



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLAS DE HIDALGO

FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA

**OPTIMIZACIÓN DE UNA COLUMNA DE
DESTILACIÓN EXTRACTIVA PARA LA
PRODUCCIÓN DE ETANOL ANHIDRO**

TESIS

PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO

PRESENTA:
GERARDO RANGEL ZAVALA

ASESOR:
DR. AGUSTÍN JAIME CASTRO MONTOYA.

Morelia Michoacán, Diciembre 2007.

RESUMEN

Por

Gerardo Rangel Zavala

Diciembre del 2007

Licenciatura en Ingeniería Química

Dirigido por: Dr. Agustín Jaime Castro Montoya

El presente trabajo abordara sobre la deshidratación a través de la simulación del proceso de destilación extractiva de etanol anhidro azotrópico utilizando glicerol, etilenglicol y furfural como agentes de separación. Las simulaciones fueron realizadas con el simulador de procesos Aspen Plus, de Aspen Tech versión 11.1. El proceso simulado involucra una columna de destilación, una deshidratadora y una de recuperación de solvente. En este trabajo se muestran la comparación de diferentes solventes (etilenglicol, furfural y glicerol) para deshidratar el etanol. Partiendo de una mezcla diluida de etanol en agua se desarrollan las diferentes alternativas, se realiza un estudio donde se consideran como variables de búsqueda: el número de platos, la localización de las corrientes de alimentación y relación de reflujo de cada una de las columnas con el objetivo de minimizar los costos totales anuales de operación para lograr una corriente con una concentración 99% molar de etanol. Para el cálculo de los costos totales anuales se considera la aportación del costo de inversión (columnas e intercambiadores de calor) y el costo total de energía requerida y se amortiza la inversión para un periodo de tres años. Con etilenglicol, furfural y glicerol es posible deshidratar el etanol, lográndose una mejor separación con el primero de ellos y además es el que presenta menor costo total anual comparado con los demás solventes, sin embargo, no se debe descartar que se use glicerol ya que es de origen natural y quizá en un futuro su costo disminuya considerablemente.

Dedicatoria

A mis papas:

Por que son los dos pilares que me han permitido llegar hasta este momento, siempre dando su apoyo y amor en cualquier momento.

A ti Gladys:

Por ser mi compañera, durante todo este largo camino, por que contigo he vivido los momentos más especiales de mi vida y eres muy importante en mi vida.

Y por supuesto:

Al motor de mi vida mi hijo Diego Gael Rangel Herrera.

A mi tía Leticia Zavala del Río:

Por ser un ejemplo de lucha en la vida y su valioso apoyo en momentos difícil.

Al Ing. Rodolfo Ruiz Hernández y al Ing. Jorge Cruz Gutiérrez:

Por que de ellos aprendí, me dieron lecciones de vida que nunca se me olvidaran, que las tendré presente siempre y me sacaran adelante en los momentos más difíciles.

Al Ing. Miguel Ángel Rojas Robles.

Por ser un ejemplo a seguir como persona y darme la oportunidad de desarrollarme como ingeniero.

A mis amigos:

Eric, Pavel, Darío, Manuel, Guillermo, Alfonso, Israel, Gerardo y Walid por su apoyo incondicional y momentos inolvidables que vivimos juntos.

INDICE

Lista De tablas	vi
Lista de figuras	vii
Agradecimientos	ix
1 Introducción	1
1.1 Motivación	1
1.2 Revisión de la tesis	4
2 Antecedentes	5
2.1 Historia del etanol como combustible	5
2.2 Producción mundial de etanol.	7
2.3 Beneficios del uso de etanol como combustible.	9
2.4 Uso mundial de etanol como sustituto de la gasolina.	10
2.5 ¿Que pasa en nuestro país con la producción de etanol?	10
2.6 Proceso de producción de etanol.	11
2.7 Fundamento Teórico (Destilación).	14
2.8 ¿Que es un azeotropo?	16
2.8.1 Equilibrio liquido – vapor y no idealidades.	16
2.8.2 Factores que influyen para la formación de un azeotropo.	20
2.9 Diferentes tipos de separación de mezclas azeotrópica.	20
2.9.1 Destilación Simple.	21
2.9.2 Destilación fraccionada.	21
2.9.3 Destilación Extractiva.	22
2.9.4 Destilación Azeotrópica.	24
2.9.5 Destilación a vacío	27
2.9.6 Destilación a diferentes presiones.	27
2.10 Justificación	30
2.11 Objetivos	31
2.11.1 Objetivo general	31
2.11.2 Objetivo particular	31
2.12 Hipótesis	31

3 Simulación y alternativas de separación.	32
3.1 Descripción del caso de estudio.	32
3.2 Aspectos de diseño de columnas de destilación.	32
3.3 Destilación extractiva.	35
3.4 Calculo de costos.	37
3.4.1 Longitud de la columna.	38
3.4.2 Diámetro de la columna.	38
3.5 Costo de energía.	40
4 Análisis y Resultados	41
4.1 Separación por medio de destilación extractiva.	41
4.1.1 Destilación Extractiva con etilenglicol.	44
4.1.2 Destilación Extractiva con glicerol.	48
4.1.3 Destilación con Furfural.	52
Conclusiones y recomendaciones.	57
Anexo I	58
Anexo II	76
Anexo III	82
Anexo IV	83
Referencias.	89

LISTA DE TABLAS

3.1	Especificación de la corriente a separar.	32
3.2	Variables manipuladas y restricciones de destilación extractiva.	36
3.3	Bases económicas.	37
4.1	Resultados de la columna C1 con 30 platos totales.	41
4.2	Resultados de la columna C1 para 30 platos totales.	41
4.3	Resultados de la columna C1.	42
4.4	Condiciones de operación para la columna extractiva con etilenglicol.	44
4.5	Parámetros optimizados para la destilación con etilenglicol.	48
4.6	Parámetros optimizados para la destilación con glicerol.	52
4.7	Parámetros optimizados para la destilación con furfural.	56

LISTA DE FIGURAS

1.1	Diferentes técnicas generales de separación.	2
1.2	Principales aplicaciones del etanol anhidro.	3
2.1	Producción de etanol en el mundo.	8
2.2	Producción de etanol en estados unidos y brasil.	8
2.3	Proceso de molido en Seco.	12
2.4	Proceso de molido en húmedo.	13
2.5	Diseño típico de una Columna Destilación con Rehervidor y Condensador	15
2.6	Presiones parciales y total para la mezcla éter isopropílico a 70°C.	18
2.7	Equilibrio molar de éter isopropílico en el líquido.	19
2.8	Diagrama de fases para la mezcla éter isopropílico-isopropanol.	19
2.9	Esquema típico de la destilación extractiva.	23
2.10	Ubicación de las corrientes en un diagrama ternario.	24
2.11	Balance de materia en las tres columnas.	25
2.12	Destilación azeotrópica.	26
2.13	Equilibrio liquido-vapor para el etanol-agua.	28
2.14	Efecto de la presión en la temperatura del azeotropo.	28
2.15	Curva T-x-y para un sistema A-B a diferentes Presiones.	29
2.16	Configuración de destilación para un azeotropo de Temp. mínima.	30
3.1	Efecto de la relación de reflujo sobre la composición del destilado.	34
3.2	Efecto del número de platos sobre la composición del destilado.	34
3.3	Efecto del plato de alimentación sobre la composición del destilado.	35
3.4	Diagrama de flujo del proceso de destilación extractiva.	36
4.1	Efecto de NT sobre los costos de C1.	43
4.2	Efecto de NT sobre la relación de reflujo de C1.	43
4.3	Efecto de NT sobre la carga térmica del hervidor de C1	44
4.4	Efecto de NT sobre los costos de C2 con etilenglicol.	45
4.5	Efecto de NT sobre la relación de reflujo de C2 con etilenglicol.	45
4.6	Efecto de NT sobre la carga térmica del hervidor de C2 con etilenglicol.	46
4.7	Efecto de NT sobre los costos de C3 con etilenglicol.	46
4.8	Efecto de NT sobre la relación de reflujo de C3 con etilenglicol.	47
4.9	Efecto de NT sobre la carga térmica del hervidor de C3 con etilenglicol.	47
4.10	Efecto de NT sobre los costos de C2 con glicerol.	49
4.11	Efecto de NT sobre la relación de reflujo de C2 con glicerol.	49
4.12	Efecto de NT sobre la carga térmica del hervidor de C2 con glicerol.	50
4.13	Efecto de NT sobre los costos de C3 con glicerol.	50
4.14	Efecto de NT sobre la relación de reflujo de C3 con glicerol.	51
4.15	Efecto de NT sobre la carga térmica del hervidor de C3 con glicerol.	51
4.16	Efecto de NT sobre los costos de C2 con furfural.	53
4.17	Figura 4.17 Efecto de NT sobre la relación de reflujo de C2 con furfural.	53
4.18	Efecto de NT sobre la carga térmica del hervidor de C2 con furfural.	54
4.19	Efecto de NT sobre los costos de C3 con furfural.	54

4.20	Efecto de NT sobre la relación de reflujo de C3 con furfural.	55
4.21	Efecto de NT sobre la carga térmica del hervidor de C3 con furfural.	55
1-A	Como abrir el simulador.	58
2-A	Abrir un trabajo ya existente o uno nuevo.	59
3-A	Tipo de servidor.	59
4-A	Ventana principal de Aspen Plus.	60
5-A	Model library.	61
6-A	Seleccionar una columna de destilación en la pestaña COLUMNS	61
7-A	Columna de destilación con Reboiler y Condensador Redfrac.	62
8-A	Columna de destilación	62
9-A	Corrientes de entrada y salida de la columna de destilación.	63
10-A	Corrientes seleccionadas en la columna.	63
11-A	Cambiar nombre de la corriente.	64
12-A	Escribir el nombre de la corriente.	64
13-A	Muestra el nombre de las tres corrientes.	65
14-A	Número de cuenta.	65
15-A	Nombre y unidades del proceso.	66
16-A	Componentes del proceso.	66
17-A	Colocar nombres de los componentes.	67
18-A	Seleccionar el componente deseado.	67
19-A	Agregar a la corriente de proceso los componentes.	68
20-A	Componentes seleccionados (etanol y agua).	68
21-A	Especificaciones del proceso.	69
22-A	Temperatura, presión, flujo y composición.	70
23-A	Valores de temperatura, presión, flujo y composición.	70
24-A	Configuración de la columna de destilación	71
25-A	Etapa de alimentación de la columna de destilación.	72
26-A	Presión en la columna de destilación.	72
27-A	Corrida de resultados.	73
28-A	Barra de resultados.	73
29-A	Columna extractiva.	74
30-A	Recirculación del rehervidor a la columna deshidratadora.	74
31-A	Diagrama Final	75

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios de nivel bachillerato y licenciatura, y darme todas las herramientas y conocimientos necesarios para mi formación.

A la escuela de mis amores la Facultad de Ingeniería Química, por que en ella viví una de las mejores etapas de mi vida y me dio las herramientas necesarias para mi formación no solo como Ingeniero si no como persona.

A mi papa por que tiene toda mi admiración y respeto como hombre y además de darme siempre su apoyo gracias.

A mi madre por que siempre me a impulsado a salir adelante y me a sabido escuchar; dandome consejos valiosos.

A mi asesor el Dr. Agustín Jaime Castro Montoya por darme todas las facilidades necesarias y asesoramiento en el trabajo de tesis.

A Gladys por darme su amor incondicional durante todo este proceso; te has ganado mi cariño y admiración.

Y a todas y cada una de las personas que hicieron posible la conclusión de este logro tan importante para mi.

Gerardo Rangel Zavala

1. INTRODUCCIÓN.

1.1 MOTIVACION.

En el mundo se construye día a día algo nuevo, la industria presenta nuevos proyectos, el mundo se esta adaptando a cualquier cambio, y uno de los principales lo son los bio-combustibles ya que la tendencia en el mundo moderno es el remplazar los combustibles fósiles no renovables como lo son el petróleo del cual existe un consumo masivo en el mundo actual y una gran sustituto es el etanol anhidro, en países como Estados Unidos , Brasil ya están dando oportunidad al paso de este combustible renovable ya que estados Unidos es el país con mayor gasto anual de energía. El etanol se obtiene principalmente de granos de maíz, trigo por mencionar los principales granos, los cuales pasan a un proceso de fermentación para después separar el etanol anhidro mediante uno de las operaciones más utilizadas como lo es la destilación extractiva.

La separación de una mezcla se puede clasificar en 5 técnicas industriales diferentes (Seader, Henly 2006) las cuales se muestran en la figura 1.1 La más común de ellas implica la generación de una segunda fase (vapor, liquida o sólida) la cual se lleva acabo mediante la transferencia de energía o por reducción en la presión. Una segunda técnica y que es la que llevare acabo en este trabajo es la adición de un solvente (glicerol, etilenglicol y Furfural). Existen otras técnicas que están en desarrollo y que presentan un crecimiento importante como la que adiciona una fase sólida.

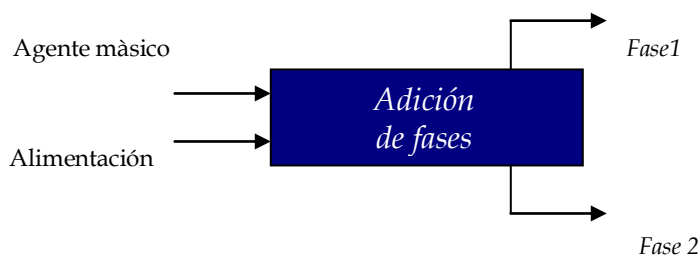
A pesar que la destilación consume casi el total de la energía (95%) para la separación de mezclas en la industria química de procesos, y esto lleva a tener un elevado costo de energía lo que representa un gasto importante, y es aquí donde encuentro una motivación para tratar de obtener los costos totales anuales mínimos comparando diferentes solventes como glicerol, etilenglicol y Furfural. Ya que es importante en un futuro para nuestro país y el mundo entero, la importancia de remplazar los combustibles fósiles no renovables por los combustibles renovables, como también sus diferentes aplicaciones que tiene el etanol anhidro como se muestra en la figura 1.2. De ahí que obtener un costo mínimo total para que sea factible la producción de etanol anhidro ya que desde el siglo pasado se ha pretendido meter vehículos que funcionen con una mezcla de

etanol anhidro e hidrocarburos como por ejemplo en EEUA la mezcla E85 ya se vende en algunos estados de ese país.

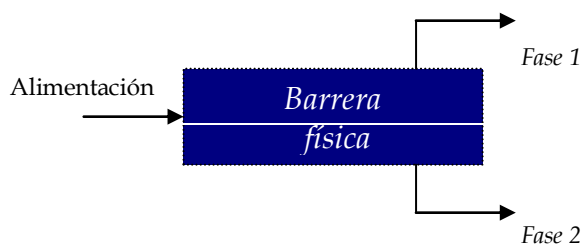
1.- Creación de fases



2.- Adición de fases



3.- Barrera física



4.- Agente Sólido



5.- Fuerzas externas

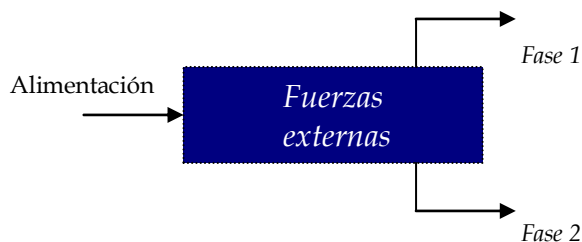


Figura 1.1 Diferentes técnicas generales de separación.

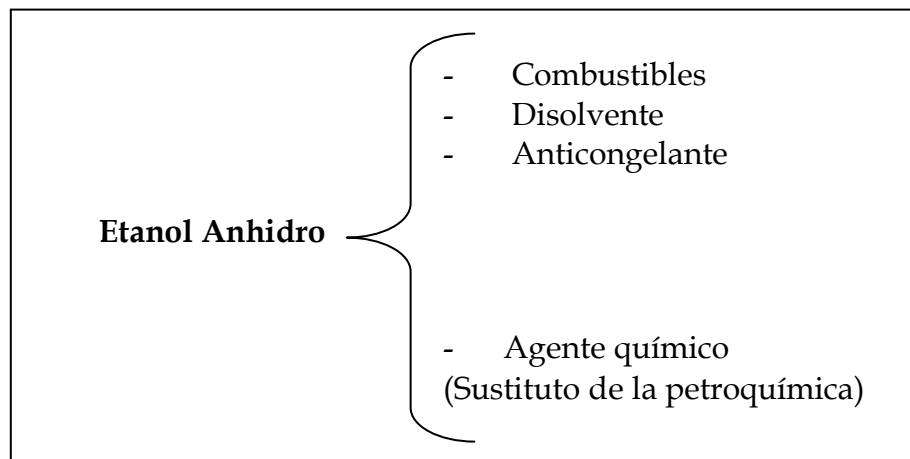


Figura 1.2 Principales aplicaciones del etanol anhidro

1.2 Revisión de la Tesis.

- **Capítulo 1.-** Introducción
- **Capítulo 2.-** Antecedentes acerca de los diferentes tipos de destilación que han sido usados para separar diferentes mezclas de componentes, así como los diferentes solventes que utilizaremos.
- **Capítulo 3.-** Metodología realizada en la simulación así como sus restricciones en el proceso y la simulación de diferentes alternativas de solvente (Etilenglicol, furfural y glicerol) en la separación y optimización de costos.
- **Capítulo 4.-** Resultados y análisis de los diferentes solventes utilizados (numero de etapas totales, etapa de alimentación, relación de reflujo y costos).
- **Conclusiones**
- **Referencias.**

2. ANTECEDENTES.

2.1. Historia del etanol como combustible.

La historia de los biocombustibles líquidos es tan antigua como la de los mismos combustibles de origen fósil y los motores de combustión. Así, cuando ahora hace más de 100 años Rudolf Diesel diseñó el prototipo del motor diesel ya estaba previsto que funcionara con aceites vegetales. De hecho, en las primeras pruebas, lo hizo funcionar con aceite de cacahuete. Sin embargo, cuando el petróleo irrumpió en el mercado era barato, razonablemente eficiente y fácilmente disponible. Uno de sus derivados, el gasóleo, rápidamente se convirtió en el combustible más utilizado en el motor diesel.

También cuando Henry Ford hizo el primer diseño de su automóvil en 1908, esperaba utilizar el etanol como combustible. De hecho, de 1920 a 1924, la Standard Oil Company comercializó un 25 % de etanol en la gasolina vendida en el área de Baltimore. Sin embargo, los elevados precios del maíz, junto con las dificultades de almacenamiento y transporte, hicieron abandonar el proyecto. A finales de la década de los veinte y durante la década de los treinta, se hicieron esfuerzos para recuperar sin éxito esta iniciativa. A raíz de esta decaída en la utilización del etanol, Henry Ford y diversos expertos unieron fuerzas para promover su recuperación. Se construyó una planta de fermentación en Atchinson (Kansas) con un potencial para fabricar 38,000 litros diarios de etanol para automoción. Durante los años treinta, más de 2,000 estaciones de servicio en el mediano oeste vendieron este etanol hecho de maíz que lo denominaron "gasol". No obstante eso, la competencia de los bajos precios del petróleo obligó al cierre de la planta de producción de etanol a mediados de los años cuarenta. Como consecuencia, se acabó el negocio de los granjeros americanos y el gasol fue sustituido definitivamente por el petróleo.

Durante el transcurso de la historia los bio-carburantes siempre han tenido la crisis de los recursos petrolíferos como motor de desarrollo. Para comentar un caso actual, a raíz de la destrucción del World Trade Center de New York el pasado 11 de septiembre de 2001 y los conflictos generados a partir de este hecho, existe la pugna por los recursos petroleros asiáticos. El terrorismo global y la opresión de los ricos sobre los pobres están relacionados con la concentración

territorial de los combustibles fósiles y la dependencia que de ellos tenemos. Una parte de los denominados biocombustibles se puede considerar como una forma de energía renovable. Potenciando la producción de biocombustibles se contribuye a redistribuir la riqueza y a minimizar la dependencia de los combustibles fósiles.

El agotamiento de los recursos fósiles, el incremento de las emisiones de contaminantes (que se sitúan por encima de la capacidad de regeneración de los ecosistemas) y el hecho de que dos terceras partes de las reservas petrolíferas están en la inestable región del golfo Pérsico claman a gritos la necesidad de encontrar alternativas energéticas. Las crisis energéticas que sacudieron el siglo XX fueron el motor para incentivar la búsqueda de nuevas fuentes energéticas. Sin embargo, el actual modelo energético mayoritariamente basado en las energías fósiles y que engorda a la economía mundial está en crisis. Los denominados biocombustibles han entrado justo cuando se acercaba o se daba un período de crisis.

En otros momentos de la historia incidentes, no menos contundentes o dramáticos que la caída de las torres gemelas neoyorquinas, han provocado crisis energéticas mundiales. Octubre de 1973 pasó a la historia por la aparición de una fuerte crisis del petróleo asociada a la cuarta guerra árabe-israelí. Durante este mes, el precio de la gasolina, que se había mantenido prácticamente constante durante cinco años en los países industrializados, se dobló en cuestión de tres meses. El mundo desarrollado entero se resintió y los sectores más radicales comenzaron a defender el ataque militar en los países árabes para defender sus intereses. La escasez de este recurso no renovable hizo peligrar el suministro y este hecho comportó la búsqueda de combustibles alternativos a los derivados del petróleo.

A finales de 1979, a raíz de la preocupación que desencadenó la primera crisis del petróleo, se comercializó en EUA la mezcla de gasolina y etanol. Los combustibles alternativos se convirtieron en la solución al posible problema que representaba el agotamiento de los recursos no renovables. Así, la American Oil Company y otras empresas abanderadas en el sector comenzaron a comercializar la mezcla de etanol para diluir la gasolina y aumentar el octanaje. En Brasil, la crisis del petróleo también tuvo una fuerte repercusión. En este país, en el año 1975 se encauzó el proyecto pro-alcohol, cuyo objetivo era la sustitución total de los combustibles de origen fósil. La alternativa propuesta era el bio-etanol proveniente de la melaza de la caña de azúcar. Esta nueva industria permitió la creación de casi un millón de lugares de trabajo, repartidos en más de 700 destilerías, en instalaciones complementarias, en redes de transporte y fabricación de motores específicos para estos combustibles, etc.

La aparición de una segunda crisis del petróleo relacionada con el principio de la guerra Irano-Iraquí a principios de la década de los ochenta provocó una nueva caída en el consumo de petróleo. La extracción de este combustible experimentó una importante bajada antes de recuperarse a finales de la década gracias al abaratamiento del precio del crudo. Esto comportó el abandono de las estrategias de cambio energético encauzadas hacia ya unos años. La década de los noventa comenzó con una nueva crisis. Esta vez derivada de la invasión de Kuwait por Irak. Nuevamente, el precio del petróleo se volvió inestable y caro y los biocombustibles volvieron a la escena energética de la mayoría de los países.

Algunas de las medidas tomadas en su momento fueron por ejemplo las que en el año 1985 plantaban la introducción de los biocombustibles en Europa. El objetivo era sustituir el 25 % del combustible fósil por bio-etanol. Su aplicación no se aprobó por cuestiones de rentabilidad y costo. Sin embargo, se dedicaron sustanciosos fondos para la investigación y desarrollo de estas tecnologías. Una interesante medida fue la propuesta a través de la directiva, que consistía en la desgravación del bio-etanol en valores cercanos a los que gravan los combustibles fósiles y así facilitar su competitividad. Esta medida ha tenido aplicaciones parciales especialmente en Italia, Francia, Alemania y Austria, donde se han desarrollado experiencias pioneras en el sector. Actualmente existen planes de fomento tanto para el bio-diesel como para el bio-etanol con el objetivo a nivel de Europa de que los biocombustibles lleguen a significar un 15% del consumo de combustible.

2.2 Producción mundial de etanol.

La creciente demanda y la necesidad de obtener combustibles renovables pondrán al etanol en un futuro en una posición inmejorable. La Figura 2.1 muestra el crecimiento de la industria del etanol en el mundo el cual día a día le da más importancia y países desarrollados están invirtiendo económicamente en el desarrollo de tecnología para el proceso de obtención de etanol anhidro. Estados Unidos le han dado una gran importancia a la producción de etanol actualmente existen 120 instalaciones con una capacidad anual de producción mayor a los 6 billones de galones. Además también existen 77 plantas en construcción y/o ampliación con una capacidad de producción mayor a la cantidad actualmente producida (6 billones anuales de galones), en el anexo II se muestra las plantas químicas de producción de etanol en USA. En la figura 2.2 presenta el crecimiento

anual que han tenido en países como Estados Unidos y Brasil, ya que estos países son los mas importantes productores de etanol, 70 % de la producción mundial la generan estos países siendo brasil el mayor productor de etanol en el mundo y mientras tanto en el anexo III se reporta la producción de etanol en el mundo y se puede observar de manera clara que México se encuentra rezagado en este sector generando una cantidad mínima en la producción mundial de etanol anhidro.

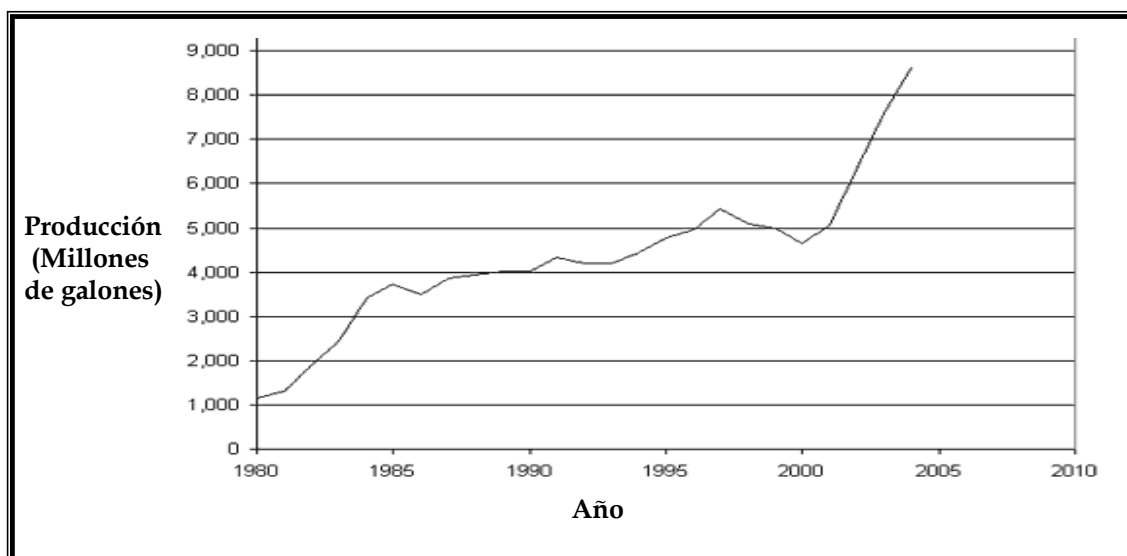


Figura 2.1 Producción de etanol en el mundo

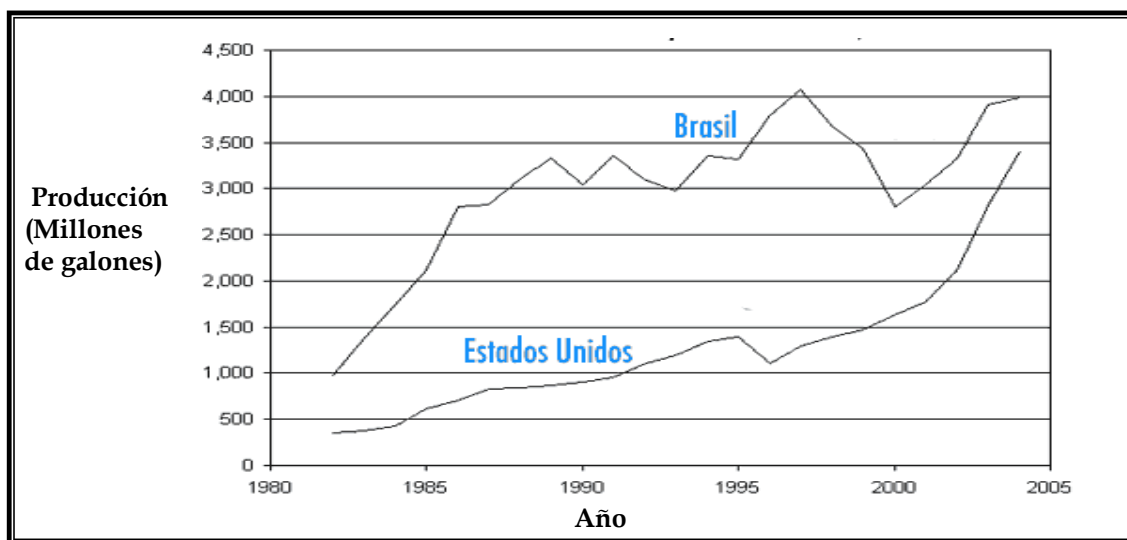


Figura 2.2 Producción de etanol en estados unidos y brasil.

2.3 Beneficios del uso de etanol como combustible.

- ✓ Reduce en 20-40% las emisiones de monóxido de carbono (CO) y de hidrocarburos no quemados.
- ✓ Así mismo, reduce entre 7% y 10% las emisiones de óxidos de azufre y de material particulado.
- ✓ Todo esto representa una ventaja para los habitantes de las principales ciudades, ello contribuye a atacar un problema crítico de contaminación en zonas urbanas.
- ✓ Comparado con los combustibles convencionales, tiene el potencial de producir menos emisiones de contaminantes, en especial emisiones de ciclos de vida de gases de efecto invernadero; lo cual en otras palabras, mantendría limpio nuestro medio ambiente.
- ✓ Es un recurso renovable, lo que facilita la dependencia reducida de las importaciones de petróleo, obligando a estas una disminución en el costo.
- ✓ Depende a la cantidad que se emplee en la mezcla disminuiría la velocidad, lo cual no es del todo perjudicial ya que evitaría muchos accidentes de tráfico ; por otro lado si no se quisiera disminuir la velocidad se recomienda usar en porcentajes del 10% de etanol en el combustible.
- ✓ Genera nuevas oportunidades de trabajo no solo para las personas de la ciudad sino también para campesinos.
- No se puede olvidar que si bien los biocombustibles no son la solución total a los problemas de contaminación pero **“si son parte importante de la solución”**.

