



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

“DESHIDRATACIÓN DE ETANOL POR MEDIO DE SALES IÓNICAS”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

JORGE LUIS CORNEJO JACOB

ASESOR DE TESIS:

DR. AGUSTÍN JAIME CASTRO MONTOYA

MORELIA MICH. DICIEMBRE 2009



AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme la vida y la fuerza necesaria para conseguir mis metas, por ayudarme en los momentos difíciles y por que siempre esta conmigo.

A mis padres, **Laura Jacob Pérez** y **Jorge Cornejo Damian**, por su apoyo y amor incondicional, gracias por demostrarme que siempre se puede salir adelante por más fuerte que sea la caída, por creer en mí y estar a mi lado apoyándome y alentándome en los momentos difíciles, gracias por haberme brindado esta gran oportunidad. Por orientarme y guiarme por el camino correcto, por los regaños, por la comprensión, por la educación, por que siempre están ahí en las buenas y en las malas, gracias por su ejemplo de lucha y honestidad, gracias por ser el pilar más fuerte para apoyarme. Al fin después de tantos años de desvelos, preocupaciones, entrega y devoción tienen su recompensa, este trabajo es para ustedes y gracias a ustedes. Ustedes son los mejores padres que alguien puede tener, le doy gracias a Dios por que me dio unos padre maravillosos, gracias por depositar su confianza en mi y por todos los consejos que me han dado. Nunca acabaría de agradecerles todo lo que han hecho por mí, muchas gracias.

A mis abuelitos que gracias a sus consejos y palabras de aliento he logrado salir adelante, por sus muestras de cariño, por su apoyo en todo momento, por todos los momentos de felicidad y los regaños que hemos pasado juntos. Por que su experiencia y su sabiduría siempre han sido una inspiración, gracias por enseñarme con su ejemplo la disciplina, el esfuerzo y el trabajo. Gracias por acordarse de mí en sus oraciones durante este tiempo.

A todos mis tíos por ser mis amigos y algunas veces cómplices. Gracias por todos sus consejos y palabras de aliento, por su constante apoyo. Por que siempre me motivaron a seguir adelante sin importar lo que pasara, a superarme día a día. Por que sé que siempre van a estar ahí.

A todos mis primos por ser mis amigos, mis cómplices y mis hermanos. Por soportarme, escucharme y acompañarme tanto en los momentos de alegría como en

los de tristeza. Por todos los consejos que me dieron y por todos los momentos de celebración que pasamos juntos.

A mis familiares y amigos que se adelantaron en el camino, gracias por haber estado conmigo. Siempre tendrán un lugar especial en mi corazón donde se mantendrán vivos en mis recuerdos.

Muchas gracias a todos los Maestros que durante la Licenciatura me apoyaron y contribuyeron a mi formación educativa. Gracias por la disposición y la ayuda brindadas. Gracias por todos los consejos, por que no solo me enseñaron números y formulas, me enseñaron a ser una mejor persona. Quiero extender el agradecimiento a mi Asesor de Tesis, el Dr. Agustín Jaime Castro Montoya por aceptarme para realizar esta tesis bajo su dirección, por su apoyo y confianza, por creer en mí. Por su capacidad para guiarme durante este trabajo. Le agradezco también el haberme facilitado siempre los medios suficientes para llevar a cabo las actividades propuestas durante el desarrollo del trabajo presentado. También quiero agradecer al Dr. Jaime Saucedo Luna por su importante aporte y participación en el desarrollo del estudio experimental de esta Tesis, gracias por su disponibilidad y paciencia. A mi mesa de Jurados, Ing. Jorge Cruz, M.C. Rodolfo Ruiz y el Dr. Agustín Jaime Castro por el tiempo dedicado, la lectura y los interesantes comentarios que realizaron para mejorar este trabajo.

A todos mis compañeros en la facultad, gracias por hacer este viaje más divertido. Por compartir mañanas, tardes y noches de estudio, el nerviosismo de los parciales y los finales, por los viajes de práctica. Por apoyarme, escucharme y aconsejarme. Quiero darle las gracias especialmente a Edna, Migue, Hirepan, Lupita, Citla, Lira, Neftalí, Yadi, Goyo, Caleb, Joeric, David, y a todos mis compañeros de Generación.

Gracias la señora Martha Bravo Guerra por que siempre me mantuvo el estomago lleno, por darme la confianza de vivir en su casa. Por todos los consejos que me dio, por aguantarme y apoyarme a lo largo de la Licenciatura, por ser como mí mama en Morelia. Gracias a todos mis compañeros de casa, que fueron cambiando con el paso de los años; por aguantarme, escucharme y regañarme especialmente a Ana y a Alex.

ÍNDICE

<i>Lista de Figuras.</i>	4
<i>Lista de Tablas.</i>	6
<i>Resumen.</i>	7
1. INTRODUCCIÓN.	8
1.1 Propiedades Físicas.	9
1.2 Propiedades Químicas.	11
1.2.1 Formación de Etóxidos.	11
1.2.2 Halogenación.	12
1.2.3 Esterificación.	12
1.2.4 Deshidratación.	14
1.2.5 Deshidrogenación.	14
1.2.6 Reacción de Halóformo.	14
1.2.7 Combustión.	15
1.3 Usos del Etanol	15
1.3.1 Uso Medicinal.	15
1.3.2 Uso en la Industria Química.	16
1.3.3 Uso como Combustible.	16
1.4 Mercado del Etanol.	17
1.5 Procesos de Producción del Etanol.	21
1.5.1 Fermentación del Etanol.	22
1.5.2 Azúcares.	23
1.5.3 Almidón.	25
1.5.4 Materiales Celulósicos.	26
1.5.5 Proceso de Hidratación Indirecta (Esterificación-Hidrólisis).	28
1.5.6 Hidratación Directa del Etileno.	30
1.6 Equilibrio Líquido-Vapor.	31
1.6.1 ¿Qué es un Azeótropo?	33
1.6.2 ¿Cómo se Forma un Azeótropo?	33

2.	ANTECEDENTES.	35
2.1	Técnicas de Separación.	35
2.1.1	Destilación Simple o Convencional.	35
2.1.2	Destilación Fraccionada.	36
2.1.3	Destilación a Vacío.	37
2.1.4	Destilación Azeotrópica.	38
2.1.5	Destilación Reactiva.	38
2.1.6	Destilación Extractiva.	39
2.1.7	Adsorción con Tamices Moleculares.	40
2.2	Técnicas de Separación Experimental.	41
3.	HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.	47
4.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.	48
4.1	Elaboración de las Mezclas Etanol-Agua-Sal.	49
4.2	Procesos de Separación.	50
4.2.1	Primer Alternativa.	50
4.2.2	Segunda Alternativa.	52
4.2.3	Tercer Alternativa.	54
4.3	Puntos a Destacar.	56
4.4	Equipos de Medición.	57
5.	ANÁLISIS DE RESULTADOS.	59
5.1	Primer Alternativa.	59
5.2	Segunda Alternativa.	63
5.3	Tercer Alternativa.	69

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES. 77

7. REFERENCIAS 79

LISTA DE FIGURAS

N°	Título	Pág.
1	Consumo Mundial de Etanol	18
2	Perspectivas de la producción mundial de etanol al 2012	20
3	Producción de etanol por tipo.	21
4	Proceso de hidratación indirecta para la fabricación de etanol	29
5	Diagrama T-xy para etanol-agua	32
6	Diagrama x-y para etanol-agua	32
7	Diagrama esquemático del prototipo del aparato de adsorción.	44
8	Diagrama esquemático de (a) destilación y (b) el proceso de extracción mostrando los lugares de entrada de vapor para separar etanol directamente del caldo de fermentación (a) o del solvente ácido nonanoico (b).	46
9	Balanza, estufa y desecador usados en el proceso de secado	48
10	Equipo a escala laboratorio utilizado en la alternativa 1	51
11	Equipo a escala planta piloto usado en la alternativa 2	53
12	Equipo usado en la alternativa 3, donde el matraz hace la función de una sola etapa.	54
13	Densímetro Anton Paar DMA 35N	57
14	Cromatógrafo de líquidos de alta eficiencia (HPLC).	58
15	Concentraciones más altas obtenidas en el destilado usando 10% y 40% en peso de etanol en la alimentación sin sal.	59
16	Concentraciones más altas en el destilado usando 10% y 40% en peso de etanol en la alimentación junto con un 5% en peso de ambas sales.	60
17	Concentraciones más altas usando un 10% en peso de etanol al inicio y un 10% en peso de ambas sales.	61
18	Concentraciones más altas alcanzadas en el destilado usando un 10% en peso de etanol en la alimentación con 15% en peso de ambas sales.	62
19	Concentraciones más altas obtenidas en la segunda alternativa usando 10%, 50% y 90% en peso de etanol en la alimentación sin sal.	64

20	Mayores concentraciones obtenidas en el destilado con un porcentaje del 90% en peso al inicio y con 5% en peso en ambas sales.	65
21	Mayores concentraciones alcanzadas en la segunda alternativa usando alimentaciones del 10%, 50% y 90% en peso de etanol con 10% en peso de ambas sales.	66
22	Máximas concentraciones en el destilado usando 95%w de etanol en el lote de alimentación con diferentes concentraciones de CaCl_2 .	67
23	Comparación de los resultados obtenidos con y sin alimentación por el domo usando una alimentación del 50%w de etanol y 10% W de CaCl_2 .	68
24	Variabilidad del densímetro utilizado en las mediciones del porcentaje en peso de etanol.	75
25	Error de medición del densímetro Anton Paar.	76

LISTA DE TABLAS

Nº	Título	Pág.
1	Propiedades físicas del etanol ^a .	10
2	Pronostico de la producción mundial al 2012 por país.	20
3	Concentraciones de sal y de las mezclas de etanol-agua usadas en la primer alternativa.	51
4	Porcentaje en peso de etanol en las mezclas usadas en la alternativa 2 y sus correspondientes porcentajes en peso de sal.	53
5	Diseño de experimentos realizados para la tercera alternativa.	55
6	Número de etapas y concentraciones más altas logradas en la tercer alternativa usando 5% en peso de CaCl ₂ .	70
7	Comparación del número de etapas y concentraciones obtenidas en la tercer alternativa usando 5% en peso de NaCl.	70
8	Número de etapas y %w de etanol más altos obtenidos en el destilado de la tercer alternativa usando 10% en peso de CaCl ₂ .	71
9	Comparación de los resultados obtenidos en la tercer alternativa usando un 10% en peso de NaCl.	72
10	Numero de etapas y concentraciones mayores en el destilado resultantes en la tercer alternativa usando 15% en peso de CaCl ₂ .	73
11	Comparación de los resultados obtenidos en la tercer etapa usando 15% en peso de NaCl.	73

RESUMEN

Este trabajo tiene como objetivos fundamentales el de encontrar una manera rápida y eficaz para poder obtener etanol anhidro, estudiar el comportamiento de las sales iónicas (cloruro de sodio y cloruro de calcio) en la separación de la mezcla etanol-agua. Así mismo se busca en el estudio experimental encontrar cual de las sales propuestas tiene una mayor influencia en el equilibrio líquido-vapor de la mezcla etanol-agua y con cual se puede llegar a desfasar el punto azeotrópico de la mezcla más rápido. Se presentan los estudios experimentales que sirven como antecedentes para este estudio experimental, así como se presentan los avances que ha tenido el uso del etano anhidro como combustible en el mundo.

Para lograr los objetivos planteados el estudio experimental es dividido en tres alternativas, donde cada alternativa consta de un sistema diferente para trabajar en éste. En cada alternativa se trabaja con diferentes concentraciones de ambas sales que se disuelven junto con diferentes concentraciones en las mezclas de etanol-agua. Se anotan los resultados obtenidos en cada alternativa pero solo se presentan las concentraciones más altas obtenidas en cada uno de los sistemas. Los resultados se presentan en forma de graficas ordenadas por la alternativa en que se aplican las mezclas de etanol-agua y ordenadas, dentro de cada alternativa, según sea la concentración de sal usada en las mezclas.

Por último se discuten los resultados de las dos sales y como resultado se selecciona el CaCl_2 ya que tiene una mayor influencia sobre el equilibrio líquido-vapor de la mezcla azeotrópica, de igual manera se selecciona la alternativa con que se puede llegar a desfasar el punto azeotrópico adicionando la sal iónica. Se presentan los mayores resultados con el cloruro de calcio y la mejor alternativa, los cuales llegan del 99% al 99.2 % en peso de etanol en el destilado con diferentes etapas las cuales dependen del porcentaje en peso de sal que se usa y que son de 10 etapas con un 5% en peso de sal, 7 etapas con un 10% en peso de sal y 6 etapas con un 15% en peso de sal, así como se presentan los problemas obtenidos en el transcurso de las destilaciones en cada alternativa y se hacen sugerencias de las fallas de las alternativas y sugieren las posibles causas de los problemas expresados con anterioridad en cada alternativa.

1 INTRODUCCIÓN

Dadas las crisis tanto energética como ambiental que estamos viviendo actualmente, no solo en nuestro país si no en el mundo entero, el hombre se ha dado a la tarea de buscar nuevas alternativas energéticas, económicas y que no causen tanto daño al medio ambiente.

Una de las alternativas que mas ha llamado la atención es el uso del etanol como combustible o aditivo para la gasolina, ya que no produce tanta contaminación y su forma de obtenerlo es relativamente fácil, puede obtenerse por dos principales procesos: la fermentación o descomposición de los azúcares contenidos en distintas frutas y plantas, y la destilación consistente en la depuración de bebidas fermentadas.

El etanol o alcohol etílico, de fórmula condensada $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ y con un peso molecular de 46.0684 gr/mol, es uno de los más versátiles productos químicos orgánicos que contienen oxígeno debido a su combinación única de propiedades como disolvente, germicida, bebida, anticongelante, combustible, depresivo, y, sobre todo, como un producto químico intermedio para otros productos químicos orgánicos. El uso del etanol como aditivo para el combustible de automoción para aumentar el octanaje y reducir las emisiones de contaminantes a la atmosfera ha sido testigo de un crecimiento explosivo. El etanol es un reemplazo para el metil terc-butil éter (MTBE) como para los combustibles oxigenados, ya que el MTBE se ha considera un riesgo para el medio ambiente debido a su filtración en las aguas subterráneas.

La palabra alcohol, al igual que muchas otras palabras que comienzan por “al...”, es un nombre genérico que se deriva de dos palabras en árabe, “Al” que quiere decir “el” y “Kohl” que se significa “sutil”, al principio era descrito como un polvo finamente molido de antimonio utilizado por las mujeres orientales para oscurecer sus cejas. El nombre fue evolucionando hasta llegar a indicar un alto grado de finura o de pureza y gradualmente se fue convirtiendo en una palabra específica para el alcohol etílico. En el siglo XI, el alcohol llega a Europa, donde este líquido fue diferenciado en dos formas principalmente “*aqua ardens*” (agua ardiente) y “*aqua vitae*” (agua de la vida) dependiendo de su porcentaje de alcohol. Los europeos empezaron a beberlo y al ver el

resultado, en su mente medieval, lo explicaron como la esencia o “espíritu maligno” del vino. Por eso a veces, en inglés, se refieren al alcohol como “*spirits of wine*”, lo que se derivó más tarde como “*spirits of wine rectified to the highest degree*”, traducido como “*espíritus del vino rectificadas al más alto grado*” (Hatch, 1962).

El alcohol etílico, por supuesto, es bien conocido como uno de los elementos constitutivos de las bebidas alcohólicas. Como bebida el etanol se había preparado y utilizado desde hace mucho tiempo por los faraones egipcios (Beamer, 1947) (Huber, 1927). Una indicación de la antigüedad del conocimiento de alcohol etílico puede ser el hecho de que se cree que Noé construyó un viñedo en el que crecieron uvas que él fermentó en un tipo de bebida alcohólica (*Ethyl Alcohol Production Technique*, 1964).

1.1 PROPIEDADES FÍSICAS

El alcohol etílico en condiciones normales es volátil, inflamable, claro y un líquido incoloro. Su olor es agradable, familiar, y característico, como lo es su sabor cuando es convenientemente diluido con agua. La más sorprendente propiedad del etanol es la contracción de volumen que se produce cuando es mezclado con agua, o la expansión de volumen que se produce cuando se mezcla con la gasolina. Un volumen de etanol, más un volumen de agua resulta en 1.92 volúmenes de mezcla.

Las propiedades físicas y químicas del alcohol etílico dependen principalmente del grupo hidroxilo. Este grupo imparte la polaridad de la molécula y da lugar a la unión intermolecular del hidrógeno. Estas dos propiedades son significativas para las diferencias entre el comportamiento físico de los alcoholes de menor peso molecular y la de los hidrocarburos de peso equivalente. Los estudios infrarrojos espectrográficos (Hodzi, 1957) han demostrado que, en el estado líquido, los enlaces de hidrógeno se forman por la atracción del hidrógeno del hidroxilo de una molécula con el oxígeno del hidroxilo de una segunda molécula. Este enlace hace que el alcohol líquido se comporte como si se tratara de una gran dimerización. Este comportamiento es análogo al del agua, que, sin embargo, tiene un enlace más fuerte y parece existir en grupos de líquidos de más de dos moléculas. Esta asociación del alcohol etílico se limita solo al estado líquido, en el estado de vapor es monomérico.

Tabla 1. Propiedades físicas del etanol ^a.

Propiedad	Valor
Punto de Congelación, °C	-114.1
Punto de Ebullición normal, °C	78.32
Temperatura Crítica, °C	243.1
Presión Crítica, kPa ^b	6983.48
Volumen Crítico, Lb/mol	0.167
Factor de Compresibilidad Crítico, z, en $PV = znRT$	0.248
Densidad, d_4^{20} , gr/ml	0.7893
Índice de Refracción, n_D^{20}	1.36143
$\Delta n_D / \Delta T$, 20-30 °C, por °C	0.000404
Tensión Superficial, a 24°C, mN/m (=dyn/cm)	23.1
Viscosidad, a 20°C, mPa • s (=cP)	1.17
Solubilidad en Agua, a 20°C	Miscible
Calor de Vaporización, al Punto de Ebullición Normal, J/g ^c	839.31
Calor de Combustión, a 25°C, J/g ^c	29676.69
Calor de Fusión, J/g ^c	104.6
Límites Inflamables en el Aire, vol %	
Inferior	4.3
Superior	19.0
Temperatura de Autoignición, °C	423.0
Punto de Inflamación, Vaso Cerrado, °C	14
Calor Específico, a 20°C, J/(gr • °C) ^c	2.42
Conductividad Térmica, a 20°C, W/(m • K)	0.170
Momento Dipolar, liq a 25°C, C • m ^d	5.67×10^{-30}
Susceptibilidad Magnética, a 20°C	0.734×10^{-6}
Constante Dieléctrica, a 20°C	25.7

^a Ref. 6-14^b Para convertir de kPa a atm, dividir entre 101.3^c Para convertir de J a calorías, dividir entre 4.184^d para convertir C • m a Debye, dividir entre 3.336×10^{-30} (esu = D x 10^{-18})

Un resumen de las propiedades físicas del alcohol etílico es presentado en la **Tabla 1**. La información detallada sobre la presión de vapor, la densidad y la viscosidad del etanol se puede obtener a partir de las siguientes referencias (Beilstein, 1958, pp.1229-1236), (*Selected Values of Properties of Chemical Compounds*), (*Selected Properties of Hydrocarbons and Related Compounds*), (Timmermans, 1950, pp. 306–312), (Kobe y Pennington, 1951, pp. 56-59), (Reid y Smith, 1951, pp. 415), (Young, 1910, pp. 374), (Challoner y Powell, 1956, pp. 90), (Chemicals and Plastics Division, 1965). Una lista de azeótropos binarios y ternarios seleccionados del etanol esta elaborada en la siguiente referencia (Horsley, 1973).

1.2 PROPIEDADES QUÍMICAS

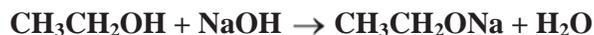
La química del alcohol etílico es en gran medida la del grupo hidroxilo, es decir, ocurren reacciones tales como la de deshidratación, deshidrogenación, oxidación, y esterificación.

1.2.1 FORMACIÓN DE ETÓXIDOS

El átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo puede ser sustituido por un metal activo, como el sodio, el potasio, y el calcio, para formar un metal etóxido (etilato) con la evolución de hidrógeno gaseoso (véase Alcoxidos, metal).



El etóxido de sodio puede ser preparado por la reacción de alcohol etílico absoluto y sodio, o por el reflujo del alcohol etílico absoluto con hidróxido de sodio anhidro (Williams y Bost, 1936):



Comercialmente, el agua es removida mediante una destilación azeotrópica con benceno (Kyrides, 1929). El etóxido de sodio se precipita a la adición de acetona anhidra,

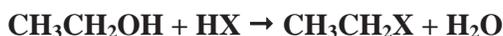
(Olson y Twinning, 1934). Esta base fuerte se hidroliza fácilmente para dar alcohol etílico, sodio e iones hidroxilos.



El etóxido de sodio también puede ser preparado mediante la reacción de amalgama de sodio con alcohol etílico.

1.2.2 HALOGENACIÓN

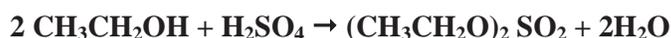
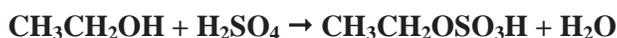
El etanol reacciona con haluros de hidrogeno para producir halogenuros de etilo, tales como el cloruro de etilo y el bromuro de etilo.

