



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLAS DE HIDALGO



FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA

PRODUCCIÓN DE BIOETANOL A PARTIR DE *AGAVE TEQUILANA*
WEBER MEDIANTE DESTILACIÓN EXTRACTIVA A NIVEL PLANTA
PILOTO EMPLEANDO ETILENGLICOL COMO SOLVENTE.

Tesis Presentada Por:

P.I.Q. Francisco Daniel Mora Patiño

Para Obtener el Grado de:

INGENIERO QUÍMICO

Asesor: Dr. Agustín Jaime Castro Montoya

Co-asesor: M.C. Juan Carlos Farías Sánchez

Morelia, Michoacán. Febrero de 2016

RESUMEN

Los procesos de separación en biotecnología hacen parte de las etapas que más influyen en el costo final del producto. En el mundo, la tendencia a reemplazar los combustibles fósiles por aquellos de origen renovable como el etanol, genera una demanda del mismo y la necesidad de optimizar los procesos de hidrólisis, fermentación, deshidratación y tratamiento de vinazas. El presente trabajo aborda el problema de la deshidratación de etanol azeotrópico a través de la implementación del proceso a nivel planta piloto, de destilación batch extractiva utilizando etilenglicol como agente de separación. La implementación física del proceso batch completo se llevó a cabo en etapas y constó de una sola columna *batch*, la cual se utilizó para realizar destilación convencional, deshidratación de etanol azeotrópico y recuperación de solvente. La restricción del proceso físico fue la composición volumétrica de etanol en el destilado de la columna *batch* deshidratadora. Se evaluó el efecto de la temperatura del solvente alimentado, la etapa de alimentación del solvente y el flujo de solvente alimentado, con base en la restricción elegida y la elaboración de un diseño experimental y superficies de respuesta. Los resultados mostraron que el proceso de deshidratación de la mezcla etanol-agua con etilenglicol es viable desde el punto de vista de grado de pureza, empleando 101 °C como temperatura del solvente alimentado, el 3er plato como etapa de alimentación del solvente y 300 mL/min como flujo de alimentación del solvente como valores óptimos, con esto es posible alcanzar una pureza de 99.9 % v/v en el etanol, lo que es un gran indicativo para su producción y empleo como combustible alternativo automotriz o bien como aditivo en gasolinas.

Palabras Clave: Azeótropo, Destilación Extractiva, Etilenglicol, Etanol Anhidro, Optimización.

ABSTRACT

Separation processes in biotechnology form part of the steps that influence the final product cost. In the world, the trend to replace fossil fuels with those from renewable sources such as ethanol, generates a demand for it and the need to optimize the processes of hydrolysis, fermentation, dehydration and vinasse treatment. This paper addresses the problem of dehydration of ethanol azeotropic through the pilot implementation process of batch extractive distillation plant using ethylene as a stripping agent level. The physical implementation of the entire batch process is carried out in stages and consisted of a single column batch which was used for conventional distillation, azeotropic ethanol dehydration and solvent recovery. Restricting physical process was the volumetric composition of ethanol in the distillate of the batch dehydrator column. The effect of the temperature of the fed solvent, the step of feeding the solvent and solvent flow fed was evaluated based on the chosen restriction and developing an experimental design and response surface. The results showed that the dehydration process of the ethanol-water mixture with ethylene glycol is efficient and feasible from an energy standpoint and purity using 101 °C temperature fed as solvent, 3rd tray as solvent feed stage and 300 ml/min as the solvent feed stream as optimal values.

Keywords: azeotrope, extractive distillation, ethylene glycol, anhydrous ethanol, Optimization.

