



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO
FACULTAD DE INGENIERIA QUÍMICA**



*Determinación experimental del equilibrio
líquido-líquido del etanol-agua-dodecano*

T E S I S

*Que para obtener el título de
Ingeniero químico*

Presenta

Enrique Orlando Arias Campos

Asesor

*Doctor en ciencias de Ingeniería Química
Agustín Jaime Castro Montoya*

Morelia, Mich.

Abril 2013

DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado a todas aquellas personas que hicieron posible mi formación académica, sobre todo a mis padres que sin su apoyo no hubiese llegado ni a la mitad de lo que ahora soy ahora, a mis hermanos y a todos los maestros que presentaron un reto en clase

INDICE

1- INTRODUCCION	
1.1 Generalidades	7
1.2 Reservas	7
1.2.1 Reservas Probadas	8
1.2.1.1 Reservas Probadas Desarrolladas	8
1.2.1.2 Reservas Probadas No Desarrolladas	9
1.2.2 Reservas No Probadas	9
1.2.2.1 Reservas Probables	9
1.2.2.2 Reservas Posibles	9
1.3 Petróleo Crudo Equivalente	9
1.4 Reservas de Hidrocarburos En México	10
1.5 Situación Energética Futura	10
1.6 Bioenergía: Una Posible Solución A Un Futuro Caótico	11
1.7 Bioetanol	12
1.8 Tipos de etanol	13
1.8.1 Usos y clasificaciones	13
1.9 Hipótesis	16
1.10 Justificación	16
1.11 Objetivo General	16
1.11.1 Objetivos particulares	16
2- ANTECEDENTES	
2.1 Equilibrio de fases	17
2.2 Equilibrio agua etanol	17
2.3 Operaciones De Separación	17
2.4 Extracción Liquido-Liquido	18
2.5 Solución de un problema	22
3- METODOLOGIA EXPERIMENTAL	
3.1 Uso y seguridad de los reactivos	24
3.2 Preparación de Muestras	24
3.3 Cuantificación de Agua	25
3.4 Cuantificación de Dodecano	26

4- RESULTADOS	-----	27
4.1 Caso de estudio	-----	31
CONCLUSIONES	-----	32
REFERENCIAS	-----	33

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Clasificación de las reservas de hidrocarburos	-----	8
Figura 1.2 Reservas totales de hidrocarburos	-----	10
Figura 1.3 Estimación de consumos energético para 2040	-----	11
Figura 1.4. Rutas para la producción de biocombustibles	-----	12
Figura 1.5. Rutas de producción de bioetanol	-----	15
Figura 2.1 Esquema general de un proceso químico	-----	18
Figura 2.2 Extracción líquido-líquido en una etapa	-----	20
Figura 2.3 Extracción líquido-líquido en multietapa a contracorriente	-	20
Figura 2.4 Extracción líquido-líquido en una etapa	-----	21
Figura 2.5 Extracción líquido-líquido multietapa	-----	21
Figura 2.6 Diagrama de equilibrio etilenglicol-furfural-agua	-----	23
Figura 3.1 Karl-Fisher	-----	26
Figura 3.2 Espectrofotómetro Infrarrojo	-----	26
Figura 4.1 Espectro infrarrojo de fase ligera	-----	27
Figura 4.2 Validación del método espectrofotométrico	-----	27
Figura 4.3 Diagrama ternario etanol-agua-dodecano	-----	30
Fig. 4.4 Diagrama ternario dodecano-etanol-agua, para solución de problema		31

LISTA DE TABLAS

Tabla 3.1- Muestra de composición conocida	-----	24
Tabla 4.1-Resultado de contenido de agua	-----	25
Tabla 4.2- Resultado de contenido de etanol	-----	28
Tabla 4.3- Resultado de contenido de dodecano	-----	28

Agradecimientos

Agradezco el apoyo de mi asesor el Dr. Agustín Castro, a la Dra. María del Carmen y al Dr. Manuel Albiter que me ayudaron tanto con sus conocimientos Como su Amistad, A mi familia por todo este gran apoyo a lo largo de mi carrera y Andrea

CAPITULO 1

INTRODUCCION

1.1 Generalidades

En países como México que tienen una alta dependencia económica, política y social con respecto a sus reservas de hidrocarburos es común que éstos sean motivos de discusión en diferentes foros y esferas de la sociedad. Sin embargo, parece ser que existen una serie de términos no conocidos o bien entendidos por lo que a continuación se presentan las principales definiciones sobre todo cuando se habla de reservas, puntualizando que están de acuerdo con los lineamientos de la Securities and Exchange Commission(SEC) para reservas probadas y a los emitidos por la Society of Petroleum Engineers(SPE), el World Petroleum Council (WPC), la American Association of Petroleum Geologists(AAPG) y la Society of Petroleum Evaluation Engineers(SPEE) para reservas probables y posibles y publicadas en el 2010 [1].

1.2 Reservas

Son las cantidades de hidrocarburos que se prevé serán recuperadas comercialmente, mediante la aplicación de proyectos de desarrollo, de acumulaciones conocidas, desde una cierta fecha en adelante, bajo condiciones definidas. Las reservas deben además satisfacer cuatro criterios: deben estar descubiertas, ser recuperables, comerciales y mantenerse sustentadas (a la fecha de evaluación) en un(os) proyecto(s) de desarrollo. Las reservas son además categorizadas de acuerdo con el nivel de certidumbre asociado a las estimaciones y pueden sub-clasificarse en base a la madurez del proyecto y caracterizadas conforme a su estado de desarrollo y producción. La certidumbre depende principalmente de la cantidad y calidad de la información geológica, geofísica, petrofísica y de ingeniería, así como de la disponibilidad de esta información al tiempo de la estimación e interpretación. El nivel de certidumbre se usa para clasificar las reservas en una de dos clasificaciones principales, probadas o no probada tal como se reporta en la Figura 1.1

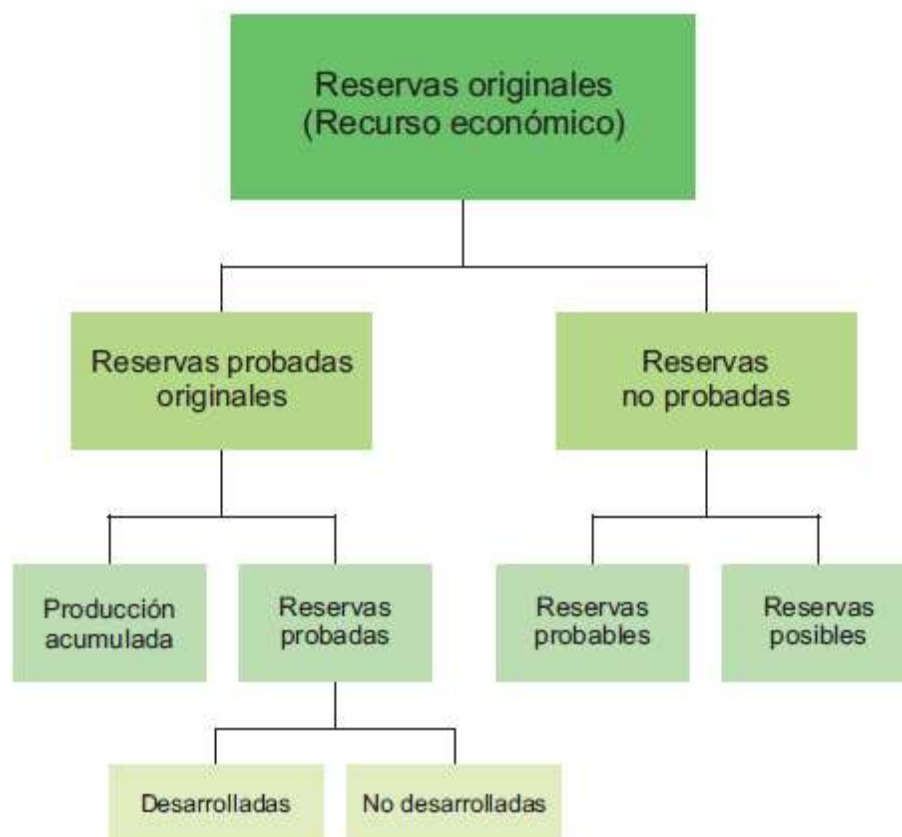


Figura 1.1 Clasificación de las reservas de hidrocarburos [1]

1.2.1 Reservas probadas

De acuerdo a la SEC (Securities and Exchange Commission), las reservas probadas de hidrocarburos son cantidades estimadas de aceite crudo, gas natural y líquidos del gas natural, las cuales, mediante datos de geociencias y de ingeniería, demuestran con certidumbre razonable que serán recuperadas comercialmente en años futuros de yacimientos conocidos bajo condiciones económicas, métodos de operación y regulaciones gubernamentales existentes a una fecha específica. Se clasifican en desarrolladas y no desarrolladas. En términos generales son las que aportan la producción actual.