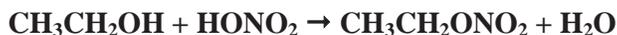


El halógeno influye en la velocidad de reacción, y, en general, el orden de reactividad es **HI > HBr > HCl**. Un importante uso del cloruro de etilo es en la fabricación de la etilcelulosa. El bromuro de etilo puede ser usado para producir el reactivo etílico de Grignard y varias aminas etílicas.

1.2.3 ESTERIFICACIÓN

Los ésteres son formados por la reacción de etanol con ácidos orgánicos e inorgánicos, anhídridos de ácido y halogenuros ácidos. Si el ácido inorgánico es oxigenado, por ejemplo los ácidos sulfúrico y nítrico, el éster tendrá un enlace carbono-oxígeno que es fácil de hidrolizar (Suter y Oberg, 1934) (Gallagher y Keyes, 1934) (Spaeth, 1958).





Los ésteres orgánicos conformados por la eliminación de agua entre el alcohol y un ácido orgánico (ver esterificación).

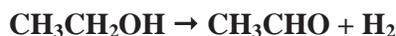


La reacción es reversible y alcanza el equilibrio lentamente. Generalmente, se usan catalizadores ácidos, tan fuertes como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, trifluoruro de boro, y ácido *p*-toluensulfónico (Hinton y Nieuwland, 1932). Se usan procesos por lotes y continuos para la reacción de esterificación.

El alcohol etílico también reacciona con anhídridos de ácido y halogenuros ácidos para dar los correspondientes ésteres.



La conversión directa del alcohol etílico a acetato de etilo se cree que tendrá lugar a través del acetaldehído y su condensación en acetato de etilo (reacción de Tishchenko), (Ivannikov y Gavrilova, 1935), (Dolgov y colaboradores; 1935, 1936, 1955), (Beizel y colaboradores, 1936), (Scott, 1935), (Adkins y Conner, 1931).



Un acetato de etilo con un rendimiento de ~ 24% se obtiene utilizando un catalizador de óxido de cobre con 0.1 – 0.2 % de torio a 350 °C.

1.2.4 DESHIDRATACIÓN

El alcohol etílico puede ser deshidratado para formar etileno o éter etílico.



Generalmente, el etileno y el éter etílico son formados en cierta medida, pero las condiciones pueden ser alteradas a favor de una reacción u otra.

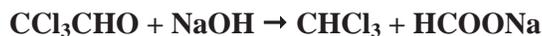
1.2.5 DESHIDROGENACIÓN

La deshidrogenación del alcohol etílico a acetaldehído puede ser efectuada por una reacción en fase vapor a través de varios catalizadores.



1.2.6 REACCIÓN DE HALOFORMO

El alcohol etílico reacciona con hipoclorito de sodio para dar cloroformo (reacción de haloformo)



Similarmente, el bromoformo, CHBr_3 , y el yodoformo, CHI_3 , son obtenidos del hipobromito de sodio y el hipoyodito, respectivamente. El alcohol etílico es el único alcohol primario que sufre esta reacción.

1.2.7 COMBUSTIÓN

La combustión de etanol genera bioxido de carbono, agua y una buena cantidad de calor



1.3 USOS DEL ETANOL

Los alcoholes tienen una gran gama de usos en la industria y en la ciencia como solventes y combustibles. En la industria se emplea mucho el alcohol etílico, por su baja toxicidad y disponibilidad para disolver sustancias no polares, como disolvente para fármacos, lacas, barnices, perfumes, condimentos y en esencias vitales como la vainilla.

También sirven frecuentemente como versátiles intermediarios en varias síntesis orgánicas y como medio para reacciones químicas y recristalizaciones. También es el principal producto de las bebidas alcohólicas como el vino (un 15% aproximadamente), la cerveza (5%) o licores (hasta un 50%). Alrededor de 75-80 g de alcohol ingerido produce síntomas de intoxicación en una persona promedio (70 Kg). Alrededor de 150-200 g producirán estupor, y 250-500 g puede ser una dosis fatal.

1.3.1 USO MEDICINAL

El etanol para su uso medicinal puede tener varias composiciones. Puede ser totalmente alcohol etílico a 96° Gay Lussac, con algún aditivo como el cloruro de benzalconio o alguna sustancia para darle un sabor desagradable. Es lo que se conoce como alcohol etílico desnaturalizado.

Si contiene solo etanol, se podría llegar a beber con los mismos efectos que una bebida alcohólica. De hecho, en Suecia para comprar alcohol en una farmacia se necesita receta médica, para controlar a los que podrían bebérselo.

Otras composiciones: podría contener alcohol isopropílico, no es apto para beberlo, pero puede ser más efectivo para el uso como secante. Habitualmente el

alcohol etílico tiene una concentración de 96° GL, sin embargo, para uso como desinfectante, es más efectivo si esta rebajado hasta una concentración de 70° GL.

1.3.2 USO EN LA INDUSTRIA QUÍMICA

La industria química lo utiliza como compuesto de partida en las síntesis de diversos productos, como el acetato de etilo (un disolvente para pegamentos, pinturas, etc.), el éter dietílico, el etileno, acetaldehídos, éteres de glicol, vinagre, etilaminas, acrilato de etilo, éter etílico, éter vinil etílico, etil, tec-butyl éter (Kirk-Othmer, 2009), etc.

También se utiliza ampliamente en muchos sectores industriales y en el sector farmacéutico, como principio activo o excipiente de algunos medicamentos y cosméticos (es el caso del alcohol antiséptico 70° GL y en la elaboración de ambientadores y perfumes).

Es un buen disolvente, y puede utilizarse como anticongelante. También se aprovechan sus propiedades desinfectantes, su mayor potencial bactericida se obtiene a una concentración de aproximadamente el 70 %.

1.3.3 USO COMO COMBUSTIBLE

Se emplea como combustible industrial y doméstico. En el uso doméstico, además de usarse con fines culinarios (Bebida alcohólica), se emplea como alcohol de quemar. Éste además contiene compuestos como la piridina o el metanol u otras sustancias denominadas desnaturalizantes, que impiden su uso como alimento, ya que el alcohol para consumo suele llevar impuestos especiales. En algunos países, en vez de etanol se utiliza metanol como alcohol de quemar.

En Brasil se añade etanol a la gasolina para bajar la importación de petróleo, dando lugar a laalconafta. Este país es uno de los principales productores (con 18 mil millones de litros anuales), con esto reducen un 40 % de sus importaciones de crudo. Esta última aplicación se extiende también cada vez más en otros países para cumplir con el protocolo de Kyoto. Estudios del Departamento de Energía de USA dicen que el

uso en automóviles reduce la producción de gases de invernadero en un 85%. En países como México existe la política del poder ejecutivo federal de apoyar los proyectos para la producción integral de etanol y reducir la importación de gasolinas que ya alcanza el 60 %.

En el 2003 en EU el uso para el etanol se clasifica de la siguiente forma: solventes, 60% (artículos de aseo y cosméticos, 33%; revestimientos y tintas, 30%; detergentes y artículos de limpieza para el hogar, 15%; procesamiento de solventes, 10%; exterior de productos farmacéuticos, 7%; varios, 5%) y intermediarios químicos, 40% (acrilato de etilo, 27%; vinagre destilado, 25%; etil aminas, 13%; acetatos de etilo, 10%; éteres de glicol, 8%; varios, 17%). Los usos para el etanol fermentado fueron: combustible, 92%; solventes industriales y químicos, 4%; bebidas, 4%). Como intermediario para otros derivados químicos, el etanol ha sido desplazado por alternativas de menor costo.

1.4 MERCADO DEL ETANOL

El interés por el etanol en el mercado internacional ha estado creciendo de manera exponencial, ya que varios países se han interesado en este alcohol para satisfacer sus necesidades energéticas, especialmente como combustible de transporte, también por el negocio entre los países para su exportación e importación así como su producción. El mayor interés por el alcohol etílico es que es un combustible renovable ya que no emite tantos contaminantes al medio ambiente cuidándolo. En mayor parte el maíz y la caña de azúcar se han estado abriendo camino sobre las demás materias primas para la fabricación de etanol y en varios países se han estado legislando leyes para la construcción de plantas donde se pueda fabricar el etanol, tanto el maíz como la caña de azúcar tienen muchas posibilidades de convertirse en principales materias primas mundialmente por su sustentabilidad y la gran mayoría de países que los cultivan, también se están revisando las leyes para no dejar a un lado las demandas alimenticias de los países productores.

Desde el año 2000, la producción global de etanol casi se triplicó. Por otro lado, la producción de petróleo aumentó sólo un 7% desde el año 2000, y de acuerdo con

algunos analistas deberá alcanzar su máxima producción en algunos años. Frente a ese escenario de relativo estancamiento de la producción petrolera, los biocombustibles demostraron una vigorosa expansión: en 2007, la producción de etanol y de biodiésel se presentó un 43% arriba de la producción observada en 2005. En esos niveles, la producción de etanol en 2007 representó alrededor del 4% de los 1,3 mil millones de litros de gasolina consumidos anualmente en todo el mundo. En el 2002 el etanol se utilizó a nivel mundial principalmente como: Combustibles: ya sea para mezclar o reemplazar los petróleos y derivados. El 65,4% de producción mundial de etanol se usa como combustibles.

Insumo en la industria procesadora: dado que el 21% de la producción mundial se destina a las industrias de cosméticos, farmacéutica, química, entre otras. Insumo en la elaboración de bebidas: que utiliza alrededor del 13% de la producción mundial. Esta información se muestra en la **Figura 1**. Cabe destacar que, la producción mundial de alcohol destinada al uso de combustibles se encuentra mayormente subsidiada.

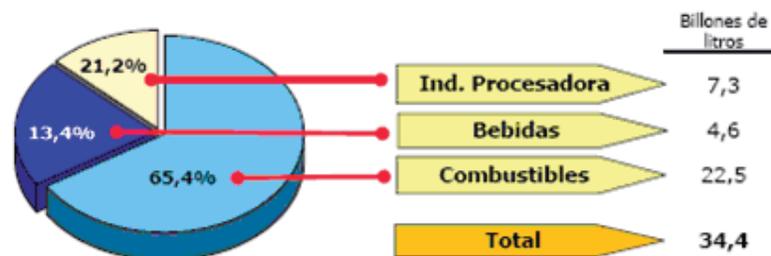


Figura 1. Consumo Mundial de Etanol

Actualmente Brasil y EU emergen como los dos principales productores y consumidores de etanol en el mundo. También, a comparación con el pasado, entró a llamar la atención la creciente presión en países desarrollados que buscan mitigar los efectos negativos de los combustibles fósiles en el cambio climático y aumentar la seguridad energética. A pesar de que países como Nigeria, Irán, Irak, Libia y Venezuela podrían continuar con la producción y explotación de hidrocarburos, pese a su inestabilidad política, muchos países ya han incorporado en su marco legal legislaciones

que establecen un porcentaje de mezcla de etanol en las gasolinas e incentivos fiscales para la producción y consumo de ese carburante, mientras otros estudian la posibilidad.

La producción mundial del etanol como combustible crecerá 191%, de 55.700 millones de litros fabricados en 2007 a 162.000 millones en 2015, según un estudio presentado durante una Conferencia Internacional de Biocombustibles en Sao Paulo.

La demanda de etanol en 2010, según el estudio, será de 101.000 millones de litros, ante una oferta de 88.000 millones de litros. Ese “escenario tiende al equilibrio en 2015, cuando la oferta deberá situarse cercana a 162.000 millones de litros, frente a una demanda que rondará 150.000 millones de litros”, revela el estudio de la Organización de Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO), la Comisión Económica Para América Latina de la ONU (CEPAL) y el banco brasileño de fomento BNDES. De los 55.700 millones de litros de etanol producidos mundialmente en el 2007, 26.000 millones fueron producidos en Estados Unidos (en base a maíz), 20.000 millones en Brasil (de caña de azúcar), 7.400 millones en los países asiáticos, y cerca de 2.300 millones de litros en la Unión Europea (UE). En esos niveles, la producción de etanol en 2007 representó alrededor del 4% de los 1.300 billones de litros de gasolina consumidos anualmente en todo el mundo.

En la **Figura 2** se muestran las producciones mundiales desde 1995 y las perspectivas de la producción del alcohol etílico para el futuro hasta el 2012. Donde se muestra claramente que del 2001 en adelante la producción ha ido creciendo año con año.

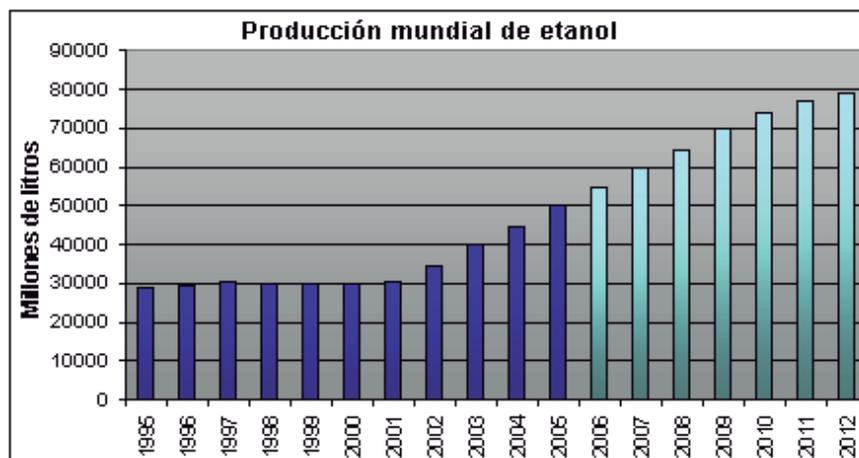


Figura 2. Perspectivas de la producción mundial de etanol al 2012

Según las investigaciones a futuro que se han hecho en base a la oferta y demanda del etanol las proyecciones de producción de cada país se ven en la **Tabla 2** manera del 2008 al 2012.

Tabla 2. Pronostico de la producción mundial al 2012 por país.

Millones de Galones						
	2008	2009	2010	2011	2012	CAGR, %
Brasil	4,988	5,238	5,489	5,739	5,990	2.8%
U.S.	6,198	6,858	7,518	8,178	8,838	5.7%
China	1,075	1,101	1,128	1,154	1,181	1.4%
India	531	551	571	591	611	2.2%
Francia	285	301	317	333	349	3.2%
España	163	184	206	227	249	6.9%
Alemania	319	381	444	506	569	9.7%
Canadá	230	276	322	368	414	9.9%
Indonesia	76	84	92	100	108	5.6%
Italia	50	53	55	58	60	2.8%
Otros	2,302	2,548	2,794	3,040	3,286	5.7%
Total	16,215	17,574	18,934	20,293	21,653	4.6%

La **Figura 3** muestra las producciones de etanol basadas en los tres principales usos mundiales desde 1975 y su proyección al 2012.

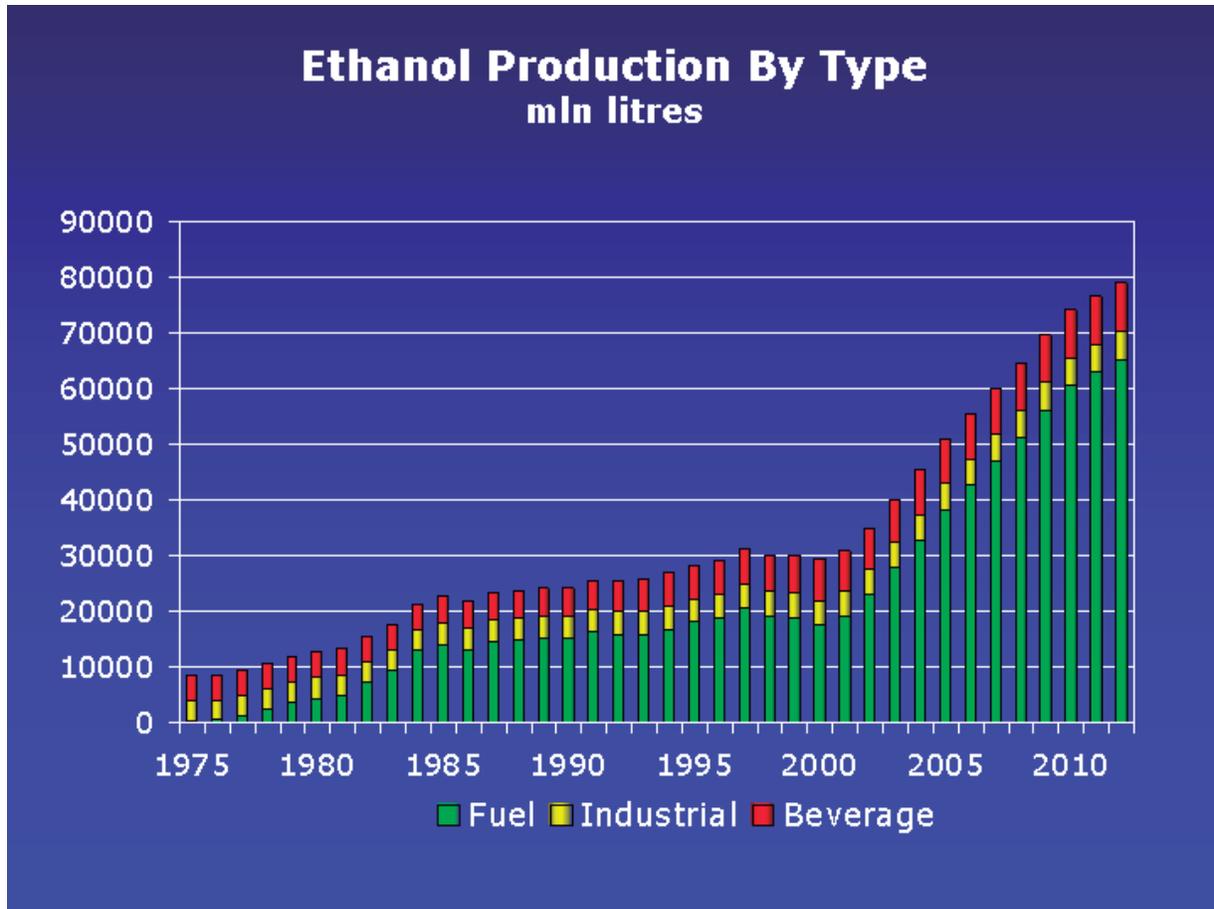


Figura 3. Producción de etanol por tipo.

1.5 PROCESOS DE PRODUCCIÓN DEL ETANOL

El alcohol etílico industrial puede ser producido sintéticamente del etileno, como un subproducto de determinadas operaciones industriales, o por la fermentación de azúcares, almidón o materiales celulósicos. Los procesos de fermentación representaron un 83% del total de producción en los Estados Unidos, Europa Occidental y Japón en 1997. Para el 2001 la fermentación creció a un 90% (Davenport, Gubler y Yoneyama,

2002). La primera síntesis de etanol de etileno ocurrió en 1828 en el laboratorio de Michael Faraday en Cambridge (Spitz, Wiley e hijos, 1988).

Hay dos principales procesos para la síntesis de alcohol etílico del etileno. El primero en ser desarrollado, en 1930, fue el proceso de hidratación indirecta, diversamente llamado el proceso del ácido sulfúrico fuerte y etileno, el proceso de sulfato de etilo, el proceso de esterificación e hidrólisis, o el proceso de sulfatación e hidrólisis. Este proceso aún permanece en Rusia. El otro proceso de síntesis, diseñado para eliminar el uso del ácido sulfúrico, desde principios de 1970, y el cual ha suplantado completamente el proceso viejo del ácido sulfúrico, es el proceso de hidratación directa.

Otros métodos sintéticos han sido investigados pero no se han vuelto comerciales. Entre ellos se incluye, por ejemplo, la hidratación del etileno en la presencia de ácidos diluidos (proceso del ácido sulfúrico débil); la conversión de acetileno a acetaldehído, seguida por la hidrogenación del aldehído a alcohol etílico; y la síntesis de hidrocarburos de Fischer-Tropsch. La investigación de combustibles sintéticos ha resultado en una nueva mirada hacia los procesos para fabricar alcoholes de menor peso molecular de gas de síntesis.

1.5.1 FERMENTACIÓN DEL ETANOL

La fermentación es uno de los procesos químicos conocidos más viejos, se usa para producir una gran variedad de productos, incluyendo combustibles, comida, saborizantes, bebidas, farmacéuticos y químicos.

La mayor parte del alcohol fermentado se hace a partir del maíz aunque antes de la Segunda Guerra Mundial la melaza era la principal materia prima. El etanol se puede hacer de una variedad de productos agrícolas como de otros granos, caña de azúcar y remolacha, fruta, suero de leche y licor de desechos de sulfito. Se están realizando estudios para fermentar la basura y producir etanol. Generalmente la mayoría de los productos agrícolas mencionados tienen un precio mayor como alimentos, y otros, por ejemplo, las papas, no son rentables económicamente por su bajo rendimiento de etanol y su alto costo de transportación. El uso del etanol fermentado en el mercado industrial depende de la disponibilidad y costo de los hidrocarburos en relación con la

disponibilidad y costo del etileno, y de las políticas económicas y gubernamentales relacionadas con el mercado del etanol combustible.