CONTENIDO

RESUMEN.....	I
ABSTRACT.....	II
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Biocombustibles.....	2
1.2. Clasificación de los biocombustibles.....	2
1.2.1. <i>Primera generación</i>	3
1.2.2. <i>Segunda generación</i>	3
1.2.3. <i>Tercera generación</i>	4
1.2.4. <i>Cuarta generación</i>	4
1.3. Bioetanol.....	4
1.4. Producción de bioetanol en el mundo.....	9
1.5. Producción de bioetanol en América.....	11
1.6. Producción de bioetanol en México.....	11
1.7. Procesos de producción de etanol.....	12
1.7.1. <i>Síntesis a partir del Carburo de Calcio</i>	12
1.7.2. <i>Síntesis a partir de etileno y ácido sulfúrico</i>	13
1.7.3. <i>Hidratación directa del etileno</i>	14
1.7.4. <i>Síntesis a partir de dióxido de carbono</i>	14
1.7.5. <i>Producción de bioetanol por fermentación</i>	15
1.8. Proceso de separación del etanol.....	16
1.9. Destilación.....	17
1.10. Métodos de destilación.....	18
1.10.1. <i>Destilación flash o de equilibrio</i>	19
1.10.2. <i>Destilación simple por lotes (batch) o diferencial</i>	19
1.10.3. <i>Destilación simple con arrastre de vapor</i>	20
1.11. Tipos de columnas de destilación.....	20
1.11.1. <i>Columnas Batch</i>	21
1.11.2. <i>Columnas continuas</i>	21
1.12. Procesos para la deshidratación de etanol.....	22
1.12.1. <i>Proceso de deshidratación química</i>	22
1.12.2. <i>Deshidratación por proceso de destilación al vacío</i>	23
1.12.3. <i>Deshidratación por proceso de destilación azeotrópica</i>	25
1.12.4. <i>Proceso de destilación extractiva</i>	27
1.12.5. <i>Proceso de destilación salina</i>	30
1.12.6. <i>Deshidratación por proceso de tamices moleculares</i>	33
1.12.7. <i>Proceso de pervaporación</i>	36
1.12.8. <i>Procesos híbridos</i>	39

2. ANTECEDENTES	40
2.1. Proceso de producción de bioetanol	41
2.2. Mezcla azeotrópica etanol/agua.....	42
2.3. Destilación extractiva	43
3. JUSTIFICACIÓN	48
4. HIPÓTESIS.....	49
5. OBJETIVO GENERAL	49
6. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	49
7. MATERIALES Y MÉTODOS	50
7.1. Materiales	50
7.1.1. <i>Materia prima</i>	50
7.2. Equipo utilizado.....	50
7.2.1. <i>Descripción de la unidad de destilación de la planta piloto.....</i>	<i>50</i>
7.3. Métodos	52
7.3.1. <i>Determinación de contenido de etanol en los jugos fermentados</i>	<i>52</i>
7.3.2. <i>Método de destilación batch convencional con intervalos de tiempo de 2 minutos para elevar 0.5 °C la temperatura de la mezcla.....</i>	<i>53</i>
7.3.3. <i>Método de destilación batch convencional con intervalos de tiempo de 3 minutos para elevar 0.5 °C la temperatura de la mezcla.....</i>	<i>53</i>
7.3.4. <i>Método de destilación batch convencional con intervalos de tiempo de 4 minutos para elevar 0.5 °C la temperatura de la mezcla.....</i>	<i>54</i>
7.3.5. <i>Método de destilación batch convencional con intervalos de tiempo de 5 minutos para elevar 0.5 °C la temperatura de la mezcla.....</i>	<i>54</i>
7.3.6. <i>Diseño de experimentos.....</i>	<i>55</i>
7.3.7. <i>Método de destilación batch extractiva.....</i>	<i>55</i>
7.3.8. <i>Determinación del contenido por ciento en volumen de agua del bioetanol anhidro</i>	<i>57</i>
7.3.9. <i>Recuperación del solvente</i>	<i>58</i>
8. RESULTADOS Y DISCUSIONES	59
8.1. Contenido de etanol en los jugos fermentados	59
8.2. Destilación <i>batch</i> convencional con intervalos de tiempo de 2 minutos para elevar 0.5 °C la temperatura de la mezcla.....	60
8.3. Destilación <i>batch</i> convencional con intervalos de tiempo de 3 minutos para elevar 0.5 °C la temperatura de la mezcla.....	62
8.4. Destilación <i>batch</i> convencional con intervalos de tiempo de 4 minutos para elevar 0.5 °C la temperatura de la mezcla.....	64

8.5. Destilación <i>batch</i> convencional con intervalos de tiempo de 5 minutos para elevar 0.5 °C la temperatura de la mezcla.....	65
8.6. Perfil final de recuperación de bioetanol hidratado.....	67
8.7. Resultados del diseño de experimentos de la destilación <i>batch</i> extractiva ...	68
8.8. Resultados de la destilación <i>batch</i> extractiva.....	69
8.8.1. Superficies de respuesta de la destilación <i>batch</i> extractiva.....	70
8.9. Análisis y caracterización del etanol anhidro mediante el método de valoración de Karl Fischer.....	73
8.10. Condiciones óptimas para la producción de bioetanol anhidro	75
8.11. Resultados de la recuperación de etilenglicol	77
9. CONCLUSIONES.....	78
10. LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN Y SUGERENCIAS	80
11. BIBLIOGRAFÍA.....	82

