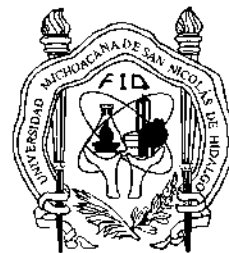




UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS DE HIDALGO



FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA

TESIS

**ESTUDIO DEL PROCESO DE EXTRACCION LIQUIDO-LIQUIDO CON
GASOLINA DE MEZCLAS ETANOL-AGUA PARA LA PRODUCCION DE
GASOHOL**

CESAR ALEJANDRO MEDINA PEDRAZA

**A LA FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA COMO REQUISITO PARA
OBTENER EL GRADO DE:**

INGENIERO QUIMICO

**ASESOR: DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERIA QUIMICA AGUSTIN JAIME
CASTRO MONTOYA**

MORELIA, MICH.

ENERO 2015

INDICE		
		Página
Resumen		iv
Abstract		v
Lista de Tablas		vi
Lista de Figuras		vii
Agradecimientos		ix
CAPITULO I. INTRODUCCIÓN.		
1.1 Generalidades.		2
1.2 Justificación		5
1.3 Hipótesis.		6
1.4 Objetivos.		6
CAPITULO II. ANTECEDENTES		
2.1 Introducción		8
2.2 Alternativas de separación		8
2.3 Extracción líquido-líquido		11
2.4 Propiedades de gasolina y gasohol		12
CAPITULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL		
3.1 Materiales y métodos		15
3.2 Metodología analítica		15

3.3 Equipo experimental		16
3.4 Procedimiento de operación		18
3.5 Uso de las bombas		18
3.6 Equilibrio liquido-liquido		19
3.7 Simulación de procesos químicos		22
CAPITULO IV. ANALISIS DE RESULTADOS		
4.1 Resultados de simulación		24
4.2 Equilibrio obtenido experimentalmente		29
4.3 Producción de gasohol		31
4.3.1 Producción de gasohol en simulación		32
4.3.2 Producción de gasohol experimental		33
Conclusiones		35
Referencias		36

RESUMEN

Los procesos de separación son un campo ampliamente estudiado de la ingeniería química debido a su importancia para obtener los productos purificados y poder reusar materiales que no reaccionaron completamente contribuyendo así a la reducción de los costos. La extracción líquido-líquido se usa cuando se necesita separar materiales sensibles a la temperatura, mezclas azeotrópicas o se tienen requerimientos más altos de pureza, este proceso además logra las separaciones con menores requerimientos energéticos.

Un paradigma bastante difundido es el próximo agotamiento de los combustibles fósiles, el tiempo no se conoce con certeza pero es importante analizar todas las alternativas posibles con antelación y ver su factibilidad técnica, económica y social, y una alternativa ampliamente estudiada es el reemplazo de estos con biocombustibles generados a partir de biomasa.

Uno de estos biocombustibles es el bioetanol, obtenido principalmente de la caña de azúcar y el maíz, y que se puede usar como aditivo para gasolinas formando lo que se conoce como gasohol, que es una mezcla generalmente del 10% en peso de etanol con el resto de gasolina y que se ha observado ayuda en la disminución de gases de efecto invernadero.

Con una relación entre el flujo de solvente y la alimentación de 3 y comenzando la extracción de una mezcla de 50% en peso de etanol en agua se puede alcanzar una concentración de hasta 6.1 en la corriente de extracto

Extracción líquido-líquido, gasohol, bioetanol

ABSTRACT

Separation process is a field extensively studied in chemical engineering because of its importance to obtain pure products and reuse unreacted raw materials promoting costs reduction. The liquid-liquid extraction is used when you need to separate temperature-sensitive materials, azeotropes or higher purity is the objective, this process also achieves separations with lower energy requirements.

A fairly widespread paradigm is the near depletion of fossil fuels, we do not know the date for sure but it is important to study all the alternatives in advance and test their technical, economical and social feasibility, and an option widely studied is the replacement of fossil fuels with biofuels obtained from biomass.

One such biofuel is ethanol, obtained mainly from sugarcane and corn, and it can be used as a gasoline additive and forming what is known as gasohol, that is generally a mixture of 10% by weight of ethanol with rest of gasoline and that has been observed helps in reducing greenhouse gases.

With a ratio between the flow of solvent and feed of 3, and starting with a mixture of 50% by weight of ethanol in water, it is possible to reach a concentration of up to 6.1 in the extract stream.

Liquid-liquid extraction, gasohol, bioethanol

LISTA DE TABLAS

	Página
Tabla 4.1 Porcentaje en peso de etanol en la alimentación y el extracto	24
Tabla 4.2 Temperatura de operación y porcentaje en peso de etanol en la salida	25
Tabla 4.3 Número de etapas y porcentaje en peso de etanol en el extracto	26
Tabla 4.4 Relación S/F y porcentaje de recuperación de etanol.	27
Tabla 4.5 Porcentaje de recuperación contra relación S/F.	28
Tabla 4.6 Equilibrio experimental etanol-agua-gasolina.	30
Tabla 4.7 Resultados experimento en columna piloto	34

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 2.1 Destilación a vacío.	9
Figura 2.2 Destilación azeotrópica.	9
Figura 2.3 Destilación extractiva.	10
Figura 2.4 Adsorción con malla molecular.	10
Figura 2.5 Pervaporación con membranas.	11
Figura 3.1 Titulador TitroLine KF.	15
Figura 3.2 Columna de extracción líquido-líquido.	16
Figura 3.3 Columna de extracción líquido-líquido	17
Figura 3.4 Dimensiones de la columna piloto	17
Figura 3.5 Calibración de bombas.	19
Figura 3.6 Equilibrio etanol-agua-2, 2,4-trimetilpentano.	20
Figura 3.7 Equilibrio Etanol-agua-ciclohexano	20
Figura 3.8 Equilibrio Etanol-agua-benceno.	21
Figura 3.9 Equilibrio etanol-agua-CNS.	21
Figura 4.1 Equipos de simulación en Aspen Plus.	24
Figura 4.2 Porcentaje en peso de etanol en la entrada contra porcentaje en peso de etanol en la salida	25
Figura 4.3 Temperatura de operación contra porcentaje en peso de etanol a la salida.	26
Figura 4.4 Número de etapas contra porcentaje de etanol en el extracto, con una relación S/F constante.	27
Figura 4.5 Porcentaje en peso de etanol en extracto contra relación S/F.	28
Figura 4.6 Porcentaje de recuperación contra relación S/F.	29

Figura 4.7	Equilibrio experimental Etanol-agua-gasolina	30
Figura 4.8	Comparación equilibrio UNIFAC de Aspen Plus y experimental	31
Figura 4.9	Proceso global de producción de etanol anhidro	32
Figura 4.10	Esquema de producción de gasohol	33

AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo de beca por parte del proyecto SAGARPA No. 2011-15-174560 con título “Desarrollo y puesta en marcha de tecnología de producción de etanol a partir del aprovechamiento integral del jugo y la biomasa sólida de agave tequilero y mezcalero”

CAPITULO I: INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades

El mundo al día de hoy enfrenta retos divergentes en la forma del cambio climático, contaminación de aire, producción de energía, seguridad de consumo y la disminución de reservas de petróleo.

La creciente preocupación por la seguridad del suministro de petróleo y el impacto negativo de los combustibles fósiles en el ambiente, particularmente las emisiones de gases de efecto invernadero, ha puesto presión en la sociedad para encontrar alternativas con combustibles renovables. Uno de los mayores retos para la sociedad del siglo 21 es satisfacer la demanda creciente de energía para el transporte, procesos industriales, y proporcionar materia prima para la industria de una manera sustentable. El suministro futuro de energía debe ser cubierto con una reducción sustancial simultánea de las emisiones de gases de efecto invernadero

Considerando el muy probable agotamiento de combustibles líquidos fósiles para el 2090 y el inicio del declinamiento de producción de petróleo entre 2020 y 2030, la humanidad enfrentara el gran reto de mantener su crecimiento económico y desarrollo estable de tecnología sin comprometer el bienestar de futuras generaciones. Además, se debe desarrollar e implementar tecnología para reducir la contaminación ambiental y emisiones de dióxido de carbono. Las fuentes de energía renovable corresponden a esos tipos de energía que son obtenidos de fuentes naturales que son prácticamente inagotables debido a la gran cantidad de energía que contienen y su habilidad de regenerarse a sí mismos por medios naturales.

Las fuentes de energía de un segundo tipo corresponden a la bioenergía o energía de la biomasa. Una de las principales características de las energías renovables es que su uso no presupone la generación neta de emisiones contaminantes, que contribuyen al efecto invernadero o la destrucción de la capa de ozono. Las fuentes de energía renovable representan 7.68% del total de la energía consumida mundialmente. Las emisiones generadas por la combustión (quema) de biocombustibles son contrarrestadas por la absorción de dióxido de carbono durante

el crecimiento de las plantas de las que se producen estos biocombustibles. De esta manera el uso de la biomasa libera el dióxido de carbono que se fijó durante el crecimiento compensando las emisiones generadas en la escala de tiempo actual. En contraste, el uso de combustibles fósiles libera a la atmósfera el dióxido de carbono que se fijó en las plantas millones de años atrás lo que implica un incremento neto en la cantidad de dióxido de carbono atmosférico.