1.2.1.1 Reservas probadas desarrolladas

Son aquellas reservas que se espera sean recuperadas de pozos existentes, incluyendo las reservas detrás de la tubería, que pueden ser extraídas con la infraestructura actual mediante actividades adicionales con costos moderados de inversión.

1.2.1.2 Reservas probadas no desarrolladas

Son reservas que se espera serán recuperadas a través de pozos nuevos en áreas no perforadas, o donde se requiere una inversión relativamente grande para terminar los pozos existentes y/o construir las instalaciones para iniciar la producción y transporte.

1.2.2. Reservas no probadas

Son volúmenes de hidrocarburos evaluados a condiciones atmosféricas, al extrapolar características y parámetros del yacimiento más allá de los límites de certidumbre razonable, o de suponer pronósticos de aceite y gas con escenarios tanto técnicos como económicos que no son los que prevalecen al momento de la evaluación. Se clasifican en probables y posibles.

1.2.2.1. Reservas probables

Son aquellas reservas no probadas para las cuales el análisis de la información geológica y de ingeniería el yacimiento sugiere que son más factibles de ser comercialmente recuperables, que de lo contrario.

1.2.2.2 Reservas posibles

Son aquellos volúmenes de hidrocarburos cuya información geológica y de ingeniería sugiere que es menos factible su recuperación comercial que las reservas probables. De acuerdo con esta definición, cuando son utilizados métodos probabilistas, la suma de las reservas probadas más probables más posibles tendrá al menos una probabilidad de 10 por ciento de que las cantidades realmente recuperadas sean iguales o mayores.

1.3 Petróleo crudo equivalente

Es una forma utilizada a nivel internacional para reportar el inventario total de hidrocarburos. Su valor resulta de adicionar los volúmenes de aceite crudo, de

condensados, de los líquidos en planta y del gas seco equivalente a líquido. Estos últimos en términos de poder calorífico a un cierto volumen de aceite crudo.

1.4 Reservas de hidrocarburos en México

En la Figura 1.2 se reportan las reservas remanentes totales que se conocen como 3P y corresponden a la suma de las reservas probadas, posibles y probables para inicios del año 2010 en México. Están reportadas en miles de millones de petróleo crudo equivalente y

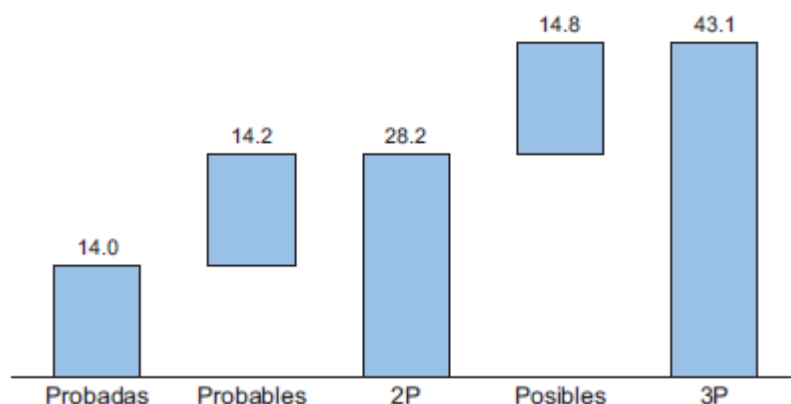


Figura 1.2 Reservas totales de hidrocarburos [1]

Tiene una aportación del 32.6 % de reservas probadas, 33.0 % de probables y 34.4 % de posibles. De acuerdo a estas cifras se considera demasiado riesgoso soportar la economía y estabilidad política y social de un país en las fuentes fósiles de energéticos, sobre todo cuando las tendencias de éstas son a la disminución tal como se muestra en la Figura 3.

1.5 Situación energética futura

Se considera que la población mundial crecerá en un lapso de 30 años alrededor del 25 % para alcanzar la cifra de 9,000 millones de habitantes que demandarán servicios que incrementarán el consumo de energía en un 30 % para pasar de 525 cuatrillones de BTU en el 2012 a 692 cuatrillones de BTU en 2040. Un cuatrillón de BTU (QBTU) es igual a 0.45 MBDPE (millones de barriles de petróleo equivalente). En la Figura 1.3 se tiene un estimado de las aportaciones de cada una de las posibles fuentes de energía, donde se observa una disminución de la contribución de los combustibles fósiles tales como el petróleo y el carbón. Sin embargo se proyecta un incremento en la contribución del gas que también es un fósil. Se espera que la nuclear, a pesar de los últimos acontecimientos, siga

creciendo y que las fuentes alternas y renovables (solar, eólica, biomasa, etc.) aporten cada día en mayor proporción.

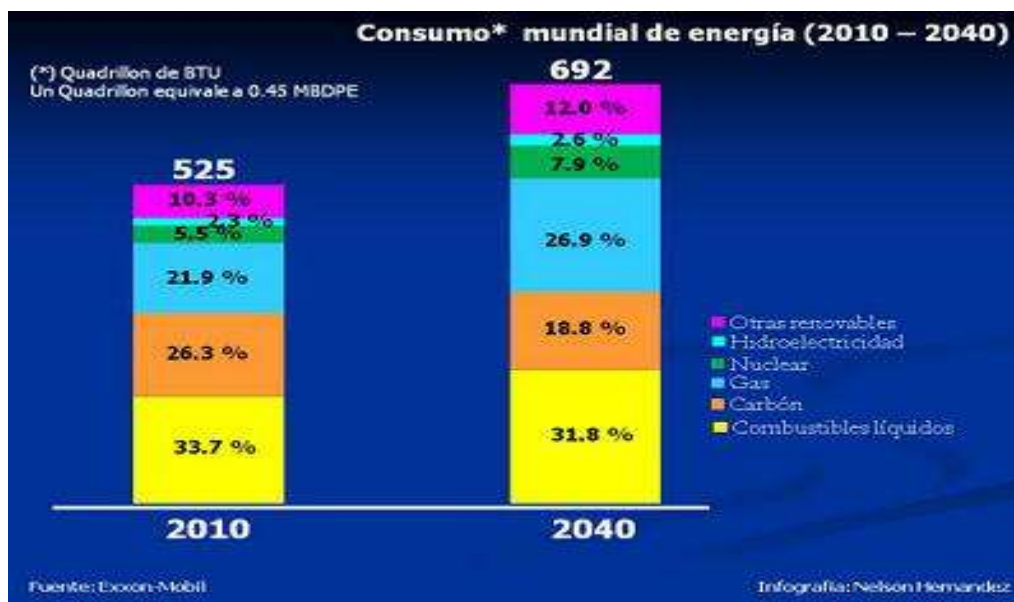


Figura 1.3 Estimación de consumos energético para 2040 [8]

Esta realidad de los hidrocarburos hace reflexionar sobre qué alternativas se deben de tomar para ayudar en la solución parcial o total de esta problemática y se concluye que pequeños aportes de una tesis a nivel licenciatura puedan ayudar dirigiendo la mirada a lo “más simple para tratar de dar respuestas a preguntas más complejas”. [8]

1.6 Bioenergía: Una posible solución a un futuro caótico

¿Qué es la bioenergía? Es la energía proveniente de la materia orgánica o biomasa y que ha sido utilizada por miles de años. La leña sigue siendo la mayor fuente de bioenergía, pero pueden usarse otras fuentes tales como: desechos agrícolas, forestales y urbanos, así como cultivos plantados específicamente para este fin, por lo que su suministro es muy abundante y está distribuido por toda el globo terráqueo. Dependiendo de la tecnología puede ser convertida en combustible sólido, líquido o gaseoso. Al igual que cuando se quema un combustible fósil, se libera calor y bióxido de carbono a la atmosfera pero con la ventaja que este bióxido de carbono fue capturado del ambiente meses atrás por medio de la fotosíntesis manteniendo el equilibrio y evitando su acumulación. A diferencia cuando se

quemar un combustible fósil, el bióxido de carbono generado se acumula en la atmósfera ya que este fue capturado miles de años atrás.

