta demanda de cultivos energéticos, se crean empleos, tanto en la agricultura como en la industria de producción de biocombustibles, por lo que las economías de las zonas rurales pueden ser beneficiadas, además de que la emisión de bióxido de carbono se reduce. Debido al desarrollo tecnológico en la producción de biocombustibles y a las tendencias del precio del petróleo, en un futuro cercano la conveniencia de usar bioetanol será todavía más alta.

Debe ponerse especial atención en los requerimientos energéticos de los procesos existentes para la producción de bioetanol, puesto que resulta contradictorio proponer la producción de un combustible que necesite de grandes cantidades de otro para obtenerlo, lo que además de elevar su costo, desmerita su valor en el ramo energético.

2.2 Procesos de purificación de bioetanol

Una vez que se ha llevado a cabo la producción de etanol por fermentación, se debe concentrar la mezcla obtenida. La corriente que sale del fermentador puede contener además de etanol, células de levadura u otros microorganismos productores de etanol y dependiendo de la materia prima empleada para su producción, se pueden encontrar azúcares no fermentados, oligosacáridos que resultan de la sacarificación incompleta de almidón o celulosa, granos de cereal agotados y triturados, lignina, otros productos de la fermentación como el glicerol, ácido láctico producido por bacterias contaminantes, pequeñas cantidades de ácido acético liberado durante la hidrólisis de la hemicelulosa, dióxido de carbono y sales disueltas, productos de excreción resultantes del metabolismo de las células microbianas, entre otros.

Sin embargo, los dos componentes principales son el agua (80 a 90% masa) y el alcohol, por la alta volatilidad y punto de ebullición menor que el del agua, la operación unitaria usada para su separación es la destilación convencional a una presión igual o mayor que la presión atmosférica. En el método convencional, el primer paso en el esquema de recuperación del etanol es la concentración del alcohol contenido en los caldos de cultivo en una columna de destilación que alcanza un destilado de alrededor del 50% masa. El siguiente paso es la rectificación de esta corriente para obtener un producto con una composición cercana a la de la mezcla azeotrópica de etanol-agua (90-95% masa). Una vez obtenida esta concentración se somete al proceso de deshidratación. La Figura 2.1 muestra este esquema.

Durante la fermentación se genera dióxido de carbono, como resultado del metabolismo microbiano. En la corriente gaseosa de salida del fermentador, junto con el CO_2 , se encuentran pequeñas cantidades de etanol volatilizado, así como un poco de agua y otras sustancias volátiles. Para evitar la pérdida de etanol, esta corriente gaseosa se alimenta a un lavador de gases donde un flujo de agua a contracorriente absorbe más del 98% masa de etanol. Este lavador de gases esta relleno de un cama empaquetada que favorece el contacto entre los gases ascendentes y la corriente líquida

descendente. La corriente gaseosa que sale es liberada a la atmósfera mientras que la corriente líquida que contiene cerca de 2.5% masa de etanol se une a la corriente líquida que sale del fermentador para alimentarse a la primera columna de destilación.

El tipo de platos que la primera columna de destilación que recibe la corriente líquida que sale del fermentador y concentra el etanol puede variar, se ha sugerido que los platos más adecuados para manejar sólidos y con una relativamente buena eficiencia de alrededor del 48% lo son los platos de válvula fija, tipo Nutter. La corriente líquida concentrada de etanol (35 a 50% masa) se remueve con una corriente lateral. Los vapores que salen del condensador parcial contienen principalmente dióxido de carbono, cerca de 84% masa, una cantidad significativa de etanol (12% masa) y una pequeña cantidad de agua.

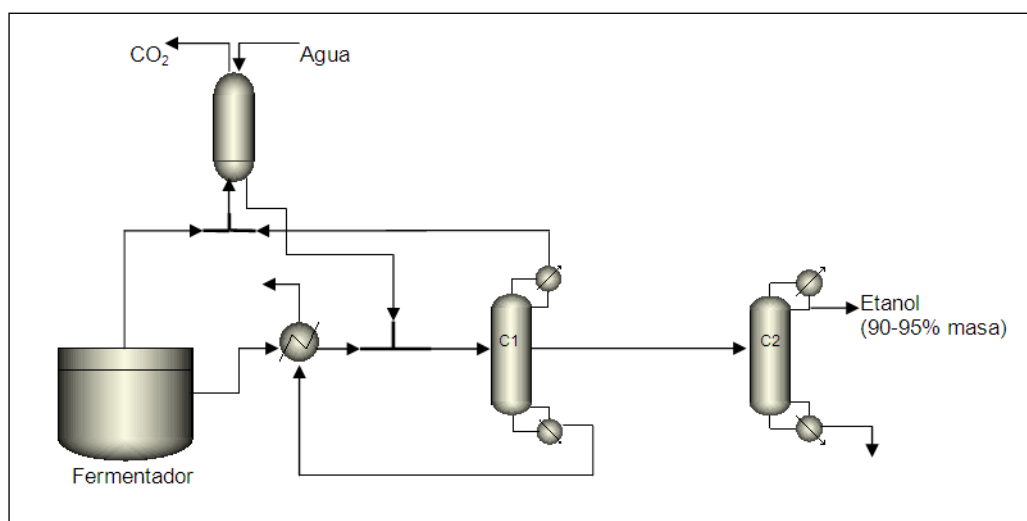


Figura 2.1 Esquema general de la concentración y rectificación del bioetanol.

En los fondos de esta primera columna, llamados vinaza, se encuentran concentrados las sustancias no volátiles y los sólidos suspendidos que entran junto con el caldo de cultivo. La composición de esta vinaza depende entonces de la materia prima empleada para la producción del biocombustible. El calor de esta corriente del fondo se utiliza para precalentar la corriente de entrada a la columna. Un ejemplo de una columna (Wooley et al., 1999) utilizada en este proceso tiene 32 platos, la alimentación entra al cuarto plato a partir del domo, la corriente lateral se extrae del plato 8, y la relación de

reflujo es de 6.1. La operación de la columna rectificadora que recibe la salida de la primera columna permite un destilado con una concentración de 90 a 92% masa de etanol, el cual es enviado al proceso de deshidratación. Los fondos de esta columna rectificadora contienen un muy bajo contenido del alcohol, menos del 1 % masa, la mayor parte del fondo es agua, como referencia de esta columna se menciona el ejemplo de este proceso antes mencionado (Wooley et al., 1999) , en el cual la segunda columna tiene 69 platos y hay una corriente adicional de alimentación proveniente del reciclo del proceso de deshidratación, ésta se alimenta en el plato 19 a partir del domo, la corriente principal de alimentación entra al plato 44, se emplean platos tipo Nutter de válvula fija y se utiliza una relación de reflujo del 3.2.

Los procesos comunes de deshidratación de alcohol son por reducción de presión, destilación azeotrópica, destilación extractiva, destilación extractiva con sales, adsorción y pervaporación.

2.2.1 Destilación a vacío

En la deshidratación de etanol por destilación a vacío se modifica el equilibrio líquido-vapor, a presiones menores a la presión atmosférica, la composición del azeótropo cambia a mezclas más ricas en etanol. La presión requerida para eliminar el azeótropo en mezclas etanol-agua es menor a 0.06 atm. (Cardona et al., 2010). La Figura 2.2 muestra este esquema.

Además, para obtener un producto de la pureza deseada, se necesitan columnas con un gran número de platos, arriba de 40 y una alta relación de reflujo. Estas condiciones implican elevados costos por las dimensiones del equipo y la energía requerida para mantener el vacío en las columnas. En esta configuración, no hay flujos o reflujos que conecten las dos columnas. En general, este tipo de destilación se emplea para mezclas azeotrópicas cuyo equilibrio líquido vapor sea susceptible de moverse con pequeños cambios de presión, esta condición no se cumple cabalmente en la mezcla etanol-agua.

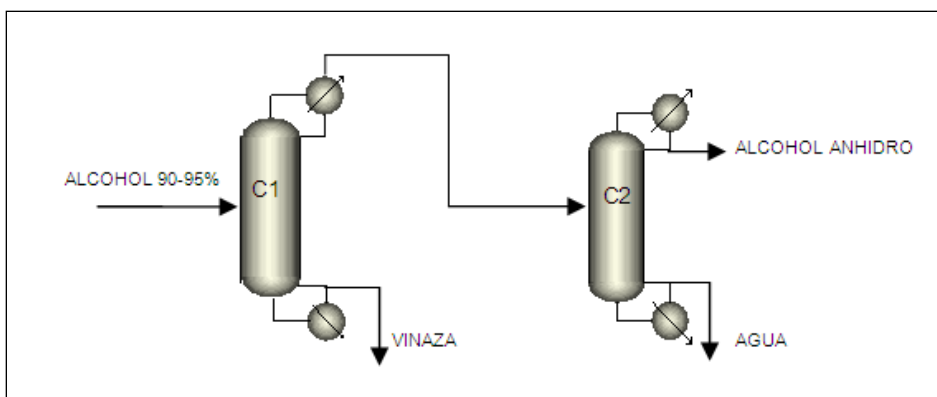


Figura 2.2 Diagrama de la deshidratación del etanol por destilación a vacío.
C1- Columna concentradora C2- Columna al vacío

2.2.2 Destilación azeotrópica

La destilación azeotrópica consiste en adicionar a la mezcla etanol-agua un tercer componente, el arrastrador que forma un nuevo azeótropo que facilita la separación del etanol con dos o tres columnas más de destilación. (Montoya et al., 2005). Las sustancias más usadas como arrastradores son el benceno, el tolueno, el n-pentano y el ciclohexano.

En el caso del benceno, la corriente que sale de la columna rectificadora con un contenido de 90 a 92% masa de etanol (Columna 2, Figura 2.3) entra a una columna deshidratadora (Columna 3, Figura 2.3), la cual se alimenta con benceno en el plato superior y en el fondo se obtiene alcohol con un contenido de agua menor al 1% masa. El vapor que sale por el domo es una mezcla ternaria con composición igual o cercana al azeótropo etanol-agua-benceno, éste se condensa y como su composición cae en zona de inmiscibilidad en el sistema de equilibrio ternario, la corriente que sale del condensador se envía a un decantador para separar las dos fases líquidas. Una fase rica en benceno que se recircula como reflujo a la columna deshidratadora y la otra corriente con el mayor contenido de agua se envía a una columna rectificadora de menores dimensiones para recuperar el benceno.

El destilado, rico en benceno, se recircula a la columna deshidratadora. La corriente del fondo de esta columna rectificadora contiene agua principalmente; si tiene algún

contenido importante de etanol, se envía a la columna concentradora. Así es como se logra separar el etanol del agua y recuperar la sustancia que arrastro al etanol.

Como el proceso se opera de manera continua, el benceno se está recirculando permanentemente. Sin embargo, como pequeñas cantidades de benceno salen con la corriente de etanol y la de agua, se requiere una corriente de reposición de benceno, la cual se alimenta al primer plato de la columna deshidratadora o se mezcla con la corriente que sale del decantador para enviarse a dicha columna.

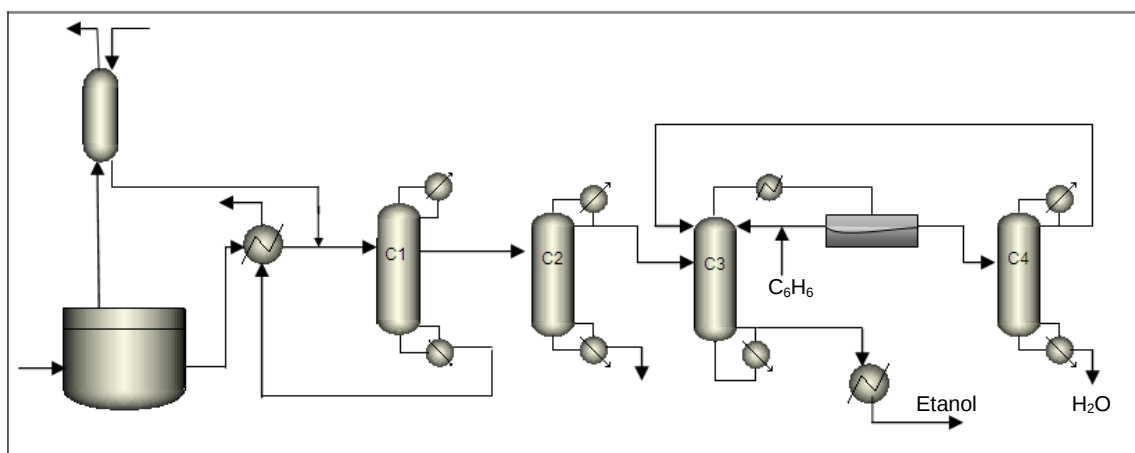


Figura 2.3 Deshidratación de etanol por destilación azeotrópica usando benceno como agente separador.

2.2.3 Destilación extractiva

Otro tipo de destilación es la destilación extractiva agregando un solvente o una sal. El efecto buscado al agregar un tercer componente a la mezcla es modificar la volatilidad relativa entre el etanol y el agua y facilitar así la separación sin formar un nuevo azeótropo. La Figura 2.4 muestra un esquema de destilación extractiva utilizando el solvente que tradicionalmente se ha utilizado en estos procesos, el etilenglicol. (Cardona et al., 2010).

El solvente se alimenta a un plato que se localiza por arriba del plato de alimentación donde entra la mezcla etanol-agua (Columna 3, Figura 2.4). En este esquema el etanol

anhidro se obtiene en el destilado de la columna extractiva, y el fondo se envía a otra columna para recuperar el solvente. El etilenglicol tiene muy baja volatilidad por lo que se recupera por el fondo para recircularse a la columna extractiva, antes de alimentarse a ésta, pasa por un intercambiador de calor, en el cual se calienta la mezcla de etanol que se alimenta a la columna y se enfría el etilenglicol a 80°C, temperatura a la cual se favorece la separación. La columna de recuperación del solvente (Columna 4, Figura 2.4) se opera a 0.2 atm para evitar una posible descomposición térmica del etilenglicol y así en el fondo no se alcanza una temperatura de 150°C.

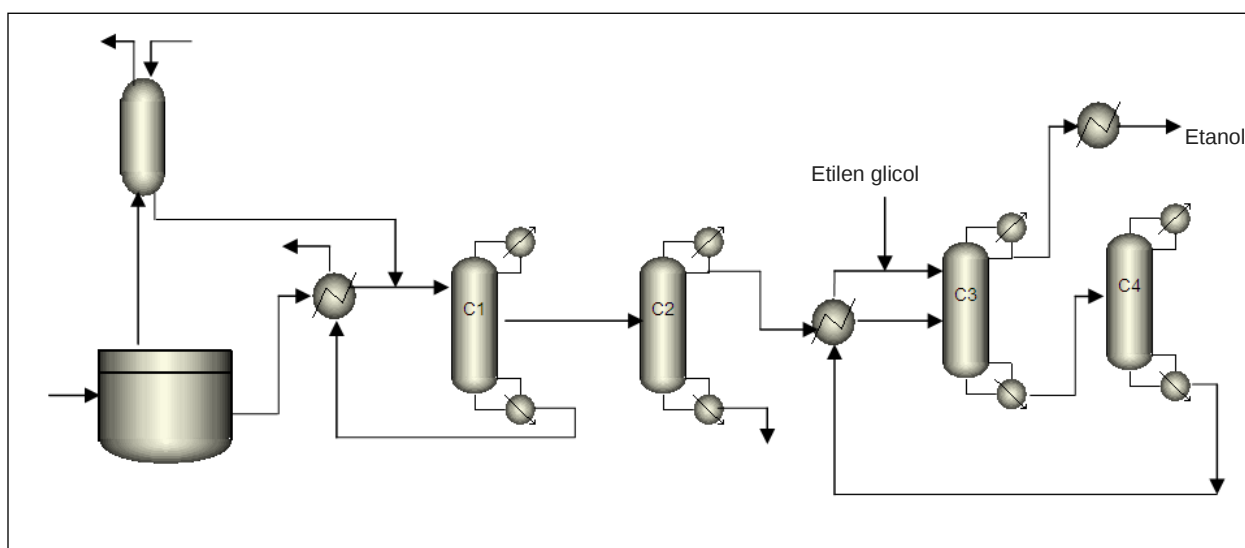


Figura 2.4 Deshidratación del etanol por destilación extractiva con etilenglicol.

En un principio, se propuso la gasolina como solvente para la extracción (Chinase y Zinnamosca,1990) , las fracciones de 7 y 8 carbonos provoca la inversión de la volatilidad relativa de la mezcla etanol-agua , así por el domo de la columna extractiva se obtiene el agua, con pequeñas cantidades de alcohol e hidrocarburos ligeros. El alcohol, junto con el solvente se obtiene por el fondo de la columna sin nada de agua por lo que se puede utilizar como combustible.

Las evaluaciones realizadas sobre el comportamiento dinámico de la destilación extractiva (Wolf, Maciel y Brito,1995) indican que la composición del destilado que contiene al etanol varía muy poco al variar el flujo del solvente, pero si hay variación con los cambios de las corrientes de reflujo y de alimentación.

2.2.4 Destilación extractiva salina

El uso de sales en la destilación extractiva se ha estudiado en los últimos años. Entre las sales estudiadas, cabe destacar el acetato de potasio (Sánchez y Cardona, 2005). Como las sales son componentes no volátiles, el destilado a obtener es mucho más fácil de separar. Por lo tanto se espera un costo energético más bajo que la destilación extractiva tradicional. Al disociarse la sal, hay una solvatación preferencial de los iones con el agua, por ser el menos volátil, este efecto provoca que la volatilidad del etanol aumente.

Se han simulado dos posibles esquemas usando acetato de potasio (Ligero and Ravagnani, 2003). En un primer esquema, la corriente diluida de etanol se alimenta directamente a la columna extractiva, se obtiene por el domo el etanol y el fondo pasa a un proceso de vaporización multietapa y secado para recuperar la sal. En el segundo esquema, la corriente diluida primero se pasa a una columna concentradora y luego a la columna extractiva con su posterior recuperación de la sal por medio del secado pulverizado. Este último esquema presenta más ventaja desde el punto de vista de costos energéticos. Una ventaja de la extracción con sales es que éstas no son tóxicas, por lo que este método podría remplazar a la destilación azeotrópica que usa benceno, sustancia muy tóxica, como arrastrador.

Por otro lado, se han desarrollado modelos para la destilación extractiva salina usando como sal cloruro de calcio. (Llano-Restrepo y Aguilar-Arias, 2003). Este tipo de modelos toma en cuenta la contribución de la sal a la entalpía de la fase líquida y permite la simulación del equilibrio de fases y de las propiedades termodinámicas de estos sistemas que involucran electrolitos y solventes cuyo comportamiento es altamente no lineal y dificultaba mucho su estudio.

Con estos modelos rigurosos teóricamente fundamentados se puede predecir la obtención de etanol anhidro usando cloruro de calcio. Este método de deshidratación del etanol se descarto porque aunado al problema del comportamiento no ideal para su

modelación; se presentan problemas técnicos por el transporte de la sal; la disolución y posterior recristalización, así como la necesidad de materiales resistentes a la corrosión (Pinto et al., 2000).

Además del uso de las sales inorgánicas, también se ha estudiado la posibilidad de usar polímeros hiperramificados como las poliesteramidas para este método de extracción. Estos polímeros muestran una eficiencia de separación y una selectividad notable, y sus propiedades físico-químicas se pueden adecuar dependiendo de la aplicación requerida. La recuperación de estos polímeros se puede llevar a cabo por medio de lavado, evaporación, secado o cristalización (Sánchez y Cardona, 2005; Seiler et al., 2003).

2.2.5 Adsorción

La adsorción es otro proceso de separación ampliamente utilizado para la deshidratación de etanol. En esta operación la mezcla agua-etanol pasa a través de un equipo generalmente cilíndrico que contiene un lecho con material adsorbente. Debido a la diferencia en la afinidad de las moléculas de agua y etanol por el adsorbente, el agua queda atrapada en la cama, mientras que el etanol pasa a través de la cama y así la concentración del etanol aumenta en la corriente de salida.

A principios de los años 80's se propuso utilizar diferentes biomateriales como adsorbentes para deshidratar el etanol, tales como maíz, xilano, celulosa, rastrojo de maíz, harina de maíz, paja de trigo, y bagazo de caña de azúcar por estar disponibles y ser fácilmente utilizables. Se demostró que estos polisacáridos son buenos adsorbedores y se pueden usar para separar el etanol del agua (Hong et al., 1982; Ladisch y Dick, 1979; Ladish et al., 1984; Westgate y Ladisch, 1993).

Está demostrado con estudios de planta piloto que una cama de granos molidos de maíz puede concentrar etanol de un 91% a más de un 99% masa. La cama puede ser usada durante varios ciclos regenerativos, hasta más de 30 (Tanaka y Otten, 1987);

esta cama adsorbedora puede utilizarse en un principio como una fuente de almidón para la producción del bioetanol. Los costos energéticos del proceso de adsorción son más bajos que la destilación azeotrópica.

Recientemente, se ha encontrado que otros materiales feculentos tienen gran capacidad de adsorción similar a adsorbentes inorgánicos cuando la mezcla a separar contiene alrededor del 10% masa de agua. Además, la modificación enzimática utilizando α -amilasa contribuye a mejorar las propiedades adsorbedoras del almidón (Beery y Ladish, 2001).

Sin embargo, la tecnología que ha tenido más desarrollo para la adsorción de agua en la industria del bioetanol y ha desplazado a la destilación azeotrópica es el uso de los tamices moleculares. Los tamices moleculares son materiales rígidos granulares con forma esférica o cilíndrica fabricados a partir de aluminosilicatos de potasio, zeolitas. Se caracterizan por su excelente capacidad para retener sobre su superficie tipos definidos de especies químicas. Una característica que debe cumplir la mezcla para usar este método, es que la cantidad de sustancia a separar debe ser pequeña. Se clasifican según el tamaño nominal de los poros internos que proveen acceso al volumen libre intersticial encontrado en sus estructura microcristalina.

Los tamices comúnmente utilizados para deshidratar etanol tienen un diámetro de poro de 3 Å. Al tener la molécula del agua un diámetro más pequeño, se adsorbe en esta estructura mientras que el etanol no, pues su tamaño de molécula es de 4.46 Å, mayor a los poros y pasa a través del tamiz sin adsorberse en el lecho.

La adsorción requiere de ciclos regenerativos, esto es, una vez que el lecho se satura, se necesita desorber el agua para poder reutilizar el material adsorbente. Para regenerar el tamiz, se utiliza gas caliente pero éste deteriora rápidamente al tamiz por el choque térmico, en especial si en el ciclo anterior de adsorción de agua la alimentación fue una corriente líquida.

Para contrarrestar este deterioro, se desarrolló una tecnología que involucra cambios de presión, se utilizan dos lechos adsorbedores. Mientras que de un lecho se obtienen vapores de etanol sobrecalentado bajo presión, el otro lecho es regenerado al vacío utilizando una porción de los vapores de etanol obtenidos en la otra cama. La corriente que entra a este sistema de dos lechos es el vapor que sale de la columna de rectificación que contiene de 90 a 92% masa de etanol. Los vapores de etanol que se obtienen del ciclo regenerativo con 28% masa de agua se recirculan a la columna de rectificación. (Montoya et al.,2005 ; Wooley et al.,1999).

Con este esquema, la vida de los tamices se prolonga por varios años y en consecuencia los costos de remplazo de material adsorbente son muy bajos y los costos de operación se reducen. (Guan y Hu, 2003; Madson y Monceaux, 1995). La Figura 2.5 muestra esta tecnología.

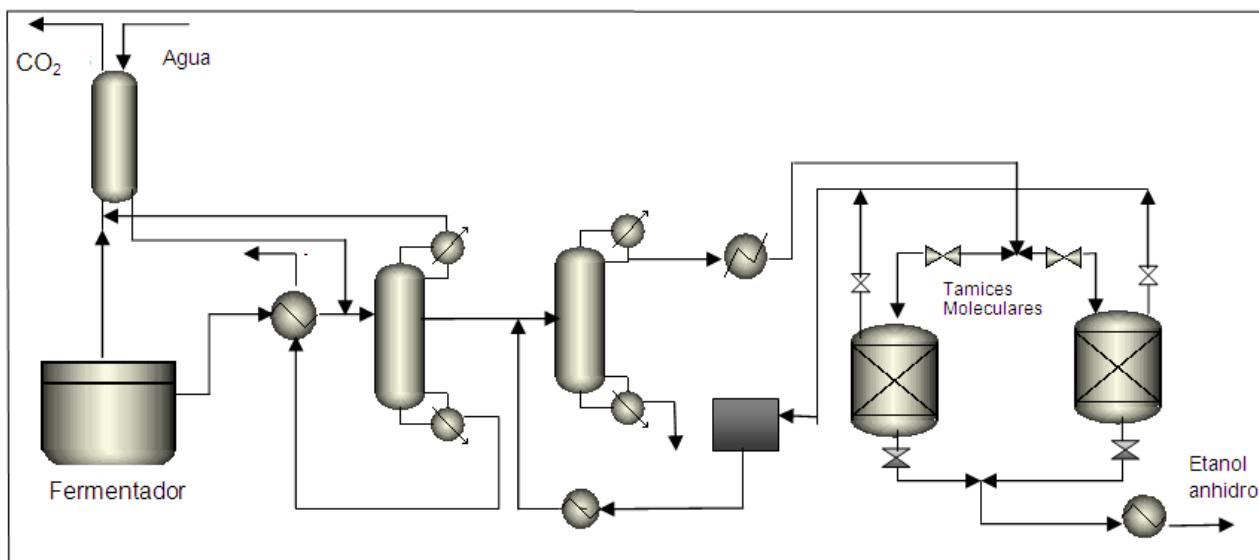


Figura 2.5 Esquema de deshidratación de etanol con tamices moleculares.

2.2.6 Pervaporación

La pervaporación es una operación que se basa en la separación de una mezcla líquida de dos componentes por una serie de módulos de membrana selectiva no porosa bajo un gradiente de presión.

La Figura 2.6 (Cardona et al., 2010) muestra este proceso en el que el agua pasa a través de la membrana se remueve como corriente gaseosa (permeado) mientras que por el otro lado de la membrana circula la alimentación y se va concentrando el etanol, obteniéndose una concentración de etanol mayor a la composición del azeótropo. El agua se condensa y puede recircularse a la columna de rectificación.

La pervaporación comenzó a ser una operación utilizada industrialmente cuando las membranas de alcohol polivinílico (PVA) se desarrollaron a finales de los años 80's. Estas membranas presentan una alta selectividad al favorecer el paso del agua a través de ellas y una alta retención de diversos solventes orgánicos.

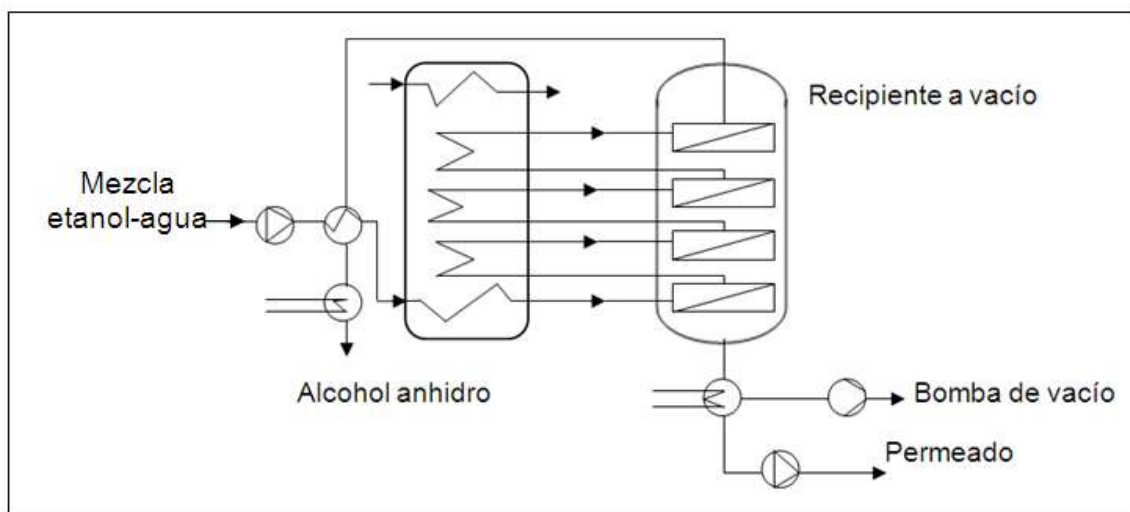


Figura 2.6 Diagrama de pervaporación para deshidratación del etanol.

La pervaporación ofrece varias ventajas si se compara con la destilación extractiva o azeotrópica; el producto no contiene trazas de solvente o sustancias acarreadoras, el arranque y paro del equipo requieren mínimo trabajo y supervisión y las unidades de pervaporación son compactas y no requieren grandes espacios como las torres de destilación.

Como este proceso de separación consume mucha menos energía que las operaciones convencionales de destilación, el uso de la pervaporación se ha vuelto muy promisorio pues existe un permanente desarrollo de la tecnología de la fabricación de membranas.

2.2.7 Caso estudio de comparación de costos de los distintos procesos de deshidratación del bioetanol

Quintero et al., (2007) hicieron una estimación de los costos de los procesos de deshidratación por destilación al vacío, destilación azeotrópica, destilación extractiva y con tamices moleculares. Se simularon los 4 esquemas de separación partiendo de las mismas condiciones de entrada, una corriente saliendo del fermentador con 11.4% masa de etanol y se tomaron en cuenta las propiedades físico-químicas de los otros componentes del caldo de cultivo. La simulación de los balances de masa y energía se llevo a cabo con el paquete Aspen Plus.

La composición de la corriente considerada de entrada al proceso de separación es la del caldo de cultivo que sale de un fermentador y cuya biomasa ha sido removida por centrifugación, tomaron como composición inicial en porciento masa de 63.70% agua, 11.40% etanol, 10.80% CO₂, 7.44% proteína, 1.71% ácido linoleico, 1.50% celulosa, 1.12% ácido oleico, 1.4 % ceniza, 0.38% glucosa, 0.22% dextrina. 0.05% lignina y 0.01% almidón. El flujo másico de la alimentación fue establecido de 152 153 kg/hr.

Una vez realizados los diseños preliminares y finales simulando con los módulos de métodos cortos y rigurosos de Aspen Plus, se hizo la estimación económica con el Evaluador de Procesos Aspen Icarus.

Para la simulación de la destilación azeotrópica se usó benceno como agente de separación y para la destilación extractiva etilenglicol como solvente. La Tabla 2.1 muestra los resultados. Sus resultados muestran la inconveniencia de usar destilación a vacío.

En contraste, la adsorción con tamices moleculares muestra los mejores resultados por sus bajos costos de operación, presenta bajos costos energéticos. Además de que no se requieren las columnas de destilación que se ocupan para la destilación azeotrópica y la extractiva, ni un tercer componente como el benceno o el etilenglicol.

Tabla 2.1 Costos de capital y operación (en dólares US) para distintas tecnologías de separación y deshidratación utilizadas para la producción de etanol.

Resultados	Unidades	Destilación a vacío	Destilación azeotrópica	Destilación Extractiva	Tamices Moleculares
					142 726
Producción de etanol	kg/año	141 560 084	142 609 349	141 897 940	998
Costos totales de capital	US\$	14 156 063	9 547 963	9 525 920	12 809 706
Costos totales de operación	US\$/año	11 539 808	8 943 642	8 023 714	7 730 563
Fluidos de servicios	US\$/año	9 063 508	7 113 850	6 266 715	5 821 429
Mano de obra	US\$/año	600 000	600 000	600 000	600 000
Costos de mantenimiento	US\$/año	381 000	78 200	75 100	191 000
Otros	US\$/año	1 495 300	1 151 592	1 081 899	1 118 134
Costos Unitarios de Capital	US\$/kg	0.1	0.067	0.0671	0.0897
Costos Unitarios de operación	US\$/kg	0.0815	0.0627	0.0565	0.0542

2.3 Extracción líquido-líquido (E-L-L) para la obtención de etanol anhidro

La extracción líquido-líquido para obtener etanol anhidro tratando de bajar los costos energéticos frecuentemente criticados al considerar al bioetanol como combustible han sido estudiados (Ruiz et al., 1987). Ruiz y colaboradores estudiaron la extracción líquido con líquido y propusieron esquema de separación con dos tipos de solventes, uno menos volátil que el etanol, 2-etilhexanol y otro solvente más volátil, el diclorometano.

Para poder proponer el esquema de separación se hizo experimentación, la Figura 2.7 muestra los datos experimentales del equilibrio líquido-líquido con el solvente 2-etilhexanol. A partir de los datos experimentales obtuvieron un modelo termodinámico UNIQUAC. La Figura 2.8 muestra el diagrama de equilibrio L-L del modelo obtenido.

El esquema de separación propuesto se muestra en la Figura 2.9. y los flujos molares y composiciones se muestran en la Tabla 2.2. La corriente 1 proviene del fermentador con 20% mol de etanol, se alimenta a la columna extractiva P y se obtiene un refinado (corriente 3) con menos del 0.0002% mol de etanol. El extracto (corriente 2) pasa a un intercambiador de calor donde se calienta a una temperatura cercana a su punto de ebullición, se alimenta al plato 6 de la columna Q de deshidratación con 24 platos, el

fondo de esta primera columna de destilación, que contiene únicamente etanol y solvente entra al plato 5 de la columna de destilación R con 9 platos para obtener en el destilado únicamente etanol (corriente 9) y el fondo, contiene al solvente y parte de esta se recicla a la columna de extracción y otra parte se pasa al intercambiador de calor para enfriarse con el extracto a una temperatura cercana a su punto de ebullición y alimentarse a la parte superior de la primera columna.

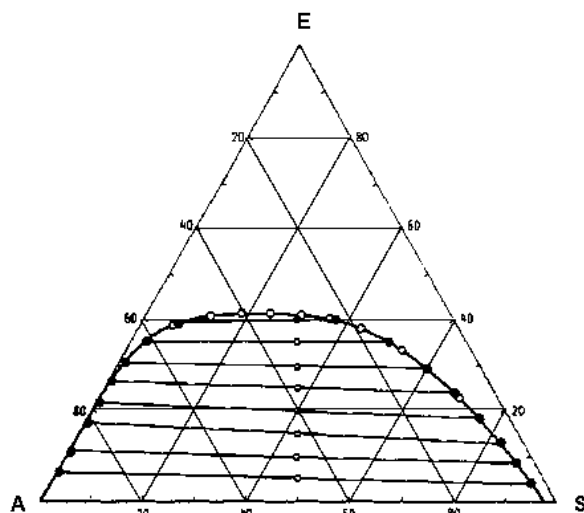


Figura 2.7 Diagrama de equilibrio líquido-líquido experimental para la mezcla (A) agua-(E) etanol-(S) 2-etilhexanol, % masa a 25°C.

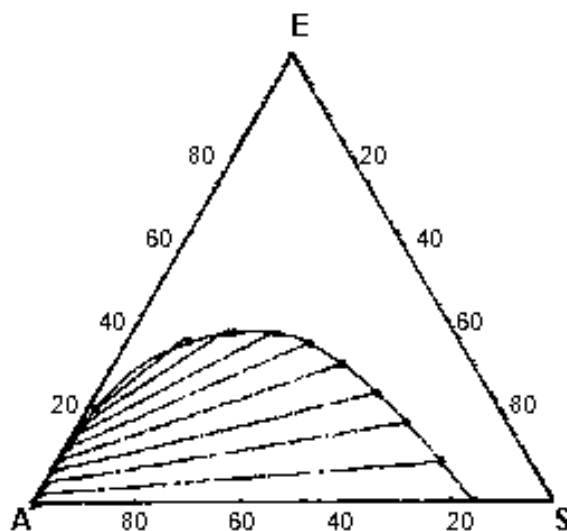


Figura 2.8 ELL para la mezcla agua-etanol-2etilhexanol, % mol con modelo UNIQUAC a 25°C.

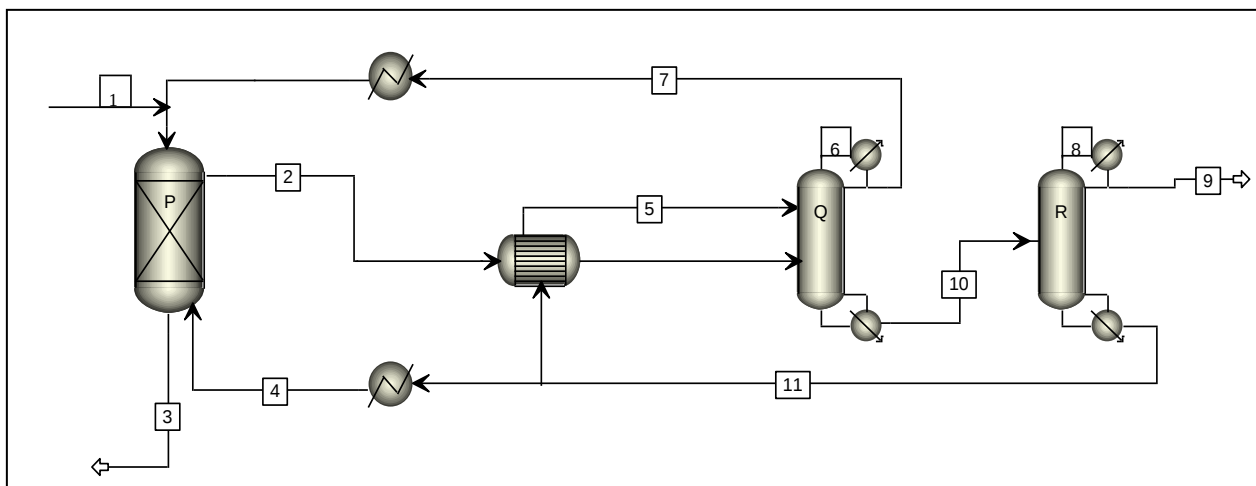


Figura 2.9 Diagrama propuesto para extracción líquido-líquido con 2-etilhexanol. P = columna de extracción. Q = columna deshidratadora. R = Columna de recuperación de solvente.

Tabla 2.2 Flujos molares y composiciones del esquema de la figura 2.9.

Corriente	Flujo molar (mol/seg)	Agua,% mol	Etanol, %mol	2-Etil hexanol, %mol
1	5	80	20	
2	4.83	22	28	50
3	4	99.97	0.02	0.01
4	2.45			100
5	5.93			100
6	5.36	75	25	
7	1.41	75	25	
8	2.20		100	
9	1		100	
10	6.93		14.4	85.6
11	8.35			100

La mezcla inicial a separar tenía una concentración inicial de 40% masa de etanol y el requerimiento energético reportado por kilogramo de etanol anhidro obtenido es de 8965 Kilojoules.

Con base en este estudio, se propone buscar un solvente con un coeficiente de distribución mayor para el etanol y así disminuir el flujo de la corriente 4, con un factor de separación mayor que permita disminuir reflujo en la columna de deshidratación, que

tenga un efecto mayor en el aumento de la volatilidad relativa del agua con el etanol para poder disminuir las corrientes 5 y 6, ya que se ocuparía menos solvente para aumentar esta volatilidad relativa. Se sugiere utilizar un solvente con menor capacidad calorífica para que disminuya la entalpía de la corriente 11 (y corriente 4), y que la solubilidad del solvente en agua sea lo suficientemente baja para no tener que remover y recuperar el solvente del refinado (corriente 3). Se observa en este esquema los inconvenientes de que el extracto (corriente 2) tiene un alto contenido de agua, esto requiere una columna grande para separar ahora el agua de una mezcla ternaria, además que se arrastra etanol en el residuo (corriente 3).

Para estudiar las ventajas y desventajas que tiene utilizar un solvente más volátil que el etanol, Ruiz et al. (1988) seleccionaron al diclorometano para estudiar la extracción líquido-líquido. Obtuvieron experimentalmente los datos del equilibrio ternario para el sistema agua-etanol-diclorometano a 25°C, la Figura 2.10 muestra los datos experimentales del equilibrio líquido-líquido de la mezcla ternaria.

También correlacionaron simultáneamente con los datos de equilibrio líquido-vapor para los sistemas agua-etanol y etanol-diclorometano encontrados en la literatura (Gmehling, J.; Onken, U., 1977). Utilizaron la ecuación UNIQUAC para reproducir los datos experimentales de ambos equilibrios. La Figura 2.11 muestra el equilibrio líquido-líquido de la mezcla ternaria obtenida con el modelo UNIQUAC. Con los datos obtenidos, calcularon los flujos de recirculación del solvente y los requerimientos energéticos para lograr la separación y recuperación de solvente y así determinar las propiedades que otro solvente debe ofrecer para disminuir los requerimientos de este caso. Ellos propusieron el esquema de la Figura 2.12.

El proceso consiste en la extracción del etanol con diclorometano y la separación del agua disuelta en el extracto por destilación azeotrópica; el punto de ebullición del diclorometano es 40°C, pero existe un azeótropo formado por una mezcla heterogénea de agua y diclorometano. El punto de ebullición de éste azeótropo es 38°C y la

composición de la fase vapor en equilibrio es 6.7 % mol de agua y 99.3 % mol de diclorometano.

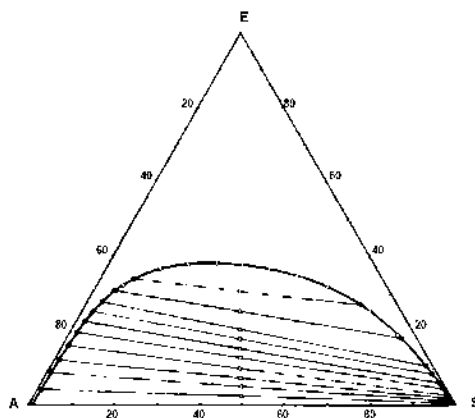


Figura 2.10 ELL experimental para la mezcla (A) agua-(E) etanol-(S) diclorometano, % masa a 25°C.

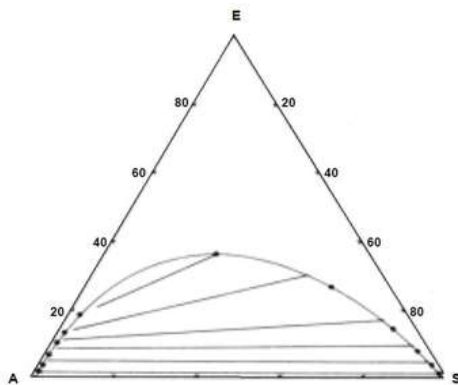


Figura 2.11 ELL para la mezcla agua-etanol-diclorometano, %mol con modelo UNIQUAC a 25°C.

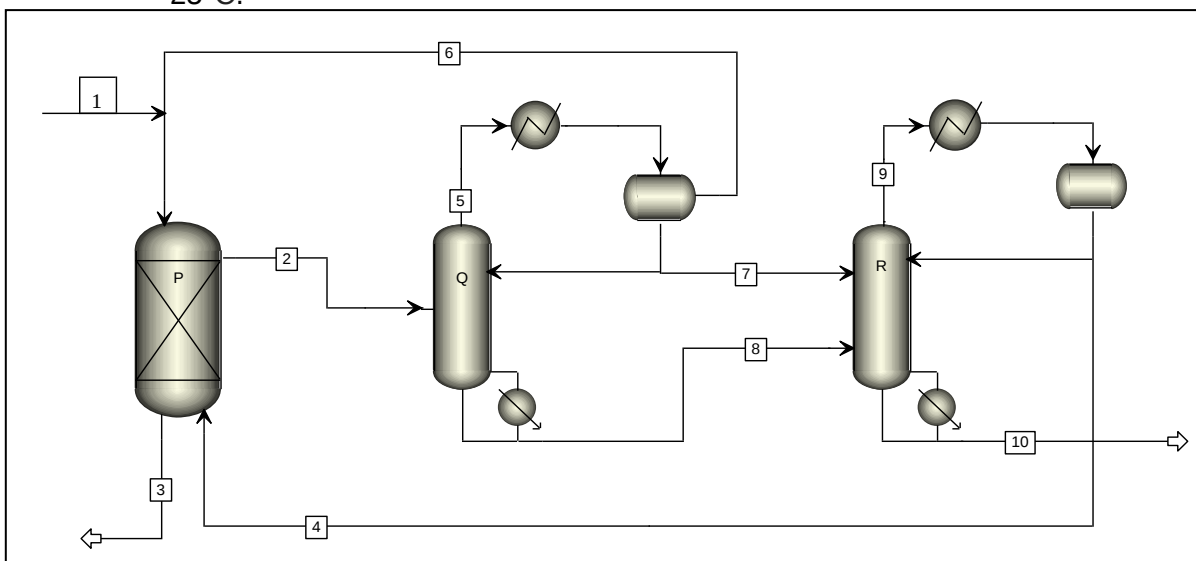


Figura 2.12 Esquema de destilación extractiva con dicloroformo.

P = Columna de Extracción L-L. Q = Columna de destilación azeotrópica. R = Columna de destilación para recuperación de solvente.

La corriente de fondo de la columna Q y una porción de la fase orgánica del decantador (corriente 7) son transferidas a la columna de destilación R, donde son separados en un vapor que sale por el domo (corriente 4) y una corriente de fondo que contiene solo etanol (corriente 10).

La columna Q se diseñó con el método gráfico de Torres-Marchal. La columna R se diseñó con el método de McCabe-Thiele al considerarla binaria por la pequeña cantidad de agua y asumiendo que ésta sale de la columna junto con el diclorometano. Las alimentaciones se consideraron como líquidos saturados. Como los calores latentes de vaporización para los componentes involucrados son muy diferentes (alrededor de 40 kJ/mol tanto para el etanol como para el agua y 30 kJ/mol para el diclorometano), se consideraron pseudo pesos moleculares. Para el diseño de la columna de extracción a 25°C se utilizó el método gráfico de Hunter Nash. La Tabla 2.3 muestra los flujos del proceso.

Reportaron que los mayores requerimientos energéticos del proceso son los calores latentes de vaporización de las corrientes 5 y 9 en las columnas Q y R, 899kJ/mol de etanol, esto hace que este proceso de separación con diclorometano resulte muy poco atractivo económicamente, ya que la energía requerida es una fracción importante del calor liberado por el etanol al quemarse, 1360 kJ/mol. Los requerimientos energéticos utilizando diclorometano como solvente fueron mayores que los requeridos con el 2-etilhexanol. Sin embargo, ambas columnas de destilación operan a bajas temperaturas, por lo tanto, la energía del hervidor puede ser suministrada por calor de deshecho o por energía solar.