Cultivos ricos en energía comprenden los que son exclusivamente para la producción de energía ya sea como combustibles sólidos para generación de electricidad o como biocombustibles líquidos que pueden sustituir a los combustibles fósiles. Se estima que una hectárea de cultivos ricos en energía empleados para producción de biocombustible líquido puede evitar la emisión de 0.2 a 2 toneladas de carbono a la atmosfera comparado con el uso de combustibles fósiles.

El sector de transporte mundial depende casi totalmente de combustibles fósiles. Requieren gasolina, diesel o gas natural para su movilización. Solo en casos específicos ha sido alcanzada la sustitución total de gasolina por biocombustibles líquidos, como es el caso del etanol obtenido de cultivos como la caña de azúcar. La ventaja de los biocombustibles líquidos comparados a los sólidos consiste en su facilidad de transporte y en la utilización de cadenas de suministro de combustibles fósiles

En los últimos años, con el objetivo de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y en general para mitigar las consecuencias del cambio climático, la actividad científica y tecnológica ha crecido de manera exponencial buscando alternativas para la generación de biocombustibles líquidos para ser usados como aditivos de combustibles fósiles o como sustitutos de estos. Sin duda, el más representativo de estos biocombustibles líquidos renovables es el bioetanol. Ya ha sido introducido en gran escala en Brasil, EUA y algunos países europeos, y se espera que sea uno de los biocombustibles renovables dominantes en el sector de transporte en los próximos 20 años. El etanol se puede emplear directamente como combustible en vehículos o como oxigenante de gasolina incrementando su

contenido de oxígeno y permitiendo una mejor oxidación de hidrocarburos que reduce la cantidad de compuestos aromáticos y monóxido de carbono liberado a la atmosfera. Por esta razón, el etanol grado combustible es el mercado con el más rápido crecimiento en América y Europa.

El bioetanol inicialmente se empezó a producir a partir de materias primas azucaradas y almidonadas como son la caña de azúcar y el maíz, que se conoce como etanol de primera generación (1G). Posteriormente e impulsados por la necesidad de asegurar la cadena alimenticia del ser humano, surge la alternativa de producción de bioetanol a partir de materiales celulósicos conocido como 2G, o de segunda generación.

El complejo lignocelulósico representa el biopolímero más abundante en la tierra y constituye el componente principal de una gran variedad de desperdicios y residuos de actividades domésticas e industriales. Por otra parte, está presente en muchos materiales biológicos, como madera, pasto, paja y forraje. Debido a su origen inmediato en un proceso biológico, este complejo biopolímero ha recibido el nombre de biomasa lignocelulósica. Siendo el material más abundante en la biosfera, el uso de la biomasa lignocelulósica permitirá la producción de biocombustible valioso como bioetanol así como la explotación económica de una gran variedad de materias primas resultantes de actividades domésticas, agrícolas e industriales.

Para bioetanol 1G existen procesos industriales establecidos alrededor del mundo, pero para bioetanol 2G únicamente instalaciones piloto. Con tantas ventajas y abundancia de material, ¿por qué aún no hay instalaciones de producción usando materiales lignocelulósicos? Aunque hay similitudes entre el proceso lignocelulósico y el de almidón, los retos tecno-económicos con el primero son mayores. Para empezar el complejo lignocelulósico debe ser pretratado porque la lignina y la hemicelulosa forman una especie de sello cubriendo el polisacárido con el mayor potencial de liberar glucosa, la celulosa. Hay varias opciones para el proceso lignocelulosa a etanol pero, independientemente de los preferidos, las siguientes características deben ser juzgadas en comparación con la producción ya establecida de etanol a partir de azúcar o almidón:

- Eficiente despolimerización de celulosa y hemicelulosa a azúcares solubles.
- Fermentación eficiente de un hidrolizado de mezcla de azúcares conteniendo hexosas y pentosas así como compuestos inhibidores de fermentación
- Integración de proceso avanzada para minimizar la demanda energética
- Uso eficiente de lignina

Se espera que la evolución de tecnologías de conversión de biomasa permitirá una oxigenación de gasolina masiva con etanol y hará posible la sustitución de una porción significativa de combustibles fósiles considerando la gran disponibilidad de materiales lignocelulósicos.

Para cualquiera de ellos el proceso global consiste de varias etapas que inicia con el cultivo agrícola, ruptura de las cadenas poliméricas (hidrólisis) hacia azúcares, fermentación de los azúcares hacia etanol y finalmente la concentración y deshidratación para lograr obtener bioetanol anhidro listo para ser usado en automotores de combustión interna. Cada una de estas etapas requiere de cierta cantidad de energía: luz solar para el crecimiento del cultivo, energía para la producción de fertilizantes, combustibles líquidos para la maquinaria requerida en el cultivo y en la cosecha, energía eléctrica para la etapa de molienda, energía térmica para la hidrólisis, la fermentación y la purificación.

1.2 Justificación

Todavía hay mucho por hacer en cada una de las etapas de obtención de etanol, pero llama demasiado la atención todo el esfuerzo que se está haciendo para deshidratar el bioetanol que finalmente será mezclado con gasolinas para generar una mezcla de bioetanol con gasolina que se le conoce como “gasohol” que se suele indicar con el porcentaje en volumen de bioetanol precedido por una E mayúscula. Así, el gasohol E10 se compone de 10% en volumen de bioetanol y el resto de gasolina. En el mundo el gasohol se está usando en diferentes proporciones: E5 en

India y Canadá, E7 en Costa Rica, E10 en Australia, China, Colombia, Argentina, Jamaica, Estados Unidos, etc., y E25 en Brasil. En México todavía no se usa en ninguna proporción, pero existe una licitación de parte de Petróleos Mexicanos para realizar pruebas piloto con E5.8 para suministrar 6 terminales de almacenamiento y reparto en San Luis Potosí, Tamaulipas y Veracruz con un abastecimiento aproximado de 200 millones de litros para el 2020 y producidos a partir de insumos nacionales como la caña de azúcar y el sorgo. Todo lo anterior hace importante el estudiar formas de obtención de gasohol, sin llegar al etanol anhidro, para implementarlo en México.

1.3 Hipótesis

Es posible obtener gasohol con una concentración suficientemente alta para su uso en México directamente por extracción líquido-líquido partiendo de una mezcla etanol-agua diluida.

1.4 Objetivos

1. Estudiar el equilibrio del sistema ternario etanol-agua-gasolina.
2. Obtener gasohol con una concentración de al menos 5.8 % en peso por medio de una extracción líquido-líquido.

CAPITULO II:

ANTECEDENTES

2.1 Introducción

El término azeótropo (en 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 líquida y vapor en equilibrio son idénticas a una temperatura y presión especificadas. Este fenómeno fue reportado por primera vez al inicio del siglo XIX por Dalton (Dalton, 1802) quien notó que al término de la destilación de una mezcla binaria de ácido clorhídrico y 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 and Merrimam, 1911) para designar a mezclas que tienen un punto de ebullición mínimo o máximo. Como se ha mencionado anteriormente, el proceso de producción de etanol puede partir de diferentes materias primas, pero todas las rutas tienen una etapa en común que es la fermentación. Una de las mayores limitaciones de esta etapa, es que el propio etanol se vuelve un inhibidor de su generación, ya que a concentraciones mayores del 10 % en peso, tanto la velocidad de producción como la de crecimiento de los microorganismos se reduce considerablemente o se termina. Por esto, normalmente se considera que la alimentación a las secuencias de separación es del 10% en peso de etanol. A través de una destilación convencional se logra separar hasta su punto azeotrópico, 96% en peso.

2.2 Alternativas de separación

Para la deshidratación de esta mezcla etanol-agua debe ser tratada mediante alguna operación de separación no convencional como son: destilación a vacío, destilación azeotrópica, destilación extractiva, adsorción con malla molecular y pervaporación con membranas (Cardona et al, 2011) que se muestran esquemáticamente en las siguientes figuras:

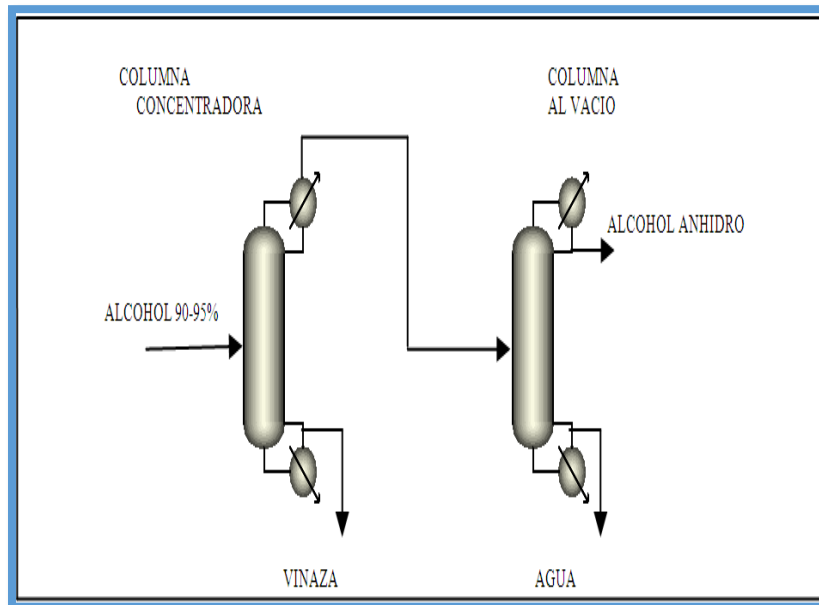


Figura 2.1. Destilación a vacío

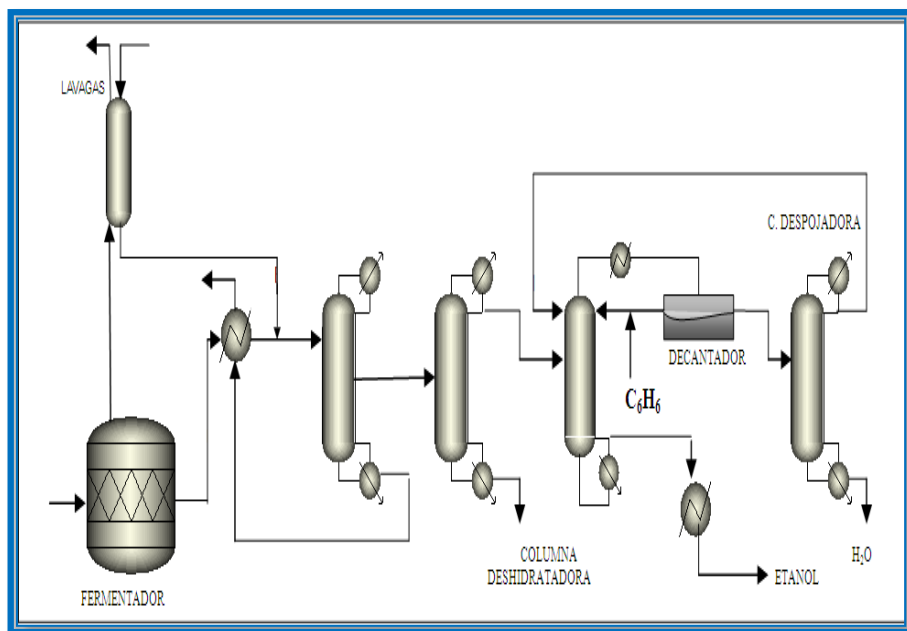


Figura 2.2. Destilación azeotrópica

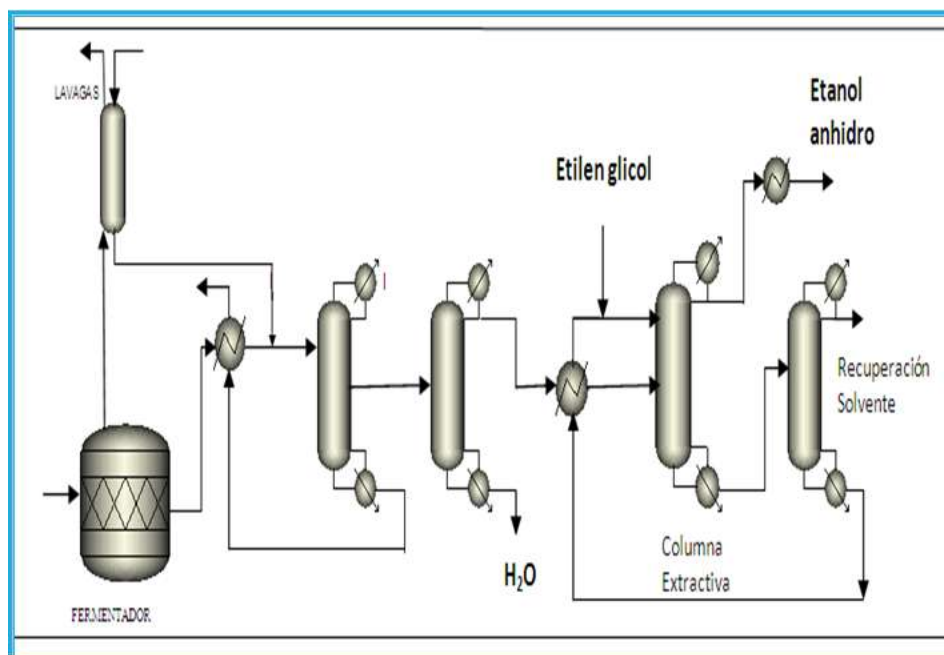


Figura 2.3. Destilación extractiva

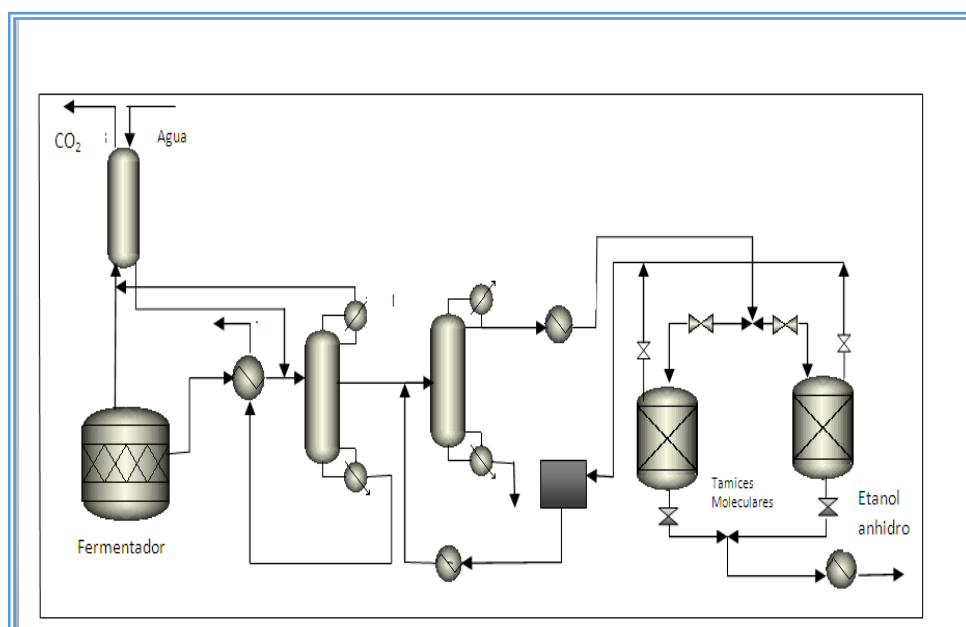


Figura 2.4. Adsorción con malla molecular

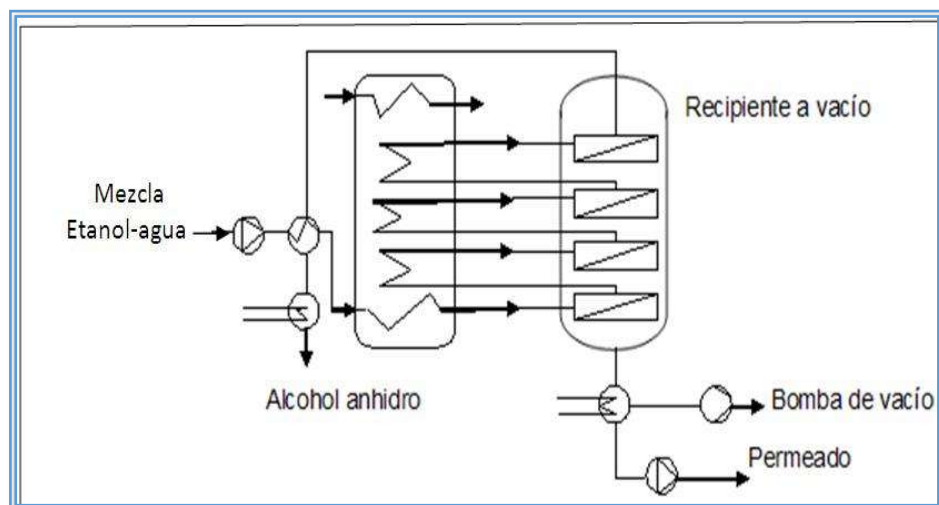


Figura 2.5. Pervaporación con membranas

Es de resaltar que con las operaciones de separación mostradas en las figuras anteriores se obtiene bioetanol anhidro, pero aún siguen siendo altamente demandantes de energía. Por lo anterior se retoma la idea de producción de gasohol, que se impulsó a fines de los 70's e inicios de los 80's (Leeper and Wankat, 1982; Furzer, 1984; Lee and Pahl, 1985), pero que por motivos desconocidos repentinamente se dejó de estudiar o al menos de reportar en revistas científicas.

Este trabajo quiere rescatar la idea original de producir directamente el gasohol por medio de una extracción líquido-líquido con una mezcla previamente destilada hasta una cierta concentración de etanol-agua.

2.3 Extracción líquido-líquido

En la extracción líquido-líquido, una alimentación líquida de dos o más componentes se pone en contacto con otra fase líquida, llamada solvente, que es inmisible o solo parcialmente miscible con uno o más componentes de la alimentación. Así, el solvente parcialmente disuelve ciertas especies de la alimentación, efectuando al menos una separación parcial de los componentes de la alimentación.