Como se mencionó anteriormente, el tipo de biocombustible que se puede producir a partir de biomasa depende de la tecnología y se puede resumir en el diagrama que se muestra en la Figura 1.4 donde se presentan las diferentes alternativas que se pueden aplicar para transformar la biomasa en biocombustibles y calor. Además de los procesos físicos, puramente mecánicos, para concentración, reducción granulométrica, compactación o reducción de la humedad de la biomasa, son utilizados dos grupos de tecnologías químicas, que modifican la composición de la materia prima para suministrar productos más compatibles con los usos finales: procesos termoquímicos, que emplean materias primas con baja humedad y temperaturas elevadas; y procesos bioquímicos, desarrollados en ambientes con elevada concentración de agua y temperaturas cercanas a la ambiente [2].

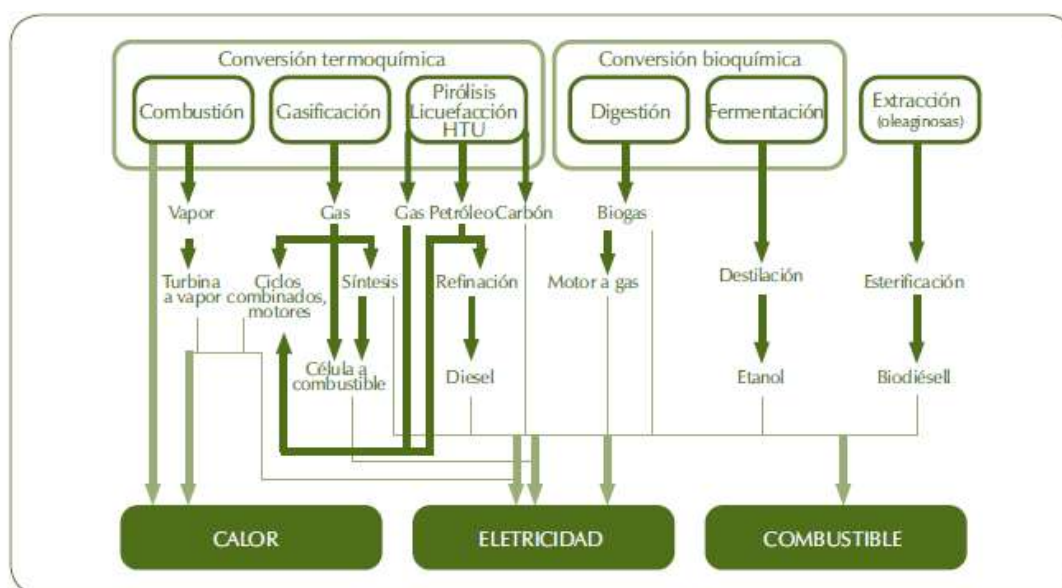


Figura 1.4. Rutas para la producción de biocombustibles [2]

1.7 Bioetanol

El etanol es uno de los más extensamente solventes usados en el área de los productos cosméticos y de la producción farmacéutica.

Esta sustancia también es utilizada para síntesis químicas, recientemente el etanol ha llegado a ser una alternativa muy atractiva para aditivo al combustible. La presencia de agua en combustibles, incluso en muy pequeñas concentraciones, es indeseable, de manera que la separación de mezclas de etanol ha llegado a ser un problema tecnológico especialmente tomando en cuenta la relación de equilibrio azeotrópico líquido-vapor. La manera tradicional para superar el problema azeotrópico es la destilación azeotrópica. Desafortunadamente esto requiere un elevado consumo energético a base de esta tecnología. Por lo tanto, el desarrollo de otros métodos de separación económicamente más eficaces

1.8 Tipos de etanol

El Alcohol etílico impotabilizado o desnaturalizado es alcohol etílico obtenido de la destilación de mostos fermentados al que se le ha adicionado un desnaturalizante o impotabilizante, que está destinado al uso o aplicación en industrias del sector farmacéutico, perfumería, químico, flexo gráfico, impresión y de solventes. El Alcohol etílico impotabilizado o desnaturalizado es un líquido transparente, volátil, de bajo punto de ebullición, de sabor y olor característico según su origen y el tipo de impotabilizante o desnaturalizante usado es miscible con agua y muchos otros compuestos orgánicos. Absorbe rápidamente humedad del medio ambiente.

1.8.1 Uso y clasificaciones del etanol

- Alcohol etílico anhidro impotabilizado, se emplea extensamente como solvente y co-solvente en muchos disolventes industriales. Es de gran importancia en la preparación de soluciones y adelgazadores para tintas tipográficas, flexografía, thinner, lacas y pinturas. Presenta activación con algunos solventes y derivados de celulosa. Forma azeótropos binarios y ternarios con el agua y los principales acetatos facilitando procesos de impresión y pintado. También es de gran aplicación en la industria por su bajo contenido de humedad. Se utiliza como materia prima en procesos de síntesis orgánica e industria química.

- Alcohol etílico desodorizado impotabilizado, se emplea en la industria de elaboración de lociones y, perfumería fina, productos farmacéuticos o veterinarios para uso externo y alcohol antiséptico de alta calidad. Especialmente en empaques destinados a la industria de alimentos. Como materia prima en procesos de síntesis orgánica y demás aplicaciones químicas donde se requiere una mayor pureza que el alcohol normal y no se afecta la respectiva aplicación por la presencia del impotabilizante.

Con una producción mundial cercana a los 9×10^{10} litros en el 2011 obtenidos en un 95 % vía fermentación [3], el bioetanol es el bioproducto de mayor utilización actualmente. El microorganismo básico para la fermentación ha sido la *Saccharomyces cerevisiae*, el cual utiliza los azúcares de diferentes materias primas de origen vegetal como la caña de azúcar, la remolacha, sorgo, melazas, etc., almidones (después su hidrólisis) de maíz, papa, cereales y de materiales celulósicos. Tradicionalmente se ha utilizado en bebidas alcohólicas, como solvente en la industria química y como combustible. Debido a sus ventajas técnicas, económicas, ambientales y estratégicas, ya que posibilita la disminución del consumo de gasolina y por lo tanto de la dependencia energética, en los últimos años su uso como combustible se ha incrementado hasta un 80% de su producción.

El etanol, de origen biomásico se considera un producto biodegradable, libre de azufre, como el carbono en su cadena es de origen vegetal, al ser liberado durante la combustión no contribuye en el balance neto de producción de dióxido de carbono, disminuyendo el efecto en el calentamiento global. Como es miscible en la gasolina puede ser usado mezclado o puro sin mayores dificultades y países como Brasil han desarrollado la tecnología necesaria en los motores, donde los cambios en el comportamiento mecánico del motor, son bien conocidos.[9]

En la Figura 1.5 se muestran las diferentes rutas para la producción de bioetanol [2]. Dependiendo del tipo de biomasa (azucarada, amilácea o celulósica) hay pequeñas variantes en las etapas iniciales del proceso, pero una vez que se tiene los caldos azucarados las etapas finales (fermentación, destilación y deshidratación) son las mismas.