El etanol se puede producir por el proceso de fermentación de cualquier material que contenga azúcar o componentes que se puedan convertir en azúcar. Las numerosas y variadas materias primas que se usan en la fabricación del etanol por vía fermentación son convenientemente clasificadas en tres tipos de materia prima agrícola: azúcar, almidones y materiales celulósicos. Los azúcares (de caña de azúcar, remolacha azucarera, melaza, o fruta) se pueden convertir a etanol directamente. Los almidones (de granos, papas, o tubérculos) primero deben ser hidrolizados a azúcares fermentables por la acción de enzimas de malta o moho. Los materiales celulósicos (de la madera, residuos agrícolas, o licor de desecho de sulfito de las fabricas de pulpa y papel) también deben ser convertidos en azúcares, generalmente por la acción de minerales ácidos. Una vez que se forman los azúcares simples, las enzimas de la levadura pueden fácilmente fermentarlas a etanol (Depto. Agricultura, 1950). Debido a que la fermentación del etanol ha sido discutida profundamente y en repetidas ocasiones en la literatura, la cobertura aquí es más ilustrativa que comprensiva, con un especial énfasis en el potencial de las materias primas para la producción de etanol.

1.5.2 AZUCARES

Antes de finales de los 70's, el azúcar mas ampliamente utilizado para la fermentación del etanol era el del jarabe negro de melaza (*Industrial Alcohol*, 1950), (*Chem. Eng. News*, 1951), (Lepinsky, 1976), (*A National Plan for Energy Research, Development, and Demonstration: Creating Energy Choices for the Future*, 1976), (*National Energy Outlook*, 1976), (*Report of Petrochemical Committee*, 1962), (Coutinho, 1976), (Jackson, 1976), (Week, 1977), (Chan, 1969), (Scheller y Mohr, 1977), (Scheller, 1974), la cual contiene alrededor de 35 a 40 % en peso de sacarosa, de 15 a 20 % en peso de azúcar invertido como la glucosa y la fructosa, y de 28 a 35 % en peso de sólidos no azucarados. El jarabe negro de melaza (derivado de la palabra en ingles "*Blackstrap*" la cual se deriva del Java y de la palabra holandesa "*stroop*", que significa jarabe) es colectado como un subproducto de la fabricación del azúcar de caña. La melaza se diluye a una mezcla que contiene de 10 a 20 % en peso de azúcar. Después el pH de la mezcla es ajustado a alrededor de 4 o 5 con minerales ácidos, es

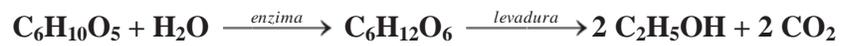
inoculado con la levadura, y la fermentación se lleva a cabo no asépticamente a 20-32 °C de uno a tres días. La cerveza fermentada, la cual típicamente contiene de 6 a 10% en peso de etanol, es entonces mandada a la sección de recuperación de producto y purificación de la planta.

La fermentación directa del jugo de caña de azúcar, jugo de la remolacha azucarera, melaza de remolacha (un subproducto en la producción de la remolacha azucarera), fruta fresca y seca, caña de sorgo, lactosuero, y leche descremada ha sido considerada como un medio de obtener etanol, pero ninguna de estas materias primas puede competir económicamente con la melaza. Aunque la fabricación de etanol de el azúcar que contienen los productos de desecho de la industria frutal parece ser una operación altamente deseable, particularmente como un medio de reducir las corrientes de contaminación en las cercanías de las plantas de enlatado, en las cuales su producción es costosa por la necesidad de remover la mayor parte de agua (97%) contenida en los productos de desecho.

Se han realizado varios estudios acerca de los cultivos de azúcar en los materiales agrícolas y su conversión en combustible y se listan varios meritos del azúcar de caña como uno de los mejores candidatos como una fuente de energía renovable. El azúcar de caña, es una materia prima renovable, es famoso por su productividad agrícola, y su jugo es directamente fermentable a etanol. Por otro lado, los productos de azúcar de caña son valiosos como alimentos y sus aplicaciones alimenticias y su conversión a químicos y energéticos se puede considerar como una subutilización de su valor potencial. En 1975, Brasil inició el ambicioso programa ProAlcohol para la fabricación de etanol fermentado de la caña de azúcar para reducir la dependencia del país al petróleo extranjero, y para modernizar y hacer más competitivas las fabricas de azúcar brasileñas en el rezagado mercado internacional del azúcar. Los combustibles con aditivos de alcohol se han estado usando en Brasil desde principios de 1930. Las destiladoras de alcohol han crecido a mas de 500 mientras que las plantaciones de azucares han crecido a más de 1000 (Oil & Gas, 1990). Así Brasil se ha convertido en unos de los países con más producción de alcohol fermentado.

1.5.3 ALMIDÓN

En los Estados Unidos, todo el alcohol potable, la mayoría del alcohol fermentado industrial, y la mayoría del combustible de alcohol es hecho principalmente de granos; el maíz es la principal materia prima para el alcohol combustible. La fermentación del almidón de los granos es un poco más complejo que la fermentación de las azúcares por que el almidón primero se debe convertir a azúcar y después a etanol. Este proceso era conocido por los antiguos egipcios y mesopotámicos quienes hace más de 5000 años hacían cerveza por medio de este proceso. La ecuación simplificada de la conversión del almidón a alcohol es la siguiente:



El almidón se convierte en glucosa por vía enzimática, ya sea por la presencia de diastasa en brotes de granos o por la amilasa de hongos. La dextrosa resultante es fermentada a etanol con la ayuda de levadura, produciendo CO_2 como un coproducto. Otros subproductos dependen del tipo de proceso.

Los pasos básicos del proceso para convertir maíz en etanol son la de germinación, molienda, separación de la fécula teniendo endospermo de cascotes, liofilización, hidrólisis del almidón a azúcar, fermentación, destilación, y deshidratación (*A Guide to Commercial-Scale Ethanol Production and Financing*, 1981). La hidrólisis o sacarificación es usualmente llevada con una enzima de amilasa y la fermentación es usualmente llevada por la levadura *Saccharomyces cerevisiae*. El maíz puede ser preparado para fermentación por tres diferentes procesos: molienda de granos enteros, molienda seca, y molienda húmeda. El proceso de fermentación se ha perfeccionado y ha dado lugar a un proceso eficiente. Los dos principales procesos son la molienda seca y la húmeda. La principal diferencia entre las dos es el tratamiento de los granos (*Renewable Fuels Association*, 2004).

Para la molienda seca, el maíz entero o el almidón de cereales son molidos a harina, y procesados sin separar los componentes. La harina se hace lodo para formar una pasta blanda. Las enzimas son agregadas para convertir el almidón en dextrosa. Es agregado amoníaco para controlar el pH y como nutriente para la levadura. La pasta

blanda es procesada a alta temperatura en una estufa para reducir los niveles de bacterias antes de la fermentación. La pasta blanda es colada y después transferida a los fermentadores donde se agrega la levadura y la conversión de azúcar a etanol y dióxido de carbono empieza. El proceso dura alrededor de 40 a 50 horas. La pasta blanda es agitada y se mantiene fresca para facilitar la actividad de la levadura. El producto de la fermentación es agitado y se mantiene fresco. Se separa el etanol. El etanol es concentrado por destilación y después deshidratado por un sistema de mallas moleculares. El etanol es tratado con desnaturalizantes para hacerlo no bebible, y por lo tanto, no está sujeto a impuestos de bebida. Un subproducto producido por la centrifugación del grano grueso es el jarabe condensado de los destiladores que se usa para la alimentación del ganado.

En la molienda húmeda, el grano es empapado o cargado en agua y ácido sulfúrico de 24 a 48 horas para separarlo en sus componentes. Se extrae el aceite de maíz. El licor se concentra por vaporización. El gluten es separado y se usa como alimento para ganado. El líquido restante es fermentado a etanol o secado a maíz de almidón o jarabe de maíz. La fermentación es la misma que en el proceso de molienda seca.

El programa de alcohol combustible ha generado una enorme cantidad de investigaciones destinadas a mejorar el costo y la eficiencia del proceso de maíz. Tres tecnologías prometedoras para bajar los costos de producción son: sustituir la levadura con una bacteria de alta temperatura, como la *Zymomonous mobilis*; usar una membrana permeable para separar los sólidos disueltos y parte del agua antes de la destilación; e inmovilizar las levaduras y enzimas en el proceso de molienda húmeda para proveer un proceso continuo con mayor productividad.

1.5.4 MATERIALES CELULÓSICOS

Alrededor de 900×10^6 toneladas métricas de carbohidratos contenidos en los residuos celulósicos son generados anualmente. La tecnología para convertir este material en etanol está disponible, pero la estequiometría del proceso es desfavorable. Incluso si cada paso en el proceso de la conversión de celulosa en etanol procediera con un 100% de rendimiento, al menos dos tercios de la masa podrían desaparecer durante la

secuencia, la mayor parte como dióxido de carbono en la fermentación de la glucosa a etanol. Esta cantidad de dióxido de carbono conduce a un problema de eliminación en lugar de una materia prima de crédito (*Chem. Eng. News*, 1976).

El almidón y la celulosa son polímeros de la glucosa, pero la celulosa es mucho más difícil de hidrolizar en azúcar. Su estructura es más cristalina lo que protege los enlaces internos de la hidrólisis, y la celulosa en las plantas es protegida por la lignina, un material polifenólico que forma un sello alrededor de la celulosa para fomentar la protección contra la hidrólisis (Chemtech, 1980). Los residuos de celulosa también contienen importantes cantidades de hemicelulosa, el cual es un polímero de las pentosas.

Los minerales ácidos acuosos usados para hidrolizar la celulosa en glucosa destruyen la mayoría de los azúcares, particularmente las pentosas, en el proceso. Se ha licenciado un proceso usando una hidrólisis a baja temperatura para separar la celulosa del papel. El proceso usa electrodiálisis en lugar de difusión de diálisis para recuperar al ácido clorhídrico para su reuso. Otras nuevas maneras de reducir el costo de convertir los residuos celulósicos de la madera, periódicos, y basura municipal en glucosa incluyen el uso de ácidos menos corrosivos y reducen el tiempo de la hidrólisis. Una manera de hacer los residuos celulósicos más susceptibles a la hidrólisis es someténdolos a una corta ráfaga de alta energía de radiación de haz de electrones (*Chem. Week*, 1978).

Una alternativa a la hidrólisis ácida es el uso de enzimas. Aunque las enzimas evitan los problemas de corrosión y las pérdidas del combustible producido asociadas con la hidrólisis ácida, las enzimas tienen sus propios inconvenientes (ver aplicaciones industriales de las enzimas). La hidrólisis enzimática frena la glucosa como producto y se acumula en el recipiente de reacción. Esta inhibición del producto final eventualmente detiene la hidrólisis a menos que se encuentre una manera de drenar la glucosa como se vaya formando. A mediados de 1978 se estudió y probó una forma donde simultáneamente se lleva a cabo la hidrólisis enzimática de la celulosa y la fermentación de la glucosa resultante en etanol, removiendo la glucosa conforme se va formando y superando, así, el problema de la inhibición del producto hacía la hidrólisis (*Chem. Week*, 1978).

Cepas mutantes del moho común de tierra *Trichoderma viride* pueden procesar 15 veces más la celulosa que las cepas naturales. Los resultados han sido alentadores; en algunos casos, la celulosa del aserrín, corteza y efluentes de corrientes de las industrias de pulpa y papel han producido etanol acercándose a los rendimientos de 100% de su valor teórico. Un proceso de hidrólisis consecutiva fue propuesta (Chemtech, 1980), en la cual la hemicelulosa es hidrolizada a pentosa mediante ácido sulfúrico acuoso y después separada mediante la fermentación. La ligno-celulosa restante es entonces pretratada con el solvente cadoxen (5-7 % óxido de cadmio en 28% de etilendiamina acuosa) el cual rompe el seño de lignina para permitir la hidrólisis enzimo-catalítica a glucosa.

La fermentación de la pentosa a etanol es mas difícil y este proceso permite que las dos azucares se fermenten separadamente. La investigación esta en curso sobre bacterias modificadas genéticamente para la conversión de celulosa (*Environ. Sci. Technol*, 1991). Un nuevo pretratamiento para los residuos municipales sólidos consiste en remojar los residuos a alta presión en amoniaco líquido (*Chem. Mkt. Rep*, 1991). Una presión inmediata libera y abre la estructura fibrosa para que la enzima pueda más fácilmente penetrar y digerir la celulosa. Un aumento del 25% en la cantidad de residuos digeridos a azúcar es demandada. La explosión de vapor se ha reportado como un pretratamiento efectivo para hidrólisis enzimática de la madera y los residuos agrícolas (Spano y colaboradores, 1979).

1.5.5 PROCESO DE HIDRATACIÓN INDIRECTA (ESTERIFICACIÓN – HIDRÓLISIS)

La preparación de etanol del etileno mediante el uso de ácido sulfúrico es un proceso de tres pasos (**Fig. 4**):

(1) La absorción del etileno en ácido sulfúrico concentrado para formar sulfato monoetilico (sulfato de etil hidrógeno) y sulfato dietílico:



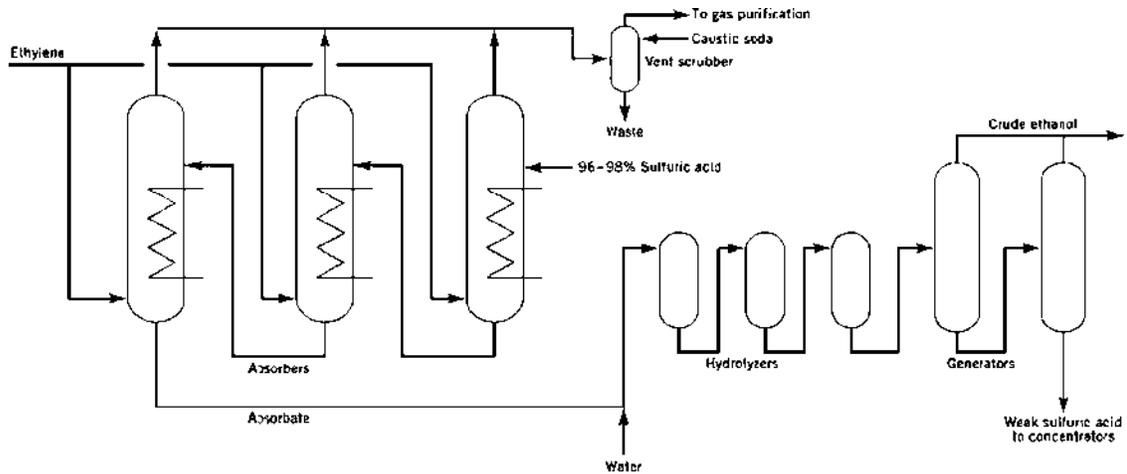
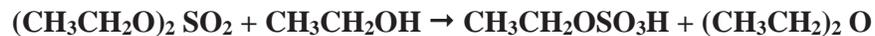
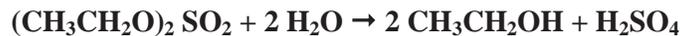
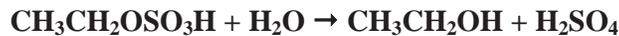


Figura 4. Proceso de hidratación indirecta para la fabricación de etanol



(2) Hidrólisis de los sulfatos etílicos a etanol:



(3) Reconcentración del ácido sulfúrico diluido:

La materia prima de hidrocarburos contiene de un 35% a un 95 % de etileno; los gases restantes son metano y etano. Determinados hidrocarburos insaturados son indeseables ya que su presencia da lugar a la formación de alcoholes secundarios.

La absorción se lleva a cabo mediante un paso a contracorriente del etileno a través de 95-98% de ácido sulfúrico en la columna del reactor a 80° y 1.3-1.5 MPa (180-200 psig). La absorción es exotérmica, y es requerido el enfriamiento (Morrell y Robey, 1951) para mantener las temperaturas bajas y así limitar los problemas de corrosión. El rango de absorción aumenta cuando el sulfato de etil hidrógeno está presente en el ácido (Plant y Sidwick, 1921) (Vallette, 1951), (Fritsche, 1898). Este aumento es atribuido a

la gran solubilidad del etileno en el sulfato de etil hidrógeno así como en el ácido sulfúrico. Se han estudiado los efectos de varios catalizadores (Ellis; 1934, 1937), contaminantes (Hickson y Bailey, 1932) (Bailey y Calcutt, 1936), concentración de ácido (Brooks, 1935), temperatura (Neuman, 1924), y presión (Slade, 1929) (Brooks; 1932, 1933) (Simek, 1957) (Strahler y Hachtel, 1934) en el rango de absorción. La literatura de patentes indica que la absorción puede ser mejorada haciendo un contacto entre el etileno gaseoso y el ácido sulfúrico líquido haciéndola más eficiente (Tidman, 1921) (Damiens; 1922, 1923) (Hennell, 1827), por medio de un diseño apropiado de la torre de absorción (Smith y Rader, 1956), y varias combinaciones de absorción e hidrólisis (Smith, 1956), (Bottenberg, 1957), (Muller y Miller, 1957), (Muller y Atwood, 1957), (Wilde, 1942), (Shiffler y Holm, 1937).

El absorbente que contiene la mezcla de sulfatos de etilo se hidroliza con bastante agua para dar aproximadamente una solución de ácido sulfúrico de 50 a 60%. La mezcla de la hidrólisis es separada en una columna de decapado para dar ácido sulfúrico diluido en el fondo y una mezcla gaseosa de alcohol-éter-agua en la parte superior. La mezcla del domo es lavada con agua o con hidróxido de sodio diluido y después es purificado por destilación (Smith, 1956), (Muller y Miller, 1957), (Muller y Atwood, 1957), (Shiffler y Holm, 1937), (Graham, 1936).

El principal subproducto en la reacción del alcohol etílico con el sulfato de dietilo es el dietil éter. Se han propuestos varios métodos para disminuir su formación (Gutuirya y colaboradores, 1936), (Bannon y Morrell, 1949), (Bannon, 1949), incluyendo la separación del sulfato de dietilo del producto de la reacción. El sulfato de dietilo, no solo causa un aumento en la formación del éter, si no que también es más difícil de hidrolizar a alcohol. La reconcentración del ácido sulfúrico diluido es una de las operaciones más costosas en la fabricación del etanol por este proceso.

1.5.6 HIDRATACIÓN DIRECTA DEL ETILENO

La hidratación del etileno a etanol por medio de un proceso en fase líquida usando como catalizador el ácido sulfúrico diluido fue demostrado hace más de cien años (Cottelle, 1861). Desde los finales de 1920 varias empresas han expresado su

interés para producir etanol sintéticamente del etileno con catalizadores sólidos. Sin embargo, no fue sino hasta 1947 cuando la primera planta comercial para la fabricación del etanol por hidratación catalítica inició en U.S.A., el mismo proceso fue comercializado en el Reino Unido en 1951.

Hay dos procesos principales para la hidratación directa del etileno en etanol. El proceso de contacto en fase vapor con un catalizador sólido o líquido con reactantes gaseosos y el proceso de contacto en fases mixtas con un catalizador sólido o líquido con reactantes líquidos y gaseosos. Generalmente, el etanol es producido por el proceso en fase vapor; el proceso de fases mezcladas es usado para la hidratación análoga del propileno a 2-propanol. (Kirk)

1.6 EQUILIBRIO LÍQUIDO – VAPOR

Las operaciones de separación tecnológicamente más entendidas y por lo tanto más utilizadas a nivel industrial son aquellas gobernadas por el equilibrio de fases. Para la separación de mezclas líquidas se pueden mencionar: la destilación en sus diferentes modalidades, la adsorción y la extracción líquido-líquido.

Como se mencionó anteriormente, aun cuando el etanol puede ser producido vía sintética, en la actualidad más de un 90 % es obtenido a partir de biomasa. Esta ruta consta básicamente de dos etapas: fermentación en la cual se obtienen caldos de aproximadamente un 10 % en peso de etanol y la etapa final de recuperación. Esta última etapa tradicionalmente se ha subdividido en tres etapas posteriores: destilación convencional de las soluciones diluidas hasta un punto cercano al azeótropo, destilación extractiva o azeotrópica (implica la adición de un tercer componente) y la purificación de este componente. La destilación en cualquiera de sus modalidades tiene su fundamento en el equilibrio líquido-vapor, por lo que a continuación se presenta el diagrama de equilibrio para la mezcla binaria etanol-agua y se hacen algunos comentarios acerca de su factibilidad de separación.

Utilizando el simulador comercial ASPEN PLUS, se calculó el equilibrio líquido-vapor para esta mezcla. En la **Figura 5** se reporta el diagrama T-xy y en la **Figura 6** el diagrama x-y. En primera instancia se puede apreciar la presencia de un azeótropo de punto de ebullición mínimo (punto en el cual las composiciones del etanol

en la fase líquida y vapor son iguales) a una temperatura de 78.15 °C y con una composición en porcentaje molar de 89.52 de etanol (95.62 % en peso). También se pueden leer los puntos de ebullición que son 78.3 °C y 100 °C respectivamente para etanol y agua a 1 atmosfera de presión.