Se observa que el extracto, corriente 2, contiene agua que hay que eliminar en columna Q, misma que no se logra eliminar por completo, pues va parte en la corriente del solvente que se recircula. Por otro lado, la corriente de residuo, corriente 3, lleva pequeñas cantidades de solvente y de etanol, esto hace necesario un tratamiento posterior de esta corriente. El etanol que no se logra llegue a la columna R, donde se obtiene por el fondo, se recircula en la corriente 6 a la columna de extracción.

Tabla 2.3 Flujos molares y composiciones del esquema de la figura 2.12.

Corriente	Flujo molar (mol/seg)	Agua, % mol	Etanol, %mol	Diclorometano, %mol
1	5	80	20	
2	10.04	3.00	10	87.0
3	4	99.7	0.02	0.28
4	8.78	0.50		99.5
5	8.07	4.40	1.90	93.7
6	0.27	97.2	2.47	0.33
7	2.60	1.20	1.90	96.9
8	7.17	0.20	13.0	86.8
9	21.91	0.50		99.5
10	1		100	

La mezcla inicial a separar tenía una concentración inicial de 40% masa de etanol y el requerimiento energético reportado es de 19 515 Kilojoules por kilogramo de etanol anhidro obtenido.

Ruiz et al. (1988) recomiendan los siguientes 6 puntos para un solvente con bajo punto de ebullición con propiedades más favorables que las del diclorometano, que reduzcan el contenido energético de las corrientes 5 y 9:

- 1) Un coeficiente de distribución mayor para el etanol para aumentar la concentración de etanol en la corriente 2 y así reducir la cantidad de solvente que se debe evaporar.
- 2) Se necesita un factor de separación mayor para reducir la concentración de agua en la corriente 2 y así reducir el reflujo en la columna Q y el flujo de la corriente 5.
- 3) El azeótropo heterogéneo de mínimo punto de ebullición formado con etanol-agua-solvente debe tener una composición en la fase vapor en equilibrio con una mayor relación agua/solvente. Así, la relación de reflujo en la columna Q y el flujo de la corriente 5 disminuyen.

- 4) En la región completa de composiciones, las volatilidades relativas del solvente al etanol deben ser mucho mayor que 1. Las volatilidades relativas cercanas a 1 se deben evitar para que la relación de reflujo en la columna R y el flujo de la corriente 9 disminuyan.
- 5) El calor latente del solvente debe ser menor para así reducir los requerimientos energéticos necesarios para la evaporación de las corrientes 5 y 9.
- 6) Si el punto de ebullición del solvente fuera menor, o aún menor que la temperatura ambiente, la columna de extracción P necesitaría ser operada a presiones ligeramente superiores a la atmosférica. Sin embargo, los costos energéticos de las columnas Q y R serían aún así económicos.

Capítulo 3. Selección de solventes

Las características del solvente adecuado (Seader et al., 2011) para llevar a cabo la extracción líquido-líquido para separar la mezcla agua-etanol son:

- Solvente orgánico recomendado para mezclas acuosas.
- Alta selectividad por el etanol en relación al agua para minimizar la necesidad de separar el agua del solvente.
- Alta capacidad de solubilizar al etanol para minimizar la relación solvente-alimentación.
- Solubilidad mínima con el agua.
- Volatilidad suficientemente diferente de la del etanol para poder recuperar al solvente por destilación, pero no muy alta para que no se requiera extraer a una presión alta, tampoco una volatilidad muy baja que requiera una muy alta temperatura para recuperar al solvente.
- Estabilidad para maximizar la vida del solvente y minimizar los requerimientos de solvente fresco.
- Debe ser inerte para permitir el uso de materiales comunes en los equipos.
- Baja viscosidad para facilitar la separación de fases, minimizar la caída de presión y proveer una tasa alta de transferencia de masa del etanol.
- No debe ser tóxico para que se use de manera segura.
- Disponibilidad a un costo relativamente bajo.
- Tensión interfacial moderada para balancear la facilidad de dispersión y promover la separación de fases.
- Densidad muy diferente al agua para lograr que el extractor tenga una gran capacidad de separación.
- Debe ser compatible con el etanol y el agua para evitar contaminación.
- No debe presentar la tendencia a formar una capa de impurezas en las superficies de los líquidos.

La selección del solvente es un compromiso entre todas las propiedades arriba mencionadas. Sin embargo, se le da prioridad a la selectividad y a las cuestiones ambientales, seguido por el costo.

Cuando se tiene el equilibrio líquido-líquido entre las dos fases, la acuosa y la orgánica se cumplen la siguiente condición:

$$(\gamma_E)^I (x_E)^I = (\gamma_E)^{II} (x_E)^{II} \quad (3-1)$$

Donde:

γ_E es el coeficiente de actividad del etanol

x_E es la fracción molar del etanol

I es la fase del refinado, rica en agua

II es la fase del extracto, rica en el solvente

El coeficiente de distribución para el etanol esta dado por:

$$K_{DE} = \frac{(x_E)^{II}}{(x_E)^I} = \frac{(\gamma_E)^I}{(\gamma_E)^{II}} \quad (3-2)$$

El coeficiente de distribución para el agua es:

$$K_{DW} = \frac{(x_W)^{II}}{(x_W)^I} = \frac{(\gamma_W)^I}{(\gamma_W)^{II}} \quad (3-3)$$

El coeficiente de distribución para el solvente es:

$$K_{DS} = \frac{(x_S)^{II}}{(x_S)^I} = \frac{(\gamma_S)^I}{(\gamma_S)^{II}} \quad (3-4)$$

Donde:

γ_w es el coeficiente de actividad del agua

x_w es la fracción molar del agua

γ_s es el coeficiente de actividad del solvente

x_s es la fracción molar del solvente

La selectividad relativa, o factor de separación del etanol con respecto al agua, se obtiene de la relación de las ecuaciones (3-2) y (3-3):

$$\alpha_{EW} = \frac{K_{DE}}{K_{DW}} = \frac{(x_E)^{II}/(x_E)^I}{(x_W)^{II}/(x_W)^I} = \frac{(\gamma_E)^I/(\gamma_E)^{II}}{(\gamma_W)^I/(\gamma_W)^{II}} \quad (3-5)$$

Para una alta selectividad, α_{EW} debe ser alta, así en equilibrio, hay una alta concentración de etanol en el solvente y baja concentración de agua en éste. Una primera estimación del factor de separación se puede hacer con el cálculo de los coeficientes de actividad a dilución infinita del alcohol en las dos fases y del agua en la fase del extracto y $(\gamma_W)^I = 1$ a dilución infinita.

Para una capacidad alta de solvente, K_{DE} debe ser alta. Para tener buena recuperación del solvente, K_{DS} debe ser alta y K_{DW} debe ser lo más pequeña posible para minimizar los contenidos de solvente en el refinado y de agua en el extracto, este será el caso si los coeficientes de actividad $(\gamma_S)^I$ y $(\gamma_W)^{II}$ a dilución infinita son grandes.

El solvente seleccionado debe disminuir el coeficiente de actividad del soluto en la mezcla a separar. Se recomienda considerar las interacciones moleculares para la discriminación de solventes e ir acotando el número posible de solventes.

Seader et al. (2011) presentan una tabla donde se clasifican solutos y solventes en nueve grandes grupos químicos y se muestra el efecto del solvente en el coeficiente de actividad del soluto, si éste disminuye, aumenta o no tiene efecto alguno.

Para el caso del etanol, los solventes que disminuyen el coeficiente de actividad del etanol son los ácidos y los alcoholes aromáticos, mientras que los alcoholes parafínicos, las amidas con hidrógenos activos no tienen efecto alguno y los otros grupos químicos, como las parafinas, aumentan el coeficiente de actividad del etanol. El fenol y el alcohol bencílico que son alcoholes aromáticos, serían buenas opciones para la extracción, pero el residuo que se busca sea solo agua, arrastraría parte considerable de estos alcoholes, por la pequeña solubilidad que tienen con el agua.

3.1 Antecedentes de equilibrio-líquido-líquido

Offeman y colaboradores (2005a) realizaron un estudio para medir los coeficientes de distribución del etanol en diversos alcoholes para la separación de mezclas acuosas de etanol por extracción líquido-líquido. Ellos buscaron eliminar las posibles causas por las que estos valores varían tanto en la literatura. Los factores a los que ellos atribuyen las discrepancias son el arrastre, el equilibrio incompleto, impurezas y los cambios de temperatura durante la preparación de las muestras para su análisis.

La Tabla A.1 muestra los solventes estudiados y los resultados encontrados. Sus experimentos los realizaron con mezclas iniciales agua-etanol al 5% masa de etanol y a 33°C. Los coeficientes de distribución y factores de separación están dados por:

$$K_{DE} = \frac{[EtOH]_{org}}{[EtOH]_{aq}} \quad K_{DW} = \frac{[H_2O]_{org}}{[H_2O]_{aq}} \quad \text{Donde } [] = \% \text{ peso} \quad \text{y} \quad \alpha = \frac{K_{DE}}{K_{DW}} \quad (3-6)$$

Offeman et al. (2005b) realizaron un estudio posterior con 57 alcoholes. Ellos enfocaron su estudio para observar como variaban el factor de separación (α) y el coeficiente de distribución (K_{DE}) con la estructura química de los alcoholes.

Ellos encontraron que factores tales como la longitud de la cadena de carbonos, la posición del grupo hidroxilo y la estructura de la ramificación cuando existe, influyen en la separación por extracción líquida. Las mediciones las realizaron a 33°C con una concentración inicial de alcohol del 5% masa. Las A.2, A.3 y A.4 muestran los resultados obtenidos y las tendencias en los valores de α comparados con los K_{DE} se pueden observar en la Figura 3.1.

Los alcoholes lineales no ramificados se comportan de manera lineal dentro de cada familia, y α se incrementa al estar más alejado el grupo OH-. Para los alcoholes con el grupo hidroxilo en el carbono 1, el factor de separación es casi constante al aumentar el valor del coeficiente de distribución conforme disminuye el número de carbonos en la cadena, para los alcoholes con el grupo hidroxilo en el carbono 2, α disminuye con una

pequeña pendiente conforme el coeficiente de distribución aumenta al disminuir el número de carbonos en la cadena.

Para los alcoholes con el grupo OH- en el carbono 3, el factor de separación disminuye conforme K_{DE} aumenta con una pendiente mayor. Los alcoholes con el OH- en carbono 4 se comportan de manera similar a los de la posición 3, con una pendiente un poco mayor. Los valores de α para los dos alcoholes con el grupo hidroxilo en el carbono 5 están arriba, pero con una pendiente paralela a los alcoholes con el OH- en los carbonos 3 y 4, y el factor de separación del 6-undecano está un poco arriba de los de la posición 5 y tiene el valor más alto para el factor de separación.

Los valores obtenidos para los alcoholes ramificados esta muy dispersos, se observan unos puntos arriba y otros debajo de los compuestos lineales con la misma posición del grupo hidroxilo.

Los compuestos cíclicos presentan valores pobres comparados con sus alcoholes lineales equivalentes. Por ejemplo, el 3-metilciclohexanol tiene un α de 10.2 comparado con el valor del 4-heptanol, con α de 21.1. El valor tan bajo puede deberse a la menor movilidad que presentan los ciclos en comparación con las cadenas.

Offeman et al. (2010) estudiaron un grupo de ácidos como posibles solventes para usarse en la extracción líquido-líquido (Tabla A.5). Los resultados los compararon con los valores obtenidos para los alcoholes con estructura similar. En todos los casos, los ácidos presentaron un factor de separación mayor, pero menor capacidad que los alcoholes, es decir menores valores de K_{DE} .

Por otro lado, analizaron la toxicidad del solvente ácido en el caldo de cultivo para cuando se realiza la extracción líquido-líquido junto con la fermentación. Los ácidos con más de 16 carbonos fueron los que no inhibían la reacción, ni eran tóxicos. De la misma manera que en los dos estudios anteriores, su mezcla inicial tenía 5% masa de etanol.

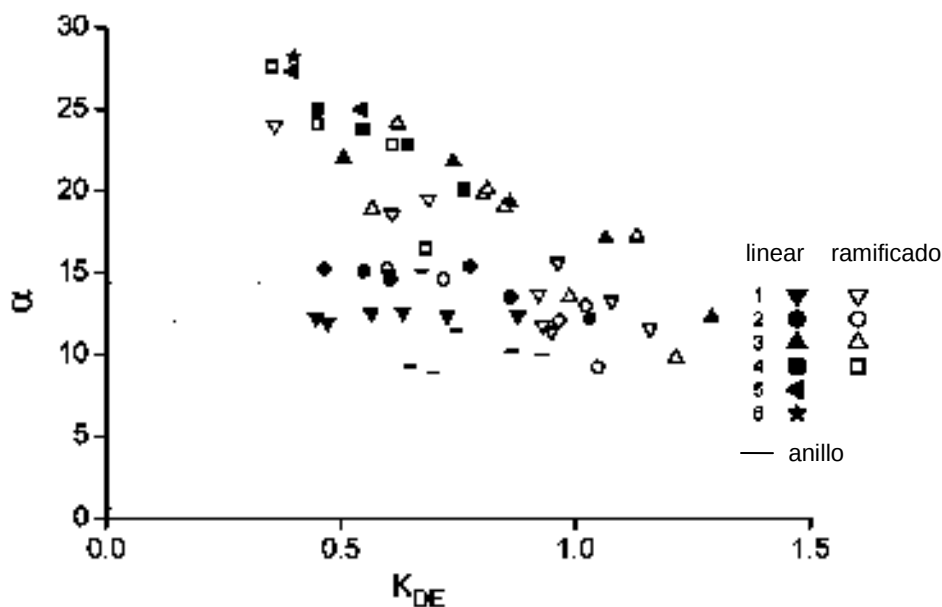


Figura 3.1 Factor de separación, α y coeficiente de distribución del etanol, KDE, obtenidos para 57 alcoholes para mezclas al 5% masa de etanol inicial y 33°C. Los símbolos sólidos representan a los alcoholes lineales, los símbolos sin relleno representan los alcoholes ramificados, y los guiones son los alcoholes cíclicos. El número indica la posición el grupo hidroxilo.

Previo a los trabajos de Offeman et al. (1984) presentaron un trabajo donde estudiaron la extracción líquido-líquido de etanol de mezclas acuosa diluidas, midieron factores de separación y coeficientes de distribución para varias sustancias como tributil fosfato, diisobutil cetona, tolueno, ácidos y alcoholes.

Ellos encuentran que los ácidos de Lewis son mejores solventes del etanol para la extracción. Esto es por la presencia de los dos pares de electrones no compartidos que tiene el oxígeno en el etanol.

Bhownath (2008) estudió el equilibrio líquido-líquido del sistema agua-etanol-dodecano como parte de un proyecto de tesis en el que reporta que el dodecano es empleado por la compañía de petróleo Sasol, Ltd. en Sudáfrica, para la extracción de alcoholes ligeros del agua. El modelo termodinámico que mejor ajusto los datos experimentales fue el NRTL (Non-Random Two Liquids).

3.2 Análisis de solventes

Por lo anterior y los estudios de Ruíz et al. (1987), la búsqueda se centrará en alcoholes, ácidos, n-dodecano y n-octano por ser el compuesto principal de la gasolina, con la que se mezcla el etanol para usarlo como combustible.

Considerando los solventes propuestos en la literatura, se elaboró una lista de los solventes a estudiar, aquéllos que tuvieran un coeficiente de distribución para el etanol mayor de 0.69 y/o una selectividad relativa mayor a 19.5, valor reportados para el 2-etil-hexanol estudiado por Ruiz et al. (1987).

Se analizaron los diagramas termodinámicos de equilibrio líquido-líquido-vapor para los distintos sistemas ternarios a 25°C y 1 atm para descartar aquellos solventes que presentaran mezclas azeotrópicas, que arrastraran agua en el extracto y/o solvente en el refinado.

Para los siguientes solventes no se encontró formación de dos fases líquidas:

- | | |
|---------------------------|----------------------|
| • 2,2 dimetil-3-pentanol | • 2-etil-1-butanol |
| • 2,6 dimetil-4-heptanol | • 2-metil-1-pentanol |
| • 2-heptanol | • 3-metil-1-pentanol |
| • 1-metil-ciclohexanol | • 2-metil-hexanol |
| • 2-metil-ciclohexanol | • 2-etil-butanol |
| • Alcohol iso-estearílico | • Ácido esteárico |

Los siguientes diagramas muestran los diagramas ternarios de distintas mezclas agua-etanol-solvente de extracción que si forman dos fases líquidas, con selectividad relativa alta, obtenidos con el modelo UNIFAC, % masa a 1 atm.

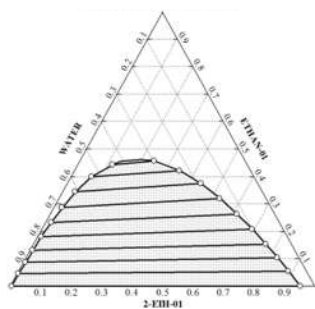


Figura 3.2 Solvente 2-etil-hexanol.

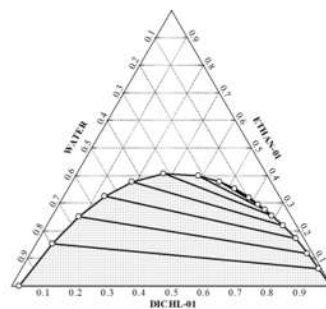


Figura 3.3 Solvente diclorometano.

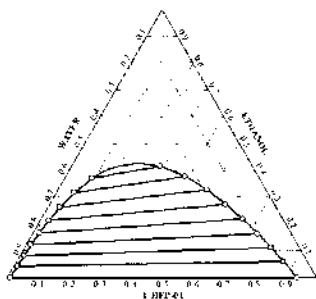


Figura 3.4 Solvente 1-heptanol.

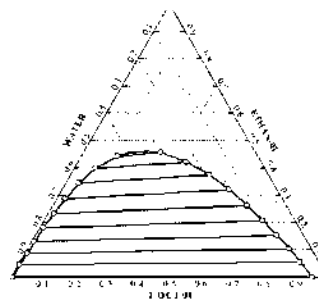


Figura 3.5 Solvente 1-octanol.

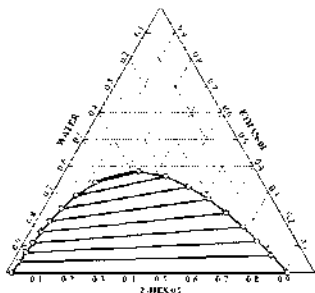


Figura 3.6 Solvente 2-hexanol.

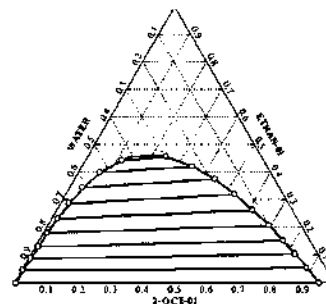


Figura 3.7 Solvente 2-octanol.

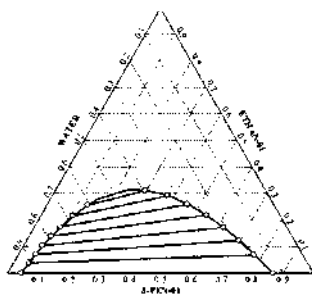


Figura 3.8 Solvente 3-pentanol.

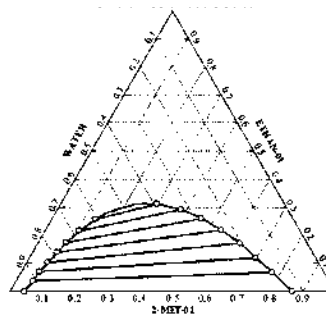


Figura 3.9 Solvente 2-metil-1-butanol.

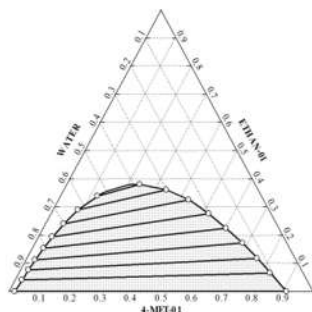


Figura 3.10 Solvente 4-metil-2-pentanol.

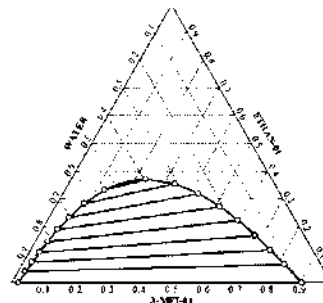


Figura 3.11 Solvente 3-metil-3-pentanol.

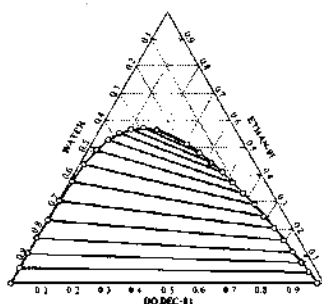


Figura 3.12 Solvente 1-dodecanol.

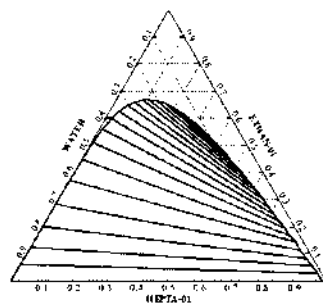


Figura 3.13 Solvente 1-heptadecanol

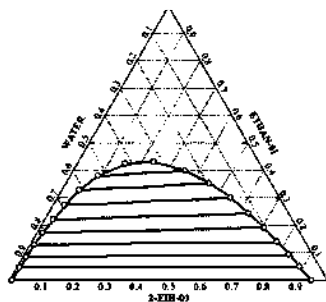


Figura 3.14 Solvente ácido 2-etil hexanoico.

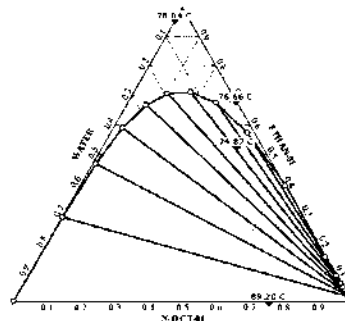


Figura 3.15 Solvente n-octano.

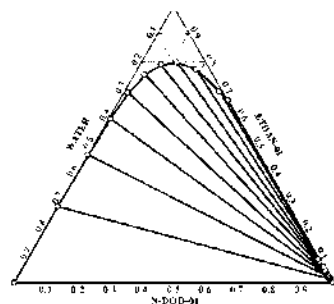


Figura 3.16 Solvente n-dodecano.

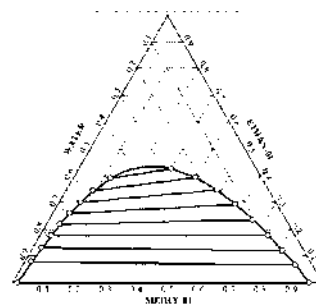


Figura 3.17 Solvente metil-isobutil-cetona.

Al observar los 16 diagramas, se seleccionan los solventes cuyas curvas de equilibrio toquen o coincidan con los lados del triángulo cerca de la base, pues es en esta región donde se encuentran las soluciones diluidas de etanol que se manejan tanto en residuo como en extracto.

Cuando la curva de equilibrio coincide con los lados del triángulo significa que solo se tendrán mezclas binarias, del lado izquierdo se tendría los residuos, agua y etanol, sin que arrastrara solvente, y del lado derecho, los extractos con solo el solvente y etanol sin la presencia indeseable de agua.

3.3 Elección final

Para seleccionar los solventes a estudiar, se buscan los diagramas ternarios en los cuales la curva de equilibrio toque el vértice inferior izquierdo para asegurar que el refinado no arrastre ni etanol, ni solvente. Del lado derecho del diagrama se busca que la curva de equilibrio toque gran parte de éste lado para que el contenido de agua sea mínimo o cero.

Al analizar los distintos sistemas ternarios encontramos que los solventes que logran mayor extracción son el n-dodecano, y los alcoholes 1-dodecanol y 1-heptadecanol.

Utilizando la fórmula 3-5 y las fracciones mol leídas de los diagramas ternarios obtenidos con UNIFAC en el simulador, los factores de separación para n-dodecano, 1-dodecanol y 1-heptadecanol son 33, 28 y 37 respectivamente en la base del diagrama, donde están las soluciones diluidas de etanol, lo cual indica una alta selectividad.

En la figura 3.16 se observa que el n-dodecano presentaría menor arrastre de solvente en refinado, y menor cantidad de agua en extracto, pues en la zona de soluciones diluidas de alcohol, la curva de equilibrio, toca los lados inclinados del triángulo pegados a la base.

El inconveniente que se espera presente el dodecano, es que la naturaleza de las líneas de unión que presentan los alcanos, como se pueden observar en el caso del n-octano, sugiere que se requiere mucho solvente para que se vaya la menor cantidad posible de etanol en el residuo. Además de que es posible caer en la zona del triángulo donde se arrastre agua en extracto.

El n-octano pareciera también es buena opción, un inconveniente es que presenta un azeótropo ternario y las tres mezclas binarias también tienen azeótropos.

El 1-dodecanol y 1-heptadecanol (Figuras 3.12 y 3.13) también tienen buen desempeño, el inconveniente de los dos alcoholes seleccionados es que es imposible evitar la presencia de agua en el extracto, esto requiere la presencia de una columna deshidratadora.

El diclorometano forma mezclas azeotrópicas con el agua y con el etanol, todos los alcoholes estudiados forman mezclas azeotrópicas con el agua, menos el 1-dodecanol y 1-heptadecanol. El ácido y la cetona estudiados también forman mezcla azeotrópica con el agua.

Para validar el modelo termodinámico utilizado UNIFAC, se buscan datos experimentales del equilibrio líquido-líquido de estos sistemas ternarios.

Para el caso del n-dodecano, se comparó un diagrama construido con datos experimentales para el mismo sistema, reportado por Bhowanath, (2008) a 1 atm y 323.15 K (Figura 3.18) y el diagrama ternario del sistema n-dodecano-agua-etanol simulado en Aspen con UNIFAC (Figura 3.19). Las líneas de unión que unen los puntos de equilibrio presentan la misma tendencia por lo que se concluye que el modelo UNIFAC reproduce los datos experimentales de manera satisfactoria, por lo que es el modelo que se usa en las simulaciones para el estudio de la extracción líquido-líquido.

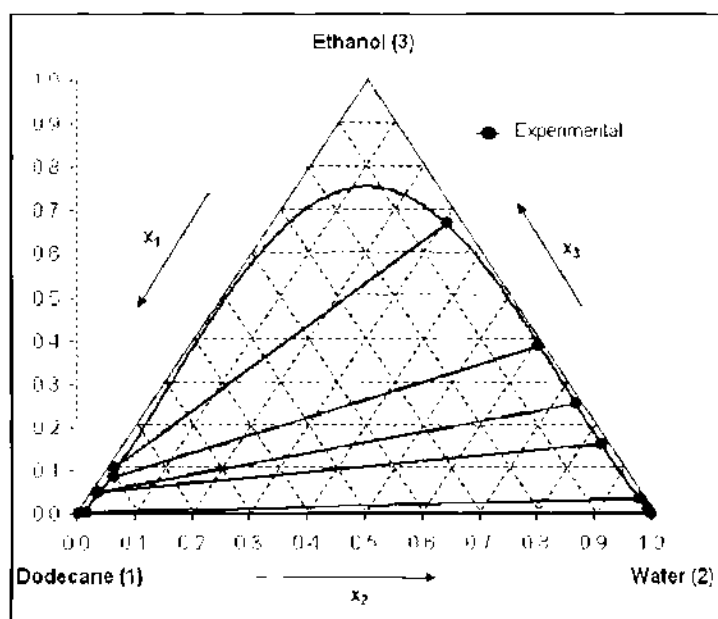


Figura 3.18 Datos experimentales equilibrio LL para sistema dodecano-agua-etanol. % masa, 1 atm y 323.15 K Bhowanath, R.

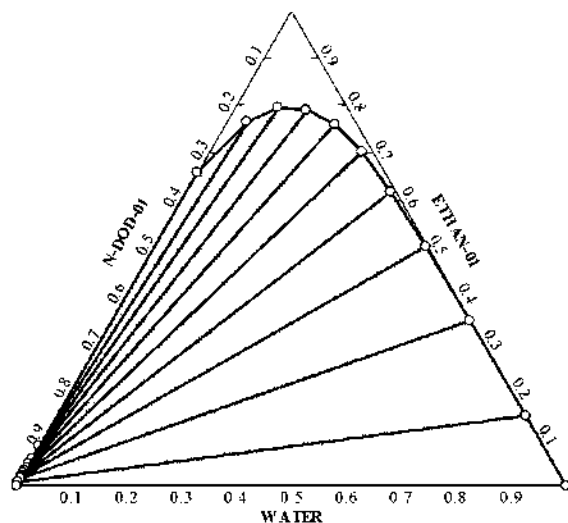


Figura 3.19 Equilibrio L-L sistema ternario n-dodecano-agua-etanol, % masa, elaborado con la ecuación UNIFAC en Aspen Plus a 1 atm y 323.15K.

Para los casos de los alcoholes 1-dodecanol y 1-heptadecanol, se compararon las solubilidades encontradas en los diagramas ternarios elaborados con Aspen Plus (Figuras 3.20 y 3.21) con las reportadas por Maczynski y Shaw (2007).

Para el caso del 1-dodecanol, coinciden los valores reportados por ellos con los del diagrama, la máxima solubilidad observada en los diagramas es de 20% mol de agua a 308 K, ellos reportan la solubilidad aproximadamente del 23% mol a 323.15 K.

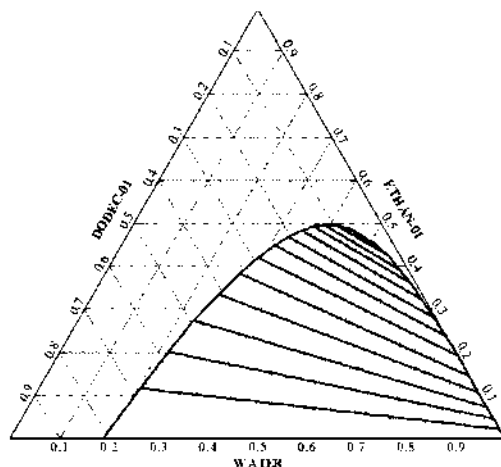


Figura 3.20 Equilibrio L-L sistema ternario 1-dodecanol -agua-etanol, % mol, elaborado con la ecuación UNIFAC en Aspen Plus a 1 atm y 308 K.

Kirbaşlar et al. (1999) reportaron el equilibrio de la mezcla ternaria agua-etanol-1 dodecanol (Figura 3.21), ésta coincide con la Figura 3.12.

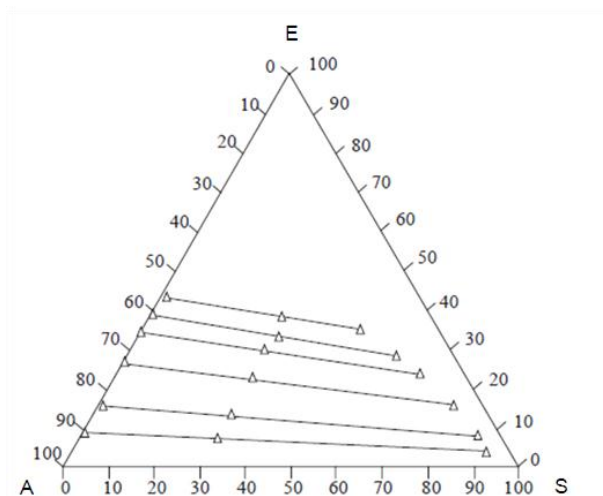


Figura 3.21 Equilibrio L-L sistema ternario 1-dodecanol -agua-etanol, % masa a 25°C.

Para el 1-heptadecanol, se reporta una solubilidad de aproximadamente 5% mol de agua 323 K, pero reportan que este valor no es confiable, el diagrama elaborado con

modelo UNIFAC predice más solubilidad, 14% mol a 308 K, por lo que podemos considerar confiables las simulaciones con UNIFAC, al ser menor la solubilidad real del agua en el 1-heptadecanol que la predicha.

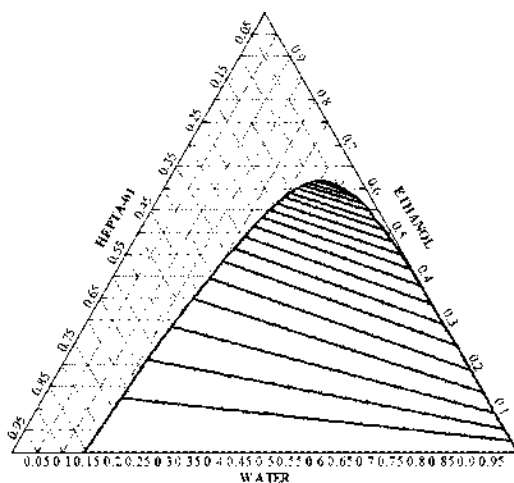


Figura 3.22 Equilibrio L-L sistema ternario 1-heptadecanol-agua-etanol, % mol, elaborado con la ecuación UNIFAC en Aspen Plus a 1 atm y 323.15K.

Capítulo 4. Esquemas de purificación propuestos

4.1 Caso estudio

La composición de la corriente considerada de entrada al proceso de separación es una mezcla hipotética agua-etanol al 2% masa de alcohol, se parte de una concentración baja por considerar que las tendencias en la producción de bioetanol indican que éste se está obteniendo de materiales lignocelulósicos, y por esta vía resultan mezclas con muy bajas concentraciones.

El flujo másico de la alimentación fue establecido de 100 kmol/hr, a 1 atm y a una temperatura que varía de 25 a 50°C dependiendo de las propiedades del solvente a utilizar para la extracción. La simulación de los balances de masa y energía se llevó a cabo con el paquete Aspen Plus y con el modelo termodinámico UNIFAC. La Figura 4.1 muestra el esquema propuesto para la extracción líquido-líquido.

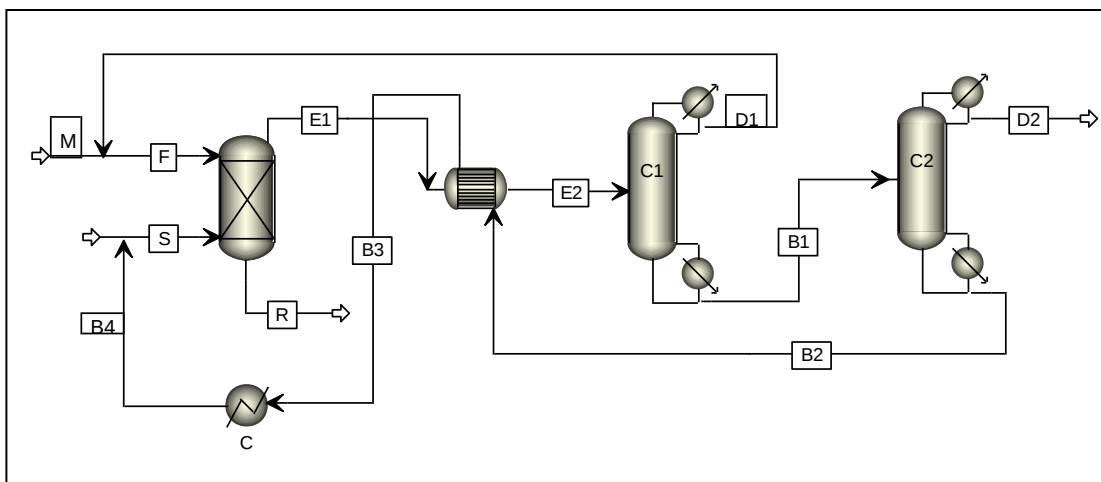


Figura 4.1 Esquema general para la extracción líquido-líquido de etanol.

La primera columna de la Figura 4.1 es la columna de extracción líquido-líquido. La mezcla a tratar entra en la primera etapa mientras que el solvente entra por la última etapa a contracorriente, por lo que los parámetros a determinar son el número de platos que realicen la máxima separación y la relación de solvente a alimentación. La columna

C1 es una columna deshidratadora, el agua acarreada en el extracto se recircula junto con el etanol que no se logra separar a la columna de extracción. La columna C2 separa el solvente para recirculación del etanol, el solvente sale a alta temperatura del fondo de la columna C2 por lo que se debe enfriar para poderse recircular a la columna de extracción. Parte de este calor se aprovecha para calentar el extracto para que entre a C1 y así disminuir la carga en el hervidor, así también requerir menor enfriamiento.

4.2 Extracción líquido-líquido con 1-dodecanol

El siguiente diagrama presenta el equilibrio vapor-líquido-líquido en %masa de la mezcla a tratar agua-etanol-1-dodecanol.

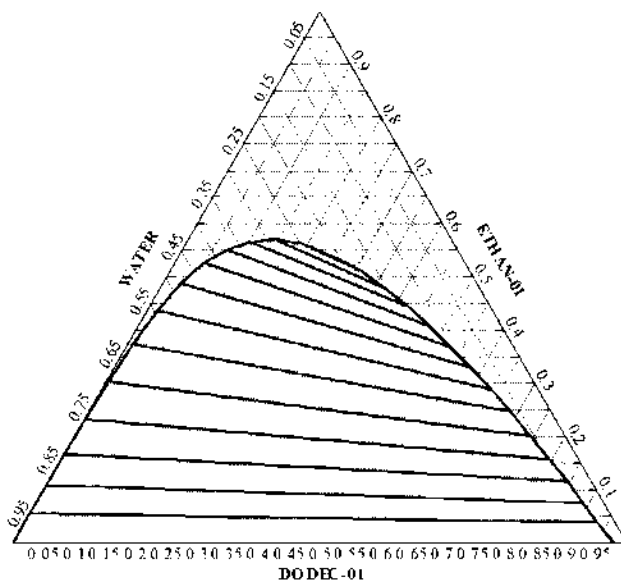


Figura 4.2 Diagrama ternario agua-etanol-1-dodecanol. Modelo UNIFAC. %Masa. Punto de ebullición normal 1-dodecanol 264.19°C.

Se observa en Figura 4.2 que por extracción líquido-líquido el residuo estará libre de 1-dodecanol, sin embargo el extracto si será una mezcla ternaria a separar por lo que siguiendo el esquema de la Figura 4.1, la mezcla acuosa (M) con 2% masa de etanol entra a una columna de extracción, el extracto se calienta para que entre a la columna deshidratadora con una temperatura cercana a su punto de ebullición, el extracto ya calentado entra a la columna C1, el destilado D1 que contiene agua y etanol se recircula a la columna de extracción, el fondo B1 que contiene el etanol y el solvente se manda a

una segunda columna de destilación C2 para recuperar el solvente y enviarlo a la columna de extracción y por el domo se obtiene el alcohol anhidro. Los equipos y las corrientes están a 1 atm de presión.

Para determinar los parámetros de la columna de extracción, se busca que se logre toda la extracción del etanol, por lo que se llevaron a cabo simulaciones para encontrar el número de platos, el flujo de solvente y la temperatura de éste con los que se logra que todo el etanol en la alimentación (F) se vaya al extracto (E1). En el primer grupo de simulaciones, se fija un flujo de solvente de 30 kmol/hr para la alimentación de 100 kmol/hr, una temperatura de 25°C y se encuentra la extracción lograda para distintas etapas. Los resultados se muestran en la Figura 4.3. Se observa que con 12 etapas, se logra la extracción deseada.

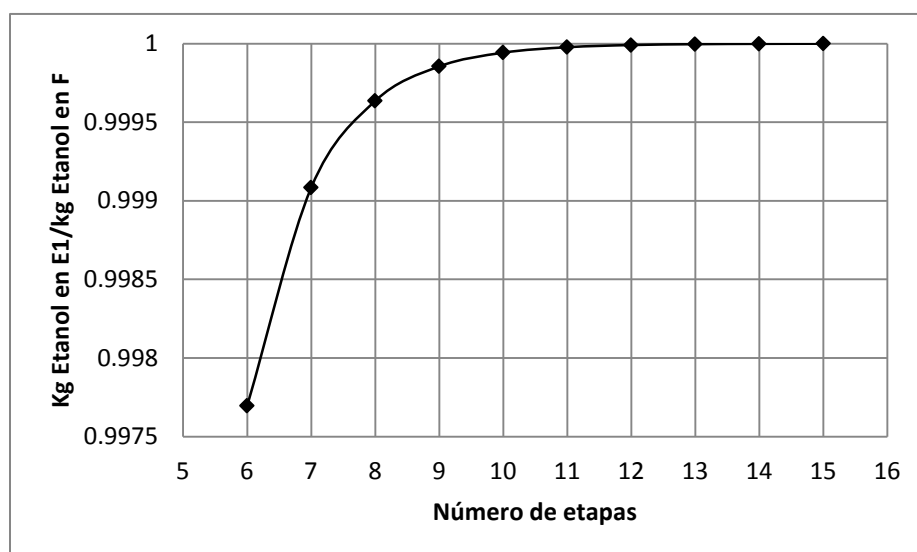


Figura 4.3 Columna de extracción con 1-dodecanol a 25 °C 1 atm.
S= 30 kmol/hr. F= 100 kmol/hr.

El segundo grupo de simulaciones consistió en variar el flujo de solvente, manteniendo constantes las 12 etapas y 25°C y medir la extracción lograda, la Figura 4.4 muestra que 27 kmol/hr son suficientes.

Para seleccionar la temperatura adecuada del solvente, se hizo otro grupo de simulaciones variando la temperatura manteniendo fijos el número de platos y el flujo de

solvente ya determinados. La Figura 4.5 muestra que a menor temperatura, se logra mayor extracción.

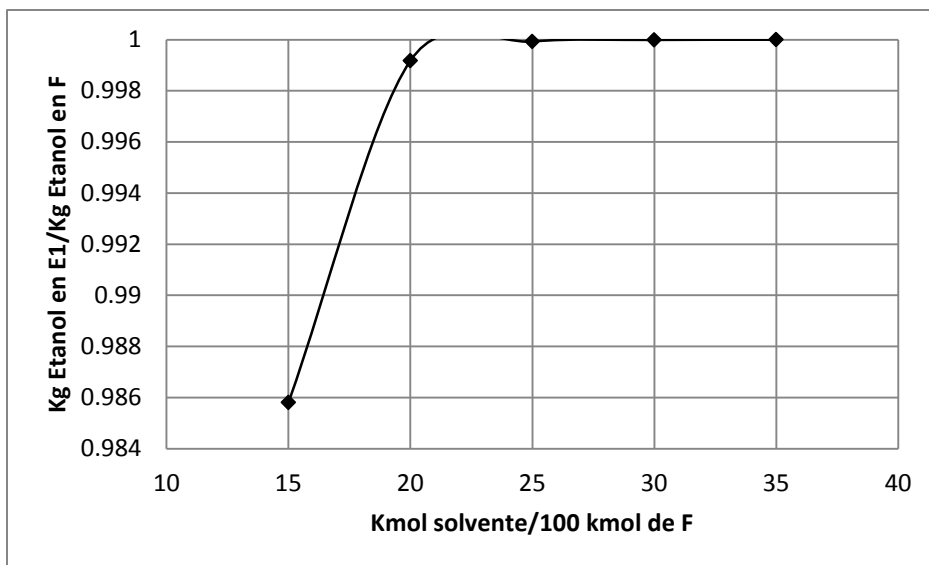


Figura 4.4 Columna de extracción con 1-dodecanol a 25 °C 1 atm. N=12

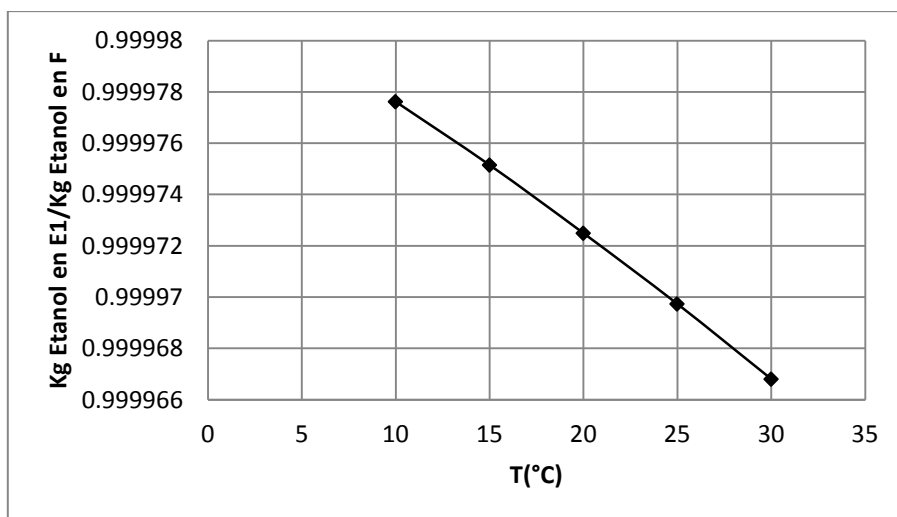


Figura 4.5 Columna de extracción con 1-dodecanol a 1 atm. N=12. S= 27 kmol/hr

Como enfriar también implica costo, se considera 20°C, es una temperatura fácil de manejar con buena recuperación de etanol. Por este análisis, se determinan 12 etapas para la columna de extracción y un flujo de solvente de 27 kmol/hr a 20°C por cada 100 kmol/hr de mezcla a separar.

El siguiente equipo a analizar en el esquema de separación es la columna C1, es la columna deshidratadora, se deben buscar los parámetros con los que se logre que toda el agua se vaya por el domo, en D1, pero buscando que la carga térmica en reboiler sea la menor posible. Se realizó una primera simulación con 16 platos a 1 atm. El plato de alimentación se varió hasta encontrar el óptimo, aquel donde se logra la separación deseada, este se encontró en el plato 5.

Para encontrar la relación molar de reflujo, se simuló con varias relaciones de reflujo manteniendo fijos los 16 platos y la entrada de alimentación al plato 5, y se encuentra la relación de deshidratación y la carga térmica en reboiler para seleccionar la razón de reflujo que logre que se recupere toda el agua y con la menor carga posible. La Figura 4.6 muestra que se debe buscar una relación baja de reflujo, pues a menor reflujo, menor flujo de líquido a evaporar en reboiler.