El solvente puede ser un componente puro o una mezcla. Si la alimentación es una solución acuosa, se usa un solvente orgánico; si la alimentación es orgánica, el solvente es a menudo agua. Excepciones importantes ocurren en metalurgia para la separación de metales y en bioseparaciones para la extracción de soluciones acuosas de proteínas que están desnaturalizadas o degradadas por solventes orgánicos. En ese caso se usa la extracción acuosa de dos fases.

La extracción líquido-líquido ha ganado importancia por la demanda de productos sensibles a la temperatura, requerimientos más altos de pureza, mejor equipo, y disponibilidad de solventes con más alta selectividad, y es un importante método en bioseparaciones.

2.4 Propiedades de gasolina y gasohol

La gasolina es una mezcla de hidrocarburos que corresponde a las fracciones ligeras obtenidas durante la destilación fraccionada del petróleo, pero también puede ser producida de otras fracciones más pesadas a través de cracking catalítico. Estos hidrocarburos tienen entre 5 y 12 átomos de carbono en sus moléculas. La composición típica de la gasolina es 30 a 50% de hidrocarburos alifáticos con cadenas lineales o ramificadas, y 20 a 30% de hidrocarburos aromáticos. El contenido de estos últimos puede alcanzar 50% en volumen correspondiente principalmente a benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos, los cuales son altamente tóxicos. Las propiedades físicas y químicas de la gasolina dependen de su formulación, que puede ser diferente para cada refinería y varía acorde a la temporada.

Durante la combustión de la gasolina y en adición al dióxido de carbono, una gran cantidad de sustancias resultantes de la combustión incompleta de hidrocarburos contenidos en el combustible es liberada. Los compuestos sin quemar constituyen las emisiones tóxicas que contribuyen a la contaminación atmosférica y tienen una influencia directa en la salud humana como es el caso de los hidrocarburos

aromáticos. Adicionalmente, óxidos de nitrógeno son generados como consecuencia de la oxidación parcial del nitrógeno contenido en el aire.

Entre las propiedades más importantes de la gasolina, el octanaje debe ser resaltado. Este parámetro cuantifica la tendencia de este combustible a resistir las combustiones espontaneas en los motores de combustión interna.

Gasohol, como combustible para automóviles puede reducir gases de efecto invernadero y mejorar el octanaje de la gasolina. Usar etanol como aditivo a gasolina causa una mejora en el desempeño y en las emisiones de escape. La adición de etanol resulta en un incremento en el poder de freno, eficiencia volumétrica y consumo de combustible de entre el 5 y 9%. Usar una mezcla de gasolina y etanol lleva a una reducción significativa de 45% de CO y 25% de hidrocarburos que no se quemaron.

Una propiedad deseable del etanol es que incrementa el octanaje de la gasolina. La importancia del incremento en el octanaje es valioso porque disminuye el golpeteo del motor

Dado que la gasolina no es un buen solvente para el etanol, es necesario preconcentrar el etanol a un nivel alto antes de la extracción. La destilación hasta alrededor de 90-91 % no es intensa energéticamente (Ladisich and Dyck, 1979).

El análisis de la destilación de etanol-agua usando el método de McCabe-Thiele indica los regímenes sensibles de energía. Consumo de energía aumenta extremadamente disminuyendo la concentración de alcohol en la entrada por debajo de 4%. La tecnología actual para fermentación resulta en un producto que contiene de 5 a 12 %, así que este problema se evita. La mayor parte del consumo de energía ocurre en la destilación arriba del 85 % de etanol.

CAPITULO III:

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Materiales y métodos

Entre los materiales usados en la experimentación se encuentra etanol absoluto J. T. Baker, agua destilada del laboratorio de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química y gasolina Magna PEMEX comprada en la gasolinera más cercana a la FIQ.

3.2 Metodología analítica

El contenido de agua de todas las corrientes se determinó por titulación con el método de Karl-Fischer, con el titulador Schott TitroLine KF mostrado en la figura 3.1.



Figura 3.1. Titulador TitroLine KF

El porcentaje de etanol se cuantifico por cromatografía de gases con un cromatógrafo Varian 3800. La columna que se usó es de sílica, de 50 m de largo y 32 mm de diámetro. El detector es de ionización de flama. El gas de la fase móvil es nitrógeno y el flujo es de 5.2 mL/min la temperatura de la columna es de 79°C.

3.3 Equipo experimental:

Se usó la columna piloto de extracción líquido-líquido instalada en el Laboratorio de Ingeniería Química de la FIQ de la UMSNH que se muestra en la Figura 3.2, 3.3 y 3.4. Es una columna de extracción líquido-líquido construida en vidrio con 2 secciones de 66 cm de largo cada una de ellas y 6 cm de diámetro. Cada una de las secciones se empacó con esferas de vidrio de 0.5 in. Las corrientes de alimentación, mezcla etanol-agua y gasolina se suministran a través de bombas dosificadoras que succionan de las respectivas garrafas de almacenamiento. El extracto y el refinado se colectan en garrafas independientes. La operación se lleva a cabo a temperatura ambiente y se tiene un condensador en la parte superior de la columna para evitar pérdidas de sustancias por evaporación.



Figura 3.2. Columna de extracción líquido-líquido



Figura 3.3. Columna de extracción líquido-líquido

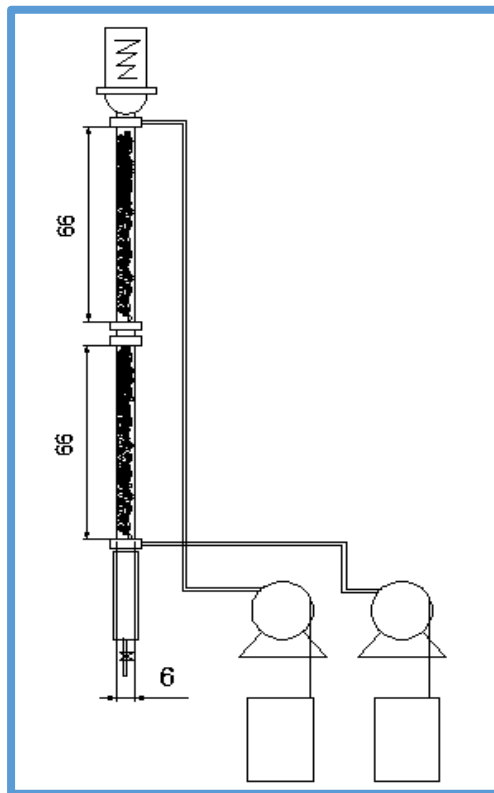


Figura 3.4 Dimensiones de la columna de extracción líquido-líquido

3.4 Procedimiento de operación

- i. Preparar la solución acuosa al contenido de etanol deseado.
- ii. Abrir las válvulas del servicio de enfriamiento del condensador.
- iii. Calibrar las bombas dosificadoras para cada una de las corrientes de alimentación, según el flujo a utilizar.
- iv. Alimentar la fase acuosa por la parte superior hasta llenar la columna para posteriormente alimentar el solvente por la parte inferior.
- v. Tomar muestras del extracto y del refinado para su posterior análisis durante el tiempo de cada corrida.

3.5 Uso de las bombas

Las bombas que se usaron para el experimento en la columna son de diafragma. Al conectar las bombas a la corriente eléctrica están listas para operar. El flujo se puede cambiar con las flechas y se muestra en pantalla. Como las bombas trabajan por pulsación, si hay pocas pulsaciones por minuto el flujo no será constante. Para cambiar la cantidad de líquido por pulsación se ingresa al menú manteniendo presionado el botón P/OK

- Configuración
- Calibración
- Variar flujo por pulsación con flechas

En la figura 3.4 se muestra un diagrama de flujo de cada paso en la calibración y las opciones en pantalla.

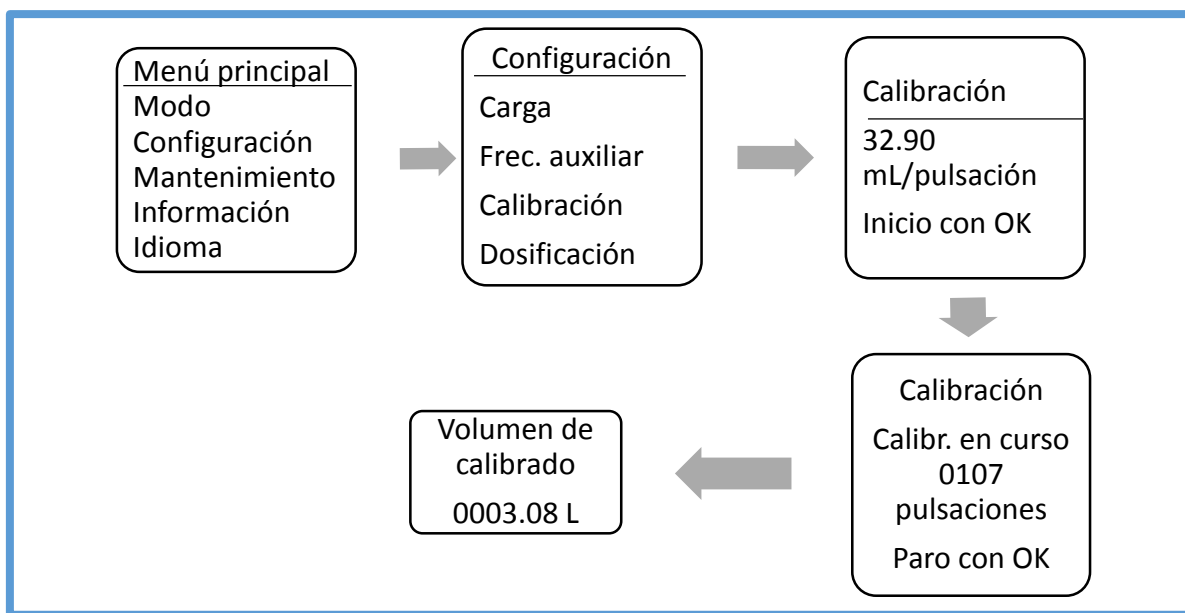


Figura 3.5. Calibración de bombas

Después de calibradas las bombas solo presionamos START y comienza el flujo.