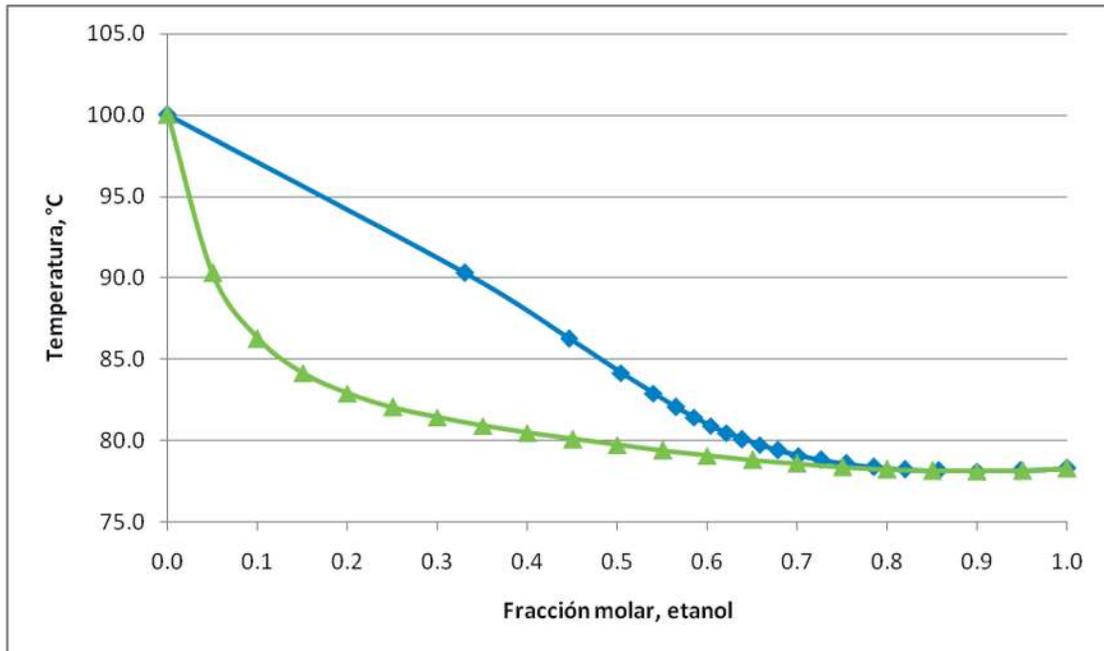


Figura 5. Diagrama T-xy para etanol-agua

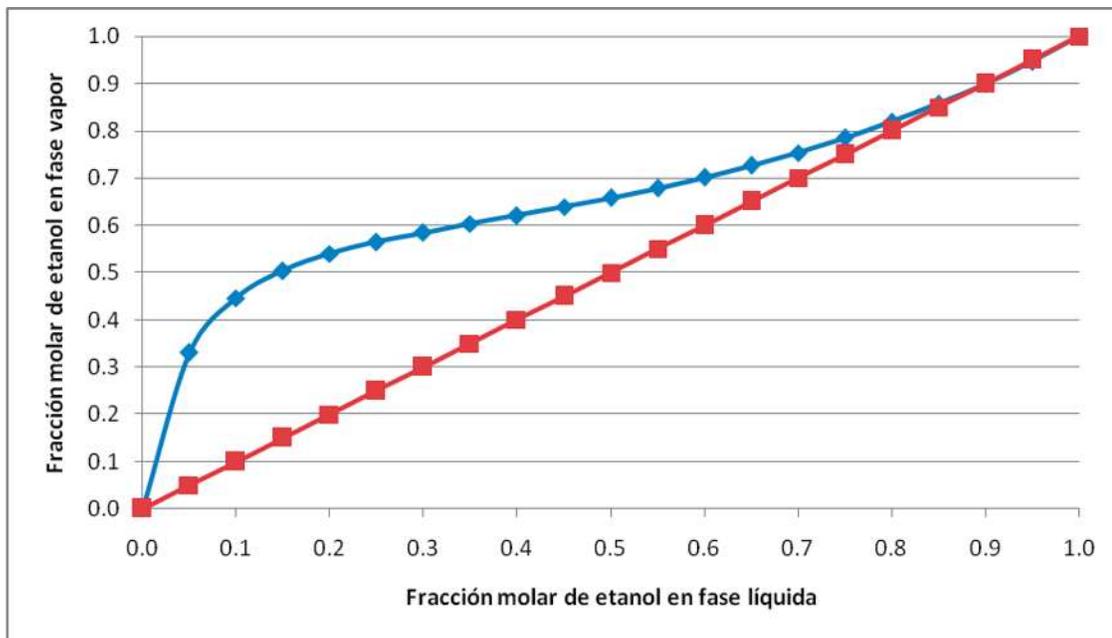


Figura 6. Diagrama x-y para etanol-agua

De la curva de equilibrio x-y se puede apreciar que hasta composiciones de alrededor de 80 % molar de etanol se pueden lograr por destilación convencional, aunque con una alta demanda de energía para vaporizar toda el agua presente. Para composiciones mayores a este punto la destilación convencional se vuelve más difícil, requiere altas relaciones de reflujo y un gran número de platos, teniendo como límite el punto azeotrópico (aproximadamente 96 % en peso de etanol). Aun cuando es posible obtener etanol anhidro por destilación extractiva o azeotrópica, estas operaciones son altamente demandantes de energía por lo que se justifica la búsqueda de nuevas alternativas como puede ser la destilación extractiva con efecto de sales.

1.6.1 ¿QUE ES UN AZEÓTROPO?

El término azeótropo viene del griego *a-no*, *zeo*-hervir y *tropo*-medio, que pudiera traducirse como: “no hierve por ningún medio”. Se refiere a una mezcla binaria o multicomponente en la cual las composiciones en las fases líquido y vapor en equilibrio son idénticas a una temperatura y presión especificadas. Este fenómeno fue reportado por primera vez en el inicio del siglo XIX por Dalton (Dalton, 1802) quien notó que al termino de la destilación de una mezcla binaria de ácido clorhídrico y ácido nítrico tanto la temperatura de ebullición como las composiciones permanecían constantes y además la temperatura de ebullición fue siempre mayor que la de los componentes puros. Un siglo después se introdujo el término “azeótropo” (Wade y Merimam, 1911) para designar a las mezclas que tienen un punto de ebullición mínimo o máximo

1.6.2 ¿COMO SE FORMA UN AZEÓTROPO?

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

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

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

2 ANTECEDENTES

Como ya vimos en el capítulo anterior el etanol se ha convertido en uno de los mejores candidatos para sustituir el uso de combustibles fósiles, ya que es una fuente renovable de energía. Desde que el alcohol etílico surgió como uno de los fuertes candidatos a sustituir las fuentes energéticas derivadas del petróleo, ha despertado gran interés en los científicos mundiales por todas las características que tiene, se han hecho un sin fin de investigaciones para lograr optimizar la producción de etanol, y se han escrito y publicado muchos artículos, tanto simulados como experimentales, donde se han expuesto las investigaciones para obtener el alcohol anhidro de la forma más rápida y sencilla, así como se han expuesto los posibles compuestos para poder romper el azeótropo. A continuación se exponen algunas técnicas de separación así como algunos antecedentes experimentales de la separación de la mezcla etanol-agua.

2.1 TÉCNICAS DE SEPARACIÓN

Existen varias técnicas de separación o de destilación para separar la mezcla agua etanol pero no en todas se logra pasar del punto azeotrópico. A continuación se presentan lagunas de las técnicas de separación con las cuales se ha venido trabajado convencionalmente para poder producir etanol.

2.1.1 DESTILACIÓN SIMPLE O CONVENCIONAL

La destilación simple es una operación en la cual se produce la vaporización de un material por la aplicación de calor para llevar a cabo separaciones parciales de los componentes más volátiles de mezclas de líquidos miscibles. Normalmente, la mezcla líquida es cargada en lotes a un recipiente y sometida a ebullición. Los vapores que se desprenden se eliminan continuamente, se condensan y se recolectan sin permitir que tenga lugar ninguna condensación parcial ni retorno al recipiente en donde se lleva a cabo el calentamiento y ebullición de la mezcla. La primera porción del destilado será la

más rica en el componente más volátil y conforme continúa la destilación, el producto evaporado se va empobreciendo. Por lo tanto, el destilado puede recolectarse en varios lotes separados, llamados fracciones, obteniéndose así una serie de productos destilados de diferente grado de pureza. Así mientras la vaporización transcurre, se separan y condensan los vapores, la cantidad del líquido en el recipiente va disminuyendo progresivamente, al igual que el contenido del componente más volátil en el líquido y el vapor, y la temperatura de ebullición del líquido en el recipiente va aumentando.

El aparato utilizado para la destilación simple en el laboratorio es el alambique, el cual consta de un recipiente donde se almacena la mezcla a la que se le aplica calor, un condensador donde se enfrían los vapores generados, llevándolos de nuevo al estado líquido y un recipiente donde se almacena el líquido concentrado.

2.1.2 DESTILACIÓN FRACCIONADA

La destilación fraccionada es un proceso físico usado para separar mezclas, generalmente homogéneas, de líquidos mediante el calor, con un amplio intercambio calorífico y másico entre vapores y líquidos. Se emplea principalmente cuando es necesario separar compuestos de sustancias con puntos de ebullición distintos pero cercanos. Algunos de los ejemplos más comunes son el petróleo, y la producción de etanol.

La principal diferencia que tiene con la destilación simple es el uso de una columna de fraccionamiento. Ésta permite un mayor contacto entre los vapores que ascienden con el líquido condensado que desciende, por el uso de diferentes platos (placas). Esto facilita el intercambio de calor entre los vapores (que ceden) y los líquidos (que reciben). Ese intercambio produce un intercambio de masa, donde los líquidos con menor punto de ebullición se convierten en vapor, y los vapores de sustancias con mayor punto de ebullición pasan al estado líquido.

La mezcla se pone en el aparato de destilación, que suele consistir en un matraz (u otro recipiente generalmente esférico), en cuya parte inferior hay unas perlas de ebullición que impiden que el líquido hierva demasiado rápido. En la boca del recipiente, en la parte superior, hay una columna de fraccionamiento, consistente en un

tubo grueso, con unas placas de vidrio en posición horizontal. Mientras la mezcla hierve, el vapor producido asciende por la columna, se va condensando en las sucesivas placas de vidrio y vuelve a caer hacia el líquido, produciendo un reflujo destilado. La columna se calienta desde abajo y, por tanto, la placa de vidrio más caliente está en la parte inferior, y la más fría en la superior. En condiciones estables, el vapor y el líquido de cada placa de vidrio están en equilibrio y, solamente los vapores más volátiles llegan a la parte superior en estado gaseoso. Este vapor pasa al condensador, que lo enfría y lo dirige hacia otro recipiente, donde se licúa de nuevo. Se consigue un destilado más puro mientras más placas de vidrio haya en la columna. La parte condensada en la placa más cercana al azeótropo contiene gradualmente menos etanol y más agua, hasta que todo el etanol queda separado de la mezcla inicial. Este punto se puede reconocer mediante el termómetro ya que la temperatura se elevará bruscamente.

2.1.3 DESTILACIÓN A VACÍO

La destilación a bajas presiones o a vacío hace uso del cambio en el equilibrio de fases vapor-líquido a presiones inferiores a la atmosférica que conlleva a la desaparición del azeótropo por debajo de los 6 kPa, esto se basa en el hecho de que un azeótropo depende de la presión y también en que no es un rango de concentraciones que no pueden ser destiladas, sino el punto en el que los coeficientes de actividad se cruzan. Para obtener un producto de alta pureza es necesario utilizar torres de deshidratación con un elevado número de etapas (por encima de 40), además de altas relaciones de reflujo. Estas condiciones implican costos de capital importantes (diámetros grandes de la columna) y altos costos energéticos debido al mantenimiento de condiciones de vacío en torres de destilación con gran cantidad de platos.

Al hacer la destilación de etanol - agua, se logra llevar el etanol a concentraciones de 99.3 % en peso, usando una columna que opera a presiones inferiores a 6 kPa, y usando una mezcla de alimentación del 91% en peso de etanol proveniente de una columna de rectificación.

También se puede hacer por otro método donde 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 97%. El etanol puede destilarse entonces hasta el 97%.

2.1.4 DESTILACIÓN AZEOTRÓPICA

La destilación azeotrópica es una de las técnicas usadas para romper un azeótropo en la destilación. Una de las destilaciones más comunes con un azeótropo es la de la mezcla etanol-agua. Usando técnicas normales de destilación, el etanol solo puede ser purificado a aproximadamente 95% en peso.

Una vez que se encuentra en una concentración de 95/5% etanol/agua, los coeficientes de actividad del agua y del etanol se igualan, entonces la concentración del vapor de la mezcla también es de 95/5% etanol-agua, por lo tanto destilaciones posteriores son inefectivas. Algunos usos del etanol requieren concentraciones de alcohol mayores al azeótropo, por ejemplo cuando se usa como aditivo para la gasolina. Por lo tanto el azeótropo 95/5% debe romperse para lograr una mayor concentración. En uno de los métodos se adiciona un material agente de separación. Por ejemplo, la adición de benceno a la mezcla cambia la interacción molecular y elimina el azeótropo de etanol – agua formando así un azeótropo ternario (el cual involucra tres componentes) y permite una separación más fácil en esquemas tecnológicos que involucran dos o tres columnas de destilación. Entre las sustancias más utilizadas como arrastradores para agregar a las mezclas de etanol-agua resultantes del proceso de fermentación se cuentan el benceno, el tolueno, el n-pentano y el ciclohexano. La desventaja, es la necesidad de otra separación para retirar el benceno.

Para lograr la concentración requerida para el etanol como aditivo para la gasolina se usan comúnmente tamices moleculares en la concentración azeotrópica. El etanol se destila hasta el 95%, luego se hace pasar por un tamiz molecular que absorba el agua de la mezcla, ya se tiene entonces etanol por encima del 95% de concentración, que permite destilaciones posteriores. Luego el tamiz se calienta para eliminar el agua y puede ser reutilizado.

2.1.5 DESTILACIÓN REACTIVA

La destilación reactiva es una tecnología que integra la reacción y la separación en un mismo equipo. Esta integración tiene diversas ventajas potenciales, como son:

Reducción en los costos, mejoras en la conversión de los reactivos y en la selectividad de los productos, así como ahorros en el uso de energía y reactivos entre otros. Los primeros reportes datan de la década de 1920. Sin embargo, el mayor auge de esta tecnología fue en la década de los 1980 particularmente por el éxito en la aplicación de esta tecnología al proceso para la producción del acetato de metilo.

El análisis en destilación reactiva es considerablemente más compleja que en destilación convencional y debido a las diferencias entre los diversos tipos de reacción (exotérmicas, irreversibles, etc.) la generalización de reglas de diseño es difícil y cada sistema reactivo debe ser analizado de forma muy particular. Las principales líneas de investigación de esta tecnología son en el diseño, modelado, simulación, control y análisis de fenómenos no lineales como multiplicidad de estados y dinámica no lineal.

2.1.6 DESTILACIÓN EXTRACTIVA

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

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

La destilación extractiva se ha estudiado y aplicado en la deshidratación y recuperación completa del etanol. La ventaja que presenta ésta técnica respecto de la destilación azeotrópica, utilizada por mucho tiempo, radica en que el etanol obtenido no contiene trazas del agente de separación lo que amplía su utilidad a productos alimenticios y farmacéuticos, además, las características del agente de separación hacen que su búsqueda sea menos dispendiosa y restringida que en el caso de la destilación

azeotrópica. Una gran variedad de solventes que modifican la forma de la curva del equilibrio líquido vapor y eliminan el azeótropo han sido evaluados, entre los cuales se encuentran algunos glicoles, aminas, fenoles hidrofóbicos, parafinas, tiofenos y otros.

2.1.7 ADSORCIÓN CON TAMICES MOLECULARES

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

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

Para la deshidratación de etanol se emplean tamices con un diámetro promedio de los caminos intersticiales de 3 Angstroms (tamices Tipo 3). La molécula de agua tiene un diámetro menor que el de los caminos intersticiales de este tipo de tamices, mientras que la de etanol no; además, el agua puede adsorberse en la superficie interna de los caminos de la estructura del tamiz molecular. Las moléculas de agua pueden invadir la estructura interior de los tamices a diferencia de las moléculas de etanol que, debido a su mayor tamaño, pasan a través del espacio entre las partículas de los tamices y abandonan el lecho sin adsorberse. Estas características los hacen muy adecuados para la separación de las mezclas etanol-agua que resultan de la destilación convencional.

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

2.2 TÉCNICAS DE SEPARACIÓN EXPERIMENTAL

La completa separación de las mezclas de etanol-agua a través de la adición de acetato de potasio se ha demostrado en una columna de platos de tamiz que incluye el reciclaje del acetato. El efecto de la concentración salina, así como la relación de flujo en la separación son descritos basados en datos experimentales. Los resultados indican claramente que la destilación en la presencia de sales es una alternativa económica a los procesos más convencionales. Una separación completa de las mezclas de agua-etanol es posible con una sola columna con una relación de reflujo de $R=2$ y con un promedio de concentración de acetato de potasio de 0.084 mol. Se hace notar que en el plato más alto se tiene una concentración más grande de acetato que en el plato del fondo de la columna (Schmitt y Vogelpohl, 1983)

Por ejemplo el proceso HIAG (Furter y Cook, 1967), (Gorhan, 1936) se ha utilizado desde 1930 hasta 1950 para producir etanol anhidro de soluciones acuosas por medio de la adición de acetatos alcalinos. Quartaroli (Quartaroli, 1946) separó soluciones de ácidos orgánicos y agua usando varias sales. Experimentos similares fueron llevados a cabo por Kyrides (Kyrides, Carswell, Pfeifer y Wobus, 1932), así como por Samaddar y Nandi (Samaddar y Nandi, 1948-49) con soluciones acuosas de etanol. Un aparato de destilación para la separación de mezclas de fenol y agua a través de la adición de cloruro de sodio es descrito por Bogart y Brunjes (Bogard y Brunjes,

1948). Ohe (Ohe, 1969) cita el proceso de IHI donde la sal esta presente solo en el fondo del alambique como un método para el enriquecimiento del isopropanol mas allá del punto azeotrópico. Cook y Furter (Cook y Furter, 1968) describen la separación de mezclas de etanol y agua en la presencia de acetato de potasio en una columna de 12 platos de burbuja, donde la sal es disuelta en el reflujo y, después pasa a través de la columna, acumulándose en el fondo. Aun con concentraciones relativamente pequeñas se logra romper el azeótropo. Describieron también una técnica para medir la sal en un flujo constante y para lograr la rápida solución de la sal en la corriente de reflujo.

El maíz molido y seleccionado adsorbe agua para dar un producto anhidro de los vapores de etanol que contienen entre 1.6 y 50.9 % de agua. Un sistema de absorción adiabático del maíz es caracterizado por la formación de un frente de onda combinado (las ondas de temperatura y concentración salen de la columna al mismo tiempo). El maíz es estable bajo el uso cíclico cuando se realiza la regeneración con aire o nitrógeno de 80 a 120 °C. La energía requerida para regenerar el adsorbente es menos de 1500 Btu/gal (528 kJ/kg) del producto anhidro obtenido del vapor del etanol que contiene 7.4 % de agua. El producto anhidro también se obtiene cuando el agua que contienen los vapores de n-propil, isopropilo, o alcohol terc-butílico se pasan sobre el maíz. El maíz y otros materiales polisacáridos tienen potencial como adsorbentes de bajo costo debido a la eficiencia energética para remover el agua de los alcoholes (Ladisich, Voloch, Hong, Blenkowski y Tsao; 1984). El maíz es un adsorbente potencialmente atractivo para remover el agua de los alcoholes, ya que no es caro, opera relativamente a condiciones moderadas y proporciona un medio eficiente de energía para retirar agua del etanol. Otros materiales que contienen polisacáridos son también indicados para ser potenciales adsorbentes como el almidón, la hemicelulosa, y la celulosa tienen propiedades similares de adsorción de agua (Hong, Voloch, Ladisich y Tsao, 1982). Por lo tanto, dependiendo de la aplicación, hay una variedad de polisacáridos adsorbentes incluyendo la celulosa, la celulosa carboximetil, la harina, las mazorcas de maíz, la paja de trigo, el xylan, las virutas de madera, otros granos y la mezcla de tales materiales pueden ser considerados (Ladisich y Tsao, 1982)

Las técnicas convencionales para separar agua del etanol incluyen la destilación a baja presión, la destilación azeotrópica con pentano, benceno, y éter dietílico; y la destilación extractiva con gasolina o etilenglicol (Black, 1980). La baja presión (0.07

atmosferas (Honeywell, 1980)) o el tercer componente en esos esquemas de destilación rompen el azeótropo el cual se forma entre el etanol y el agua a 95.65 % en peso de etanol (a la presión atmosférica). Los métodos potenciales para obtener alcohol anhidro también incluyen la absorción de agua en cloruro de calcio (Noyes, 1923), cal (Noyes, 1923; Pusch, 1933), óxido de bario (Smith, 1949), sodio metálico (Smith, 1949), sílica gel (Davis y Swearingen, 1931), y materiales con biomasa (Ladisch y Dyck, 1979; Ladisch y Tsao, 1982).

El mejoramiento del proceso para obtener alcohol anhidro de una mezcla de alcohol con agua puede ser completado usando un proceso de una cama de adsorción empacada, donde el maíz quebrado es el adsorbente. Una columna de deshidratación de un diámetro de 0.35 metros por 3.0 metros fue diseñada y construida sobre las bases de los datos obtenidos en una serie de experimentos a escala. En la **Figura 7** se muestra el diagrama esquemático del prototipo del aparato de adsorción con la cama de maíz diseñado por Tanaka y Otten.

Los resultados demuestran que el maíz puede mejorar la deshidratación de 91% de etanol a más de 99% en un rango de 0.20 L/min. La capacidad de la cama de maíz en el prototipo se extiende de 7.6 a 10.5 ml/kg de cama, lo cual fue menos de lo esperado de los experimentos a escala. La diferencia se atribuye a los significativos efectos termales del calor de adsorción, los cuales causan altas temperaturas en la cama.

El desempeño del prototipo fue modelado matemáticamente usando una descripción de la cama de una dimensión dispersiva-convectiva. El modelo se observó para ajustarse a los datos experimentales bien en las regiones donde los efectos de calor no se pronuncian, y mostró una desviación sistemática en las regiones no isotermales.