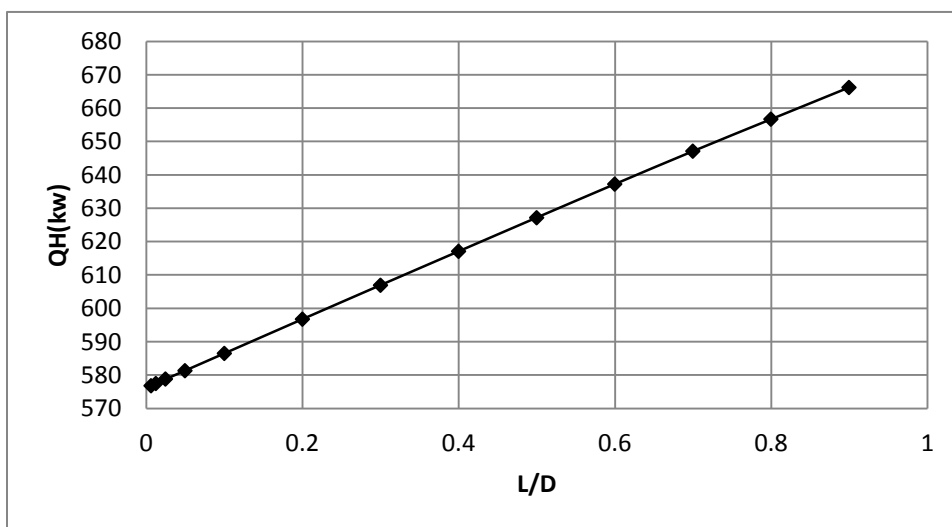


Figura 4.6 Columna deshidratadora C1. $P=1\text{atm}$. $N=16$. Plato de alimentación 5. Esquema con 1-dodecanol.

La relación de reflujo se encuentra en la Figura 4.7 en el punto donde la relación de cantidad de agua en destilado es prácticamente igual a la alimentación a la columna C1, esto se logra con L/D igual a 0.025. Una vez determinada la relación de reflujo, se simula variando el número de platos con la relación de reflujo fija y se analiza el grado de deshidratación y la carga térmica en reboiler. Se observa en Figura 4.8 que se logra mejor separación con 17 platos.

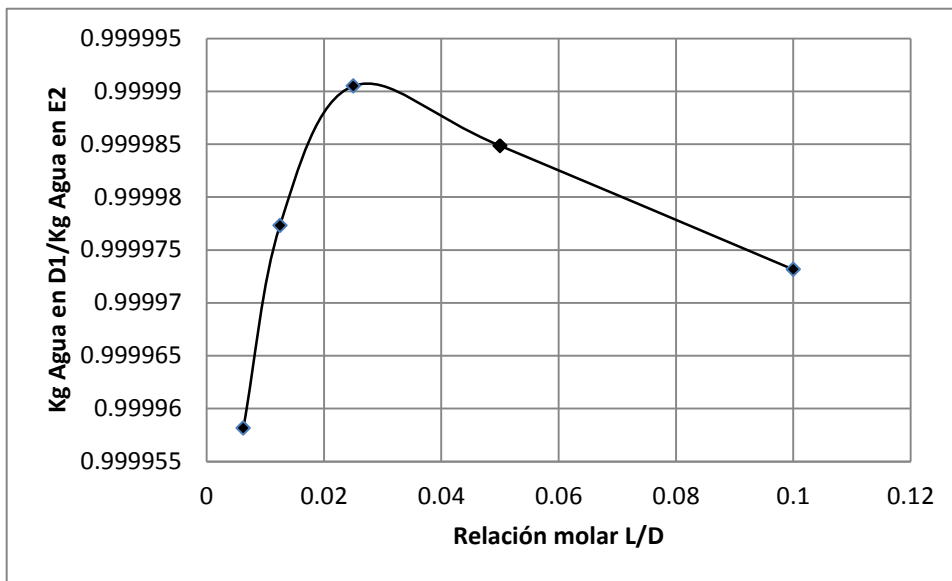


Figura 4.7 Columna deshidratadora C1. $P=1\text{atm}$. $N=16$. Plato de alimentación 5. Esquema con 1-dodecanol.

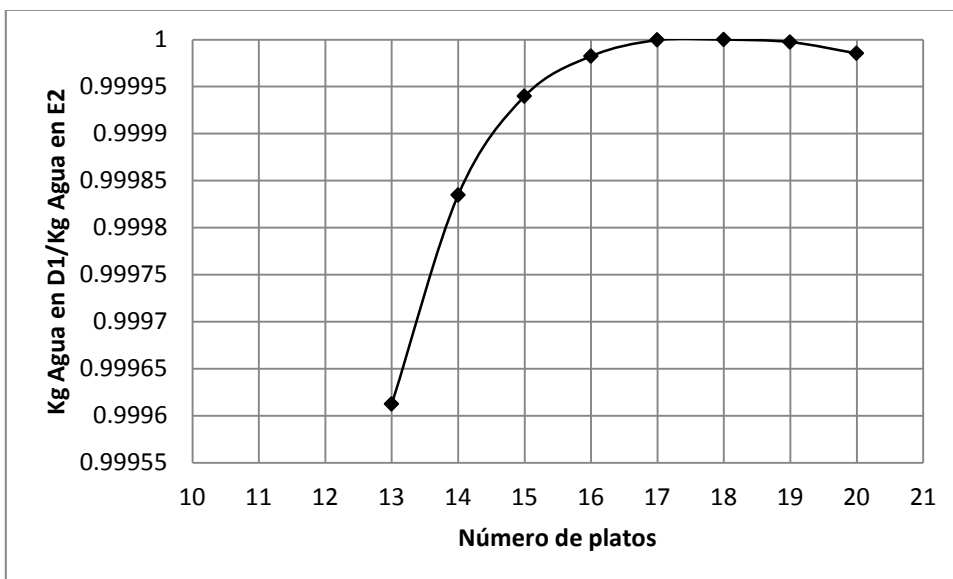


Figura 4.8 Columna deshidratadora C1. $P=1\text{atm}$. $L/D=0.025$. Plato de alimentación 5. Esquema con 1-dodecanol.

La Figura 4.9 muestra como varía la carga del hervidor con número de platos. A menor número de platos, menor requerimiento energético, se fijan 17 etapas porque se desea la total deshidratación.

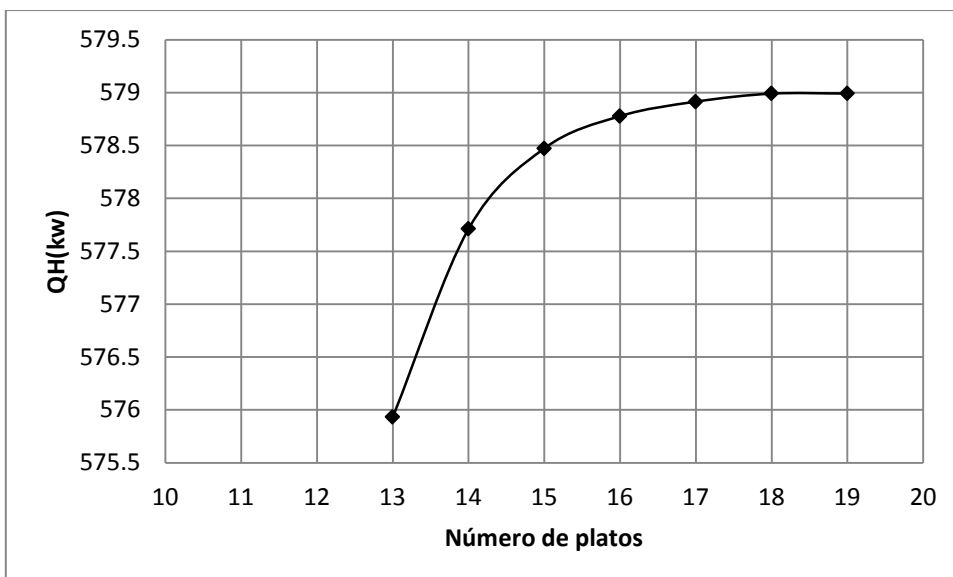


Figura 4.9 Columna deshidratadora C1. P=1atm. L/D=0.025. Plato de alimentación 5. Esquema con 1-dodecanol.

La Figura 4.10 muestra el perfil de composiciones del vapor en la columna C1, se observa como prácticamente toda el agua se va por domo y todo el solvente se va por el fondo por tener el punto de ebullición mayor, sin embargo el etanol se distribuye por toda la columna, y si bien se logra separar toda el agua, el destilado contiene etanol, por lo que se debe recircular a la columna de extracción para su recuperación.

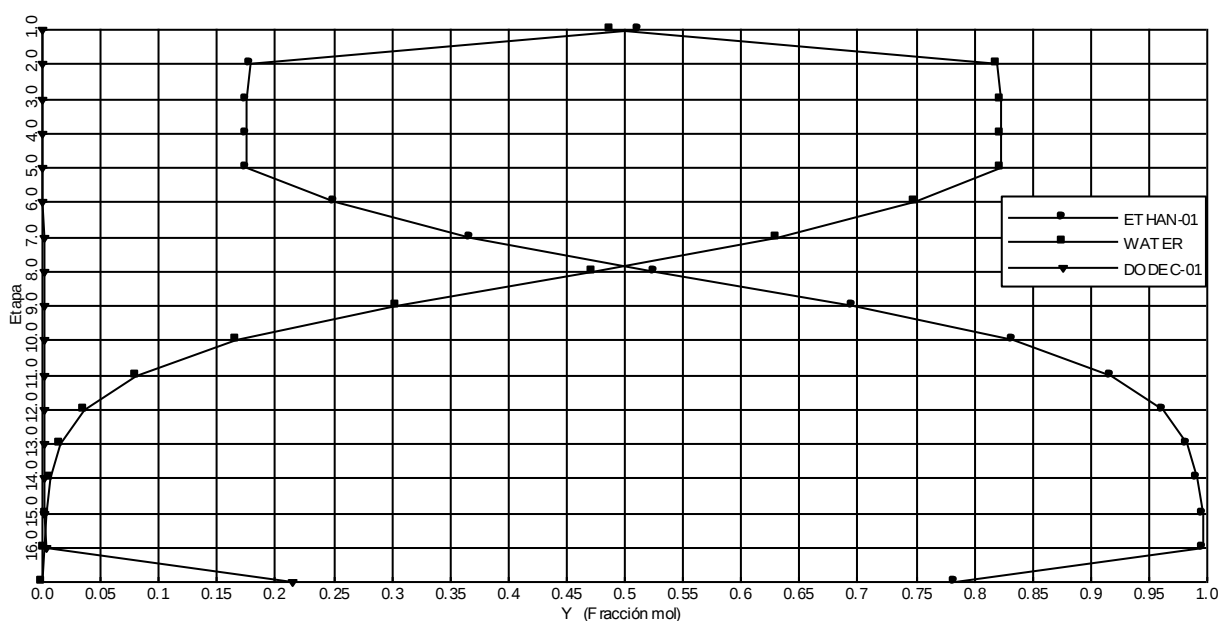


Figura 4.10 Perfil de composiciones del vapor columna deshidratadora C1. Figura 4.1 Esquema con 1-dodecanol.

La Figura 4.11 muestra el perfil de composiciones del líquido, al ser el 1-dodecanol el componente en mayor proporción y ser el menos volátil, es el componente predominante en el líquido a partir del plato de alimentación. Se observa como el etanol a obtener por el fondo se encuentra en una mezcla muy diluida.

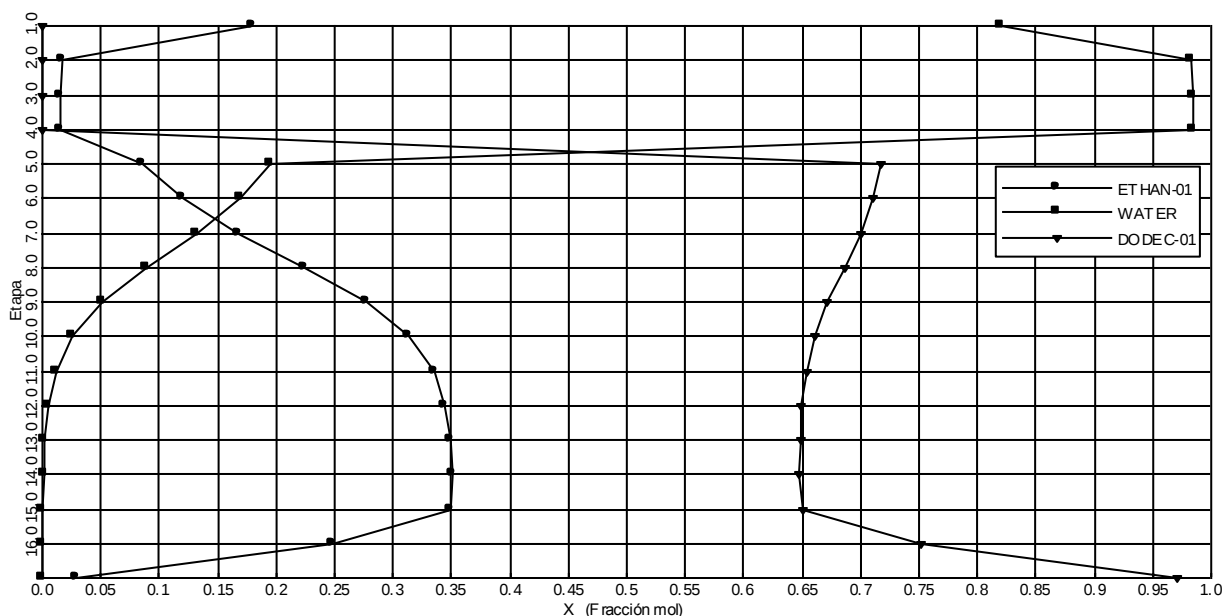


Figura 4.11 Perfil de composiciones de líquido columna deshidratadora C1. Figura 4.1. Esquema con 1-dodecanol.

El producto deseado, el etanol anhidro, se obtiene por el domo de la segunda columna de destilación C2 en el esquema de separación, en esta columna se obtiene el solvente 1-dodecanol por el fondo para su recirculación en la extracción líquido-líquido. Para determinar los parámetros de esta segunda columna, se realizaron simulaciones con 8 platos y se buscó el plato de alimentación óptimo, se encontró que es en el tercer plato donde se logra la separación deseada con 8 platos a 1 atm.

Para encontrar la relación de reflujo adecuada, se realizaron un grupo de simulaciones donde se varía el reflujo, se mantiene fijos los 8 platos a 1 atm. Y se mide carga térmica y recuperación de etanol en D1. Las Figuras 4.12 y 4.13 muestran los resultados. A menor reflujo menor flujo en hervidor y por lo tanto menor requerimiento de calentamiento, pero se debe buscar el reflujo que logre separar el etanol.

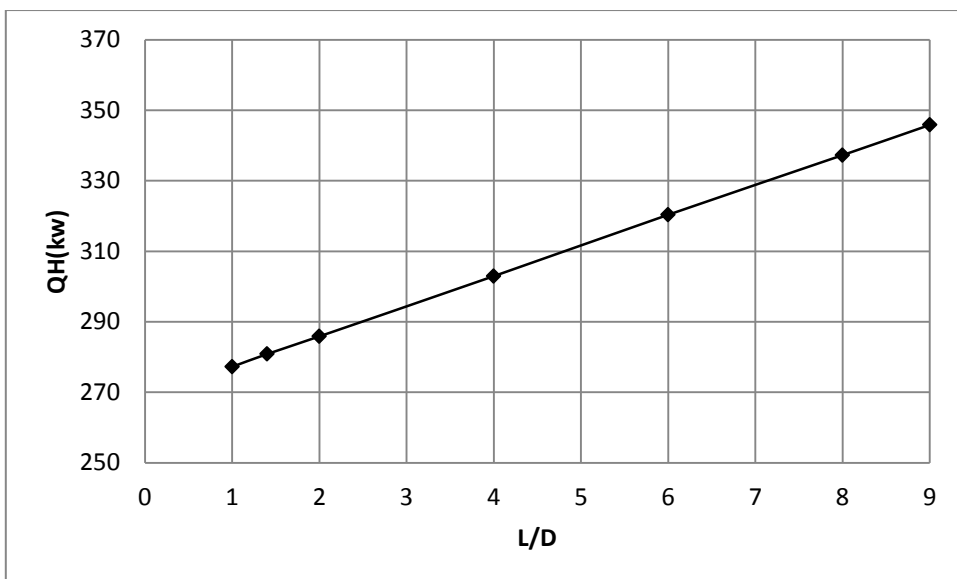


Figura 4.12 Columna C2. P = 1 atm. N=8. Plato de alimentación 3.
Esquema con 1-dodecanol.

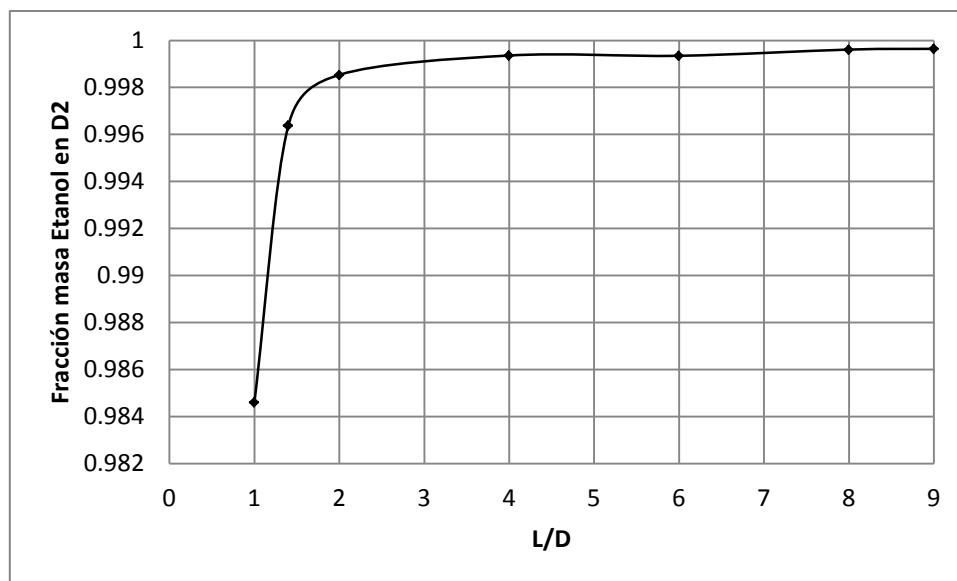


Figura 4.13 Columna C2. P = 1 atm. N=8. Plato de alimentación 3.
Esquema con 1-dodecanol.

Dependiendo de la pureza deseada, se puede incrementar el reflujo, en la Figura 4.1 se observa que con una relación molar de L/D de 1.4 se obtiene una pureza un poco mayor a 0.995 que es la mínima requerida.

Para fijar el número de platos conveniente, se hicieron simulaciones variando éste, manteniendo fijos los otros parámetros, plato de alimentación 3, reflujo 1.4 y 1 atm, se mide pureza de etanol obtenida y carga térmica. Las Figuras 4.14 y 4.15 muestran los resultados. Se observa que con 7 platos se obtiene la pureza deseada y una carga mínima en el hervidor.

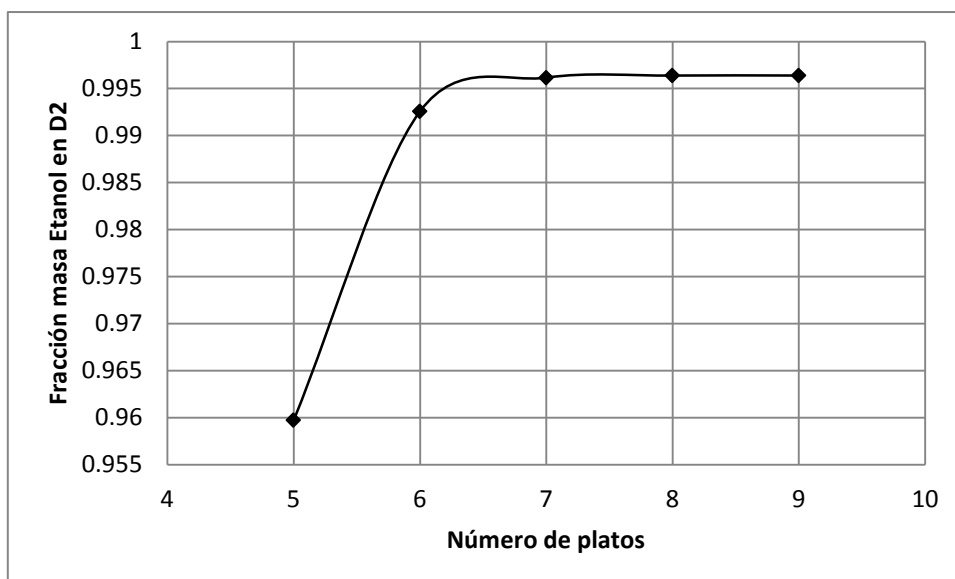


Figura 4.14 Columna C2. $P = 1$ atm. $L/D=1.4$ Plato de alimentación 3. Esquema con 1-dodecanol.

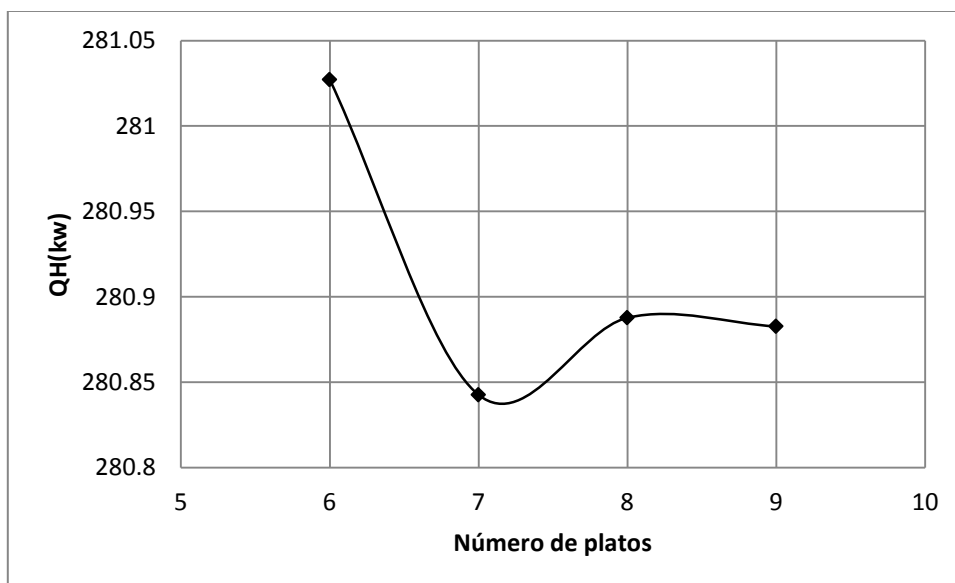


Figura 4.15 Columna C2. $P = 1$ atm. $L/D=1.4$ Plato de alimentación 3.

La Figura 4.16 muestra el perfil de composiciones del vapor en C2, se observa como el etanol se va por el domo y el solvente sale prácticamente puro para su recirculación.

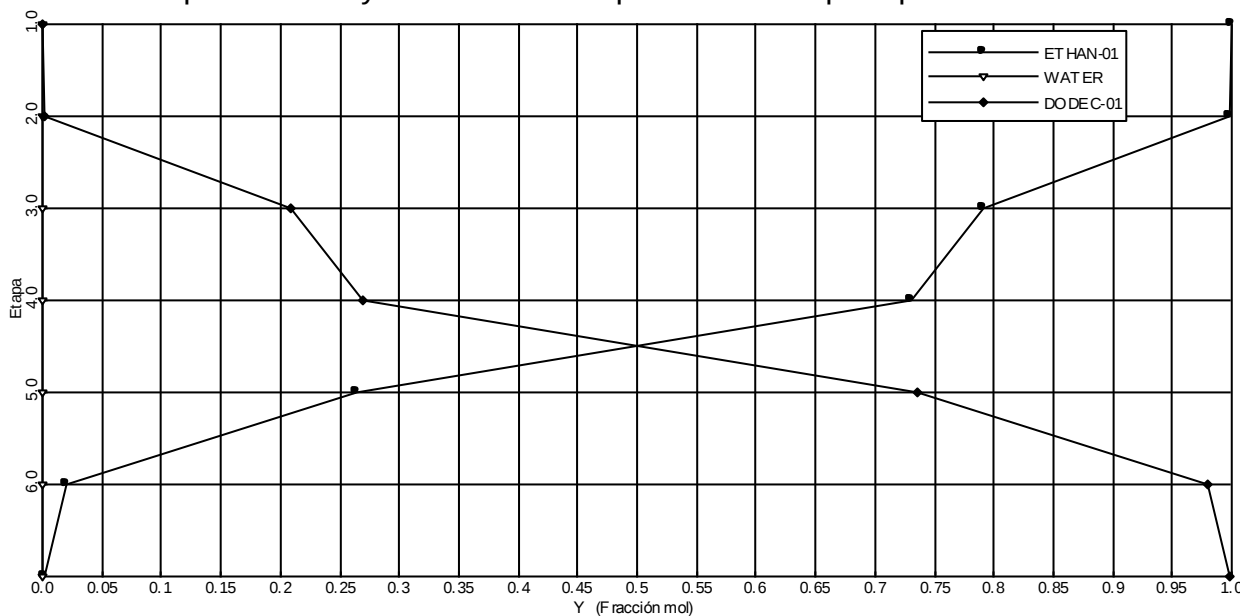


Figura 4.16 Perfil de composiciones del vapor columna C2. Figura 4.1.
Esquema con 1-dodecanol.

La siguiente figura muestra el perfil de composiciones del líquido, el solvente es el componente menos volátil por lo que predomina en el líquido y se observa como se va todo por el fondo.

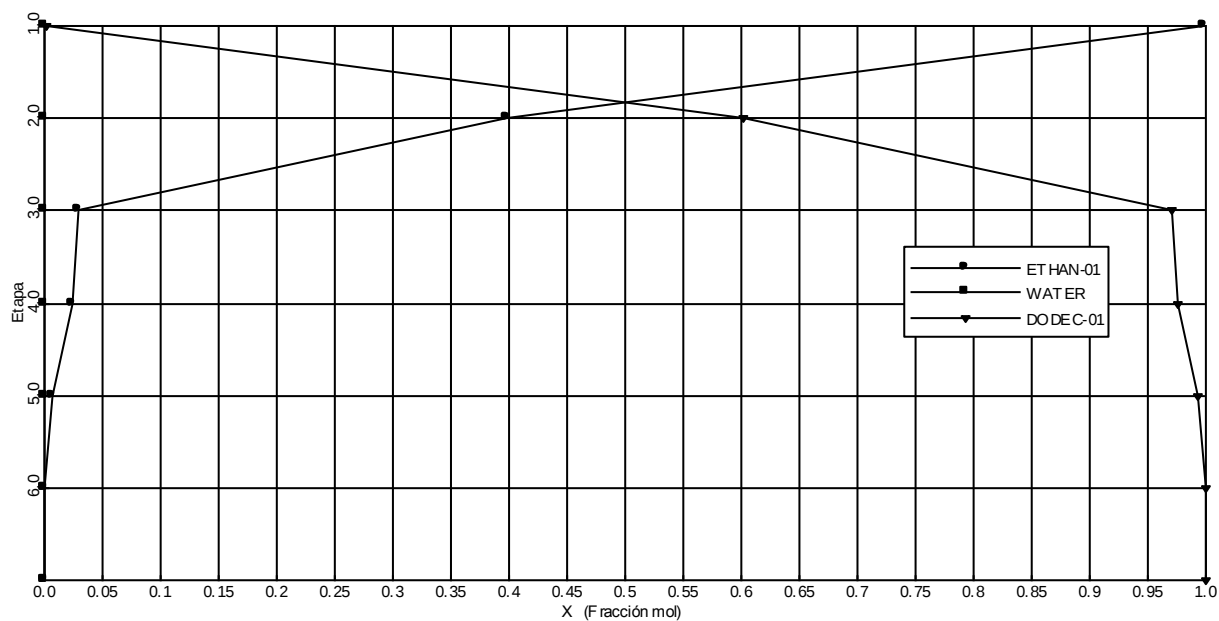


Figura 4.17 Perfil de composiciones del líquido columna C2. Figura 4.1.
Esquema con 1-dodecanol.

Las Tablas 4.1, 4.2 y 4.3 muestran los resultados en las corrientes y de los equipos.

Tabla 4.1 Corrientes de Figura 4.1 F=100 kmol/hr. S= 27kmol/hr.

Flujos Kg/hr	Etanol	Agua	1-dodecanol	T(K)
M	36.47	1787	0	298.15
F	110.9	1920.16	1.377	303.77
S	0.039	0	5031	293.15
R	0.0067	1787.26	0.0716	293.72
E1	110.897	132.9	5032.43	300.1
E2	110.897	132.9	5032.43	367
D1	74.43	132.9	1.377	356.75
B1	36.47	0.0017	5031	481
D2	36.43	0.0017	0.139	351.48
B2	0.039	0	5031	537.28
B3	0.039	0	5031	483.2
B4	0.039	0	5031	293.15

Tabla 4.2 Fracciones masa de las corrientes de Figura 4.1 con 1-dodecanol.

Fracción masa	M	F	S	R	E1	D1	B1	D2	B2
Etanol	0.02	0.04	0	0	0.02	0.36	0.0072	0.996	0
Agua	0.98	0.96	0	1	0.03	0.64	0	0	0
1-dodecanol	0	0	1	0	0.95	0	0.9928	0.004	1

Se observa que la pureza obtenida es de 99.6% masa. (D2). La Tabla 4.3 muestra los requerimientos energéticos de las dos columnas y del enfriador. La temperatura de la corriente B2 es la temperatura de ebullición del 1-dodecanol, por lo que a mayor temperatura de ebullición del solvente mayor requerimiento energético.

Tabla 4.3 Cargas térmicas y flujos en los equipo de la figura 4.1 con 1-dodecanol. P = 1 atm. Columna de extracción con 12 etapas.

	C1 N=17		C2 N=7		C
	Condensador	Hervidor	Condensador	Hervidor	
Carga térmica	-106.1kw	578.9 kw	- 21.5 kw	280.8 kw	-739.4 kw
Flujos	D = 9 kmol/hr	B = 27.8kmol/hr	D = 0.7917kmol/hr	B = 27 kmol/hr	27kmol/hr
Relación de reflujo	L/D = 0.025	V/B = 0.409	L/D = 1.4	V/B = 0.715	-

La temperatura de E2 se fija por debajo de la temperatura de burbuja de la corriente E1 porque si E2 entra a una temperatura alta, se va más etanol por el domo y se busca que no se vaya tanto con el agua para recircular. Los reflujos son bajos porque los flujos de destilado son bajos, y el peso molecular del solvente es alto.

4.3 Extracción líquido-líquido con 1-heptadecanol

El siguiente diagrama presenta el equilibrio vapor-líquido-líquido en % masa de la mezcla a tratar agua-etanol-1-heptadecanol. Se observa que la extracción líquido-líquido se ve más favorecida que el esquema anterior, la curva de equilibrio del lado derecho está más pegada al lado del triángulo que la curva de equilibrio que corresponde al 1-dodecanol (Figura 4.2). Esto es porque a mayor número de carbonos del alcohol, menor solubilidad en agua. (Apéndice A)

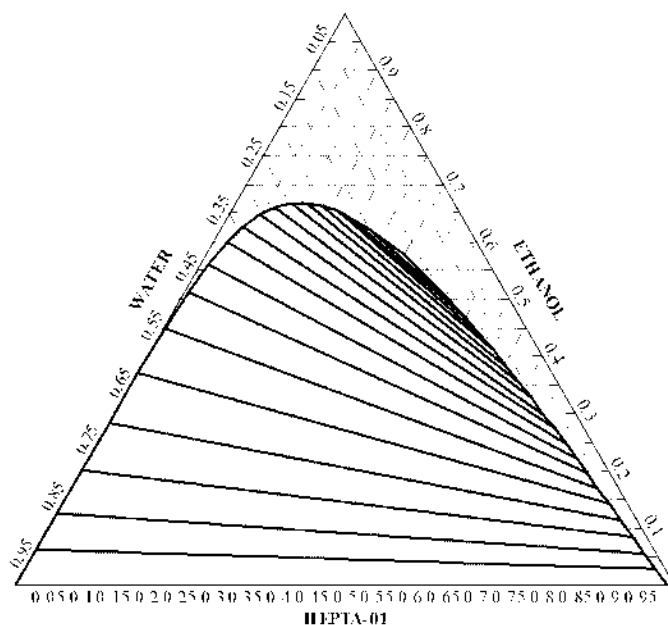


Figura 4.18 Diagrama ternario agua-etanol-1-heptadecanol. Modelo UNIFAC. %Masa. 1 atm 35°C. Punto de ebullición normal 1- heptadecanol 337.69°C.

El esquema de separación es el de la Figura 4.1. Para determinar los parámetros de los equipos, se realizaron grupos de simulaciones de la misma manera como se llevaron a cabo para el esquema con 1-dodecanol.

Para encontrar el número de etapas en la columna de extracción con las que se logre la total extracción de etanol, se fijo un flujo de 30 kmol/hr a 1 atm y 25°C y se realizan varias simulaciones variando el número de etapas. La Figura 4.19 muestra como varía la recuperación de etanol en extracto en función del número de etapas. Se observa que 12 etapas son suficientes.

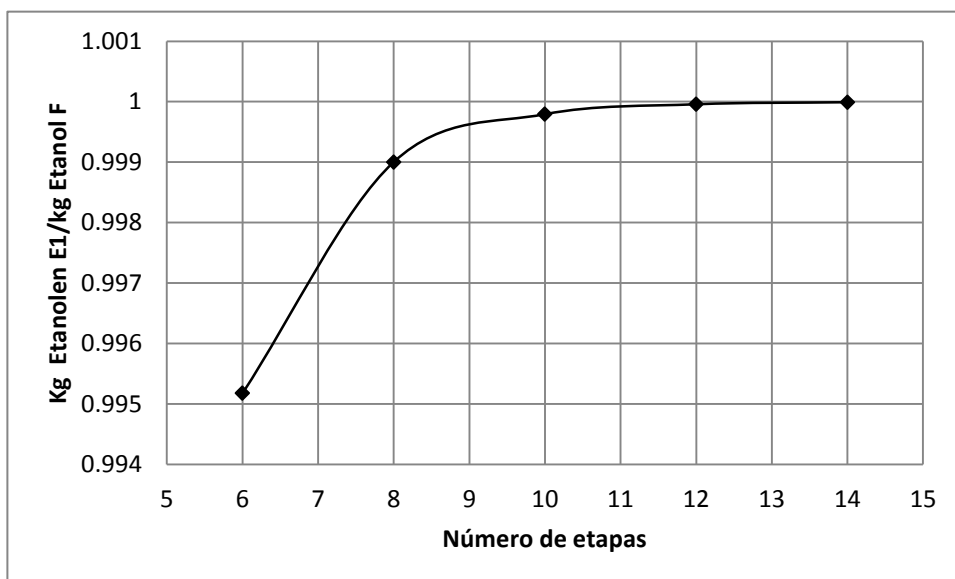


Figura 4.19 Columna de extracción con 1-heptadecanol a 25 °C 1 atm.
S= 30 kmol/hr . F= 100 kmol/hr.

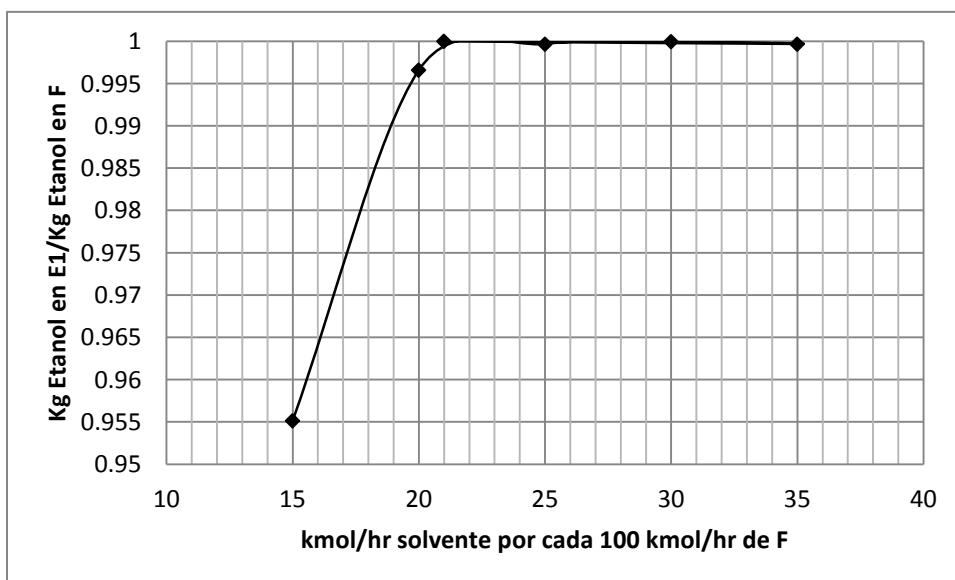


Figura 4.20 Columna de extracción con 1-heptadecanol a 25 °C 1 atm. N=12

Una vez fijado el número de etapas, se procede a simular la extracción con distintos flujos de solvente. La Figura 4.20 muestra como varía la extracción de etanol con 12 etapas en función del flujo de solvente, aparentemente un flujo de 21 kmol/hr es suficiente para recuperar todo el etanol, pero es hasta 26 kmol/hr que no se pierde etanol en el residuo.

Para determinar la temperatura del solvente, se simularon extracciones con un flujo de 21 kmol/hr, 12 etapas y se variaron las temperaturas. Los resultados se muestran en la Figura 4.21, se observa que a menor temperatura mayor extracción.

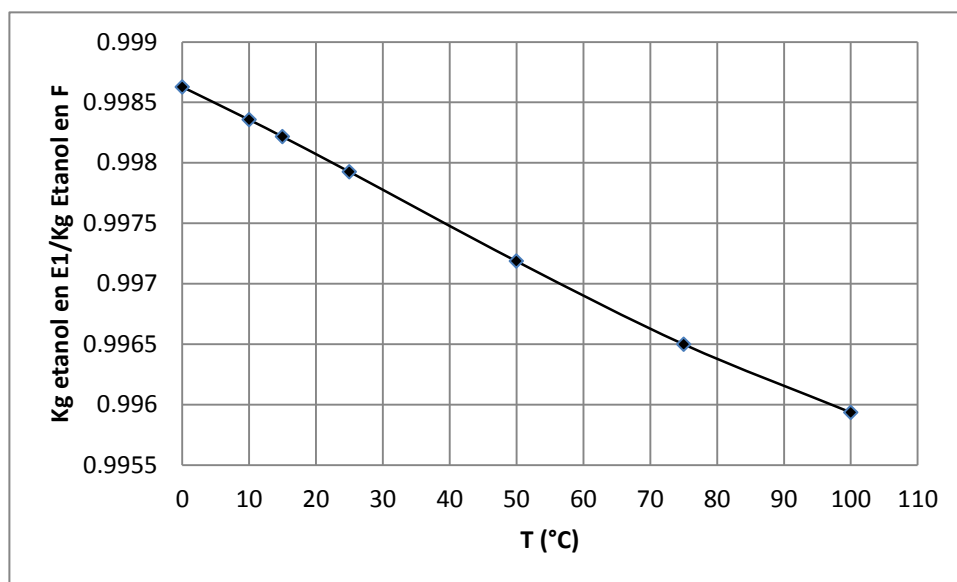


Figura 4.21 Columna de extracción con 1-heptadecanol.1 atm. N=12.
F=100Kmol/hr S= 21kmol/hr

Observando las tres gráficas anteriores se determina para la columna de extracción 12 platos, un flujo de solvente de 26 kmol/hr por cada 100 kmol/hr de alimentación. Se determina una temperatura de 20°C pues enfriar el solvente también tiene un costo.

Los grupos de simulaciones que se realizaron para determinar parámetros de la columna deshidratadora C1 se muestran en las Figuras 4.22 a 4.24. La Figura 4.22 muestra que la carga térmica menor se encuentra con una relación de D/L muy baja, de 0.0003125, esto es porque E2 tiene más del 95% en masa de 1-heptadecanol que sale

por el fondo. En la Figura 4.23 se observa que la carga térmica disminuye con el número de platos, pero se debe obtener una deshidratación completa, por lo que al observar la Figura 4.24 se determinan 15 platos para C1. La alimentación entra en el plato 5, en el caso de 5 platos, la alimentación entra en el tercero.

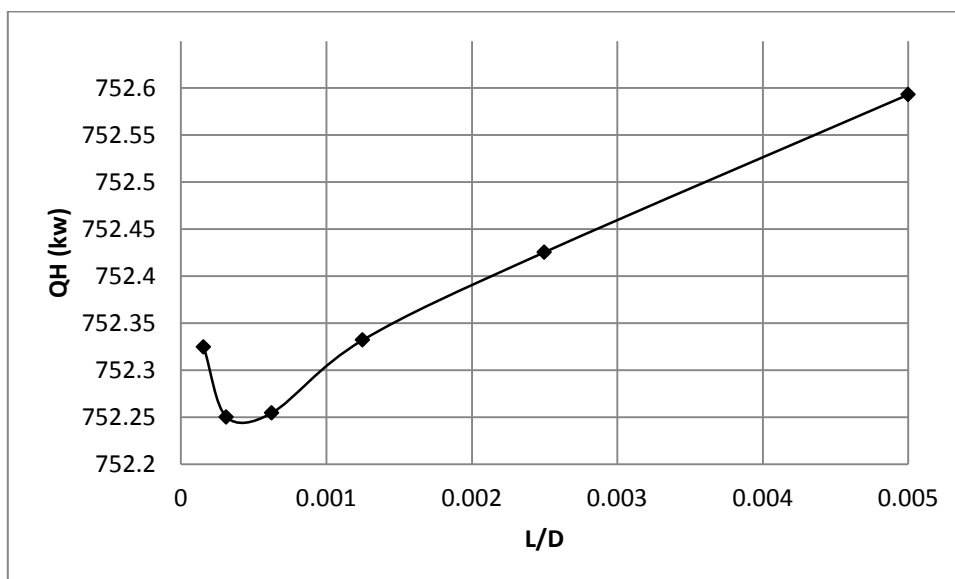


Figura 4.22 Columna deshidratadora C1. $P=1$ atm. $N=15$. Plato de alimentación 5. Esquema con 1-heptadecanol.

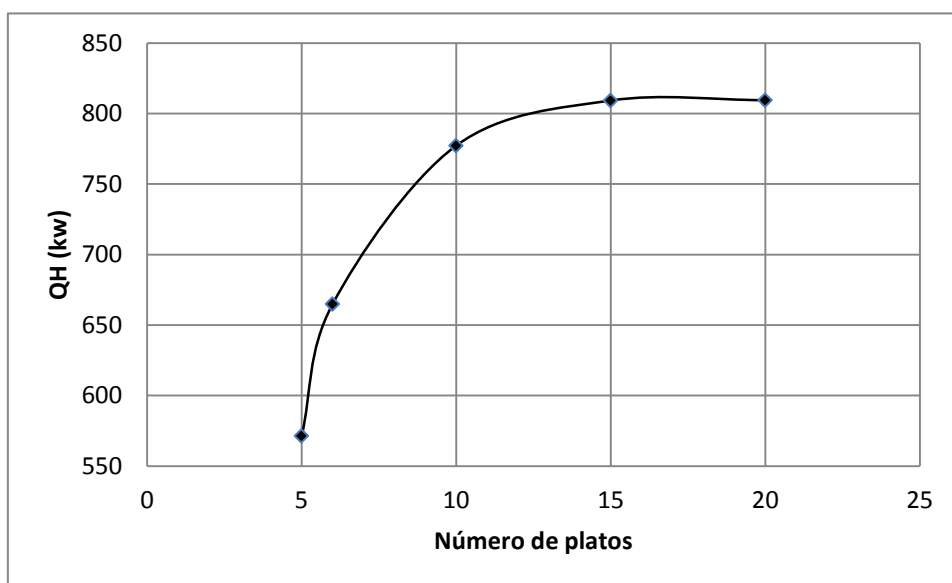


Figura 4.23 Requerimiento energético en hervidor en columna deshidratadora C1 en función de número de platos. $P=1$ atm. $L/D = 0.0003125$. Esquema con 1-heptadecanol.

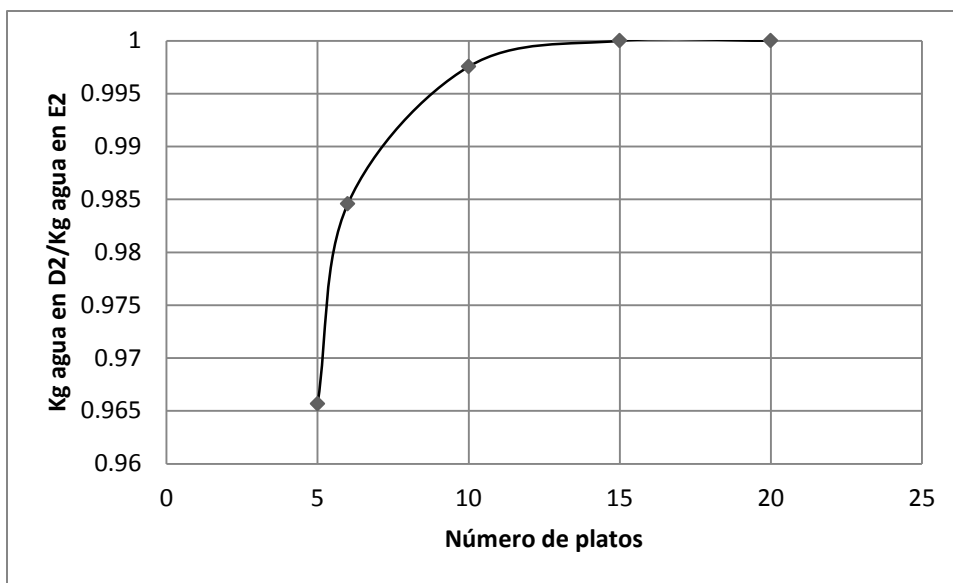


Figura 4.24 Deshidratación en función del número de platos en columna deshidratadora C1.
 $P=1$ atm. $L/D = 0.0003125$. Esquema con 1-heptadecanol.