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Tipo de producción global de bioetanol	6
Tabla 2. Producción Mundial de Etanol en 2014	9
Tabla 3. Producción de bioetanol en América	11
Tabla 4. Tabla de resultados de la destilación <i>batch</i> a 2 minutos	61
Tabla 5. Volumen total de destilado respectivo a cada grupo de concentraciones a 2 min.....	62
Tabla 6. Tabla de resultados de la destilación <i>batch</i> a 3 minutos	63
Tabla 7. Volumen total de destilado respectivo a cada grupo de concentraciones a 3 min.....	63
Tabla 8. Tabla de resultados de la destilación <i>batch</i> a 4 minutos	64
Tabla 9. Volumen total de destilado respectivo a cada grupo de concentraciones a 4 min.....	65
Tabla 10. Tabla de resultados de la destilación <i>batch</i> a 5 minutos	66
Tabla 11. Volumen total de destilado respectivo a cada grupo de concentraciones a 5 min.....	66
Tabla 12. Volumen total de bioetanol hidratado recuperado	68
Tabla 13. Diseño de experimentos elaborado mediante Statgraphics Centurion XVI.I	68

Tabla 14. Tabla de resultados del desarrollo del diseño experimental	69
Tabla 15. Tabla comparativa de lectura entre el densímetro DMA 35N Anton Paar y el equipo de titulación Karl Fischer TitroLine	74
Tabla 16. Resultados de valores punto estrella y valores óptimos de operación calculados mediante Statgraphics Centurion XVI.I	76
Tabla 17. Valores óptimos de operación para las variables secundarias de análisis .	78

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Proceso de conversión de biomasa a bioetanol anhidro	8
Figura 2. Esquema del proceso de destilación al vacío	24
Figura 3. Esquema del proceso de destilación azeotrópica	26
Figura 4. Esquema del proceso de destilación extractiva	28
Figura 5. Esquema del proceso de destilación salina	32
Figura 6. Esquema del proceso de tamices moleculares	35
Figura 7. Esquema del proceso de pervaporación	38
Figura 8. Diagrama esquemático de procesos híbridos	39
Figura 9. Esquema del proceso de destilación extractiva	47
Figura 10. Unidad de destilación de planta piloto.....	51
Figura 11. DTI de la unidad de destilación de planta piloto	51
Figura 12. Gráfico evolutivo del proceso de fermentación	59
Figura 13. Gráfico del perfil de recuperación de bioetanol	67
Figura 14. Superficie de respuesta estimada para % de Etanol con "etapa vs flujo" de alimentación del solvente.....	71
Figura 15. Superficie de respuesta estimada para % de Etanol con "temperatura vs etapa" de alimentación del solvente.....	72
Figura 16. Superficie de respuesta estimada para % de Etanol con "temperatura vs flujo" de alimentación del solvente	73

1. INTRODUCCIÓN

Un área de interés que ha recibido una gran atención en las últimas décadas del siglo XX es la problemática ambiental, pues hoy en día tiene una dimensión global, es decir, involucra a todo el planeta. La contaminación en general afecta a todos los ecosistemas, trayendo como consecuencia su deterioro y destrucción, lo que está directamente relacionado con la forma de vida de los seres humanos, la manera en que desarrollan sus actividades económicas, sociales, políticas y culturales, y los procedimientos aun remotos que emplean para extraer y transformar sus recursos naturales para satisfacer las necesidades de toda una sociedad.

En la actualidad la humanidad basa más del 87% de su consumo energético en la explotación de combustibles fósiles, (BP Statistical review of world energy 2014). El desarrollo industrial y tecnológico ha provocado una creciente explotación de los combustibles fósiles, lo que se vio reflejado en dos cuestiones fundamentales: la amenaza del agotamiento antes de lo previsto de los yacimientos y el incremento exponencial de la contaminación ambiental, principalmente por la emisión de grandes cantidades de gases de efecto invernadero por parte de los complejos industriales y las grandes ciudades que albergan grandes volúmenes de vehículos.

El alto precio y la nocividad al ambiente de los combustibles derivados del petróleo han puesto en alerta a los gobiernos de los países en todo el mundo, puesto que los estudios tecnológicos para disminuir las emisiones de industrias y vehículos y las normativas nacionales establecidas para limitar dichas emisiones no han sido suficientes, ya que la demanda energética ha ido aumentando en todo el planeta. Haciendo evidente la necesidad de desarrollar y emplear fuentes alternas de energía para satisfacer la demanda energética y el desarrollo sustentable.