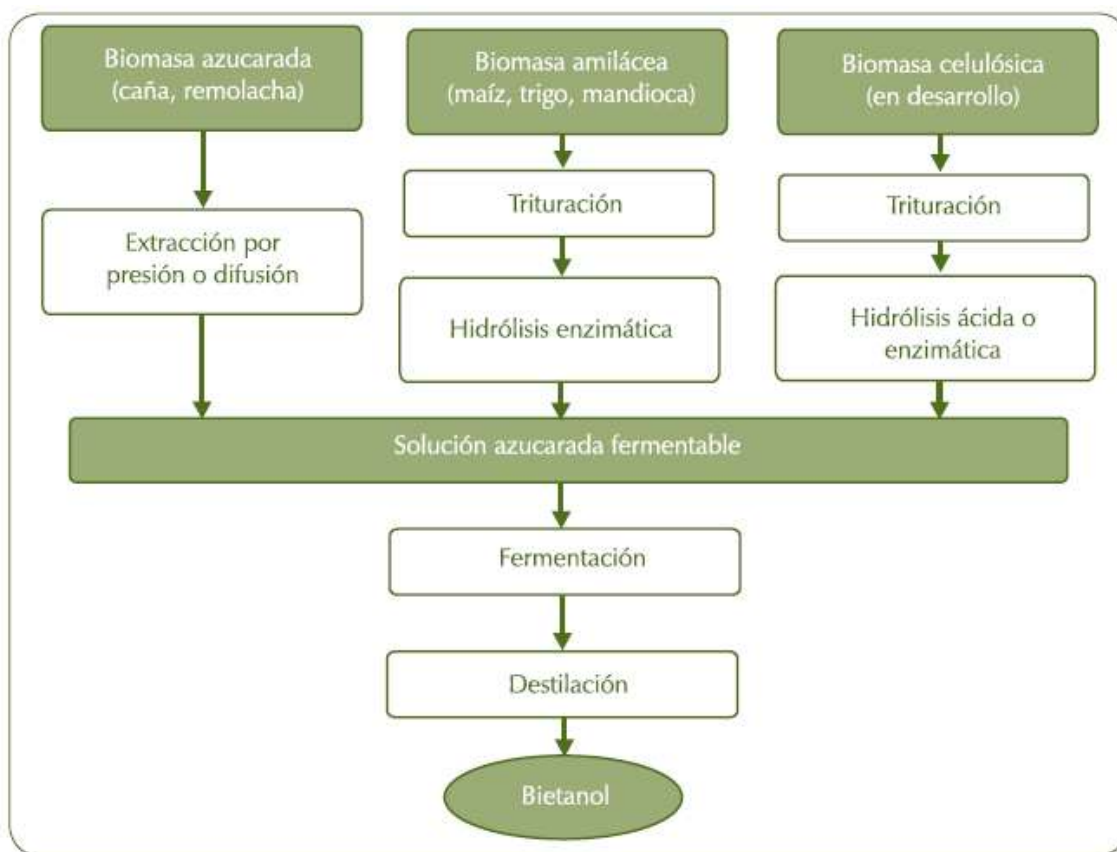


Figura 1.5. Rutas de producción de bioetanol [2]

Si el bioetanol se quiere para ser utilizado como combustible en mezclas de diferentes proporciones con gasolina debe ser deshidratado o de alta pureza, lo cual es complicado ya que forma una azeótropo con el agua con una composición del 90 % mol (aprox. 96 % en masa) de etanol a presión atmosférica, que imposibilita que destilación convencional pueda ser utilizada para este propósito. Sin embargo existe una buena cantidad de alternativas como son: destilación azeotrópica homogénea y heterogénea, destilación extractiva, adsorción, pre evaporación, etc. que están incluidas en la revisión presentada por Vane [4]. Recientemente se ha publicado otra alternativa [5] que considera el uso de una etapa inicial de extracción líquido-líquido buscando reducir los requerimientos energéticos y con ello hacer el proceso global más competitivo.

Para poder utilizar la extracción líquido-líquido como parte del proceso global de separación de la mezcla etanol-agua se requieren de datos de equilibrio líquido-líquido para diferentes solventes que pudieran ser considerados. Una opción es que el equilibrio líquido-líquido sea estimado por medio de diferentes modelos termodinámicos que es usual

encontrar en simuladores comerciales tales como ASPEN PLUS[®]. De cualquier manera se requiere la validación de la estimación con datos experimentales.

Por lo anterior el propósito de esta tesis es desarrollar los procedimientos requeridos para determinar de manera experimental el equilibrio líquido-líquido de etanol-agua en presencia de solventes orgánicos como el n-dodecano.

1.9 Hipótesis

El n-dodecano puede ser utilizado como solvente en una etapa preliminar de extracción líquido-líquido del proceso global de deshidratación de etanol.

1.10 Justificación

Analizando las propiedades físicas de estos compuestos, y armando el respectivo modelo ternario, es posible realizar balances de masa en la extracción líquido-líquido, con el fin de obtener una manera más económica de obtener etanol anhidro

1.11 Objetivo general

Analizar la posible utilización del n-dodecano en la extracción líquido-líquido para la separación de etanol-agua a una temperatura de 30C°.

1.11.1 Objetivos particulares

- i. Desarrollar la metodología analítica para la cuantificación de agua, etanol y n-dodecano.
- ii. Determinar experimentalmente el equilibrio líquido-líquido del sistema ternario etanol-agua-dodecano a determinada temperatura

CAPITULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Equilibrio de fases

La separación de los componentes por medio de la extracción liquido-liquido depende básicamente de la distribución del equilibrio termodinámico de los componentes en las dos fases liquidas. El conocimiento de estas relaciones de distribución es esencial para seleccionar la razón del disolvente de extracción con respecto a la alimentación que entra a un proceso de extracción y para la evaluación de las velocidades de transferencia de masa o la eficiencia de las etapas teóricas logradas en el equipo de proceso. Ya que se utilizan dos fases liquidas, inmiscibles el equipo termodinámico incluye una evaluación considerable de las disoluciones no ideales. En el caso más simple, un disolvente de alimentación F contiene un soluto que debe transferirse a un disolvente de extracción S .

2.2 Equilibrio Agua-Etanol

Siempre que se agitan cantidades arbitrarias del alcohol y agua en un embudo de separación a temperatura ambiente, se obtiene un sistema con una sola fase líquida. El agua y el etanol son solubles entre sí en cualquier proporción, por lo que se dice que son totalmente miscibles. Cuando se agitan cantidades similares de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ y agua a temperatura ambiente, se obtiene un sistema formado por dos fases líquidas: una de ellas es agua con una pequeña cantidad de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ disuelto, y la otra es $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ con una pequeña cantidad de agua disuelta. Estos dos líquidos son parcialmente miscibles, lo que significa que cada uno se disuelve en el otro hasta alcanzar un límite máximo. Cuando se mantiene la P constante (1atm.), la forma más común del diagrama de fases líquido-líquido de T (Temperatura) frente a x_A (Fracción masa del componente A) para dos líquidos parcialmente miscibles A y B

2.3 Operaciones de Separación

Uno de los problemas más frecuentes en el amplio campo de la Ingeniería Química es la separación de una corriente de proceso en sus componentes puros, ya que casi todos los procesos químicos requieren de purificación preliminar de las materias primas antes de

la etapa de reacción y purificación de los productos después de la reacción tal como se esquematiza en la Figura 2.1 [6]

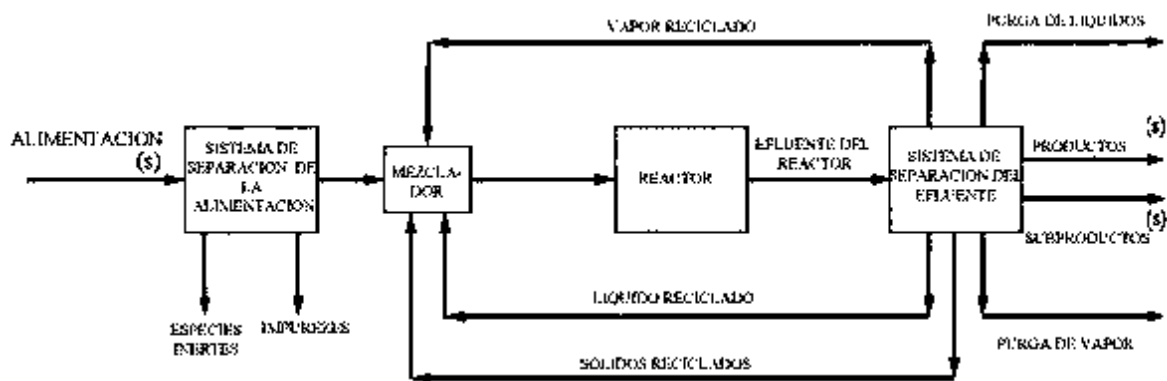


Figura 2.1 Esquema general de un proceso químico [6]

La selección del tipo de operación unitaria a usarse depende de una gran cantidad de factores entre los cuales se pueden mencionar: condiciones de la alimentación (composición, flujo, temperatura, presión y fase), condiciones de los productos (purezas, temperatura, presión y fase), propiedades a explotar (moleculares, termodinámicas y de transporte), características de la operación unitaria (arranque, escalamiento, condiciones de operación, limitaciones físicas, requerimientos energéticos) y economía (costos de capital y gastos de operación) [7].