La Figura 4.25 representa el perfil de composiciones de vapor en la columna deshidratadora, se observa que los componentes en el vapor son los más volátiles, el etanol y el agua, y que efectivamente no hay agua en el fondo, por el domo sale etanol junto con el agua, por lo que se recircula a la columna de extracción.

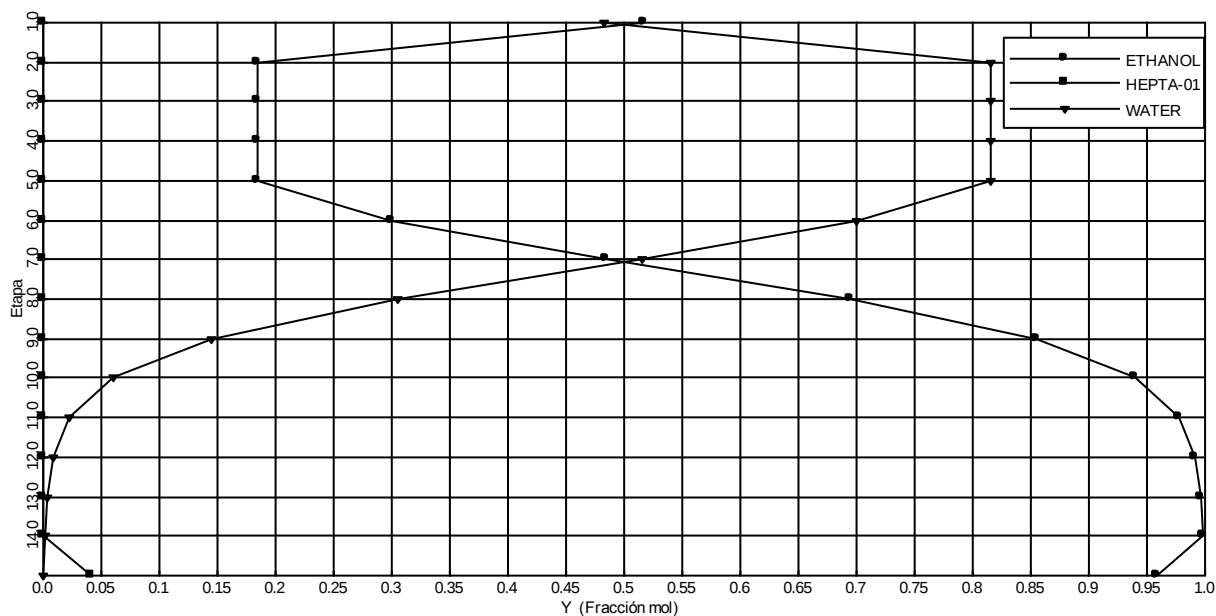


Figura 4.25 Perfil de composiciones del vapor columna deshidratadora C1. Figura 4.1.
 Esquema con 1-heptadecanol.

La Figura 4.26 representa el perfil de composiciones del líquido, el componente mayor en el líquido es el heptadecanol, que sale en su totalidad por el fondo de la columna, junto con el etanol que se va a obtener al separarlo en la columna C2. Se ve claro que la corriente que sale por el fondo es una mezcla muy diluida de etanol.

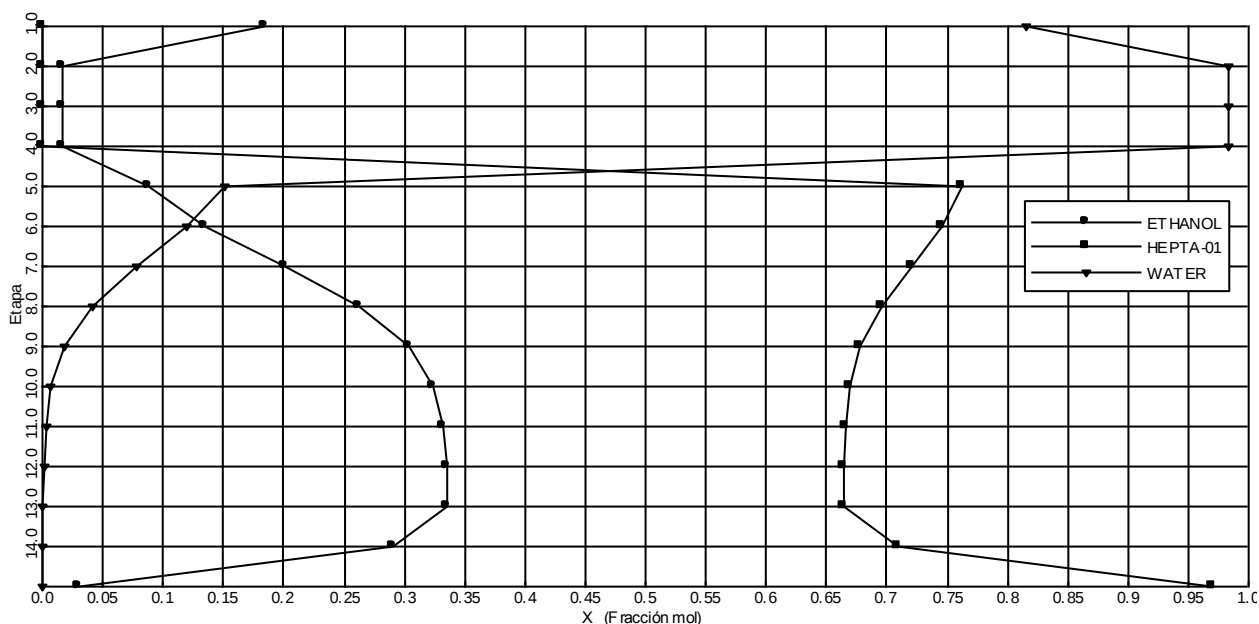


Figura 4.26 Perfil de composiciones del líquido columna deshidratadora C1. Figura 4.1. Esquema con 1-heptadecanol.

Se hace un estimado de la temperatura de ebullición del extracto para fijar la temperatura de la alimentación a C2, esta es de aproximadamente 369 K, por lo que se busca una temperatura cercana, no se puede alimentar a la temperatura de ebullición porque como el reflujo debe ser bajo, el flujo del líquido se aproximaría a cero. Se fijó en 365 K.

Las Figuras 4.27 a 4.30 muestran como se determinaron el reflujo y los números de platos para la columna C2. Siete platos y una relación molar de reflujo de $L/D = 0.55$. En la Figura 4.27 se observa que a menor reflujo, hay menos flujo de líquido en el hervidor, la carga térmica en éste disminuye, pero también disminuye la pureza de alcohol en el destilado, por lo que se determina el reflujo al cual se obtiene la pureza deseada de etanol en el destilado (Figura 4.28), esto es cuando el la relación molar de L/D es 0.55.

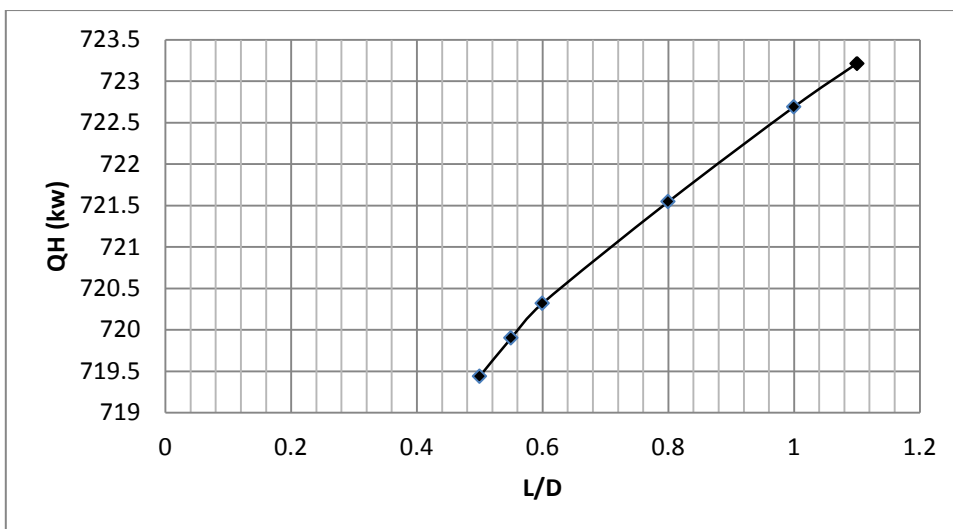


Figura 4.27 Carga térmica en columna C2. P=1 atm. N=7. Plato de alimentación = 5. Esquema con 1-heptadecanol.

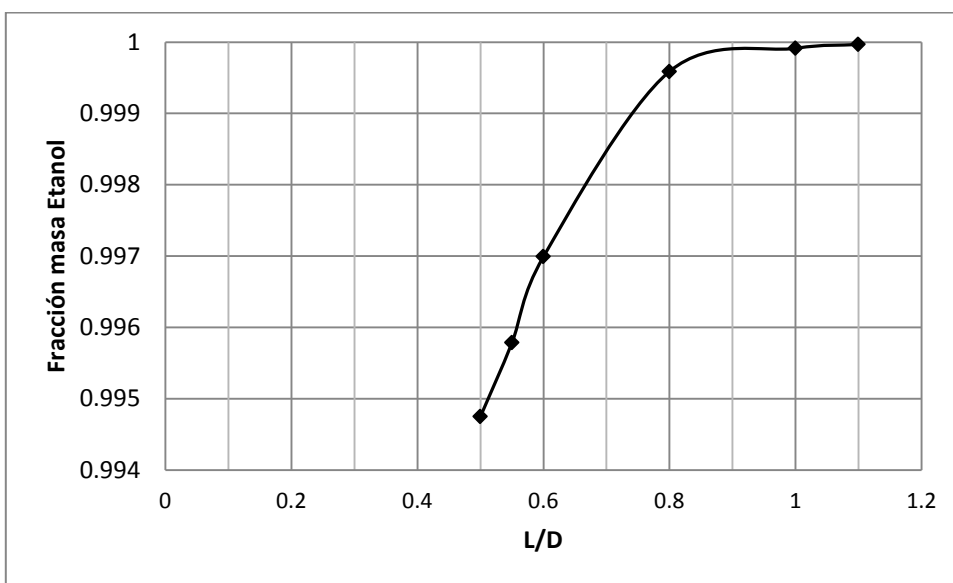


Figura 4.28 Pureza de etanol en columna C2. P=1 atm. N=7. Plato de alimentación=5. Esquema con 1-heptadecanol.

Para determinar número de platos en la columna C2, se busca el número de platos que logre una pureza aceptable en la corriente D2 con la menor carga térmica en el hervidor, esto es con siete platos. La Figura 4.29 muestra como varía la carga térmica con el número de platos, la alimentación entra en el penúltimo plato. Como la alimentación está compuesta en su mayoría por el 1-heptadecanol se alimenta cerca del fondo para lograr que el poco etanol se logre separar de la mezcla.

El grupo de simulaciones que representan las Figuras 4.23 y 4.24 es para determinar el número de platos, se busca una baja carga y obtener solo etanol por el domo. Se varió el número de etapas manteniendo fijo el reflujo. Se observa que la separación óptima se logra con 7 platos.

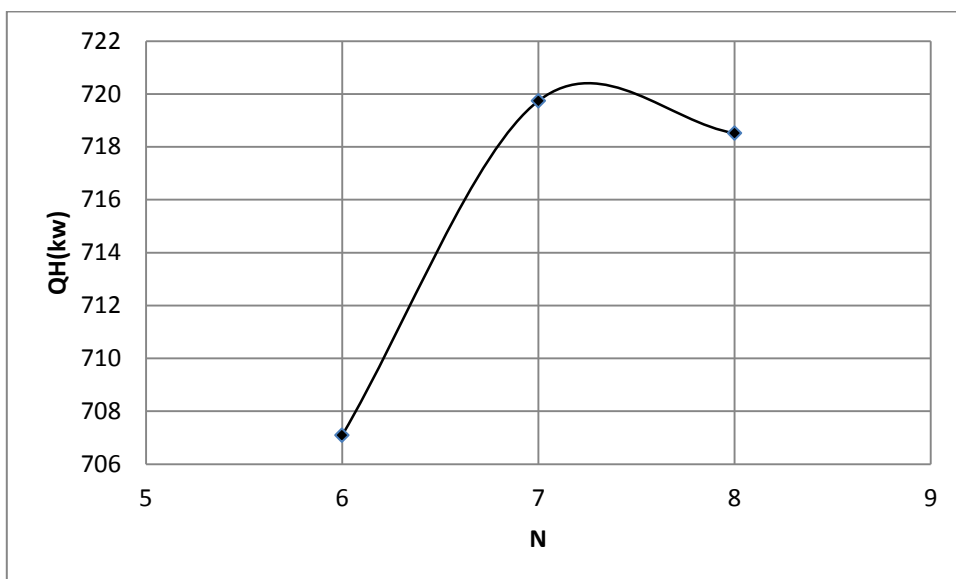


Figura 4.29 Columna C2. P=1 atm. L/D = 0.55. Esquema con 1-heptadecanol.

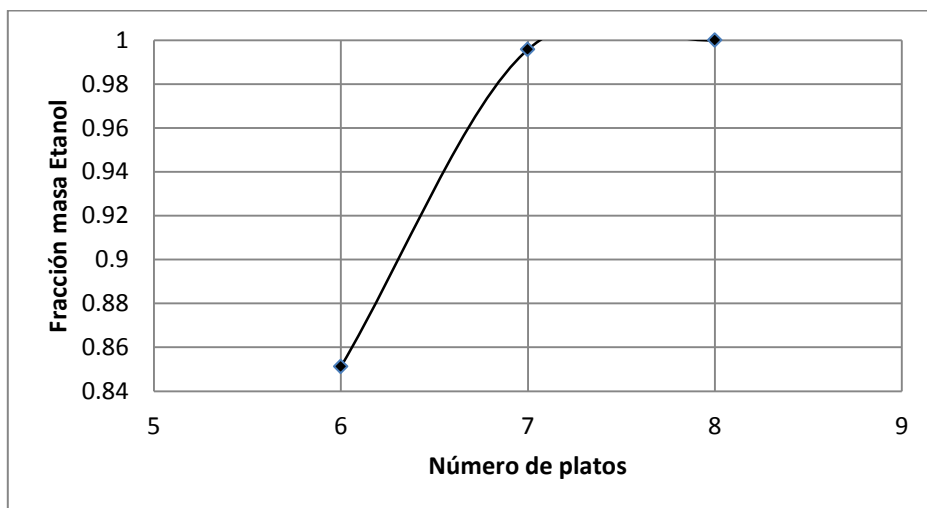


Figura 4.30 Columna C2. P=1 atm. L/D = 0.55. Esquema con 1-heptadecanol.

La Figura 4.31 muestra el perfil de composiciones del vapor en la columna, la corriente de destilado es efectivamente solo etanol, con una fracción mol de 1.

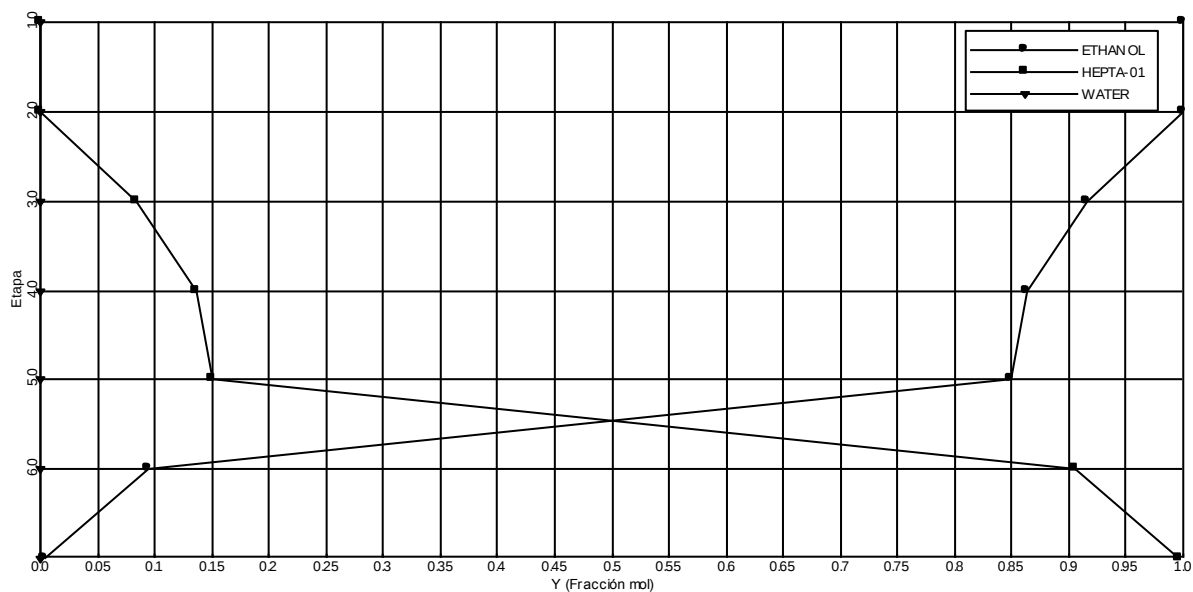


Figura 4.31 Perfil de composiciones del vapor columna C2. Figura 4.1.
Esquema con 1-heptadecanol

La Figura 4.32 muestra el perfil de composiciones del líquido para C2, se observa que ya no hay agua, que el componente pesado que es el heptadecanol se va por el fondo y es el componente predominante en el líquido.

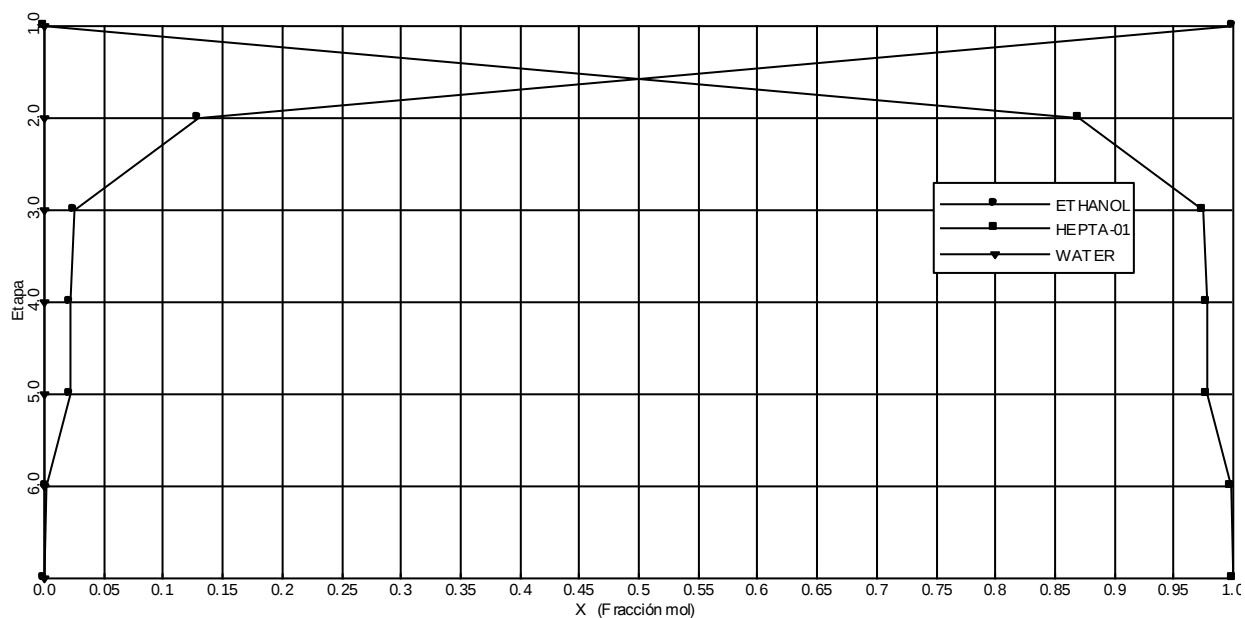


Figura 4.32 Perfil de composiciones del líquido columna C2. Figura 4.1.
Esquema con 1-heptadecanol.

Las Tablas 4.4, 4.5 y 4.6 muestran los resultados en las corrientes y de los equipos.

Tabla 4.4 Corrientes de Figura 4.1 F=100 kmol/hr. S= 26kmol/hr.

Flujos	Etanol	Agua	1-heptadecanol	T(k)
M	36.48	1787	0	298.2
F	87.26	1875.5	0.035	302
S	0	0	6668.3	293.15
R	0.03	1787	0	293
E1	87.23	88.23	6668.3	297.79
E2	87.23	88.23	6668.3	365
D1	50.77	88.23	0.035	356.5
B1	36.45	0.0012	6668.3	495.39
D2	36.4	0.126	0	351.5
B2	0.07	0	6668.3	610.7
B3	0.07	0	6668.3	563.06
B4	0.07	0	6668.3	293.15

Tabla 4.5 Fracciones masa de las corrientes de figura 4.1 con 1-heptadecanol.

Fracción masa	M	F	S	R	E1	E2	D1	B1	D2	B2
Etanol	0.02	0.04			0.013	0.013	0.37	0.005	0.997	
Agua	0.98	0.96		1	0.013	0.013	0.64			
1-heptadecanol			1		0.974	0.974	0	0.995	0.003	1

Tabla 4.6 Cargas térmicas y flujos en los equipo de la figura 4.1 con 1-heptadecanol. P = 1 atm. Columna de extracción con 12 etapas.

	C1 N=15		C2 N=7		C
	Condensador	Hervidor	Condensador	Hervidor	
Carga térmica	-68.99 kw	752.33 kw	-14.86 kw	719.8 kw	-1396 kw
Flujos	D = 6 kmol/hr	B = 26.8 kmol/hr	D = 0.79 kmol/hr	B = 26 kmol/hr	30 kmol/hr
Relación de reflujo	L/D = 0.0003125	V/B = 0.39	L/D = 0.55	V/B = 1.65	-

Las cargas térmicas para este esquema resultan mayores que para el esquema con 1-dodecanol porque el calor latente de vaporización del 1-heptadecanol es mayor que para el 1-dodecanol, además que el flujo másico es mayor, por ser mayor el peso molecular.

4.4 Extracción líquido-líquido con n-dodecano

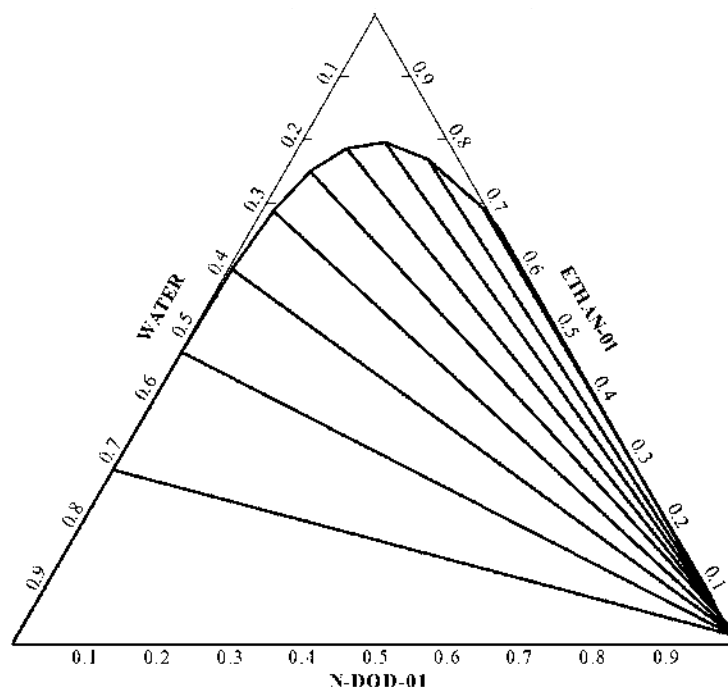


Figura 4.33 Diagrama ternario agua-etanol-n-dodecano. Modelo UNIFAC. % Masa. Punto de ebullición normal n-dodecano 216.37°C.

El esquema de separación propuesto utilizando n-dodecano es el mismo de la Figura 4.1. En la Figura 4.33 se observa que las líneas de equilibrio tienen un comportamiento contrario al deseado, es decir, residuos con mayor contenido de alcohol que en extractos, si bien la región de formación de dos fases líquidas toca ambos lados del triángulo, para lograr la total extracción de etanol se requieren grandes cantidades de solvente, y se cae en la región donde la curva ya no toca el lado del triángulo, es decir se obtiene un extracto que contiene agua y una columna deshidratadora se hace necesaria. La hipótesis original de este trabajo era no incluir una tercera columna que incrementa los costos tanto de capital como de servicios.

Para obtener los parámetros adecuados en la columna de extracción, con los cuales se logre la separación deseada, se llevaron a cabo cuatro grupos de simulaciones para medir la recuperación de etanol con n-dodecano en función de la relación molar de alimentación a solvente, manteniendo temperatura y número de etapas constantes, se

fijaron dos temperaturas y dos números de etapas. Los resultados se muestran en la Figura 4.34.

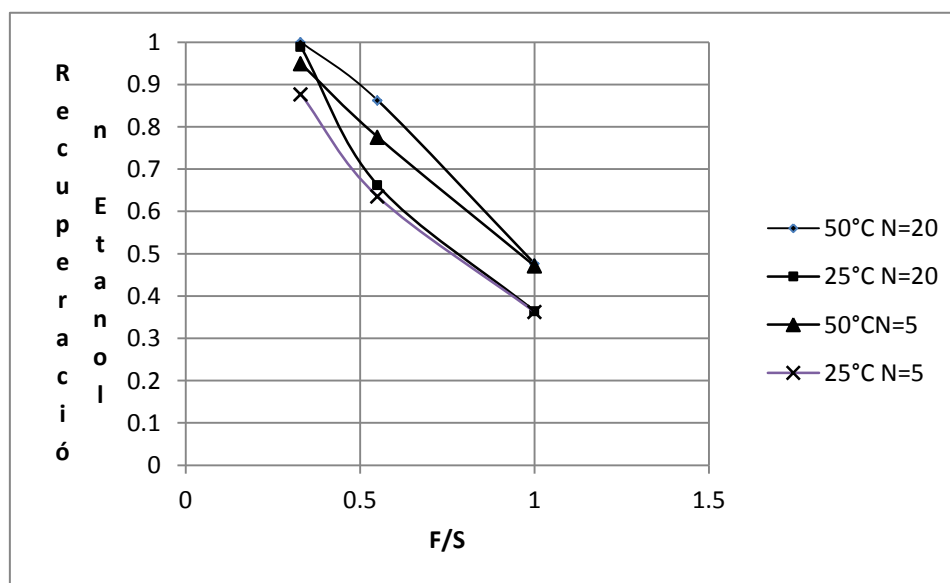


Figura 4.34 Comportamiento de la extracción líquido-líquido de la mezcla agua-etanol-n-dodecano. F/S = Relación molar de alimentación a solvente. N = Número de etapas.

Se observa entonces que la extracción debe llevarse a alta temperatura, a una relación molar de alimentación a solvente menor que la unidad, esto es, se requiere un gran flujo de solvente y con un gran número de etapas. Cabe recordar que en la extracción líquido-líquido se busca siempre una relación F/S mayor que la unidad, se busca que la cantidad de solvente sea menor que la alimentación.

Para encontrar el número de etapas, se fijó un flujo de solvente de 300 kmol/hr y una temperatura de 50°C y se llevaron a cabo simulaciones variando el número de etapas. La Figura 4.35 muestra los resultados, se observa que con 25 etapas se logra la extracción total del etanol.

Una vez determinado el número de etapas, se fijan 25 etapas y con una temperatura de 50°C se realizan simulaciones variando el flujo de solvente y midiendo la extracción, en la Figura 4.36 se observa que se requieren 300 kmol/hr.

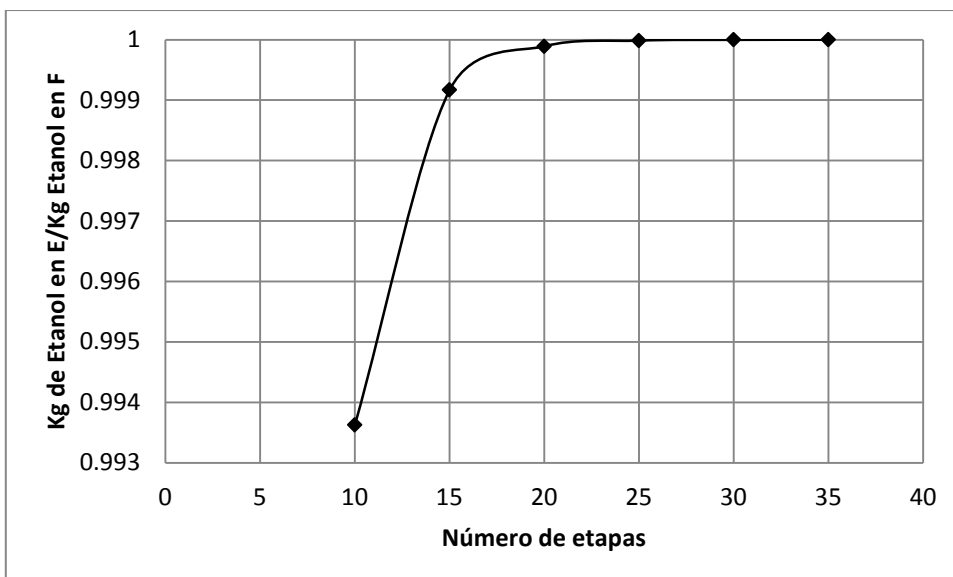


Figura 4.35 Recuperación de etanol en función del número de etapas en columna de extracción con n-dodecano. $S=300$ kmol/hr $T=50^{\circ}\text{C}$

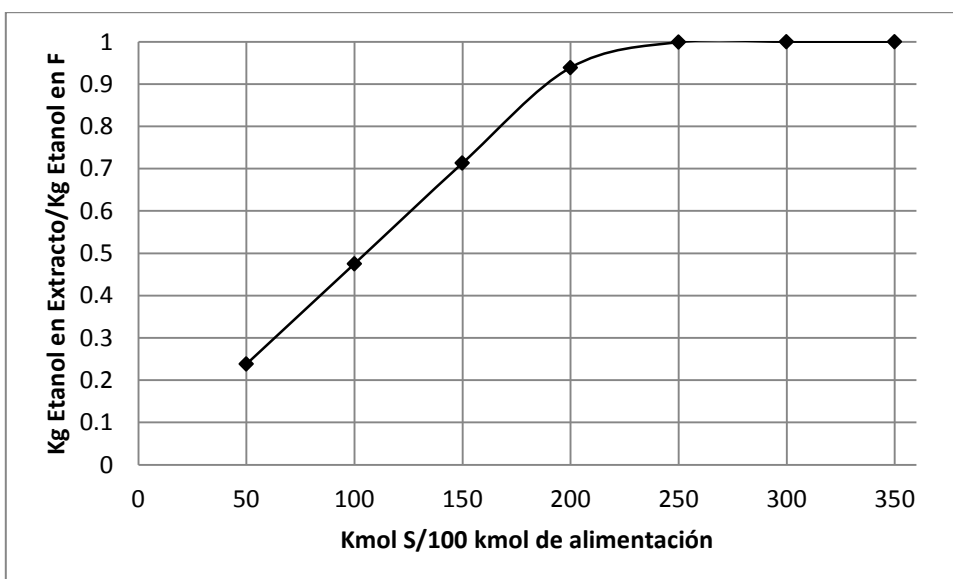


Figura 4.36 Recuperación de etanol en función de la cantidad de solvente en columna de extracción con n-dodecano. $N=25$ $T=50^{\circ}\text{C}$

Para fijar la temperatura adecuada a la que se debe realizar la extracción, se hicieron un grupo de simulaciones de extracción variando la temperatura, con 25 etapas y los 300 kmol/hr de solvente previamente determinados y se midió la extracción de etanol. La Figura 4.37 muestra que a partir de 45°C se logra una buena extracción, pero es hasta los 50°C que se logra la total extracción del etanol por el n-dodecano.

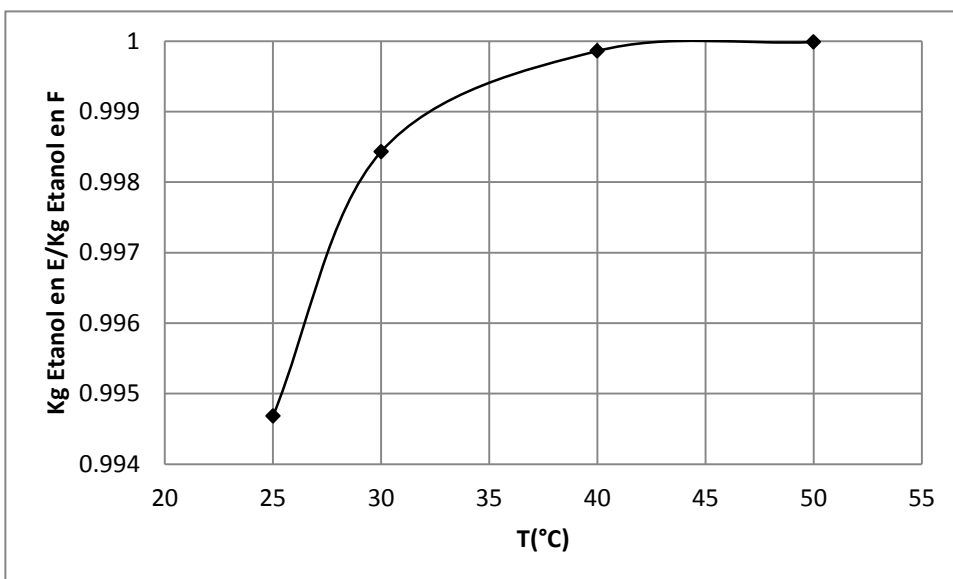


Figura 4.37 Recuperación de etanol en función de la temperatura del solvente en columna de extracción con n-dodecano. N=25 S=300kmol/hr

Por el análisis anterior, se seleccionó una columna de extracción con 25 etapas, un flujo de solvente de 300 kmol/hr a 50°C. Para fijar la carga térmica del intercambiador de calor, se estima la temperatura de ebullición del extracto que resulta de aproximadamente de 400 K, la temperatura de entrada a C1 se selecciona menor que esta temperatura para asegurar un flujo de líquido cercano al plato de alimentación, si no se evaporaría el poco líquido que desciende.

Para seleccionar la relación de reflujo molar y el número de platos en la columna deshidratadora, se fijó en un primer estimado 8 platos, con plato de alimentación en etapa 5, se realizó un grupo de simulaciones y se varía el reflujo, se mide la carga térmica en reboiler y el grado de deshidratación. Las Figuras 4.38 y 4.39 muestran que la mayor deshidratación se logra con el menor reflujo con el que puede trabajar la columna, que es con una relación molar L/D de 0.65.

Para encontrar número de platos, se fija este reflujo de 0.65 y se simula el esquema de separación variando el número de platos, se mide carga térmica y grado de deshidratación. Las Figuras 4.40 y 4.41 muestran como varían la carga térmica y la deshidratación con el número de platos.

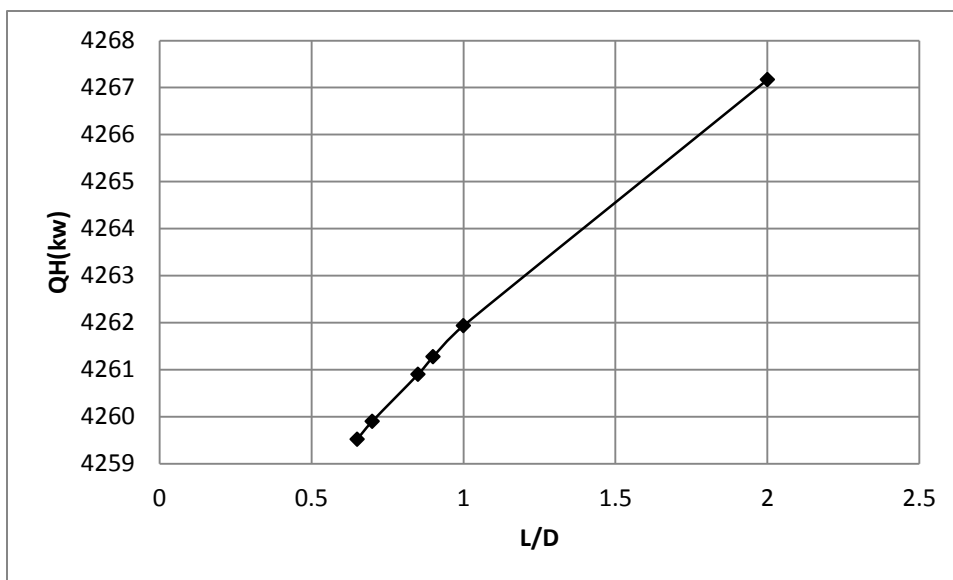


Figura 4.38 Carga Térmica de hervidor en C1 en función de reflujo. C1 con 8 platos. La alimentación entra al plato 5. $P=1\text{atm}$. Esquema con n-dodecano.

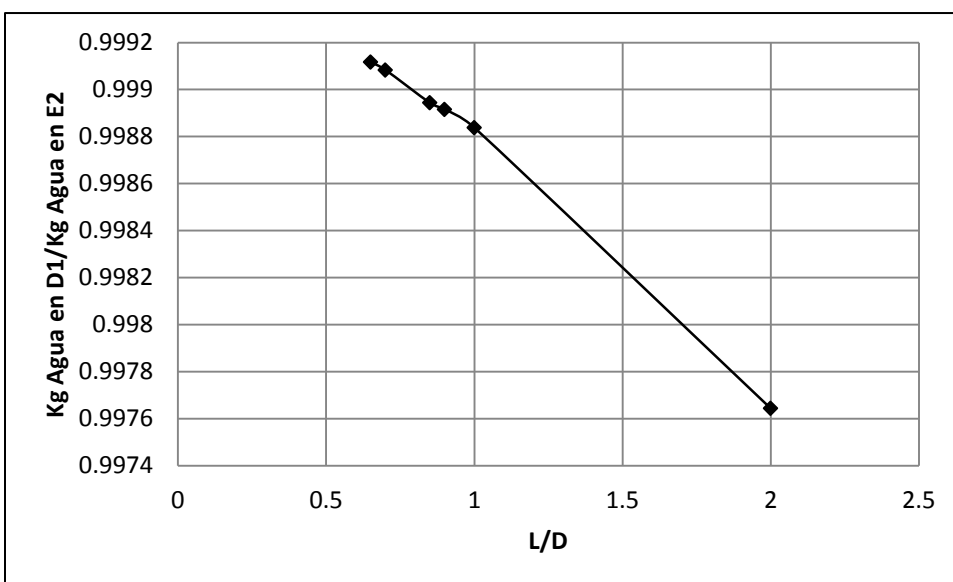


Figura 4.39 Deshidratación en C1 en función de reflujo. C1 con 8 platos. La alimentación entra al plato 5. $P=1\text{atm}$. Esquema con n-dodecano.

Se selecciona así 10 platos para C1 con reflujo L/D de 0.65 para asegurar la total deshidratación. Aunque con 9 platos parece suficiente, con 10 aumenta la deshidratación y la carga térmica ya no varía.

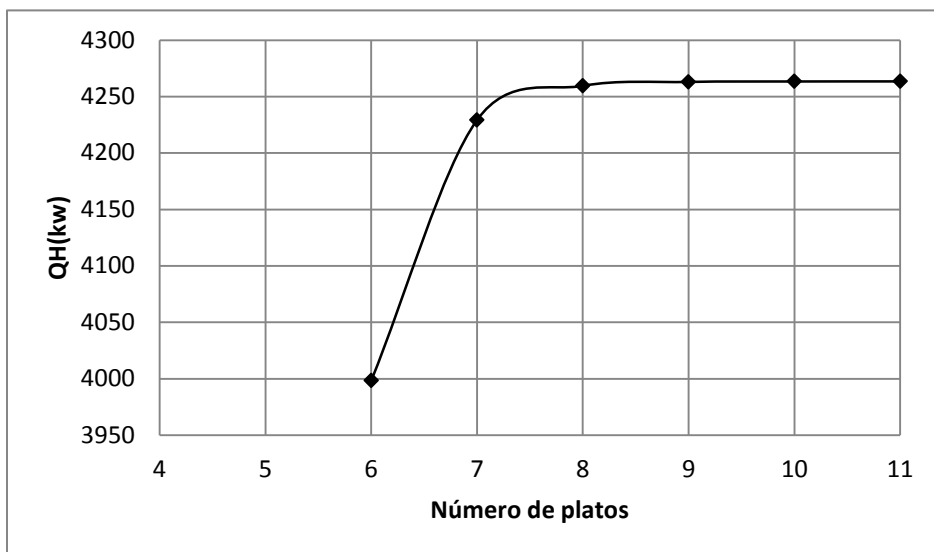


Figura 4.40 Carga Térmica de hervidor en C1 en función de N=Número de platos. L/D = 0.65. La alimentación entra al plato 5. P=1atm. Esquema con n-dodecano.

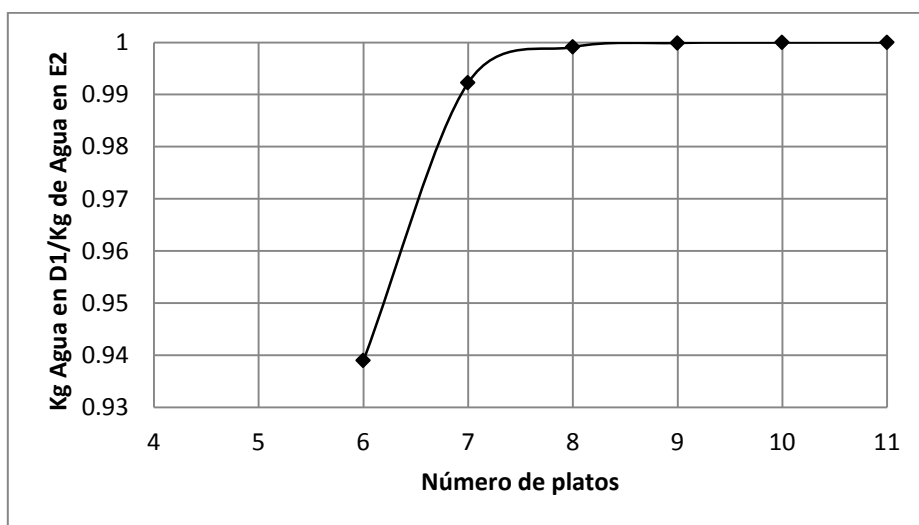


Figura 4.41 Deshidratación en C1 en función de N=Número de platos. L/D = 0.65. La alimentación entra al plato 5. P=1atm. Esquema con n-dodecano.

La Figura 4.42 muestra el perfil de composiciones del vapor para la columna C1. Se puede observar que por el domo sale toda el agua, también sale poco solvente y etanol, por lo que se recircula a la columna de extracción. Por el fondo, sale el solvente con el etanol que se va a recuperar en la columna C2. El n-dodecano es el componente más pesado, por lo que es el que aparece en menor proporción en el vapor.

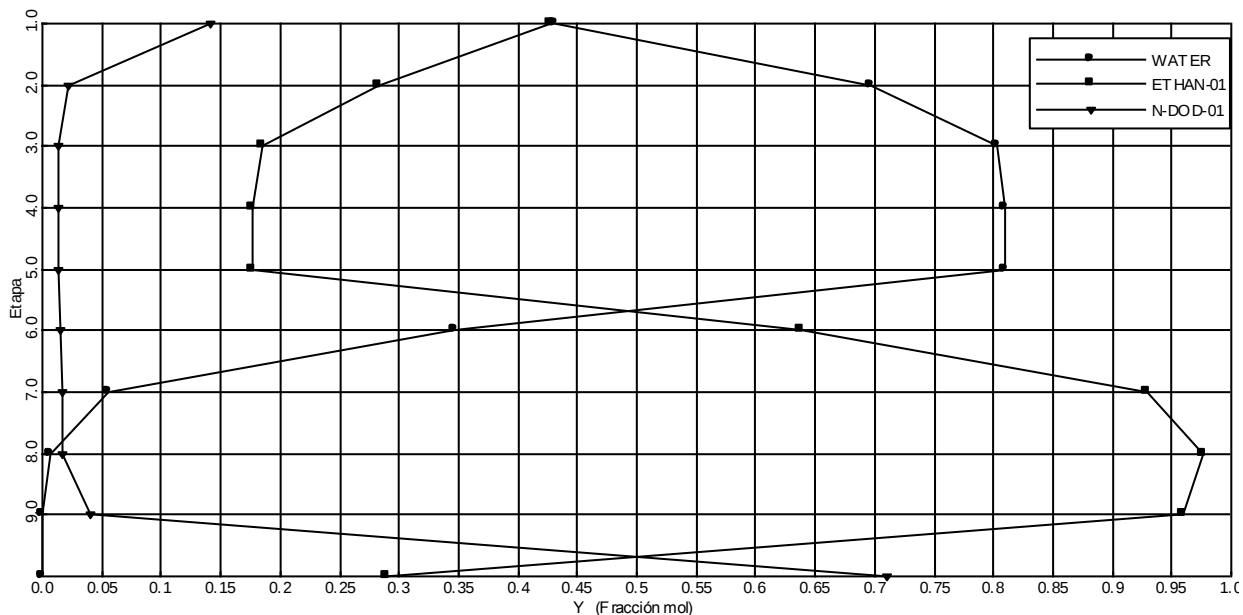


Figura 4.42 Perfil de composiciones del vapor de la columna C1. Figura 4.1.
Esquema con n-dodecano.

La Figura 4.43 muestra el perfil de composiciones del líquido, por el fondo sale mayormente el solvente con el alcohol a recuperar en muy baja proporción, pues al ocuparse gran cantidad de solvente, la mezcla del fondo de la columna es muy diluida en etanol.