2.4 Uso mundial de etanol como sustituto de la gasolina

- En Brasil 70-75% de los vehículos utilizan E24, E20, E24.
- Estudios en África señalan al etanol como una alternativa para países en desarrollo.
- Australia cuenta con 20 años de experiencia empleando E10.
- En algunas localidades de Estados Unidos es obligatorio el uso de gasolina oxigenada (2-3.5%).

2.5 ¿Que pasa en nuestro país con la producción de etanol?

La secretaría de economía dará a conocer en febrero del 2008 el programa de competitividad para la industria azucarera, que busca diversificar el uso de la caña de azúcar y alentar el uso de biocombustibles, para lo cual se construirán dos plantas de etanol. Los recursos serán públicos y privados, y también se consideran plantas de etanol con trigo y maíz como materia prima. El programa estará consensuado con productores de caña y representantes de la industria, los gobiernos estatales, a través de la convención nacional de gobernadores, y legisladores.

Una de las principales restricciones de uso de etanol en combustibles es que PEMEX no tiene un proyecto de conversión de plantas de metil terbutil éter a etanol. La SENER (Secretaría de Energía de la Republica) solicitó, con apoyo y cooperación técnica alemana, dos estudios para determinar el potencial y opciones de uso del etanol en México, ya que se debe identificar la mejor opción para producir etanol en México. Las fuentes son diversas y por lo tanto es necesario estudiar cada una para minimizar costos de inversión, incentivos y asegurar la producción.

- La producción de etanol en México es insuficiente para oxigenar las gasolinas.

- México produce al año 5 millones de toneladas de azúcar y 56 millones de litros de etanol.
- PEMEX vendió 11 mil 25 millones de litros de gasolina en México, (Monterrey y Guadalajara en 2006.)
- Para cumplir con la especificación de oxígeno en ese volumen (11 mil 25 millones de lts.) de gasolinas se requieren 661.5 millones de litros de etanol.
- 660 MML/año para oxigenar gasolinas
- 2,305 MML/año para oxigenar gasolinas en todo el país
- Para tener mezcla E15, son necesarios 5,760 MML/año

2.6 Proceso de producción de etanol.

En la actualidad el etanol se produce principalmente de granos como el maíz, caña y trigo. Siendo la caña y el almidón de maíz los más importantes en la producción de etanol en USA ya que en brasil el etanol se produce generalmente a partir de caña.

Para la producción de etanol a partir de almidón de maíz existen dos procesos de producción de etanol: molido en seco y molido en húmedo siendo una diferencia importante entre uno y otro proceso el tratamiento inicial del grano.

En el proceso de molido en seco para obtener etanol, se recibe el grano entero de maíz y se muele hasta un tamaño específico de partícula, que se procesa sin ningún tratamiento de separación de componentes. Del proceso anterior se obtiene una harina que se somete a un proceso de licuefacción con agua y enzimas (amilasa) a alta temperatura con los objetivos de evitar altos niveles de bacterias y garantizar la gelitización del almidón. Posteriormente pasa a la fase sacarificación donde se disminuye la temperatura y se incorpora una nueva enzima (glucamilasa) para convertir las moléculas de almidón licuado en azúcares fermentables, se corrige el pH con ácido sulfúrico de manera que la acidez sea la óptima para continuar con el proceso después el flujo se enfría después de ocho horas en un

intercambiador de calor a una temperatura de 32°C ($\pm 5^{\circ}\text{C}$), luego pasando a la etapa de fermentación las levaduras se encargan de convertir los azúcares a etanol con la producción simultánea de bióxido de carbono. En esta etapa es muy importante controlar el pH y el oxígeno para asegurar los niveles de los microorganismos. El caldo obtenido en la fermentación, que tiene una concentración aproximada al 10 % en peso de etanol, es enviada a una columna de destilación con una composición cercana al azeotropo (96 % peso de etanol) esta corriente alimenta a un sistema de adsorción con una malla molecular de donde se obtiene el etanol anhidro (concentración mayor al 99 % en peso de etanol). Los subproductos generados, residuos celulósicos y bióxido de carbono, son aprovechados para la producción de alimento para animales y en bebidas carbonatas respectivamente (Nelly, 2001). En la figura 2.3 se muestra el esquema básico de este proceso.

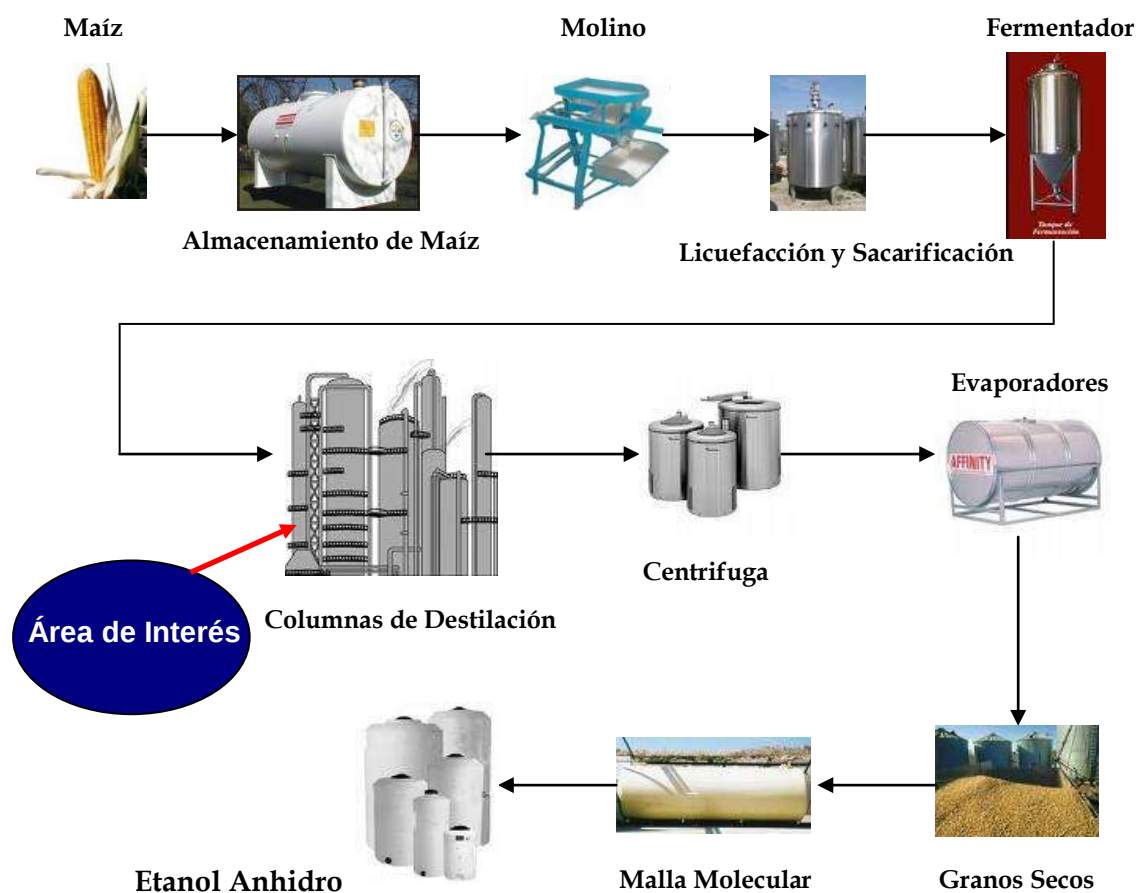


Figura 2.3 Proceso de molido en Seco.

Para el proceso de molido en húmedo primero el grano se macera con agua con el fin de separa compuestos solubles del grano, el licor obtenido en esta etapa tiene un alto contenido de proteínas y otros nutrientes. Después de la maceración se obtiene un germen y la fracción rica en fibra y se separan por diferencia de densidades y tamaño de partícula. A partir del germen se obtienen grasas por simple prensado. La fracción de fibra se mezcla con el agua para llevar acabo la maceración y posteriormente se seca la fibra, obteniéndose una preparación que sirve como alimento para ganado. El resto de la fracción sólida resultante se separa en una fracción de almidón y otra de proteína (gluten) mediante el uso de técnicas de centrifugación. La fracción de almidón obtenido es sometido a los procesos de sacarificación, fermentación, separación y purificación similar al proceso de molido en Seco. En la figura 2.4 se muestra el diagrama de bloques para este proceso.

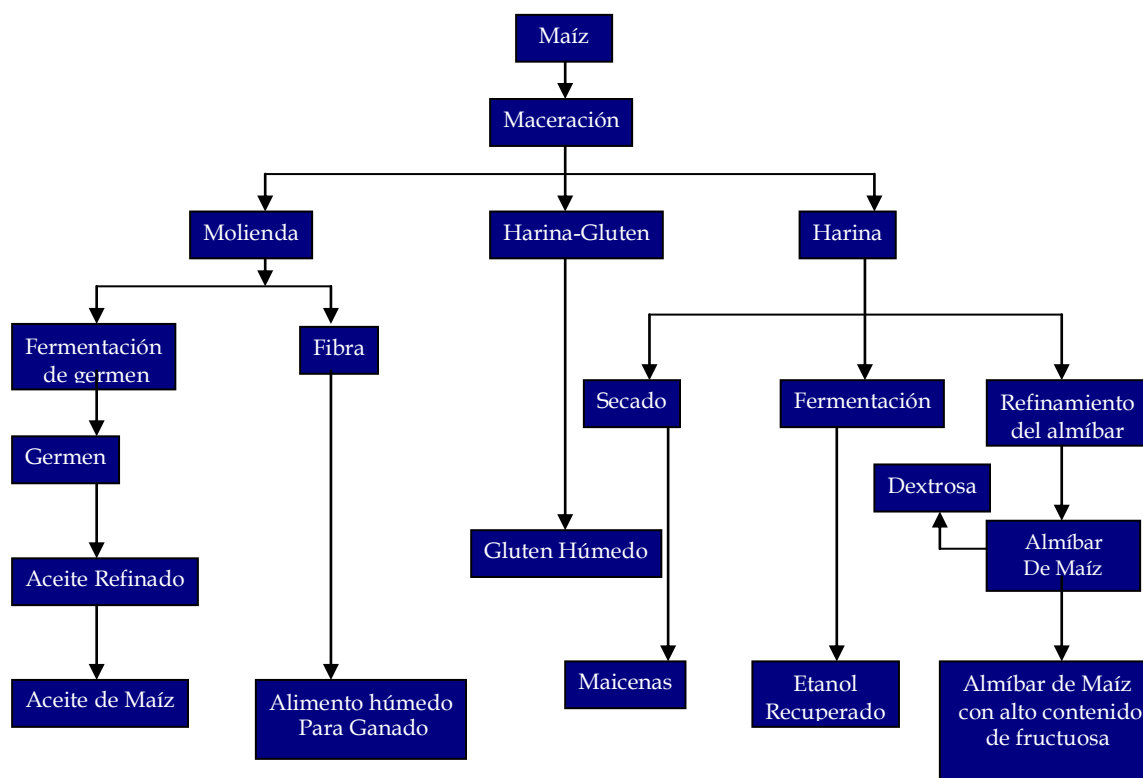


Figura 2.4 Proceso de molido en húmedo.

2.7 Fundamento teórico (Destilación).

En la mezcla simple de dos líquidos solubles entre sí, la volatilidad de cada uno es perturbada por la presencia del otro. En este caso, el punto de ebullición de una mezcla al 50%, por ejemplo, estaría a mitad de camino entre los puntos de ebullición de las sustancias puras, y el grado de separación producido por una destilación individual dependería solamente de la presión de vapor, o volatilidad de los componentes separados a esa temperatura. Esta sencilla relación fue anunciada por vez primera por el químico francés François Marie Raoult (1830-1901) y se llama ley de Raoult. Esta ley sólo se aplica a mezclas de líquidos muy similares en su estructura química. En la mayoría de los casos se producen amplias desviaciones de esta ley. Si un componente sólo es ligeramente soluble en el otro, su volatilidad aumenta anormalmente. En el ejemplo anterior, la volatilidad del alcohol en disolución acuosa diluida es varias veces mayor que la predicha por la ley de Raoult.

La destilación es una operación utilizada con frecuencia para la purificación y aislamiento de líquidos. La destilación aprovecha las volatilidades y puntos de ebullición de los componentes líquidos a separar.

La destilación depende de parámetros como: El equilibrio líquido vapor, temperatura, presión, composición, energía.

- El equilibrio entre el vapor y el líquido de un compuesto esta representado por la relación de moles de vapor y líquido a una temperatura determinada, también puede estudiarse este equilibrio a partir de sus presiones de vapor.
- La temperatura influye en las presiones de vapor y en consecuencia de la cantidad de energía proporcionada al sistema, también influye en la composición del vapor y el líquido ya que esta depende de las presiones del vapor.
- La presión tiene directa influencia en los puntos de ebullición de los líquidos orgánicos y por tanto en la destilación.
- La composición es una consecuencia de la variación de las presiones de vapor y de la temperatura que fijan las composiciones en el equilibrio.

- Puntos de ebullición, son aquellos puntos o temperaturas de compuestos puros a las que sus presiones de vapor igualan a la presión atmosférica, produciéndose el fenómeno llamado ebullición.

En otros sistemas similares como la evaporación y en el secado, normalmente el objetivo es obtener el componente menos volátil; el componente más volátil, casi siempre agua, se desecha. Sin embargo, la finalidad principal de la destilación es obtener el componente más volátil en forma pura. Por ejemplo, la eliminación del agua de la glicerina evaporando el agua, se llama evaporación, pero la eliminación del agua del alcohol evaporando el alcohol se llama destilación, aunque se usan mecanismos similares en ambos casos.

Si la diferencia entre las temperaturas de ebullición o volatilidad de las sustancias es grande, se puede realizar fácilmente la separación completa en una sola destilación.

En ocasiones, los puntos de ebullición de todos o algunos de los componentes de una mezcla difieren en poco por lo que no es posible obtener la separación completa en una sola destilación por lo que se suelen realizar dos o más. Así el ejemplo del alcohol etílico y el agua. El primero tiene un punto de ebullición de $78.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ y el agua de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por lo que al hervir esta mezcla se producen unos vapores con ambas sustancias aunque diferentes concentraciones y más ricos en alcohol. Para conseguir alcohol industrial o vodka es preciso realizar varias destilaciones. La figura 2.5 muestra el diseño típico de una columna de destilación.

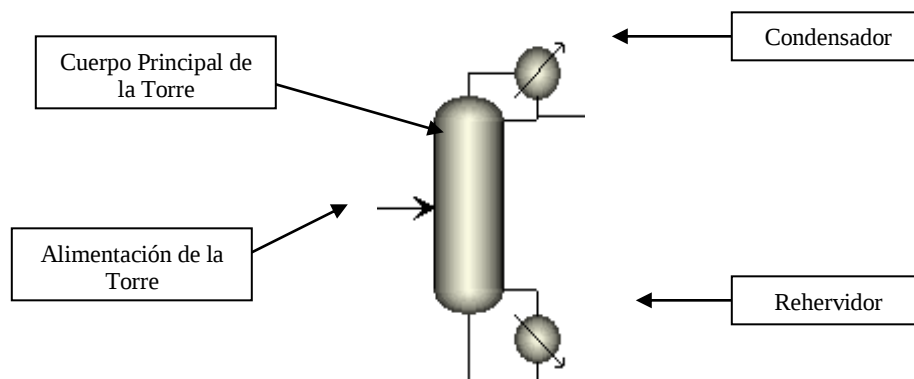


Figura 2.5 Diseño típico de una Columna Destilación con Rehervidor y Condensador.

2.8. ¿Que es un azeotropo?

Un azeótropo es una mezcla líquida de dos o más componentes que posee un único punto de ebullición constante y fijo, y que al pasar al estado vapor se comporta como un líquido puro, o sea como si fuese un solo componente.

Un azeótropo, puede hervir a una temperatura superior, intermedia o inferior a la de los constituyentes de la mezcla, permaneciendo el líquido con la misma composición inicial, al igual que el vapor, por lo que no es posible separarlos por destilación simple.

El azeótropo que hierve a una temperatura máxima se llama azeótropo de ebullición máxima y el que lo hace a una temperatura mínima se llama azeótropo de ebullición mínima, los sistemas azeotrópicos de ebullición mínima son más frecuentes que los de ebullición máxima.

En nuestro caso la mezcla de etanol y agua, que forma un azeótropo para una concentración del 95% en peso de alcohol, que hierve a una temperatura de 78.2 °C. Con una destilación simple se obtiene un alcohol con este título, pero para conseguir un compuesto más puro se necesita utilizar recursos especiales como una destilación azeotrópica.

2.8.1 Equilibrio liquido - vapor y no idealidades

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

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

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

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

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

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

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

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

Sustituyendo las ecuaciones anteriores en $\gamma_i = \frac{\hat{f}}{\hat{f}^{id}}$

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

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

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

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

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

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

Las mezclas ideales pueden presentar una desviación positiva ($y_i P > x_i P^{vap}$) o negativa ($y_i P < x_i P^{vap}$) de la ley de Raoult. Si estas desviaciones son demasiado grandes. Pueden ser que las mezclas tengan un punto de ebullición máximo o mínimo a una presión dada. Para el caso de mezclas azeotrópicas con punto de ebullición mínimo (desviación positiva de la ley de Raoult) la presión total es mayor a la presión de vapor de cualquiera de sus componentes. Como ejemplo en las figuras 2.6, 2.7 y 2.8 se presentan los perfiles de presiones, el equilibrio líquido vapor y el diagrama de fases para la mezcla éter isopropílico-isopropanol.

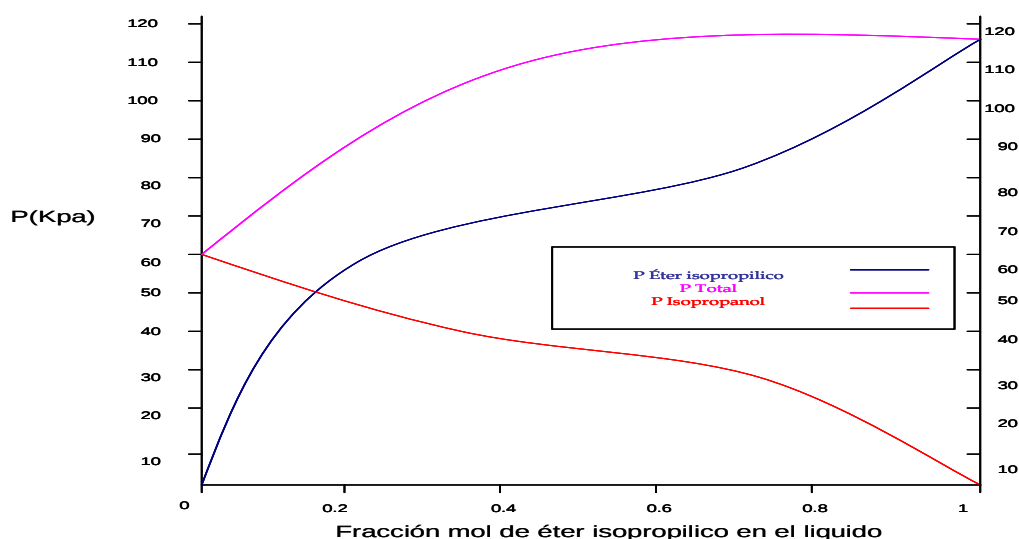


Figura 2.6 Presiones parciales y total para la mezcla éter isopropílico a 70°C.

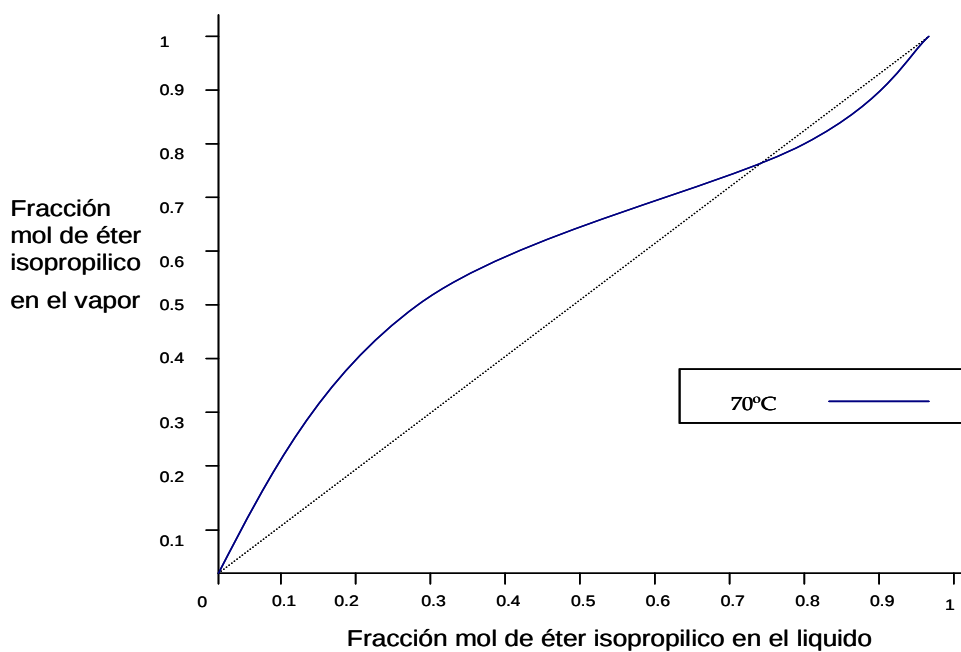


Figura 2.7 Equilibrio molar de éter isopropílico en el líquido.

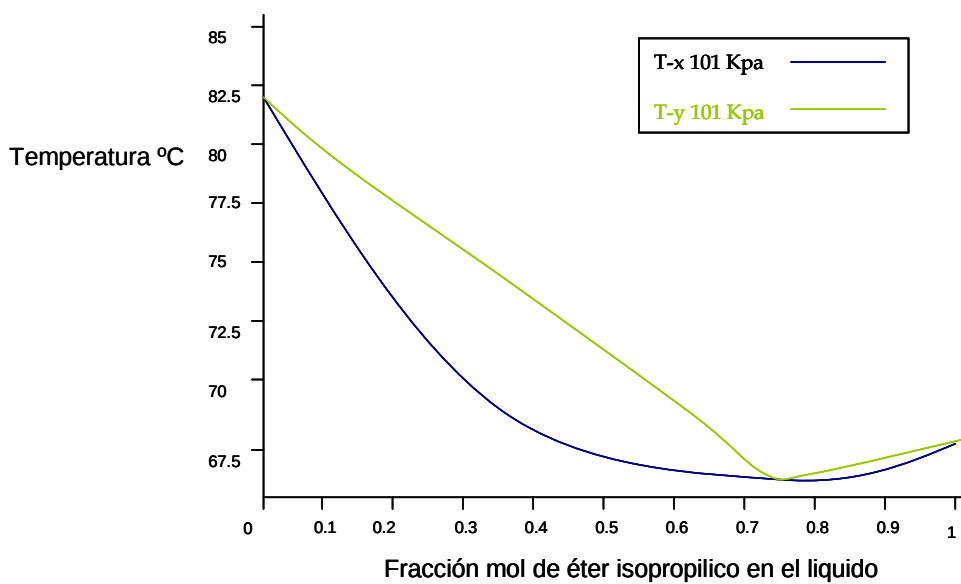


Figura 2.8 Diagrama de fases para la mezcla éter isopropílico-isopropanol.

2.8.2 Factores que influyen para la formación de un azeotropo.

La tendencia para formar un azeotropo depende básicamente de dos factores:

- i) La diferencia entre los puntos de ebullición.**
- ii) El grado de no idealidad de la mezcla.**

i) La diferencia entre los puntos de ebullición. De los componentes puros. En el manual del ingeniero químico (Perry, Green, 1999) se da una regla heurística en el cual se establece que los azeotropos rara vez aparecen en mezclas en las cuales las diferencias entre los puntos de ebullición son mayores a 30 °C.

ii) El grado de no idealidad de la mezcla. Esto depende en gran medida de las fuerzas intermoleculares de los componentes tales como: fuerzas de dispersión, interacciones dipolo-dipolo y puentes hidrogeno (Kim, Simmrock 1997). La presencia de grupos químicos específicos. Particularmente grupos polares frecuentemente genera azeotropos.

2.9 Diferentes tipos de separación de mezclas azeotrópica.

El proceso de producción de etanol puede partir de diferentes fuentes, pero todas las rutas tienen una etapa en común que es la fermentación. Una de las mayores limitaciones de esta etapa, es que el propio etanol se vuelve un inhibidor de su generación ya que sus concentraciones alrededor de 10 % en peso de etanol tanto la velocidad de producción como la de crecimiento de los microorganismos se reduce considerablemente o se termina. Por esto se considera que la alimentación a las secuencias de separación estudiadas en este trabajo es del 10% en peso de etanol.

A través de una destilación convencional se logra separar hasta su punto de azeotropico 96 % en peso. Para la deshidratación de esta mezcla es necesario separar mediante una operación no convencional como son: destilación extractiva, destilación azeotrópica, destilación a vacío, adsorción y preevaporación con membranas.

2.9.1 Destilación Simple

Ocurre primeramente la vaporización, estableciéndose el equilibrio liquido-vapor. Parte del vapor se condensa en las paredes del matraz, pero la gran parte pasa por la salida lateral condensándose debido a la circulación del agua fría por el tubo refrigerante, a este producto se le conoce como, “**destilado**”, y a la porción que queda en el balón de destilación el “**residuo**”, se debe mantener el ritmo de destilación, manteniendo constante la temperatura. Para evitar el sobrecalentamiento de los líquidos es necesario introducir en el balón, núcleos de ebullición y mantener constante el ritmo de destilación. La destilación simple es aplicable en los sistemas que contengan líquidos orgánicos de puntos de ebullición bastante diferenciados, ejemplo: Sistema butanos-etanol, agua-metanol.

2.9.2 Destilación fraccionada

La destilación fraccionada no es nada más que una técnica para realizar una serie completa de pequeñas separaciones (destilación simple), en una operación sencilla y continua, que utiliza el equipo de la figura siguiente. Una columna de destilación fraccionada proporciona una gran superficie para el intercambio de calor, en las condiciones de equilibrio, que se establece entre el vapor que asciende y el líquido (condensado) que desciende. Esto tiene como consecuencia una serie completa de evaporaciones y condensaciones parciales en toda la longitud de la columna de fraccionamiento. Cuando el condensado en algún punto de la columna toma calor del vapor, parte se evapora de nuevo y el vapor formando el mas rico en el componente mas volátil (el de menor ebullición). Al mismo tiempo, cuando el vapor cede calor al condensado, parte del mismo se condensa, siendo este condensado mas rico en el componente menos volátil (el de mayor punto de ebullición), bajo este panorama podemos decir que partiendo de la base de la columna, a medida que aumenta la altura aumenta el enriquecimiento del componente mas volátil e inversamente con el componente menos volátil. También se establece a lo largo de la columna un gradiente de temperaturas que varían desde el punto de ebullición del componente X hasta el punto de ebullición del componente Y. Existe una influencia adicional al equilibrio termodinámico liquido-vapor, y este es el intercambio de energía (perdida) que se verifica a lo largo de la columna de fraccionamiento.

2.9.3 Destilación Extractiva

En química, la destilación extractiva es una de las técnicas usadas para romper un azeótropo. Una de las destilaciones más comunes con un azeótropo es nuestro caso de estudios la mezcla etanol-agua. Usando técnicas normales de destilación, el etanol solo puede ser purificado a aproximadamente el 96%.

Una vez se encuentra en una concentración de 96/4% etanol/agua, los coeficientes de actividad del agua y del etanol son iguales, entonces la concentración del vapor de la mezcla también es de 96/4% etanol-agua, por lo tanto destilaciones posteriores son inefectivas. Algunos usos requieren concentraciones de alcohol mayores, por ejemplo cuando se usa como aditivo para la gasolina. Por lo tanto el azeótropo 96/4% debe romperse para lograr una mayor concentración.

En uno de los métodos se adiciona un material agente de separación. Por ejemplo, la adición de glicerol a la mezcla cambia la interacción molecular y elimina el azeótropo. La desventaja, es la necesidad de otra separación para retirar y recuperar el glicerol. En la figura 2.9 muestra el esquema típico de la destilación extractiva.

La destilación extractiva es un método de separación de mezclas azeotropicas de punto de ebullición mínimo, y ocurre en presencia de una sustancia de alto punto de ebullición, llamada solvente, la cual es completamente miscible con los componentes de la mezcla binaria en todas las proporciones y no forma azeotropos adicionales. El solvente se adiciona a la mezcla azeotrópica de alimentación para alterar las volatilidades relativas de los componentes; debido a su baja volatilidad relativas este tiende a permanecer en la fase líquida, razón por la cual se alimenta en una de las etapas superiores para que su efecto sea aprovechado a lo largo de toda la columna. Generalmente la relación molar de solvente-alimentación esta en el orden de 1 para la separación del componentes principal y el solvente debe tener un punto de ebullición superior a los componentes.

La deshidratación o recuperación completa de etanol a partir de soluciones acuosas por este método ha sido estudiada durante muchos años. Una gran variedad de solventes que modifican la curva de equilibrio liquido-vapor y eliminar el azeótropo ha sido evaluada; entre dichos solventes se encuentran algunos glicoles. (Gavlin, 1998), aminas (Lee, 1985), fenoles hidrofobitos. En la

selección del solvente en la destilación extractiva debe de tomarse en cuenta un numero de factores incluyendo la volatilidad, el costo, corrosividad, presión de vapor, estabilidad térmica, calor de vaporización, reactividad, toxicidad, coeficientes de actividad para la dilución infinita, estructura molecular el cual debe ser cercano al de la magnitud de los componentes de la mezcla, para la separación de componentes y así hacer fácil su recuperación.