Para el caso particular de la separación de etanol-agua ya se mencionó en el Capítulo 1 que se han usado una gama amplia de operaciones unitarias tal como ha sido reportado por Vane [4], mas sin embargo los costos de separación continúan siendo altos por lo que es necesario seguir estudiando diferentes secuencias de separación tal que permitan reducir los requerimientos energéticos y con ello hacer el proceso global más competitivo. Es por ello que en esta tesis se analiza la posibilidad de usar un proceso híbrido que inicialmente incluya una etapa de extracción líquido-líquido con un solvente orgánico.

2.4 Extracción líquido-líquido

En la extracción líquido-líquido, también llamada extracción con solventes o simplemente extracción, una corriente líquida de dos o más componentes se pone en contacto con una segunda fase líquida (comúnmente conocida como solvente), el cual puede ser inmiscible o parcialmente soluble con los componentes de la mezcla a separar. La transferencia de materia se consigue mediante el contacto directo entre las dos fases

líquidas. Una de las fases es dispersada en la otra para aumentar la superficie de interfaces y aumentar el caudal de materia transferida. En una operación de extracción líquido-líquido se denomina alimentación a la disolución cuyos componentes se pretende separar, solvente de extracción al líquido que se va a utilizar para separar el componente deseado, refinado a la alimentación ya tratada y extracto a la disolución con el soluto recuperado.

Factores tales como: madurez tecnológica, demanda creciente de productos sensibles a la temperatura, alta pureza de productos y disponibilidad de solventes con alta selectividad han provocado que su aplicación industrial se halla incrementado pero sin alcanzar aun a la destilación. En general la extracción líquido-líquido se prefiere sobre la destilación cuando se requiere separar mezclas que tienen alguna de las siguientes condiciones:

- a) Sustancias inorgánicas complejas disueltas en solventes orgánicos o acuosos.
- b) Remoción de contaminantes en pequeñas concentraciones.
- c) Recuperación de materiales sensibles a la temperatura.
- d) Separación de mezclas con componentes con puntos de ebullición cercanos.
- e) Separación de mezclas azeotrópica.

Considerando que es una operación unitaria gobernada por el equilibrio de fases, en este caso líquido-líquido, la termodinámica requerida es mucho más compleja que en la destilación ya que comúnmente los modelos sencillos no son capaces de predecir el comportamiento no lineal de las soluciones líquidas y frecuentemente de debe recurrir a la experimentación para la determinación del equilibrio líquido-líquido.

Su operación puede ser en una etapa tal como se muestra en la Figura 2.2 o en múltiples etapas de la Figura 2.3. En una sola etapa difícilmente se logra el grado de separación deseado y sería el equivalente a una separación “flash”. En multietapas se pueden lograr altas purezas siendo el equivalente a una columna de destilación. Puede observarse que la cascada de etapas está indicada de manera horizontal, esto con la finalidad de no crear confusión ya que dependiendo de las densidades de la alimentación con respecto al solvente es como se alimentan ya sea por el domo o por el fondo de la cascada de etapas. Su método de diseño de diseño gráfico normalmente se lleva a cabo en diagramas ternarios como los que se reportan en las Figuras 2.4 para el sistema etilenglicol-agua-furfural en una etapa y la Figura 2.5 para una cascada de etapas para el sistema acetona-agua-acetato de etilo.

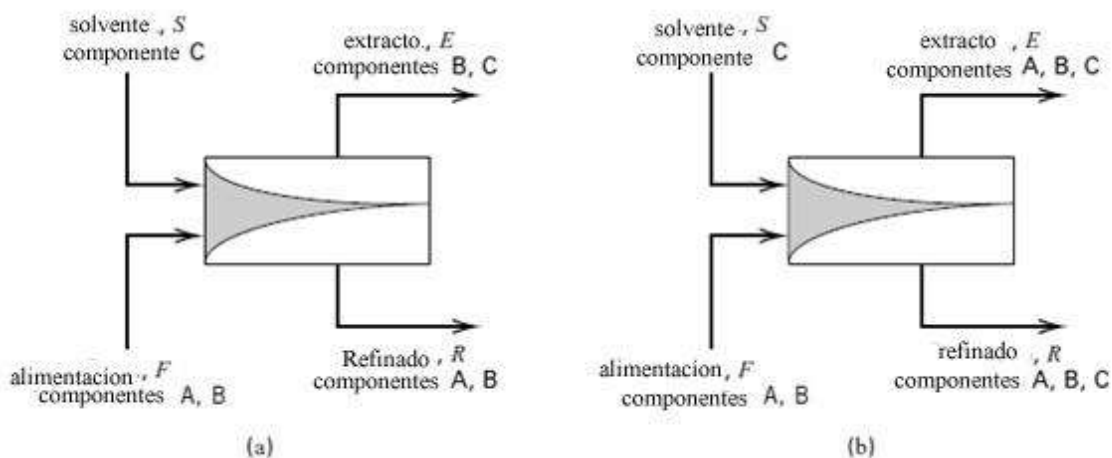


Figura 2.2 Extracción líquido-líquido en una etapa: (a) Componentes A y C son insolubles; (b) Componentes A y C parcialmente solubles [6]

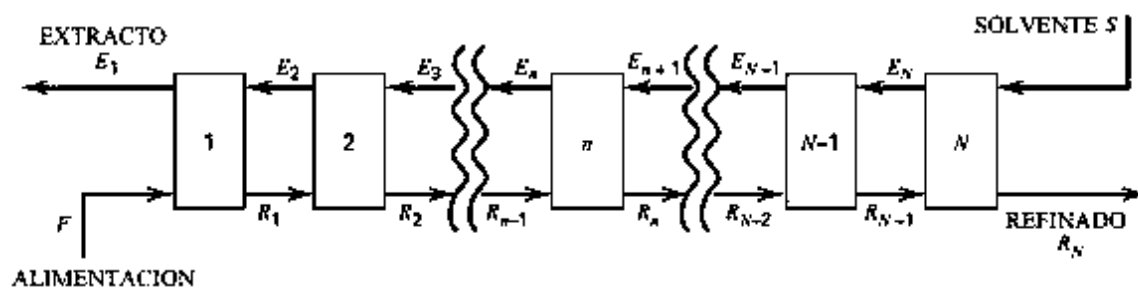


Figura 2.3 Extracción líquido-líquido en multietapa a contracorriente [7]

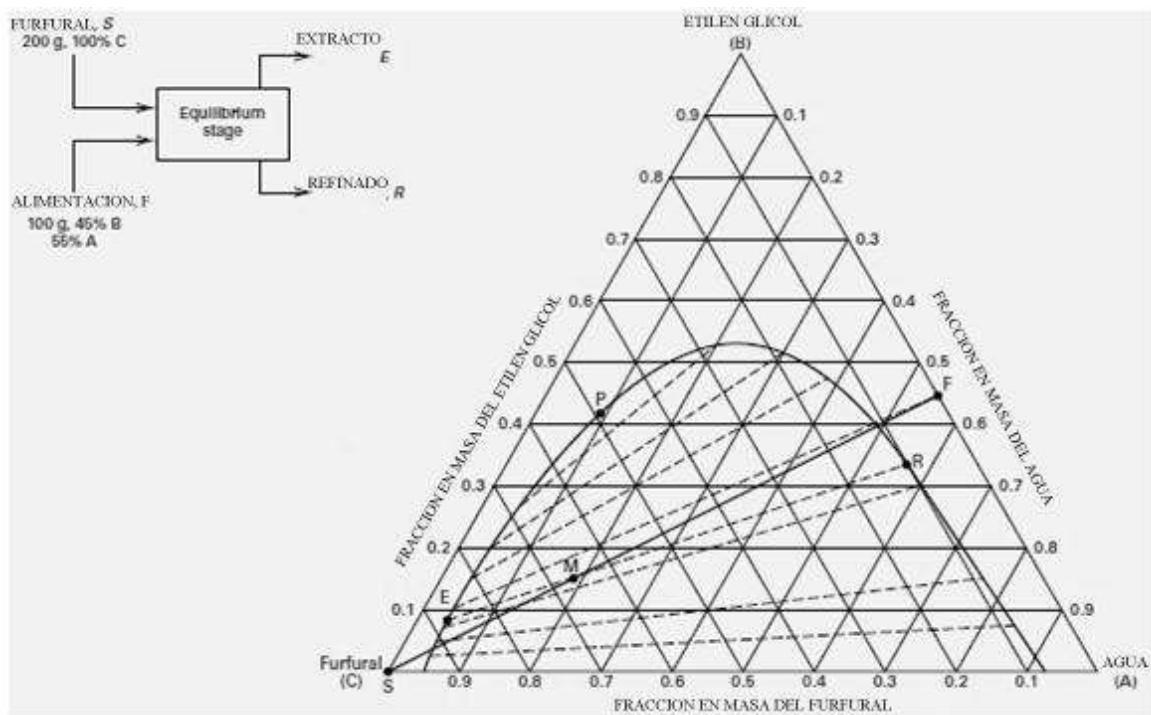


Figura 2.4 Extracción líquido-líquido en una etapa [6]