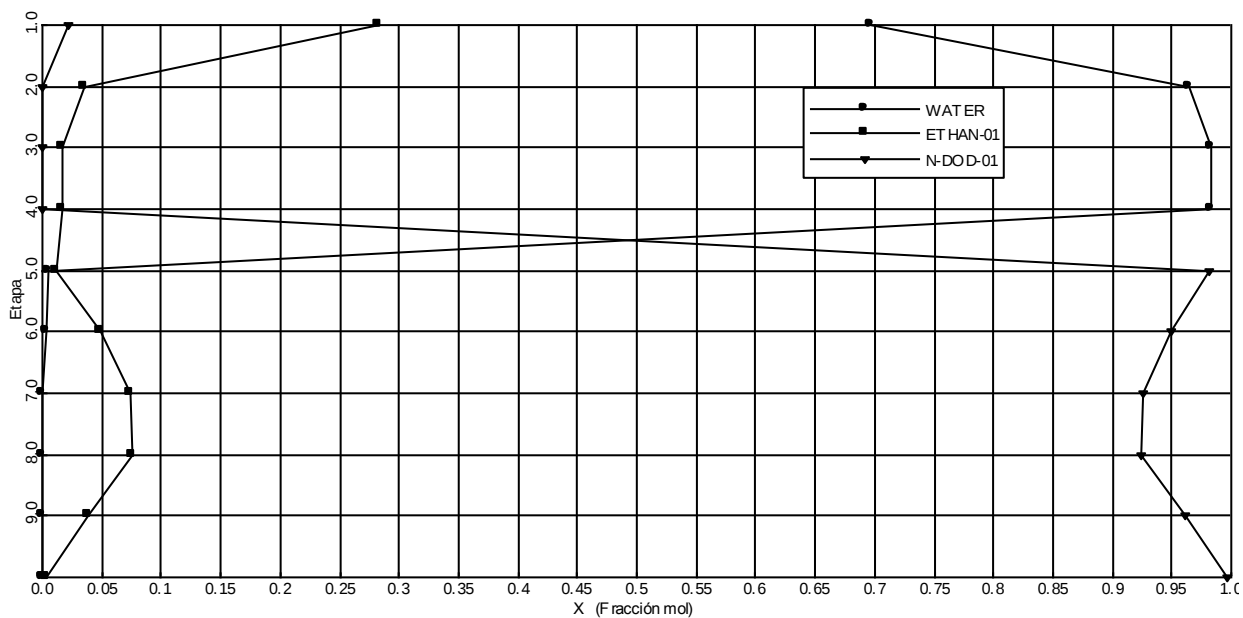


Figura 4.43 Perfil de composiciones del líquido de la columna C1. Figura 4.1.
Esquema con n-dodecano.

Para determinar el reflujo y el número de platos en la columna C2 para separar el etanol del solvente para su recirculación, se hace un primer grupo de simulaciones con un primer estimado de 9 platos y el plato de alimentación en el 5, se varía el reflujo y se mide carga térmica y la pureza del etanol, las Figuras 4.44. y 4.45 muestran que un reflujo de 4 es adecuado.

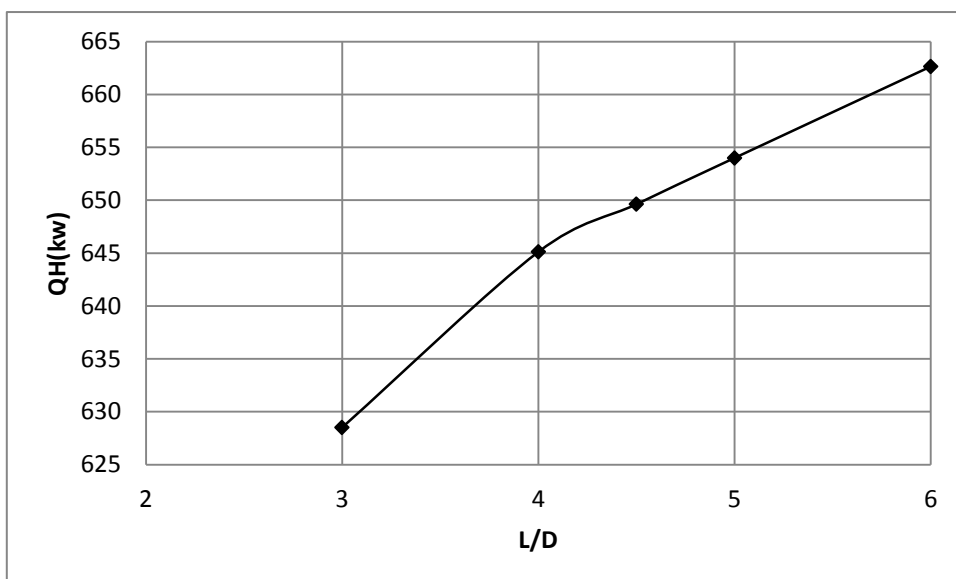


Figura 4.44 Carga térmica en hervidor columna C2 con 9 platos en función de reflujo. La alimentación entra al plato 5. P=1atm. Esquema con n-dodecano.

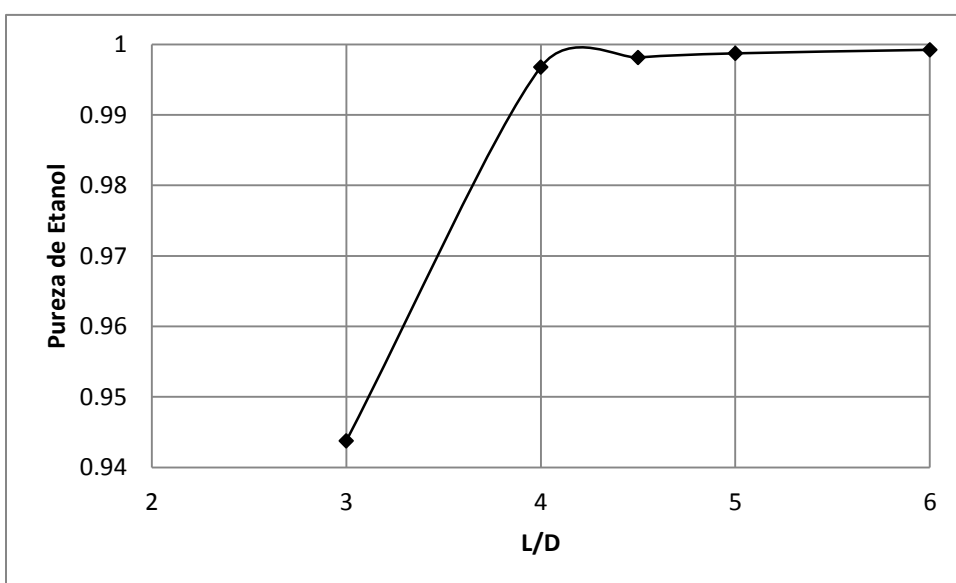


Figura 4.45 Pureza de etanol obtenida por domo en columna C2 con 9 platos en función de reflujo. La alimentación entra al plato 5. P=1atm. Esquema con n-dodecano.

Una vez determinado el reflujo de 4, se simula variando el número de platos necesario para obtener una pureza adecuada y con carga mínima.

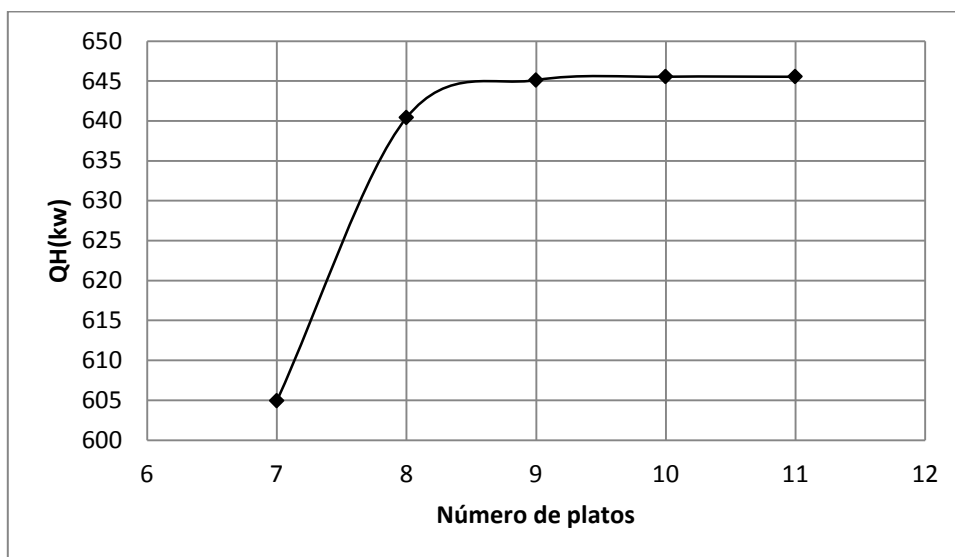


Figura 4.46 Carga térmica en hervidor de columna C2 con 9 L/D de 4 en función de número de platos La alimentación entra al plato 5. P=1atm. Esquema con n-dodecano.

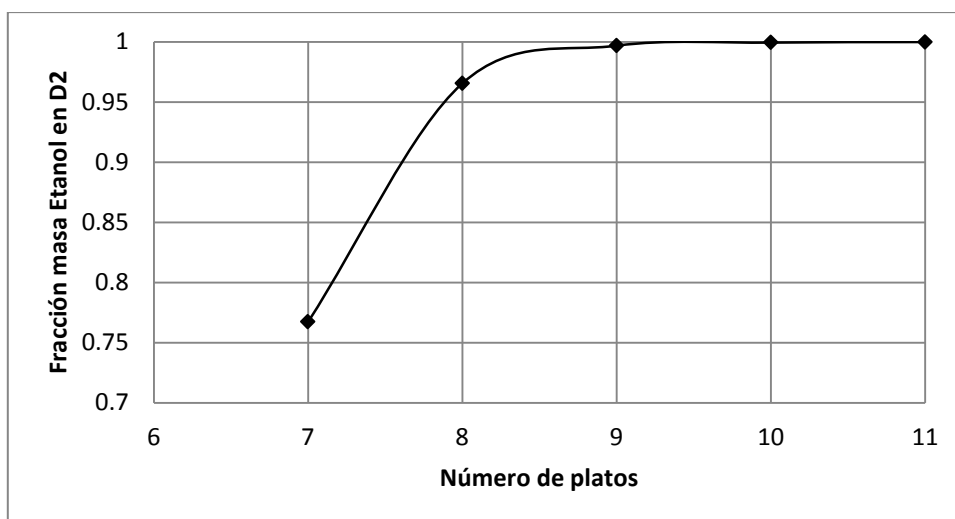


Figura 4.47 Pureza de etanol obtenida por domo en columna C2 con L/D de 4 en función de número de platos. La alimentación entra al plato 5. P=1atm. Esquema con n-dodecano.

En la Figura 4.47 se observa que aunque con 9 platos se alcanza la pureza deseada, el incremento en la carga térmica por usar 10 platos es muy pequeña y se logra mayor pureza en el etanol.

La Figura 4.48 muestra el perfil de composiciones para el vapor de la columna C2, se logra la separación completa del dodecano por el fondo, y la ausencia de agua en la columna, sale el etanol por el domo con la pureza deseada.

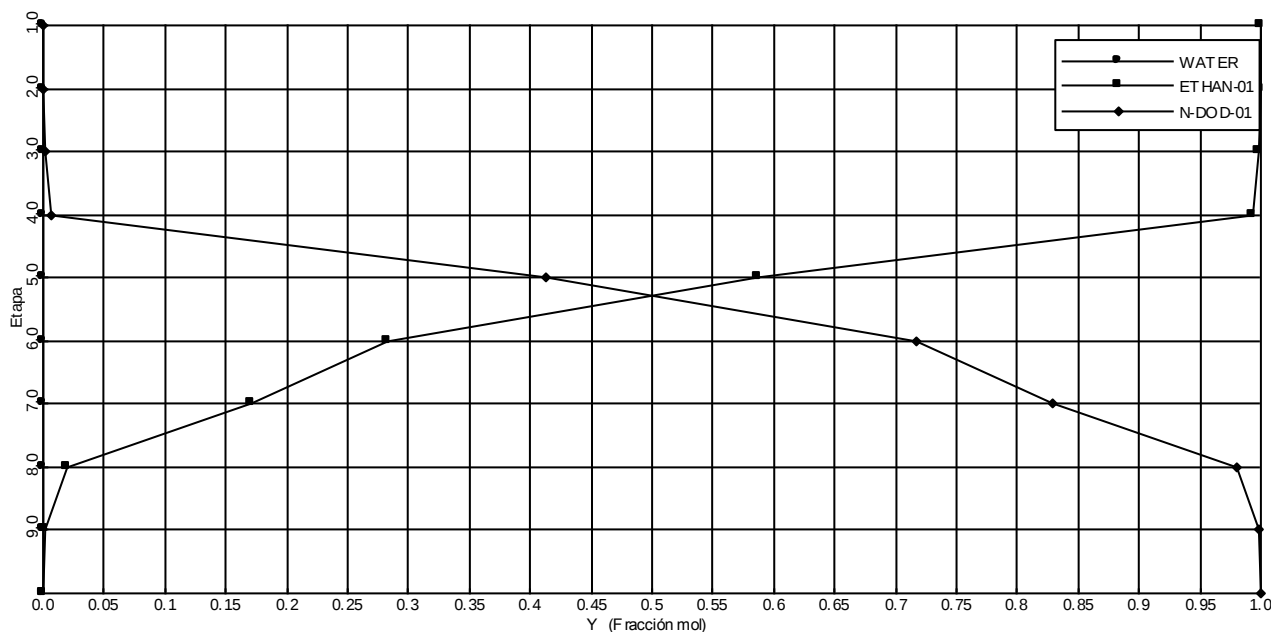


Figura 4.48 Perfil de composiciones del vapor de la columna 2, C2. Figura 4.1. Esquema con n-dodecano.

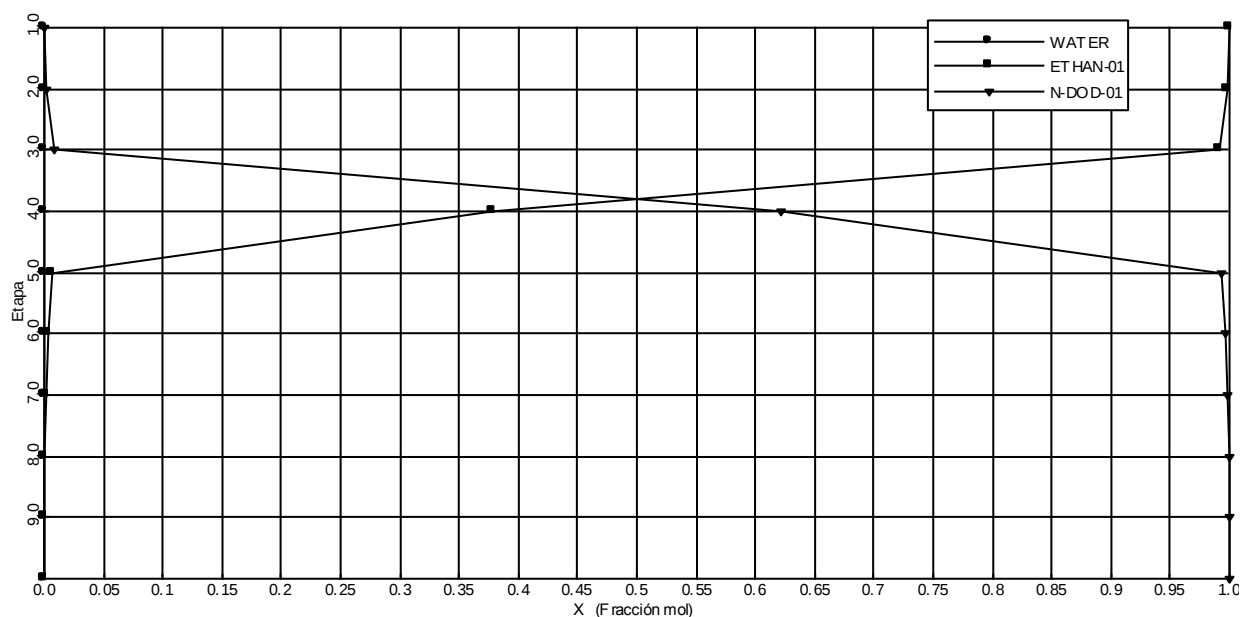


Figura 4.49 Perfil de composiciones del líquido de la columna 2, C2. Figura 4.1. Esquema con n-dodecano.

Las Tablas 4.7, 4.8 y 4.9 muestran las corrientes y los requerimientos energéticos de este esquema de separación, al ser tan grande el flujo del solvente n-dodecano, se incrementa los requerimientos energéticos en el reboiler para su recuperación.

Tabla 4.7 Corrientes de Figura 4.1 F=100 kmol/hr. S= 300 kmol/hr.

Flujos Kg/hr	Etanol	Agua	n-dodecano	T(K)
M	36.47	1787.26	0	323
F	48.17	1798.55	3.34	323
S	0	0	51102	323
R	0	1787.26	0	323
E1	48.17	11.29	51105	323
E2	48.17	11.29	51105	363
D1	11.69	11.28	3.34	353.1
B1	36.47	0	51102	475
D2	36.47	0	0.02	351.5
B2	0.0068	0	51102	489.5
B3	0.0068	0	51102	458.55
B4	0.0068	0	51102	323.15

Tabla 4.8 Fracciones masa de las corrientes de figura 4.1.

Fracción masa	M	F	S	R	E1	D1	B1	D2	B2
Etanol	0.02	0.026			0.00094	0.444	0.0007	0.9994	
Agua	0.98	0.972		1	0.00022	0.429	0	0	
n-dodecano	0	0.002	1		0.99884	0.127	0.9993	0.0007	1

Tabla 4.9 Cargas térmicas y flujos en los equipo de la figura 4.1 con n-dodecano. P = 1 atm. Columna de extracción con 25 etapas.

	C1 N=10		C2 N=10		C
	Condensador	Hervidor	Condensador	Hervidor	
Carga térmica	-17.47kw	4263.4 kw	-42.8 kw	645.5 kw	-4848.3kw
Flujos	D = 0.9kmol/hr	B = 301 kmol/hr	D = 0.792kmol/hr	B = 300 kmol/hr	300 kmol/hr
Relación de reflujo	L/D = 0.65	V/B = 0.147	L/D = 4	V/B = 0.174	-

Las cargas térmicas son mucho más elevadas para este esquema que para los esquemas que usan como solvente los alcoholes dodecanol y heptadecanol. Esto es claro, porque la cantidad de dodecano para llevar a cabo la extracción es mayor.

4.5 Discusión de resultados de esquemas de extracción líquido-líquido

La Figura 4.50 muestra los requerimientos energéticos totales de los hervidores para los tres esquemas anteriormente propuestos.

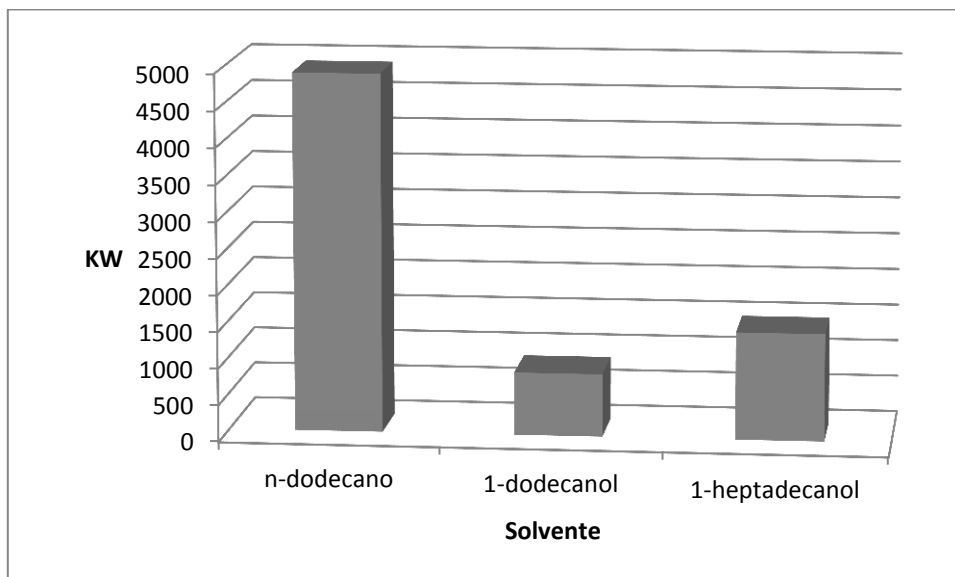


Figura 4.50 Comparación de los requerimientos energéticos en los hervidores de las dos columnas para los tres esquemas propuestos. Producción de Etanol = 0.8 kmol/hr.

Si se considera que el poder calorífico de etanol es de 29 000 KJ/Kg, la energía que se puede obtener del flujo de etanol de 0.8 kmol/hr (36.47 Kg/hr) son 294 kw. Por lo que aunque con 1-dodecanol se requiere menos energía, 860 kw, contra 1472kw para el 1-heptadecanol y la gran cantidad de 4908 kw para el n-dodecano, aún así la extracción líquido-líquido con estos solventes no es costeable.

4.6 Destilación extractiva con etilenglicol

En este esquema la mezcla acuosa diluida al 2% masa de alcohol entra a una columna C1 de destilación, el destilado es una mezcla concentrada de etanol que va a una columna extractiva C2, en el plato superior entra una corriente de etilenglicol para modificar las volatilidades relativas del agua y etanol, logrando así una separación del etanol, se obtiene un destilado de puro alcohol, el fondo de esta segunda columna pasa a una tercera columna C3 donde se recupera el solvente por el fondo para su recirculación. La Figura 4.51 muestra este esquema.

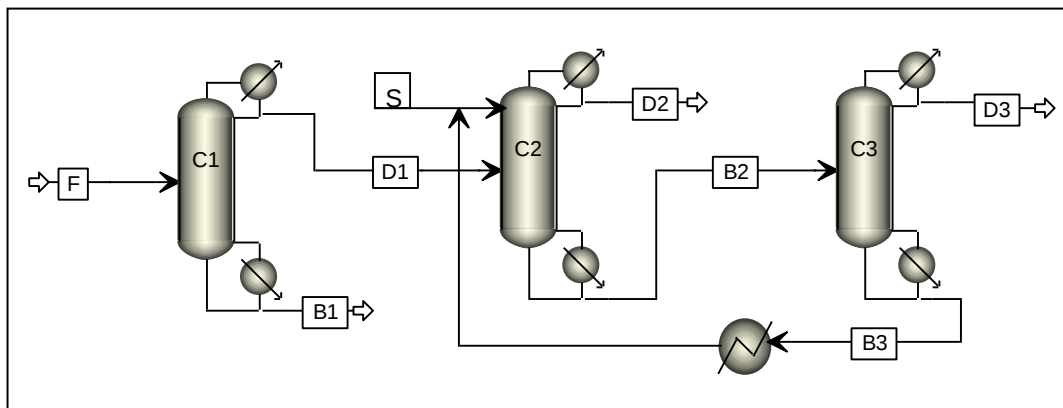


Figura 4.51 Esquema de destilación extractiva con etilenglicol. Punto de ebullición normal del etilenglicol 197.3°C.

En la primera columna C1 se debe concentrar la alimentación a una composición cercana al azeótropo que es de 95.54% masa de etanol (Aspen Plus, Modelo UNIFAC) Para determinar los parámetros de la columna C1, se realizaron cuatro grupo de simulaciones, cada una con distinto número fijo de platos, 25, 30, 35 y 40 entrando la alimentación al plato 20, se varió la relación molar de reflujo y se mide recuperación de etanol en domo y la carga térmica. Las Figuras 4.52 y 4.53 muestran éste análisis.

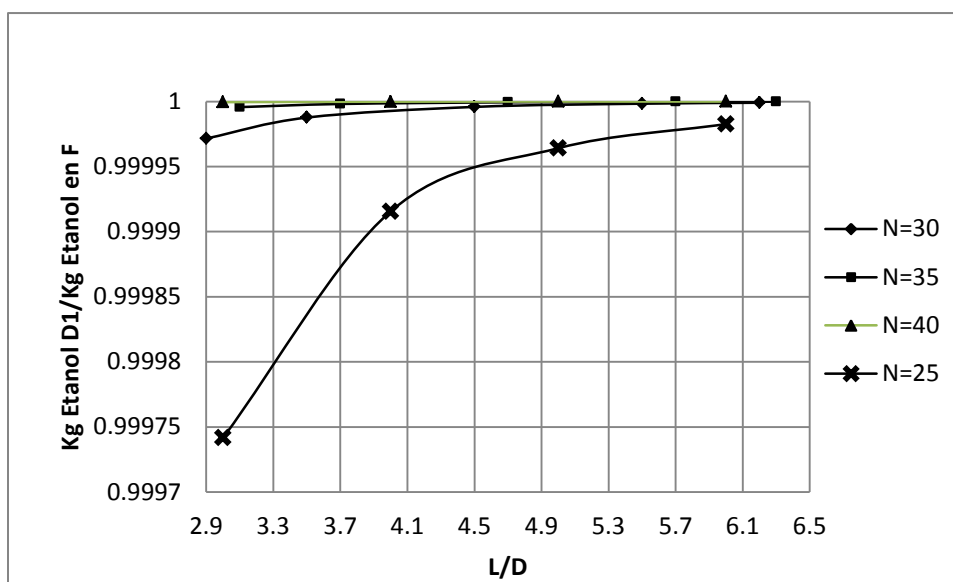


Figura 4.52 Recuperación de etanol en C1 en función de relación molar de reflujo con distinto número de platos. Esquema con etilen-glicol.

La carga térmica depende solo del reflujo, pues ésta no varía con el número de platos, razón por la que se fijan 40 platos para asegurar que todo el etanol se vaya por el domo de C1. Se buscó que el plato de alimentación estuviera lo más abajo posible, pues al subir la entrada, aumenta Q_H .

Se determinaron 40 platos, la alimentación entra al plato 20 y una relación molar de reflujo (L/D) de 3. Se fijó un destilado de 1 kmol/hr. Aunque entra 0.8 kmol/hr de etanol, se tiene que fijar un flujo mayor debido al contenido de agua que debe salir, si es menor a 1 kmol/hr, se pierde alcohol por el fondo, pues por el domo se logra una concentración cercana al azeótropo.

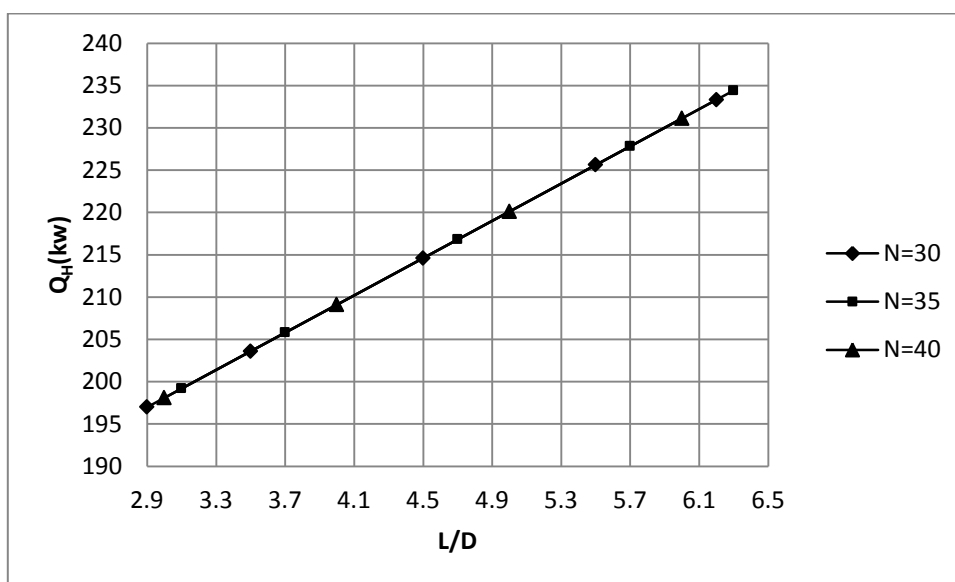


Figura 4.53 Carga térmica en hervidor de C1 en función de reflujo con distinto número de platos. Esquema con etilen-glicol.

La Figura 4.54 muestra el perfil de composiciones del vapor, se observa que por el domo sale una composición cercana al azeótropo 89.33% de etanol (Aspen Plus, Modelo UNIFAC). Por el fondo no se pierde etanol, sale solo el agua.

La Figura 4.55 muestra el perfil de composiciones del líquido, se muestra como por el fondo solo sale agua, y todo el etanol de la alimentación sale por el domo.

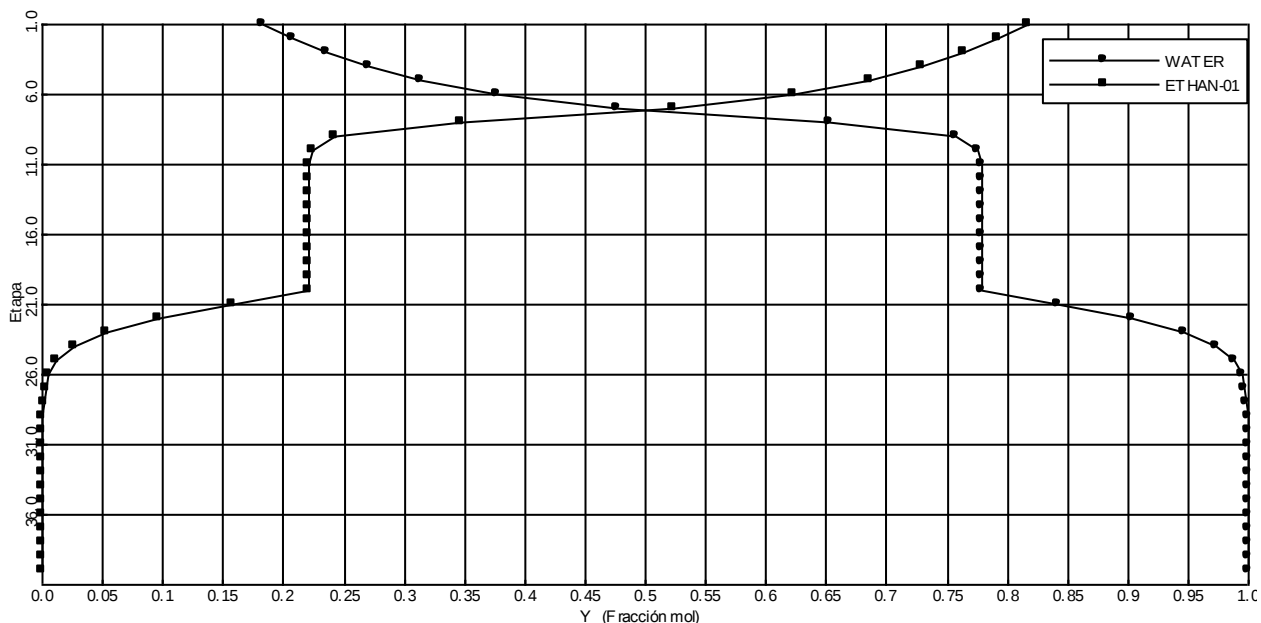


Figura 4.54 Perfil de composiciones fase vapor a 1 atm de la columna C1.
Esquema con Etilen-glicol.

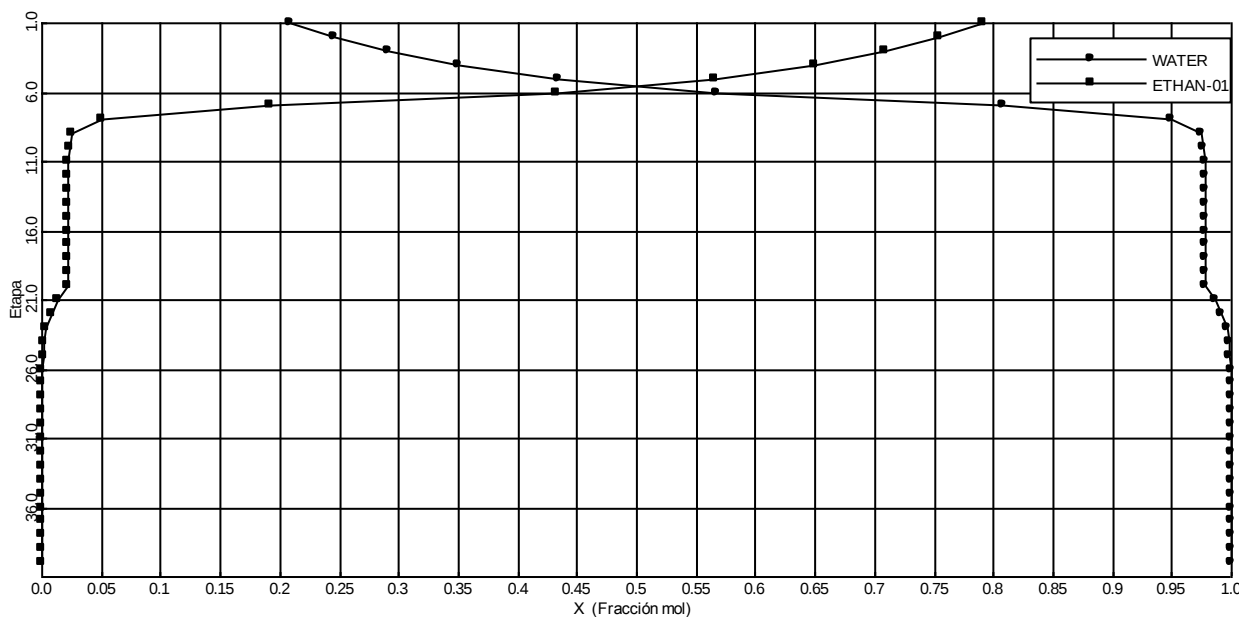


Figura 4.55 Perfil de composiciones fase líquida a 1atm de la columna C1.
Esquema con Etilen-glicol.

Para la columna C2, se busca encontrar número de platos, plato de alimentación, flujo y temperatura del etilenglicol que logre separar el etanol por el domo, y obtener la pureza deseada de 99.5% masa con la menor carga térmica posible. Se observa en Figura

4.56 que a partir de 24 platos, la pureza no aumenta significativamente al aumentar número de platos, pero para asegurar que no haya perdidas de etanol por el fondo, se fijaron 32 platos pues la carga térmica en hervidor no aumenta al aumentar el número de platos como se observa en Figura 4.57. El destilado de C1 entra al plato 22 de C2.

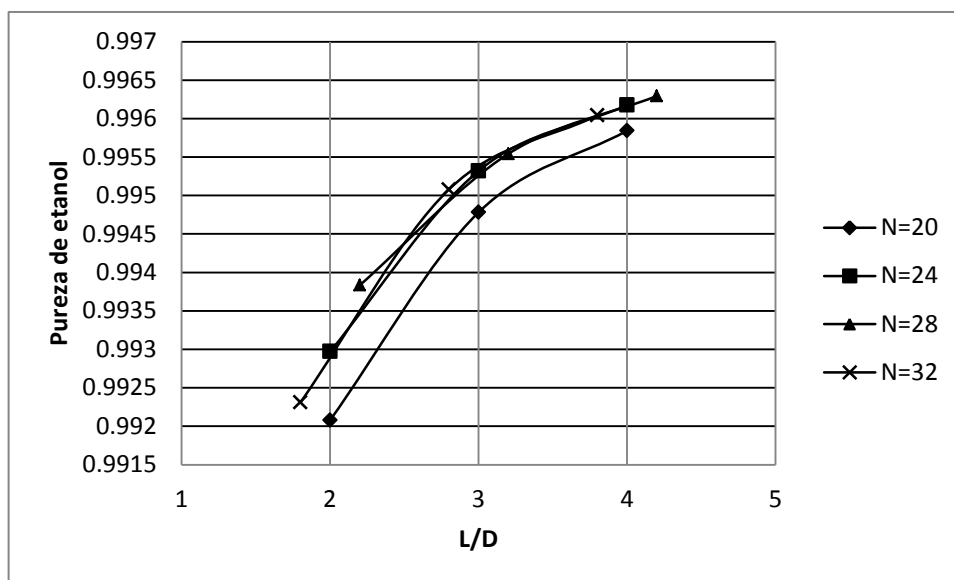


Figura 4.56 Pureza de Etanol obtenida en función de relación molar de reflujo en C2. El flujo molar del destilado 0.795 kmol/hr. Esquema con etilen-glicol.

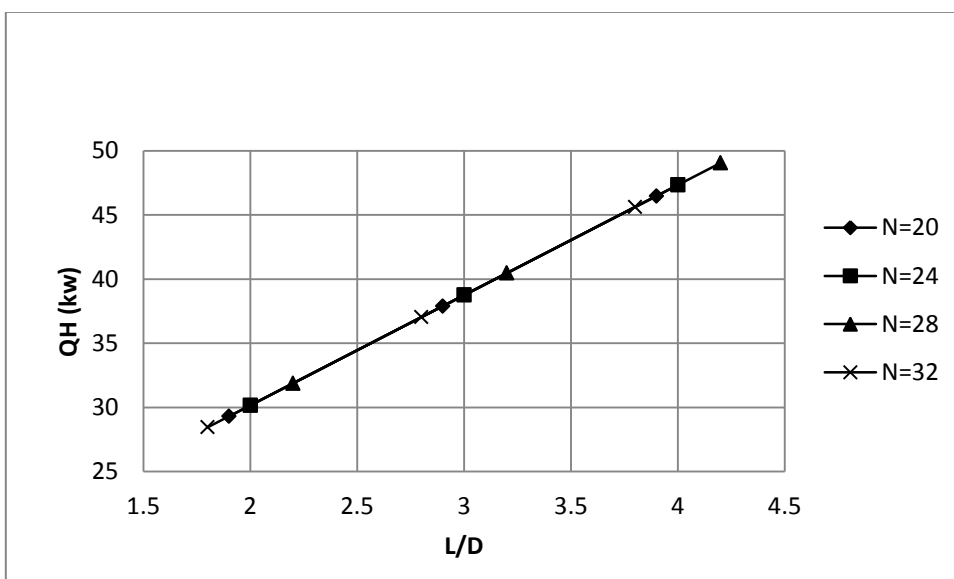


Figura 4.57 Carga térmica hervidor C2 en función de reflujo con distinto número de platos. Esquema con Etilen-glicol.

Se fijó una temperatura del solvente de 373.15 K, pues a mayor temperatura que entre el solvente, menor es la carga térmica, pero entre más fría este la corriente de etilenglicol, menos etanol se va por el fondo. Se encontró que a 373.15K la pérdida de etanol por el fondo de C2 es insignificante (0.00001437Kg/hr).

Se buscó la mínima cantidad de etilenglicol que logre la separación de etanol deseada, para disminuir el requerimiento energético en C2, ésta se encontró de 0.5 kmol/hr, al disminuir más el flujo, se aumenta la cantidad de etanol perdida por el fondo. La Figura 4.58 muestra la disminución en Q_H .

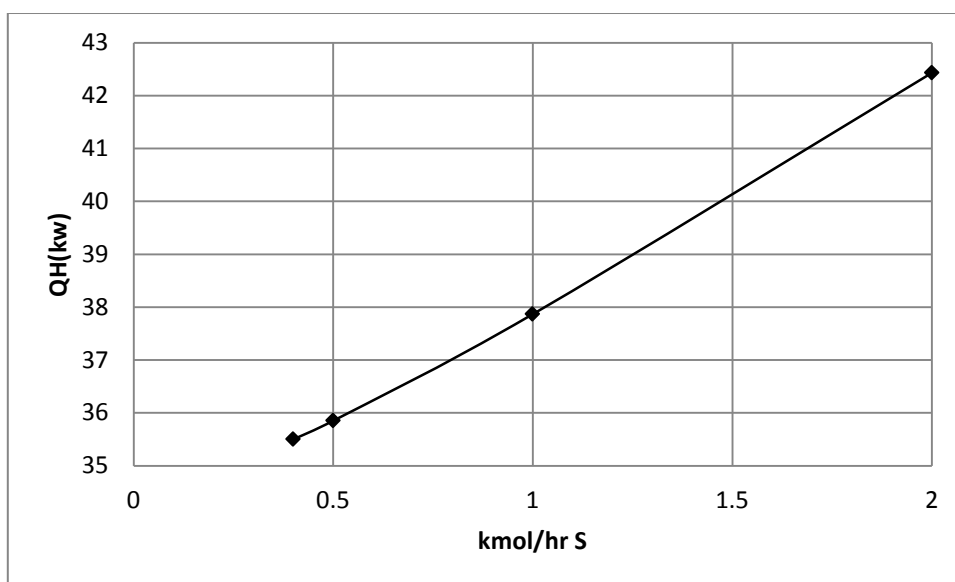


Figura 4.58 Carga térmica en hervidor de C2 en función de flujo de etilenglicol.

Las Figuras 4.59 y 4.60 muestran el perfil de composiciones de vapor de la columna C2, se observa que el etilenglicol cambia la volatilidad relativa de la mezcla etanol-agua y se logra separar puro etanol por el domo, mientras que el componente pesado, etilenglicol sale por el fondo junto con el agua que salió en el destilado D1.

La tercera columna C3 es para recuperar el agente de separación, el etilenglicol para recircularlo, por lo que éste se debe recuperar al máximo. Las Figuras 4.61 y 4.62 muestran como se determinaron 15 platos, plato de alimentación 11, una relación molar

L/D de 1.5, con un destilado fijo de 0.206 kmol/hr para asegurar que el agua se vaya por el domo.

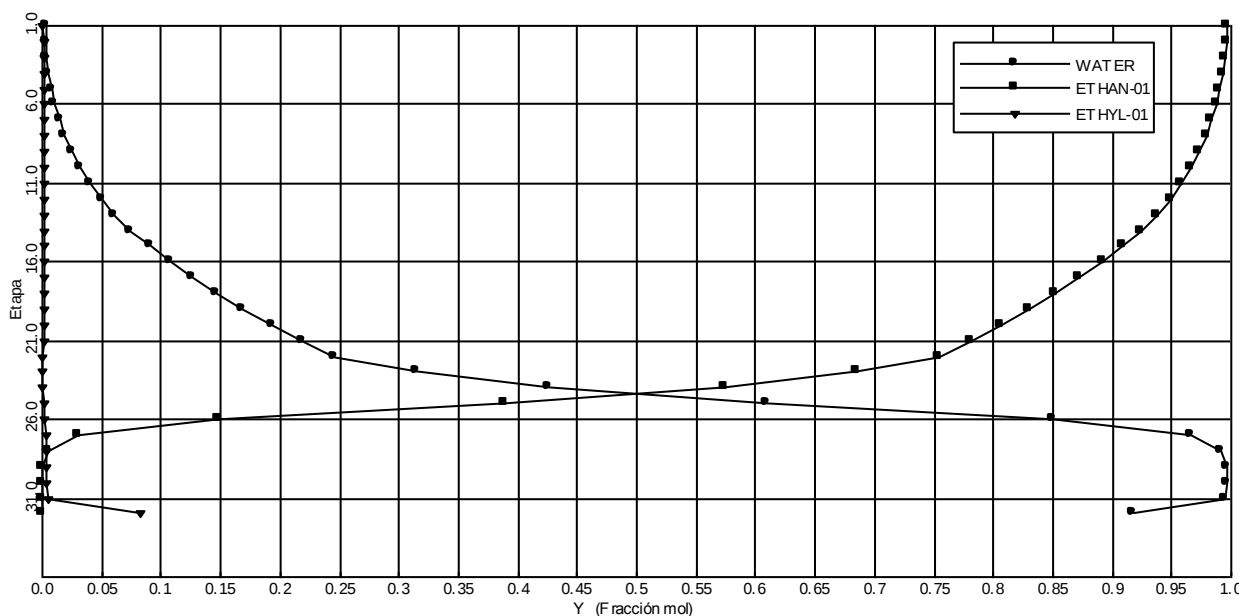


Figura 4.59 Perfil de composiciones del vapor de la columna C2 a 1 atm.
Esquema con Etilen-glicol.

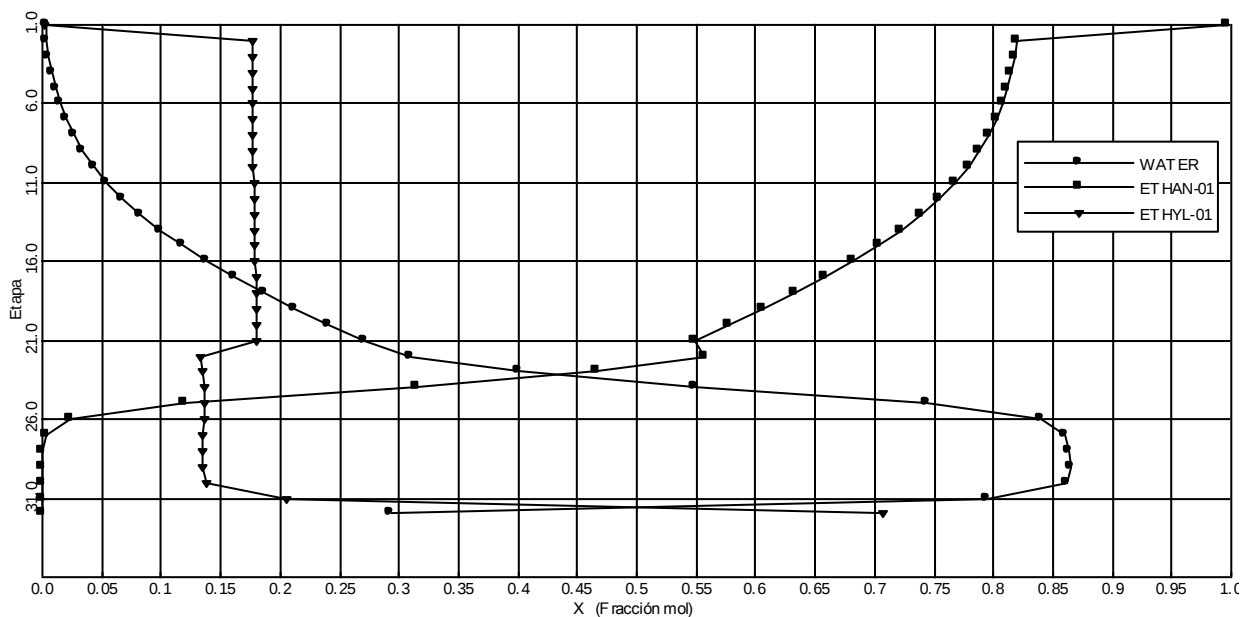


Figura 4.60 Perfil de composiciones fase líquida de la columna C2 a 1 atm.
Esquema con Etilen-glicol.