Entre los solventes más utilizados para la deshidratación del etanol están: etilenglicol, glicerol, Furfural. La adición de glicoles como solvente extractivo no solo elimina el azeotropo etanol-agua sino que también cambia la curva de liquido-vapor en la zona rica de etanol.

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

Un esquema típico de un proceso de destilación extractiva, que utiliza solvente como agente de separación, consta de una columna pre-concentradora, una columna extractiva con el doble de alimentación y una columna de recuperación del solvente tal como se muestra en la figura 2.9 la alimentación es una mezcla de los componentes A y B a separar los cuales pueden formar un azeotropo de punto de ebullición mínimo o tener una baja volatilidad relativa. El solvente se adiciona a una columna de destilación extractiva en una de las etapas superiores, cerca del condensador y por encima de la etapa de entrada de la alimentación. Uno de los componentes A y el solvente, se envía a la columna de recuperación cuyo destilado es el componente A puro y por el fondo se obtiene el solvente, que se recircula a la columna extractiva (Uyazan, Gil, 2003).

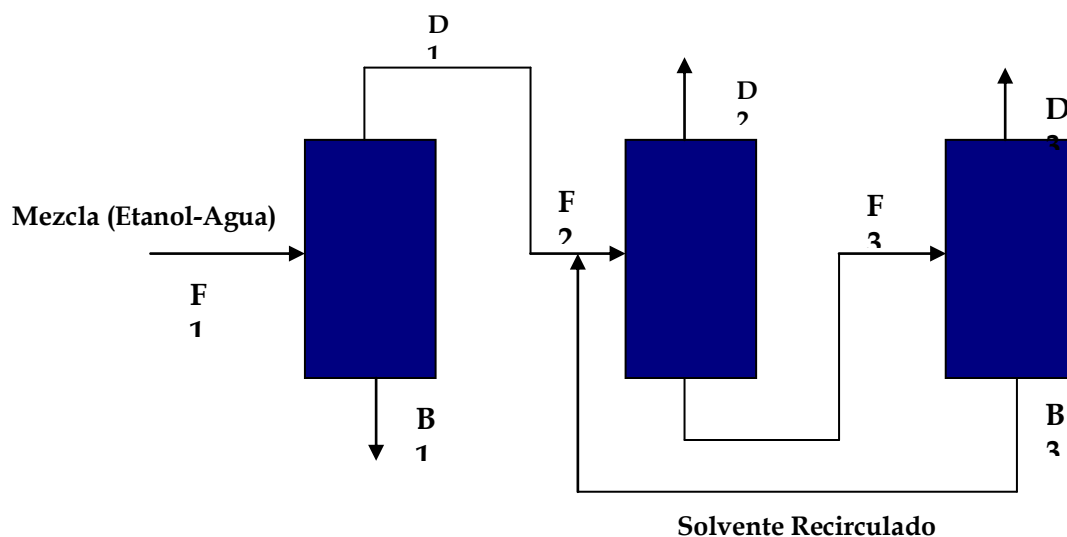


Figura 2.9. Esquema típico de la destilación extractiva.

En la siguiente figura 2.10 se muestra la ubicación de la etapa de alimentación y de cada una de las corrientes de salida dentro de un diagrama ternario para lograr superar las barreras termodinámicas y obtener los tres componentes de manera individual.

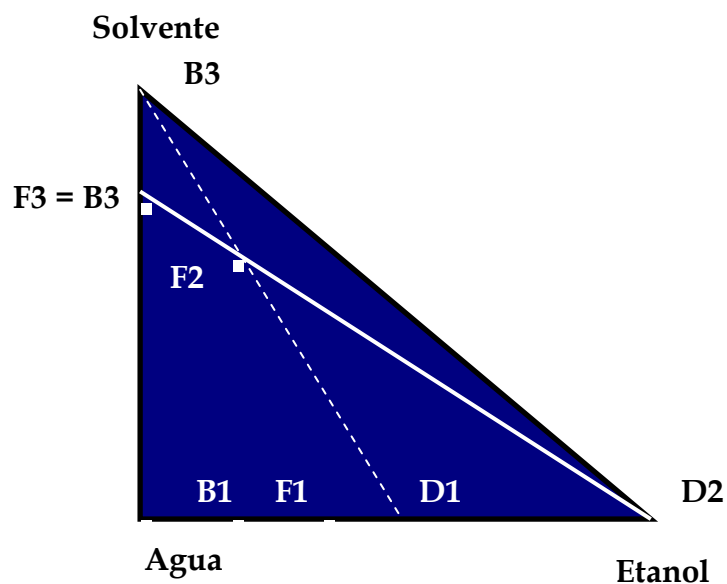


Figura 2.10 Ubicación de las corrientes en un diagrama ternario.

2.9.4 Destilación Azeotrópica

La destilación azeotrópica consiste en la adición de un tercer componente (solvente), a una mezcla de alimentación azeotrópica en una columna de destilación fraccionada, para formar un nuevo azeotropo terciario heterogéneo (ATH) con uno de los componentes de la alimentación formando una segunda fase. Luego este (ATH) es removido como destilado en la columna. En la figura 2.11 se muestra el balance de masa en las tres columnas para obtención de concentraciones y a su vez de flujos.

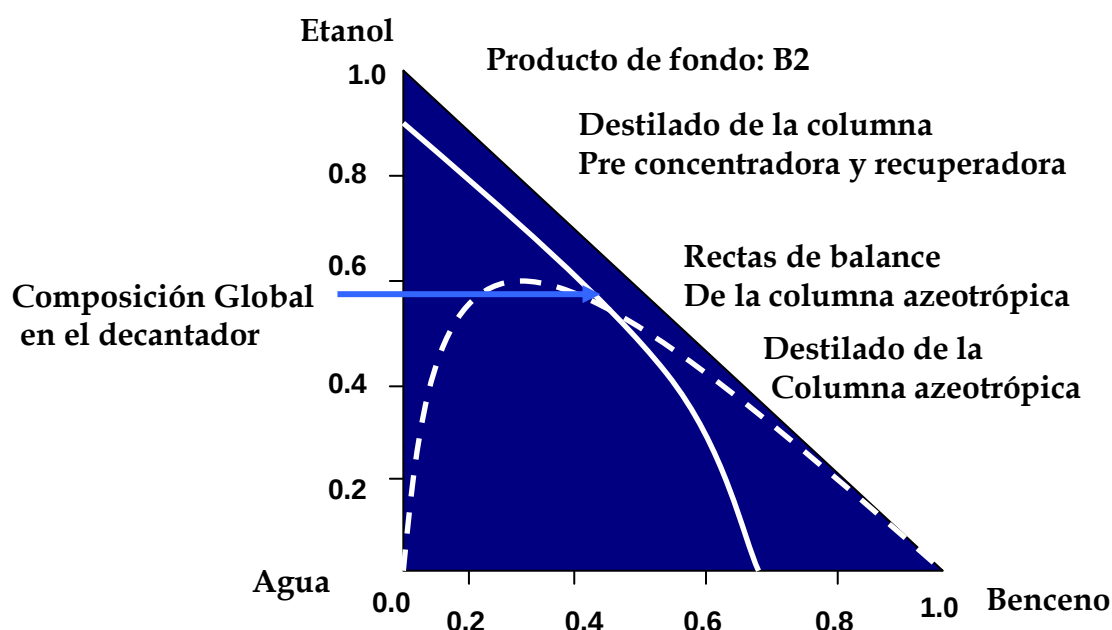


Figura 2.11 Balance de materia en las tres columnas.

El proceso tal como se muestra en la figura 2.12 (Doherty, Caldarola, 1985) consiste en tres columnas: la preconcentradora, la azeotrópica y la recuperadora. En la primera columna la mezcla se lleva a un punto cercano al azeotropo, posteriormente el destilado de la columna preconcentradora se alimenta a la columna azeotrópica. A esta columna se le agrega en un plato de la parte superior el solvente, mientras de la parte inferior se retira el etanol anhidro. El vapor de salida de la parte superior de la columna azeotrópica, tiene una composición igual o cercana a la del azeotropo ternario, se condensa y se lleva a un decantador en donde se forman dos fases inmiscibles en donde la fase orgánica es rica en el solvente la cual es retirada a la tercer columna regeneradora se recircula el solvente puro en esta misma corriente se adiciona el solvente fresco.

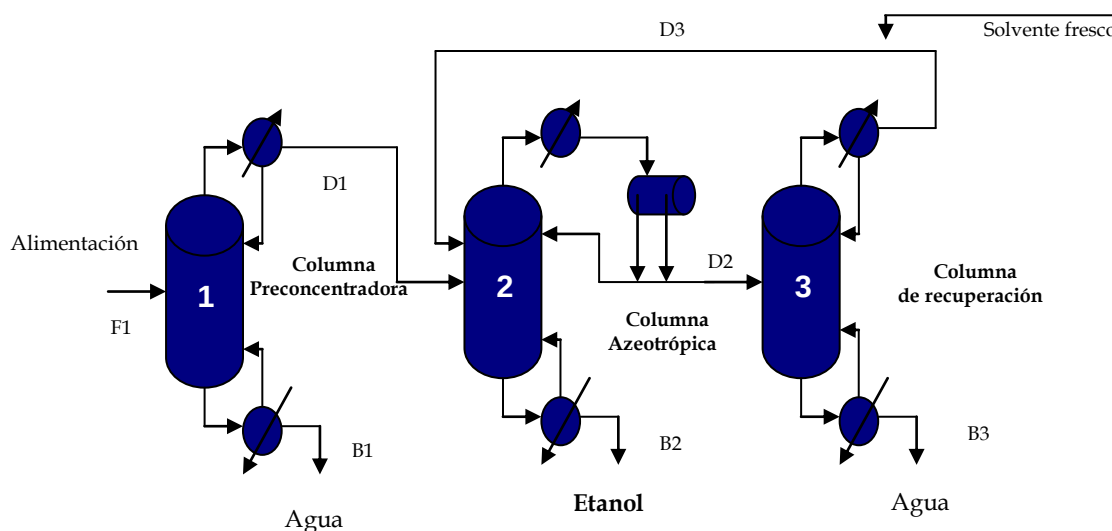


Figura 2.12 Destilación azeotrópica.

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

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

Algunas principales desventajas de la destilación azeotrópica son las siguientes:

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

2.9.5 Destilación a vacío.

Otro método o alternativa, es la variación de la presión en la destilación, se basa en el hecho de que un azeótropo depende de la presión y también que no es un rango de concentraciones que no pueden ser destiladas, sino el punto en el que los coeficientes de actividad se cruzan. Si el azeótropo se salta, la destilación puede continuar.

Para saltar el azeótropo, el azeótropo puede ser movido cambiando la presión. Comúnmente, la presión se fija de forma tal que el azeótropo quede cerca del 100% de concentración, para el caso del etanol, éste se puede ubicar en el 96%. El etanol puede destilarse entonces hasta el 96%. Actualmente se destila a un poco menos del 95.5%. El alcohol al 95.5% se envía a una columna de destilación que está a una presión diferente, se mueve el azeótropo a una concentración menor, tal vez al 93%. Ya que la mezcla está por encima de la concentración azeotrópica actual, la destilación no se “pegará” en este punto y el etanol podrá ser destilado a cualquier concentración necesaria.

2.9.6 Destilación a diferentes presiones.

La destilación de operación tiene un efecto considerable sobre el equilibrio liquido-vapor de un sistema, a tal grado que una mezcla azeotrópica pueda ser separada por una columna de destilación convencional. En la figura 2.13 se reporta el equilibrio liquido-vapor para la mezcla etanol-agua.- Puede observarse que la fracción mol de etanol en el punto azeotrópico se incrementa desde 0.82 a 10 atm. Hasta 0.98 a 0.11 atm y casi desaparece a presiones por debajo de 0.09 atm. La figura 2.14 (Perry, Green, 1999) reporta la temperatura del azeótropo como una función de la presión.

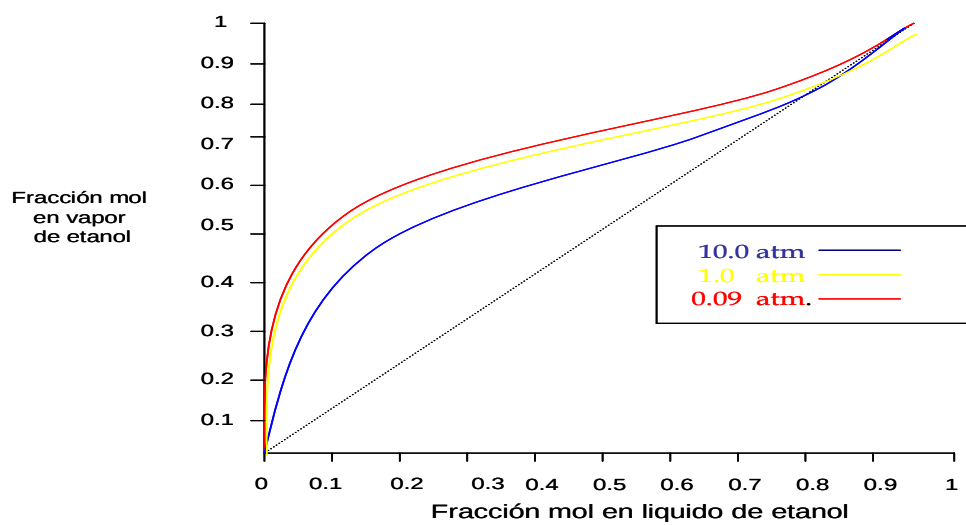


Figura 2.13 Equilibrio liquido-vapor para el etanol-agua.

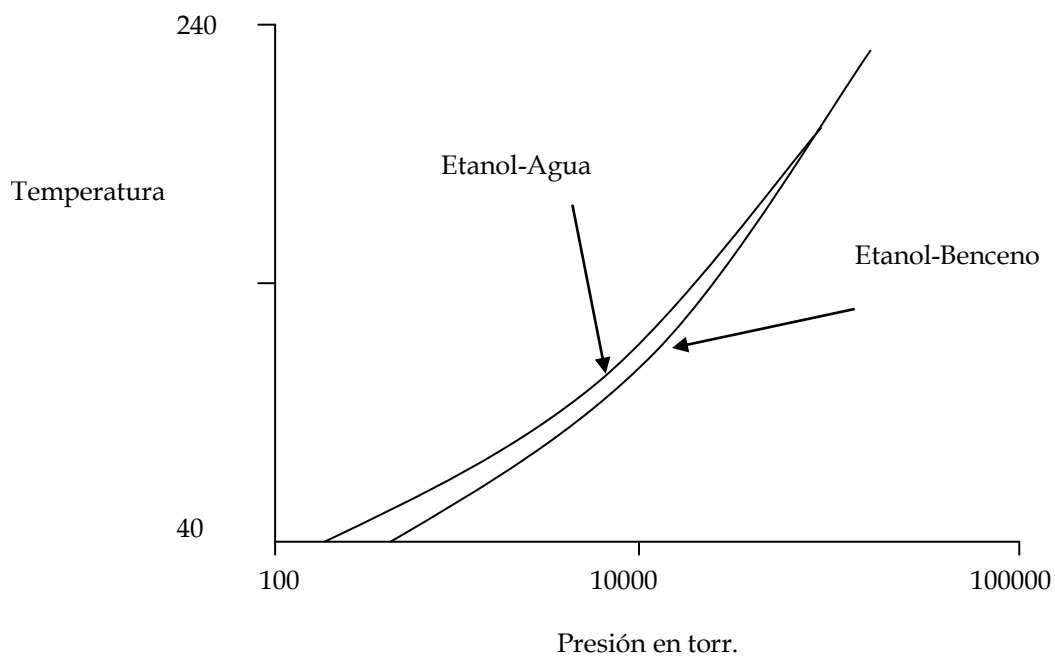


Figura 2.14 Efecto de la presión en la temperatura del azeotropo.

Consideremos una mezcla binaria de A-B con punto de ebullición mínimo tales como los que se presentan en la figura 2.15. Conforme se reduce la presión de P_2 a P_1 la composición de A del azeotropo también disminuye. Una alternativa para separar esta mezcla por una secuencia de columnas operando a diferentes presiones, como se muestra en la figura 2.16: la alimentación total (F_1) a la primer columna, la cual opera a presión baja (P_1), es la suma de la mezcla a separar (F) y una corriente de recirculación que es el destilado de la segunda columna (D_2) con una composición muy cercana al azeotropo pero a lata presión (P_2). Ambas corrientes tienen una fracción molar de A mayor que la del azeotropo pero a baja presión. La corriente del fondo de la primera columna (B_1) es casi a puro. El destilado de la primera columna (D_1) el cual es ligeramente más rico que el azeotropo a baja presión, pero más pobre que el azeotropo a lata presión se alimenta a la segunda columna. De esta columna se obtiene una corriente de fondo (B_2) que es casi puro B, lográndose de esta manera la separación de los componentes.

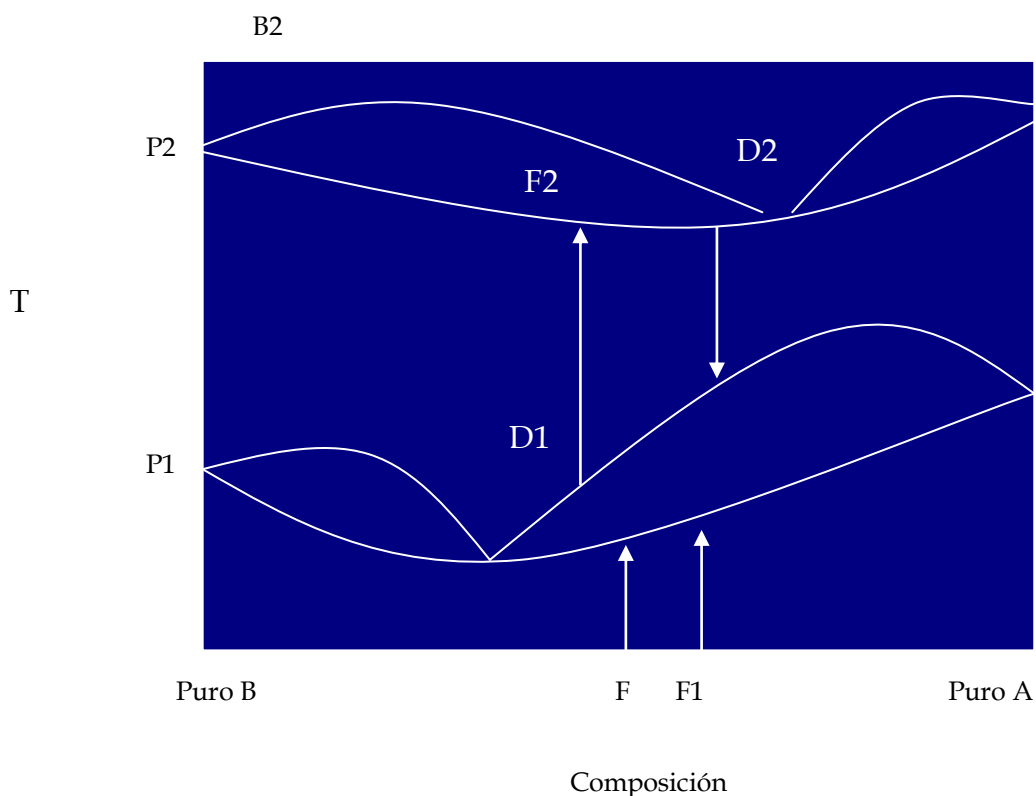


Figura 2.15 Curva T-x-y para un sistema A-B a diferentes Presiones.

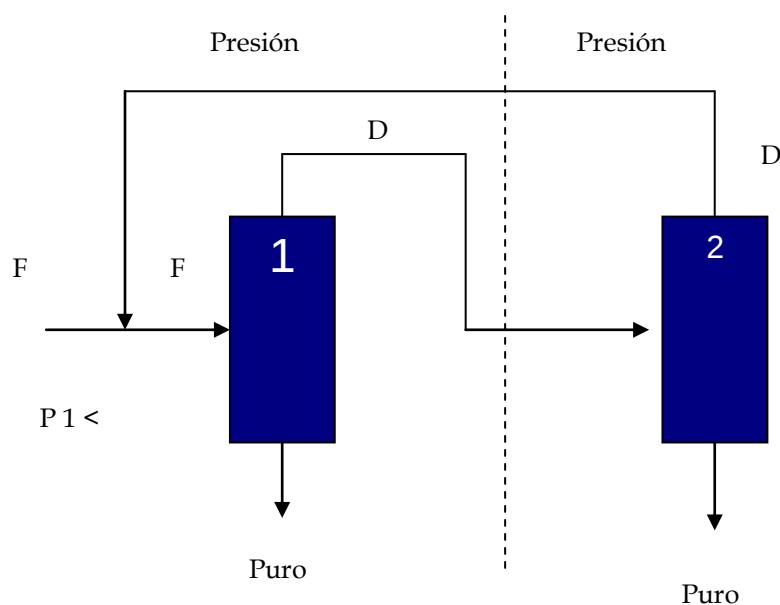


Figura 2.16 Configuración de destilación para un azeotropo de temperatura mínima.

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

2.10 Justificación:

Los procesos de separación hacen parte de las etapas que mas inciden en el costo final del producto. En el mundo la tendencia a remplazar los combustibles fósiles por aquellos de origen renovable como el etanol, genera una demanda del mismo y la necesidad de optimizar los procesos de fermentación, tratamiento de vinazas y deshidratación. En el presente trabajo aborda el problema de la deshidratación a través de la simulación del proceso de destilación extractiva de etanol y se pretende optimizar utilizando utilizando diferentes solventes como glicerol, Furfural y etilenglicol, como agentes de separación.

2.11 OBJETIVOS

2.11.1 Objetivo general.

Obtener etanol anhidro al 99% molar o más con diferentes alternativas.

2.11.2 Objetivo particulares.

- Comparar las diferentes alternativas de separación utilizando diferentes solventes (etilenglicol, furfural y glicerol)
- Optimizar el proceso de deshidratación de etanol por destilación extractiva con solventes (etilenglicol, furfural y glicerol).

2.12 Hipótesis

Es posible producir etanol anhidro a un costo competitivo a través de operaciones no convencionales como lo es la destilación azeotrópica y destilación extractiva.

3. SIMULACION DE ALTERNATIVAS DE SEPARACION.

3.1 Descripción del caso de estudio.

Como se ha reportado en la sección 2.6, el etanol se produce básicamente a partir de recursos naturales que comprenden una etapa de fermentación, por lo que el producto final es un caldo de cultivo con una concentración de alcohol de aproximadamente 10 % en peso. Para fines de comparación con otros trabajos relativos al tema. Se considera que la corriente a separar tiene las condiciones reportadas en la tabla 3.1. (Pinto, R. T. P., 2000) en la que se puede observar que la composición es mayor a la anteriormente señalada.

Tabla 3.1 Especificación de la corriente a separar.

Variable	Valor
Flujo, Kmol/h	100
Temperatura °C	85
Presión, atm	1
Fracción mol etanol	0.11

Como se estableció en los objetivos 2.11, en este trabajo se estudian diferentes alternativas para producir una corriente que contenga al menos 99.0 % molar de etanol. Para ello se hace uso del simulador Aspen Plus 11.1, con operaciones de destilación extractiva. Además de cumplir la restricción de pureza se busca la alternativa que tenga un costo total mínimo, que en una sección posterior se describe su metodología de cálculo.

3.2 Aspectos de diseño de columnas de destilación.

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

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

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

Con el objeto de minimizar el costo total anual de operación de cada una de las secuencias estudiadas. En las figuras 3.1, 3.2, 3.3 se reporta el análisis de sensibilidad para la relación de reflujo, el número total de etapas y la localización

de la etapa de alimentación, respectivamente. Para esto se considera la misma corriente de alimentación especificada en la tabla 3.1 y únicamente la columna preconcentradora. Se aprecia que las tres variables a considerar tienen un efecto significativo sobre el grado de separación logrado.

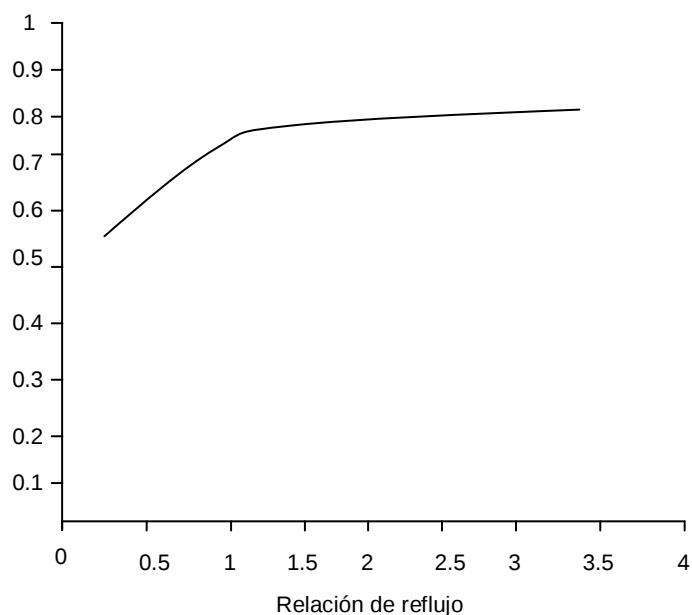


Figura 3.1 Efecto de la relación de reflujo sobre la composición del destilado.

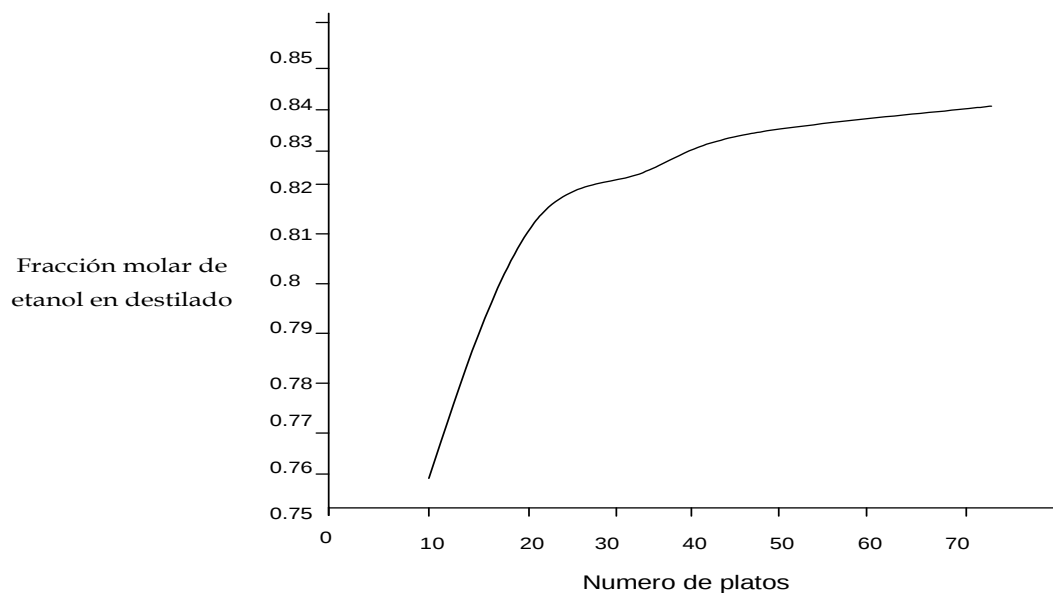


Figura 3.2 Efecto del número de platos sobre la composición del destilado.

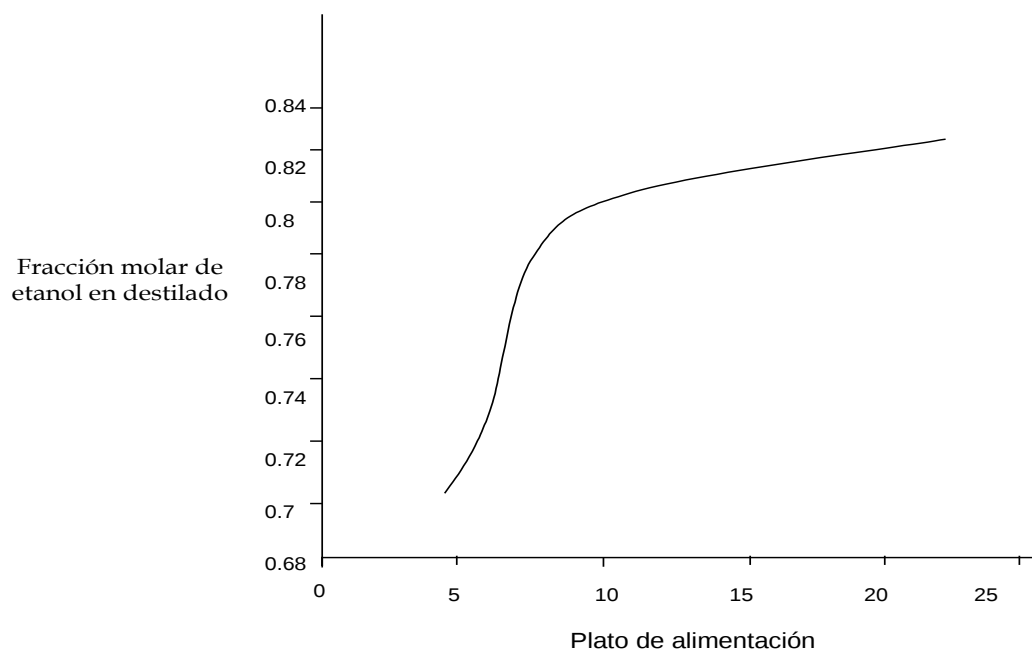


Figura 3.3 Efecto del plato de alimentación sobre la composición del destilado.