El estimado de energía consumida por el ciclo de deshidratación y regeneración se observó para ser más baja de la asociada normalmente con la destilación azeotrópica. Aparte de la ventaja de la energía, un sistema de adsorción es más fácil y más seguro de operar que una destilación azeotrópica (Tanaka y Otten, 1987).

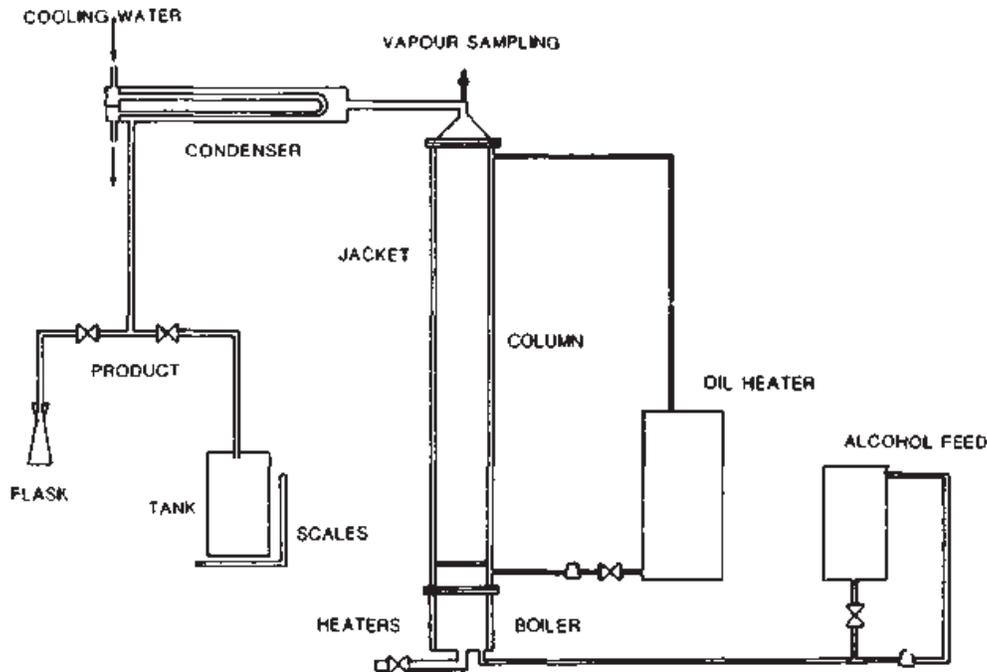


Figura 7. Diagrama esquemático del prototipo del aparato de adsorción.

La adsorción de agua y etanol en un material celulósico y cinco almidonados con un tamaño de partícula constante se estudio en un rango de 50 a 90 °C usando la cromatografía de gas inversa, IGC por sus siglas en ingles. Los resultados mostraron que todos los sustratos adsorbieron agua en mayor medida que etanol a todas las temperaturas. Por otro lado, el tipo de adsorbente afectó la adsorción del agua más perceptiblemente que el etanol. Los materiales almidonados mostraron una gran capacidad de separación comparados con el material celulósico. De los datos cromatográficos de la retención fue posible calcular los factores de separación para los dos solutos y obtener los valores para los parámetros termodinámicos como la energía libre de Gibbs y la entalpía de adsorción del agua y del etanol en los sustratos. Calculando los valores de las energías libres de Gibbs revelaron que la adsorción de ambos solutos fue más espontánea a bajas temperaturas. Los valores obtenidos de la entalpía del agua fueron significativamente más altos que los del etanol, indicando una interacción más fuerte entre el agua y los sustratos. La harina de trigo con una proporción de extracción de 70% mostró ser el sustrato con el factor de separación más alto a todas las temperaturas. Los adsorbentes usados fueron harina de maíz, harina de

trigo con una proporción de extracción de 70%, harina de trigo con una proporción de extracción de 85%, harina de trigo entera, harina de soya y aserrín de pino. En conclusión los resultados obtenidos sugieren que los materiales almidonados pueden ser exitosamente usados como sistemas de separación biomásicos de agua-etanol, para obtener etanol anhidro. (Vareli y Demertzis, 1998).

Una columna de absorción-oscilación térmica (TSA por sus siglas en inglés) fue usada para evaluar la efectividad de tres adsorbentes con base ligno-celulosica en el retiro de agua de mezclas de etanol agua a 90, 95 y 97 % en peso de etanol. Los tres adsorbentes estudiados fueron pulpa de madera blanqueada, aserrín de roble y cáñamo natural. Una columna de adsorción de vidrio con un diámetro interno de 2.54 cm fue usada para generar las curvas de avance para determinar la efectividad de los adsorbentes y para permitir la comparación con adsorbentes de base de almidón que se utilizan actualmente en la industria del etanol. Los resultados experimentales indican que el agua es preferentemente adsorbida permitiendo la completa deshidratación del etanol.

Los materiales ligno-celulosicos poseen una afinidad hacia el agua. Su naturaleza hidrocópica permite la adsorción de las moléculas de agua de las mezclas de etanol que tienen al menos un 10 por ciento en peso de agua. Los tres materiales estudiados demostraron la habilidad de adsorber presentemente agua sobre el etanol. Estos materiales contienen una abundancia de grupos hidroxilos de su composición molecular que son necesarios para adherir las moléculas de agua a la superficie del adsorbente. En el punto del umbral, llamado avance, la pulpa de madera blanqueada obtuvo mejores resultados, seguida por el cáñamo natural y después el aserrín de roble. Éste solo puede ser fijado para concentraciones de 3 y 5 % en peso de agua. Hubo datos insuficientes al 10% en peso de agua debido a la capacidad del equipo. Los datos mostraron la adsorción de agua a esta concentración; sin embargo, hay una cantidad insuficiente para producir etanol con al menos un 99.5 % en peso de pureza. (Benson y George, 2005).

Como un medio para reducir los costos de proceso para separar etanol del caldo de fermentación, han sido probados varios ácidos grasos como solventes para extraer etanol del agua. El ácido valérico, el ácido graso de menor peso molecular fue usado en este estudio, extrajo la mayoría del etanol, pero no es un solvente ideal ya que también

extrajo agua y es muy soluble en la misma. El ácido oleico, el ácido graso con mayor peso molecular usado en este estudio, no es soluble en agua pero no es un buen solvente por que extrajo bajas cantidades de etanol. Se encontró que el ácido nonanoico es el mejor solvente extractor, proporcionando un coeficiente de distribución del etanol razonable (0.354) y una corriente de vapor rica de etanol (69.5%) mediante la separación por flash. La extracción de ácido nonanoico combinada con el proceso de flash muestra que se requiere un 38% como mínimo de energía térmica para separar una cantidad equivalente de etanol del caldo de fermentación comparado con el proceso de destilación tradicional. En la **Figura 8** se muestra el diagrama esquemático de la destilación y el proceso de extracción (Boudreau y Hill, 2006).

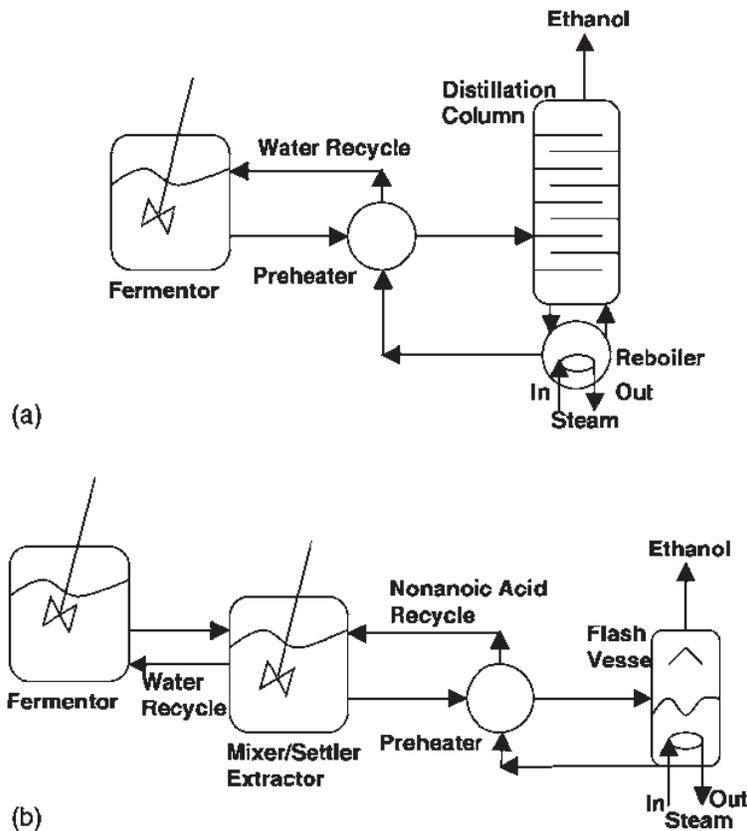


Figura 8. Diagrama esquemático de (a) destilación y (b) el proceso de extracción mostrando los lugares de entrada de vapor para separar etanol directamente del caldo de fermentación (a) o del solvente ácido nonanoico (b).

3 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

Hipótesis:

La presencia de sales iónicas altera el equilibrio líquido-vapor de la mezcla etanol-agua a tal grado que es posible obtener etanol anhidro por destilación con efecto de sales.

Objetivos:

- a) Estudiar el efecto de sales iónicas (cloruro de sodio y cloruro de calcio) sobre la separación de la mezcla azeotrópica agua-etanol.
- b) Desarrollar la metodología para la deshidratación de etanol con sales iónicas.

4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El estudio experimental se realiza basado en tres alternativas del proceso, en las cuales se busca encontrar la manera más rápida para poder llegar a romper el azeótropo.

Como se mencionó con anterioridad el estudio experimental se realizó utilizando dos sales, cloruro de sodio (NaCl) y cloruro de calcio (CaCl_2). Al inicio de cada alternativa usada con el cloruro de sodio se tuvo que llevar a acabo un paso extra, el cual es el secado del NaCl , ya que se adquirió como sal de grano y al ser hidrosfópica se hidrata con el agua existente en el ambiente y para el estudio experimental es necesario que este completamente deshidratada para que el agua que pudo haber adsorbido la sal no influya en el proceso de destilación.

El proceso de secado que se usó fue el de pesar previamente un peso arbitrario de NaCl para después meterlo a una estufa modelo Blue M de $40\text{ }^\circ\text{C}$ a $200\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 minutos a $60\text{ }^\circ\text{C}$, después de que pasan los 30 minutos se saca el NaCl y se coloca en un desecador por un breve tiempo para que se enfríe, después de haber pasado unos momentos en el desecador la sal es pesada de nuevo para observar la diferencia de pesos, si existe diferencia se vuelve a hacer el proceso hasta que el peso sea constante.



Figura 9. Balanza, estufa y desecador usados en el proceso de secado.

El paso de secado de la sal no se llevo a cabo con el cloruro de calcio por que éste se adquirió completamente anhidro. En la **Figura 9** se muestran la balanza, la estufa y el desecador usados para secar el cloruro de sodio.

4.1 ELABORACIÓN DE LAS MEZCLAS ETANOL-AGUA-SAL

Las mezclas de etanol-agua-sal se llevaron a cabo teniendo como base alcohol comercial con una concentración de 96 % en peso de etanol, en nuestro estudio tomamos en cuenta que la concentración del etanol usado va a ser la resultante del proceso de fermentación con rastrojo de maíz, es decir el etanol usado va a ser diluido con una concentración del 10 % en peso. Esta dilución se hace con el etanol comercial y con agua destilada. Pero como se desconoce si el tamaño de los equipos sea el ideal para lograr romper el azeótropo se hicieron disoluciones del 50 %, 70 %, 90 % y 95 % para las primeras dos alternativas.

La tercer alternativa se considero tomando en cuenta que se va a hacer de una etapa por destilación, así podemos meter el etanol diluido al 10 % en peso y hacer la siguiente mezcla de acuerdo a como haya salido en la etapa anterior y así consecutivamente.

Para fijar las concentraciones de sal que se van a utilizar se toma en cuenta que las mezclas con muy poco porcentaje de sal no van a tener el mismo efecto que una donde la concentración sea intermedia y que una mezcla con mucha concentración de sal va a tener un porcentaje de sal sin usarse, la que no se disuelva, y esta representará un problema físico en los aparatos de medición. Entonces teniendo en cuenta esto y basándonos en el artículo de Tongfan (Tongfa, Bullock y Teja, 2004) se fijaron 3 concentraciones de 5 %, 10 % y 15 % en peso de sal para cada una de las sales empleadas en el estudio experimental.

Para preparar las mezclas de agua-etanol-sal en las dos primeras alternativas se toma en cuenta el peso completo de la mezcla, es decir que si tenemos en cuenta que la solución va a tener un 15 % en peso de sal y el peso total de la mezcla de etanol-agua es de 100 gramos, no se van a agregar 15 gramos de sal, si no que el peso de la mezcla de

etanol-agua sería el 85 % en peso de la mezcla de etanol-agua-sal y el 15 % faltante será la cantidad de gramos de sal que se deben de agregar.

Para la tercer alternativa la cantidad de sal que se agrega a la mezcla de agua-etanol-sal permanece constante en cada etapa y es calculada en base a un kilogramo de etanol anhidro el cual representa el 85 %, 90 % y 95 % en peso total de la mezcla respectivamente. Cabe destacar que la idea de mantener constante la cantidad de sal adicionada en cada etapa se basa en la idea de que en una columna de destilación la adición de la sal es por el domo de la columna manteniendo así la misma cantidad de sal en cada etapa de la columna pero no manteniendo la misma concentración.

Por la capacidad del equipo usado en la tercer alternativa es necesario escalar las cantidades de sal necesarias para lograr la destilación. Es decir, para obtener un kilogramo de etanol anhidro se necesitan 10 kilogramos de la mezcla de agua-etanol como alimentación, pero el equipo solo nos permite usar un kilogramo de agua-etanol como alimentación se escala la cantidad necesaria para las cantidades reales del equipo.

4.2 PROCESOS DE SEPARACIÓN

4.2.1 PRIMER ALTERNATIVA

En la primer alternativa el equipo a usar es uno a escala laboratorio, que se muestra en la **Figura 10**. El equipo utilizado consta de un matraz de bola con 3 bocas que tiene una capacidad de 3 litros marca p.k., perlas de ebullición para tener un calentamiento consistente en toda la mezcla, un condensador que usa agua como medio de enfriamiento, una columna de destilación de platos marca vigreux que consta con 10 platos físicos, 2 termómetros de inmersión marca brannan de 150 °C para tomar tanto la temperatura del liquido como la temperatura de los vapores de destilación, y un embudo de separación de 100 ml. Cabe destacar que el embudo de separación se adapto al equipo con el fin de obtener el destilado sin que este se hidrate. El calentamiento se lleva a cabo mediante un reóstato el cual también regula el suministro de energía, el reóstato se conecta a una malla de calentamiento de 600 watts y 115 volts.



Figura 10. Equipo a escala laboratorio utilizado en la alternativa 1.

Como el proceso es discontinuo, es decir del tipo batch, la alimentación al equipo se realiza antes de iniciar el calentamiento. En la siguiente tabla se muestran las concentraciones de las mezclas de alimentación agua-etanol y de sus correspondientes porcentajes en peso de sal usadas en esta alternativa.

Tabla 3. Concentraciones de sal y de las mezclas de etanol-agua usadas en la primer alternativa.

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

Las primeras muestras se toman cuando empiezan a caer las primeras gotas de destilado en el embudo de separación y con el densímetro se le toma la concentración en por ciento en peso de etanol, también se anotan las temperaturas del vapor y del líquido cuando es tomada la muestra. En el caso del 10 % en peso de etanol se deja que en el embudo de separación se recolecten 10 ml de destilado para poder tomar la siguiente muestra y en el caso del 40 % en peso de etanol se deja que en el embudo se recolecten 40 ml de destilado para tomar la siguiente muestra, también se anota el tiempo entre cada toma de muestra y se logra ver que conforme el etanol se va terminado en el matraz de 3 bocas el tiempo entre cada muestra se va haciendo un poco mas largo, aun que para esta alternativa el tiempo de duración completo del proceso de destilación es arbitrario.

4.2.2 SEGUNDA ALTERNATIVA

En la segunda alternativa se usa un equipo a escala planta piloto, el cual se muestra en la **Figura 11**, se escogió este equipo por que el principio de operación es básicamente el mismo del equipo usado en la alternativa 1, con diferencia solo en capacidad, tamaño y que el equipo de la segunda alternativa cuenta con un agitador, se hace destacar que no esta a escala con el equipo usado en la primer alternativa. Este equipo costa de una olla de calentamiento de 30 litros de capacidad, una columna empacada de anillo Rasching de plástico de media pulgada; la columna tiene un diámetro de 2 pulgadas y el empaque una altura de 1 metro, 2 condensadores que utilizan agua como medio de enfriamiento, una válvula de recirculación del destilado, un colector de 10 litros de capacidad, para llevar a cabo la destilación posee una malla de calentamiento que a su vez tiene un termopar para obtener mediciones de temperatura de la olla de calentamiento y un controlador de temperatura.



Figura 11. Equipo a escala planta piloto usado en la alternativa 2.

Al ser un proceso por lotes la alimentación se lleva a cabo antes del inicio del calentamiento. De igual manera que en la primer alternativa las concentraciones de la mezcla etanol-agua alimentadas a este equipo, así como las concentraciones del por ciento en peso de sal, se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 4. Porcentaje en peso de etanol en las mezclas usadas en la alternativa 2 y sus correspondientes porcentajes en peso de sal.

Sal	Composición de la sal	Composición de etanol
	% en peso de sal	% en peso de etanol
Sin sal	0	10
Sin sal	0	50
Sin sal	0	90
NaCl	10	10
CaCl ₂	10	10
NaCl	10	50
CaCl ₂	10	50
NaCl	10	90
CaCl ₂	10	90
NaCl	5	90
CaCl ₂	5	90
CaCl ₂	10	95
CaCl ₂	15	95
CaCl ₂	5	95

Para poder tomar las muestras, una vez que empieza la destilación se cierra completamente la válvula de recirculación por 10 minutos, después se abre medianamente la válvula de recirculación y se toma como primera muestra las primeras gotas de destilado que caen y se toma la concentración en peso de etanol con el densímetro, en seguida se toman las muestras aproximadamente cada 100 ml anotando la lectura del por ciento en peso de etanol que nos da el densímetro. En cada toma de muestra se anota el tiempo que duran en colectarse los 10 ml para la muestra así como la temperatura de la olla de calentamiento.

4.2.3 TERCER ALTERNATIVA

En la tercer alternativa se trabaja de manera que cada destilación a semeje una etapa de equilibrio. El equipo usado en la tercer alternativa consta de un matraz Erlenmeyer con capacidad de 2 litros marca kimex, el cual hace la función de una etapa; como medio de calentamiento se usa una parrilla eléctrica con agitación marca Fisher scientific, consta también de un condensador que usa agua como medio de enfriamiento, el colector es un matraz de bola esmerilado de 500 ml marca vicmex y el equipo cuenta con escape de presión que al calentarse la mezcla evita que se hidrate la misma. El equipo usado en la tercer etapa se muestra en la **Figura 12**.



Figura 12. Equipo usado en la alternativa 3, donde el matraz hace la función de una sola etapa.

De igual manera que con las anteriores alternativas la mezcla de agua-etanol es alimentada antes de iniciar el calentamiento, las concentraciones de sal usadas en esta alternativa son 5 %, 10 % y 15 % para cada sal. La concentración de inicio de la mezcla de agua-etanol es de 10 % en peso de etanol libre de sal, para las tres variantes de porcentaje. Una vez realizada la primer destilación la concentración mas alta obtenida nos da la concentración inicial de la segunda etapa y así consecutivamente se alimenta una nueva mezcla de agua-etanol sal, hasta llegar a la concentración del 99% de etanol o mayor, tomando en cuenta que una vez que se selecciona un porcentaje de sal este es el mismo hasta que se logra llegar al 99 % en peso de etanol.

Se anota el tiempo de calentamiento hasta llegar a la ebullición, una vez que comienza la destilación se toma la primer muestra con las primeras gotas del destilado y se le toma la concentración de etanol en peso, después de ésta las muestras son tomadas cada 5 minutos hasta que se cumplen 20 minutos; en las concentraciones iniciales se para la toma de muestras en 15 minutos por que para este tiempo el porcentaje de etanol es muy pequeño. La primera muestra marca el inicio de la siguiente etapa, si la primera concentración no es muy congruente se toma la mayor concentración como la inicial de la siguiente etapa.

El diseño de experimentos de la alternativa tres se hizo en base a las tres concentraciones de sal y a los dos tipos de sales usados en este estudio experimental, el cual se muestra en la siguiente tabla, se hace destacar que cada destilación se hizo por duplicado para tener una mayor certeza del resultado.

Tabla 5. Diseño de experimentos realizados para la tercera alternativa.

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

Con esta alternativa se espera poder observar cual concentración de sal tiene más efecto para poder romper el azeótropo y llegar más rápido a la concentración del 99 % en peso de etanol, así como observar la diferencia entre una destilación sin sal y una con sal. También nos sirve para poder observar el rendimiento de las dos sales usadas en el estudio experimental, cloruro de sodio y cloruro de calcio, y compararlas para saber con cual de ellas es más eficaz y rápido llegar al etanol anhidro.