3.6 Equilibrio líquido-líquido

Una gasolina está compuesta de varios cientos de componentes que pueden ser agrupados en parafinas de cadena lineal y ramificada, aromáticos e hidrocarburos nafténicos.

El equilibrio en sistemas líquido-líquido para cuatro o más componentes es difícil de representar en un diagrama simple. En un sistema como agua-etanol-gasolina habría cientos de componentes distribuidos entre las dos fases líquidas. Un componente representativo como el 2, 2,4- trimetilpentano podría caracterizar a las parafinas de cadena lineal y ramificada. Similarmente, el benceno podría caracterizar a los aromáticos y el ciclohexano al resto de los componentes parafínicos. Como la gasolina es una mezcla de muchos hidrocarburos, puede ser posible usar una combinación de 2, 2,4-trimetilpentano, benceno y ciclohexano para

la simulación. En la figura 8, 9 y 10 se reportan los diagramas de equilibrio líquido-líquido para los tres componentes del solvente. Este equilibrio fue estimado con el modelo termodinámico UNIFAC a una temperatura de 25°C y se reportan las composiciones en fracción másica.

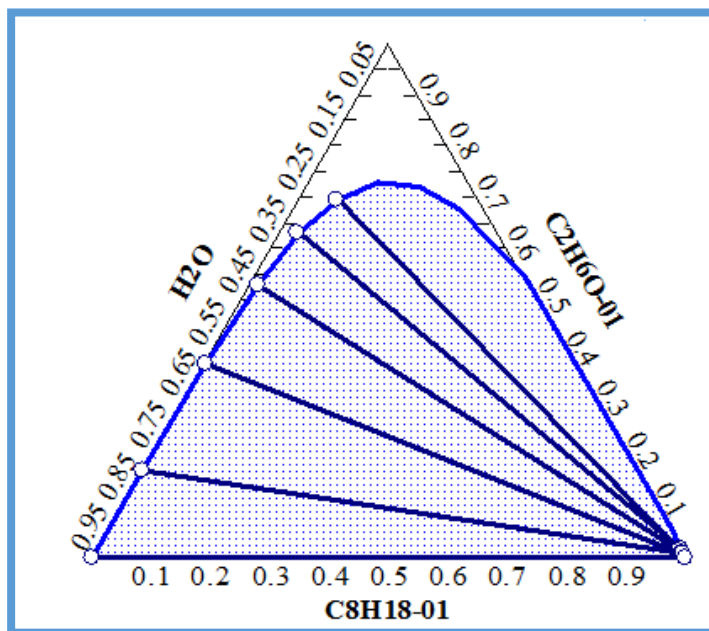


Figura 3.6. Equilibrio etanol-agua-2, 2,4-trimetilpentano

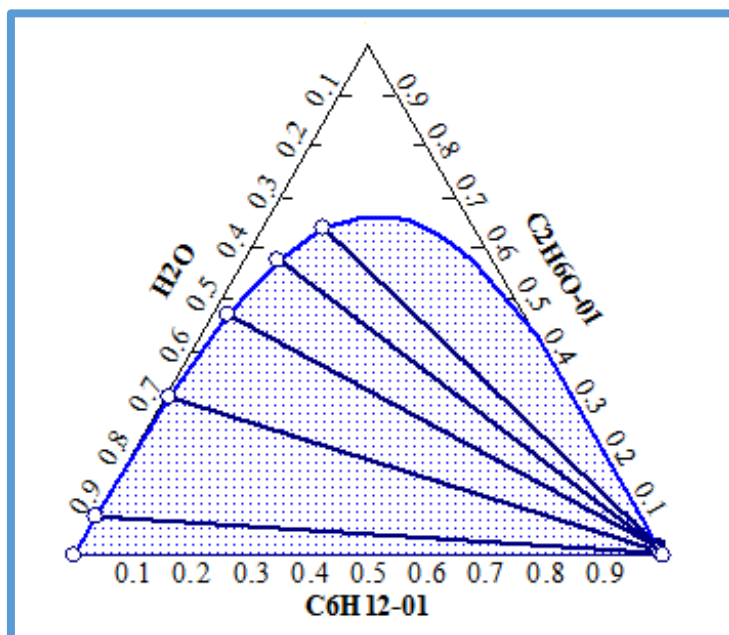


Figura 3.7. Equilibrio Etanol-agua-ciclohexano

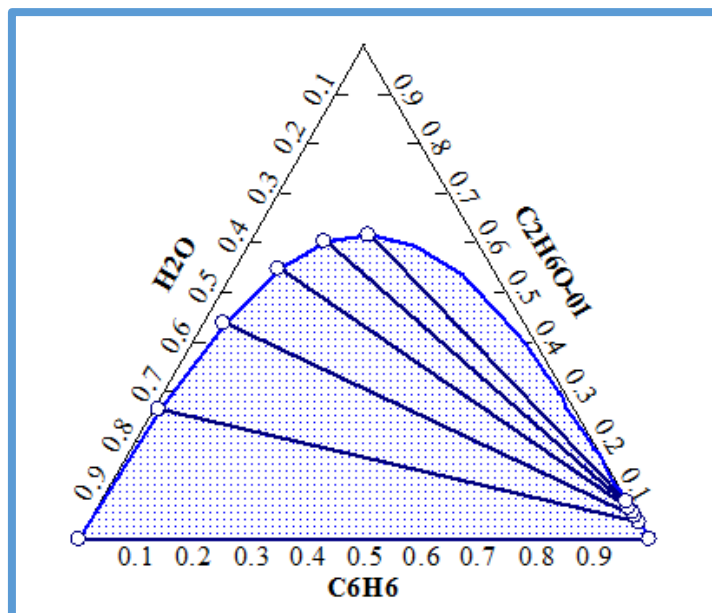


Figura 3.8. Equilibrio Etanol-agua-benceno

Y por último, en la figura 11 se reporta el equilibrio Etanol-agua-CNS, esta es una mezcla de benceno, iso-octano y ciclohexano en iguales proporciones (Furzer, 1984), como se ve es posible alcanzar concentraciones más elevadas de etanol en el extracto que cada solvente por separado con concentraciones moderadas de etanol en el inicio.

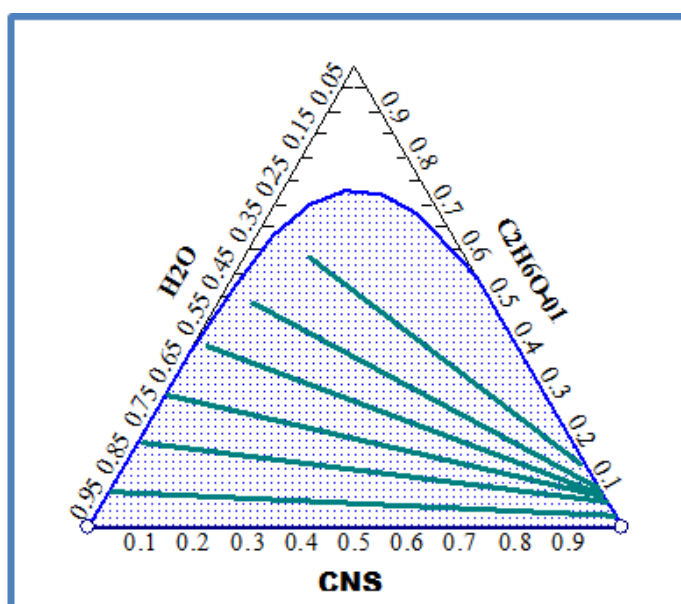


Figura 3.9. Equilibrio etanol-agua-CNS

3.7 Simulación de procesos químicos

Un paradigma se define como la manera generalmente aceptada de realizar las cosas en una determinada época. Así, el paradigma de realizar los cálculos en la ingeniería y las ciencias se ha modificado drásticamente de cuando se usaban las reglas de cálculo, hasta los días en que se utilizan de manera generalizada las computadoras personales, haciendo posible la simulación de procesos.

La simulación de procesos es la etapa de la ingeniería de procesos en la cual se requiere solucionar balances de materia y energía para un proceso en estado estacionario y/o transitorio, calcular dimensiones y costos de los equipos y efectuar una evaluación económica preliminar del proceso, con este estudio preliminar se puede estudiar la factibilidad de un proceso antes de pasar a la parte experimental, predice el comportamiento de un proceso utilizando principios de ingeniería. La simulación de procesos es una herramienta poderosa para prever las necesidades, analizar alternativas y ahorrar tiempo y dinero en el diseño de experimentos.