3.3 Destilación extractiva

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

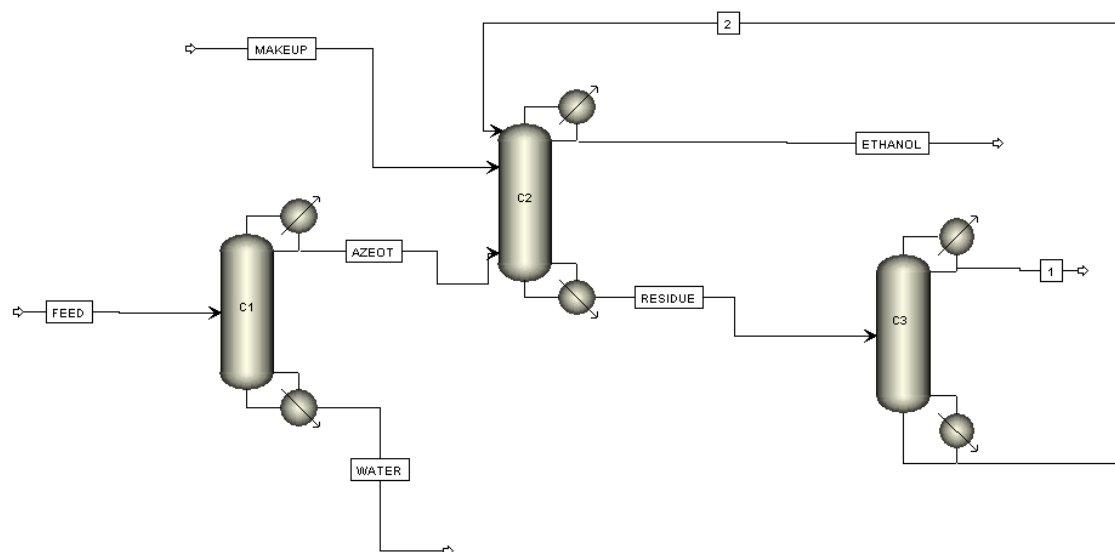


Figura 3.4 Diagrama de flujo del proceso de destilación extractiva.

En la tabla 3.2 se muestran las variables manipuladas en cada una de las columnas así como sus restricciones para realizar la optimización del proceso. A cada una de las columnas y bajo las restricciones de la tabla 3.2 se aplicó el siguiente procedimiento: de manera secuencial se realizó la búsqueda, utilizando como variables el número de platos totales y la localización de la o las alimentaciones. Se realizó la investigación para tres solventes diferentes: etilenglicol que es el más utilizado en la industria, glicerol y furfural como una alternativa renovable y pudieran tener un futuro prometedor.

Tabla 3.2 variables manipuladas y restricciones de destilación extractiva

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

3.4 Cálculo de costos

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

De igual manera se considera que el costo de los internos de las columnas (platos perforados) son pequeños comparados con el costo de la columna. En la tabla 3.3 Se reportan los parámetros y las ecuaciones para el cálculo de los costos de inversión, así los costos de energía (Luyben, 2006).

BASES ECONOMICAS	
Parámetro	Valores
CONDENSADOR	
Coeficiente de transferencia de calor	$0.852 \frac{KW}{^{\circ}Km^2}$
Gradiente de Temperatura	$13.9^{\circ}K$
Costo de Inversión	$7296 \left(\text{Area en } m^2 \right)^{0.65}$
HERVIDOR	
Coeficiente de transferencia de calor	$0.568 \frac{KW}{^{\circ}Km^2}$
Gradiente de Temperatura	$34.8^{\circ}K$
Costo de Inversión	$7296 \left(\text{Area en } m^2 \right)^{0.65}$
COLUMNA	
Costo de Inversión	$17640 \left(\frac{L}{m} \right)^{1.066} \left(\frac{D}{m} \right)^{0.802}$
Costo de energía	$\$4.7/106 * KJ$

$TCA = \frac{\text{Costo de capital}}{\text{Periodo de amortización}} + \text{Costo de energía}$ TCA = Costo total anual	
Periodo de amortización	3 años

Tabla 3.3 Bases económicas

Los costos calculados son en dólares.

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

3.4.1 Longitud de la columna.

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

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

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

3.4.2 Diámetro de la columna.

El diámetro de la columna se determina por la velocidad máxima de vapor. Si la velocidad es muy alta, puede llegarse a la situación indeseable e inoperable de inundación de la columna. Como resultado de la simulación se pueden obtener los perfiles de flujo masico como de densidad a través de la columna. Como la mezcla sujeta a estudio es altamente no ideal, el sistema en el cual la velocidad de vapor y

el flujo molar del mismo se determina la sección transversal y con ello el diámetro. El diámetro de la columna, ASPEN lo calcula utilizando una regla heurística de factor F que esta en unidades inglesas.

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

Donde:

$V_{\max}$ = Velocidad máxima del vapor en $\frac{ft}{s}$

ρ_v = Densidad del vapor en $\frac{lb}{ft^3}$

El factor que utiliza Aspen plus 11.1 es 1 en el sistema ingles o 1.22 en el sistema internacional (SI) (Luyben, 2002). De los perfiles hidráulicos de la columna, ASPEN selecciona la etapa con la velocidad de vapor máxima la cual puede calcularse de manera indirecta con el flujo masico y la densidad del vapor.

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

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

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

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

Donde:

$\overset{\circ}{q}$ = Flujo volumétrico en $\frac{ft^3}{seg}$

$\overset{\circ}{m}$ = Flujo másico $\frac{lb}{seg}$

A = Área de sección transversal en ft^2

D = Diámetro de la columna en ft

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

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

Tenemos que el área de la sección transversal de la columna depende del diámetro de la columna.

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

3.5 Costo de energía.

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

4. RESULTADOS Y ANALISIS

4.1 Separación por medio de destilación extractiva.

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

Tabla 4.1 Resultados de la columna C1 con 30 platos totales

Nf	R	Qcond KJ/h	Qherv KJ/h	D (mts)	L(mts)	Ac m	Ah m
21	5.64	-3294780.15	3390617.29	0.7	20.48	77.21	47.48
22	5.28	-3117245.98	3213083.2	0.68	20.48	73.05	45
23	5.01	-2981027.18	3076864.36	0.67	20.48	69.86	43.09
24	4.83	-2891353.11	2987190.26	0.66	20.48	67.76	41.83
25	4.75	-2855899.12	2951736.29	0.65	20.48	66.93	41.34
26	5.4	-3174397.31	3270234.48	0.69	20.48	74.39	45.8

Tabla 4.2 Resultados de la columna C1 para 30 platos totales.

Nf	Costo columna	Costo condensador	Costo hervidor	Costo energía \$ año	TAC \$ año
21	136151.89	123048.71	89708.67	139483.26	255786.36
22	132121.40	118697.37	86626.84	132179.86	244661.73
23	128965.50	115299.59	842221.63	126576.09	236071.66
24	126882.93	113033.10	82617.89	122887.08	230398.38
25	126051.54	112130.24	81979.19	121428.57	228148.89
26	133429.92	120107.39	87625.29	134530.95	248251.82

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

	Etapas totales, NT								
	30	31	35	38	41	44	47	50	53
Nf	25	26	30	33	35	38	41	44	47
R	4.75	4.56	4.04	3.79	3.61	3.47	3.36	3.28	3.21
Qc (Kj/h)	2855898	2761754	2500878	2377395	2286678	2217313	2163923	2121769	2087793
QH (Kj/h)	2951735	2857591	2596715	2473232	2382515	2313150	2259760	2217606	2951735
D (mts)	0.65	0.64	0.61	0.59	0.58	0.57	0.56	0.56	0.56
L (mts)	20.48	21.21	24.14	26.33	28.53	30.72	32.92	35.11	37.31
Ac (m2)	66.93	64.72	58.61	55.71	53.39	51.96	50.71	49.72	48.93
Ah(m2)	41.34	40.02	36.36	34.04	33.365	32.39	31.65	31.06	30.58
C. Col. (\$)	126051	127354	133984	139845	146057	152478	159074	165777	172546
C. Col. (\$)	112130	109713	102860	99530	97045	95121	93626	92436	91471
C. Col. (\$)	81979	80270	75427	73076	71322	69965	68911	68073	67393
C. Col. (\$)	121428	117555	106823	101743	98011	95158	92962	91227	89830
TAC, \$/año	228148	223334	210914	20589	202820	201013	200166	199990	200300

Tabla 4.3 Resultados de la columna C1.

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

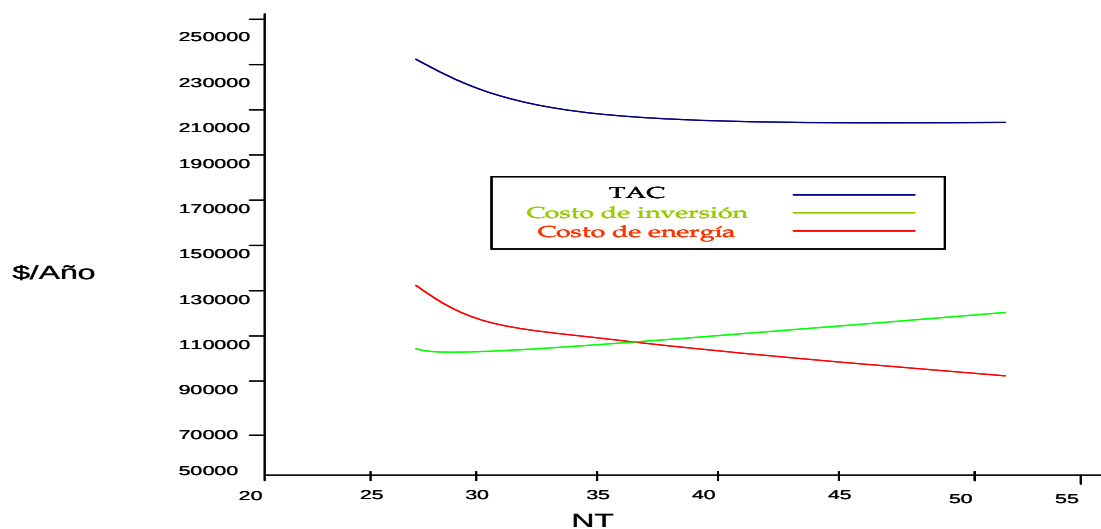


Figura 4.1 Efecto de NT sobre los costos de C1.

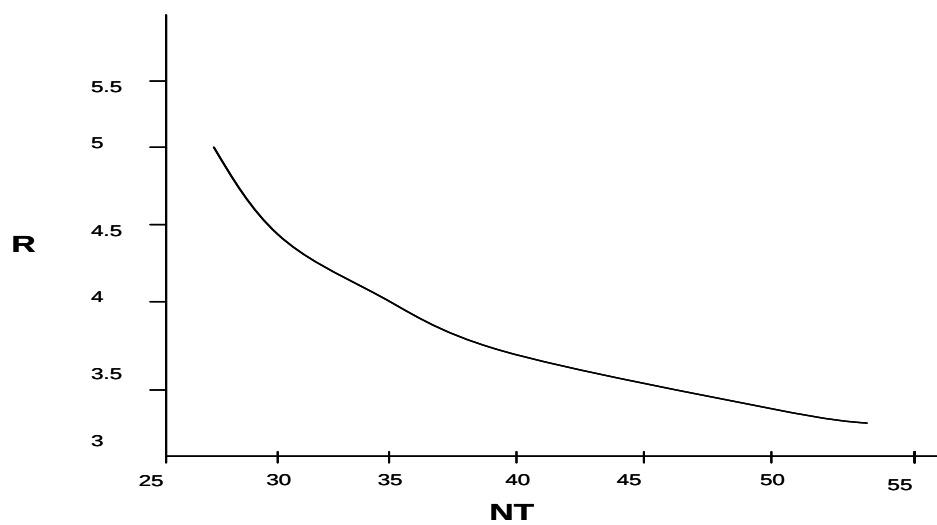


Figura 4.2 Efecto de NT sobre la relación de reflujo de C1.

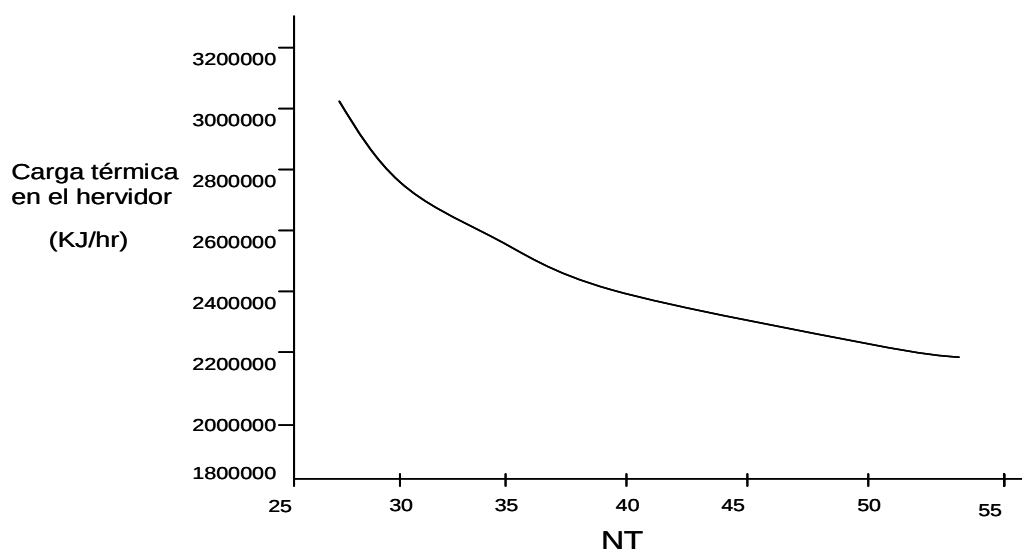


Figura 4.3 Efecto de NT sobre la carga térmica del hervidor de C1.

4.1.1 Destilación Extractiva con etilenglicol.

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

Columna	C2	C3
Etapas de alimentación del solvente	2	-
Presión de operación (Kpa)	101.3	101.32
cantidad fresca de etilenglicol (Kmol/hr)	0.02	-

Tabla 4.4 Condiciones de operación para la columna extractiva con etilenglicol.

Como se muestra en la figura 4.4.1 el costo de inversión es el de mayor impacto en el costo total anual, ya que la relación de reflujo no tiene un cambio significativo con respecto al número de etapas como se muestra en la figura 4.5 el

numero de etapas totales es de 17 que es numero mínimo de etapas requeridas para separar la mezcla azeotrópica hasta el 99 % molar de etanol.

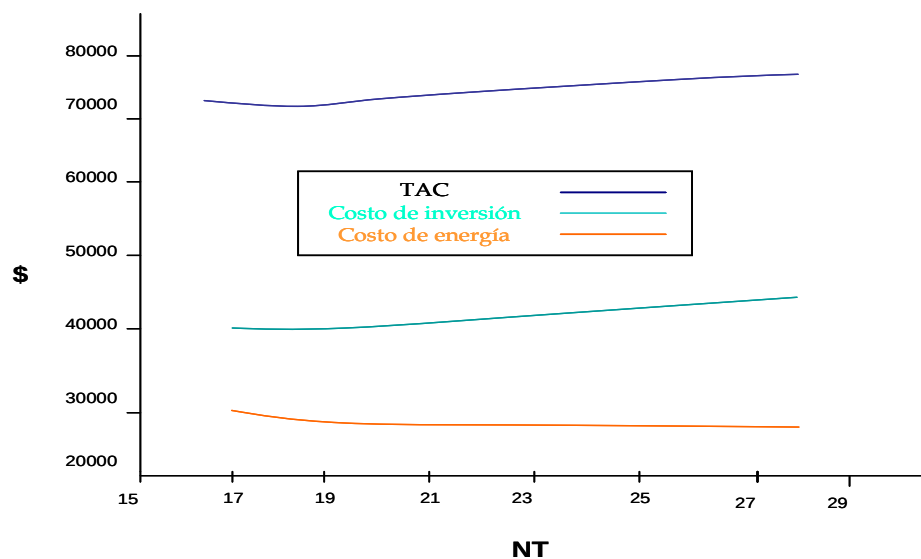


Figura 4.4 Efecto de NT sobre los costos de C2 con etilenglicol.

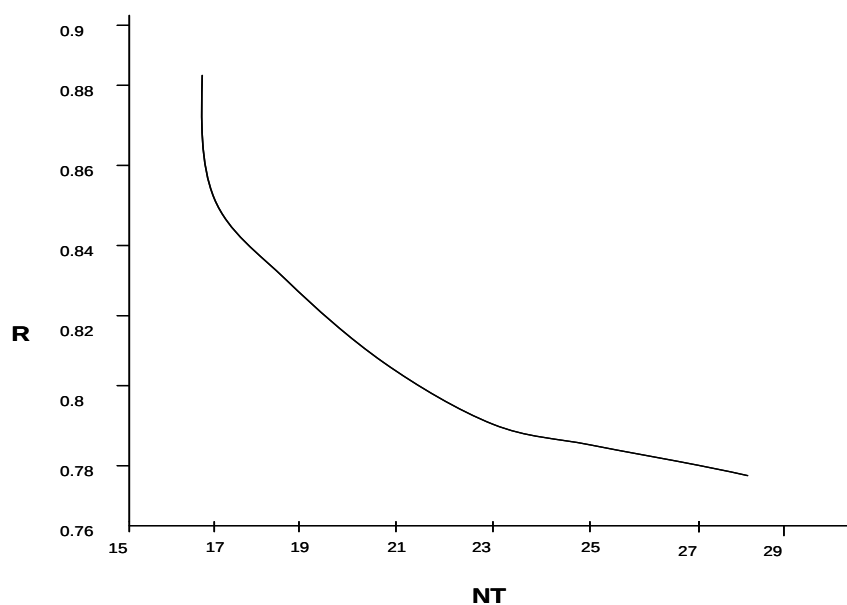


Figura 4.5 Efecto de NT sobre la relación de reflujo de C2 con etilenglicol.

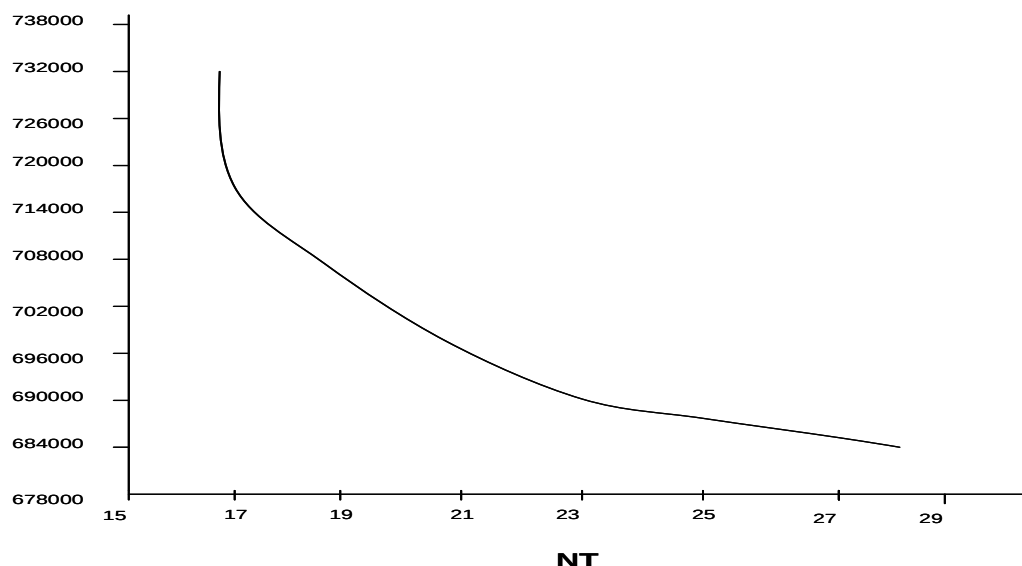


Figura 4.6 Efecto de NT sobre la carga térmica del hervidor de C2 con etilenglicol.

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

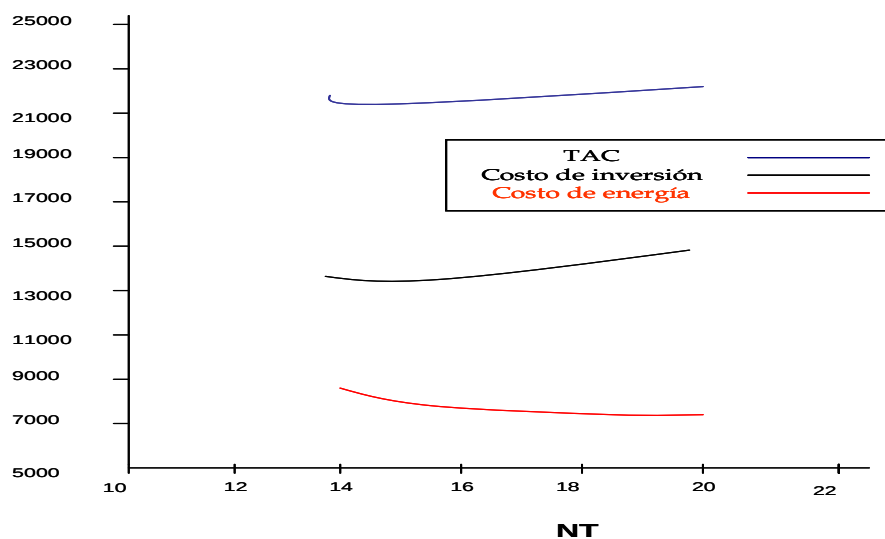


Figura 4.7 Efecto de NT sobre los costos de C3 con etilenglicol.

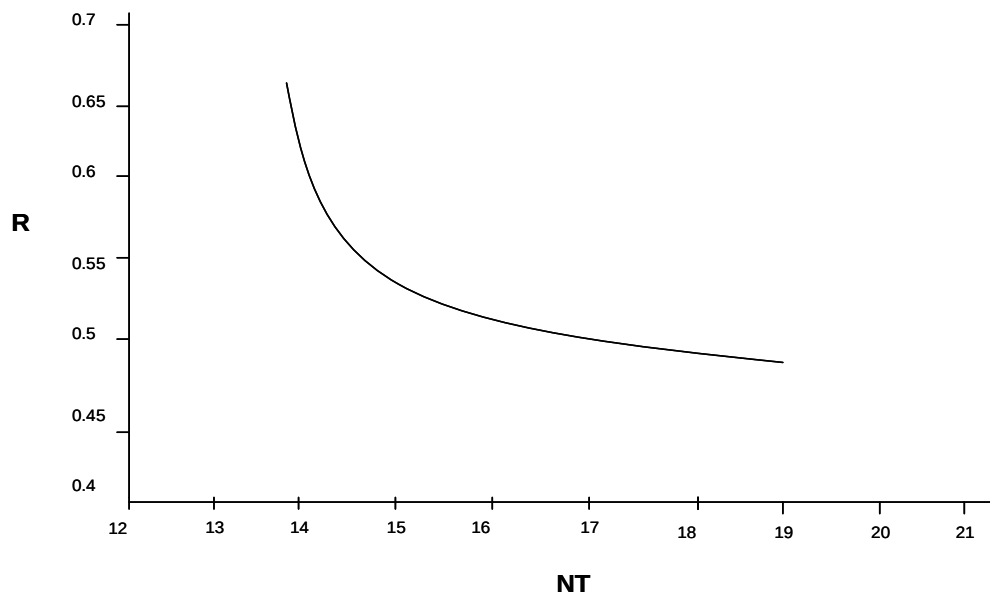


Figura 4.8 Efecto de NT sobre la relación de reflujo de C3 con etilenglicol.

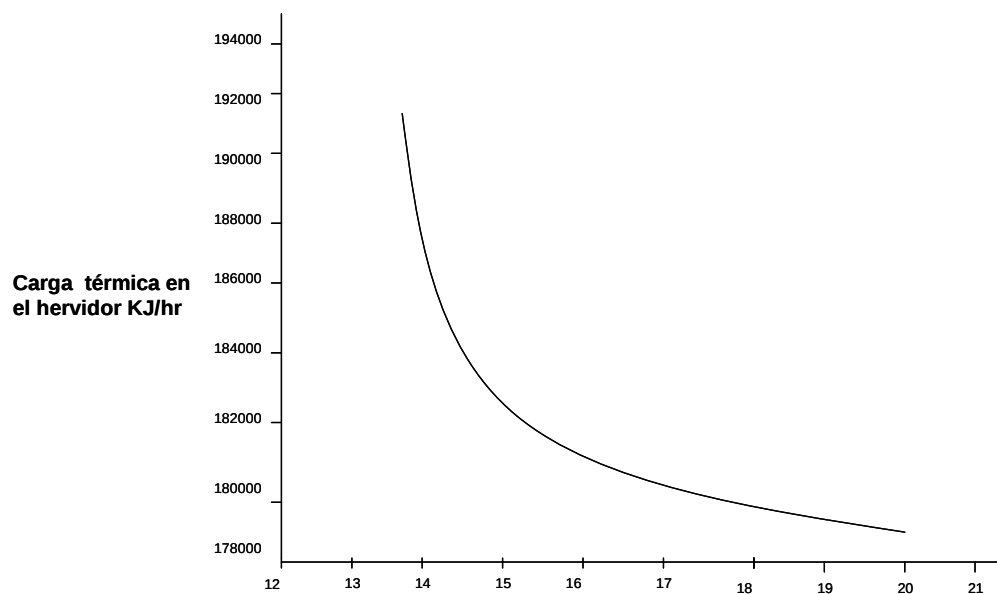


Figura 4.9 Efecto de NT sobre la carga térmica del hervidor de C3 con etilenglicol.

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

Tabla 4.5 Parámetros optimizados para la destilación con etilenglicol.

Columna	C1	C2	C3
Numero total de etapas	50	17	15
Etapas de alimentación	44	12	6
Relación de reflujo	3.28	0.87	0.56
Carga térmica del hervidor (KJ/hr)	2217606.38	730750.03	184322.77
Costo de energía (\$/año)	91227	30084.84	7588.53
Costo de inversión	108763	40764.46	13887.7
Costo total anual (\$/año)	199990	70849.3	21476.23

4.1.2 Destilación Extractiva con glicerol

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

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

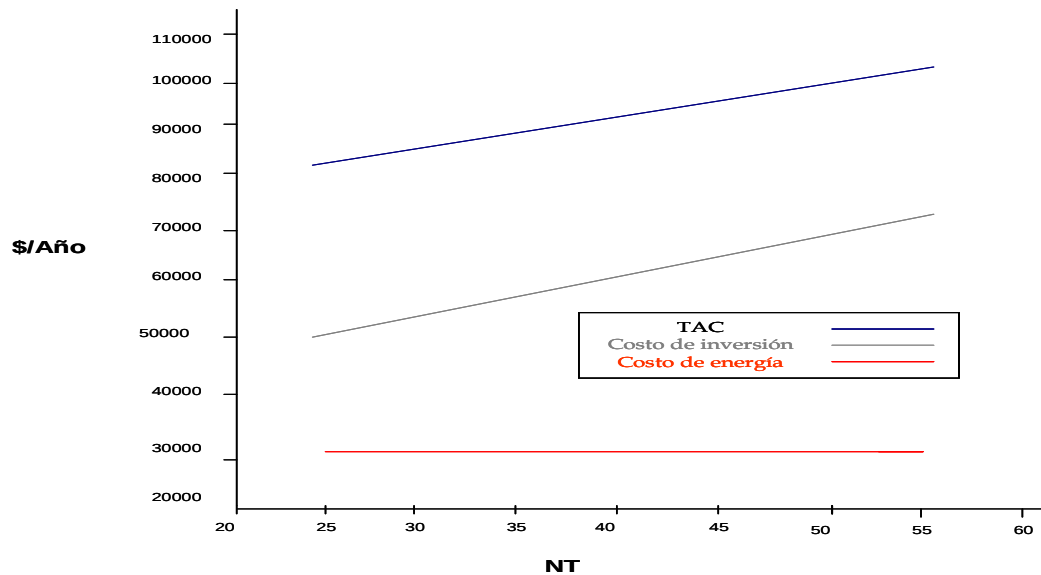


Figura 4.10 Efecto de NT sobre los costos de C2 con glicerol.

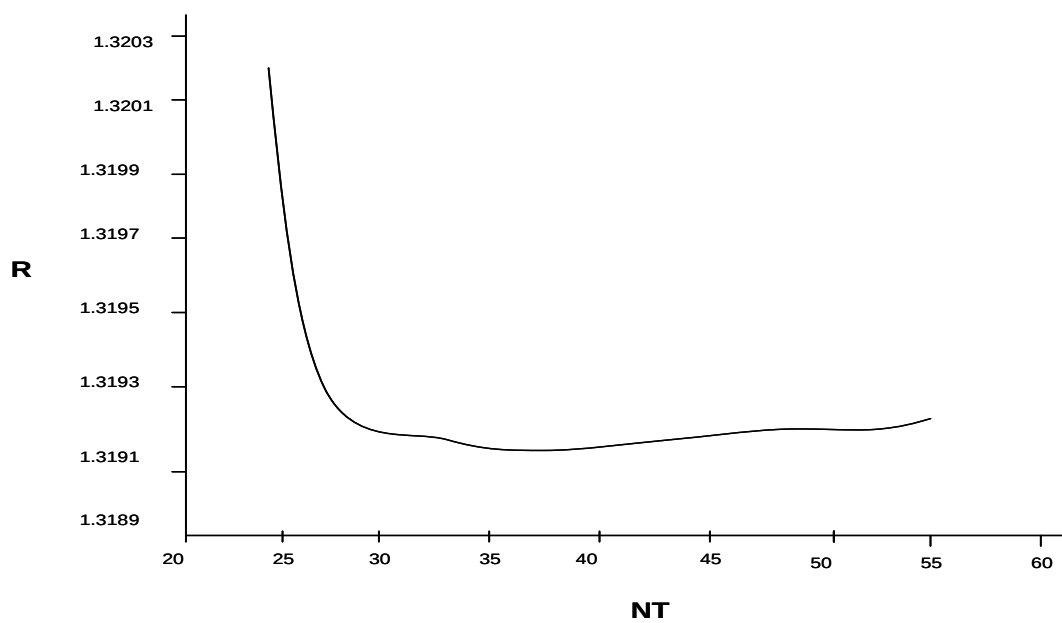


Figura 4.11 Efecto de NT sobre la relación de reflujo de C2 con glicerol.