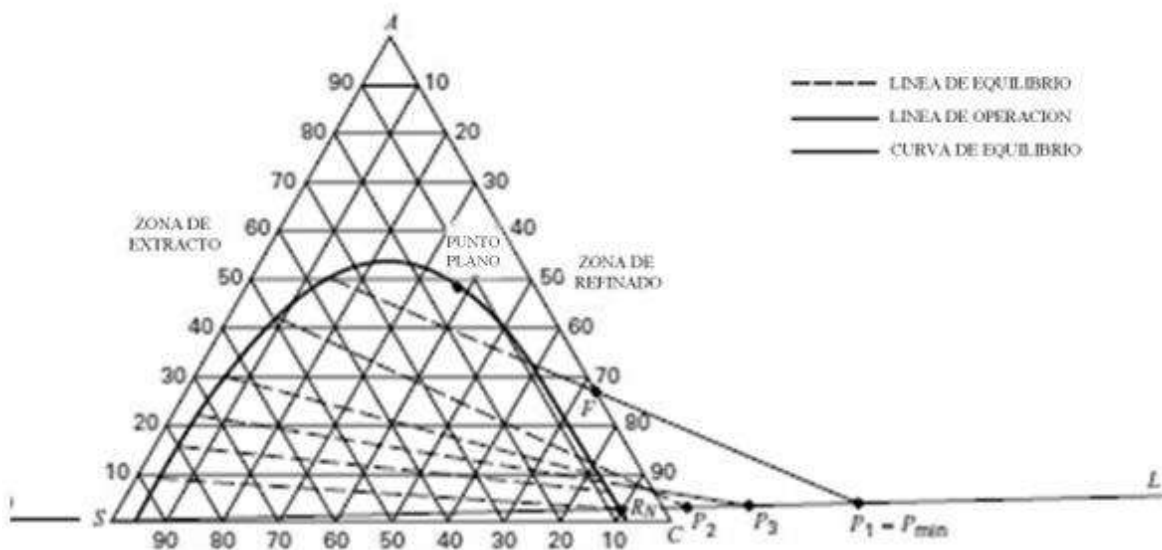


Figura 2.5 Extracción líquido-líquido multietapas [7]

En ambas figuras se observa lo siguiente: cada uno de los vértices significa un componente puro, normalmente expresado en % masa. Cualquiera de los lados del triángulo es una

mezcla binaria y cualquier punto dentro del triangulo significa una mezcla ternaria. La línea sólida es el equilibrio líquido-líquido o curva binodal que une las dos fases líquidas en equilibrio (extracto y refinado) por líneas de reparto (líneas punteadas).

2.5 Solución de problema

Etapas 1: localizar las dos corrientes de alimentación en los puntos L_0 (55%W /45% G) y (100%F) de la fig.

Etapas 2: Definir M, el punto de mezcla, $M = L_0 + V_0 = L_1 + V_1$

Etapas 3: Se aplica la regla de la palanca al diagrama de equilibrio entre fases en el diagrama triangular. Sean x_{ij} las fracciones de masa de la especie i en la corriente de refinado y j e y_{ij} la fracción de masa en la especie i en la corriente de extracto j.

Balance del disolvente:

$$Mx_{FM} = (L_0 + V_0)x_{FM} = L_0x_{F,L0} + V_0y_{F,V0}$$

$$\frac{L_0}{V_0} = \frac{y_{F,V0} - x_{FM}}{x_{FM} - x_{F,L0}}$$

Por lo tanto los puntos V_0 , M y L_0 están alineados sobre una recta y, según la regla de la palanca $L_0/V_0 = V_0M/L_0M$

Etapas 5: Se aplica la regla de la palanca a V_i , L_i y M, con lo cual

$$V = M(L_iM/V_iL_i) = 145.8 \text{ gr} \quad \text{y} \quad L_i = 200 - 145.8 = 54.2 \text{ gr}$$

Etapas 6: La composición del extracto exento de disolvente se obtiene prolongando la línea $V_0 V_1$ hasta el punto B (81.1%G, 18.9% de W, 0%F) puesto que esta línea es el lugar geométrico de todas las mezclas que se pueden obtener adicionando o retirando disolvente puro a/o de V_i .

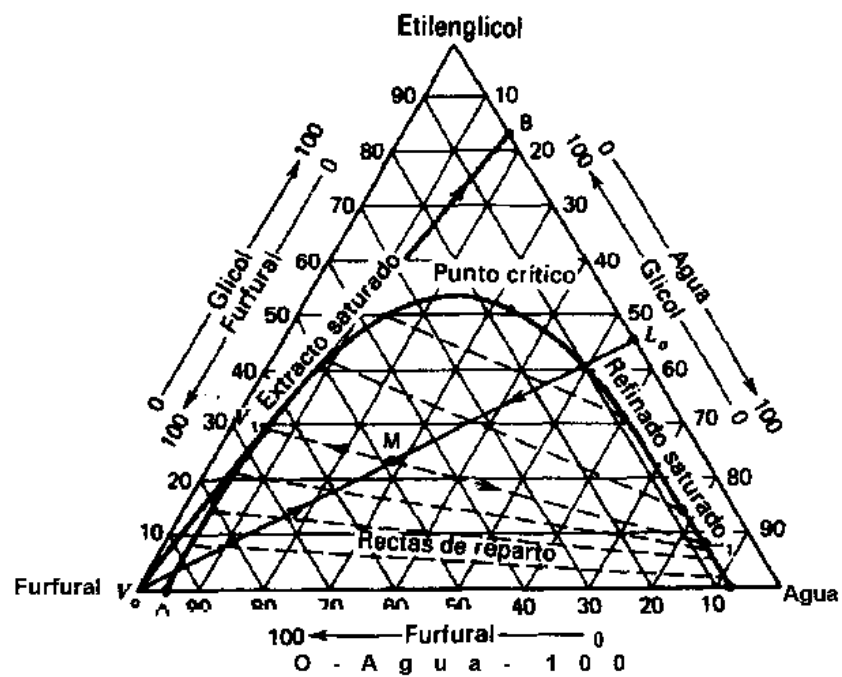


Figura 2.6 Diagrama de equilibrio etilenglicol-furfural-agua [12]

CAPITULO 3

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 Usos y seguridad de los reactivos

Como los reactivos utilizados son de grado laboratorio, están altamente concentrados, (casi puros), y es importante que antes de realizar los experimentos se tomó la debida precaución, de manejar estos reactivos, El n-dodecano según la GHS (Global Harmonized System) es una sustancia altamente toxica, ya que está clasificado como: Peligroso para el cuerpo, mutátenos, carcinógeno, además de ser altamente flamable, siendo un hidrocarburo [11]. Por otra parte el etanol anhidro es toxico si se ingiere, además de ser altamente flamable [10]

3.2 Preparación de muestras

La experimentación se llevó a cabo con agua destilada y reactivos de alta pureza para etanol (99.98 % masa) y dodecano (99.95 % masa). Primeramente se prepararon muestras de composición conocida de cada uno de los 3 componentes tal como se reporta en la Tabla 1. Es importante asegurarse que las muestras a preparar estén por dentro de la curva binodal para el sistema etanol-agua-dodecano. Se encontró que por arriba del 78 % en masa de este componente no hay formación de dos fases por lo que no tiene sentido trabajar por encima de esa concentración.