Aspen Plus es un programa desarrollado en el Massachusetts Institute of Technology en 1970. Básicamente es un software de simulación de procesos químicos en el cual además de simulaciones en diagramas de flujo se puede realizar estimación de propiedades de compuestos, análisis de sensibilidad de variables de proceso, entre otras características. Todas las simulaciones del trabajo se llevaron a cabo en este programa.

CAPITULO IV:

ANALISIS DE RESULTADOS

4.1 Resultados de simulación

En la simulación de la producción de gasohol partiendo de la mezcla etanol-agua se usó como solvente el CNS en un decantador, que es una sola etapa de separación, y una columna de varias etapas, mostrados en la figura 4.1 donde F y S son las corrientes de entrada y solvente, E y R son las corrientes de salida, de extracto y refinado, respectivamente.

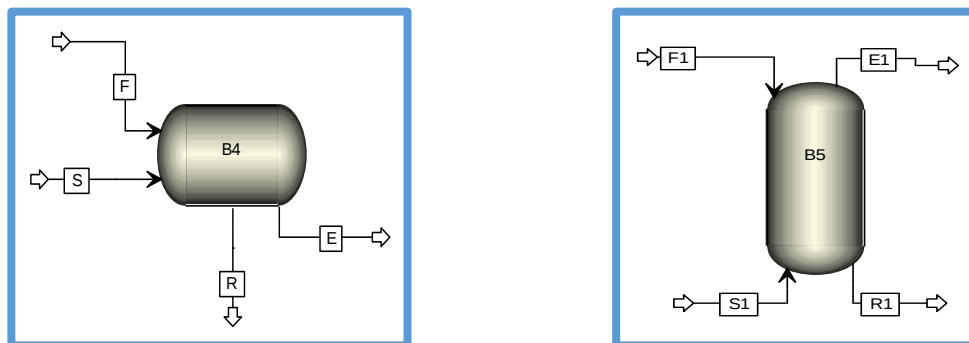


Figura 4.1. Equipos de simulación en Aspen Plus

En las siguientes tablas y graficas se muestran los diferentes resultados de la simulación, cambiando variables como la concentración de etanol a la entrada, la temperatura, número de etapas y relación solvente entre alimentación, y cómo afectan estas a la concentración de etanol a la salida.

Tabla 4.1. Porcentajes en peso de etanol en la alimentación y en el extracto.

	Decantador	Columna
% EtOH F	% EtOH E	
5	0.41205	0.42981
10	0.67571	0.80941
20	1.24612	1.39755
30	1.6897	1.81222
40	2.02455	2.10485
50	2.30437	2.38086
60	2.60274	2.69133
70	3.01365	3.13218
80	3.71205	3.86044
90	5.22904	5.381016

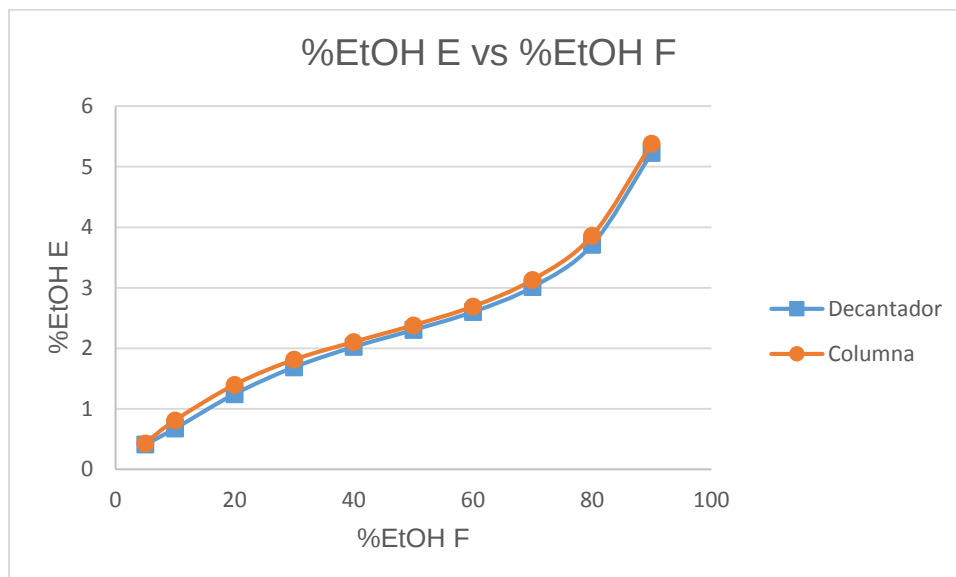


Figura 4.2. Porcentaje en peso de etanol en la entrada contra porcentaje en peso de etanol en la salida.

Tabla 4.2. Temperatura de operación y porcentaje en peso de etanol en la salida.

	Decantador	Columna
T	% EtOH E	
20	4.868167	5.460149
25	5.229044	5.459497
30	5.604091	5.37337
35	5.993162	5.45606
40	6.396053	5.385886
45	6.812171	5.401951
50	7.232361	5.476368

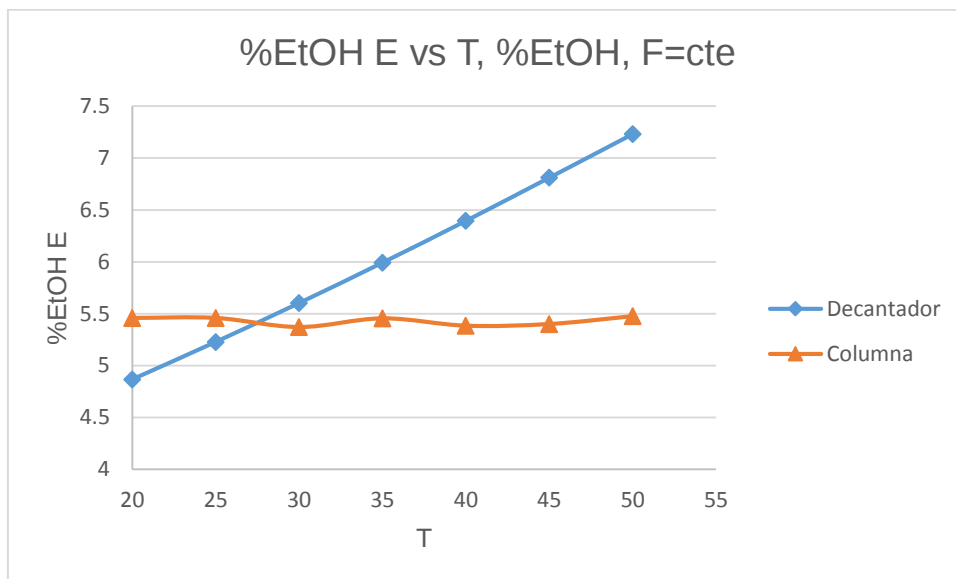


Figura 4.3. Temperatura de operación contra porcentaje en peso de etanol a la salida.

Tabla 4.3. Número de etapas y porcentaje en peso de etanol en el extracto

N	% EtOH E
1	5.22904
2	5.42567
3	5.40928
4	5.40543
5	5.46731
6	5.45766
7	5.45625
8	5.38058
9	5.39339
10	5.39173

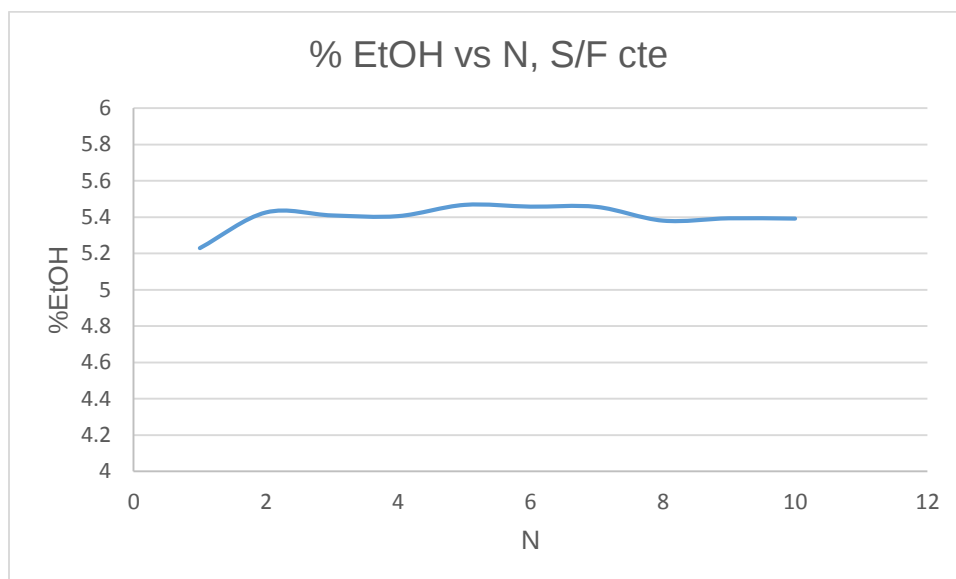


Figura 4.4. Número de etapas contra porcentaje de etanol en el extracto, con una relación S/F constante

Tabla 4.4. Relación S/F y datos del etanol en el extracto de decantador y columna de 5 platos.