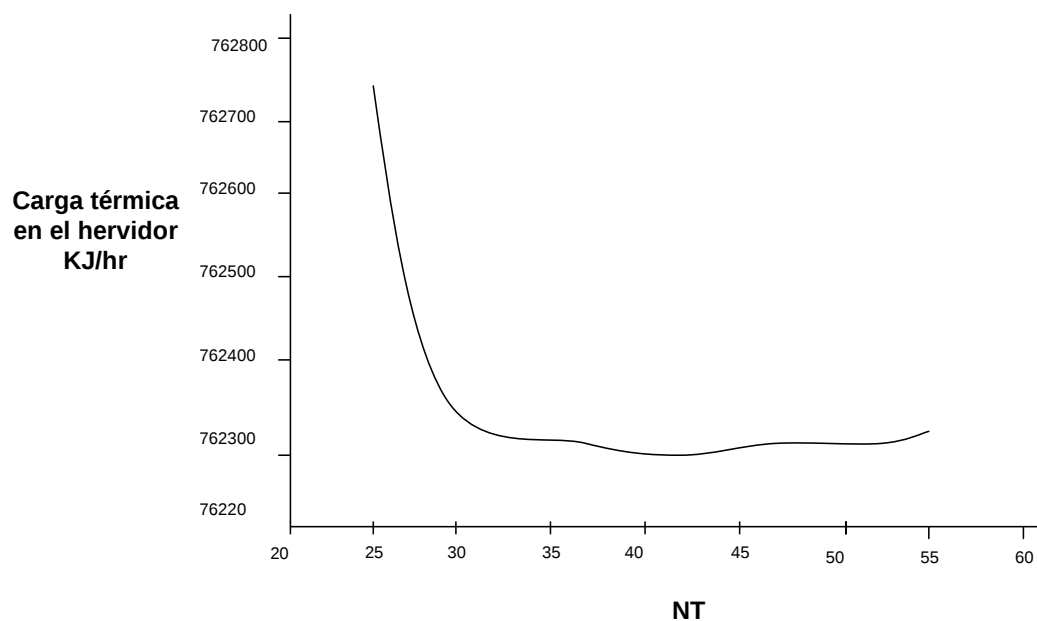


Figura 4.12 Efecto de NT sobre la carga térmica del hervidor de C2 con glicerol.

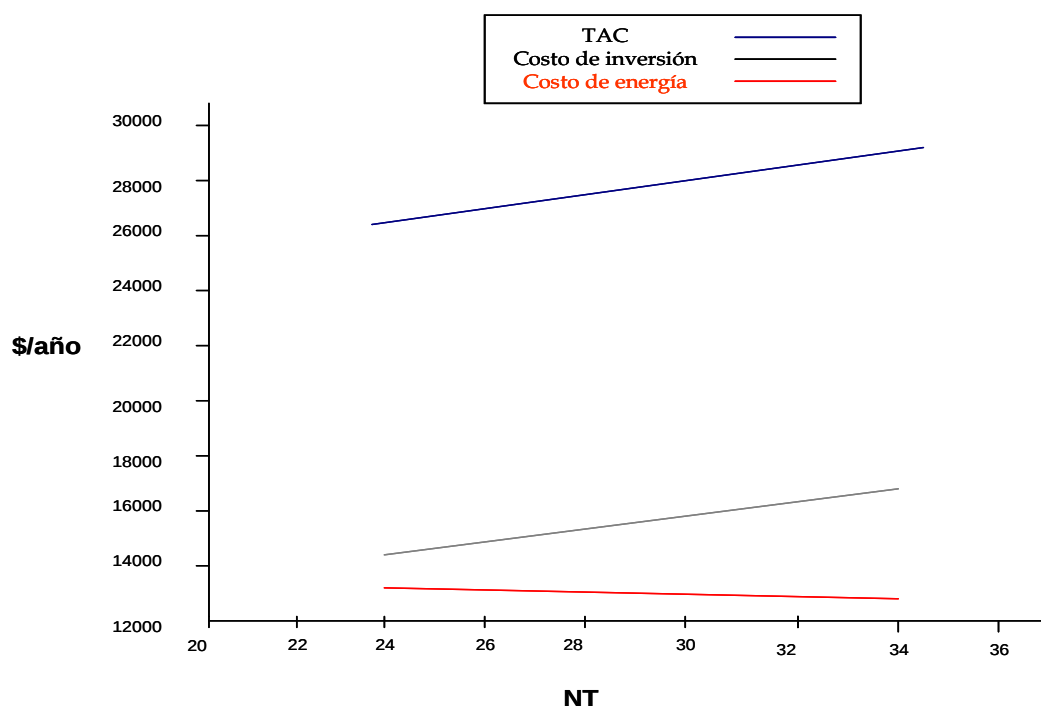


Figura 4.13 Efecto de NT sobre los costos de C3 con glicerol.

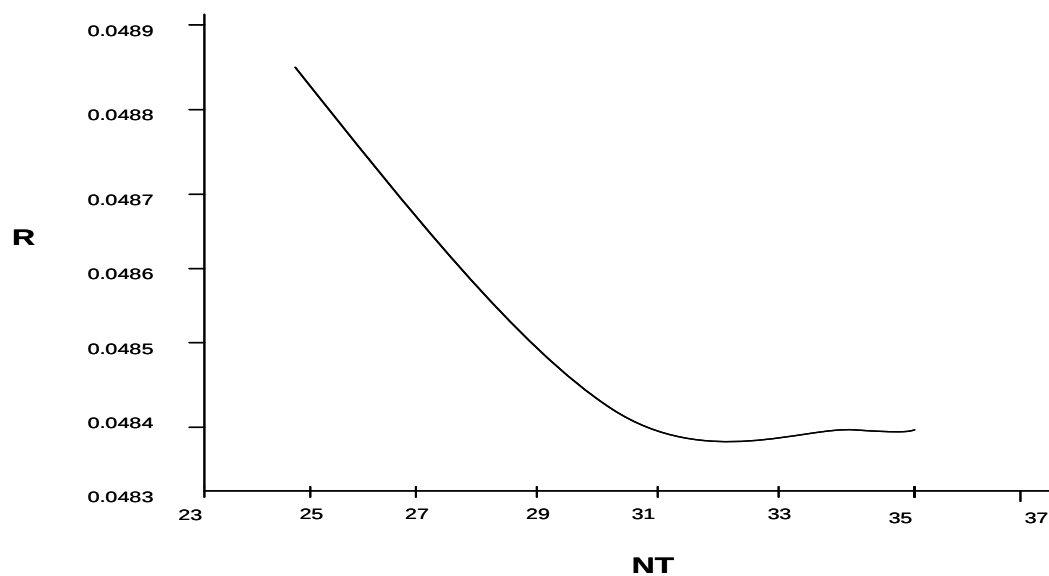


Figura 4.14 Efecto de NT sobre la relación de reflujo de C3 con glicerol.

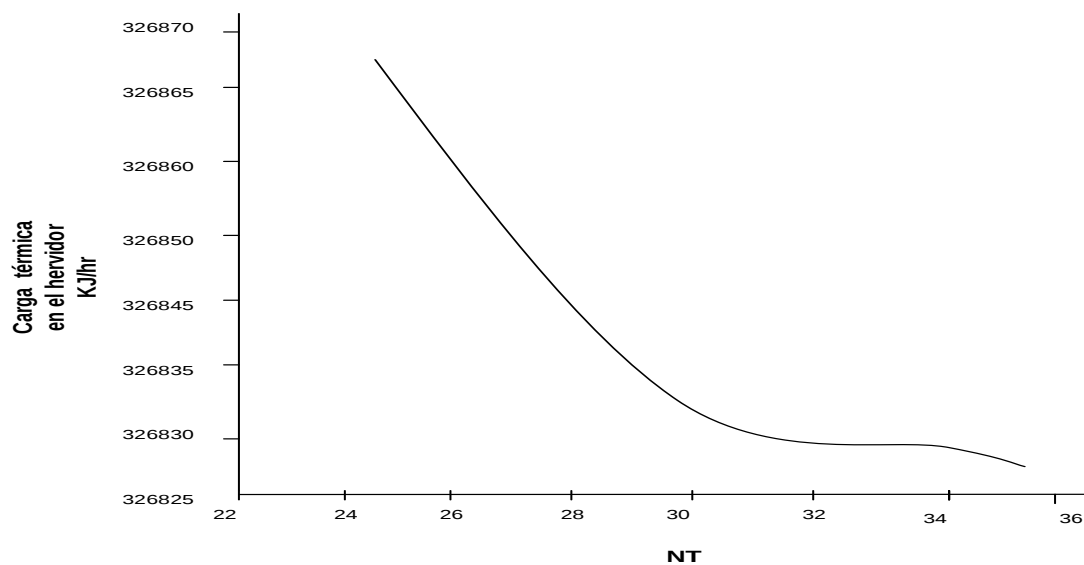


Figura 4.15 Efecto de NT sobre la carga térmica del hervidor de C3 con glicerol.

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

Tabla 4.6 Parámetros optimizados para la destilación con glicerol

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

4.1.3 Destilación Extractiva con Furfural.

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

Al igual que la destilación con solventes anteriores (etilenglicol y glicerol) las columnas C2 y C3 tiene la misma tendencia; el costo de inversión es mas elevado que el de energía. Los resultados optimizados se muestran en las figuras 4.16 a 4.20.

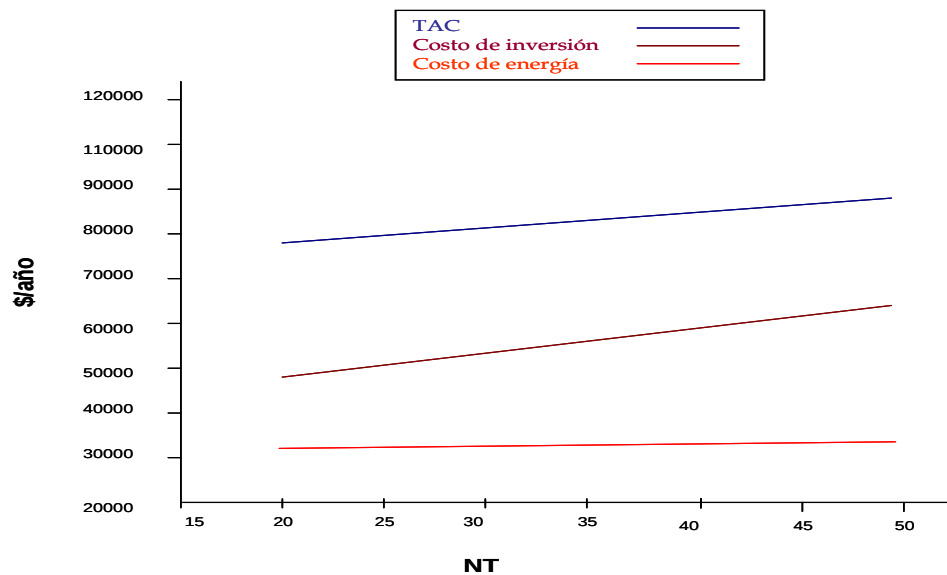


Figura 4.16 Efecto de NT sobre los costos de C2 con furfural.

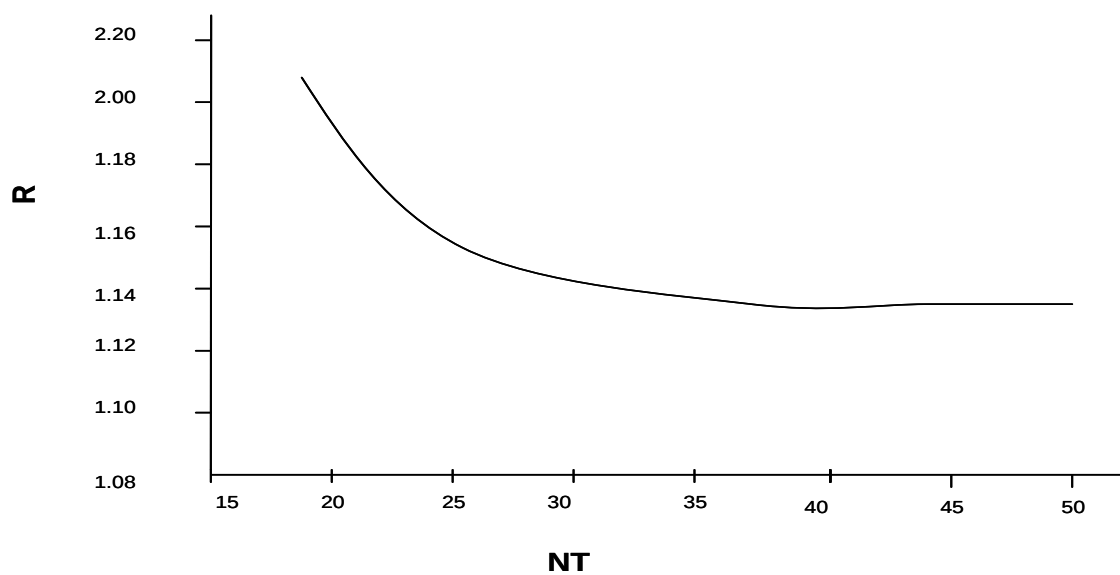


Figura 4.17 Efecto de NT sobre la relación de reflujo de C2 con furfural.

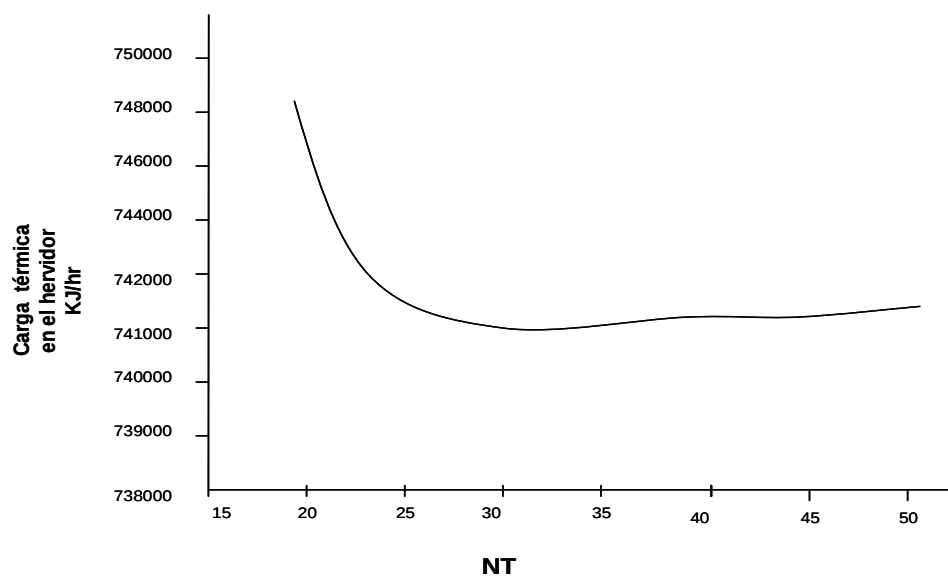


Figura 4.18 Efecto de NT sobre la carga térmica del hervidor de C2 con furfural.

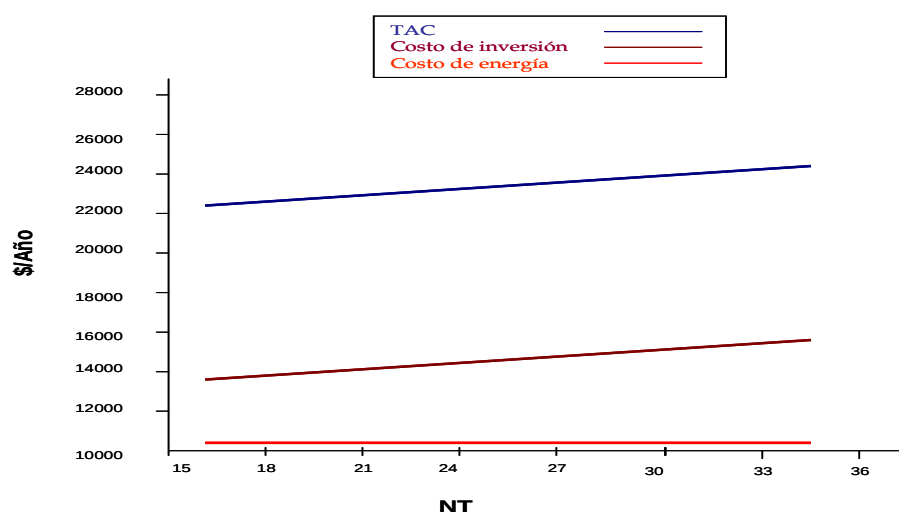


Figura 4.19 Efecto de NT sobre los costos de C3 con furfural.

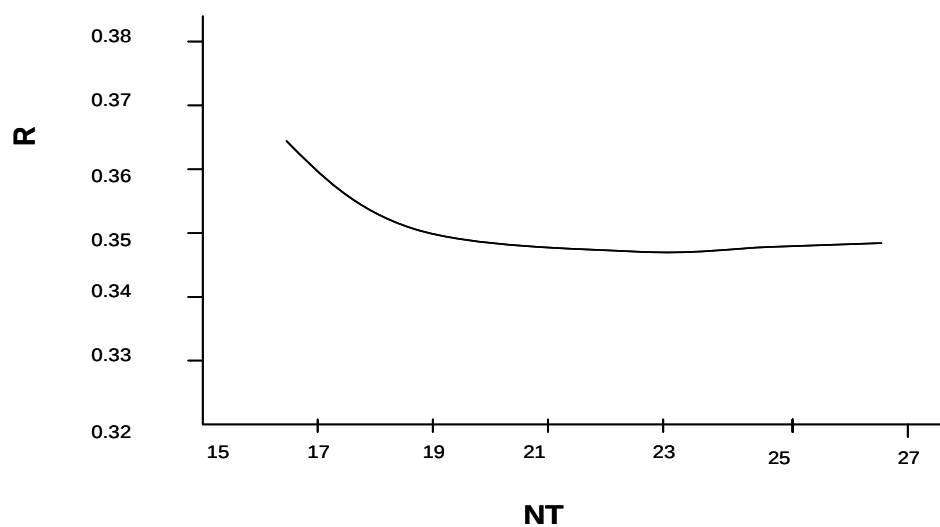


Figura 4.20 Efecto de NT sobre la relación de reflujo de C3 con furfural.

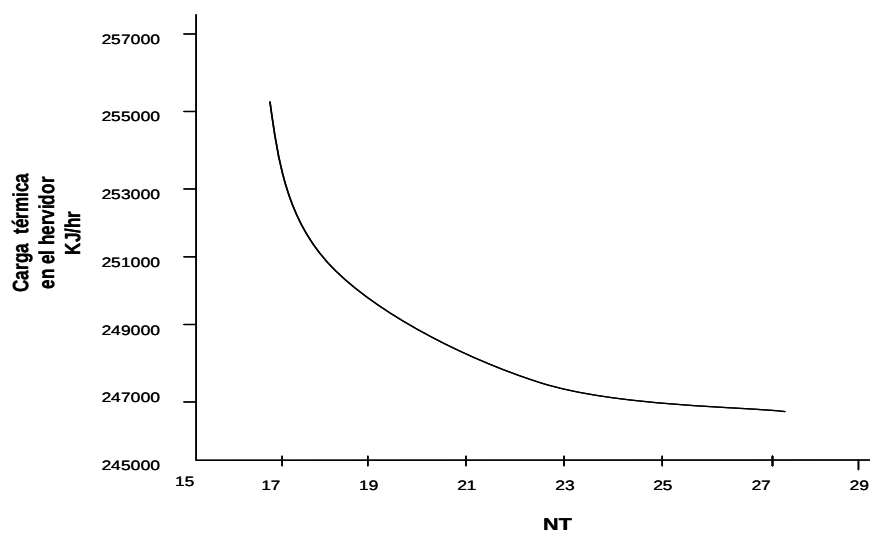


Figura 4.21 Efecto de NT sobre la carga térmica del hervidor de C3 con furfural.

Los parámetros optimizados para la secuencia de separación que utiliza furfural se reportan en la tabla 4.7 la columna recuperadora de solvente es la que tiene menor numero de etapas, pero en comparación con el solvente etilenglicol los costos son más elevados por lo que el etilenglicol el menor costo total anual siendo esta la mejor opción.

Tabla 4.7 Parámetros optimizados para la destilación con furfural.

Columna	C1	C2	C3
Numero total de etapas	50	27	19
Etapas de alimentación	44	22	12
Relación de reflujo	3.28	1.15	0.35
Carga térmica del hervidor (KJ/hr)	2217606.38	741840.68	249855.18
Costo de energía (\$/año)	91227	30542.34	10322.76
Costo de inversión	108763	47341.38	14003.48
Costo total anual (\$/año)	199990	80974.46	23432.14

De acuerdo a la figura 4.22 de los costos totales y comparando las alternativas propuestas en este proyecto tenemos que la mejor alternativa es la destilación con etilenglicol.

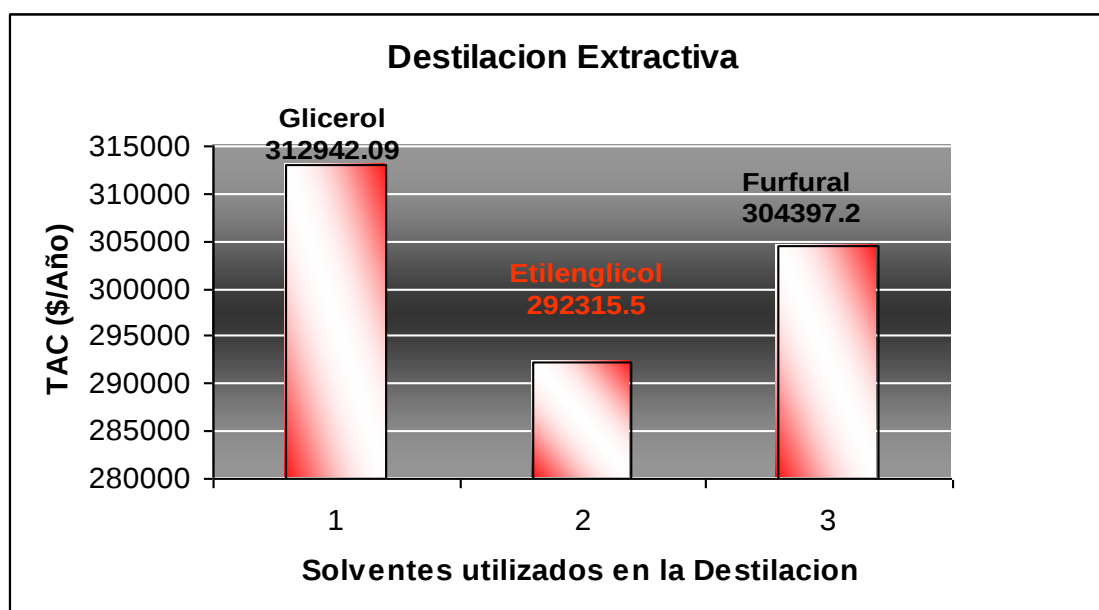


Figura 4.22 Comparación de las alternativas del proyecto.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- Es posible romper el azeotropo de la mezcla etanol-agua por destilación extractiva con solventes como los que fueron utilizados en este trabajo (etilenglicol, furfural y glicerol) para obtener etanol anhidro con una concentración 99% molar. De los solventes utilizados, los resultados muestran que con etilenglicol ($C_2H_6O_2$) se tiene un costo menor total anual de operación y esto lo hace ser la mejor opción de las tres con una diferencia de \$20626.59/año (dólares) (6.5%) con respecto al glicerol y \$12081.68/año (dólares) (3%) con respecto furfural, esto es por que las columnas C2 y C3 requirieron casi el doble de etapas que de las utilizadas con etilenglicol.

ANEXO I

GUIA PARA HACER LA SIMULACIÓN DEL PROCESO EN ASPEN TECH

¿Por qué utilizar un simulador de procesos?

La simulación de un proceso nos permite predecir el comportamiento de un proceso usando relaciones básicas de la ingeniería, por ejemplo masa y balances de energía, equilibrio químico y de fases. Introduciendo los datos termodinámicos confiables, condiciones de funcionamiento reales, y modelos rigurosos del equipo, se puede simular el comportamiento real de una planta. Con la ayuda de la simulación se puede diseñar plantas, mejores y aumentar la ganancia económica de las ya existentes.

Guía para hacer la simulación en Aspen Tech

Abrir el simulador Aspen plus Interfase dando clic con el mouse en **Inicio** como se muestra en la figura 1-A después seleccione **todos los programas**, desplase el mouse a **Aspen Tech**, **Aspen Engineering Suite**, **Aspen Plus 11.1** y haga clic en **Aspen Plus User Interface** y abra una ventana como en la Figura 1-A.

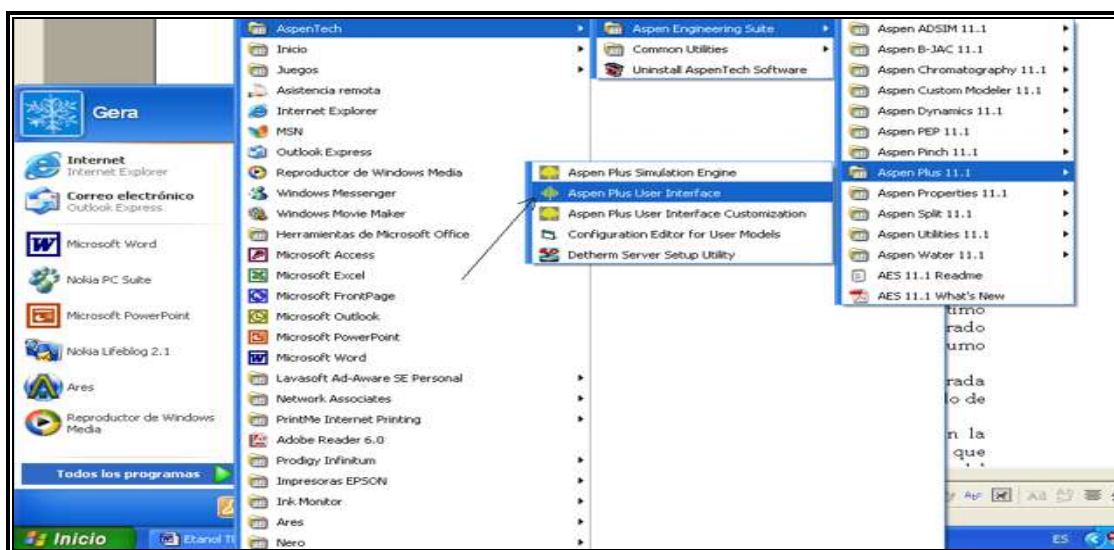


Figura 1-A Como abrir el simulador.

Aquí tienes la oportunidad de abrir ya un trabajo existente o una hoja en blanco, señalar con el mouse **Blank simulation** como se muestra en la figura 2-A.

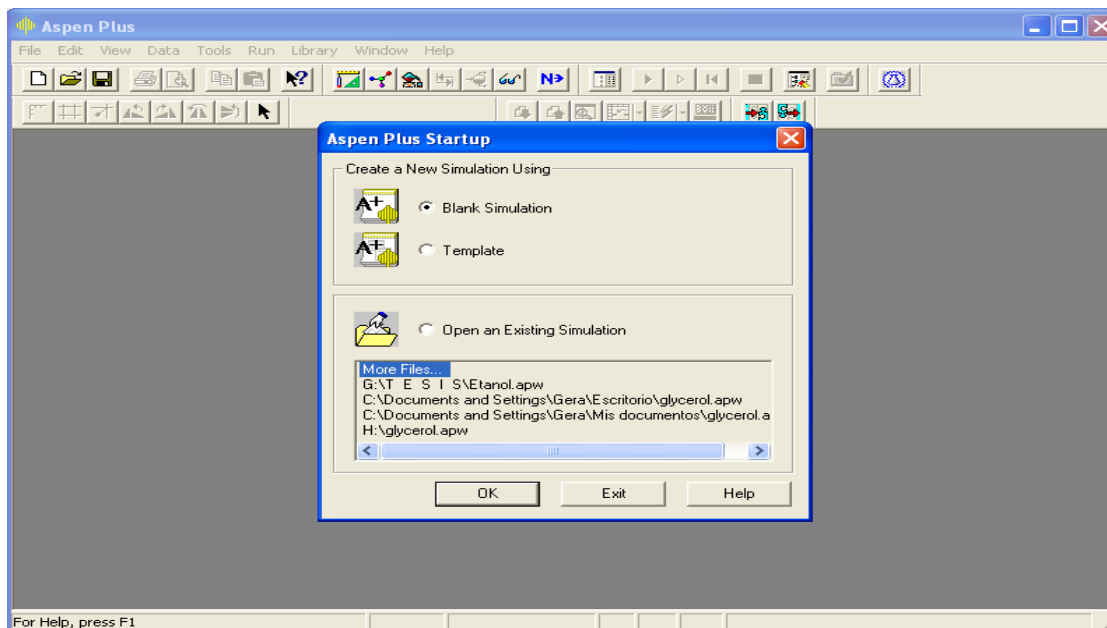


Figura 2-A. Abrir un trabajo ya existente o uno nuevo.

Enseguida escoger Server type en el modo **Local PC**, OK para ir a la ventana principal de Aspen Plus y empezar a usar el simulador como se muestra en la figura 3-A.