Tabla 3.1. Muestras de composición conocida

Muestra	% masa Etanol	% masa Dodecano	% masa Agua
M1	2	50	48
M2	10	46	44
M3	21	41	38
M4	30	38	32
M5	35	35	30
M6	30	44	26
M7	60	22	18

Posteriormente cada una de las muestras preparadas se mantuvo en agitación durante 30 minutos para asegurar un mezclado completo de los 3 componentes. Una vez transcurrido este tiempo, inmediatamente se vació cada una de las muestras en su respectivo tubo de

ensaye y se colocaron en un baño maría durante una hora a la temperatura constante de 30°C. La temperatura fue registrada periódicamente con un termómetro de mercurio, además del sensor interno que tiene el baño maría, esto para rectificar y asegurar que la temperatura se mantuviera constante a 30°. Una vez que se tiene bien definida la formación de las dos fases: ligera (orgánica) y pesada (acuosa) se procedió a su muestreo para la determinación analítica de sus composiciones. Se utilizaron jeringas independientes para cada una de las fases y con ello evitar la contaminación cruzada de una fase a otra. Las muestras fueron colocadas en viales cuidadosamente etiquetados, de donde se tomaron por triplicado las muestras para la inyección a cada de los equipos de análisis según el componente a cuantificar. Esta metodologías permiten determinar de manera simultánea la curva binodal y las líneas de unión o de reparto.

3.3 Cuantificación de agua

La determinación de agua en cada una de las muestras se realizó por el método de Karl-Fisher. Figura 3.1

Primeramente las muestras fueron extraídas de su vial con una jeringa, posteriormente se pesó la jeringa y se le dio tara, ya que la muestra que añadí se tendrá que registrar el peso. El Karl Fisher se acondiciona automáticamente (se calibra) , el Karl Fisher contiene un vaso de precipitado y a este previamente se añadió etanol anhidro cubriendo el ánodo y el receptor de platino. Ya que el equipo acondiciono y preparada la jeringa, cuidadosamente añadí una gota de muestra en el vaso, y pese de nuevo la jeringa dándome el dato real del peso introducido en el vaso de precipitado, teniendo este peso se coloca en la configuración del equipo para que automáticamente nos de la concentración de agua en la muestra.

Este proceso se realizó con cada una de las muestras tanto en la fase del refinado como en la del extracto, peculiarmente en la fase del extracto no fue posible que el Karl Fisher detectara alguna concentración de Agua por lo cual es favorable que en esta fase se tenga el menor rastro de partículas de agua.

Una vez terminado el proceso se registraron los datos arrojados por el equipo y se hizo un promedio de todas las mezclas del mismo tipo cuantificadas por el Karl Fisher, como antes mencione, la fase del extracto no arrojo ningún tipo de concentración por lo que se utilizara otro método para cuantificar cualquiera de los otros dos componentes

Cabe mencionar que el reactivo de Karl Fisher es cancerígeno, por lo que se tuvo el sumo cuidado de usar guantes y mascarilla para poder realizar la respectiva experimentación



Figura 3.1 Karl-Fisher

3.4 Cuantificación de dodecano

La determinación de dodecano en cada una de las muestras se realizó por el método de Espectrofotometría de Infrarrojo. Figura 3.2.



Figura 3.2 Espectrofotómetro Infrarrojo

CAPITULO 4

RESULTADOS

Cabe mencionar que fue necesario preparar muestras estándar para el análisis de la composición de cada fase y con la ayuda de software especial como Spectrum® y Opus® se lleve a cabo la cuantificación. En la Figura 4.1 se reporta un espectro para la fase ligera y en la Figura 4.2 la validación del método a través de un gráfico de composición calculada contra la experimental, dónde se observa un coeficiente de correlación de 1.0

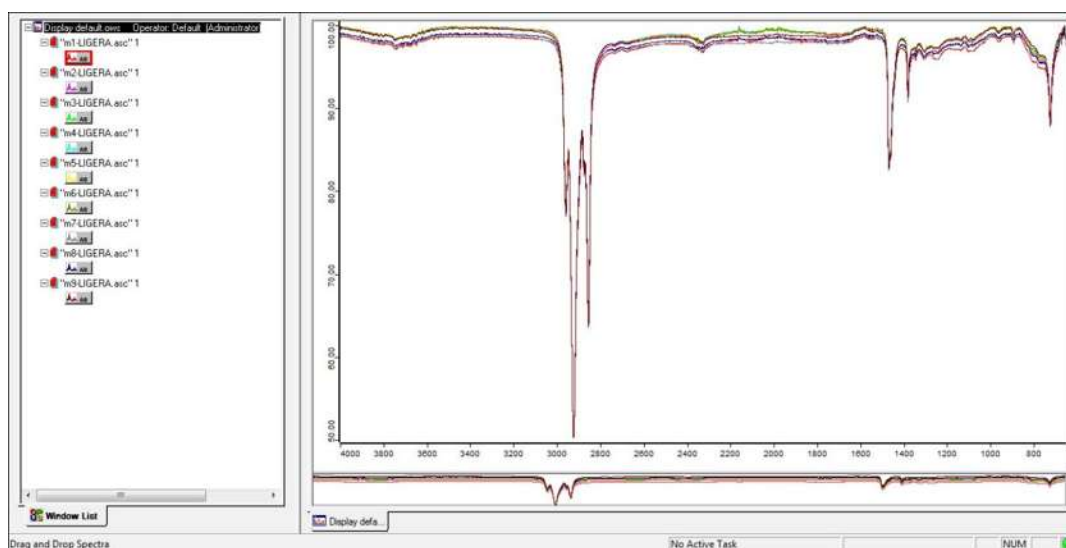


Figura 4.1 Espectro infra-rojo de fase ligera

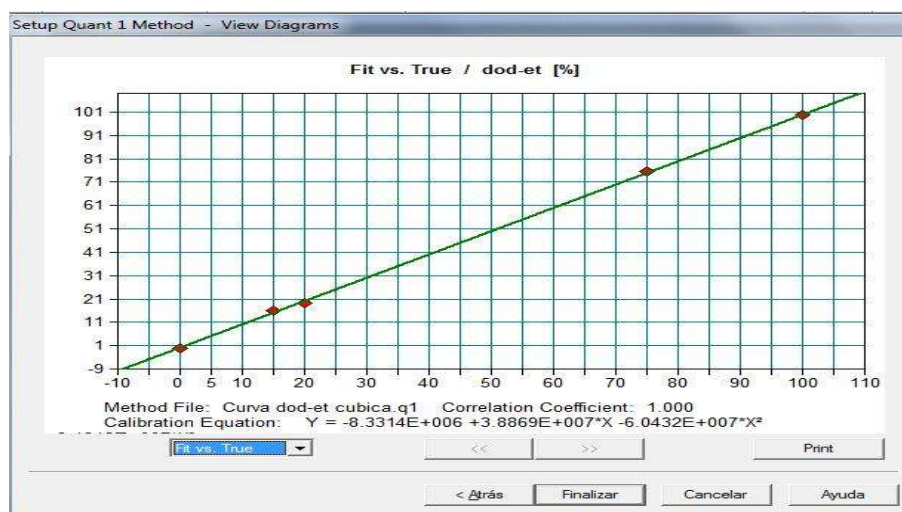


Figura 4.2 Validación del método espectrofotométrico

En las Tablas 4.1, 4.2 y 4.3 se reportan las composiciones obtenidas en cada una de las muestras preparadas inicialmente.

Tabla 4.1 Resultados de contenido de agua

Muestra	% masa Etanol	% masa Dodecano	% masa Agua	% masa Agua en Extracto	% masa Agua Refinado
M1	2	50	48	0	94.2
M2	10	46	44	0	82.3
M3	21	41	38	0	65.40
M4	30	38	32	0	46.79
M5	35	35	30	0	45.69
M6	30	44	26	0	45.93
M7	60	22	18	0	21.23

Tabla 4.2 Contenido de etanol

Muestra	% masa Etanol	% masa Dodecano	% masa Agua	% masa Etanol en Extracto	% masa Etanol Refinado
M1	2	50	48	5.97	3.95
M2	10	46	44	6.48	15.25
M3	21	41	38	7.73	30.47
M4	30	38	32	8.22	48
M5	35	35	30	9.66	48.81
M6	30	44	26	9.88	49.23
M7	60	22	18	9.93	69.05

Tabla 4.3 Contenido de dodecano

Muestra	% masa Etanol	% masa Dodecano	% masa Agua	% masa Dodecano en Extracto	% masa Dodecano Refinado

M1	2	50	48	94.03	1.85
M2	10	46	44	93.52	2.45
M3	21	41	38	92.27	4.11
M4	30	38	32	91.78	5.21
M5	35	35	30	90.34	5.5
M6	30	44	26	90.12	4.84
M7	60	22	18	90.07	9.72

Graficando estos resultados se obtiene la Figura 4.3, que es el diagrama ternario del sistema etanol-agua-dodecano.