S/F	% EtOH E	
	Decantador	Columna
1.00	7.197408	4.316623
1.50	7.37212	4.949006
2.00	7.38349	5.211774
2.50	7.325126	5.31882
3.00	7.232361	5.452942
3.50	7.12616	5.448933
4.00	7.001826	5.524483
4.50	6.872608	5.468211
5.00	6.741034	5.508311
6.00	6.476925	5.518399
7.00	6.219592	5.551537
8.00	5.966357	5.565386
9.00	5.724378	5.595089
10.00	5.494155	5.568548

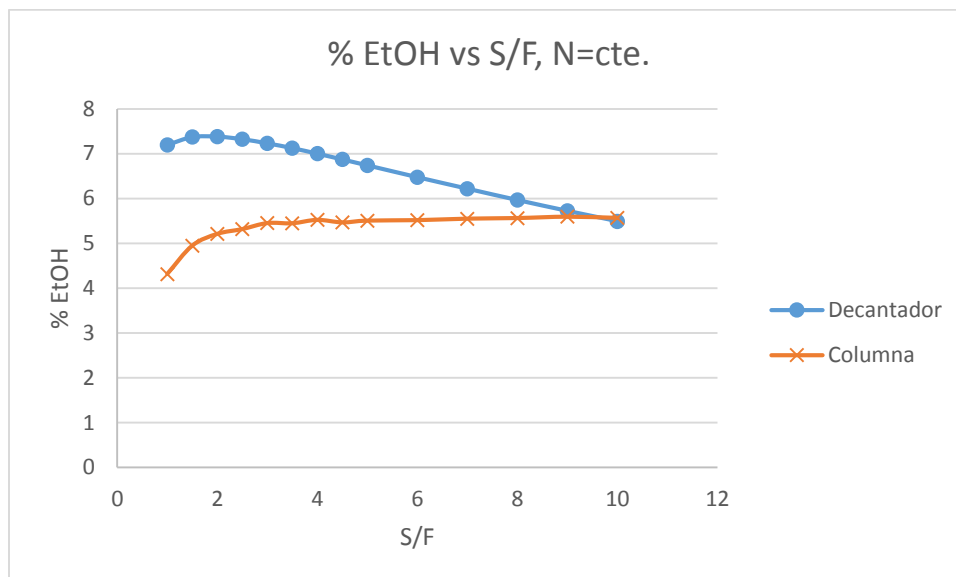


Figura 4.5. Porcentaje en peso de etanol en extracto contra relación S/F.

Tabla 4.5. Relación S/F y porcentaje de recuperación de etanol.

	Decantador	Columna
S/F	% Recuperación	
1.00	3.911817844	2.32084041
1.50	8.700279889	5.72346597
2.00	13.48532867	9.2795113
2.50	18.110503	13.02928
3.00	22.527757	16.4158084
3.50	26.74652211	20.1300751
4.00	30.70876733	23.354775
4.50	34.45510222	27.2545231
5.00	37.99341333	30.3845387
6.00	44.48395033	37.4111562
7.00	50.27971422	44.4348883
8.00	55.39817211	51.3716417
9.00	59.957128	58.5748431
10.00	64.02064889	64.9857279

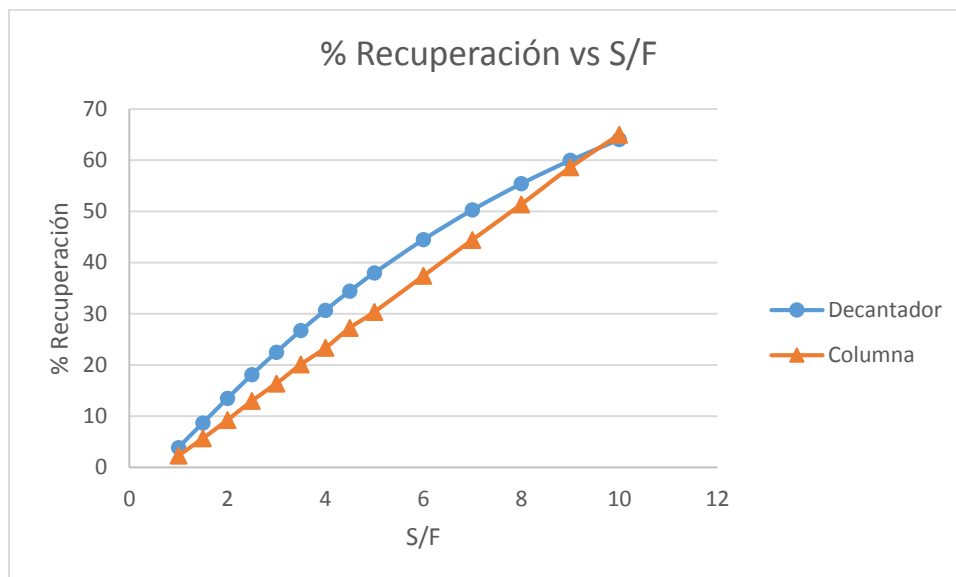


Figura 4.6. Porcentaje de recuperación contra relación S/F.

4.2 Equilibrio obtenido experimentalmente

Primeramente se determinó el equilibrio líquido-líquido (ELL) de la mezcla ternaria etanol (C)-agua (A)-gasolina (B) que se reporta en la Figura 4.7. Puede apreciarse el comportamiento de las líneas de reparto para diferentes concentraciones: A altas concentraciones la fase refinado tiene un porcentaje mucho mayor de etanol que la fase extracto. A bajas concentraciones el porcentaje de etanol en ambas fases tiende a igualarse. Esta concentración mayor de etanol en la fase refinado es un indicativo que es necesaria una relación solvente/alimentación mayor que uno. También se observa la inmiscibilidad del agua con la gasolina ya que la curva binodal está casi sobre los lados del triángulo que corresponden a las mezclas binarias etanol-agua (refinado) y etanol-gasolina (extracto).

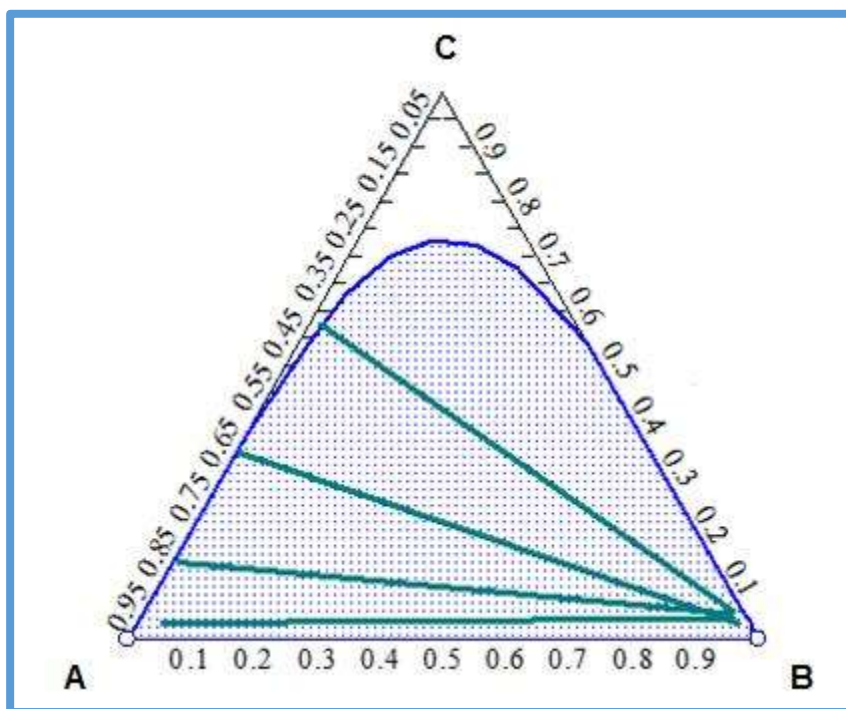


Figura 4.7. Equilibrio experimental Etanol-agua-gasolina

Tabla 4.6. Equilibrio experimental Etanol-agua-gasolina

Fase	% etanol masa	% gasolina masa	% agua masa
Extracto	5.16	94.644	0.196
Refinado	2.853	3.549	93.598
Extracto	5.25	93.867	0.883
Refinado	13.8248	0.2012	85.974
Extracto	3.89	95.085	1.025
Refinado	35.39716	0.1	64.512
Extracto	6.27	92.27	1.46
Refinado	55.879	1	43.121

Comparando las líneas de unión determinadas experimentalmente con las resultantes de la simulación en Aspen Plus se ve que tienen la misma pendiente, con un extracto con más etanol, como se muestra en la figura 4.8.