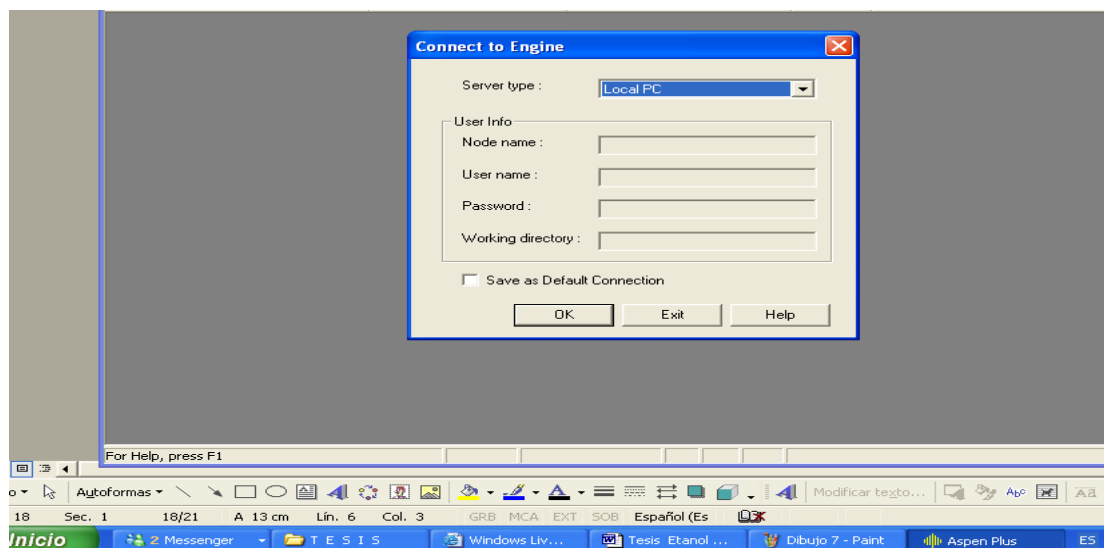


Figura 3-A Tipo de servidor.

En seguida el simulador muestra la ventana principal de **Aspen Plus** como se muestra en la figura 4-A.

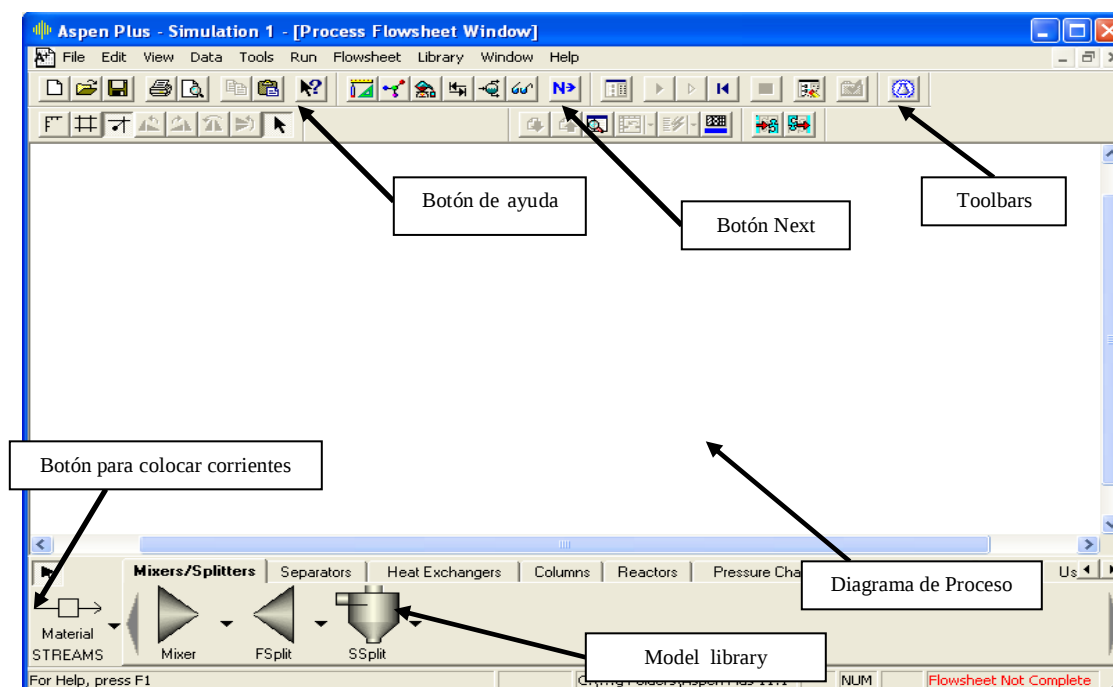


Figura 4-A Ventana principal de Aspen Plus.

Botones del simulador que nos serán de gran ayuda en cualquier proceso que se desee simular.

 **NEXT.** Muestra los pasos a seguir para especificar la simulación del proceso.

 **MATERIAL STREAMS.** Indica las corrientes que podemos utilizar en un equipo.

 **HELP.** Brinda ayuda antes y durante la elaboración de nuestro proceso.

 **STREAM.** Permite especificar las corrientes de proceso.

 **PROPIEDADES FÍSICAS.** Nos permite modificar las propiedades físicas de nuestro proceso

 **COMPONENTES.** Nos lleva a modificar los componentes del proceso.

Model library: Permite escoger los diferentes equipos de proceso como reactores intercambiadores de calor, bombas, torres de destilación, etc. Como se muestra en la figura 5-A.

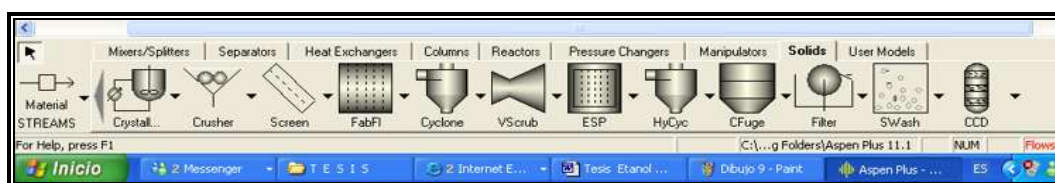


Figura 5-A. Model library

Seleccionar una columna de destilación en la pestaña **COLUMNS** como se muestra en la figura 6-A.

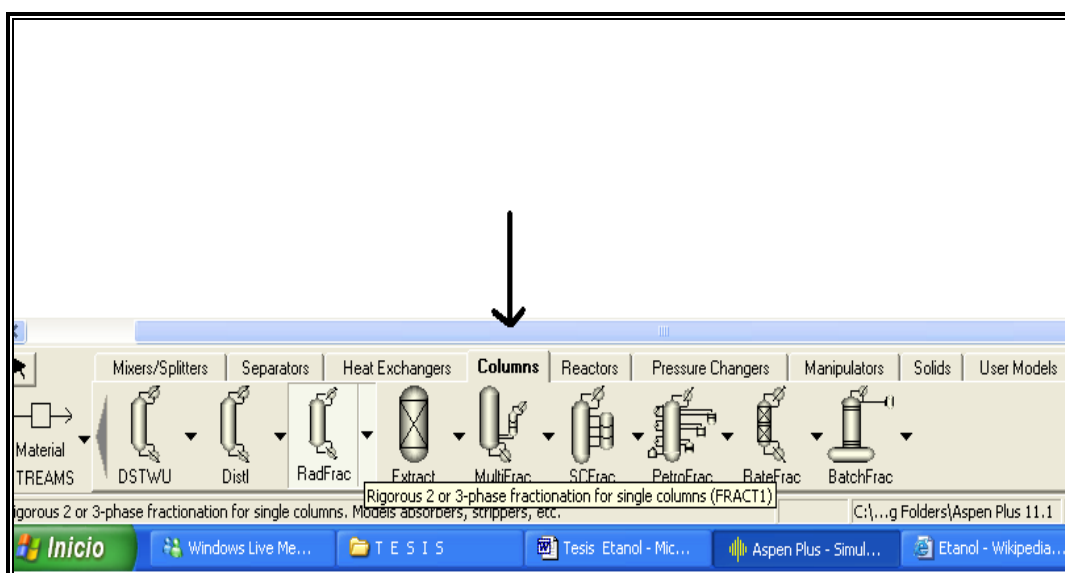


Figura 6-A. Seleccionar una columna de destilación en la pestaña COLUMNS

Seleccionar una columna de destilación con Reboiler y Condensador Redfrac como se muestra en la figura 7-A.

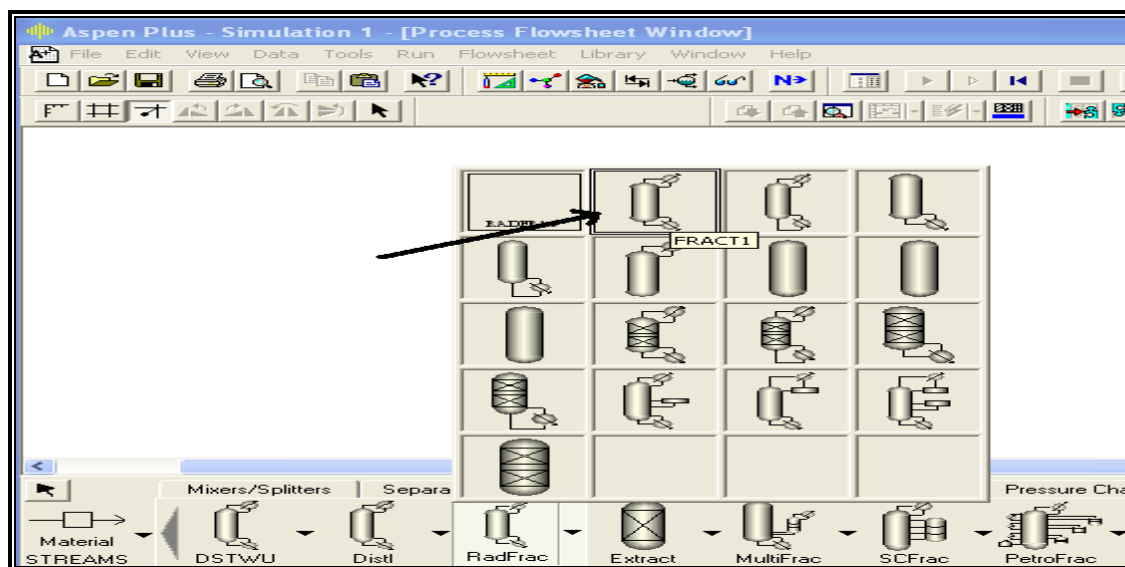


Figura. 7-A Columna de destilación con Reboiler y Condensador Redfrac.

Colocar la columna de destilación sobre el espacio en blanco como se muestra en la figura 8-A y es importante deshabilitar esa opción si no se desean agregar más columnas dando clic al botón derecho del mouse.

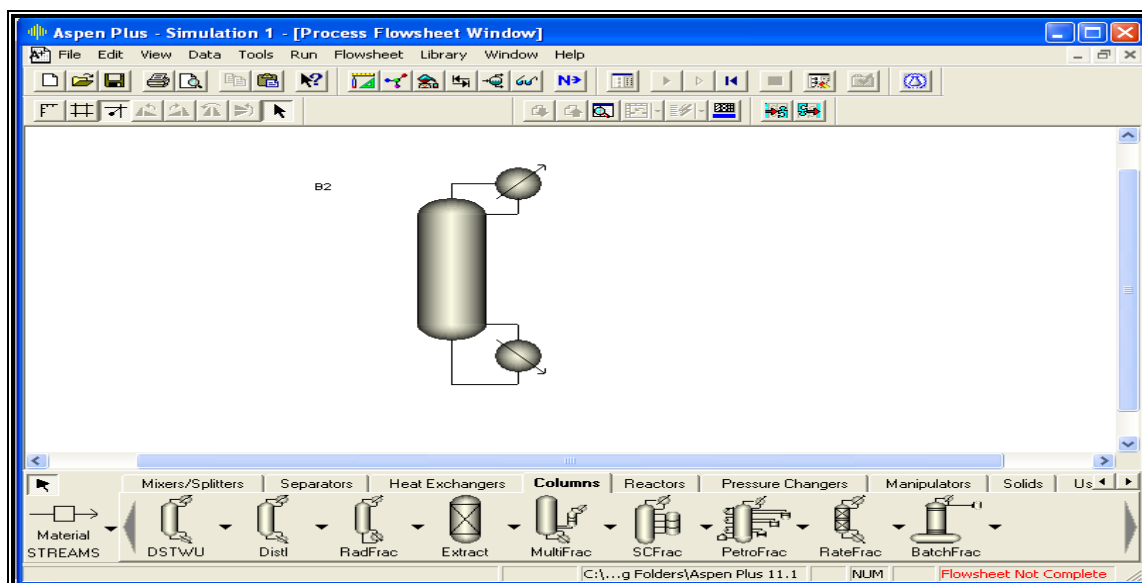


Figura 8-A Columna de destilación.

Colocar las corrientes de entrada y salida de la columna de destilación dando click con el mouse en la pestaña **MATERIAL STREAMS** y colocando de manera obligatoria las que muestra rojo y en el caso del condensador una de las dos como se muestra en la figura 9-A.

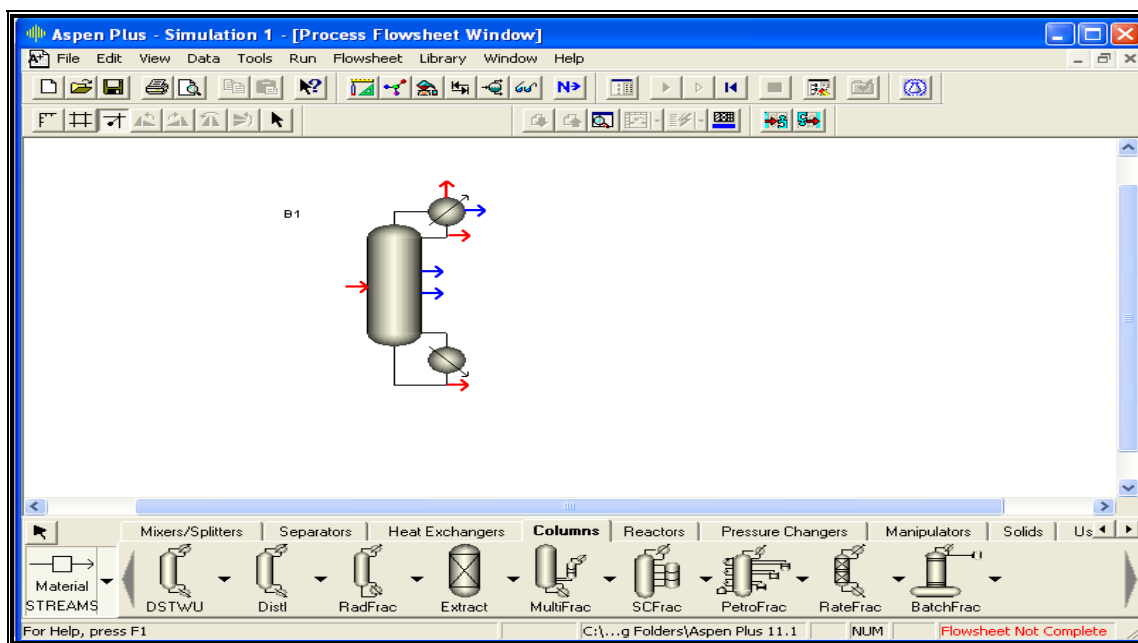


Figura. 9-A. Corrientes de entrada y salida de la columna de destilación.

Colocar corrientes de entrada y de salida como se muestra en la figura 10-A

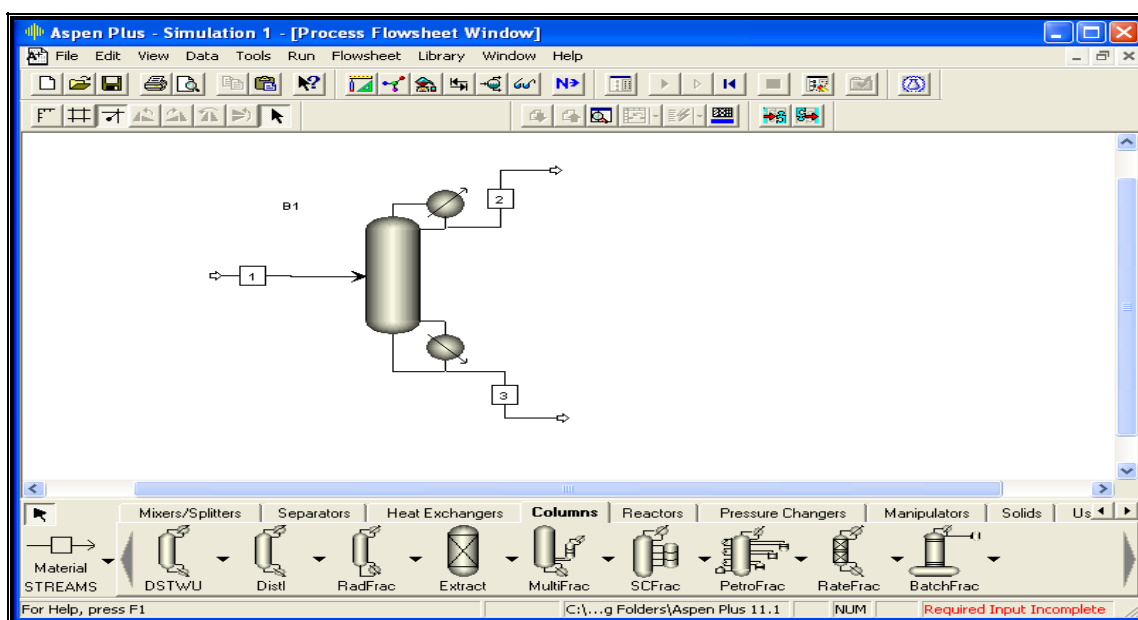


Figura 10-A Corrientes seleccionadas en la columna.

Asignarle nombres a las corrientes 1, 2, 3. Colocando el cursor sobre la corriente, con el botón derecho del mouse nos desplazamos hacia **RENAME STREAM** como se muestra en las figuras 11-A, 12-A, 13-A.

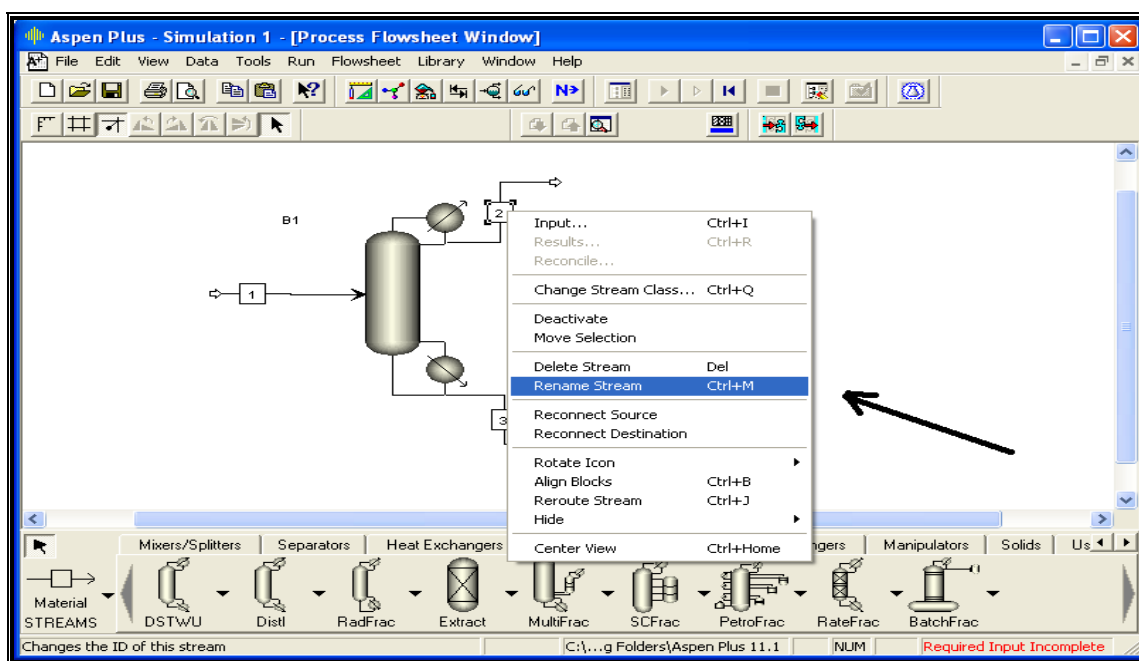


Figura 11-A. Cambiar nombre de la corriente.

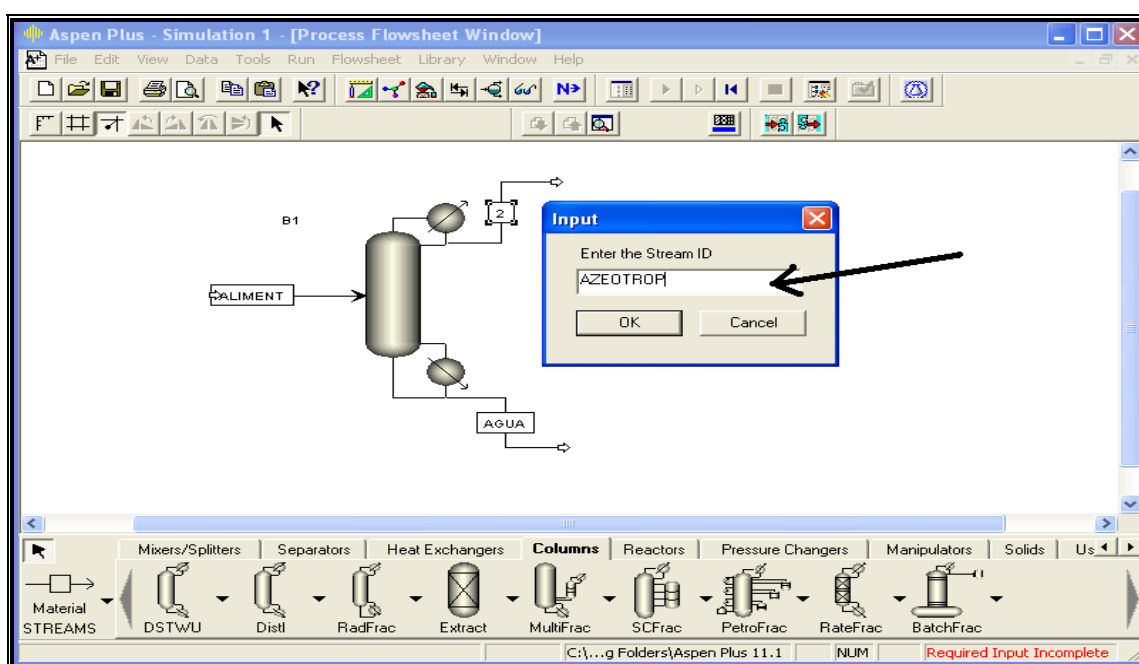


Figura 12-A. Escribir el nombre de la corriente.

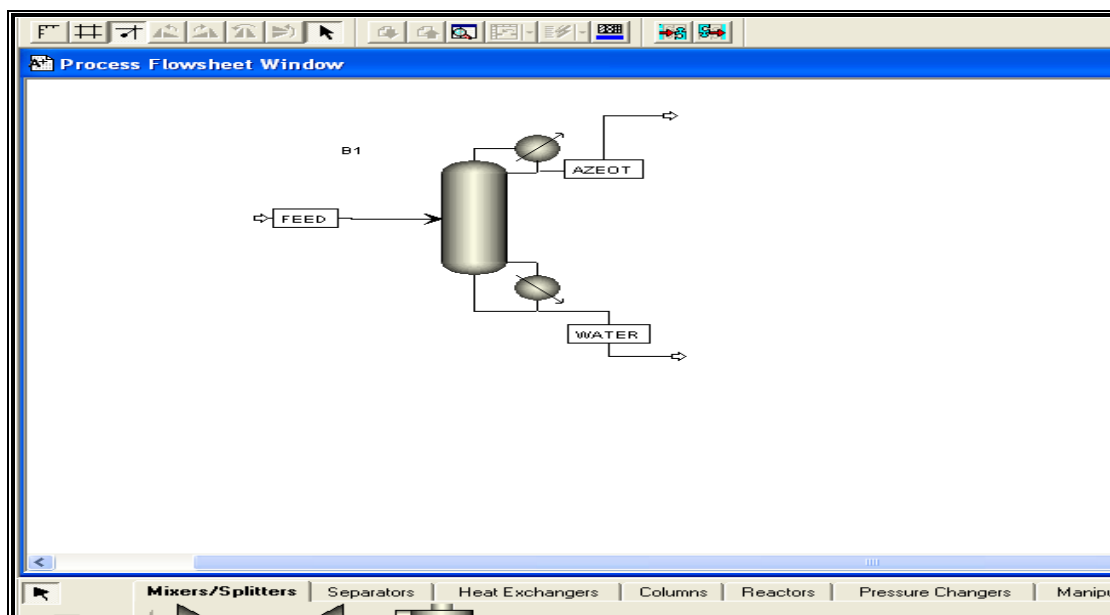


Figura 13-A. Muestra el nombre de las tres corrientes.

Enseguida con ayuda del botón **NEXT** colocar el numero de cuenta ya que si no lo hacemos el programa no nos permitirá realizar la simulación de manera correcta (llenar los dos primeros campos en blanco) que se muestran en la figura 14-A.

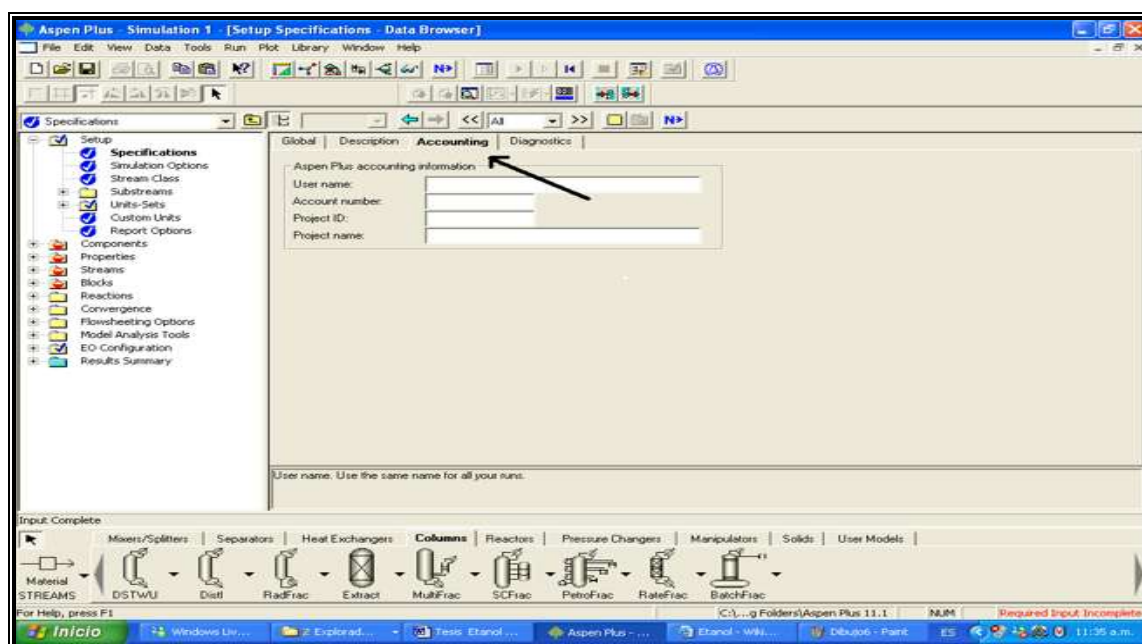


Figura 14-A. Número de cuenta.

Colocar el nombre del trabajo y las unidades en las que queremos trabajar nuestro proceso como se muestra en la figura 15-A.

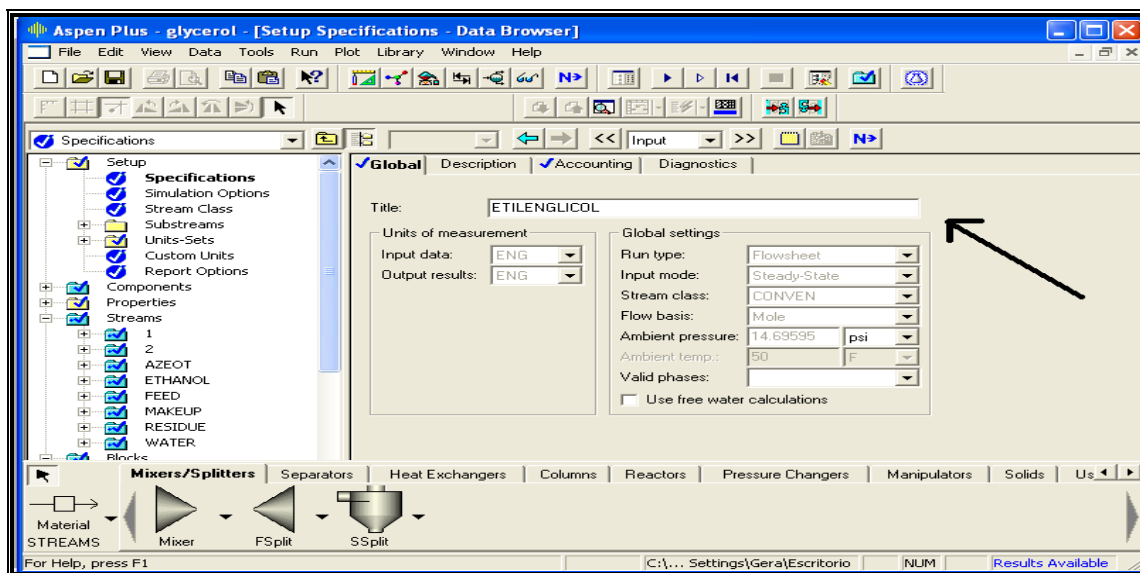


Figura 15-A. Nombre y unidades del proceso.