Se encuentra que el contenido de agua en la fase orgánica, tiende a cero, lo cual es bueno ya que permitiría obtener un extracto libre de agua, en otras palabras una corriente binaria de etanol-dodecano que puede fácilmente ser separado por destilación ya que sus puntos de ebullición son muy diferentes. En contenido de etanol en la fase orgánica es bajo lo que implicaría una relación solvente/alimentación alta.

Por lo anterior, técnicamente será factible utilizar un sistema de separación que incluya una etapa inicial de extracción líquido-líquido para tener una corriente de alta pureza de etanol que se puede mezclar como aditivo de las gasolinas.

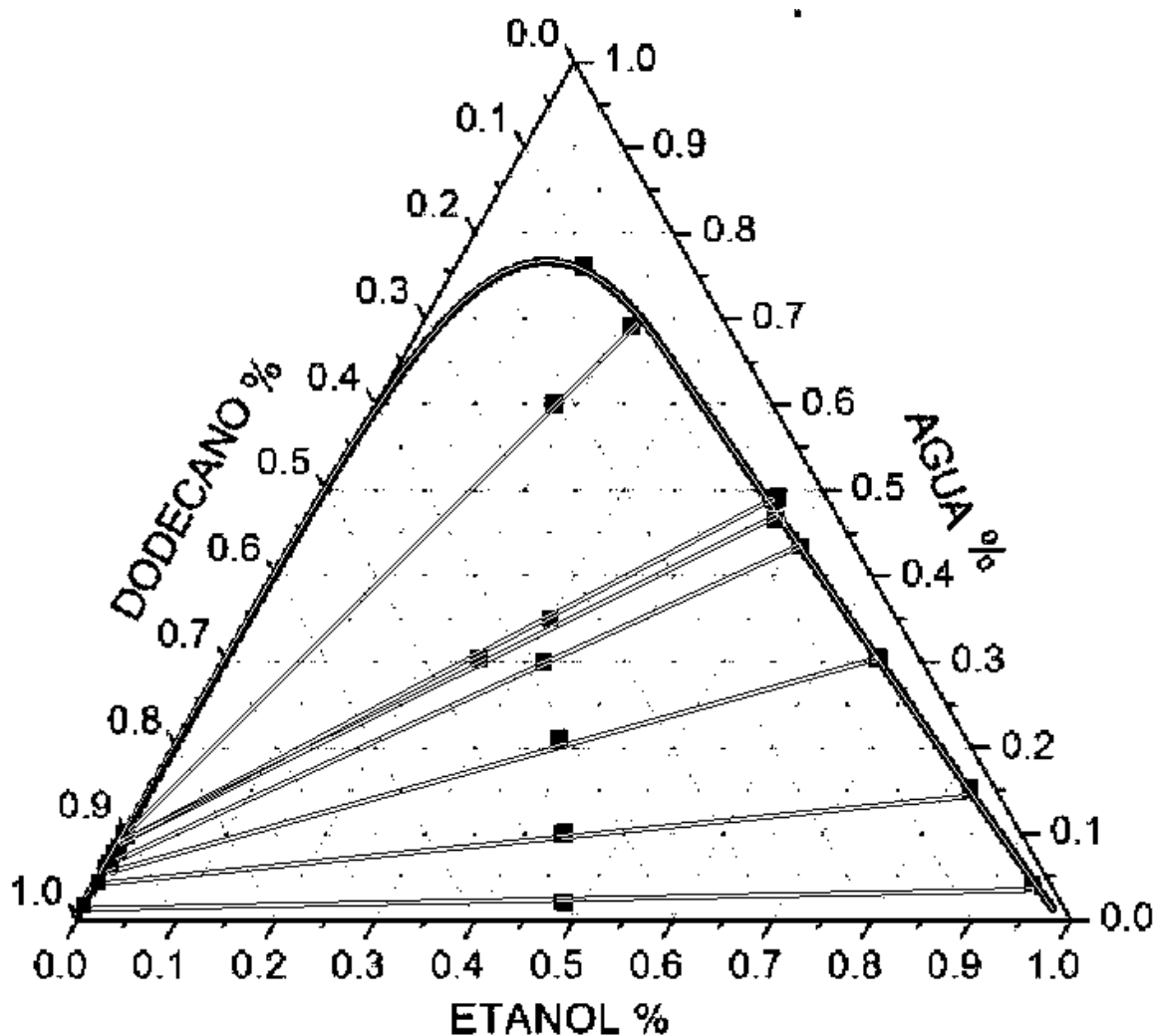


Figura 4.3 Diagrama ternario etanol-agua-dodecano a 30C° y 1 Atm

4.1 Caso de estudio

Determinar la composición en % peso del extracto y refinado que se produce cuando una solución acuosa de 5% en peso de etanol y agua se pone en contacto con el doble en peso de dodecano puro, a una temperatura de 30C° y 1 atm de presión,

Solución:

Primeramente suponemos una alimentación, 100 kg (F) y como el solvente (dodecano) es el doble de lo que se alimenta, por lo tanto $S=200\text{kg}$

Sacando el punto de mezcla (M)

$$M=F+S=R+E$$

$$100\text{kg}+200\text{kg}=300\text{kg}$$

CONCLUSIONES

La experiencia que me dejó al realizar este trabajo, fue que no al primer intento se obtienen resultados satisfactorios y el manipular lo que tenga al alcance para hacer más eficiente la productividad, además de ser el primero en que puede observar el comportamiento de dicha separación a la temperatura establecida y que este trabajo abre más campo a diferentes métodos y alternativas a la separación del etanol-agua además de poder ser optimizado y mejorado, yo propondría que se buscara la temperatura más óptima para realizar esta separación, ya sea por medios en investigación en campo o por simulación.

REFERENCIAS

1. Pemex Exploración y Producción, (2010), “2010 Las Reservas de Hidrocarburos en México”, 1 de Enero del 2010, Pemex, México
2. BNDES y CGEE, (2008), “Bioetanol de caña de azúcar: Energía para el desarrollo sostenible”, 1ra edición, Coordinación BNDES y CGEE, Río de Janeiro.
3. F.O. Litch: “Global Ethanol Production to Reach 88.7 Billion Litres in 2011”, Renewable Fuels Association. <http://www.ethanolrfa> (accedido 01 de agosto del 2012).
4. Vane, L. M., (2008), “Separation technologies for the recovery and dehydration of alcohols from fermentation broths”. *Biofuels, Bioprod. Biorefin.* 2, 553–588
5. Martinez, A. A.; Saucedo-Luna, J.; Segovia-Hernandez, J. G.; Hernandez, S.; Gomez-Castro, F. I.; Castro-Montoya, A. J., (2012), “Dehydration of bioethanol by hybrid process liquid-liquid extraction/extractive distillation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, 5847–5855.
6. Seider, W.D., Seader, J.D. and Lewin, D.R., (2003), *Product and Process Design: Synthesis Analysis, and Evaluation*, 2nd Edition, John Wiley and Sons, Inc, USA.
7. Seader, J.D., Henley, E.J. and Roper, D.K., (2011), “Separation process principles: chemical and biochemical operations”, 3 Edition, John Wiley & Sons, Inc., USA.
8. <http://gerenciayenergia.blogspot.mx/search?updated-min=2011-01-01T00:00:00-08:00&updated-max=2012-01-01T00:00:00-08:00&max-results=42>
9. http://sucromiles.com.co/cat_alco_13.htm
10. <http://www.quimica.unam.mx/IMG/pdf/12etanol.pdf>
11. http://www.merckmillipore.com.mx/chemicals/n-dodecano/MDA_CHEM-109658/spanish/p_E5yb.s1L2UoAAAEWvuAfVhTl