4.3 PUNTOS A DESTACAR

Existen varias variables que no se toman en cuenta en estas tres alternativas y que para algunos procesos de destilación son muy importantes. Por ejemplo en comparación con un proceso continuo en las alternativas mostradas no se toma en cuenta la medición de la concentración del fondo durante la destilación ya que como es del tipo batch la alimentación se cargaba con una concentración fija y con el paso del tiempo esta iba decreciendo haciendo que la composición del destilado también fuera bajando con respecto al tiempo, en el proceso continuo se busca que las concentraciones de fondo y de destilado sean constantes.

Otra variante con el proceso continuo es que en las alternativas no se toman en cuenta los flujos del destilado y del fondo, ya que el del fondo no existe por ser de una sola carga y el del destilado iba variando con respecto al tiempo. En el proceso continuo se toma en cuenta por que no debe de decrecer la concentración en la olla de calentamiento y se debe de tener en cuenta para sacar la mezcla que se esta quedando sin etanol y recircularlo junto con una corriente que vaya entrando con una concentración inicial y así el flujo del destilado no varía.

La relación de reflujo es otra de las variables importantes en un proceso continuo pero en la primera y tercer alternativa no se lleva a cabo recirculación, solo en la segunda alternativa hubo recirculación en el destilado pero como hay variación de flujo del mismo no se logro medir completamente.

El consumo de energía también es una variable muy importante en los procesos de destilación, en la tercer alternativa no sería el consumo real ya que en cada etapa se lleva a cabo el calentamiento, en la primer alternativa el consumo sería solo a escala

laboratorio, el mas cercano sería el de la segunda alternativa por ser el equipo de planta piloto.

4.4 EQUIPOS DE MEDICIÓN

Para la medición del por ciento en peso de etanol en el destilado y en el fondo se uso un densímetro Anton Paar DMA 35N, el cual tiene las opciones de medir tanto por ciento en peso de etanol como por ciento en volumen del mismo. Toma una muestra de 2 ml para analizarla. El densímetro se muestra en la siguiente figura:



Figura 13. Densímetro Anton Paar DMA 35N

Para obtener los resultados al momento se usa el densímetro pero como medio de verificación de los resultados obtenidos por el densímetro se usa un cromatógrafo de líquidos de alta eficiencia o HPLC por sus siglas en ingles (*High performance liquid chromatography*), el cual tiene un detector de índice de refracción modelo 350, una precolumna metacarb modelo 87B de 50mm de longitud y 4.6mm de diámetro, un muestreador automático modelo 410, una columna de adsorción metacarb modelo 87B de 300mm de longitud y 7.8mm de diámetro, usa un efluente (agua) con un flujo de efluente de 0.6 mililitros por minuto y el HPLC trabaja con una temperatura de operación de 70°C, esta temperatura se busca al generar el método y se encontró que a ésta temperatura se logra una mejor separación, en un tiempo total de análisis de 25 minutos por muestra. El cual se muestra en la **Figura 14**.



Figura 14. Cromatógrafo de líquidos de alta eficiencia (HPLC).

Para demostrar la exactitud en los resultados del densímetro se preparan diferentes mezclas patrón con pesos conocidos de agua y etanol y por consiguiente es conocido el por ciento en peso de las mezclas. Las mezclas son del 10 % al 90 % y por último al 99.2% en peso de etanol y se hacen utilizando una balanza analítica Santorius modelo BP615 con una sensibilidad de 4 dígitos.

Las mezclas patrón se preparan diluyendo etanol anhidro comercial a diferentes pesos para lograr los porcentajes en peso requeridos. Mediante los cálculos necesarios se obtienen los pesos de etanol y de agua requeridos para formar cada uno de los porcentajes requeridos, en seguida usando un tubo de ensaye se pasa a pesar aproximadamente el peso requerido del etanol y después se agrega el peso aproximado de agua, se anotan los dos pesos agregados y se sacan los porcentajes con los pesos aproximados, por último se mide por triplicado con el densímetro.

Se toma un alícuota de cada una de las muestras y se colocan en sus respectivos viales para hacer la medición en el HPLC y obtener así una curva de calibración de etanol donde la r^2 es ajustada a 0.992 o 99.2%.

Para comprobar la curva de calibración se toman tres muestras problemas, a las cuales no se les conoce el porcentaje de etanol en peso y se realiza la medición con el densímetro y con el HPLC para verificar la correspondencia entre los dos equipos.

5 ANÁLISIS DE RESULTADOS

Como ya se había mencionado con anterioridad las tres alternativas que se propusieron para el estudio experimental se llevaron a cabo mediante un proceso discontinuo o por lotes (batch) por lo que los resultados que se van a reportar van a ser las concentraciones más altas obtenidas en cada una de las alternativas, ya que al trabajar en modo discontinuo el etanol, que es el compuesto a separar, se va agotando en el lote de alimentación y conforme va pasando el tiempo la concentración de éste en la alimentación va bajando. Así podemos saber que las primeras gotas de destilado son las que resultan con una mayor concentración de etanol.

5.1 PRIMER ALTERNATIVA

A continuación se muestran en la **Figura 15** las concentraciones más altas obtenidas en la primer alternativa usando las concentraciones de 10 % y 40 % en peso de etanol y nada de sal.

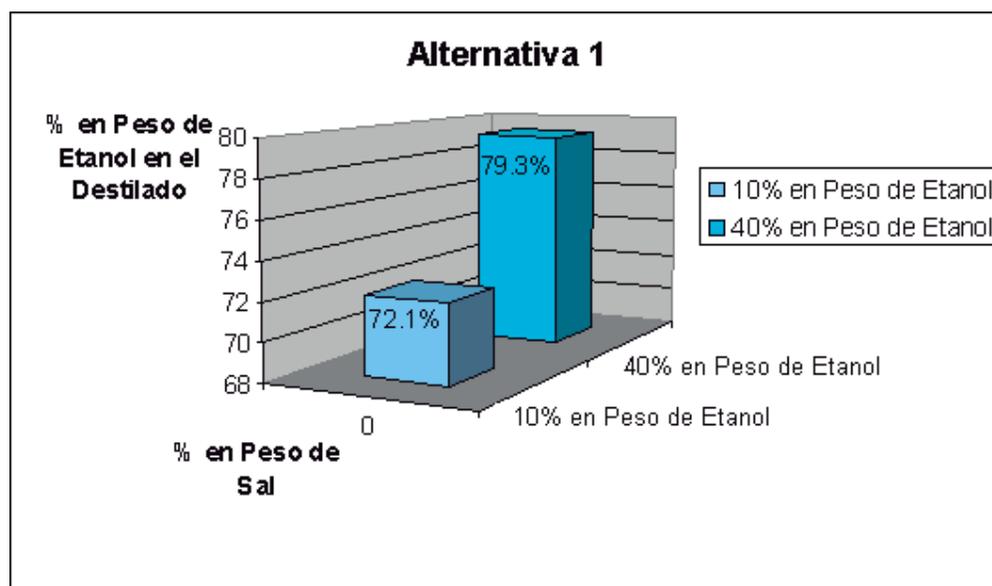


Figura 15. Concentraciones más altas obtenidas en el destilado usando 10% y 40% en peso de etanol en la alimentación sin sal.

En esta primer gráfica se muestran los valores más altos obtenidos en la destilación sin sal de dos mezclas de etanol-agua. Se logra apreciar en la gráfica que a una concentración mayor de etanol en el lote de alimentación el resultado del por ciento en peso del mismo en el destilado es mayor. Sin embargo ninguna de las dos concentraciones logró alcanzar el punto azeotrópico. El mayor porcentaje obtenido en esta primer destilación sin sal fue de 79.3 % en peso de etanol.

En la siguiente figura se representan los resultados de las destilaciones usando un 5% en peso de ambas sales en las mezclas de agua-etanol al 10% y 40% en peso de etanol.

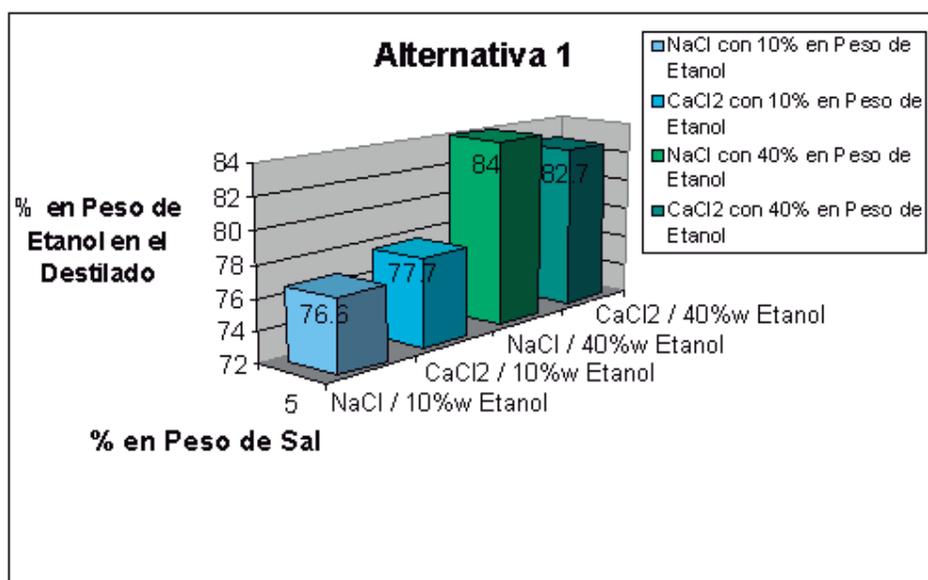


Figura 16. Concentraciones más altas en el destilado usando 10% y 40% en peso de etanol en la alimentación junto con un 5% en peso de ambas sales.

En esta gráfica podemos observar que el porcentaje de sal, ya sea ésta NaCl o CaCl₂, no afecta mucho sobre el equilibrio líquido-vapor por lo tanto la diferencia entre los resultados de cada sal varía por muy poco, tenemos como ejemplo que al 10% en peso de etanol la mezcla con cloruro de calcio salió un poco más arriba que la que tenía cloruro de sodio; pero al mismo tiempo al 40% en peso de etanol el destilado de la mezcla con el cloruro de sodio salió más alto que el destilado con la mezcla de cloruro

de calcio. Lo que sigue notándose es que un mayor porcentaje de etanol en el lote de alimentación hace que el destilado este mas concentrado.

Los porcentajes resultantes del proceso de destilación con un 10% en peso de etanol en la mezcla agua-etanol y un 10% de sal en las mismas se muestran a continuación en la **Figura 17**.

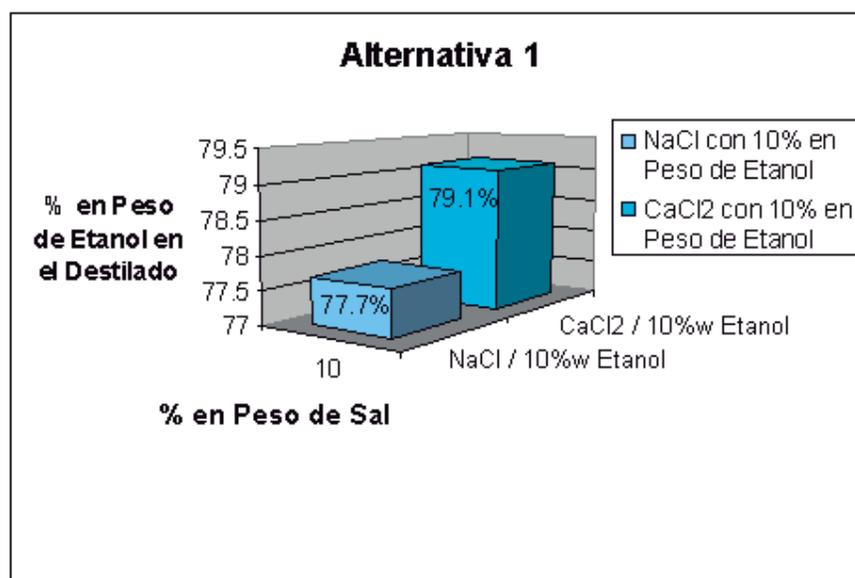


Figura 17. Concentraciones más altas usando un 10% en peso de etanol al inicio y un 10% en peso de ambas sales.

En esta gráfica se puede notar que el CaCl_2 tuvo una mayor influencia sobre el equilibrio pero la diferencia entre las dos sales aun no es significativa, pero se puede observar la influencia del porcentaje de sal en las mezclas ya que en comparación con los resultados presentados en la **Figura 16** las concentraciones de los destilados subieron al aumentar el porcentaje de sal. De igual manera que en las destilaciones anteriores no se logró llegar al punto azeotrópico de la mezcla etanol-agua.

Las últimas destilaciones realizadas en la primer alternativa involucran un porcentaje del 10 % en peso en la mezcla de etanol-agua y se llevan a cabo con un 15 % en peso de sal. Los resultados obtenidos se exponen en la siguiente figura:

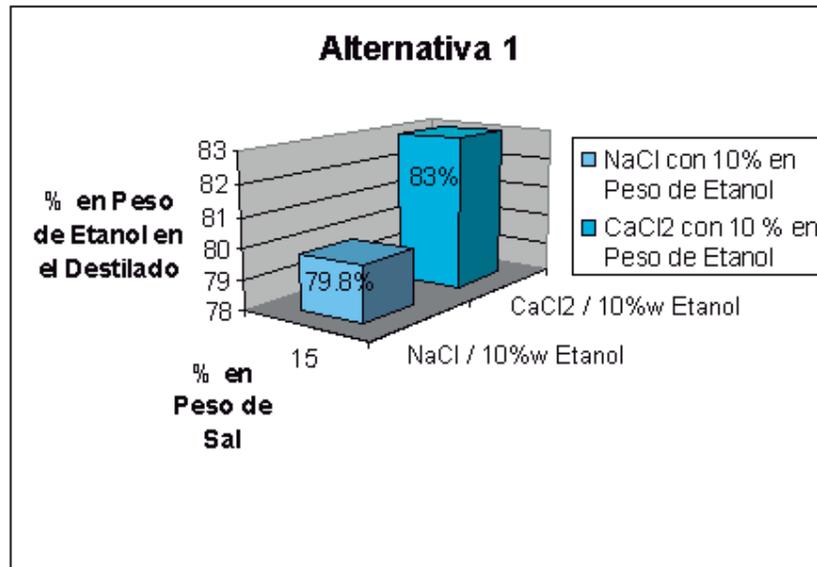


Figura 18. Concentraciones más altas alcanzadas en el destilado usando un 10% en peso de etanol en la alimentación con 15% en peso de ambas sales.

En esta última gráfica de resultados de la primer alternativa podemos observar como el cloruro de calcio sigue dando resultados mayores que el cloruro de sodio, aun que la diferencia entre ambas sales sea muy poca. Y al aumentar la concentración de sal en las mezclas la concentración de etanol en el destilado aumento también. En esta etapa el sistema usado en esta primer etapa comenzó a demostrar inestabilidad al trabajar con altas concentraciones de sal. No se logró llegar al azeótropo con las condiciones de la primer alternativa.

En esta primer alternativa logramos observar que el tamaño del equipo no era lo suficientemente óptimo para lograr romper el azeótropo y obtener el etanol anhidro, también conseguimos observar que al agregar una cantidad mayor de sal a la mezcla etanol-agua hace que el sistema se presurice por pequeños tiempos, haciendo que en el equipo se boten algunos materiales ensamblados, motivo por el cual no se pudo probar con concentraciones más altas de sal.

Como muestran los gráficos no se logró llegar ni siquiera al punto azeotrópico de la mezcla etanol-agua, esto debido a varias causas, una de ellas el tamaño del equipo, la baja eficiencia de los platos de la columna o la cantidad de los mismos.

También se puede notar en la gráfica que las mezclas de etanol-agua con cloruro de calcio tienen un efecto más grande en los resultados que las que contenían cloruro de sodio, aun que sea muy poca la variación de los resultados entre las dos sales.

5.2 SEGUNDA ALTERNATIVA

El equipo con el que se trabaja en la segunda alternativa es de escala planta piloto, con dimensiones más grandes que el de la primera alternativa, motivo por el cual se espera una mejora en las concentraciones de etanol en el destilado y se espera poder romper el azeótropo. Gracias al tamaño de este equipo y a que tiene agitación se consiguió trabajar con concentraciones más grandes de sal en las mezclas y concentraciones más grandes de etanol también. Una característica diferente de esta alternativa a las otras dos es que en esta alternativa se trabaja con una válvula de reflujo pero no es posible controlar el reflujo por que la válvula no cuenta con controladores y como es un proceso de destilación discontinua el flujo del destilado va disminuyendo con el paso del tiempo variable que hace que el control del reflujo sea difícil de llevar a cabo.

En la **Figura 19** se muestran los resultados más altos obtenidos en la primera destilación de la segunda alternativa usando mezclas de 10%, 50% y 90% en peso de etanol y sin concentración de sal.

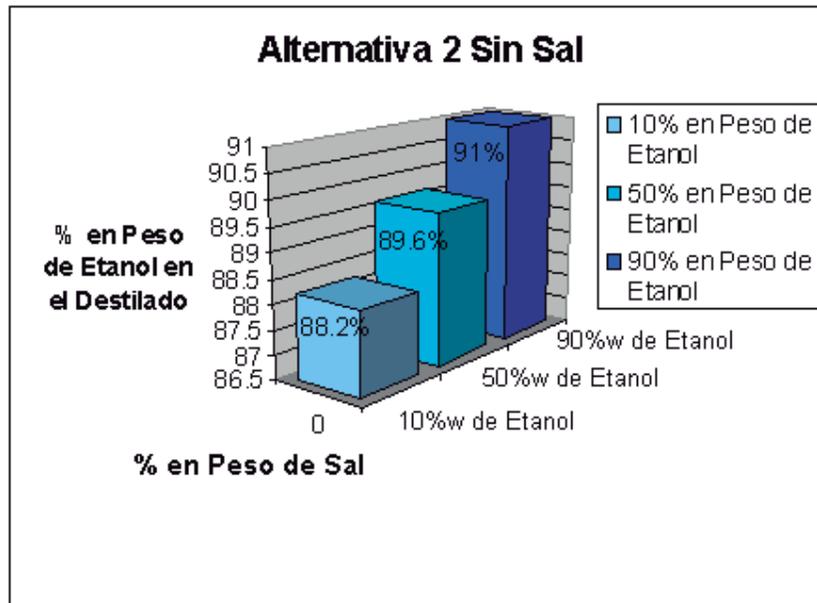


Figura 19. Concentraciones más altas obtenidas en la segunda alternativa usando 10%, 50% y 90% en peso de etanol en la alimentación sin sal.

En esta primer destilación se puede observar que no se logra romper el punto azeotrópico, ni siquiera se puede llegar al punto azeotrópico de la mezcla agua-etanol esto puede deberse a que la eficiencia de la columna empacada que tiene el equipo no es lo suficientemente buena para llegar al punto azeotrópico incluso alimentando el equipo con un 90% en peso de etanol no se puede llegar al punto azeotrópico, o que las dimensiones del equipo no son las adecuadas para llegar a romper el azeótropo.

En la **Figura 20** se muestran los valores más altos obtenidos en el estudio experimental usando concentraciones del 90%, en peso de etanol con una concentración de sal del 5 % en peso.

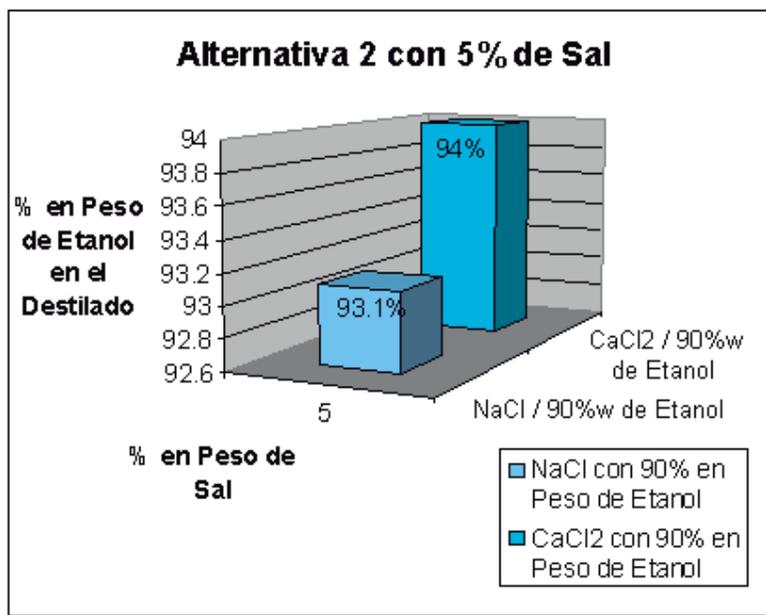


Figura 20. Mayores concentraciones obtenidas en el destilado con un porcentaje del 90% en peso al inicio y con 5% en peso en ambas sales.

En la gráfica anterior se muestra que la diferencia entre las dos sales no es muy notable pero se puede notar que con el cloruro de calcio se obtienen concentraciones un poco mayores que con el cloruro de sodio. También podemos observar que las concentraciones de etanol en el destilado ya están cerca del punto azeotrópico pero aun no es posible poder llegar a el o poder romperlo. Aún cuando se usan mezclas del 90% en peso de etanol no se obtuvieron los resultados esperados. Comparando los resultados obtenidos con estas dos sales y con la destilación a la misma concentración de etanol pero sin sal se observa la influencia que tienen las sales iónicas en el equilibrio líquido-vapor ya que los resultados con ambas sales fueron mayores al resultado obtenido en la destilación sin sal que se muestra en la **Figura 19**.

En la siguiente figura se presentan los resultados que se obtuvieron usando ambas sales con una concentración del 10% en peso en la mezcla alimentada junto con concentraciones del 10%, 50% y 90% en peso de etanol en las mezclas de etanol-agua.