Ahora colocar los **componentes** del proceso con el uso de la pestaña **Find** como se muestra en la figura 16-A.

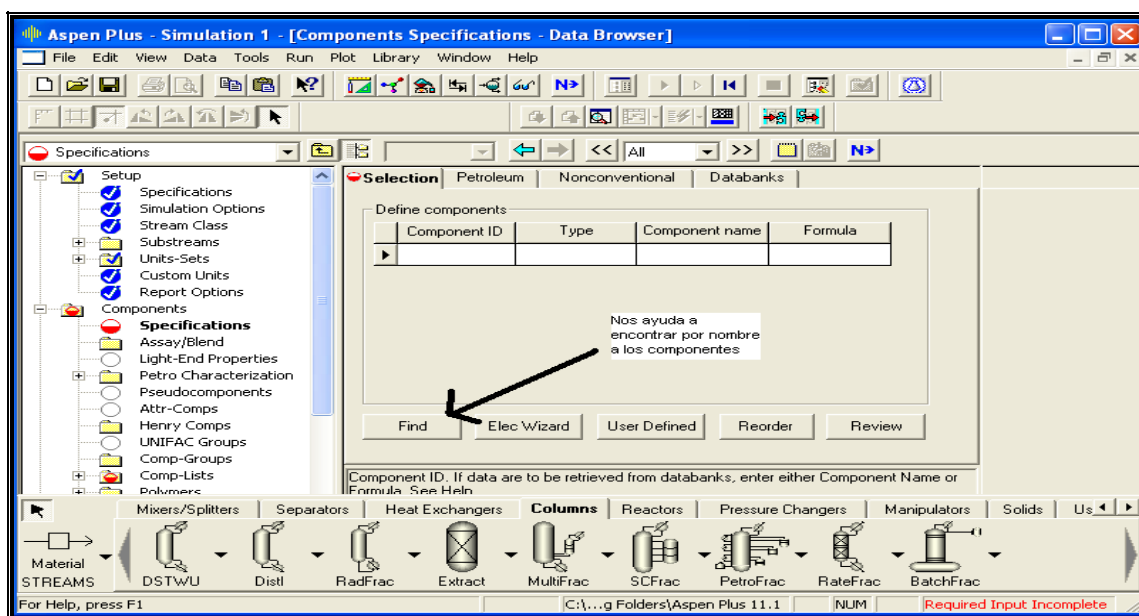


Figura 16-A. Componentes del proceso.

Enseguida llenar en el espacio en blanco con el nombre del componente que deseamos encontrar que en este caso es el etanol, y el agua (Water y Etanol) como se muestra en la figura 17-A y hacer click en la pestaña **Find Now**.

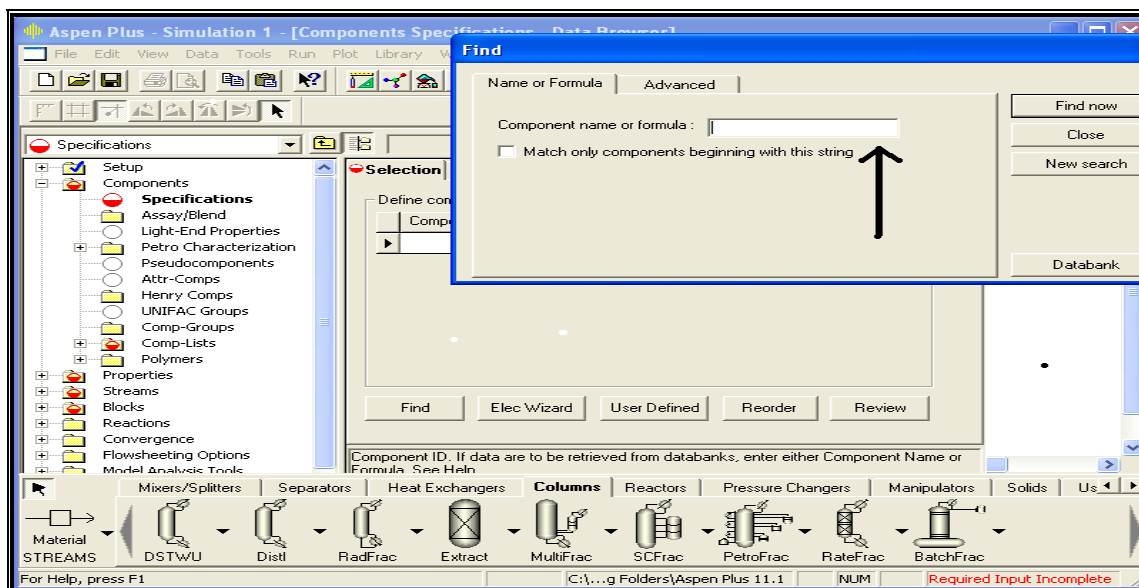


Figura 17-A. Colocar nombres de los componentes.

Una vez llenado el espacio en blanco, se abre otra ventana para mostrar las opciones que tenemos para escoger entre los diferentes componentes con los que cuenta el simulador como se muestra en la figura 18-A.

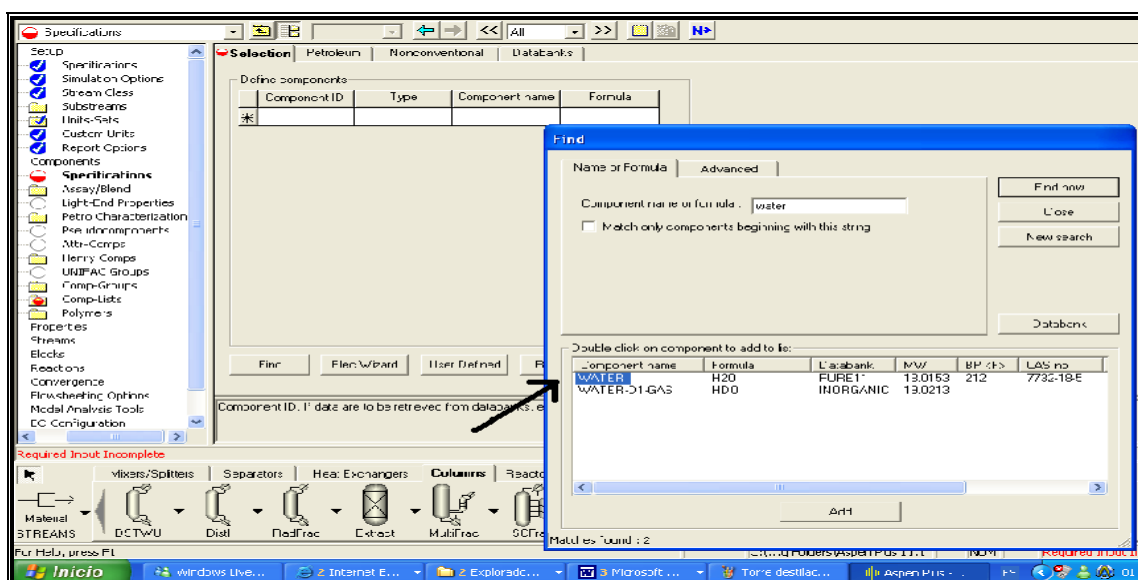


Figura 18-A. Seleccionar el componente deseado.

Seleccionar el componente agua (water), hacer click con el mouse en la pestaña **Add** como se muestra en la figura 19-A.

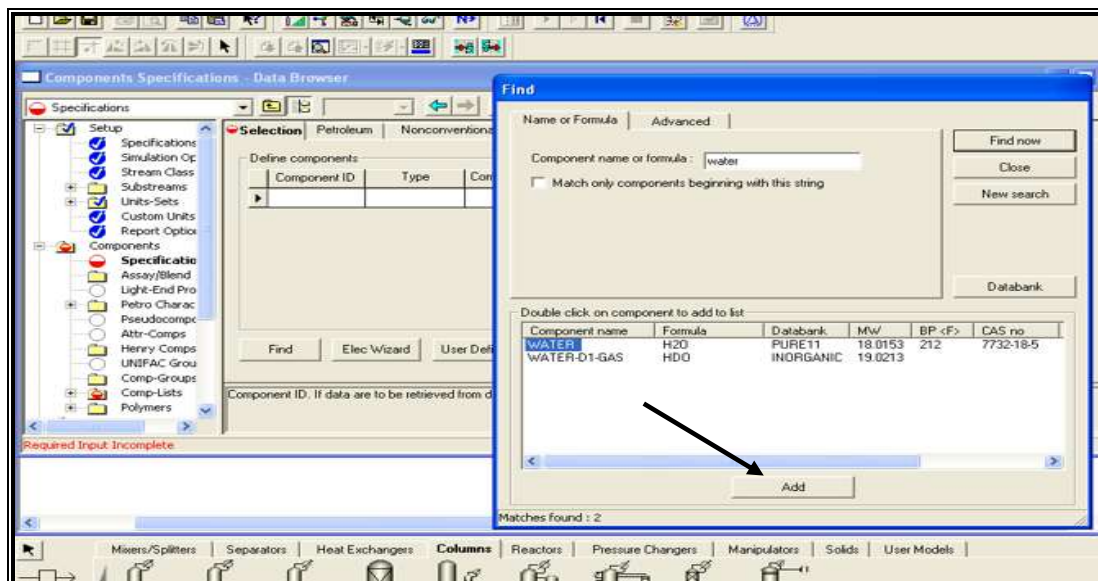


Figura 19-A. Agregar a la corriente de proceso los componentes.

Repetir lo mismo para el etanol y enseguida cerrar esa ventana como en la figura 20-A para continuar con las especificaciones.

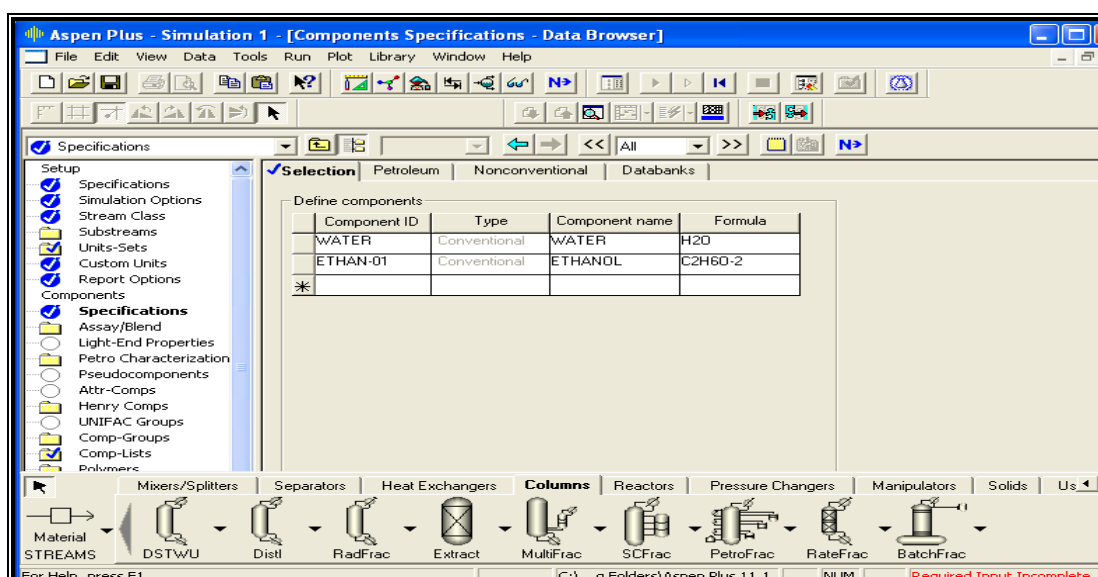


Figura 20-A. Componentes seleccionados (etanol y agua).

Hacer click en la tecla NEXT nos envía a las especificaciones del proceso y comenzamos a llenar los datos (tipo de proceso, método) como se muestra en la figura 21-A.

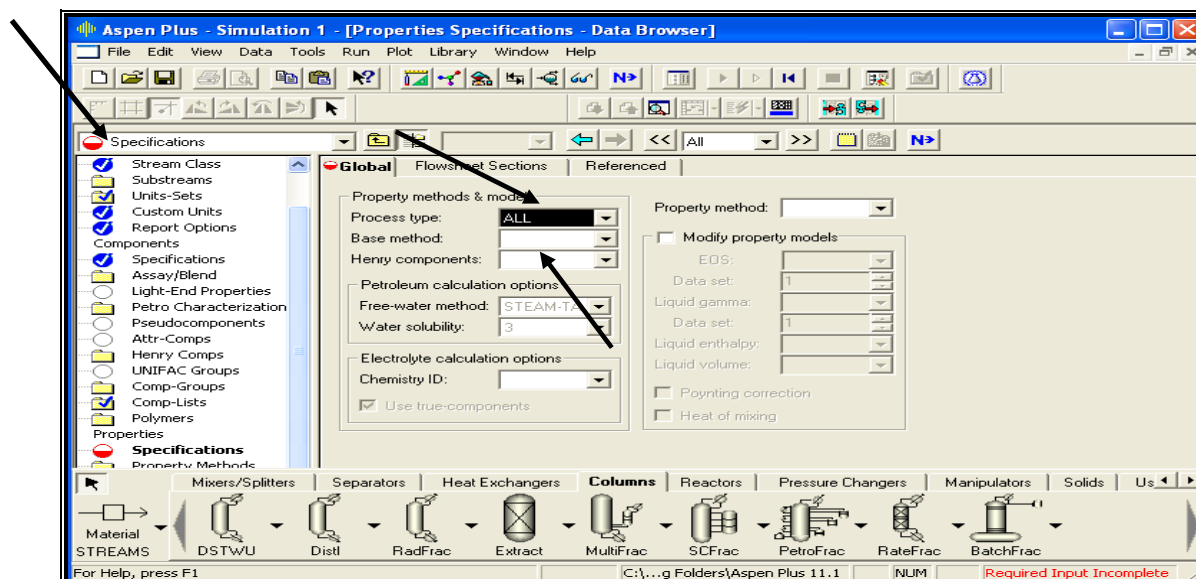


Figura 21-A. Especificaciones del proceso.

Nota: En la parte inferior de la hoja de simulador nos muestra una leyenda en rojo **Required Input Incomplete** esto nos indica que nuestro proceso esta incompleto y hasta que no este completo cambia de color **Results Available** y podemos revisar los resultados de la simulación

Volver a usar la tecla NEXT e indicar las especificaciones de la columna de destilación como: Temperatura, Presión, composiciones de los componentes como se muestra en la figura 22-A y 23-A.

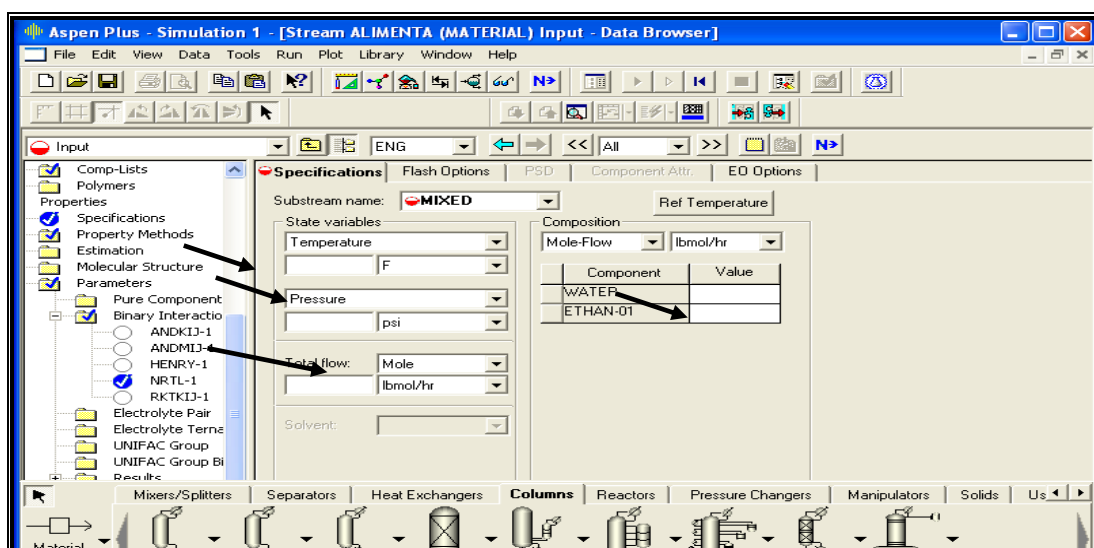
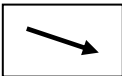


Figura 22-A. Temperatura, presión, flujo y composición.

Nota:  = Campos a llenar en la hoja especificaciones.

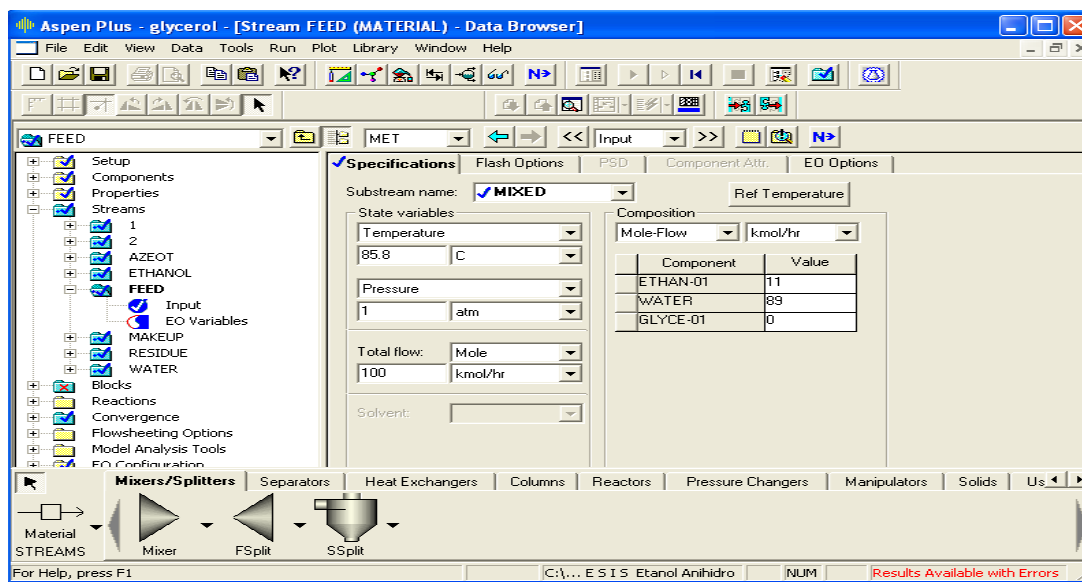


Figura 23-A. Valores de temperatura, presión, flujo y composición.

Volver a dar click en la tecla NEXT → Escoger el número de etapas, tipo de condensador, tipo de rehervidor, convergencia y relación de reflujo, como se muestra en la figura 24-A.

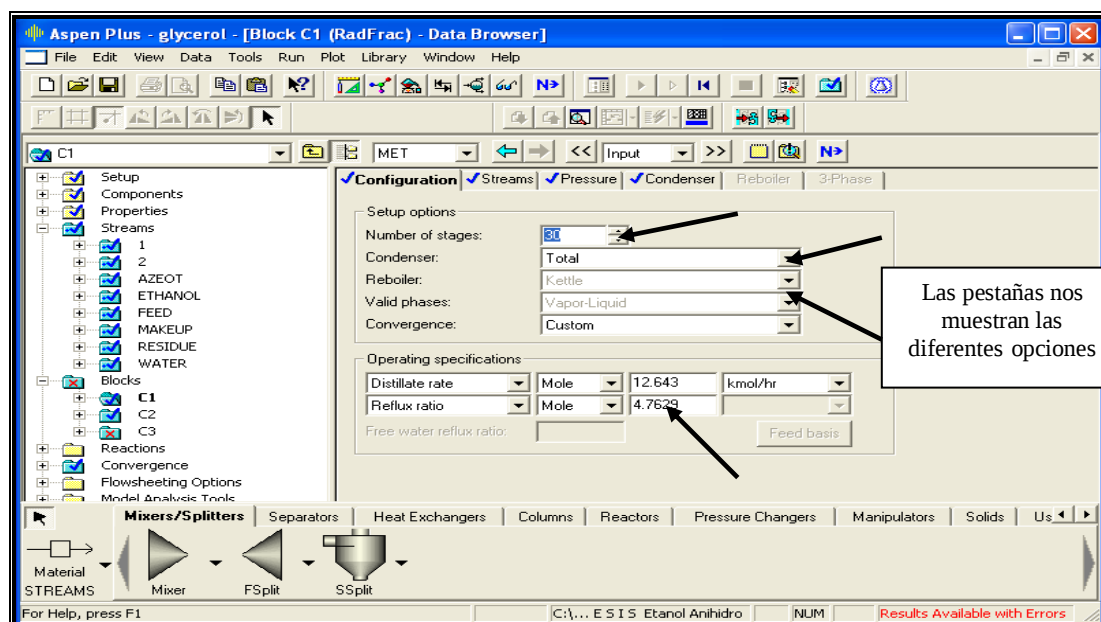


Figura 24-A. Configuración de la columna de destilación (relación de reflujo, tipo de condensador, etc.).

NEXT → Pasar a la siguiente pestaña **STREAMS** como se muestra en la figura 25-A y colocar la etapa de alimentación de la columna de destilación.

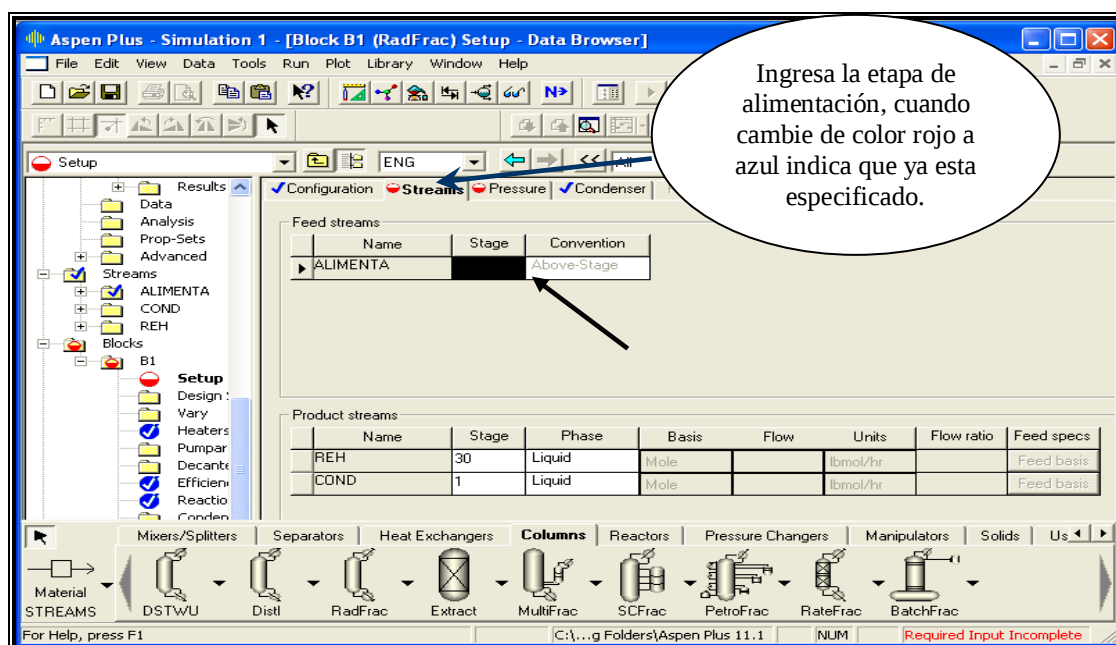


Figura 25-A. Etapa de alimentación de la columna de destilación.

Colocar en la pestaña de **Pressure**, colocar el valor de la presión como se muestra en la figura 26-A.

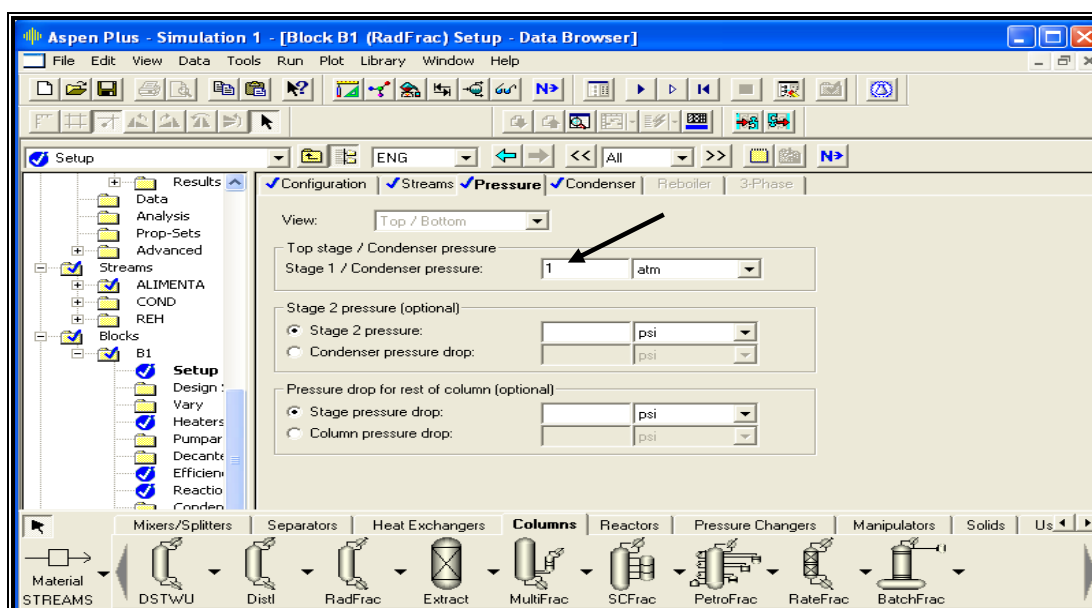


Figura 26-A. Presión en la columna de destilación.

NEXT → Empieza a correr la simulación como se muestra en la figura 27-A ya que tenemos todas las condiciones de proceso que nos pide el simulador.

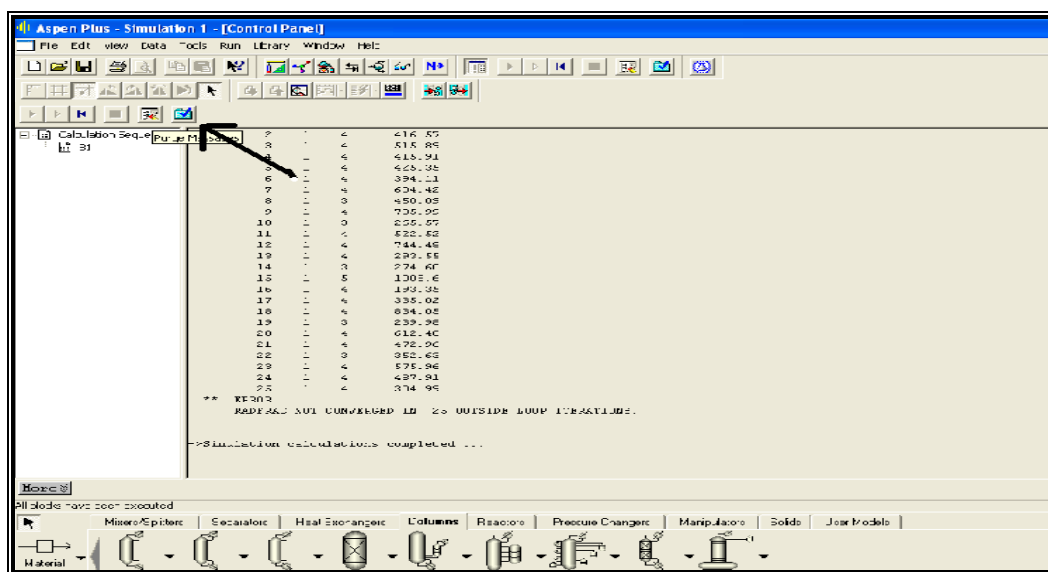


Figura 27-A Corrida de resultados.

Para obtener los resultados hacemos click con el mouse sobre la carpeta azul que esta señalada figura 27-A, nos abre una ventana como se muestra en la figura 28-A en la cual podemos revisar los resultados ya se por corriente o le podemos indicar que nos abra una tabla (**Stream Table**) sobre la hoja de proceso.

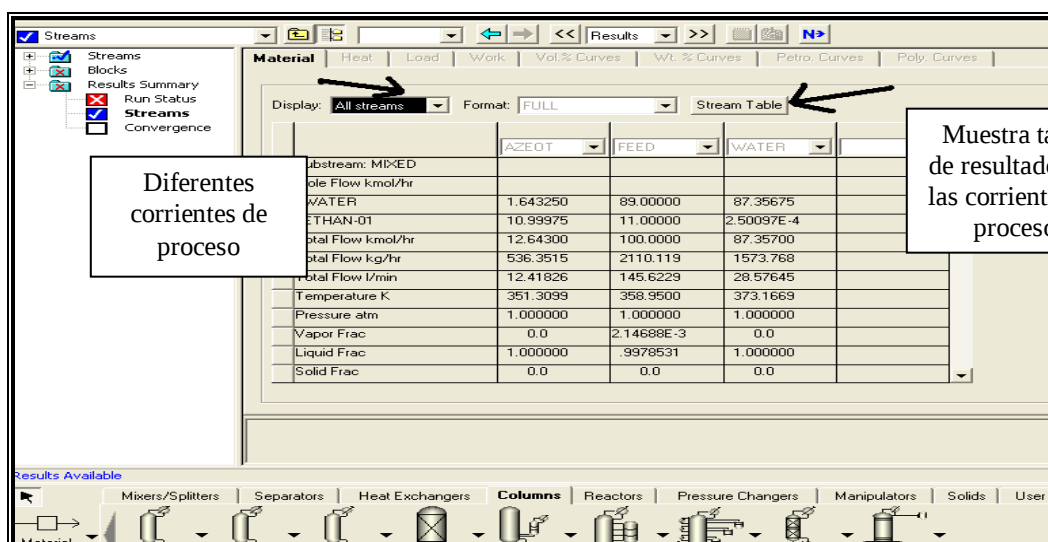


Figura 28-A. Barra de resultados.