En la figura 4.61 se observa que la separación depende más del reflujo que del número de platos, las curvas casi coinciden, pero es con 15 platos y L/D de 1.5 que se logra la mayor separación con una carga térmica baja en hervidor. La Figura 4.62 muestra como varía el requerimiento energético del hervidor en función de reflujo, las curvas de 10, 15 y 20 platos coinciden.

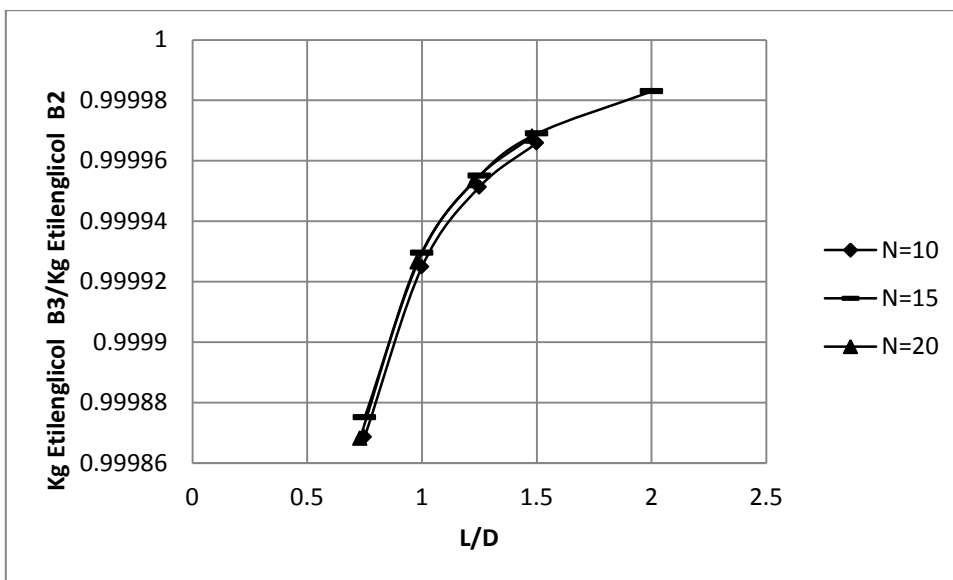


Figura 4.61 Recuperación de etilenglicol en C3 en función de relación molar L/D .

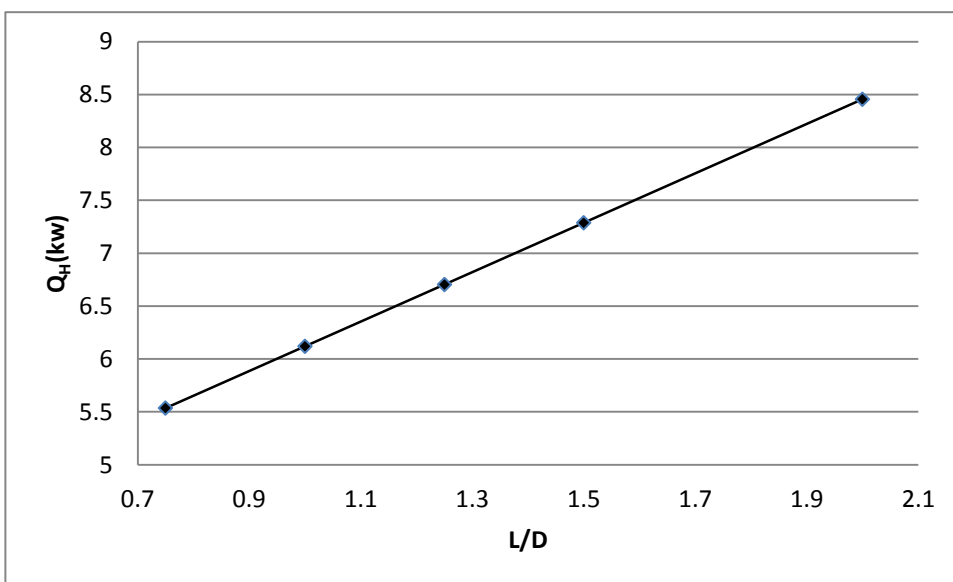


Figura 4.62 Carga térmica en hervidor de C3 en función de reflujo con 10, 15 y 20 platos. Esquema con Etilenglicol.

La Figuras 4.64 y 4.65 muestran los perfiles de composiciones de vapor y líquido en la columna 3, se observa que ya no hay etanol, que el agua se va por el domo, como la cantidad de agua es pequeña, el reflujo es pequeño.

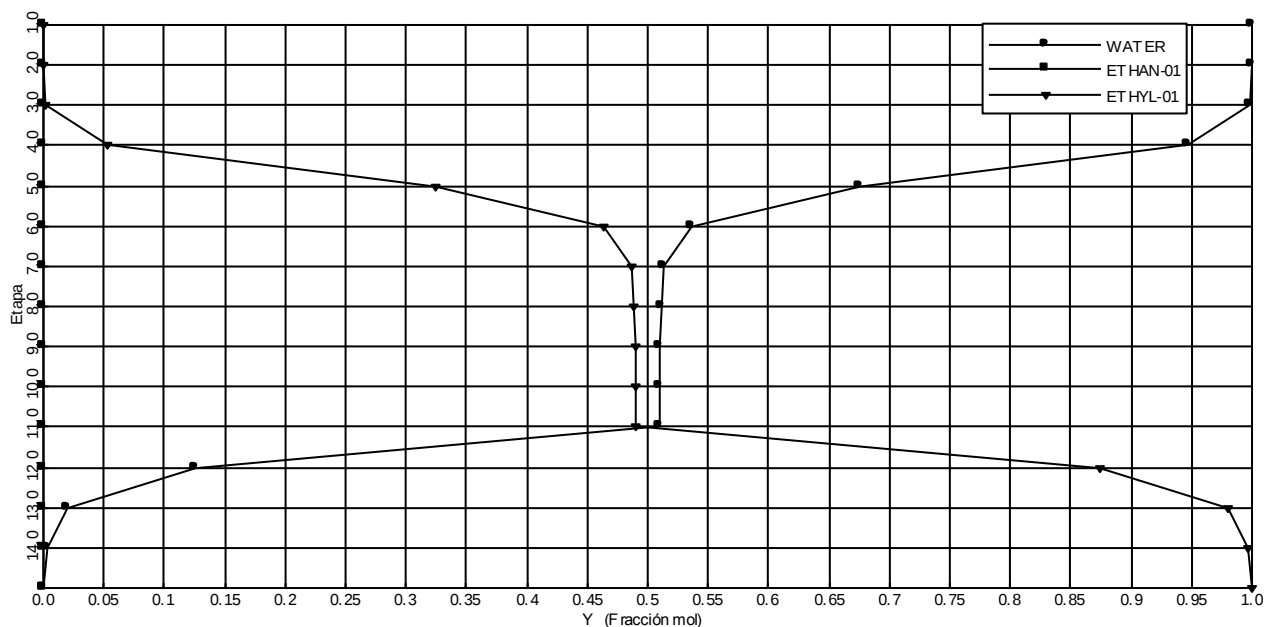


Figura 4.63 Perfil de composiciones de vapor, columna C3 a 1 atm. Esquema con Etilen-glicol.

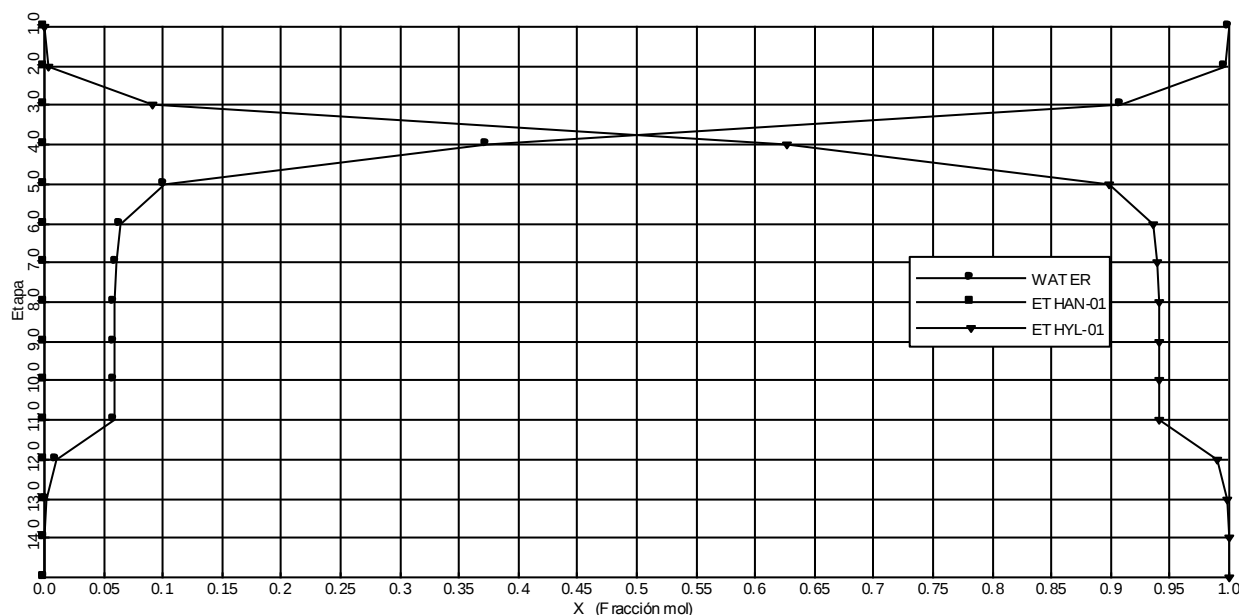


Figura 4.64 Perfil de composiciones del líquido, columna C3 a 1 atm. Esquema con Etilen-glicol.

Las Tablas 4.10, 4.11 y 4.12 muestran las corrientes y los requerimientos energéticos de este esquema de separación.

Tabla 4.10 Corrientes de Figura 4.51. F=100 kmol/hr. S= 0.5 kmol/hr.

Flujos Kg/hr	Etanol	Agua	Etilen-glicol	T(K)
F	36.47	1787.26	0	298.15
D1	36.47	3.75	0	351
B1	0	1783.51	0	373
S	0	0	31	373.15
D2	36.47	0.037	0.074	351.5
B2	0	3.71	30.96	409.5
D3	0	3.71	0.00096	373.2
B3	0	0.02	62.053	470.2

Tabla 4.11 Fracciones masa de las corrientes de Figura 4.51.

	F	D1	B1	S	D2	B2	D3	B3
Etanol	0.02	0.907	0	0	0.997	0	0	0
Agua	0.98	0.09	1	0	0.001	0.107	0.9997	0.00001
Etilen-glicol	0	0	0	1	0.002	0.893	0.0003	0.99999

Tabla 4.12 Cargas térmicas y flujos en los equipo de la Figura 4.51 con etilen-glicol. P = 1 atm.

		Carga Térmica (KW)	Flujos (kmol/hr)	Relación molar de reflujo
C1 N=40	Condensador	-44	D1=1	L/D = 3
	Hervidor	198	B1=99	V/B = 0.18
C2 N=32	Condensador	-34.8	D2=0.8	L/D = 3
	Hervidor	35.85	B2=0.705	V/B = 4.1
C3 N=15	Condensador	-5.8	D3=0.21	L/D = 1.5
	Hervidor	7.29	B3=0.05	V/B = 0.49
	C	-2.4	0.5	

En la tabla 4.12 se observa que al igual que en los otros tres esquemas, la mayor carga la presenta el primer hervidor, sin embargo las cargas resultan mucho menores a las encontradas en los esquemas de extracción líquido-líquido. Es decir, se requiere menos calor para evaporar el agua de la alimentación al esquema, que extraer el etanol con solvente, para posteriormente separar el poco etanol del solvente.

4.7 Destilación extractiva con n-octano

Se estudia la destilación extractiva con n-octano como una alternativa porque un uso del producto deseado que es el bioetanol es mezclarlo con gasolina para hacer ésta menos contaminante, y como el n-octano es un componente de la gasolina, la mezcla obtenida de la destilación extractiva no necesita separación. Además, (Chianese and Zinamosca, 1990) proponen a la gasolina como el solvente a utilizar en destilación extractiva, la gasolina invierte la volatilidad de la mezcla agua-etanol.

Se observa en la Figura 4.65 que el n-octano no serviría para obtener etanol puro por extracción líquido-líquido debido a la presencia de un azeótropo etanol-n-octano, además de que el residuo tendría contenido de etanol por el comportamiento del equilibrio líquido-líquido que se observa en las líneas de unión, las cuales tienen un comportamiento similar a las de la mezcla con n-dodecano (Figura 4.33) al ser un alcano también, esto implicaría grandes cantidades de solvente en la extracción líquido-líquido.

El diagrama de la Figura 4.65 muestra que la mezcla ternaria presenta tres regiones de destilación, tres azeótropos binarios y uno triple con punto de ebullición bajo.

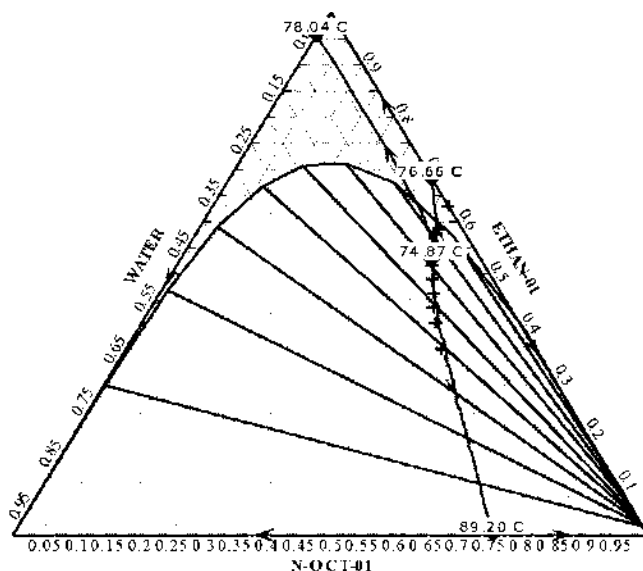


Figura 4.65 Diagrama ternario agua-etanol-n-octano. Modelo UNIFAC. %Masa. Punto de ebullición normal n-octano 125.69°C.

La Figura 4.66 muestra el esquema propuesto, la mezcla problema se concentra en la columna C1, se elimina la mayor parte del agua por el fondo, el destilado D1 pasa a la columna de destilación extractiva donde se alimenta el n-octano en el plato superior, la mezcla de las corrientes del n-octano y D1 caen en la región de destilación en la esquina inferior derecha de la Figura 4.65, por lo que por el domo se obtiene una mezcla ternaria que se encuentra en la región de formación de dos fases líquidas, éstas se separan en un tanque y la fase con mayor contenido de agua se recircula a C1 y la fase con n-octano se recircula a C2.

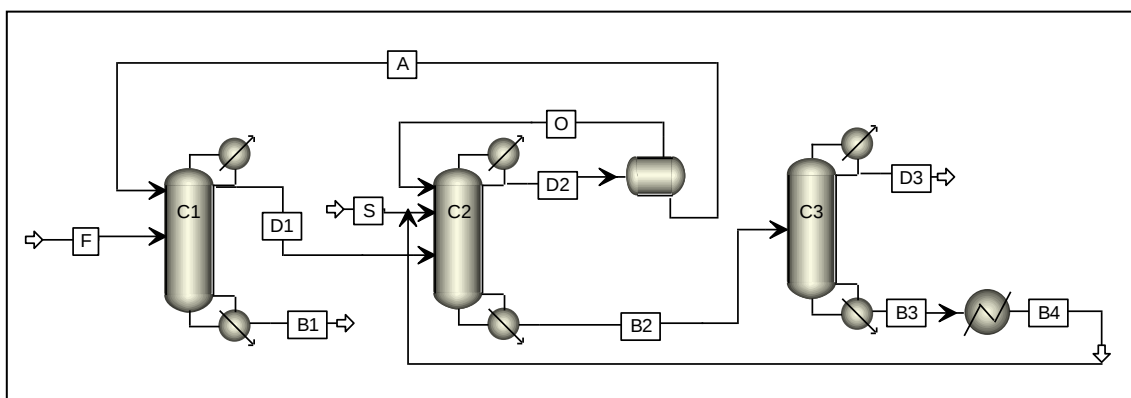


Figura 4.66 Destilación extractiva con n-octano. $F = 100 \text{ kmol/hr}$ $S = 1.2 \text{ kmol/hr}$

Por el fondo de C2 se obtiene una mezcla con la mayor parte de etanol y el n-octano, esta composición está prácticamente en el lado derecho del triángulo de la Figura 4.65, B2 pasa a la columna C3 donde se obtiene por el domo una mezcla binaria de etanol-n-octano cercana a la composición del azeótropo etanol-n-octano a 76.66°C y un porcentaje masa de etanol de 68.02% (Aspen Plus Modelo UNIFAC).

El fondo B3 contiene el n-octano para la recirculación a C2, parte de éste se va por el domo por lo que se necesita reponer n-octano para completar el solvente necesario en la columna C2, B3 se enfría un poco para que no se evapore mucho líquido al entrar a C2. El destilado D3 es la corriente que contiene el producto deseado, una mezcla de etanol y n-octano que puede mezclarse con gasolina para su uso como combustible.

Otra opción es considerar como producto del proceso la corriente B2, que solo contiene n-octano y etanol, en este caso no se tiene n-octano para su recirculación.

Para determinar número de platos y reflujo en C1, se tomaron los mismos parámetros de C1 en el esquema de la destilación extractiva con etilen-glicol, 40 platos, la alimentación entra al plato 20 y una relación molar de reflujo de 3, solo se aumentó un poco el flujo del destilado pues parte de D2 entra a esta columna.

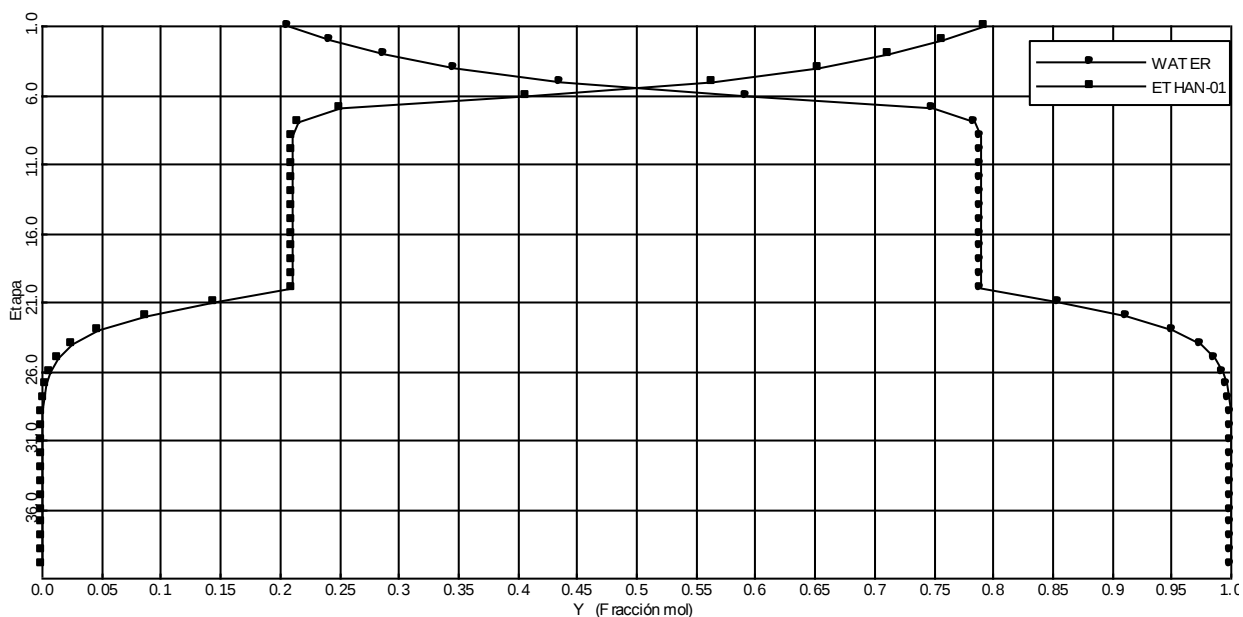


Figura 4.67 Perfil de composiciones del vapor de la columna C1. Esquema con n-octano.

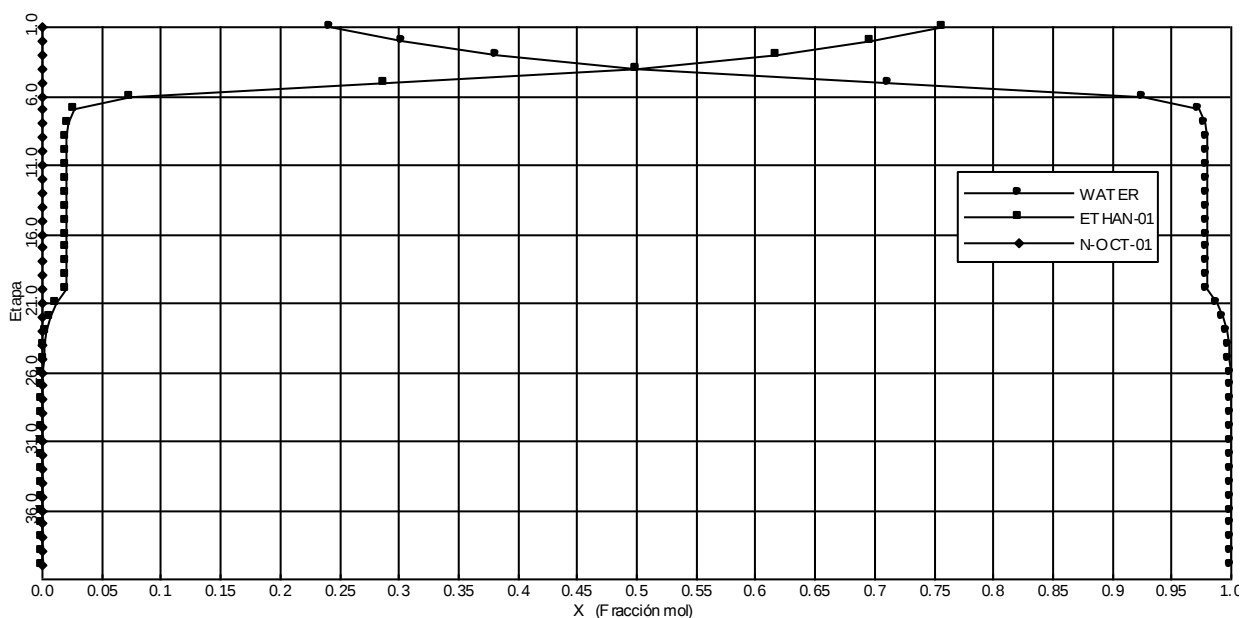


Figura 4.68 Perfil de composiciones del líquido de la columna C1. Esquema con n-octano.

Las Figuras 4.67 y 4.68 muestran los perfiles de composición de vapor y de líquido de la columna C1, en ésta se concentra la alimentación, por el domo sale etanol concentrado con composición cercana al azeótropo y por el fondo solo sale agua.

Para la columna C2 de destilación extractiva, se busca que la menor cantidad posible de agua salga por el fondo, por lo que se busca la relación molar de reflujo y número de platos con los que se logra esta separación. Las Figuras 4.69 a 4.74 muestran el análisis del reflujo y requerimientos energéticos en hervidor con 16, 20 y 28 platos y con 3 flujos distintos del agente separador, el n-octano.

Se observa que a mayor flujo de solvente, menos agua sale por el fondo de C2, esto es porque la mezcla está más cerca de la esquina inferior derecha de la Figura 4.65 y la composición del destilado cae en la región donde la fase acuosa tendrá la mayor cantidad de agua.

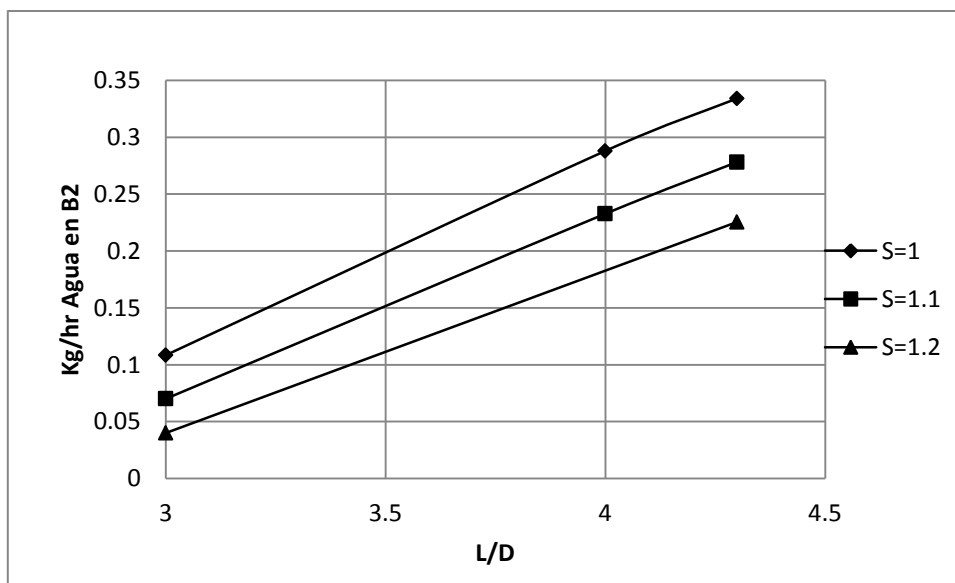


Figura 4.69 Contenido de agua en la corriente de fondo C2 en función de reflujo. S (Kmol/hr n-octano). $N=16$

A menor reflujo, menos agua se va por el fondo, por lo que se selecciona una relación molar L/D de 3, que es la mínima posible en la columna.

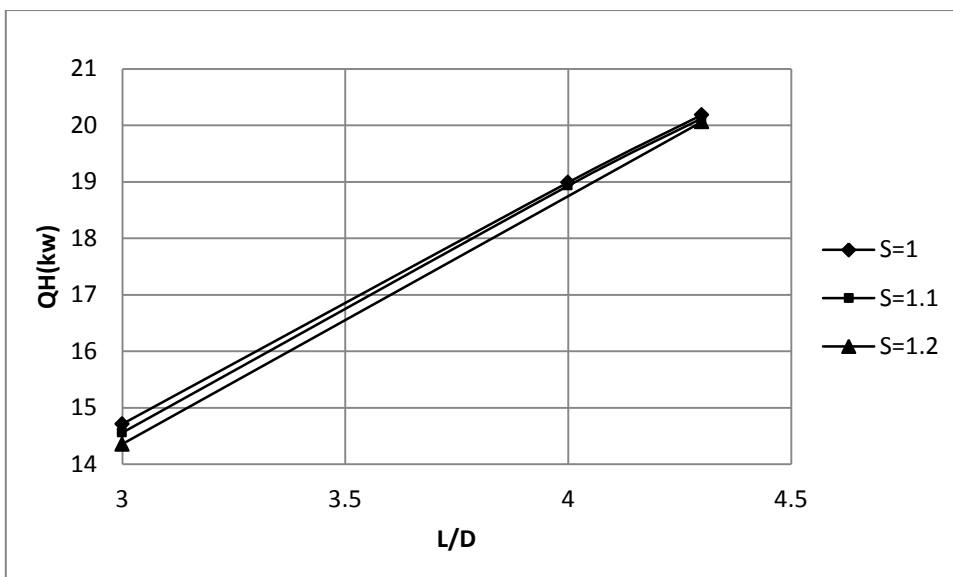


Figura 4.70 Carga térmica en hervidor en C2 en función de reflujo. N=16
S (Kmol/hr n-octano)

En la Figura 4.70 se observa que es ligeramente menor la carga a mayor flujo de solvente, por lo que se fija el flujo de solvente en 1.2 kmol/hr de n-octano. Las Figuras 4.71 a 4.74 muestran el mismo análisis para 20 y 28 platos. A menor cantidad de 16 platos y relación molar de reflujo menor de 3, no se lleva a cabo la destilación extractiva.

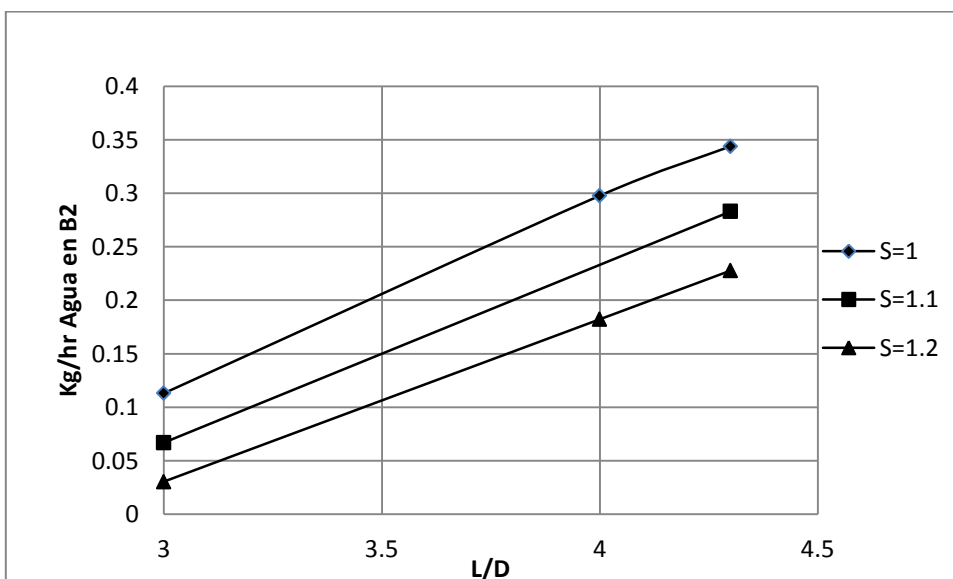


Figura 4.71 Contenido de agua en la corriente de fondo C2 en función de reflujo.
S (Kmol/hr n-octano). N=20

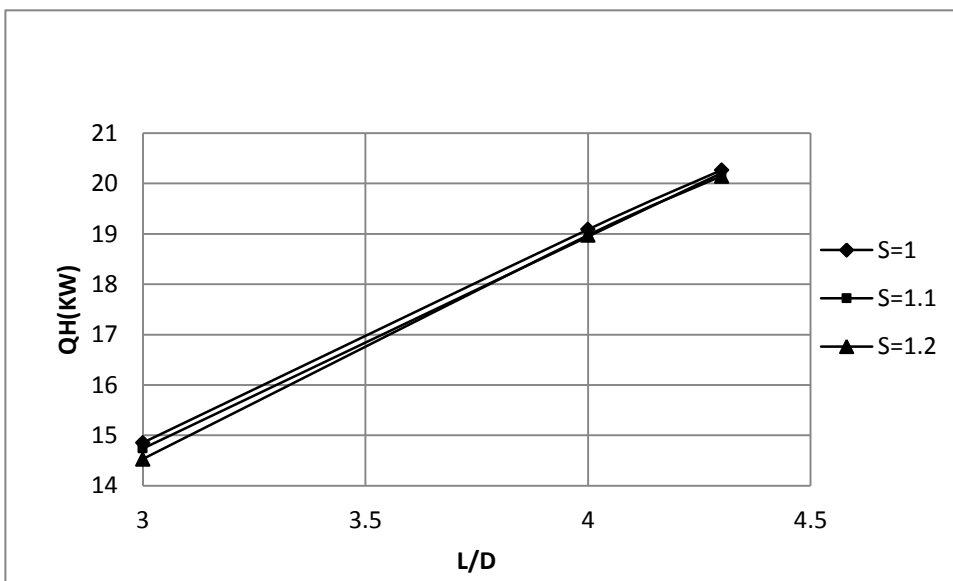


Figura 4.72 Carga térmica en hervidor en C2 en función de reflujo.
S (Kmol/hr n-octano). N=20

Las Figuras 4.71 y 4.72 para 20 platos no presentan gran variación al compararlas con 4.69 y 4.70 para 16 platos, se observa que al menor reflujo, L/D de 3 se logra separar más agua de la mezcla producto. Las Figura 4.73 y 4.74 muestran el análisis para 28 platos.

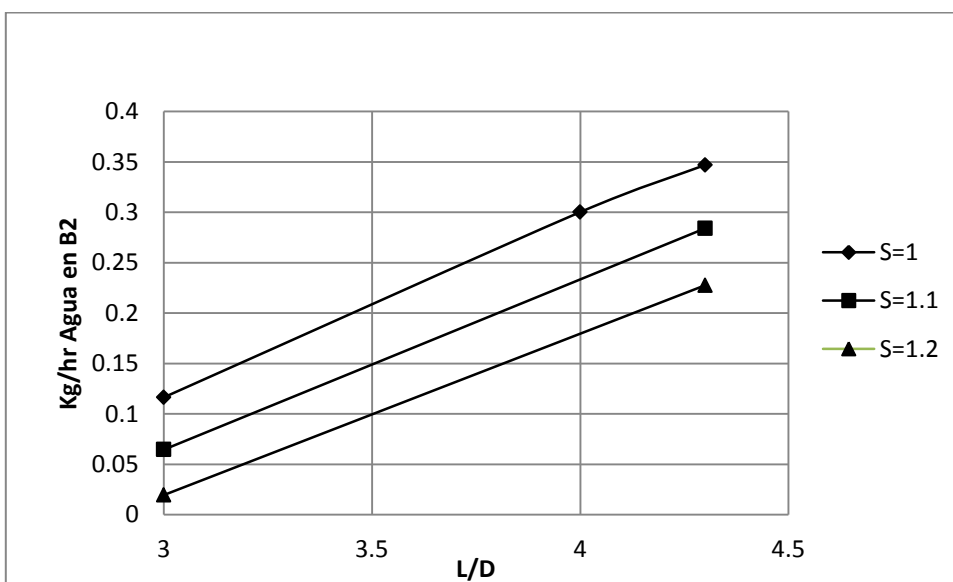


Figura 4.73 Contenido de agua en la corriente de fondo C2 en función de reflujo.
S (Kmol/hr n-octano). N=28

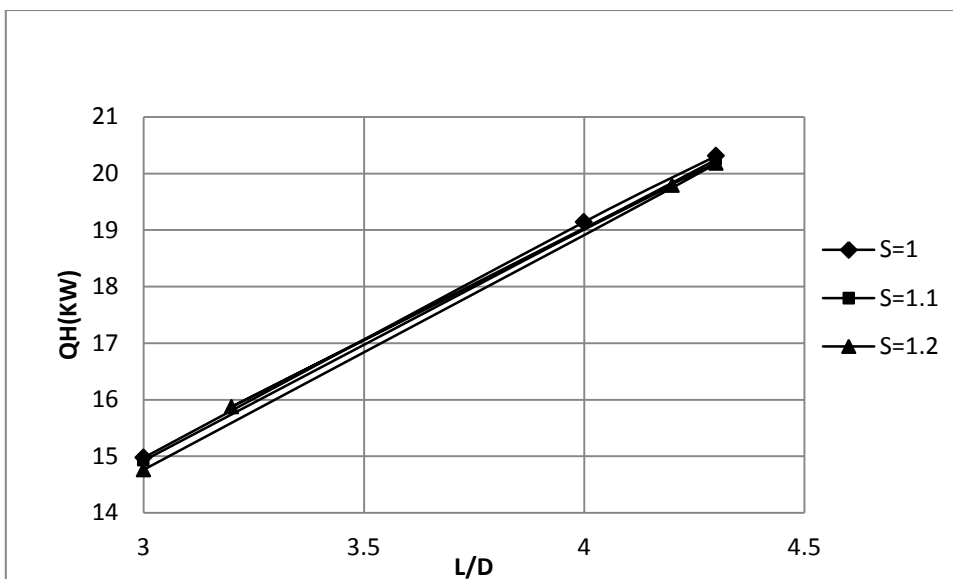


Figura 4.74 Carga térmica en hervidor en C2 en función de reflujo. S (Kmol/hr n-octano). N=28

El comportamiento es muy similar al variar el número de platos, la mejor separación se logra con el menor contenido de agua en el fondo de la columna C2, por lo que se fijan 28 platos, la carga del hervidor es ligeramente superior que con 16 platos (14.76 KW vs 14.36 KW), pero se logra eliminar más agua (salen 0.02 vs 0.04 Kg/hr en B2).

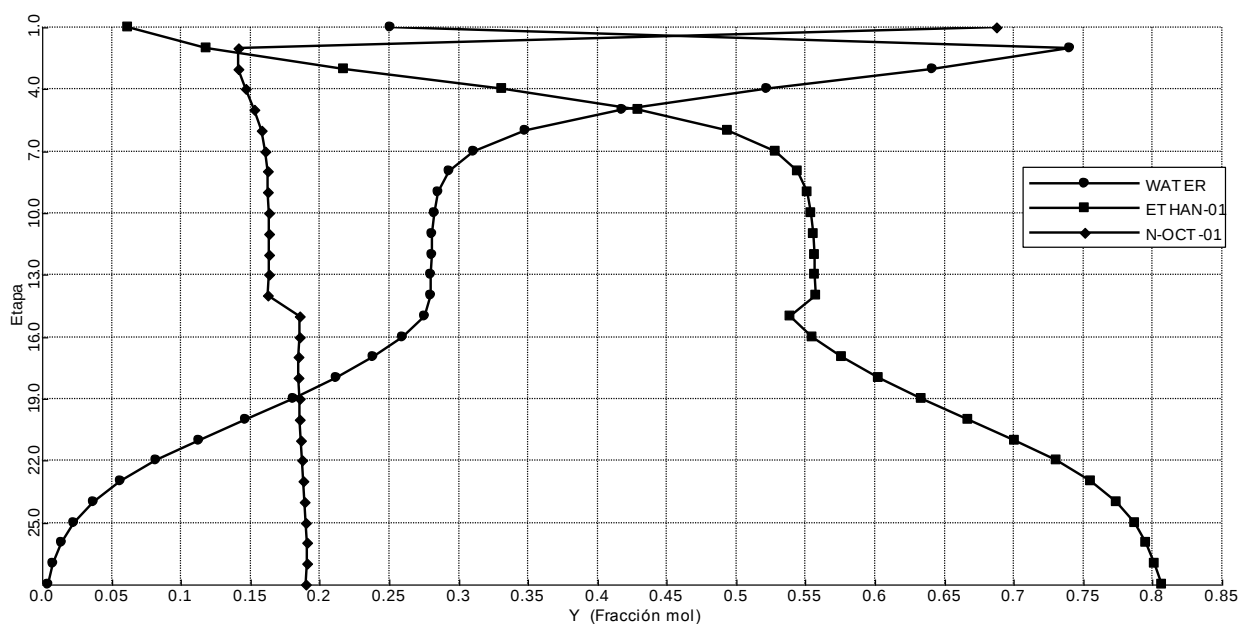


Figura 4.75 Perfil de composiciones de vapor de la columna C2. Esquema con n-octano

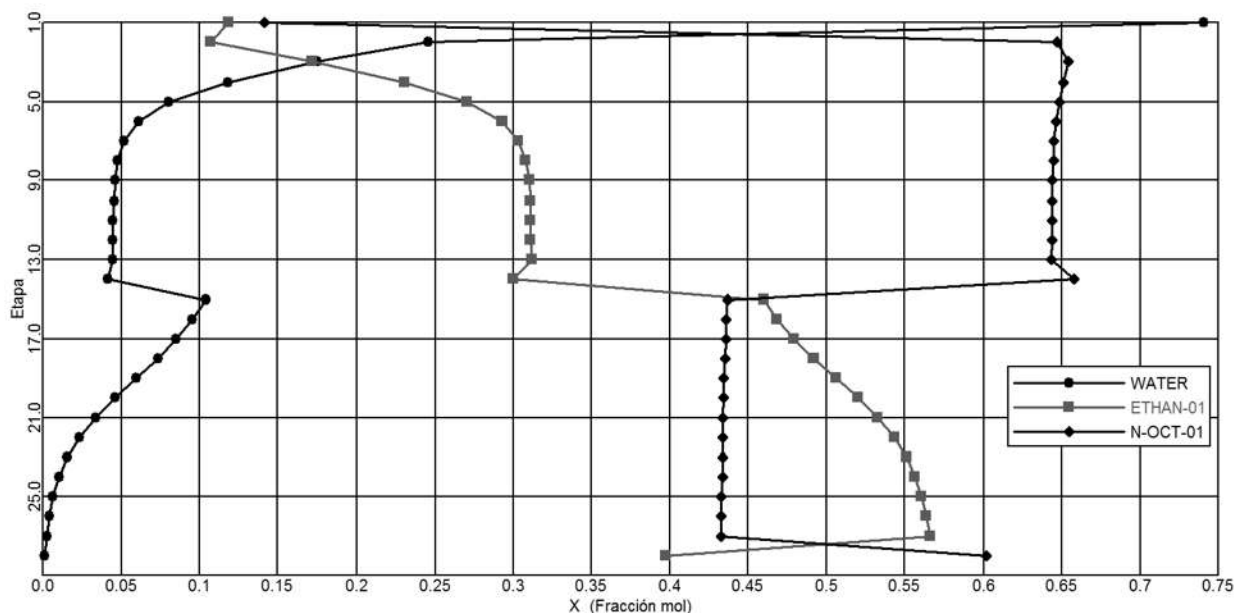


Figura 4.76 Perfil de composiciones del líquido de la columna C2. Esquema con n-octano.

Las Figuras 4.75 y 4.76 muestran los perfiles de composición de vapor y líquido, se observa que por el domo sale una mezcla ternaria de n-octano, etanol y agua, toda el agua se elimina en D2 .

Para determinar el número de platos y reflujo en la tercera columna para recuperar el etanol por el domo se llevan a cabo tres grupos de simulaciones.

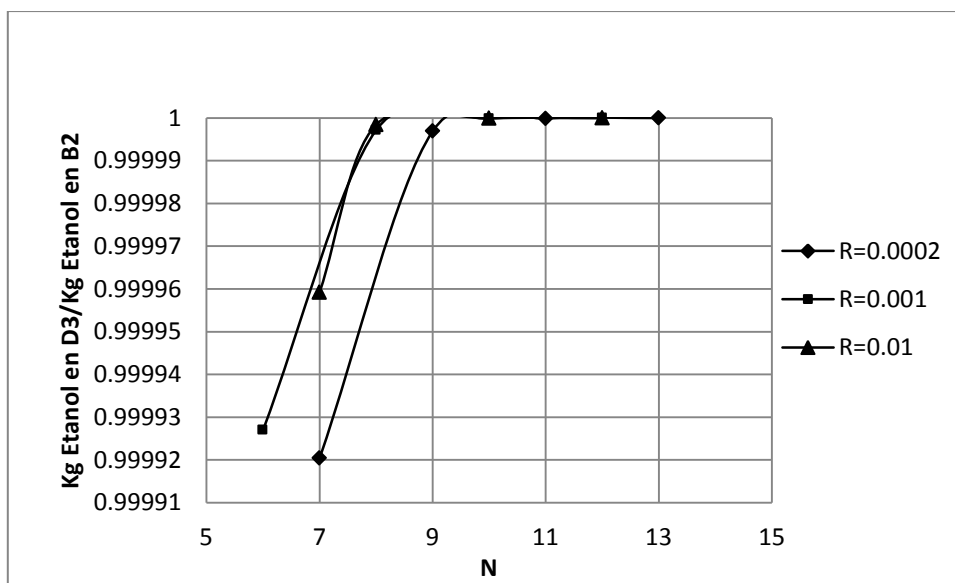


Figura 4.77 Recuperación de etanol por el domo en función del número de platos en C3 con distintas relaciones molares R (L/D). Esquema con n-octano.

Se fijan tres relaciones de reflujo L/D , 0.01, 0.001 y 0.0002, se varió el número de platos y se mide recuperación de etanol y carga térmica. Las Figuras 4.77 y 4.78 muestran los resultados.

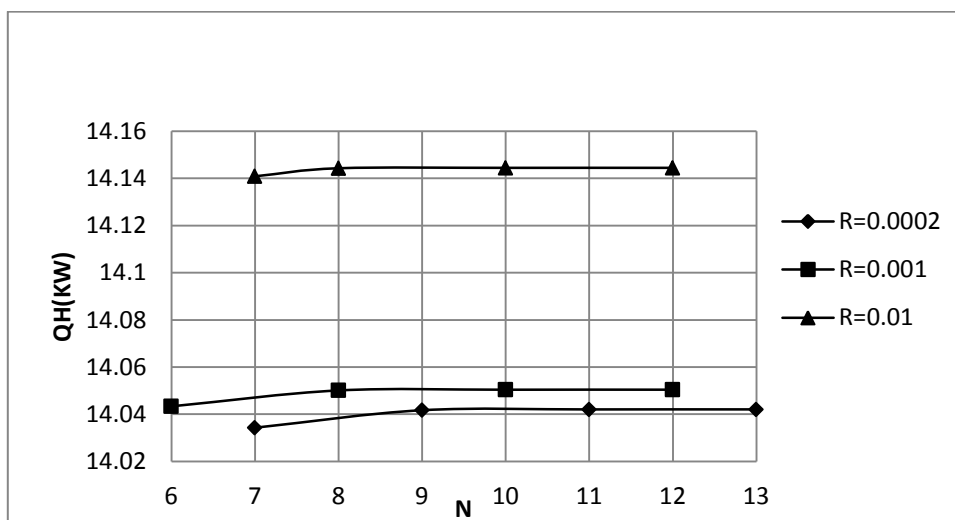


Figura 4.78 Carga térmica hervidor C3 en función de número de platos con varias relaciones molares de reflujo R (L/D). Esquema con n-octano.

Como se busca el menor requerimiento energético, la relación molar de reflujo se fija en 0.0002 y para lograr una buena recuperación de etanol se fijan 12 platos, el plato de entrada se fija en plato 6, si se alimenta más arriba se incrementa ligeramente el requerimiento energético y si se alimenta más abajo, se pierde etanol por el fondo.