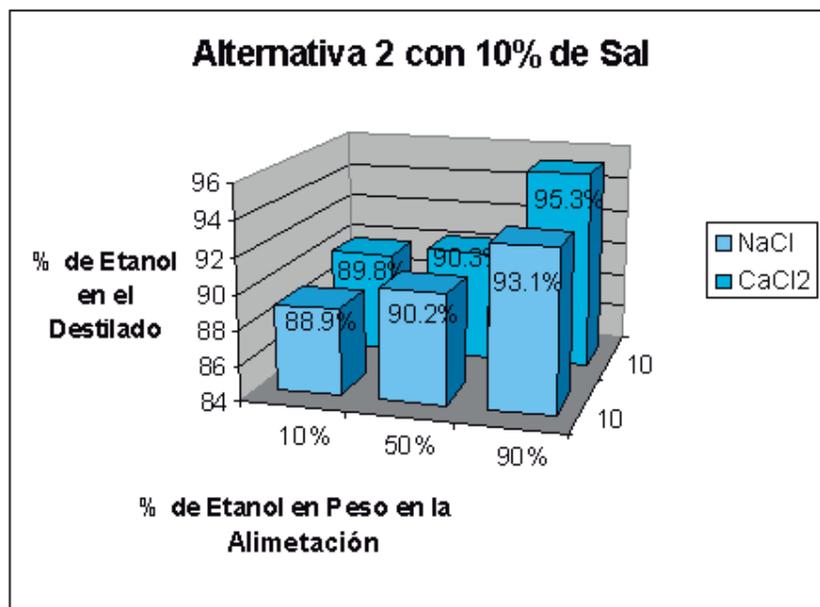


Figura 21. Mayores concentraciones alcanzadas en la segunda alternativa usando alimentaciones del 10%, 50% y 90% en peso de etanol con 10% en peso de ambas sales.

Se hacen más pruebas con esta concentración de sal por que es una de las que menos problemas presento con la disolución, es decir que se pueden saturar las mezclas y se pueden disolver completamente las sales. Nuevamente se nota que con una mayor concentración de etanol en la alimentación se obtiene una mayor concentración de etanol en el destilado. Aunque la diferencia en los resultados de las sales es mínima se demuestra que el cloruro de calcio tiene una mayor influencia sobre el equilibrio líquido-vapor y por lo tanto se obtienen resultados con una mayor concentración de etanol en el destilado. Usando una concentración del 90% en peso de etanol en el lote de alimentación y con un 10% en peso de sal en la mezcla se logró llegar al azeótropo de la mezcla etanol-agua, aun que no se logró superar el punto azeotrópico de la misma.

Revisando los resultados obtenidos en las destilaciones anteriores se puede observar que no es posible, en este equipo, llevar una mezcla de etanol-agua al 10% en peso de etanol al 99%, pero los resultados obtenidos con la mezcla del 90% en peso de etanol demuestran que esta concentración puede ser factible para poder obtener el etanol anhidro, sin embargo no se logró llegar a éste así que se propone una concentración del

95% en peso de etanol, es decir del punto azeotrópico de esta mezcla. De igual manera se observó que el cloruro de calcio tiene más influencia sobre el equilibrio líquido-vapor y fue la sal que demostró menos problemas a la hora de la disolución en la mezcla, así que se propone trabajar a diferentes concentraciones con esta sal y con una mezcla del 95% en peso de etanol. En la **Figura 22** se muestran los resultados obtenidos.

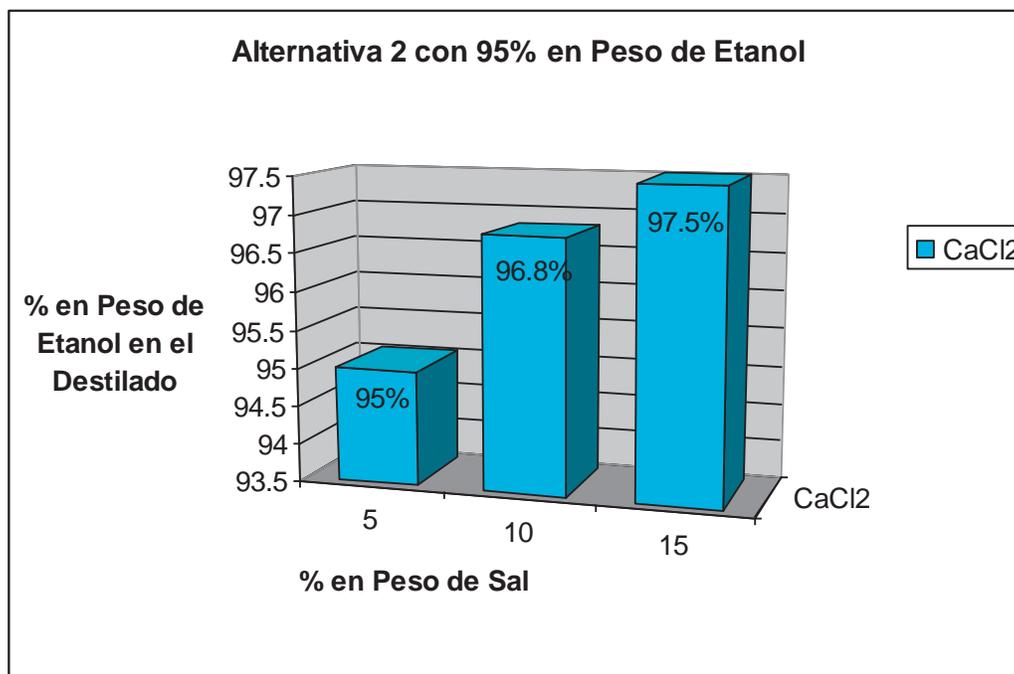


Figura 22. Máximas concentraciones en el destilado usando 95%w de etanol en el lote de alimentación con diferentes concentraciones de CaCl_2 .

En este gráfico podemos observar como el cloruro de calcio si logra tener una influencia mayor en el equilibrio líquido-vapor de la mezcla de etanol-agua. También podemos observar que se logró romper el punto azeotrópico y se logró obtener destilado con una concentración del 97.5% en peso de etanol mas sin embargo no se logró obtener el etanol al 99% en peso, esto reafirma la idea de que el tamaño del equipo no es suficiente para lograr llevar a cabo la deshidratación completa del etanol. También se piensa que el efecto de la sal solo ocurre en la primer etapa y que la columna empacada, al no contar con etapas físicas, esta funcionando como una destilación simple, con este

supuesto también se explica por que en las concentraciones diluidas no se puede observar una influencia en el equilibrio de las sales.

En varios artículos se habla de una alimentación salina por el domo de la columna de destilación, para poder observar que es lo que sucede en la columna se plantea hacer una destilación con alimentación en el domo usando una concentración de alimentación del 50% en peso de etanol con un 10% en peso de cloruro de calcio, como en el estudio experimental observamos que la concentración en el destilado obtenido para este proceso es del 90% en peso de etanol, se decide alimentar por el domo una mezcla del 90% en peso de etanol con un 10% en peso de cloruro de calcio. Se eligió el CaCl_2 por que comparando los resultados obtenidos con el NaCl los que se obtuvieron con el cloruro de calcio son mayores y por que éste no presenta problemas al disolverlo en las mezclas. En la siguiente figura se muestra una comparación de los resultados obtenidos en las destilaciones con alimentación y sin alimentación por el domo de la columna empacada.

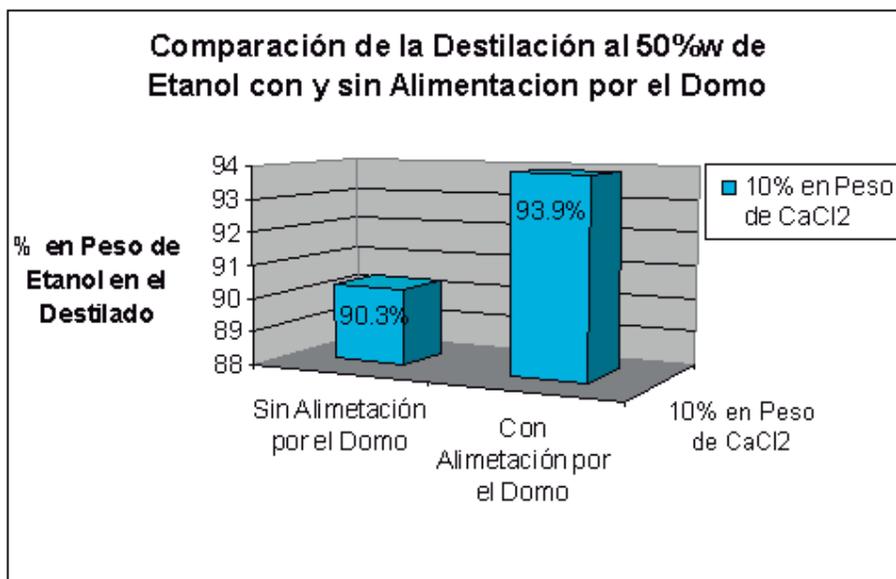


Figura 23. Comparación de los resultados obtenidos con y sin alimentación por el domo usando una alimentación del 50%w de etanol y 10% W de CaCl_2 .

En la gráfica podemos observar como la alimentación de una mezcla etanol-agua-sal por el domo influye en la concentración resultante de la destilación, esto refuerza la idea de que el hervidor del equipo trabaja como una primer etapa y en la columna empacada solo ocurre una destilación simple, motivo por el cual no se logra la deshidratación del etanol. Durante el estudio experimental se notó un aumento en la concentración del destilado si la concentración de la mezcla de alimentación va aumentando, con esto podemos concluir que si queremos obtener el etanol al 99% en peso en el destilado hay que alimentar al equipo una mezcla inicial que tenga una concentración mayor al punto azeotrópico. Gracias al estudio experimental de esta alternativa resultó la idea de probar la tercer alternativa la cual se adecuó para utilizar solo una etapa por destilación. Otra posibilidad es la de diseñar una columna con el tamaño adecuado y las etapas necesarias, pero en la literatura no existen suficientes datos experimentales de los parámetros de diseño de las columnas lo cual ocasiona un problema para su diseño.

5.3 TERCER ALTERNATIVA

Gracias a la segunda alternativa logramos observar que el NaCl presenta una menor influencia en el equilibrio de las mezclas así que para la tercer alternativa se realiza un diseño de experimentos de multinivel, siendo el tipo de sal un factor de dos niveles, se decide hacer este estudio experimental con el NaCl para poder confirmar que el CaCl₂ tiene una mayor influencia en el equilibrio líquido-vapor y para comparar los resultados de las dos sales. Las concentraciones de sales usadas en esta alternativa son del 5%, 10% y 15% en peso y la concentración de la mezcla inicial de etanol-agua es del 10% en peso de etanol.

En las **Tabla 6** y **7** se muestran los resultados de las dos sales usando una concentración del 5% en peso de sal.

Tabla 6. Número de etapas y concentraciones más altas logradas en la tercer alternativa usando 5% en peso de CaCl_2 .

Cloruro de Calcio	
No. De Etapas	% w de Etanol en el Destilado
0	10
1	63.5
2	83.2
3	89.4
4	93
5	95.5
6	96.9
7	97.9
8	98.6
9	98.8
10	99

Tabla 7. Comparación del número de etapas y concentraciones obtenidas en la tercer alternativa usando 5% en peso de NaCl .

Cloruro de Sodio	
No. De Etapas	% w de Etanol en el Destilado
0	10
1	62.8
2	82.4
3	88.1
4	90.2
5	91.3
6	92.3
7	93
8	93.6
9	93.8
10	94

Como se puede observar en las tablas anteriores el cloruro de calcio nos permite llegar al etanol anhidro de una manera más rápida que el cloruro de sodio, usando un mínimo de 10 etapas. Para el NaCl solamente se presentan el número de etapas que necesito el CaCl_2 para llegar al etanol deshidratado, comparando los valores obtenidos

por las dos sales se contempla que en las primeras etapas las concentraciones de etanol en el destilado se diferencian por una mínima cantidad pero en las etapas finales esta diferencia se hace mas notable. La etapa cero es la alimentación inicial de la mezcla, enseguida se muestran los resultados más altos obtenidos en cada una de las etapas que se convierten en la concentración inicial de la siguiente etapa y así consecutivamente. A esta concentración de sal no se presentó ningún problema para lograr la disolución de las sales en las diferentes concentraciones de las mezclas.

En la **Tabla 8** y la **Tabla 9** se presentan los resultados de ambas sales usando un 10% en peso de sal, la cantidad inicial de la mezcla etanol-agua es de 10% en peso de etanol.

Tabla 8. Número de etapas y %w de etanol más altos obtenidos en el destilado de la tercer alternativa usando 10% en peso de CaCl_2 .

Cloruro de Calcio	
No. De Etapas	%w de Etanol en el Destilado
0	10
1	63.5
2	84.5
3	92.5
4	96
5	97.8
6	98.7
7	99

Tabla 9. Comparación de los resultados obtenidos en la tercer alternativa usando un 10% en peso de NaCl.

Cloruro de Sodio	
No. De Etapas	% w de Etanol en el Destilado
0	10
1	67.1
2	84.9
3	89
4	90.6
5	91.8
6	92.7
7	93.2

En estas tablas podemos apreciar como de nuevo en las primeras etapas la diferencia entre las dos sales es muy poca, incluso se nota que en la primer etapa el NaCl presentó una concentración mayor a la que se obtuvo con el CaCl_2 , pero en las etapas sucesivas de nuevo se nota una gran diferencia entre ambas sales. El CaCl_2 con 10% en peso de sal solo necesito 7 etapas mínimas para poder obtener el etanol anhidro, mientras que por el otro lado el NaCl en la séptima etapa solo fue capaz de llevar el etanol a un 93.2% en peso, ni siquiera alcanzando el punto azeotrópico de la mezcla etanol-agua. Al usar el 10% en peso de sal en las mezclas comienzan a presentarse problemas para poder disolver las sales y estos problemas se notan más con el NaCl y a concentraciones más altas de etanol en las mezclas agua-etanol.

En la **Tabla 10** se muestran los resultados más altos obtenidos con el CaCl_2 usando un 15% en peso de sal con un 10% en peso de etanol como alimentación inicial en la primer etapa. Y en la **Tabla 11** se presentan los valores más altos obtenidos con el NaCl en las mezclas de etanol-agua usando un 15% en peso de sal y de igual manera teniendo como concentración inicial un 10% en peso de etanol en la mezcla de etanol agua.

Tabla 10. Numero de etapas y concentraciones mayores en el destilado resultantes en la tercer alternativa usando 15% en peso de CaCl_2 .

Cloruro de Calcio	
No. De Etapas	% w de Etanol en el Destilado
0	10
1	63
2	86
3	94.2
4	97.4
5	98.8
6	99.2

Tabla 11. Comparación de los resultados obtenidos en la tercer etapa usando 15% en peso de NaCl .

Cloruro de Sodio	
No. De Etapas	% w de Etanol en el Destilado
0	10
1	64.6
2	84.9
3	89
4	90.6
5	91.8
6	92.8

En la tablas anteriores se puede observar como de nuevo en la primer etapa la concentración en el destilado es mayor usando NaCl pero en las siguientes etapas el CaCl_2 produce concentraciones mayores en que el cloruro de sodio. En este último proceso las dos sales mostraron problemas para poderse disolver en las concentraciones por la cantidad que representa el 15% en peso de sal, pero de igual manera el NaCl presentó mayores problemas ya que se disolvió mucho menos que el CaCl_2 . Al usar este porcentaje de sal se redujo el número mínimo de etapas a 6 para el cloruro de calcio logrando un 99.2% en peso de etanol en el destilado mientras que en las mismas etapas el cloruro de sodio solo llego a 92.8 % en peso de etanol en el destilado.

En esta alternativa reafirmamos que el CaCl_2 tiene una mayor influencia en el equilibrio líquido-vapor de la mezcla etanol-agua que el NaCl . Se considera que en cada etapa existe un reflujo total en una columna fraccionada, lo cual puede hacer variar el número de etapas ya que el reflujo es una variable importante al usar una columna fraccionada. De igual forma se logra distinguir que la concentración de sal tiene influencia en el número de etapas pero no es necesario usar soluciones saturadas ya que en una solución saturada la sal va a tener poca influencia sobre las etapas.

En el estudio experimental también logramos observar que el NaCl si tiene influencia en la mezcla de etanol-agua pero solo en concentraciones pequeñas de etanol, ya que al ir aumentando la concentración del etanol en la mezcla de éste con el agua la concentración de etanol en el destilado va disminuyendo, motivo por el cual se hace difícil llegar a romper el punto azeotrópico ya que se necesitan más etapas y el proceso se haría mas grande, tal vez a diferentes condiciones se logre reducir el número de etapas necesarias para poder romper el punto azeotrópico pero en comparación con el cloruro de calcio es más tardado el proceso usando cloruro de sodio.

Como se puede apreciar en el estudio experimental el cloruro de calcio logra desfasar el punto azeotrópico de tal manera que se lograron concentraciones en el destilado de 99.2% en peso de etanol. Al contrario del cloruro de sodio, el cloruro de calcio va teniendo una mayor influencia en el equilibrio cuando la concentración de etanol en la mezcla va aumentando. La concentración de sal tiene una gran influencia en el proceso de separación del etanol, si bien al tener poca concentración de etanol el trabajo que debe realizar la sal en la mezcla es más grande en las mezclas con gran concentración de etanol la cantidad de sal requerida va disminuyendo. Pero al ser un porcentaje en peso de la mezcla la cantidad de sal depende de este porcentaje de etanol.

Como se mencionó con anterioridad la cantidad de etapas resultantes en el estudio experimental son las etapas mínimas ya que se trabajó considerando que en una columna fraccionada el reflujo es total. Se debe de tener el cuidado de no usar una concentración de sal que sobresature la mezcla ya que en este caso se estaría desperdiciando esa cantidad de sal por que no estaría interactuando con la cantidad de agua existente en la mezcla. Este estudio experimental nos permitió observar que con

concentraciones del 10% o 15% en peso de sal se puede tener una separación sin desperdiciar sal ya que la diferencia entre las dos concentraciones fue de solo una etapa.

El consumo de energía es una variable que no se logró medir bien en las tres alternativas ya que en las primeras dos no se logró llegar a la concentración del 99% en peso de etanol en el destilado y en la tercera el proceso se llevó a cabo etapa por etapa y la suma del consumo de energía no sería la misma que se necesita en un equipo con columna fraccionada, las medidas obtenidas en las alternativas serían erróneas.

Al inicio de las alternativas se prepararon unas muestras de etanol-agua con peso conocido, obtenidas usando una balanza analítica, y se midieron cada una de estas muestras con el densímetro Anton Paar para conocer la confiabilidad del equipo. En la **Figura 24** se muestra la confiabilidad del densímetro.

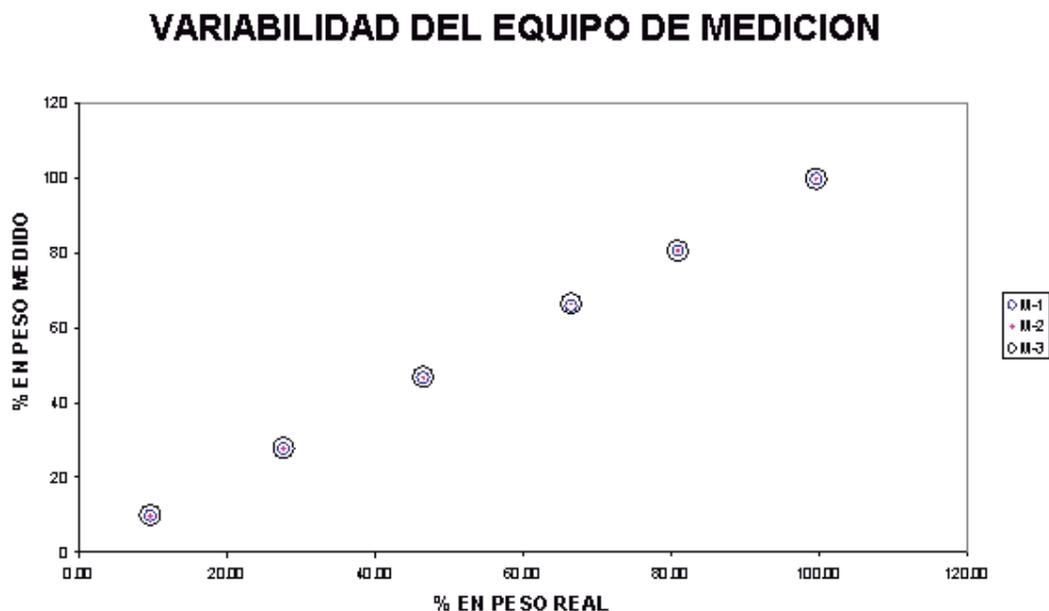


Figura 24. Variabilidad del densímetro utilizado en las mediciones del por ciento en peso de etanol.

En la **Figura 25** se presenta el error de medición del densímetro Anton Paar.