Regresar a nuestra hoja de proceso y repetimos los pasos anteriormente mencionados para colocar otra columna de destilación, para la segunda columna tendrá dos alimentaciones, una es la que sale de la primera columna y la segunda es la que lleva el solvente como se muestra en la figura 29-A.

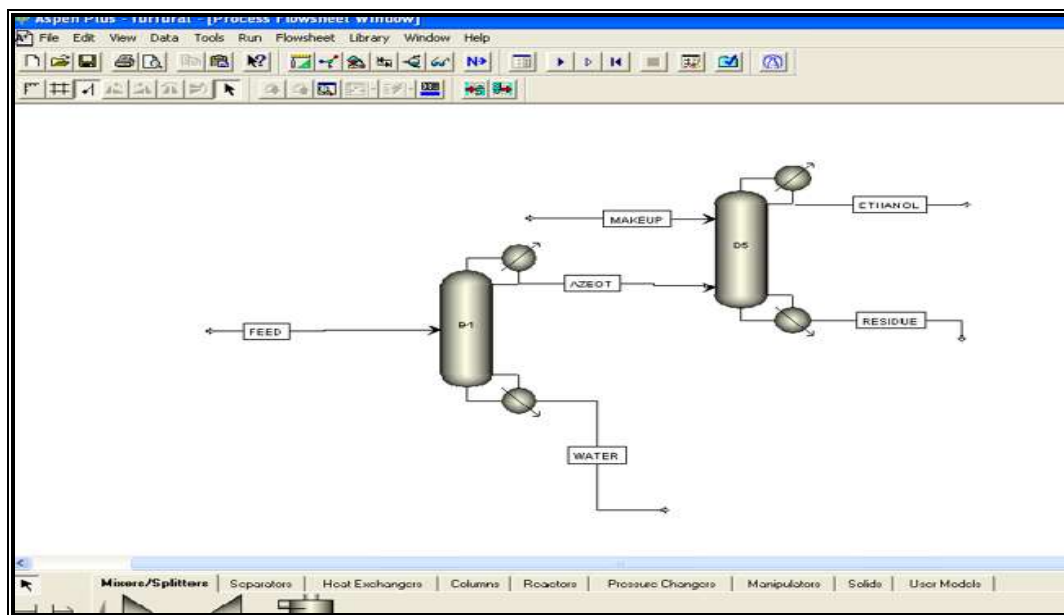


Figura 29-A. Columna extractiva.

Para la tercer columna se repiten los mismos pasos, solo que la corriente de salida de rehervidor se recircula a la columna extractiva ya que es rica en solvente como se muestra en la siguiente figura 30-A.

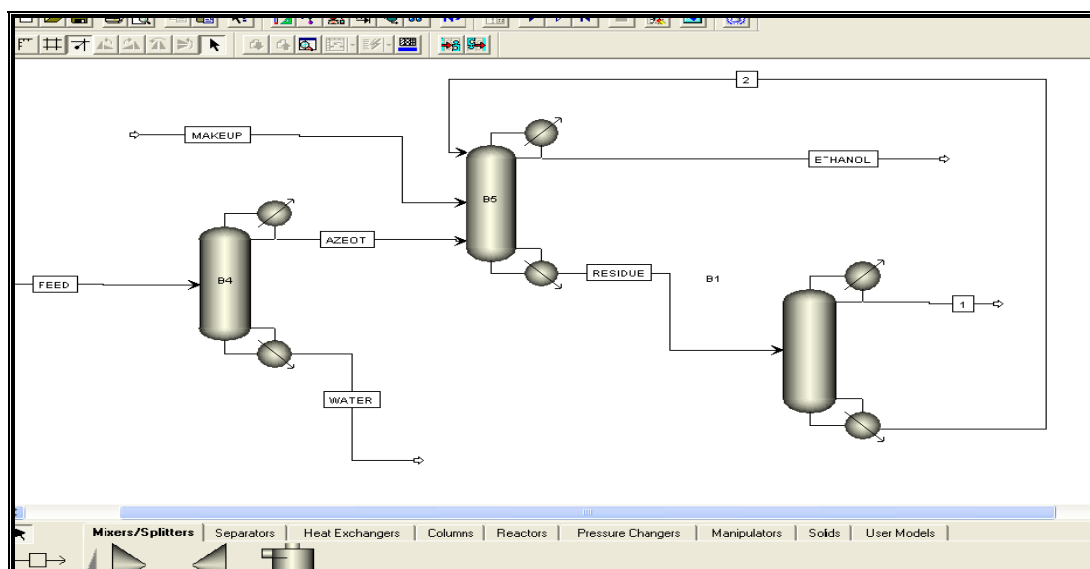


Figura 30-A. Recirculación del rehervidor a la columna deshidratadora.

Figura 31-A diagrama final del proceso para obtener etanol anhidro (99% mol.) utilizando glicerol, etilenglicol, y furfural como solventes.

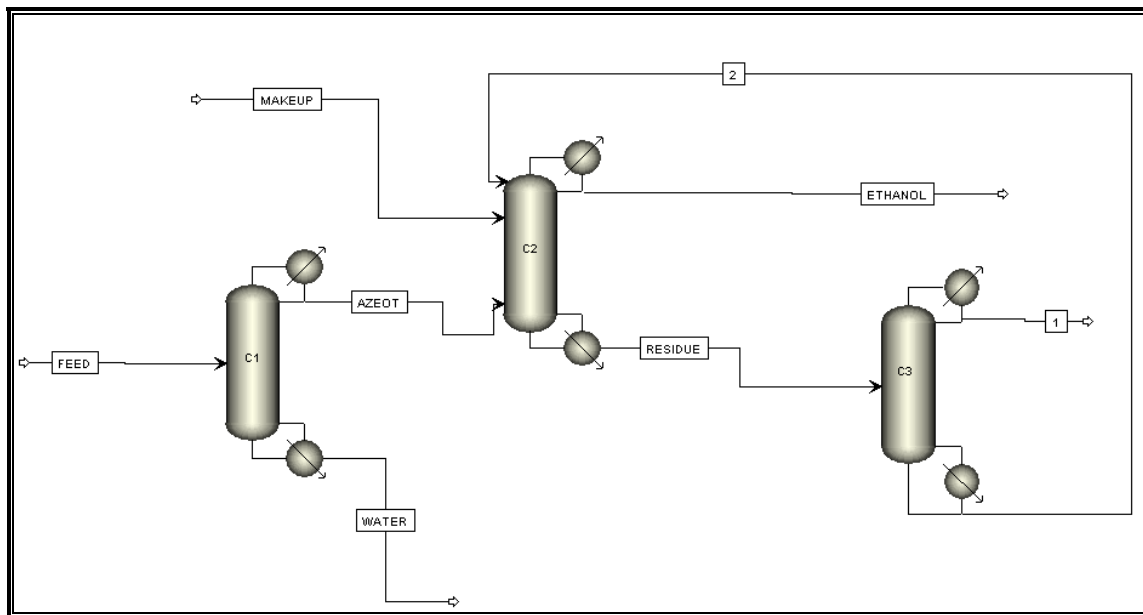


Figura 31-A Diagrama final.

ANEXO II

Industria del etanol en USA (Renewable fuels Asociación, 2007)

Compañía	Localización	Materia Prima	Capacidad de producción (Mga)	Bajo construcción/ expansión (Mga)
Abengoa Bioenergy Corp.	York, NE	Maíz / Sorgo	55	-
	Colwich, KS	Maíz	25	-
	Portales, NM	Maíz	30	-
	Ravenna, NE	Maíz	-	88
Aberen Energy*	Mina, SD	Maíz	-	100
Absoluta Energy, LLC*	St. Ansgar, IA	Maíz	-	100
ACE Ethanol, LLC	Stanley, WI	Maíz	41	-
Adkins Energy, LLC*	Lena, IL	Maíz	40	-
Adbanced Bionergy	Fairmont, NE	Maíz		100
AGP*	Hastings, NE	Maíz	52	-
Agri-Energy, LLC*	Iuverne, MN	Maíz	21	-
Alchem Ltd. LLLP	Grafton, ND	Maíz	10.5	-
Al-Corn Clean Fuel*	Claremont, MN	Maíz	35	15
Amaizig Energy, LLC*	Denison, IA	Maíz	40	-
Arcer Daniels Midland	Decatur, IL	Maíz	1070	275
	Cedar Rapid, Ia	Maíz	-	-
	Clinton, IA	Maíz	-	-
	Columbus, NE	Maíz	-	-
	Marshall, MN	Maíz	-	-
	Peoria, IL	Maíz	-	-
	Wallhalla, ND	Maíz / Cebada	-	-
Arkalon Energy, LLC	Liberal, KS	Maíz	-	110
ASA Alliances Biofuels, LLC	Albion, NE	Maíz	-	100
	Linden, IN	Maíz	-	100
	Bloomington, OH	Maíz	-	100
Aventine renewable Energy, LLC	Pekin, IL	Maíz	207	-
	Aurora, NE	Maíz	-	-
Badger State Ethanol, LLC*	Monroe, WI	Maíz	48	-
Big River resources, LLC*	West Burlington, IA	Maíz	52	50
Big River Resources Grinnell, LLC (joint venture with US bio)	Grinnell, IA	Maíz	-	
Bio Fuel Energy buffal Lake Energy, LLC	Wood River, NE	Maíz	-	115
Bio Fuel Energy Pioneer Trail Energy LLC	Fairmont, MN	Maíz	-	115
Blue Flint Ethanol	Underwood	Maíz	50	-

Compañía	Localización	Materia Prima	Capacidad de producción (Mga)	Bajo construcción/ Expansión(Mga)
Bonaza Energy LLC	Garden city, KS	Maíz / Sorgo	-	55
Bushmills Ethanol Inc.*	Atwater, MN	Maíz	40	-
Cardinal ethanol	Harrsville, IN	Maíz	-	100
Cargail, Inc	Blair, NE	Maíz	85	-
	Eddyville, IA	Maíz	35	-
Cascade Grain	Clatskanie, OR	Maíz	-	108
Cassco amaizing Energy, LLC	Atlantic, IA	Maíz	-	110
Castle Rock Renewable Fuel, LLC	Necedah, WI	Maíz	-	50
Celunol	Jennings, LA	Bagazo de caña de azucar	-	1.5
Center Ethanol, LLC	Sauget, IL	Maíz	-	54
Central Indiana Energy, LLC	Marion, IN	Maíz	-	40
Central Illinois Energy, LLC	Canton, IL	Maíz	-	37
Central MN Ethanol Coop*	Little Falls, MN	Maíz	21.5	-
Central Wisconsin, Alcohol	Plover, WI	Maíz	4	-
Chief Ethanol	Hastings, NE	Maíz	62	-
Chippewa Varley Ethanol Co.*	benson, MN	Maíz	45	-
Commnwealth Agri-Energy, LLC*	Hopkinsville, KY	Maíz	33	-
Corn,LP	Goldfield, IA	Maíz	50	-
Cornhusker Energy Lexington, LLC,LP	Lexington, NE	Maíz	40	-
Corn Plus, LLP*	Winnebago, MN	Maíz	44	-
Coshoctan Ethanol, OH	Coshoctan, OH	Maíz		60
Dakota Ethanol, LLC*	Wentworth, SD	Maíz	50	-
DENCO, LLC*	Morris, MN	Maíz	21.5	-
Dexter Ethanol, LLC	Dexter, IA	Maíz	-	100
E Energy Adams, LLC	Adams, NE	Maíz	-	50
E3 Biofuel	Mead, NE	Maíz	-	24
E Caruso (goodland Energy Center)	Goodland, KS	Maíz	-	20
East Kansas Agri-Energy, LLC	Garnett, KS	Maíz	35	-
ElKhorn valley Ethanol, LLC	Norfolk, NE	Maíz	-	40
ESE Alcohol Inc	Leoti, KS	Maíz	1.5	-
Ethanol Grai Processors, LLC	Obion, TN	Maíz	-	100
Frist United Ethanol , LLC (Fuel)	Mitchel Co, GA	Maíz	-	100
Front Range Energy, LLC	Windsor, CO	Maíz	40	-
Gateway Ethanol	Pratt, KS	Maíz	-	55

Compañía	Localización	Materia Prima	Capacidad de producción (Mga)	Bajo construcción /expansión (Mga)
Glacial Lakes Energy, LLC*	Watertown, SD	Maíz	50	50
Global Ethanol/ Midwest Grain Processors	Lakota, Ia	Maíz	95	-
	Riga, MI	Maíz	-	57
Golden Cheese Company of California	Corona	Suero de queso	5	-
Golden Grain Energy, LLC	Mson City, IA	Maíz	60	50
Golden Triangle Energy, LLC	Craig, MO	Maíz	20	-
Grand River Distyribution	Cambria, WI	Maíz	-	40
Grain Processing Corp.	Muscatine, IA	Maíz	20	-
Granite Falls Energy, LLC	Granite Falls, MN	Maíz	52	-
Greater Ohio Ethanol, LLC	Lima, OH	Maíz	-	54
Green Plais Renewable Energy	Shenandoah, Ia	Maíz	-	50
	Superior, IA	Maíz	-	50
Hawkeye Renewables, LLC	Iowa Falls, IA	Maíz	105	-
	Fairbank, IA	Maíz	115	-
	Menlo, IA	Maíz	-	100
	Winthrop, MN	Maíz	100	-
Heartland Corn Products*	Aberdeen, SD	Maíz	9	-
Heartland Grain Fuels, LP	Huron, SD	Maíz	12	18
	Heron Lake, MN	Maíz	-	50
Heron Lake BioEnergy, LLC	O'Nell, NE	Maíz	-	100
Holt Country Ethanol	Plainview, NE	Maíz	26.5	-
Husker Ag, LLC*	Rochelle, IL	Maíz	50	-
Illinois River Energy LLC	Bluffon, IN	Maíz	-	101
Indiana Bio Energy Company, LLC	Rensselaer, IN	Maíz	40	-
KAAPA Ethanol, LLC	Minden, NE	Maíz	40	-
Kansas Ethanol, LLC	Lyons, KS	Maíz	-	55
Land O` Lakes*	Melrose, MN	Suero de queso	2.6	-
Levelland/Hoceley Count Ethanol, LLC	Levelland, TX	Maíz	-	40
Lincolnland Agri-Energy, LLC	Palestine, IL	Maíz	48	-
Lincolnway Energy, LLC	Nevada, IA	Maíz	50	-
Liquid Resorces of Ohio	Medina, OH	Maíz	3	-
Little Sioux Corn Processors, LP*	Marcus, IA	Maíz	52	-
Marquis Energy, LLC	Hennepin, IL	Maíz	-	100
Marysville Ethanol, LLC	Marysville, MI	Maíz	-	50
Merrick & Compañy	Golden, CO	Maíz	3	-

Compañía	Localización	Materia Prima	Capacidad de producción (Mga)	Bajo construcción/ expansión (Mga)
Mid America Agri-Products/Wheatland	Madrid, NE	Maíz	45	-
Mid-Missouri Energy Inc.*	Malta Bend, MO	Maíz	25	-
Midwest Renewable Energy, LLC	Sutherlan, NE	Maíz	-	100
Milennium Ethanol	Marion, SD	Maíz	18	-
Minesota Energy*	Buffalo Lake, MN	Maíz	-	60
Missouri Valley renewable Energy LLC*	Meckling, SD	Maíz	-	44
NEDAK Ethanol	Afkinston, NE	Maíz	102	-
New Energy Corp.	South Bend, IN			
North Country Ethanol, LLC	Rosholt, SD	Maíz	20	-
Northwest Biofuels	Volney, NY	Maíz	-	114
Northwest Rewable, LLC	Longview, WA	Maíz	-	55
Otter Trail Ag Enterprises	Fergus Falls, MN	Maíz	-	57.5
Pacific Ethanol	Madera, CA	Maíz	35	-
	Boardman, OR	Maíz	-	35
Pacific Ethanol	Burley, ID	Maíz	-	50
Panda Ethanol	Hereford, TX	Maíz/Sorgo	-	115
Panhandle Energies of Dumas, LP	Dumas, TX	Maíz/Sorgo	-	30
Parallel Products	Lousville, KY	Residuos de jugo	5.4	-
	R. Cucamonga, CA	Maíz	-	-
Patriot Renewable Fuels, LLC	Annawan, IL	Maíz	-	100
Penford products	Cedar Rapids, IA	Maíz	-	45
Permeate Refining	Hopkinton, IA	Azucres y Almidones	1.5	-
Phoenix Biofuels	Goshen, CA	Maíz	25	-
Pinal Energy, LLC	Maricopa, AZ	Maíz	-	55
Pine Lake Corn Processors, LLC*	Steamboat Rock, IA	Maíz	20	-
Plainview Bioenergy, LLC	Plainview, TX	Maíz	-	100
Pltinium Ethanol, LLC*	Artur, IA	Maíz	-	110
Playmouth Ethanol, LLC*	Merril, IA	Maíz	-	50
POET	Sioux Falls, SD	Maíz	1020	270
	Alexandria, IN	Maíz	-	≠
	Ashton. IA	Maíz	-	-

Compañía	Localización	Materia Prima	Capacidad de producción (Mga)	Bajo construcción/ expansión (Mga)
POET	Big Stone, SD	Maíz	-	-
	Bingham Lake.	Maíz	-	-
	Big Stone, SD	Maíz	-	-
	Caro, MI	Maíz	-	-
	Chancellor, SD	Maíz	-	-
	Coon Rapids, IA	Maíz	-	-
	Cornig, IA	Maíz	-	-
	Emmetsburg, IA	Maíz	-	-
	Glenville, MN	Maíz	-	-
	Gowrie, IA	Maíz	-	-
	Groton, SD	Maíz	-	-
	Hanlontown, IA	Maíz	-	-
	Hudson, SD	Maíz	-	-
	Jewell, Ia	Maíz	-	-
	Ladonia, MO	Maíz	-	-
	Lake Crystal, MN	Maíz	-	-
	Leipsic, OH	Maíz	-	≠
	macon, MO	Maíz	-	≠
	Mitchell, SD	Maíz	-	-
	Portland, IN	Maíz	-	-
	Preston, MN	Maíz	-	-
	Scotland, SD	Maíz	-	-
Prairie Horizon Agri-Energy	Phillipsburg, KS	Maíz	40	-
Quad- Country Corn Processors*	Galva, IA	Maíz	27	-
Red Trail Energy, LLC	Richardton, ND	Maíz	50	-
Redfiel Energy, LLC	Redfield, SD	Maíz	50	-
Reeve Agri-Energy	Garden Citi, KS	Maíz	12	-
Renew Energy	Jefferson Junction, WI	Maíz	-	130
Siouxland Energy & Livestock Coop*	Sioux Center, IA	Maíz	25	35
Siouxland Ethanol, LLC	Jakson, NE	Maíz	-	50
Southwest Iowa Renewable Energy, LLC*	Council Bluffs, IA	Maíz	-	110
Sterling Ethanol, LLC	Sterling, CO	Maíz	42	-
Tama Ethanol, LLC	Tama, IA	Maíz	-	100
Tate & Lyle	Loudon, TN	Maíz	67	38
The Andersons Albion Ethanol LLC	Ft. Dodge, IA	Maíz	-	105
The Andersons Clymers Ethanol LLC	Albion, MI	Maíz	55	-
The Andersons Marathon Ethanol LLC	Clymers, IN	Maíz	110	-
	GreenVile, OH	Maíz	-	110
Trenton AgriProducts, LLC	Trenton, NE	Maíz	40	-

Compañía	Localización	Materia Prima	Capacidad de producción (Mga)	Bajo construcción/ expansión (Mga)
United Ethanol	Milton, WI	Maíz	52	-
United WI Grain Producers, LLC*	Friesland, WI	Maíz	49	-
US BioEnergy Corp	Albert City, IA	Maíz	300	350
	Woodbury, MI	Maíz	-	≠
	Hankinson, ND	Maíz	-	≠
	Central Citi, NE	Maíz	-	≠
	Ord, NE	Maíz	-	≠
	Dyersville, IA	Maíz	-	≠
	Janesville, MN	Maíz	-	≠
U. S Energy Partners, LLC (white Energy)	Russell, KS	Sorgo/Trigo	48	-
Utica Energy, LLC	Oshkossh, WI	Maíz	48	-
VeraSun Energy Corporation	Aurora, SD	Maíz	340	220
	Ft. Dodge, IA	Maíz	-	-
	Charles City, IA	Maíz	-	-
	Welcome, MN	Maíz	-	≠
	Harley, IA	Maíz	-	≠
Western New York Energy, LLC	Sherlby, NY	Maíz	-	50
Western Plains Energy, LLC*	Campus, Ks	Maíz	45	-
Westren Wisconsin Renewable Energy, LLC*	Boyceville, WI	Maíz	40	-
White Energy	Hereford, TX	Maíz	-	100
Wind Gap Farms	Baconton, GA	Residuos de Cervecería	0.4	-
Renova Energy	Torrington, WY	Maíz	5	-
Xethanol BioFuels, LLC	Blaristown, IA	Maíz	5	35
Yuma Ethanol	Yuma, CO	Maíz	-	40

Capacidad total de etanol en 120 biorefinerías que están trabajando.			6187.4	
Total de industrias bajo construcción (77), expansión (8).				6444.9
Capacidad total.			12632.3	

ANEXO III

PRODUCCION MUNDIAL DE ETANOL

(Renewable fuels Asociación, 2007)

País	2004 Mga	2005 Mga	2006 Mga
Brasil	3989	4227	4491
U. S. A.	3535	4264	4855
China	964	1004	1017
India	462	449	502
Francia	219	240	251
Rusia	198	198	171
Sudáfrica	110	103	102
U. K.	106	92	74
Arabia Saudita	79	32	52
España	79	93	122
Tailandia	74	79	93
Alemania	71	114	202
Ucrania	66	65	71
Canadá	61	61	153
Polonia	53	58	66
Indonesia	44	45	45
Argentina	42	44	45
Italia	40	40	43
Australia	33	33	39
Japón	31	30	30
Pakistán	26	24	24
Suecia	26	29	30
Filipinas	22	22	22
Corea del sur	22	17	16
Guatemala	17	17	21
Cuba	16	12	12
Ecuador	12	14	12
México	9	12	13
Nicaragua	8	7	8
Kenia	3	4	5
Otros	338	710	270
Total	10770	12150	13498

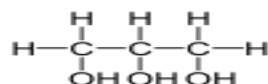
ANEXO IV

DATOS GENERALES SOBRE LOS SOLVENTES (ETILENGLICOL, FURFURAL, GLICEROL)

✓ GLICEROL

En este trabajo utilizaremos un compuesto orgánico llamado glicerina, la cual es un líquido viscoso incoloro de sabor dulce. Producto secundario en la fabricación del jabón y buen agente humectante para la industria alimentaria. Sus ésteres son sus derivados químicos más importantes. Algunos de ellos son: las grasas, la nitroglicerina, la dinamita, etc.

Estructura Química



Está compuesta de tres carbonos, ocho hidrógenos y tres oxígenos. Su estructura, tiene enlaces simples y es tetravalente.

Propiedades físicas y químicas

Líquido incoloro e inodoro, con un sabor dulce a alcohol e insoluble en éter, benceno y cloroformo. De fórmula $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ (1, 2, 3-propanotriol), y densidad relativa de 1,26. Tiene un punto de ebullición de 290°C y un punto de fusión de 18°C . La glicerina líquida es resistente a la congelación, pero puede cristalizar a baja temperatura. Es soluble en agua en cualquier proporción, y se disuelve en alcohol, pero es insoluble en éter y muchos otros disolventes orgánicos.

Aplicaciones del glicerol

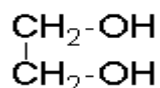
El uso más frecuente del glicerol es la elaboración de resinas alquídicas. Otras aplicaciones son la fabricación de medicinas y artículos de aseo, como pasta de dientes; como agente plastificante para el celofán y como agente humidificante de productos derivados del tabaco. Dado que existen otros productos más baratos, solamente el 5% de la producción industrial de glicerina se destina a la fabricación de explosivos derivados de ella. Por su afinidad con el agua y su viscosidad, la glicerina se utiliza para la tinta de los tampones de sellar. También se usa para lubricar la maquinaria que bombea los productos del petróleo, debido a su resistencia a disolverse en los líquidos del petróleo. Y Por su alta viscosidad y ausencia de toxicidad, la glicerina es un excelente lubricante para las máquinas procesadoras de alimentos.

Las grasas y aceites simples son ésteres de ácidos grasos y glicerina. Una vez obtenida como producto secundario en la fabricación del jabón después de haber tratado las grasas y aceites con álcali, la glicerina bruta se purifica por destilación.

El glicerol es una sustancia que estamos ocupando todos los días y sin darnos cuenta. Como por ejemplo que el glicerol es un producto secundario en la producción del jabón y se emplea en la fábrica de nitroglicerina y dinamita, en perfumería como disolvente, como plastificante de sustancias como el celofán rayón, etc., y en la preparación de resinas alquídicas.

✓ ETILENGLICOL.

Estructura Química:



El **etilenglicol** (1,2-etanodiol) es un compuesto químico que pertenece al grupo de los glicoles. Es poco volátil y se fabrica a partir de la hidratación del óxido de etileno (epóxido cancerígeno).

Se utiliza como anticongelante en los circuitos de refrigeración de motores combustión interna, como difusor de calor, como disolvente en pinturas, tintas y plásticos, y para la síntesis de explosivos y plásticos.

Aplicaciones del etilenglicol

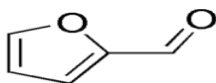
- Formulación de anticongelantes
- fluidos hidráulicos.
- Reactivos.
- Materia prima en la fabricación del poliéster

✓ FURFURAL.

El compuesto químico **furfural** es un aldehído industrial derivado de varios subproductos de la agricultura, maíz, avena, trigo, aleurona, aserrín. El nombre *furfural* es por la palabra latina *furfur*, "salvado", en referencia a su fuente común de obtención.

Es un aldehído aromático, con una estructura en anillo. En estado puro, es un líquido aceitoso incoloro con olor a almendras, en contacto con el aire rápidamente pasa a amarillo.

Estructura Química:



Propiedades físicas

- Apariencia Aceite incoloro.
- Densidad 1160 liquido kg/m³.
- Masa molecular 96.09 g/mol uma.
- Punto e fusión 236.5 °K.
- Punto de ebullición 11.45°K.

Aplicaciones del furfural

- Fabricación de plásticos.
- Base química de herbicidas, fungicidas, insecticidas. No está permitido el uso en el control de plagas por el Convenio de Róterdam, a partir del comienzo de los años 1990.
- Acelerador del vulcanizado.

El 10 % de los residuos de la producción agrícola puede convertirse en furfural con ácido sulfúrico diluido, siendo éste poco soluble en agua y más denso que ella.

Esta reacción comprende los azúcares de 5 carbonos de las plantas, como los contenidos en la hemicelulosa.

La mitad de las 500,000 (ton/año) producidas de furfural son chinas. La mayor parte de la producción es usada para la síntesis de polímeros (fibras de vidrio, resina para aviación).

El furfural polimeriza con fenol, acetona, urea y consigo mismo en presencia de ácidos. Un derivado de furfural es el furfuril-mercaptan, que da al café torrado su aroma

Toxicidad

El efecto tóxico del furfural en humanos es fundamentalmente: irritante de vías aéreas, dérmico y ocular (a temperatura de 25 °C, presenta un riesgo limitado de toxicidad). Puede causar efectos tóxicos si inhalado o ingerido/tragado. El contacto con la sustancia puede causar quemaduras graves a la piel y ojos. El fuego producirá gases irritantes, corrosivos y/o tóxicos. Los vapores pueden causar

mareo o sofocación. Escapes al control del fuego o diluido en agua puede causar contaminación

Los trabajadores crónicamente expuestos al vapor se han lamentado de dolor de cabeza, cansancio, picor de garganta, lagrimeo, pérdida del sentido del gusto, insensibilidad de la lengua y temblores. La sobre exposición ocupacional es relativamente rara debido a la baja presión de vapor del líquido y los síntomas desaparecen normalmente con rapidez después de evitar la exposición.

La valoración de los resultados preliminares de los estudios reproductivos en ratas y de estudios de alimentación en ratones y ratas demuestran la posibilidad de defectos de nacimiento y reproductivos

REFERENCIAS

Beatriz Martínez Lara, 2007, "Deshidratación de etanol con efecto de sales". Tesis para obtener el grado de maestría en ciencias en ingeniería química Universidad Michoacana de san Nicolás de Hidalgo.

Doherty M., Malone M.F., 2001, "Conceptual Design of Distillation Systems", McGraw Hill New York.

Doherty M.F., G.A. Calderola, 1985, "Design and synthesis of homogeneous azeotropic distillations. 3. The sequencing of columns for azeotropic and extractive distillations", Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 25, pp. 474-485.

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

Gavlin G., 2001. "Glycol Solvents and Process. United States Patent", 6,177,159.

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

Knapp J.P, Doherty M F, 1992, "A new Pressure-Swing-Distillation Process for separating Homogeneous azeotropic Mixtures", Ind. Eng. Chem. Res., Vol 31, pp. 346-357.

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

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

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

Perry, R.H., Green D.W., 1999 "Perry's Chemical Engineers' Handbook", 7th Edition McGraw Hill

Seader, J.D., Ernest J.H., 2006, “ Separation process principles”, Second Edition, John Wiley & Sons Inc.

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

Uyazan, A, Gil, 2003, “Simulación de la Deshidratación de etanol Azeotrópico por destilación extractiva”, Tesis de grado para optar el título de ingeniero químico Universidad Nacional de Bogotá.

Van Winkle M., 1967, “Destillation”, Mc Grall Hill New York.

Walas S.M., 1990 “ Chemical Process Equipment Selection and Dising”, First edition, Butterworth-Heinemann