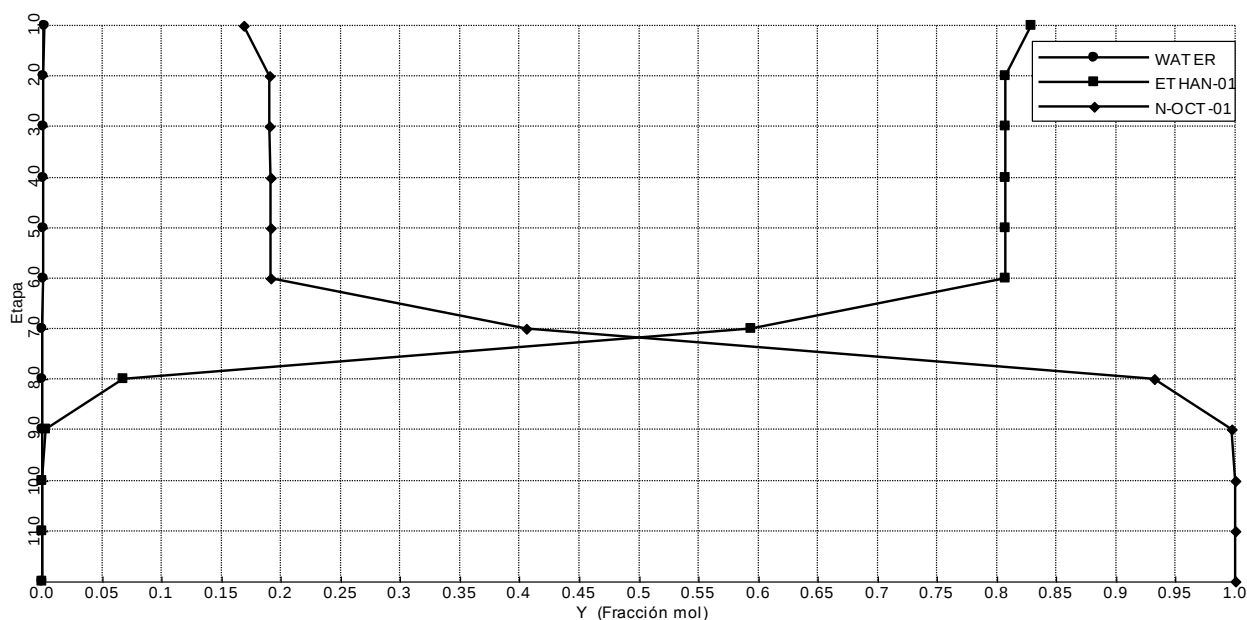


Figura 4.79 Perfil de composiciones de vapor de la columna C3. Esquema con n-octano.

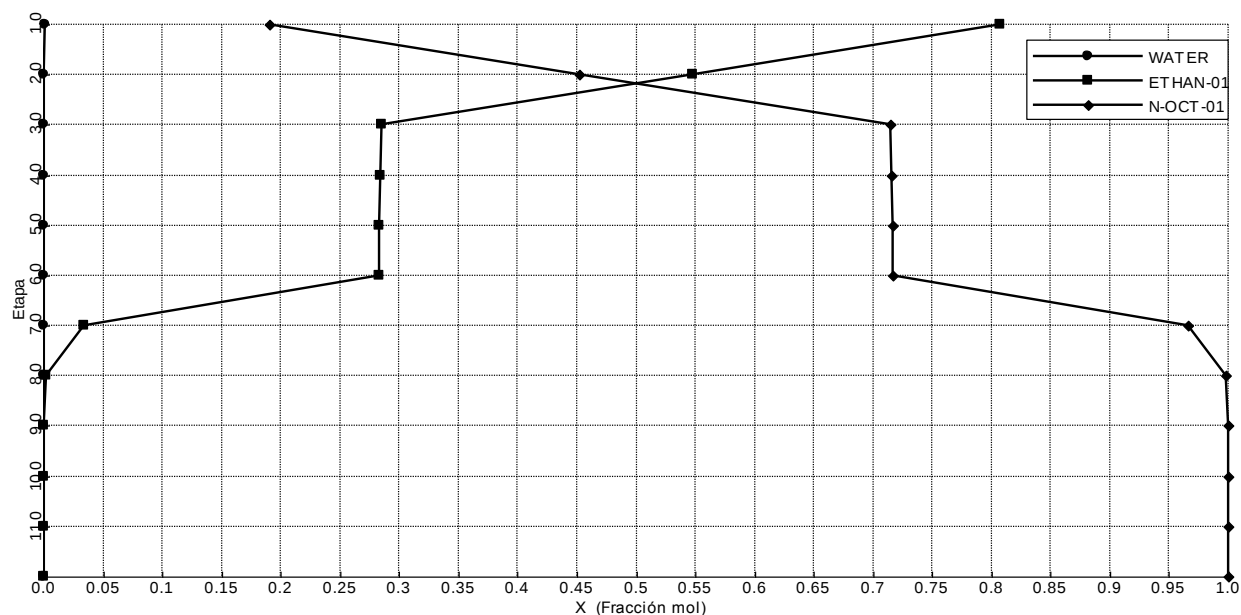


Figura 4.80 Perfil de composiciones del líquido de la columna C3. Esquema con n-octano.

Las Tablas 4.13, 4.14 y 4.15 muestran los flujos de las corrientes, fracciones masa y requerimientos energéticos del esquema de la Figura 4.66.

Tabla 4.13 Corrientes de Figura 4.66. F=100 kmol/hr. S= 1.2 kmol/hr.

Flujos Kg/hr	Etanol	Agua	n-octano	T(K)
F	36.47	1787.3	0	298.15
D1	38.35	4.82	0.0127	351.46
B1	0	1787.24	0	373.17
S	0	0	137.08	373.15
D2	1.96	4.8	5.81	333.87
O	0.089	0.003	5.794	342.7
A	1.875	4.799	0.013	342.7
B2	36.48	0.02	137	350
D3	36.48	0.02	21.38	349.81
B3	0	0	115.7	398.84
B4	0	0	115.7	373.15

El producto deseado es la corriente D3, una mezcla al 63 % de etanol y 37% de n-octano. Por el fondo de la columna C3, se obtiene n-octano puro para poder recircularlo a la columna extractiva C2.

Tabla 4.14 Fracciones masa de las corrientes de Figura 4.66.

	F	D1	B1	S	D2	O	A	B2	D3	B3	B4
Etanol	0.02	0.8881	0	0	0.156	0.015	0.28	0.21	0.63	0	0
Agua	0.98	0.1116	1	0	0.382	0.001	0.718	0	0	0	0
n-octano	0	0.0003	0	1	0.462	0.984	0.002	0.79	0.37	1	1

Tabla 4.15 Cargas térmicas y flujos en los equipo de la Figura 4.66 con n-octano. P = 1 atm.

		Carga Térmica (KW)	Flujos (kmol/hr)	Relación molar de reflujo
C1 N=40	Condensador	-48.6	D1=1.1	L/D = 3
	Hervidor	202.8	B1=99.2	V/B = 0.18
C2 N=28	Condensador	-16.5	D2=0.36	L/D = 3
	Hervidor	14.8	B2=2	V/B = 0.7
C3 N=12	Condensador	-10.45	D3=0.98	L/D = 0.0002
	Hervidor	14	B3=1.01	V/B = 1.44
C		-2.18	1.01	

La corriente B2 puede ser el producto del proceso, una mezcla con 21% masa de etanol y 79% masa de n-octano que puede usarse como combustible. En este caso, tendría que usarse continuamente n-octano fresco.

En el apéndice F se muestran los perfiles de temperaturas, y flujos másicos de las columnas de destilación del proceso de destilación extractiva de la Figura 4.65 con el solvente n-octano. Los perfiles de la columna C1 presentan zonas donde no se aprecia un cambio aparente en las variables, esto es porque los cambios son muy pequeños. La Figura 4.52 muestra porque el número de platos es grande.

Al observar las cargas térmicas de los tres hervidores, encontramos que es ligeramente menor el requerimiento con n-octano que con etilenglicol. La diferencia principal en los dos esquemas de destilación extractiva, es que con etilenglicol se obtiene solo etanol y no se ocupa solvente fresco, mientras que para con n-octano se obtiene una mezcla de etanol y si se requiere solvente fresco en el proceso.

4.8 Discusión de resultados de esquemas con destilación extractiva

La Figura 4.81 muestra los requerimientos energéticos totales en los hervidores de las tres columnas de destilación de los esquemas propuestos en las Figuras 4.51 y 4.66.

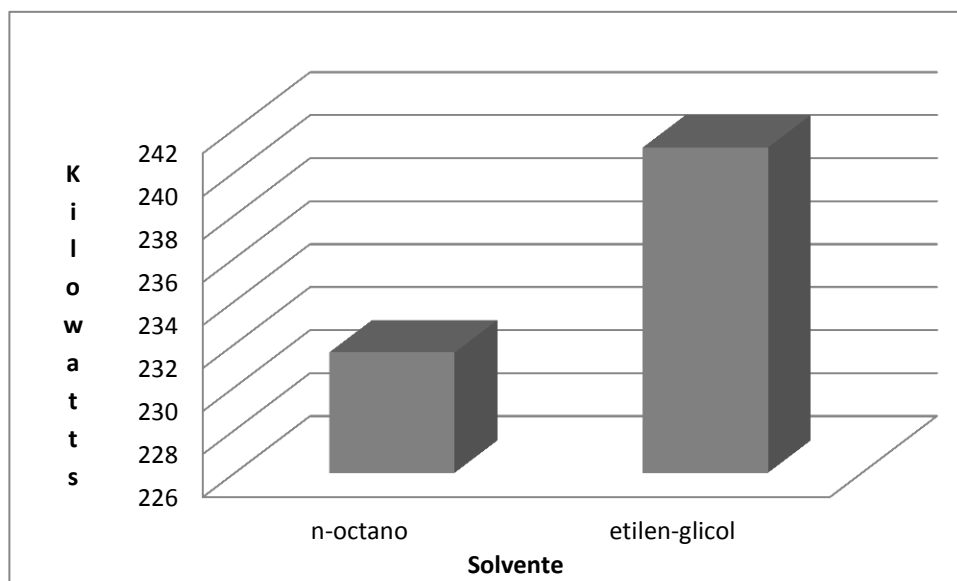


Figura 4.81 Comparación de los requerimientos energéticos en los hervidores de las tres columnas para los dos esquemas propuestos. Producción de Etanol = 0.8 kmol/hr.

Aunque el proceso de separación con destilación azeotrópica parece más atractiva que la extracción líquido-líquido, la separación con n-octano requiere el 79% de la energía que produciría los 0.8 kmol/hr de etanol (294 kw) y si la separación se lleva a cabo con etilenglicol se requiere el 82% de los 294 kw que se pueden obtener al quemar el etanol que se obtiene. Se recomienda entonces utilizar otro método de separación que requiera menos energía.

Sin embargo se debe recordar que el uso de etanol como combustible al mezclarlo con gasolina tiene fines ecológicos más que económicos.

Conclusiones

La conclusión general de este trabajo es que la extracción líquido-líquido es un método técnicamente viable para deshidratar la mezcla agua-etanol que resulta de procesos biológicos de fermentación, pero para mezclas con tan bajas concentraciones de alcohol procedentes de materiales lignocelulósicos, los requerimientos energéticos se elevan mucho y no representa una alternativa atractiva a usar. Los alcoholes dodecanol y heptadecanol presentan mejor comportamiento en la extracción líquido-líquido que el alcano dodecano. El esquema con dodecanol requiere 84 955 KJ/Kg de etanol obtenido y el esquema con heptadecanol 145 595 KJ/Kg, mientras que el proceso con n-dodecano requiere 484 564 KJ/Kg etanol obtenido. El dodecanol presenta ventajas sobre el heptadecanol por tener menor peso molecular.

Para la extracción líquido-líquido, el requerimiento mayor es para la deshidratación de la mezcla etanol-solvente-agua, en la primera columna de destilación. En el esquema con 1-dodecanol, se consume el 67% del requerimiento total en la columna C1, en el esquema con 1-heptadecanol se consume el 51% del total, mientras que para el esquema con n-dodecano se ocupan 87%.

Las investigaciones reportadas por Bhowmuth (2008) sugerían que era posible separar alcoholes ligeros del agua con n-dodecano. Posteriormente Avilés et al. (2012) realizaron un estudio que reforzaba la idea de que el uso del n-dodecano para deshidratar la mezcla de alcohol representaba un proceso atractivo en la reducción de requerimientos energéticos. Sin embargo, los estudios realizados no contaban con un modelo termodinámico adecuado a la realidad del comportamiento del equilibrio líquido-líquido. Lo anterior es confirmado por Lasich y colaboradores (2011) donde reportan un comportamiento termodinámico similar al usado en esta tesis. (Figura 4.33).

La destilación extractiva es un proceso de separación que presenta menores requerimientos de energía, utilizando solvente etilenglicol en esquema simulado en este trabajo, se requieren 23 810 KJ/Kg etanol; y con n-octano para obtener una mezcla

combustible con bioetanol, se requieren 22 855 KJ/Kg etanol en el esquema propuesto. Sin embargo, no resulta conveniente al comparar las cifras con el poder calorífico del etanol de 29 000 KJ/Kg. Se recomienda hacer un estudio para encontrar la concentración de etanol en agua, a partir de la cual, éste método de separación ofrece verdadera ventaja en el consumo de energía. Así como hacer investigación para elevar la concentración de etanol obtenido a partir de materiales lignocelulósicos.

En la destilación extractiva, el mayor requerimiento energético se encuentra en la columna concentradora de la mezcla agua-etanol, para el esquema con etilenglicol se ocupa el 82% del requerimiento total en la primera columna C1, y para el esquema con n-octano, se ocupa el 88% del requerimiento energético total en la primera columna.

La creciente demanda de bioetanol y la tendencia actual de obtención a partir de materias primas de segunda generación hace necesario seguir buscando métodos de separación que reduzcan el costo de obtención de este biocombustible.

Se sugiere estudiar la destilación extractiva con gasolina para separar el bioetanol, el producto sería una mezcla gasolina-etanol lista para usarse como combustible.

REFERENCIAS

- Aires, B.M.R., Cabral, J.M.S. and Novais J.M., (1986), "Production of Ethanol by Immobilized *Saccharomyces Bayanus* in an Extractive Fermentation System", *Biotechnology and Bioengineering* 29, 1097-1104.
- Arce, A., Marchiaro, A. and Soto, A., (2004), "Liquid-liquid equilibria of linalool+ethanol +water, water+ethanol+limonene, and limonene+linalool+water systems", *Journal of Solution Chemistry* 33 (5), 561-569.
- Avilés, M.A., Saucedo, L.J., Segovia, H.J.G., Hernández, S., Gómez, C.F.I. and Castro, M.A.J., (2012), "Dehydration of Bioethanol by Hybrid Process Liquid- Liquid Extraction/Extractive Distillation", *Industrial and Engineering Chemistry Research* 51, 5847-5855.
- Beery, K.E., and Ladisch M.R., (2001), "Adsorption of water from liquid-phase ethanol-water mixtures at room temperatures using starch-based adsorbents", *Industrial and Engineering Chemistry Research* 40, 2112-2115.
- Bhownath, R., (2008), "The Use of n-Dodecane as a Solvent in the Extraction of Light Alcohols from Water", Thesis for the degree of Master of Science in Chemical Engineering, Durban, South Africa, Universidad de KwaZulu-Natal.
- Cardona, C. A., Sánchez, Ó.J. and Gutiérrez L.F. (2010), "Process Synthesis For Fuel Ethanol Production", Boca Raton , Florida, CRC Press Taylor & Francis Group.
- Chianese, A., y F. Zinamosca, (1990), "Ethanol Dehydration by azeotropic distillation with a mixed solvent entrainer", *The Chemical Engineering Journal* 43, 59-65.

- Egan, B.Z., Lee, D.D. and McWhirter, D.A., (1988), "Solvent Extraction and Recovery of Ethanol from Aqueous Solutions", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 27, 1330-1332.
- Fournier, R.L., (1985), "Mathematical Model of Extractive Fermentation: Application to the Production of Ethanol", *Biotechnology and Bioengineering* 28, 1206-1212.
- Gmehling, J.; Onken, U., (1977), "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", *Chemistry Data Series Vol. 1, Parts 1 and 2*; DECHEMA:Frankfurt.
- Guan, J., and Hu, X., (2003), "Simulation and analysis of pressure swing adsorption: Ethanol drying process by the electric analogue", *Separation and Purification Technology* 31, 31-35.
- Gupta, R.B., Demirbas, A. (2010), "Gasoline, Diesel and Ethanol Biofuels Grasses and Plants", New York, NY, Cambridge University Press.
- Gougel, M., (2005), "A process for the extraction of ethanol from a water solution", *European Patent Office*, EP 1 737 549 B1.
- Gyamerah, M. and Glover, J., (1996), "Production of Ethanol by Continuous Fermentation and Liquid-Liquid Extraction", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 66, 145-152.
- Hong, J., Voloch, M., Ladisch, M. R. and Tsao, G.T., (1982), "Adsorption of ethanol-water mixtures by biomass materials", *Biotechnology and Bioengineering* 26, 725-730.
- Kirbaşlar, Ş.i., Çehreli, S., ÜstÜN, D. and Keskinocak, E., (2001), "Equilibrium Data on Water-Ethanol-1-Dodecanol Ternary System", *Turkish Journal of Engineering & Environmental Sciences* 25, 111-115.

Kollerup, F. and Daugulis, A. J., (1985), "A Mathematical Model for Ethanol Production by Extractive Fermentation in a Continuous Stirred Tank Fermentor", *Biotechnology and Bioengineering* 27, 1335-1346.

Ladisch, M.R., and Dyck, K., (1979), "Dehydration of ethanol: New approach gives positive energy balance", *Science* 205, 898-900.

Ladisch, M. R., Voloch, M., Hong, J., Bienkowski, P. and Tsao, G.T., (1984), "Cornmeal adsorber for dehydrating ethanol vapors", *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 23, 437-443.

Lasich, M., Moodley, T., Bhowanath, R., Naidoo, P. and Ramjugernath, D., (2011), "Liquid-Liquid Equilibria of Methanol, Ethanol, and Propan-2-ol with Water and Dodecane", *Journal of Chemical and Engineering Data* 56, 4139-4146.

Ligero, E., and Ravagnani, T., (2003), "Dehydration of ethanol with salt extractive distillation – A comparative analysis between processes with salt recovery", *Chemical Engineering and Processing* 42, 543-552.

Llano-Restrepo, M., and Aguilar-Arias, J., (2003), "Modeling and simulation of saline extractive distillation columns for the production of absolute ethanol", *Computers and Chemical Engineering* 27 (4), 527-549.

Madson, P.W. and Monceaux, D.A., (1995), "Fuel ethanol production", In *The Textbook*, ed. Lyons, T.P., Kelsall, D.R., and Murtagh, J.E., Nottingham, U.K. University Press.

Maczynski, A. and Shaw D.G., (2007), "IUPAC-NIST Solubility Data Series.82. Hydrocarbons with Water and Seawater", *American Institute of Physics* 36 (3). 723-727.

- Montoya, M.I., Quintero, J.A., Sánchez, Ó.J., y Cardona, C.A.,(2005), "Efecto del Esquema de separación de producto en la producción biotecnológica de alcohol carburante", Artículo presentado en el Simposio II sobre Biofábricas, Medellín, Colombia.
- Minier, M. and Goma, G., (1982),"Ethanol Production by Extractive Fermentation", *Biotechnology and Bioengineering* 24, 1565-1579.
- Munson, C.L. and King C.J., (1984),"Factors Influencing Solvent Selection for Extraction of Ethanol from Aqueous Solutions", *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 23, 109-115.
- Nakamura, Y., Sawada, T. and Inoue, E., (2001),"Enhanced ethanol production from enzymatically treated steam-exploded rice straw using extractive fermentation", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 76, 879-884.
- Offeman, R.D., Franqui-Espiet, D., Cline, J.L., Robertson, G.H. and Orts, W.J., (2010), "Extraction of ethanol with higher carboxylic acid solvents and their toxicity to Yeast", *Separation and Purification Technology* 72, 180-185.
- Offeman, R.D., Stephenson, S.K, D., Robertson, G.H. and Orts, W.J., (2005a),"Solvent Extraction of Ethanol from Aqueous Solutions.I.Screening Methodology for Solvents", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44, 6789-6796.
- Offeman, R.D., Stephenson, S.K, D., Robertson, G.H. and Orts, W.J., (2005b), "Solvent Extraction of Ethanol from Aqueous Solutions. II. Lienear, Branched, and Ring-Containing Alcohol Solvents", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44, 6797-6803.

- Oliveira, A.C. and Cabral, J.M.S., (1991), "Production and Extractive Biocatalysts of Ethanol using Microencapsulated Yeast Cells and Lypase System", Journal of Chemical Technology and Biotechnology 52, 219-225.
- Pinto, R.T.P., Wolf-Maciel, M. R., and Lintomen, L., (2000), "Saline extractive distillation process for ethanol purification", Computers and Chemical Engineering 24, 1689-1694.
- Ravagnani, M.A.S.S., Reis, M.H.M., Filho, R.M. and Wolf-Maciel., M.R, (2010), "Anhydrous ethanol production by extractive distillation: A solvent case study", Process Safety and Environmental Protection 88, 67-73.
- Ruiz, F., Gomis, V. and Botella R.F., (1987), "Extraction of Ethanol from Aqueous Solution. 1. Solvent Less Volatile than Ethanol: 2-Ethylhexanol", Industrial & Engineering Chemistry Research 26, 696-699.
- Ruiz, F., Gomis, V. and Botella R.F., (1988), "Extraction of Ethanol from Aqueous Solution. 2. A Solvent More Volatile Than Ethanol: Dichloromethane", Industrial & Engineering Chemistry Research 27, 648-650.
- Sánchez, Ó.J., y Cardona, C.A., (2005), "Producción biotecnológica de alcohol carburante", Interciencia 30, 679-686.
- Seader, D., Henley, E.J. and Roper, D.K., (2011), "Separation Process Principles-Chemical and Biochemical Operations". Third Edition, John Wiley & Sons, Inc. 309-311.
- Tanaka, B., and Otten, L., (1987), "Dehydration of aqueous ethanol", Energy in Agriculture 6, 63-76.

Westgate, P.J., and Ladisch, M.R., (1993) "Sorption of organics and water on starch", Industrial and Engineering Chemistry Research 32, 1676-1680.

Wolf Maciel, M.R., and R.P. Brito., (1995), "Evaluation of the dynamic behavior of an extractive distillation column for dehydration of aqueous ethanol mixtures", Computers and Chemical Engineering 19 (suppl.): S405-S408.

Wooley, R., M.Ruth, J.Sheehan, K.Ibsen, H. Majdeski and Galvez, A., (1999), "Lignocellulosic biomass to ethanol process design and economics utilizing co-current dilute acid prehydrolysis and enzymatic hydrolysis", Current and futuristic scenarios. Technical report NREL/TP-580-26157, National Renewable Energy Laboratory, Washington, D.C.

APÉNDICE A

Tablas de propiedades físicas de alcoholes

Tabla A.1 Solventes estudiados por Offeman et al. (2005)

Solvente	densidad (gr/cm ³)	Sol.en agua (%peso)	Punto de eb(°C)	[EtOH]aq equilibrio	K _{DE}	α
1-heptanol	0.8219 ^{25C}	0.17	176.4	3.85	0.83	12.4
1-octanol	0.8262 ^{25C}	0.054	195.1	3.85	0.73	12.3
1-nonanol	0.8273 ^{20C}	0.014	213.3	3.89	0.63	12.6
1-decanol	0.8298 ^{20C}	0.0037	231.1	3.99	0.57	12.5
1-undecanol	0.8298 ^{20C}	0.0019	243	4	0.47	12
1-dodecanol	0.8309 ^{24C}	0.0004	259	4.2	0.45	12.2
2-etil-1-butanol	0.8326 ^{20C}	0.4	147	3.4	0.96	15.6
2-etil-1-hexanol	0.8219 ^{25C}	0.088	184.6	3.9	0.69	19.5
2-octanol	0.8193 ^{20C}	0.112	180	3.8	0.77	15.4
3-etil-3-pentanol	0.8407 ^{22C}	1.7	142	3.6	0.99	13.5
dibutilftalato	1.0465 ^{20C}	0.0011	340	4.66	0.095	18
tributil fosfato	0.9727 ^{25C}	0.028	289	3.5	0.76	10.5

Tabla A.2 Alcoholes cíclicos y aromáticos estudiados por Offeman et al. (2005)

Solvente	densidad (gr/cm ³)	Solubilidad en agua (% peso)	Punto de ebullición(°C)	K _{DE}	α
1-metilciclohexanol	0.919 ^{20C}	0.558	155	0.93	10
3-metilciclohexanol	0.914 ^{25C}	0.599	167	0.86	10.2
2-etilciclohexanol	0.906 ^{25C}	0.202	181	0.67	15.1
3-fenil-1-propanol	0.995 ^{25C}	0.568	235	0.65	9.3
1-fenil-2-propanol	0.973 ^{25C}		220	0.7	8.9
2-fenil-2-propanol	0.973 ^{20C}	0.714	202	0.75	11.5
2-fenil-2-butanol	0.977 ^{25C}			0.61	15.1

Tabla A.3 Alcoholes sin ramificaciones estudiados por Offeman et al. (2005)

Solvente	densidad (gr/cm3)	Solubilidad en agua (% peso)	Punto de ebullición(°C)	K _{DE}	α
1-heptanol	0.822 ^{20C}	0.167	176	0.88	12.4
1-octanol	0.826 ^{25C}	0.054	196	0.73	12.3
1-nonanol	0.827 ^{20C}	0.014	213	0.63	12.6
1-decanol	0.830 ^{20C}	0.0037	231	0.57	12.5
1-undecanol	0.830 ^{20C}	0.0019	243	0.47	12
1-dodecanol	0.831 ^{24C}	0.0004	259	0.45	12.2
2-hexanol	0.816 ^{20C}	1.37	140	1.03	12.2
2-heptanol	0.817 ^{20C}	0.327	159	0.86	13.5
2-octanol	0.819 ^{20C}	0.112	180	0.77	15.4
2-nonanol	0.847 ^{20C}	0.026	193	0.61	14.6
2-decanol	0.825 ^{20C}	0.825	211	0.55	15.1
2-undecanol	0.82719 ^C	0.827	228	0.46	15.2
3-pentanol	0.820 ^{20C}	0.82	116	1.29	12.3
3-hexanol	0.818 ^{20C}	1.61	135	1.06	17.1
3-heptanol	0.823 ^{20C}	0.4	157	0.86	19.3
3-octanol	0.826 ^{20C}	0.138	171	0.74	21.8
3-decanol	0.8273 ^{5C}	—	—	0.51	22
4-heptanol	0.818 ^{20C}	0.47	156	0.76	20.1
4-octanol	0.819 ^{20C}	1.53	176	0.64	22.8
4-nonanol	0.828 ^{20C}	0.0374	192	0.55	23.8
4-decanol	0.826 ^{20C}	0.0168	210	0.45	25
5-nonanol	0.836 ^{20C}	0.046	193	0.54	25
5-undecanol	0.829 ^{20C}	—	229	0.4	27.3
6-undecanol	0.833 ^{20C}	—	228	0.4	28.2

Tabla A.4 Alcoholes ramificados estudiados por Offeman et al. (2005)

Solvente	densidad (gr/cm3)	Solubilidad en agua (% peso)	Punto de ebullición(°C)	K _{DE}	α
2-metil-1-butanol	0.815 ^{25C}	2.97	128	1.16	11.6
3,3-dimetil-1-butanol	0.844 ^{15C}	0.756	143	1.08	13.3
2-etil-1-butanol	0.833 ^{20C}	0.4	147	0.96	15.6
2-metil-1-pentanol	0.826 ^{20C}	0.6	149	0.92	13.7
3-metil-1-pentanol	0.824 ^{20C}	0.43	153	0.93	11.8
4-metil-1-pentanol	0.813 ^{20C}	0.76	152	0.95	11.4
2-propil-1-pentanol	0.830 ^{25C}	0.11		0.61	18.6
2-etil-1-hexanol	0.832 ^{25C}	0.088	185	0.69	19.5
2-butil-1-octanol	0.833 ^{25C}		147	0.36	24
2-metil-2-pentanol	0.835 ^{16C}	3.24	121	1.05	9.2
4-metil-2-pentanol	0.807 ^{20C}	1.64	132	1.02	13
2-metil-2-hexanol	0.812 ^{20C}	9.7	143	0.97	12.1
6-metil-2-heptanol	0.803 ^{25C}	0.1713	174	0.72	14.6
2-metil-2-nonanol				0.6	15.3
2-metil-3-pentanol	0.824 ^{20C}	2	127	1.13	17.2
3-metil-3-pentanol	0.829 ^{20C}	4.3	122	1.21	9.8
2,2-dimetil-3-pentanol	0.825 ^{20C}	0.82	135	0.81	20.1
2,4-dimetil-3-pentanol	0.829 ^{20C}	0.7	139	0.85	19
3-etil-3-pentanol	0.841 ^{22C}	1.7	142	0.99	13.5
2-metil-3-hexanol	0.841 ^{20C}	0.57	143	0.8	19.8
2,2-dimetil-3-hexanol	0.834 ^{20C}	0.43	156	0.62	24.1
3,7-dimetil-3-octanol	0.826 ^{25C}	0.04		0.57	18.9
2-metil-4-heptanol	0.821 ^{20C}	0.161	164	0.61	22.8
4-metil-4-heptanol	0.825 ^{20C}	0.337	161	0.68	16.5
2,6-dimetil-4-heptanol	0.811 ^{20C}	0.0445	174	0.35	27.6
4-propil-4-heptanol	0.834 ^{21C}	0.046	191	0.45	24.1

Tabla A.5 Solventes ácidos estudiados por Offeman y colaboradores (2010).

Solvente	No. de Carbonos	Punto de ebullición (°C)	Densidad relativa 20/20°C	Solubilidad en H ₂ O mg/l ^{T_sc}	K _{DE}	α
Ácido octanoíco	8	237	0.91	789 ³⁰	0.652	13.8
2-Butil-1-octanol	12	147	0.84	8 ³⁰	0.36	24.2
Ácido 2-butil-octanoico	12	230	0.89		0.265	32
2-Hexil-1-decanol	16	195	0.84		0.269	27.7
Ácido Iso-palmitico	16	268	0.88		0.169	37.7
cis-9-octadecen-1-ol	18	207	0.85		0.306	16.1
Ácido oleico	18	195	0.89		0.18	26.7
Alcohol iso-estearílico	18	306	0.85		0.248	32.4
Ácido iso-esteárico	18	320	0.88		0.151	42.4

APÉNDICE B

Gráficas del proceso Extracción Líquido-Líquido con 1-Dodecanol

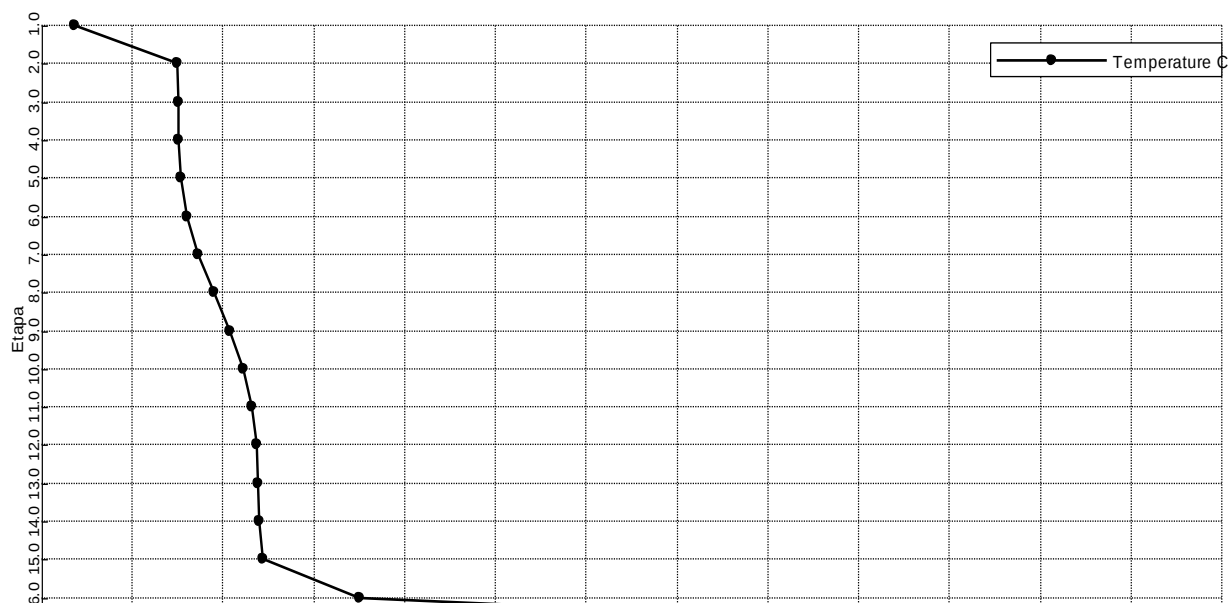


Figura B.1 Perfil de temperaturas de la columna deshidratadora C1. Figura 4.1.

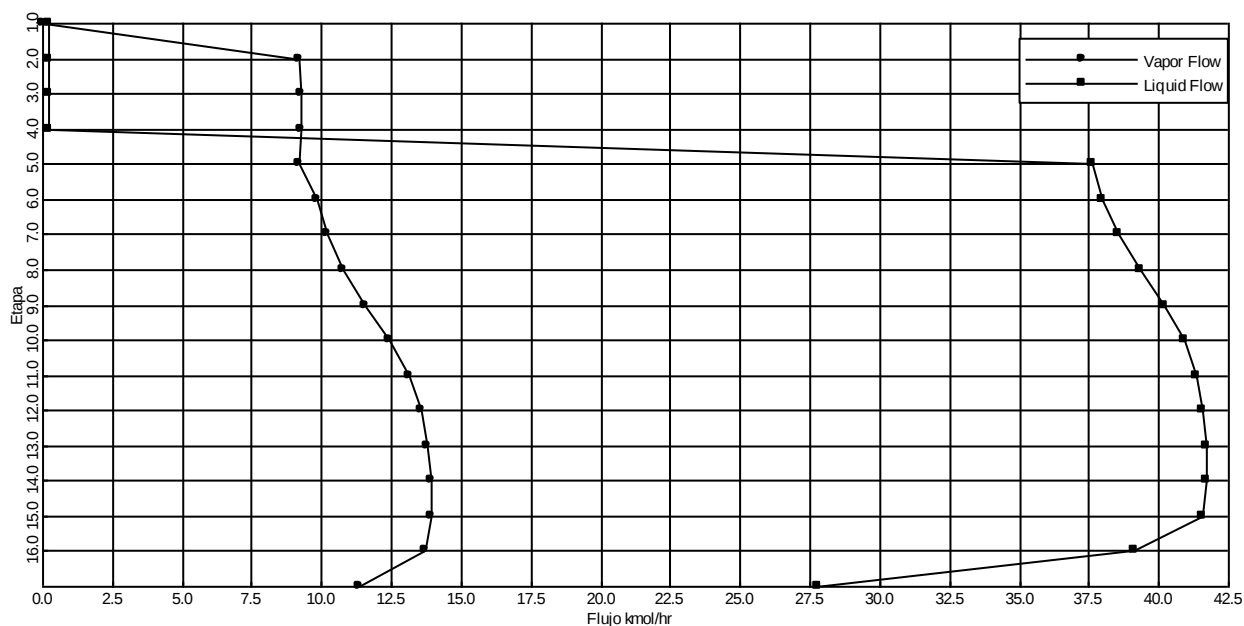


Figura B.2 Flujos másicos en columna deshidratadora C1. Figura 4.1.

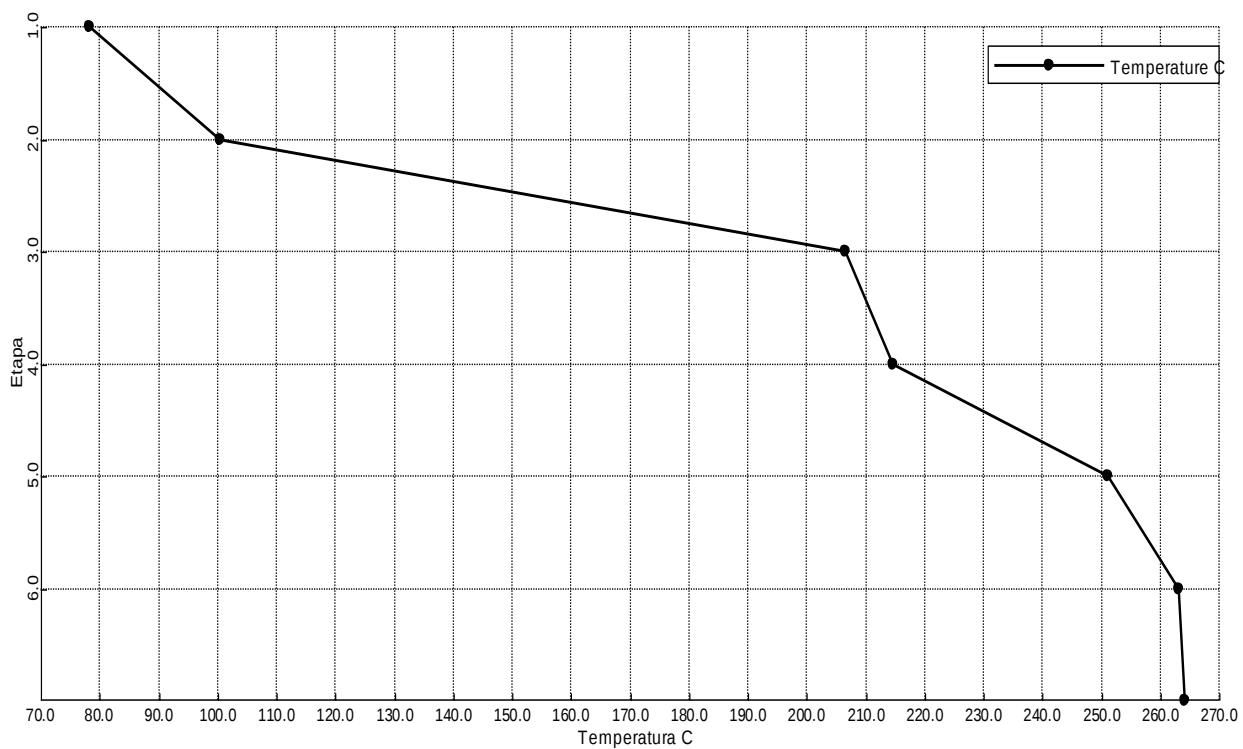


Figura B.3 Perfil de temperaturas de la columna C2. Figura 4.1

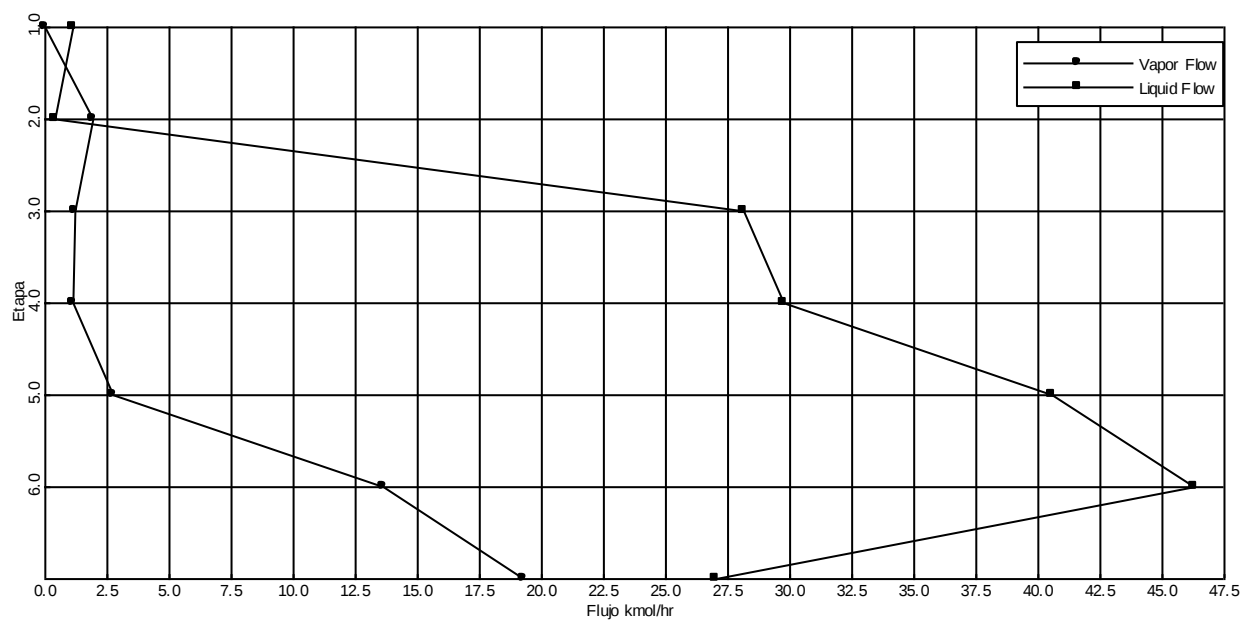


Figura B.4 Flujos másicos en columna C2. Figura 4.1.

APÉNDICE C

Gráficas del proceso Extracción Líquido-Líquido con 1-heptadecanol

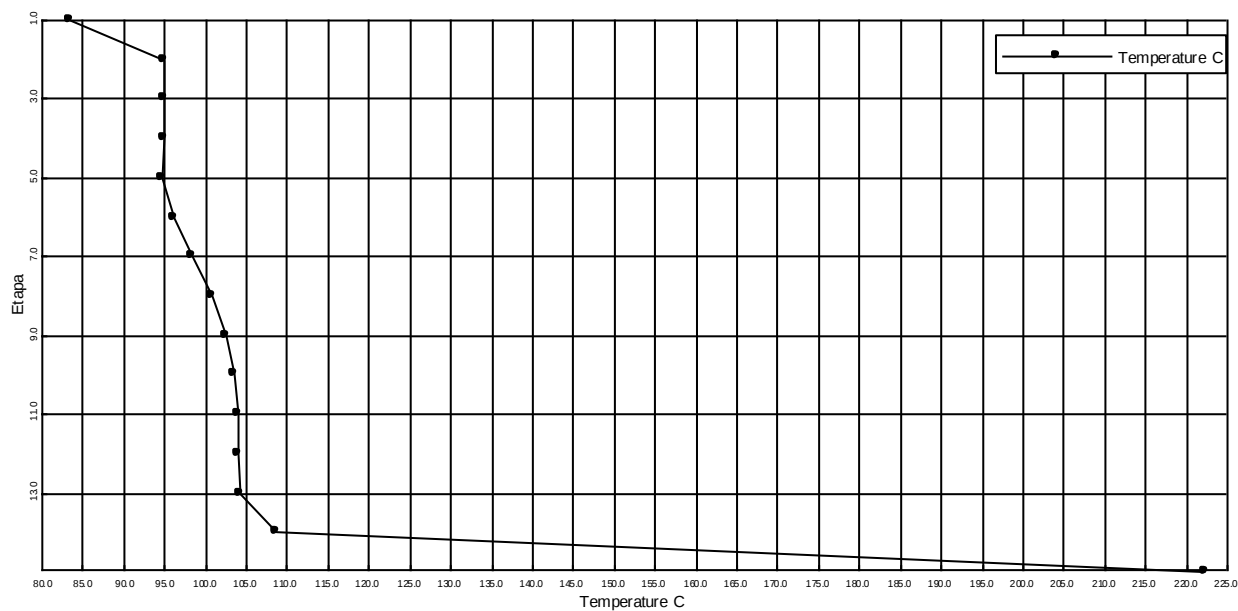


Figura C.1 Perfil de temperaturas de la columna deshidratadora C1. Figura 4.1.

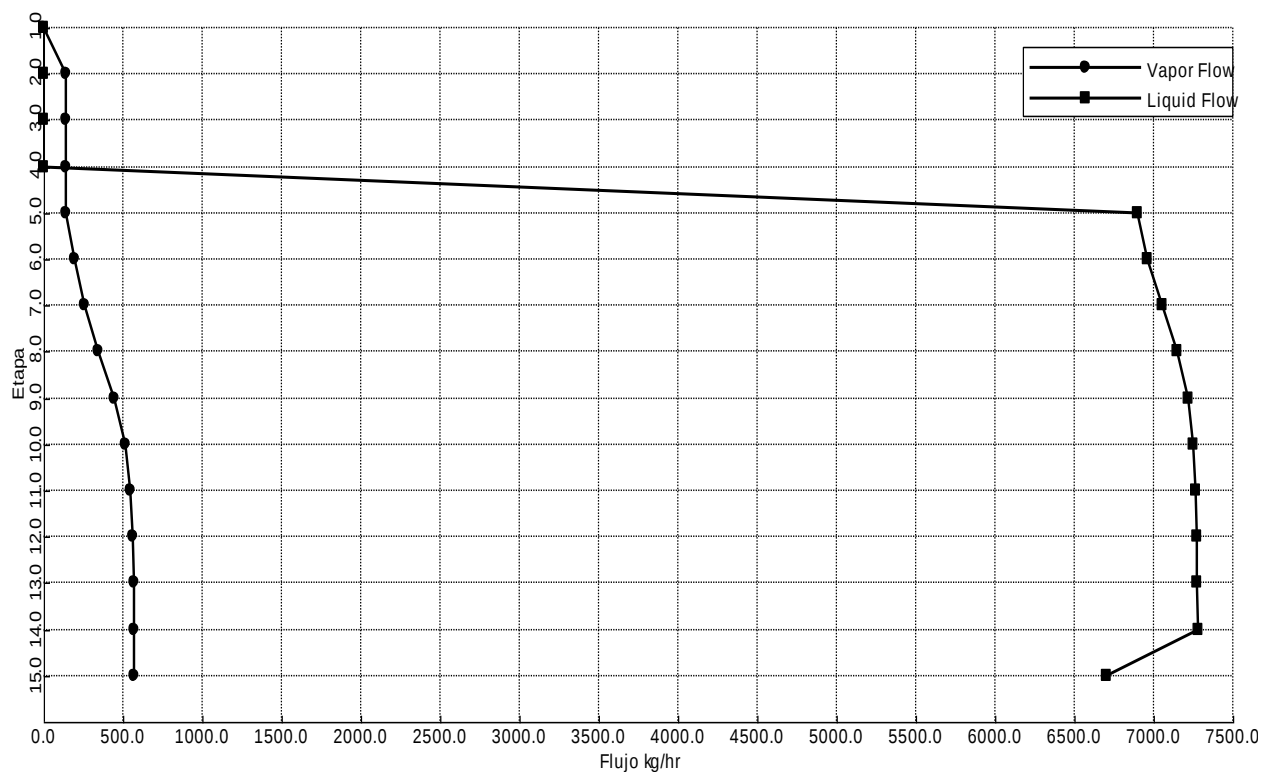


Figura C.2 Flujos másicos en columna deshidratadora C1. Figura 4.1.