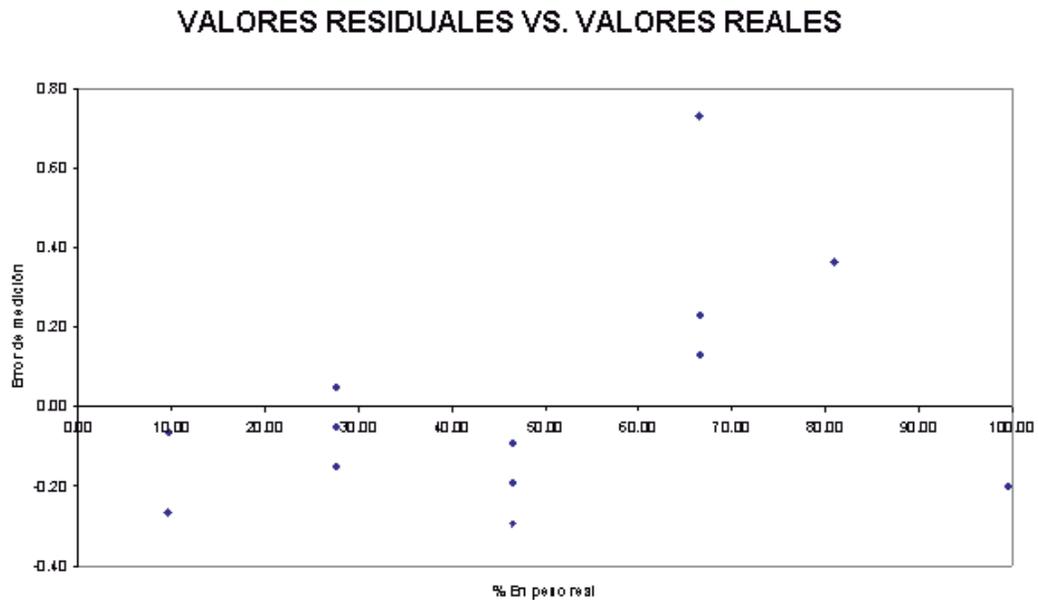


Figura 25. Error de medición del densímetro Anton Paar.

Como se puede apreciar en la figura anterior el error de medición va de -0.3% a 0.7% lo cual no representa un error muy grande, por lo que podemos concluir que el densímetro tiene una gran confiabilidad.

6 CONCLUSIONES

En la primera alternativa no se logró llegar al etanol anhidro, ni siquiera se pudo llegar al punto azeotrópico de la mezcla etanol-agua. También se presentaron problemas durante su funcionamiento con grandes cantidades de sal por lo que resulta ser inestable para concentraciones del 10% en peso en delante de sal. Por tales motivos no es una buena forma de poder llegar a obtener alcohol etílico deshidratado y de poder realizar una destilación extractiva en ella.

En la segunda alternativa las condiciones cambiaron y aun que tiene un mayor volumen y cuenta con agitación y una válvula de recirculación los resultados no fueron los esperados ya que la válvula de recirculación no cuenta con un sistema para poder controlar la recirculación. En esta alternativa se pudo experimentar con la alimentación de una mezcla de etanol-agua-sal por el domo pero aun así hace falta la alimentación de la recirculación. Aun que no se logró llegar al etanol anhidro (99%w de etanol) si se consiguió poder mover el punto azeotrópico de la mezcla estudiada pero también se observó que el equipo solo trabaja con una sola etapa y la columna empacada no es de mucha ayuda para lograr concentraciones de etanol anhidro. Gracias a esta alternativa se pensó en la tercer alternativa.

En la tercer alternativa se probó con un nuevo sistema de una sola etapa. Con este nuevo sistema se logró llegar al etanol anhidro con concentraciones de hasta 99.2% en peso de etanol. Quedo demostrado que entre las dos sales utilizadas en este estudio experimental el cloruro de calcio tiene mayor influencia sobre el equilibrio líquido-vapor de la mezcla que el cloruro de sodio, pero solo en concentraciones mayores de etanol, a concentraciones muy diluidas la diferencia entre las dos sales es mínima. Con el NaCl no se logró llegar al punto azeotrópico de la mezcla. También se pudo observar que la concentración de la sal en la mezcla no deber ser muy diluida, si no más bien concentraciones intermedias, menores al 15% en peso de sal ya que si se usa una gran concentración de sal se corre con el riesgo de estar alimentando una cantidad de sal que no va atener ningún efecto en el equilibrio, lo mismo ocurre con concentraciones muy pequeñas. Se logró constatar que es posible obtener etanol anhidro desde una

alimentación del 10% en peso de etanol, aun que se recomienda usar concentraciones intermedias de etanol para poder llegar al anhidro de una manera más rápida y sencilla.

En este estudio experimental podemos concluir con que de las dos sales usadas el CaCl_2 produjo mejores resultados a través de las tres alternativas propuestas, aun que su influencia sobre el equilibrio se notó más en concentraciones mayores de etanol. No presentó tantos problemas como el NaCl al momento de la disolución en las mezclas de etanol-agua.

7 REFERENCIAS

- ❖ Adkins, H. and Conner, R., (1931), J. Am. Chem. Soc. **53**, 1091.
- ❖ Bailey, K. C. and Calcutt, W. E., (1936), Sci. Proc. R. Dublin Soc. **21**, 309.
- ❖ Bannon, L. A. and Morrell, C. E., (1949), U. S. Patent 2,474,568 (Standard Oil Development Co.).
- ❖ Bannon, L. A., (1949), “*Dilution and Hydrolysis of Diethyl Sulfate Solutions*”, U. S. Patent 2,474,569 (Standard Oil Development Co.).
- ❖ Beamer, C. M., (1947), Chem. Eng. Prog. **43** (3), 92.
- ❖ Beilstein, F. K., (1958), “*Handbuch der Organischen Chemie*”, ed. III, Vol. 1, Springer-Verlag, Berlin, 1229–1236.
- ❖ Beizel, N. M. and Co-workers, (1936), Org. Chem. Ind. (USSR) **1**, 102.
- ❖ Benson, T. J. and George, C. E., (2005), “*Cellulose Based Adsorbent Materials for the Dehydration of Ethanol Using Thermal Swing Adsorption*”, Springe Science + Business Media, Inc. Adsorption **11**, 697-701.
- ❖ Black, C. (1980), “*Distillation Modeling of Ethanol Recovery and Dehydration Processes for Ethanol and Gasohol*”, Chemical Engineering Progress, **76** (9), 78-85.
- ❖ Bogart, M. I. P. and Brunjes, A. S., (1948), “*Distillation of Phenolic Brines*”, Chem. Eng. Prog. **44**, 95-104.
- ❖ Bottenberg, W. C. (1957), “*Production of Alcohols and Related Products with Endothermic-Exothermic Controlled Heat Exchange*”, U. S. Patent 2,779,803 (Philips Petroleum Co.).
- ❖ Boudreau, T. M. and Hill, G. A. (2006). “*Improved Ethanol-Water Separation Using Fatty Acids*”, Process Biochemistry, **41**, 980-983.
- ❖ Brooks, B. T. (1935), “*Synthetic Alcohols and Related Products from Petroleum*”, Ind. Eng. Chem. **27**, 278.
- ❖ Brooks, B. T. (1932), “*Process for the Sulphation of Ethylene and the Sulphation of Alpha Mixture of Ethylene and Propylene*”, U. S. Patent 1,885,585 (Petroleum Chem. Corp.).
- ❖ Brooks, B. T. (1933), “*Process of Making Ethyl Alcohol*”, U. S. Patent 1,919, 618 (Standard Alcohol Co.).
- ❖ Bus. Week. (1977), 841.

- ❖ Challoner, A. R. and Powell, R. (1956), “*Thermal Conductivities of Liquids: New Determinations for Seven Liquids and Appraisal of Existing Values.*” Proc. R. Soc. **238A**, 90.
- ❖ Chan, S. K. (1969), “*Tapioca*”, Investigations at the Federal Experiment Station, Serdang, Malaysia.
- ❖ Chem. Eng. News. (1951), **29** (47), 4932.
- ❖ Chem. Eng. News, (1976), **54** (16), 12.
- ❖ Chem. Mkt. Rep. (1991), **249** (9), 23.
- ❖ Chem. Week. (1978), **122** (12), 31.
- ❖ Chem. Week. (1978), **122** (14), 40.
- ❖ Chemical Thermodynamic Properties Center, “*Selected Values of Properties of Chemical Compounds*”, Manufacturing Chemists’ Association Research Project Tables, Dept. of Chemistry, A & M College of Texas, College Station, Tex.
- ❖ Chemical Thermodynamic Properties Center, “*Selected Properties of Hydrocarbons and Related Compounds*”, American Petroleum Institute Project 44, Dept. of Chemistry, A & M College of Texas, College Station, Tex.
- ❖ Cook, R. A. and Furter, W. F. (1968), “*Extractive Distillation Employing a Dissolved Salt as Separating Agent*”, Can. Chem. Eng., **46**, 119-123.
- ❖ Cotelle, E. A. (1861), U. S. Patent 41,685.
- ❖ Coutinho, N. (1976), “*Economia e politica alcooleiras*”, Brasil Acucareiro, 19.
- ❖ Dalton, J. (1802), “*Ley de las Presiones Parciales*”.
- ❖ Damiens, A. (1922), Compt. Rend. **175**, 585.
- ❖ Damiens, A. (1923), Bull. Soc. Chim. **33**, 71.
- ❖ Davenport, B.; Gubler, R. and Yoneyama, M. (2002), “*Ethyl Alcohol*”, Chemical Economics Handbook, SRI International, Menlo Park, Calif.
- ❖ Davis, H. M. and Swearingen, C. E. (1931), “*The Adsorption of Water from Ethyl Alcohol-Water Mixtures by Silica-Gel*”, J. Phys. Chem. **35**, 1308
- ❖ Dolgov, B. N and co-workers. (1955), Zh. Obshch. Khim. **25**, 639.
- ❖ Dolgov, B. N and co-workers. (1935), J. Chem. Ind. (USSR) **12**, 1066.
- ❖ Dolgov, B. N and co-workers. (1936), Org. Chem. Ind. (USSR) **1**, 102.
- ❖ Ellis, C. (1934), “*Chemistry of Petroleum Derivates*”, Chemical Catalog Co., New York, 301.
- ❖ Ellis, C. (1937), “*Chemistry of Petroleum Derivates*”, Vol. II, Reinhold Publishing Corp., New York.

- ❖ Energy Research and Development Administration (ERDA), (1976), “*A National Plan for Energy Research, Development, and Demonstration: Creating Energy Choices for the Future*”, Vol I.
- ❖ Environ. Sci. Technol. (1990), **24** (12), 1765.
- ❖ Environ. Sci. Technol. (1991), **25** (2), 813.
- ❖ Federal Energy Administration, (1976), “*National Energy Outlook*”, Washington, D. C.
- ❖ Fritsche, P. (1897), Chem. Ind. (London) **20**, 266.
- ❖ Fritsche, P. (1898), Chem. Ind. (London) **21**, 33.
- ❖ Furter, W. F. and Cook, R. A. (1967), “*Salt Effect in Distillation: A Literature Review*”, Int. J. Heat Mass Trans., **10**, 23-36.
- ❖ Gallaguer, M. and Keyes, D. B. (1934), “*The Activities of Ethylene and Ethanol in Sulfuric Acid*”, J. Am. Chem. Soc. **56**, 677.
- ❖ Gorham, A. (1936), German Patent 628, 698.
- ❖ Gorham, A. (1936), German Patent 629, 595.
- ❖ Government of India, (1962), “*Report of Petrochemical Committee*”, J. Indus. & Trade **12**, 11.
- ❖ Graham, R. N. (1936), “*Production of Ethyl Alcohol*”, U. S. Patent 2,038,512 (Union Carbide Corp.).
- ❖ Gutuirya, V. A. and co-workers, (1936), Azerb. Neft. Khoz. **16** (5), 72.
- ❖ Hatch, L. F. (1962), “*Ethyl Alcohol*”, Enjay Chemical Co., a Division of Humble Oil and Refining Co., New York.
- ❖ Hennell, H. (1827), Ann. Chim. **35** (2), 154.
- ❖ Hickson, W. S. E. and Bailey, K. C., (1932), Sci. Proc. R. Dublin Soc. **20**, 267.
- ❖ Hinton, H. D. and Nieuwland, J. A. (1932), J. Am. Chem. Soc. **54**, 2017.
- ❖ Hodzi, D. (1957), “*Hydrogen Bonding*”, Pergamon Press, London.
- ❖ Honeywell, (1980), “*Small-Scale Ethanol Plant Control Activities*”, Roseville, MN, No. 80 154, 17.
- ❖ Hong, J.; Voloch, M.; Ladisch, M. R. and Tsao, G. T. (1982), “*Adsorption of Ethanol-Water Mixtures by Biomass Materials*”, Biotechnol. Bioeng. **24**, 725.
- ❖ Horsley, L. H. (1973), “*Azeotropic Data*”, Advances in Chemistry Series, Vol. 226, American Chemical Society, Washington, D. C.
- ❖ Hsu, T. A.; Landisch, M. R. and Tsao, G. T. (1980), “*Alcohol from Cellulose*”, Chemtech, 315-318.

- ❖ Huber, E. (1927), *Z. Spiritus ind.* **50**, 164.
- ❖ Ivannikov, P. Ya. And Gavrilova, E. Ya. (1935), *J. Chem. Ind. (USSR)* **12**, 1256.
- ❖ Jackson, E. A. (1976), “*Brazil's national alcohol programme*”, *Process Biochem.* **29**.
- ❖ Kim, Y. J. and Simmrock, K. H. (1997)., “*Azeopert: an Expert System for the Prediction of Azeotrope Formation. 1- Binary Azeotropes*”, *Comput. Chem. Eng.* **21**, 93-111.
- ❖ Kirk-Othmer, (2009), “*Encyclopedia of Chemical Technology*”, John Wiley & Sons, Inc.
- ❖ Kobe, K. A. and Pennington, R. E. (1951), “*Thermochemistry of Petrochemicals*”, Reprint No. 44, University of Texas, Bureau of Engineering Research, Austin, Tex. 56-59.
- ❖ Kyrides, L. P. (1929), “*Alkali-Metal Alcoholates*”, U. S. Patent 1,712,830. (National Aniline Division, Allied Chemical & Dye Corp.).
- ❖ Kyrides, L. P.; Carswell, T. S.; Pfeifer, C. E. and Wobus, R. S. (1932), “*Dehydration of Alcohols with Alkali Metal Alcoholated*”, *Ind. Eng. Chem.* **24**, 795-797.
- ❖ Ladisch, M. R. and Tsao, G. T, (1982), “*Vapor Phase Dehydration of Aqueous Alcohol Mixtures*”, U. S. Patent 4,345,973.
- ❖ Ladisch, M. R. and Dyck, K. K. (1979), “*Dehydration of Ethanol: New Approach Gives Positive Energy Balance*”, *Science*, **205**, 898.
- ❖ Ladisch, M. R.; Voloch, M.; Hong, J.; Blenkowski, P. and Tsao, T. (1984), “*Cornmeal Adsorber for Dehydrating Ethanol Vapors*”, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, Vol. **23**, No. 3
- ❖ Lepinsky, E. S. (1976), *Sugar J.*, 27.
- ❖ Morrell, E. C. and Robery, R. F. (1951), “*Ethyl Alcohol Production*”, U. S. Patent 2,545,161 (Standard Oil Development Co.).
- ❖ Muller, W. C. and Miller, F. D. (1957), U. S. Patent 2,792,432 (National Petroleum Chemicals Corp.).
- ❖ Muller, W. C. and Atwood, J. S. (1957), “*Method of Hydrolyzing Ethylene-Sulfuric Acid Absorbate*”, U. S. Patent 2,792,433 (National Petro-Chemicals Corp.).
- ❖ Neuman, B. (1924), *Gas Wasser* **67**, 1, 14, 53.

- ❖ Noyes, W. A. (1923), “*Preparation of Absolute Alcohol with Calcium Chloride and Lime*”, J. Am. Chem. Soc. 215, 857.
- ❖ Noyes Development Corp, (1964), “*Ethyl Alcohol Production Technique*”, Pearl River, N. Y.
- ❖ Ohe, S (1969), “*Vapor Liquid Equilibrium Date for the System Acetone-Methanol Saturated with Salt*”, J. Chem. Eng. Jpn. **2**, 1-4.
- ❖ Oil & Gas J.(1990), **88** (41), 35.
- ❖ Olson, E. T. and Twinning, R. H. (1934), “*Method for Making Alkali Metal Alcoholates*”, U. S. Patent 1,978,647 (Cleveland Cliffs Iron Co.).
- ❖ Perry, R. H. and Green, D. W. (1999), “*Perry's Chemical Engineers' Handbook*” Vol. 2, **13**, 66-67.
- ❖ Plant, S. P. G. and Sidgwick, N. V. (1921), J. Soc. Che. Ind. (London), **40** (2), 14T.
- ❖ Pusl, R. (1933), “*Hygroscopic Properties of Sucrose*”, Int. Sugar J. 266.
- ❖ Quartaroli, A. (1946), “*Richercher sull azione dellammoniaca sull acido borico o in presenza di sostanze poliossidrilate*”, Ann. Chim. (Rome), **36**, 273-279.
- ❖ Reid, R. C. and Smith, J. M. (1951), Chem. Eng. Prog. **47** (8), 415.
- ❖ Renewable Fuels Association, www.ethanolrfa.org.
- ❖ Samaddar, S. P. and Nandi, S. K. (1948-49), “*Dehydration of Ethanol with Anhydrous Salts*”, Trans. Indian Inst. Chem. Eng. **2**, 29-34.
- ❖ Scheller, W. A. and Mohr, B. J. (1977), “*Gasoline Does, too, Mix with Alcohol*”, Chemtech, **7** (10), 616.
- ❖ Scheller, W. A. (1974), “*Proceedings of the 8th National Conference on Wheat Utilization and Research*”. USDA. Pub. ARS-W19, Washington, D. C.
- ❖ Schmitt, D. and Vogelpohl, A. (1983), “*Distillation of Ethanol-Water Solutions in the Presence of Potassium Acetate*”, Separation Science and Technology, **18** (6), 547-557.
- ❖ Scott, N. D. (1935), “*Condensation of Alcohols*”, U. S. Patent 2,004,350 (E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc.)
- ❖ Scott, N. D. (1935), “*Condensation of Alcohols*”, Brit. Patent 424,284 (E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc.).
- ❖ Shiffler, W. H. and Holm, M. M. (1937), “*Process of Distilling Alcohols*”, U. S. Patent 2,061,810 (Standard Oil of California).
- ❖ Simek, B. G. (1957), Chem. Prumysl **7**, 122; (through) Erdoel Kohle **10**, 882.

- ❖ Slade, R. E. (1929), Brit. Patent 308, 059 (Imperial Chemical Industries Ltd.).
- ❖ Smith, B. I. and Rader W. H. (1956), U. S. Patent 2,755,297 (Esso Research and Engineering Co.).
- ❖ Smith, B. I. (1956), U. S. Patent 2,765,347 (Esso Research and Engineering Co.).
- ❖ Smith, F. G. (1929), “*Rapid Dehydration of Alcohol Using Barium Oxide and Metallic Calcium*”, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **1**, 72.
- ❖ Solar Energy Research Institute, (1981), “*A Guide to Commercial-Scale Ethanol Production and Financing*”, Report No. SERI/SP-751-877, Golden, Colo.
- ❖ Spaeth, C. P. (1958), “*Preparation of Nitrite Esters*”, U. S. Patent 2,831,882 (E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc.).
- ❖ Spano, L. and co-workers, (1979), “*29th Canadian Chemical Engineering Conference*”.
- ❖ Spitz, P. I. (1988), “*Petrochemical, The Rise of an Industry*”, John Wiley & Sons, Inc., New York, 71.
- ❖ Strahler, F. and Hachtel, F. (1934), Brennst. Chem. **15**, 166.
- ❖ Suter, C. M. and Oberg, E. (1934), “*A Quantitative Study of the Reaction between Some Primary Aliphatic Alcohols and Sulfuric Acid*”, J. Am. Chem. Soc. **56**, 677.
- ❖ Tanaka, B and Otten, L. (1987), “*Dehydration of Aqueous Ethanol*”. Energy in Agriculture, **6**, 63-76.
- ❖ Tidman, C. F. (1921), J. Soc. Chem. Ind. (London) **40**, 103R.
- ❖ Timmermans, J. (1950), “*Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds*”, Elsevier Publishing Co., New York, 306-312.
- ❖ Tongfan, S.; Bullock K. R. and Teja A. S. (2004), “*Correlation and Prediction of Salt Effects on Vapor-Liquid Equilibrium in Alcohol-Water-Salt Systems*”, Fluid Phase Equilibria **219**, 257-264.
- ❖ U. S. Department of Agriculture, (1950), “*Industrial Alcohol*”, Misc. Publ. No. 695.
- ❖ Union Carbide Corporation, Chemicals and Plastics division, New York (1965), unpublished physical property data.
- ❖ Vallette, F. (1951), Chim. Ind. (Paris) **13**, 718.

- ❖ Vareli, G. D.; Demertzis, P. G. and Akrida-Demertzi, K. (1998), “*Effec of Adsorbent Particle Size and Temperatura on Water-Ethanol Separation by Starchy and Cellulosic Substrates*”, *Z. Lebensm Unters Forsch A.* 207, 122-127.
- ❖ Wade, J and Merriman, R. W. (1911), “*Influence of Water on the Boiling Point of Ethyl Alcohol at Pressures above and below the Atmospheric Pressure*”, *Trans. Chem. Soc.*, 99, 997.
- ❖ Wilde, C. B. (1942), “*Fortification and Decarbonizing of Sulphuric Acid*”, U. S. Patent 2,302,825 (Stauffer Chemical Co.).
- ❖ Williams, D. and Bost, R. W. (1936), *J. Chem. Phys.* **4**, 251.
- ❖ Young, S. (1910), *Sci. Proc. Dublin Soc.* **12**, 374.