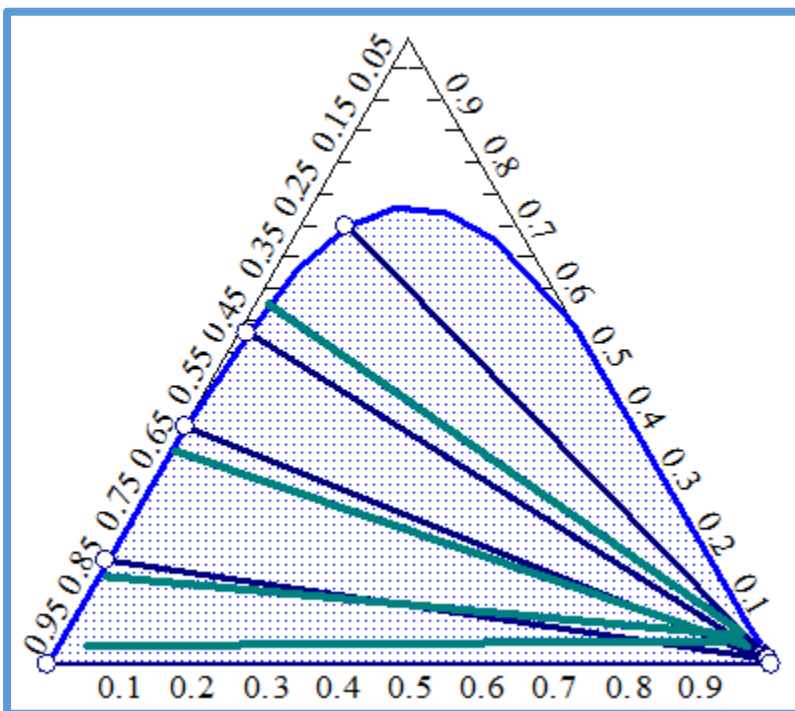


Figura 4.8. Comparación equilibrio UNIFAC de Aspen Plus y experimental

4.3 Producción de gasohol

En la figura 4.9 se muestra el proceso global de producción de gasohol. El primer paso para la producción del etanol necesario para el gasohol en la conversión de biomasa a etanol es la reducción de tamaño y pretratamiento. Los polímeros hemicelulosa y celulosa son hidrolizados con enzimas o ácidos para liberar los azúcares monoméricos. Los azúcares del pretratamiento e hidrolisis enzimática son fermentados por bacterias, levaduras u hongos filamentosos, aunque la hidrolisis enzimática y fermentación pueden ser realizadas en un paso combinado. Después de la purificación final (por destilación y mallas moleculares u otras técnicas de separación), el etanol está listo para ser usado como combustible, ya sea puro o mezclado.

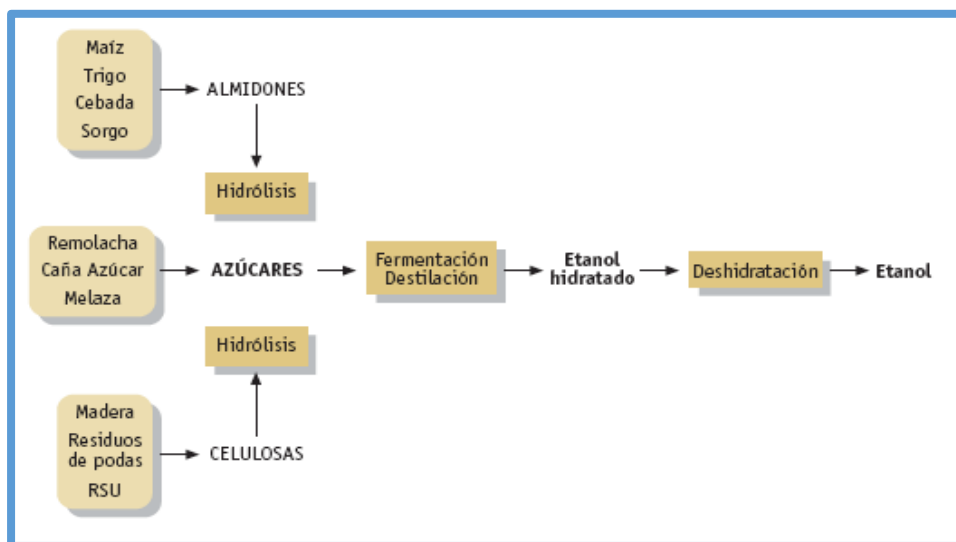


Figura 4.9. Proceso global de producción de etanol anhidro.

Todo el proceso se sigue igual hasta la parte de deshidratación, que no se lleva a cabo al 100% por cuestiones energéticas, sino hasta una concentración de etanol de 80% que como se mencionó anteriormente no supone un consumo grande de energía.

4.3.1 Producción de gasohol en simulación

Para el esquema de producción de gasohol se propone empezar con una concentración de 10% y alcanzar un destilado de 80% en peso, mediante un proceso como el mostrado en figura 4.10 que considera una columna convencional de destilación y un decantador. El flujo de destilado en la columna se fija para que la con la entrada de solvente al decantador se tenga una relación S/F de 3.

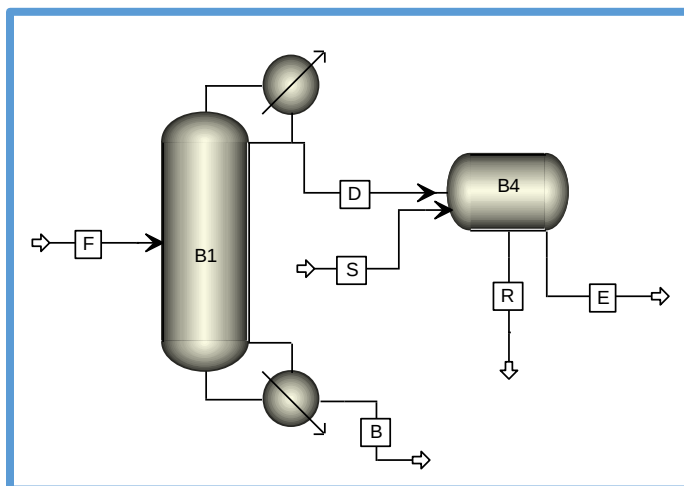


Figura 4.10. Esquema de producción de gasohol

Los resultados de la simulación son los siguientes:

Concentración de alcohol en extracto del decantador: 5.35% en peso

Lo importante de este ejercicio es el balance de energía, para la columna, el requerimiento energético es de 11740.06 kJ/h y para el decantador es 702.9963 kJ/h. y la corriente de gasohol de 44.676 kg/h puede generar 1889794 kJ/h por el calor de combustión de la gasolina y el etanol, rebasando por mucho la energía necesaria para la separación

4.3.2 Producción de gasohol experimental

Para la producción de gasohol se usó una mezcla binaria de etanol-agua los flujos de alimentación, la relación solvente-alimentación y los resultados del experimento se reportan en la tabla siguiente:

Tabla 4.7. Resultados experimento en columna piloto

	Flujos (kg/h)	Agua (masa)	%EtOH (masa)	S (masa)
Entrada				
Gasolina, S	30	0	0	100
Alimentación, F	9.866	50	50	0
S/F	3			
Salida				
Extracto, E	31.7758	0	6.1	93.9
Refinado, R	8.0901	54	44	2

Conclusiones

Comparando los datos experimentales con los obtenidos en la simulación se ve que el modelo termodinámico representa aceptablemente la realidad.

Con los datos obtenidos en la simulación se puede ver que no es necesario usar más que una sola etapa para alcanzar una concentración aceptable, que a 25 °C se requiere comenzar con una mezcla de etanol-agua del 90% para obtener un gasohol con 5.22, para aumentar esta concentración se necesita una temperatura mayor. Con una relación S/F de 3 se tiene una recuperación de 22% y una relación más alta no afecta significativamente el porcentaje de etanol en el extracto. El usar la simulación nos ayuda a tener una idea del resultado, aunque es difícil simular con todos los componentes de la gasolina, la combinación de tres solventes dio resultados menores porque la gasolina tiene otros componentes no considerados que pueden tener más afinidad con el etanol.

Por otro lado, en los resultados experimentales, con una concentración de 50% en peso de etanol en la entrada y la relación S/F de 3 es posible lograr un gasohol E6.1.

La extracción líquido-líquido, como se mencionó, nos permite efectuar una separación efectiva sin ser tan demandante en términos energéticos y es posible obtener gasohol sin tener que llegar hasta el etanol anhidro.

Referencias

Cardona, C.A., Sánchez, O.J. and Gutiérrez. L.F. (2009), "Process Synthesis for Fuel Ethanol Production", CRC Press, USA.

Leeper, S.A. and Wankat, P.C., (1982), "Gasohol Production by Extraction of Ethanol from Water using Gasolina as Solvent", Ind. Eng. Chem. Process Des, Dev., 21, 331-334.

Lee, F.M. and Pahl, R.H., (1985), "Use of Gasoline to Extract Ethanol from Aqueous Solution for Producing Gasohol", Ind. Eng. Chem. Process Des, Dev., 24, 250-255.

Hahn-Hägerdal, B., Galbe, M., Gorwa-Grauslund, M. F., Lidén, G., and Zacchi, G., (2006) "Bio-ethanol-the fuel of tomorrow from the residues of today", Elsevier Vol. 24, No. 12, 550-556.

Furzer, Ian A., (1984) "Liquid-Liquid Equilibria by Use of UNIFAC for Gasohol Extraction Systems", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 23, 387-391

Ladisch, M. R., Dyck, K., (1979) "Dehydration of Ethanol: New Approach Gives Positive Energy Balance", Science, Volumen 205, No. 4409, 898-900

Seader, J. D., Henley, E., (2011) "Separation Process Principles" 3rd edition John Wiley & sons

Martinez, V. H., (2000) "Simulación de procesos en ingeniería química" Ed. Plaza y Valdéz, 1era ed., Cap. 2, 2000. ISBN 968-856-755-8