Figura C.3 Perfil de temperaturas de la columna C2. Figura 4.1.

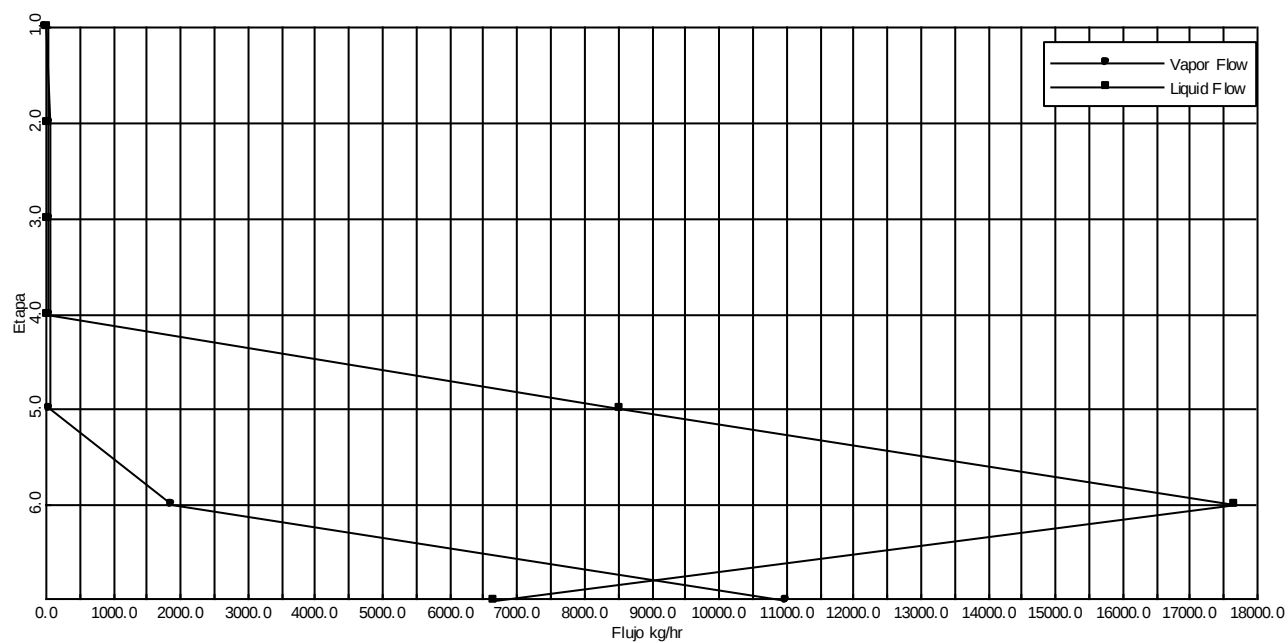


Figura C.4 Flujos másicos en columna C2. Figura 4.1.

APÉNDICE D

Gráficas del proceso Extracción Líquido-Líquido con n-dodecano

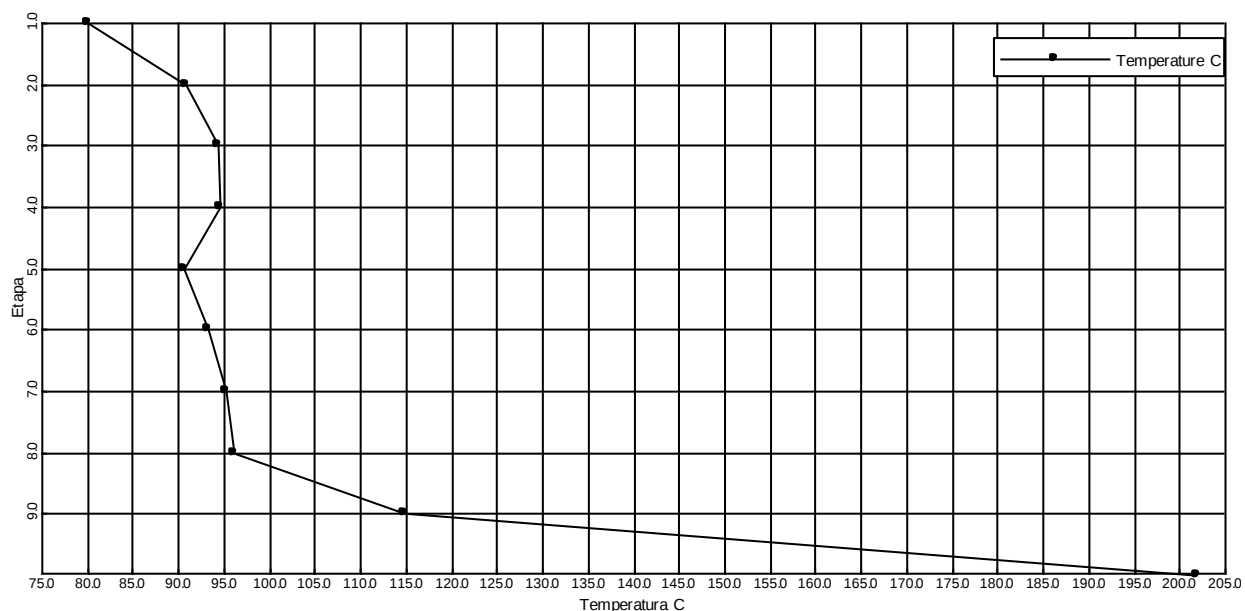


Figura D.1 Perfil de temperaturas columna 1 C1. Figura 4.1.

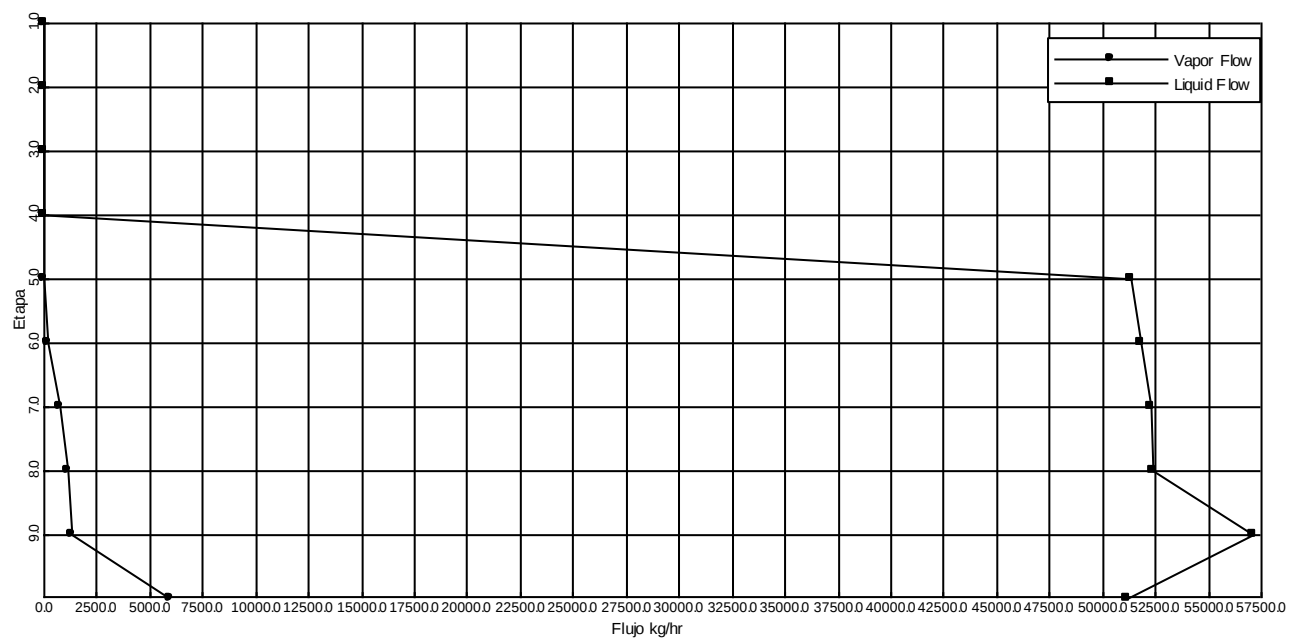


Figura D.2 Perfil de flujos másicos de C1. Figura 4.1.

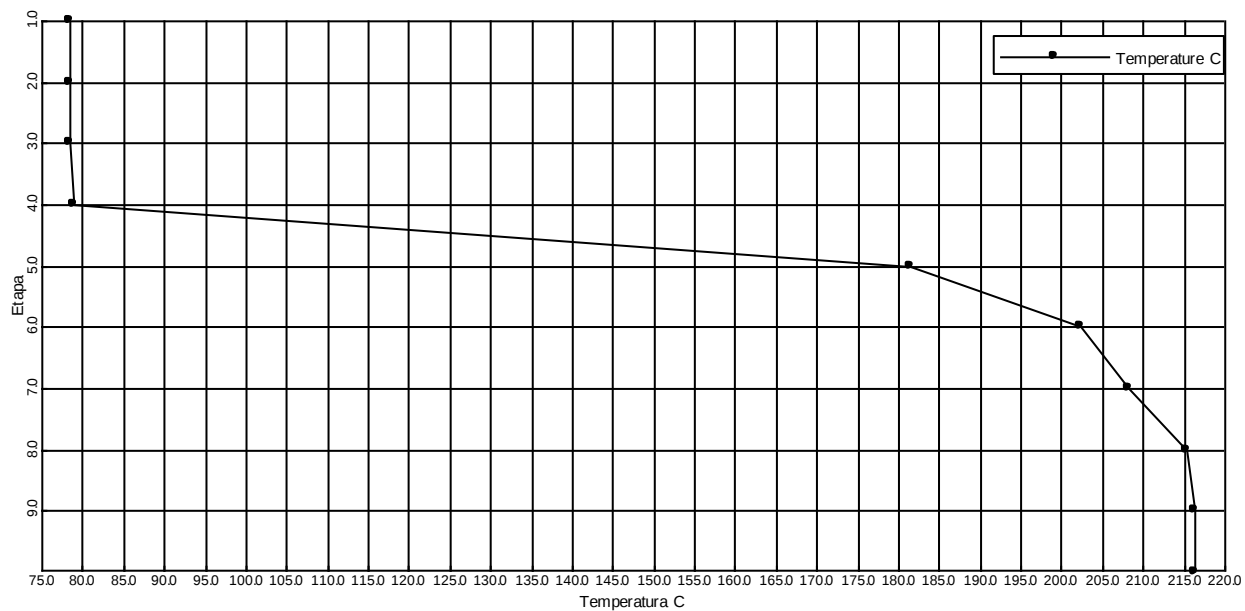


Figura D.3 Perfil de temperaturas de columna 2, C2. Figura 4.1.

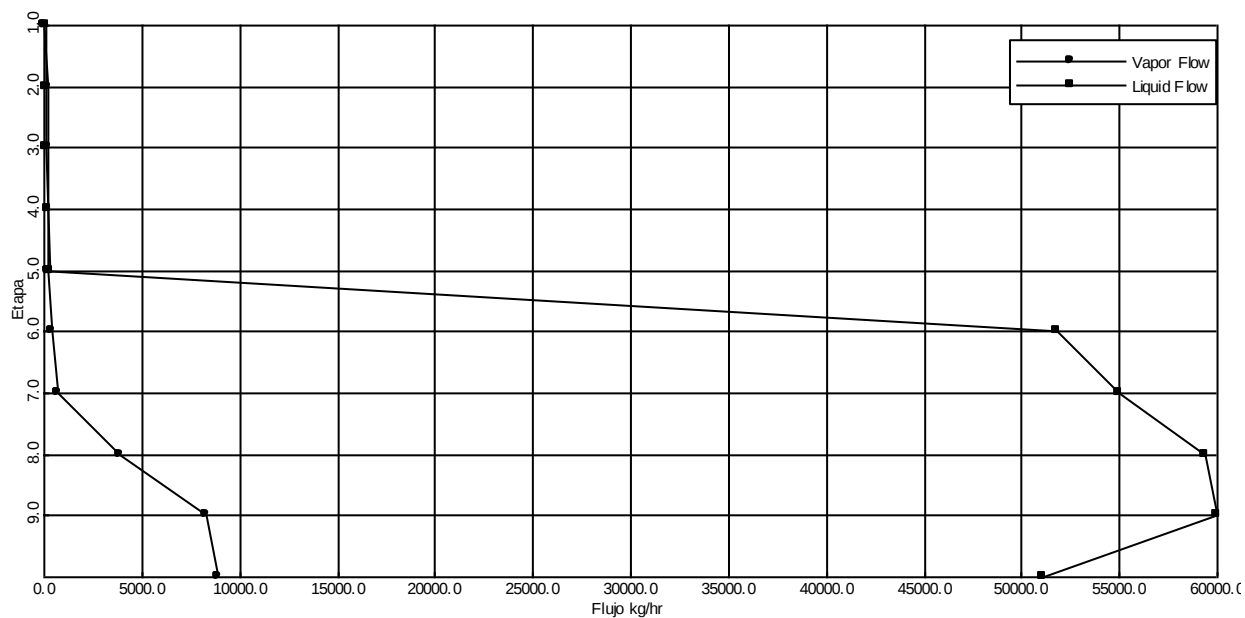


Figura D.4 Perfil de flujos másicos de la columna 2, C2. Figura 4.1.

APÉNDICE E

Gráficas del proceso de destilación extractiva con etilen-glicol

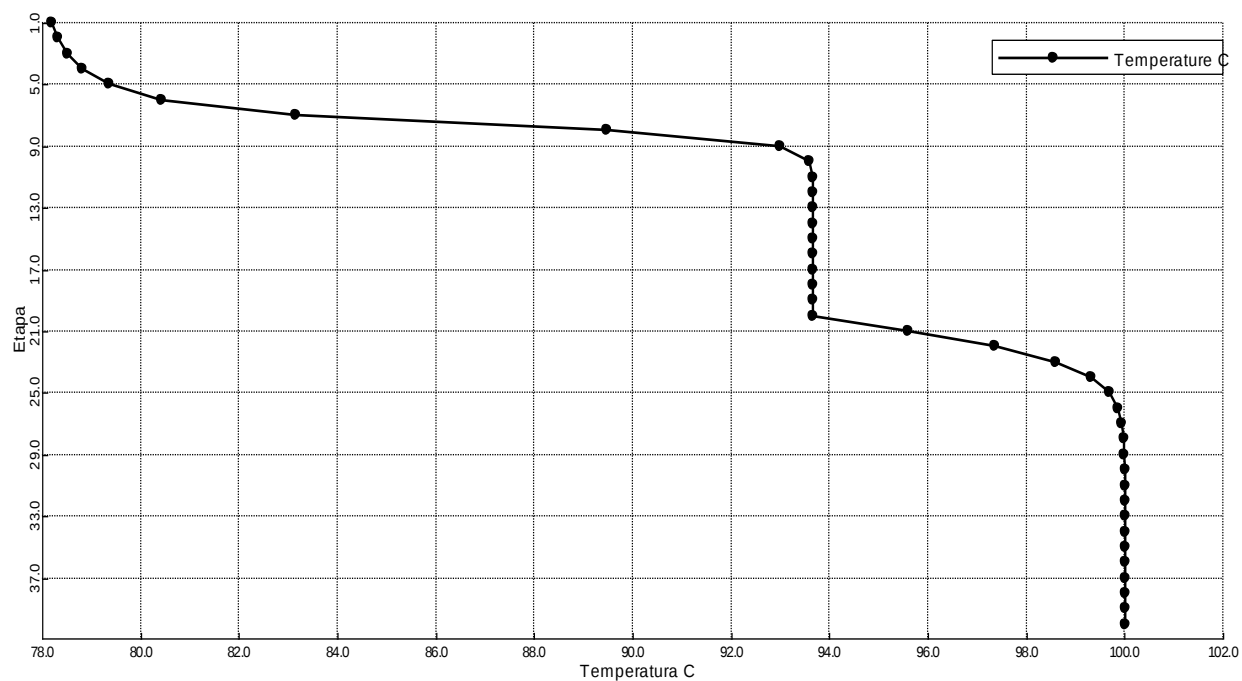


Figura E.1 Perfil de temperaturas columna C1. Figura 4.51, a 1 atm.

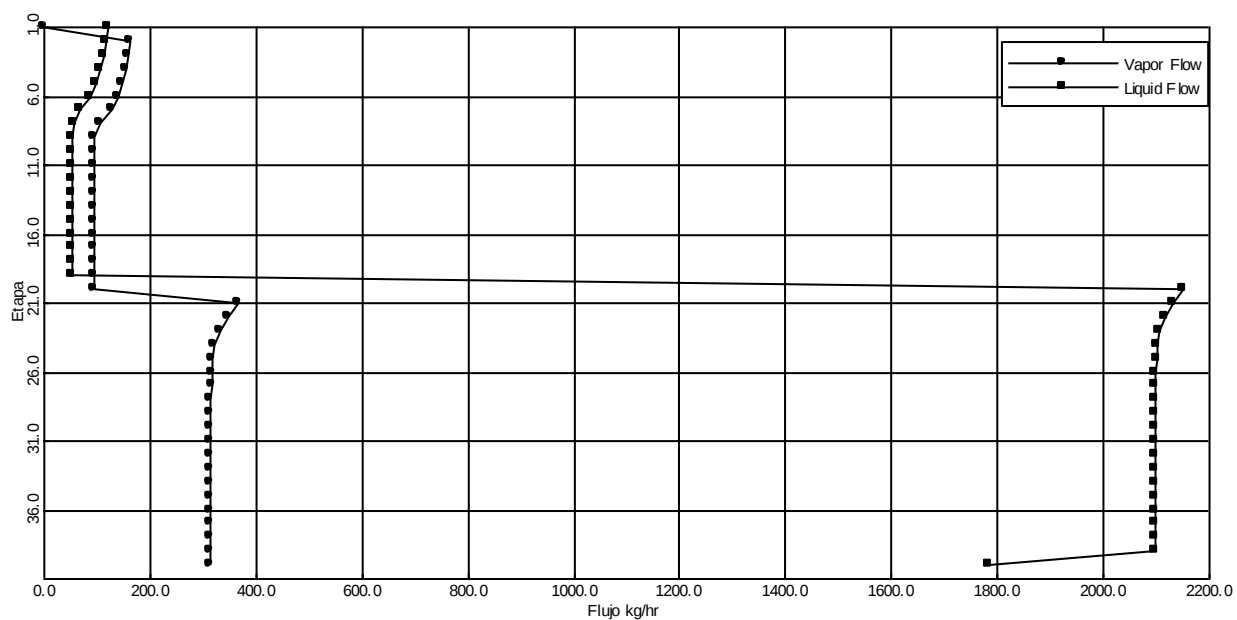


Figura E.2 Perfil de flujos másicos columna C1. Figura 4.51a 1 atm.

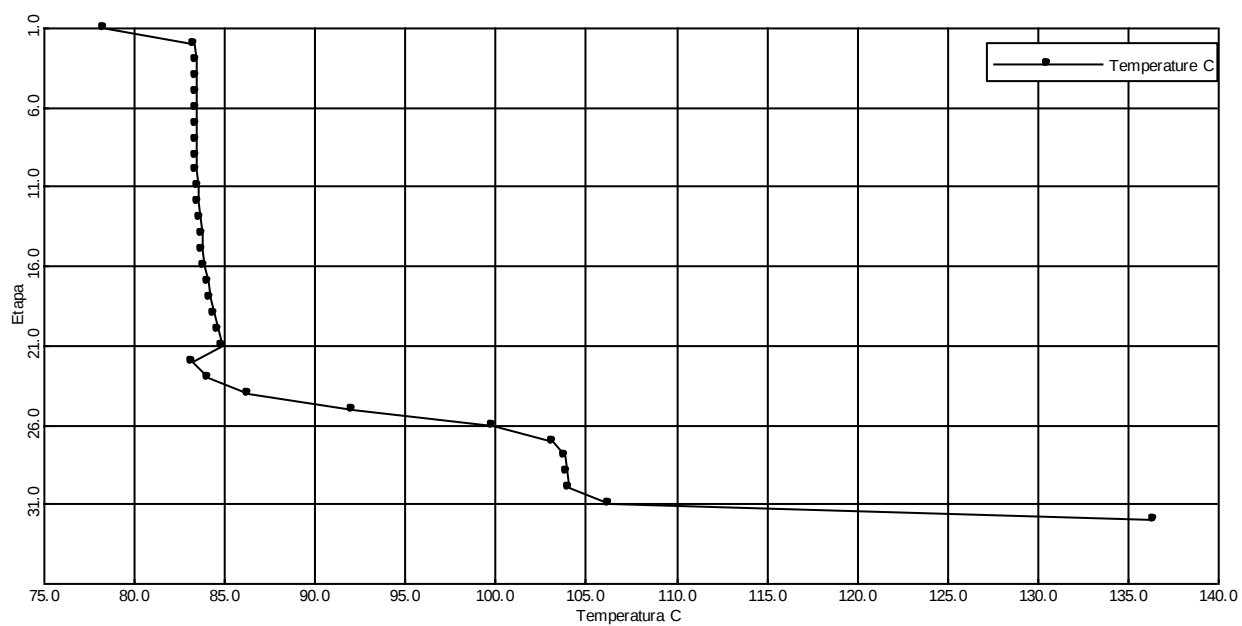


Figura E.3 Perfil de Temperaturas de la columna C2. Figura 4.51 a 1 atm.

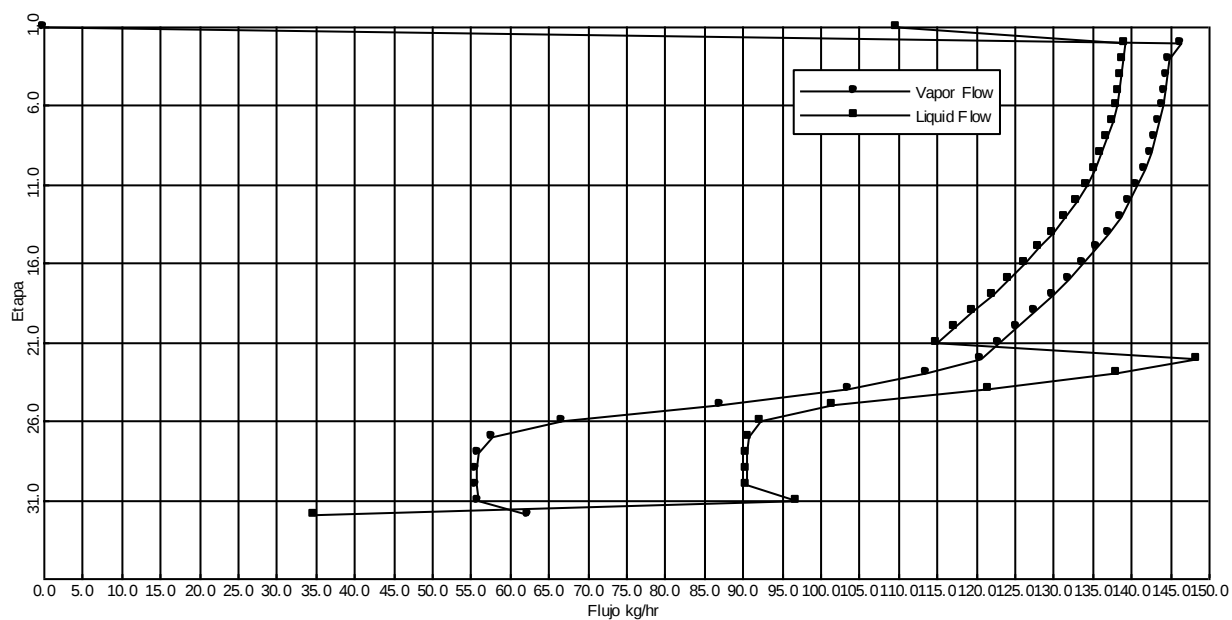


Figura E.4 Perfil de flujos másicos columna C2. Figura 4.51 a 1 atm

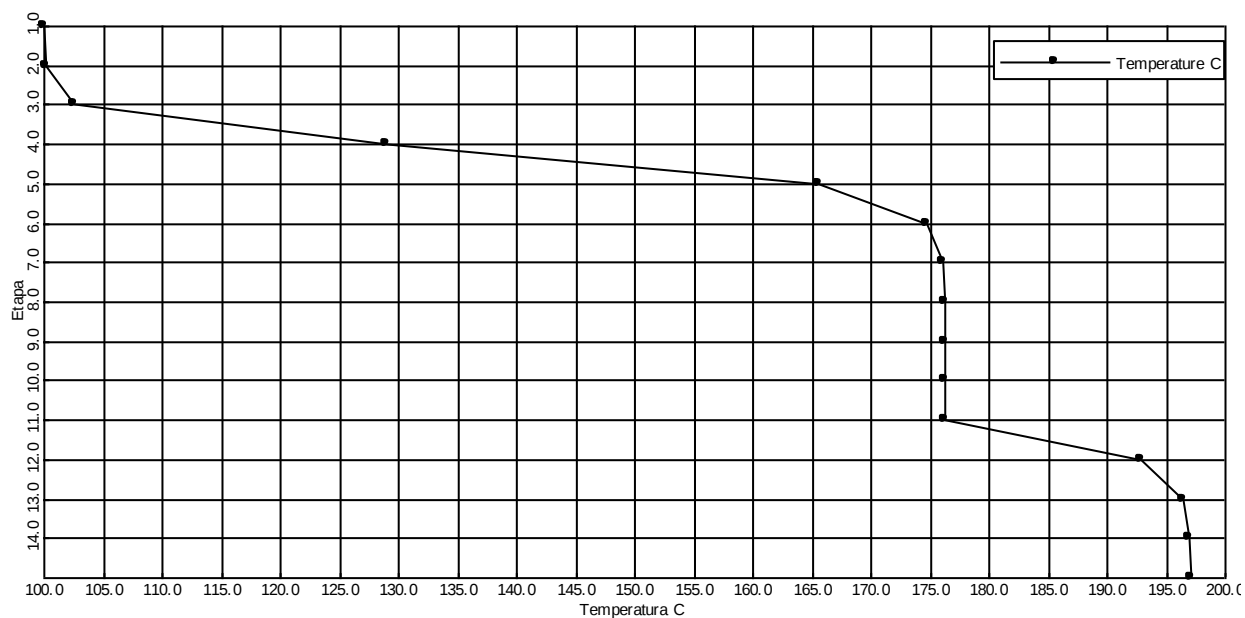


Figura E.5 Perfil de temperaturas de la columna C3. Figura 4.51.

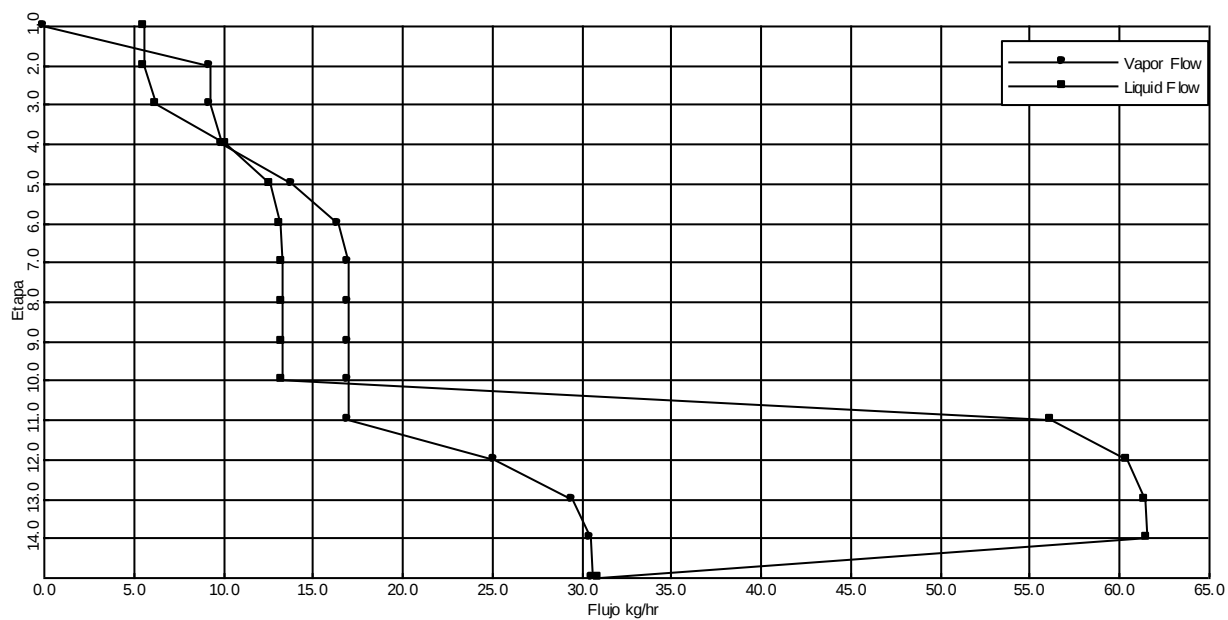


Figura E.6 Perfil de flujos másicos de la columna C.3. Figura 4.51.

APÉNDICE F

Gráficas del proceso de destilación extractiva con n-octano

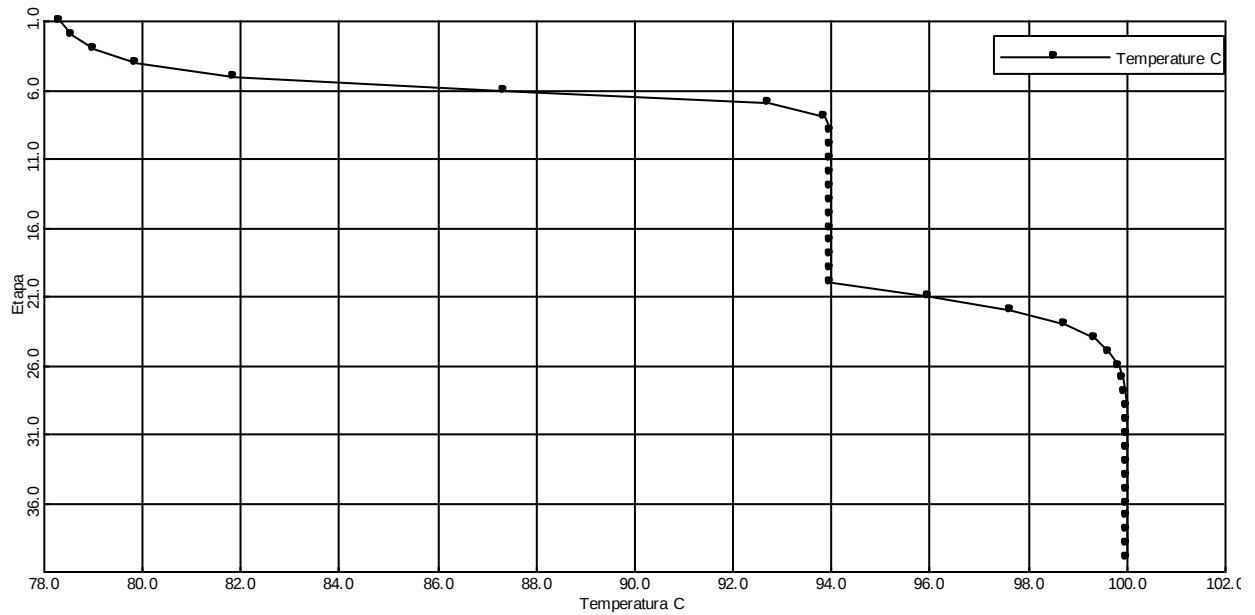


Figura F.1 Perfil de temperaturas de la columna C.1 de Figura 4.66 1 atm.

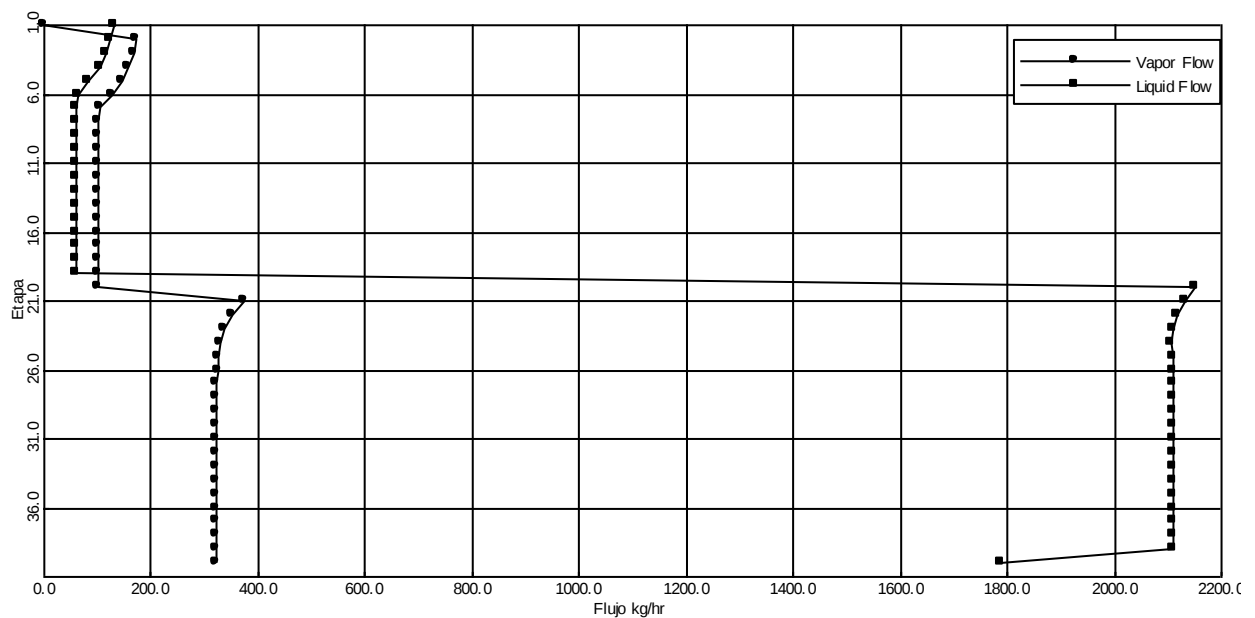


Figura F.2 Perfil de flujos másicos de columna C1. Figura 4.66.

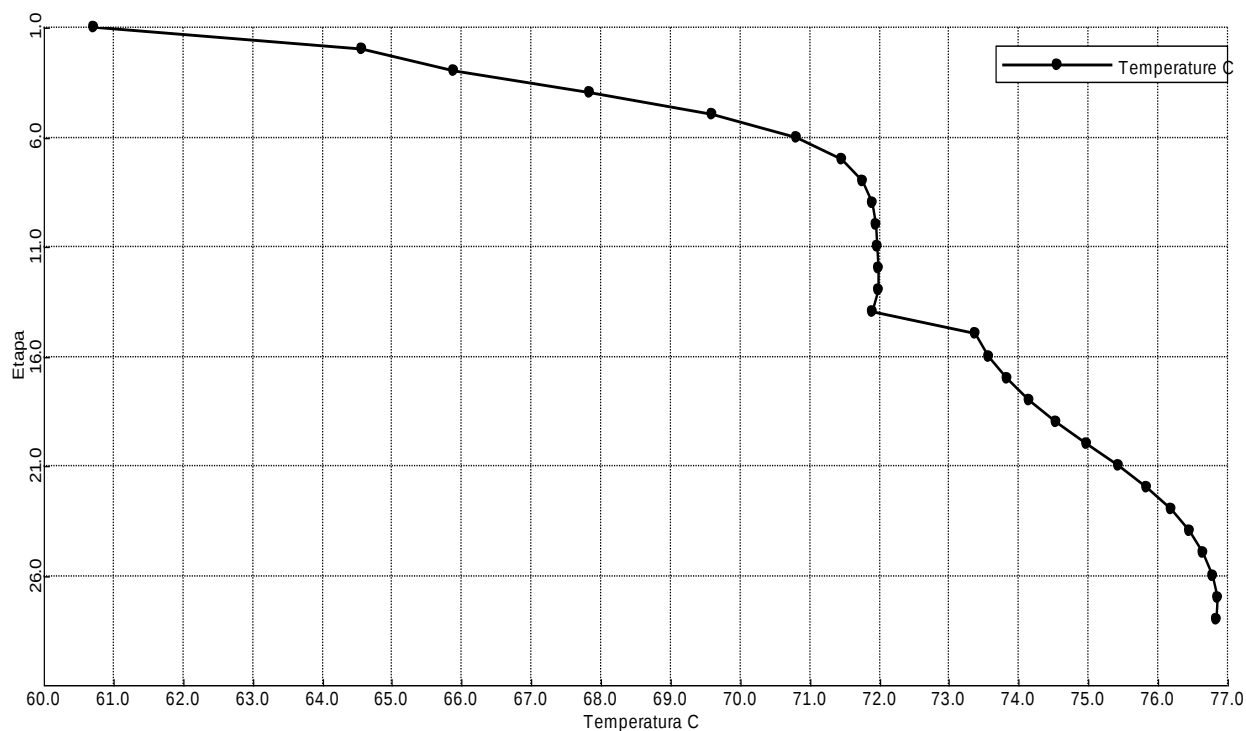


Figura F.3 Perfil de temperaturas de la columna C2. Figura 4.66

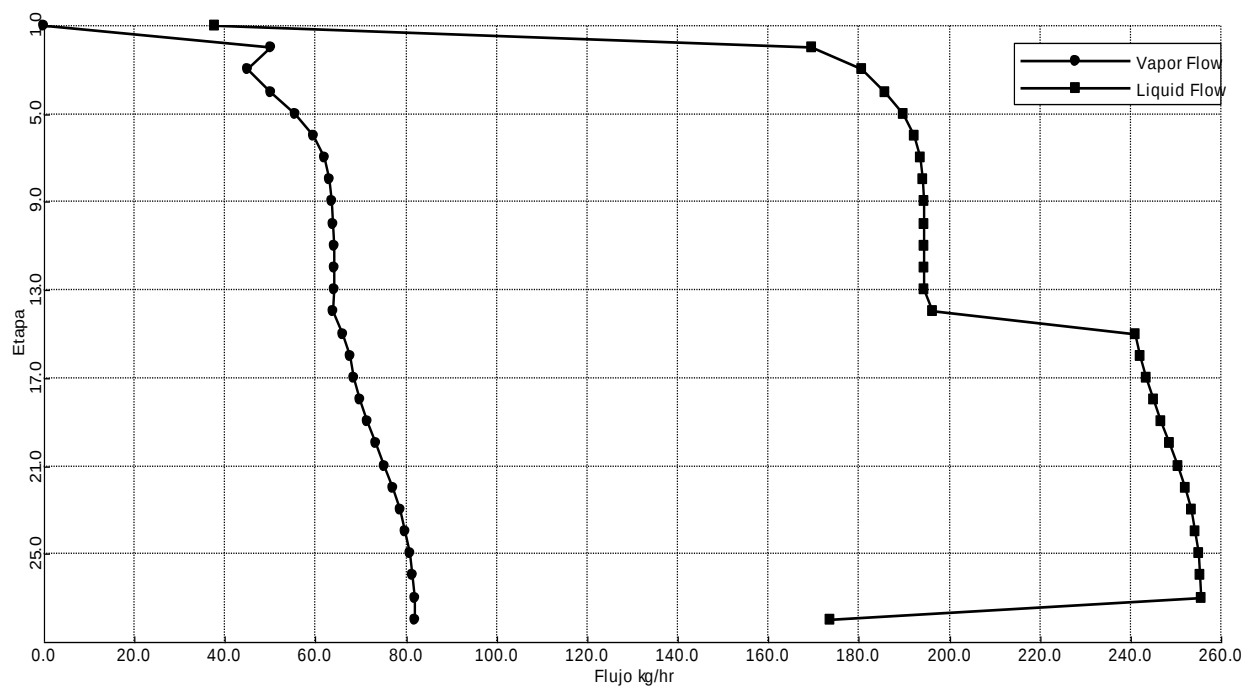


Figura F.4 Perfil de flujos másicos de la columna C2. Figura 4.66.

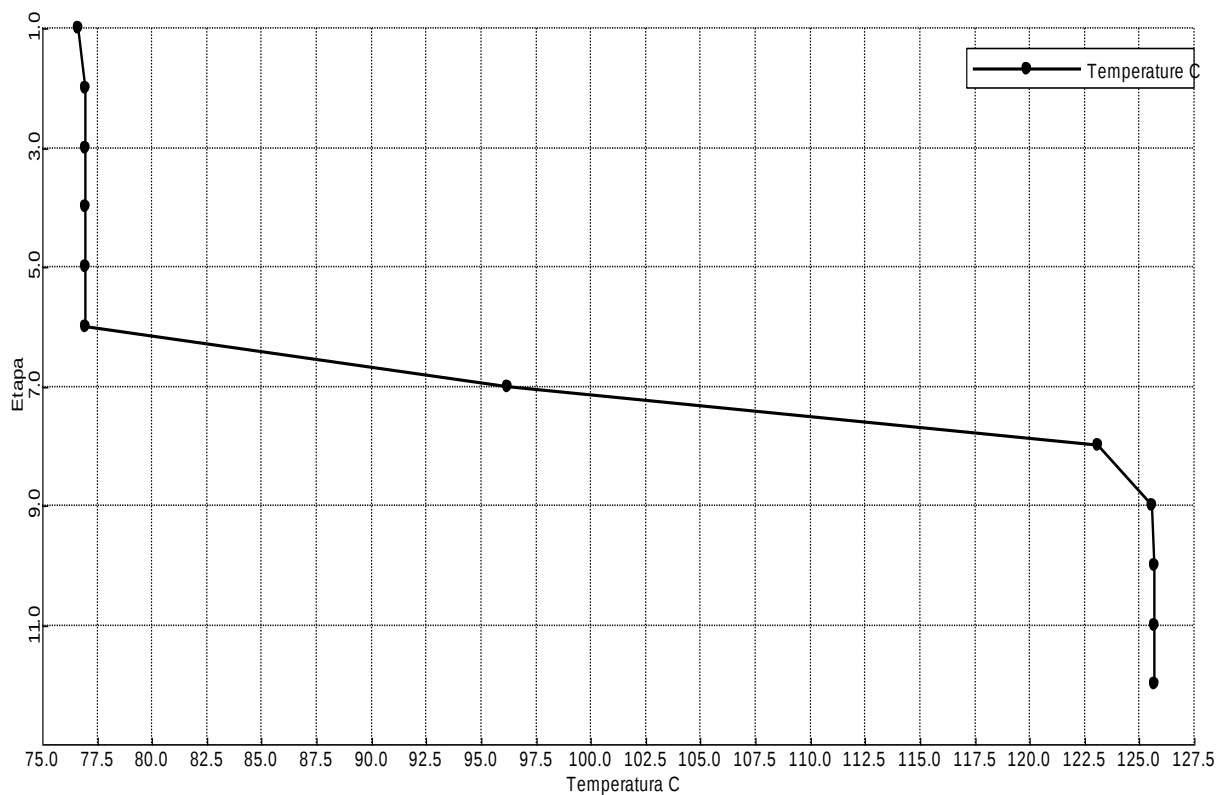


Figura F.5 Perfil de temperaturas de la columna C3. Figura 4.66.

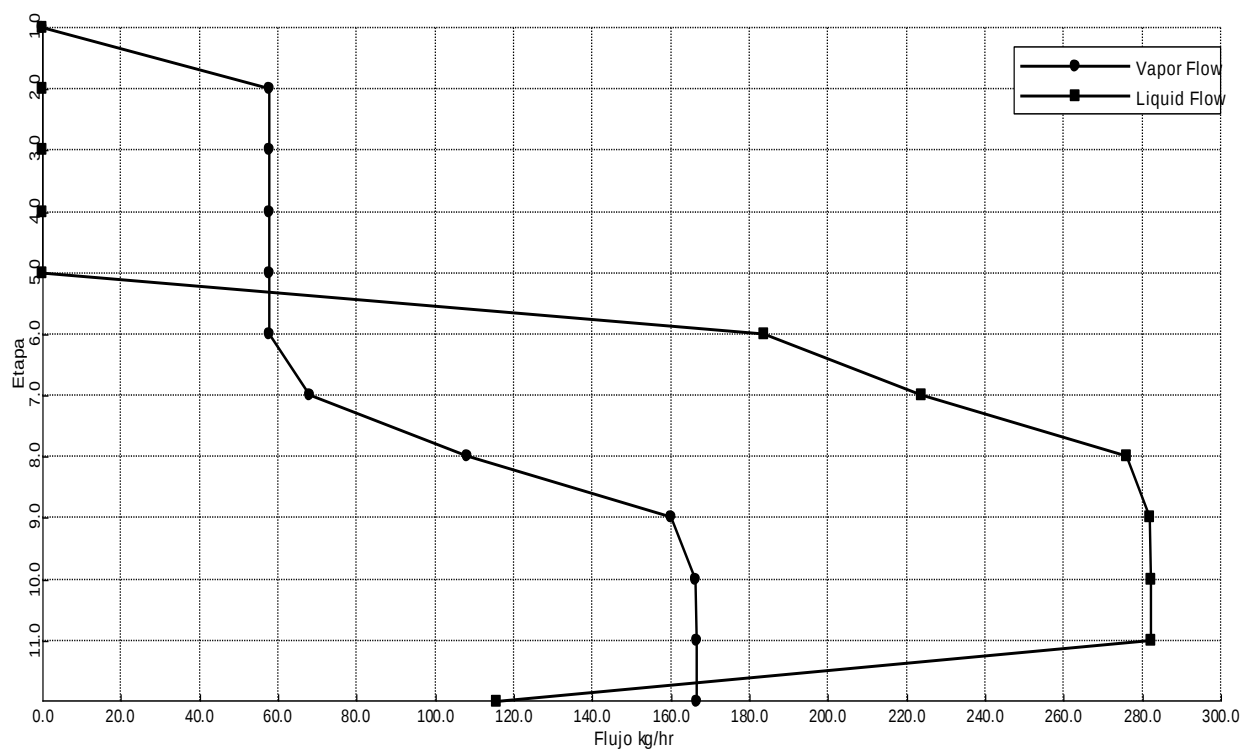


Figura F.6 Perfil de flujos másicos de la columna C3. Figura 4.66.