1.1. Biocombustibles

Los biocombustibles pueden representar una muy buena alternativa a los combustibles fósiles, para combatir el cambio climático, mejorar el empleo rural que implica desafíos para el desarrollo sustentable, tanto a nivel nacional como a nivel mundial (Dufey, 2006; Demirbas, 2009).

Los biocombustibles son recursos energéticos procesados por el ser humano a partir de materias producidas recientemente por seres vivos, a las cuales se les denomina “biomasa”. Pueden ser líquidos, sólidos o gaseosos, y su finalidad última es liberar la energía contenida en sus componentes químicos mediante una reacción de combustión. Existen varios tipos de biocombustibles, a los cuales se les clasifica de acuerdo al insumo o materia prima y a la tecnología empleada para producirlos. Debido a los avances en la tecnología, esta clasificación se realiza por generaciones (Álvarez, 2009).

Los combustibles alternativos ofrecen una opción frente a los combustibles fósiles y brindan además ventajas ambientales ya que su combustión es más limpia produciendo menores cantidades de CO, NO_x y emisiones totales de hidrocarburos. El bioetanol, derivado de materiales con alto contenido de azúcar, amiláceos o celulósicos, es una de las principales alternativas renovables.

1.2. Clasificación de los biocombustibles

Un biocombustible es una fuente de energía renovable producida a partir de un material natural, la cual puede ser utilizada como sustituto de combustibles derivados del petróleo. Los biocombustibles pueden ser sintetizados a partir de fuentes de azúcares, almidones o bien de materiales lignocelulósicos y son clasificados en cuatro grandes áreas de producción: biocombustibles de primera generación o bien biocombustibles 1G, biocombustibles 2G o de segunda generación, biocombustibles de tercera generación y biocombustibles de cuarta generación.

1.2.1. Primera generación

Los insumos para la producción de biocombustibles de primera generación son de procedencia agrícola y están conformados por las partes alimenticias de las plantas, las cuales tienen un alto contenido de azúcar, almidón y/o material lignocelulósico. Ejemplos de estas materias son el jugo de la caña de azúcar, granos de maíz, jugo de la remolacha o betabel, entre otros. Estos biocombustibles son producidos mediante fermentación. De este proceso se obtiene etanol, metanol y n-butanol. Las ventajas de estos biocombustibles son su facilidad de procesamiento, sus bajas emisiones de gases de efecto invernadero y un balance positivo en dichas emisiones, pero tiene como desventaja el desvío de recursos alimenticios hacia la producción de energéticos (Álvarez, 2009).

1.2.2. Segunda generación

Los insumos para la producción de biocombustibles de segunda generación son residuos agrícolas y forestales compuestos principalmente por celulosa. Ejemplos de ellos son el bagazo de la caña de azúcar, el rastrojo de maíz (tallo, hojas y olote), paja de trigo, etcétera.

Los procesos de producción tienen un nivel de complejidad más alto que los de los biocombustibles de primera generación, y como ejemplo destaca la sacarificación y fermentación simultánea. Mediante los procesos de segunda generación se fabrica etanol, metanol, biodiesel, entre otros. La ventaja principal en la producción de estos biocombustibles es la inexistencia de desviaciones de alimentos provenientes de la agricultura hacia el sector energético, pero su desventaja es la poca ganancia en disminución de las emisiones de gases de efecto invernadero, respecto a los biocombustibles de primera generación (Álvarez, 2009).

1.2.3. Tercera generación

Los insumos para la producción de biocombustibles de tercera generación son vegetales no alimenticios de crecimiento rápido y con una alta densidad energética almacenada en sus componentes químicos, por lo que se les denomina “cultivos energéticos”. Entre estos vegetales están los pastos perennes, árboles y plantas de crecimiento rápido, y las algas verdes y verdeazules.

Los procesos de obtención de biocombustibles se encuentran en fase de desarrollo, sin embargo, se ha logrado producir biodiesel y etanol a nivel planta piloto. Las ventajas de estos biocombustibles son el secuestro de CO₂ para la producción de los insumos y una reducción en la emisión de gases de efecto invernadero, pero su desventaja es el empleo de tierras de cultivo de alimentos para sembrar los insumos, con excepción de las algas verdes (Álvarez, 2009).

1.2.4. Cuarta generación

Los biocombustibles de cuarta generación son producidos a partir de bacterias genéticamente modificadas, las cuales emplean CO₂ o alguna otra fuente de carbono. Actualmente esta generación de biocombustibles se encuentra en fase teórica, sólo se conoce la posible ruta de síntesis del etanol a partir de CO₂, sin embargo, depende totalmente de la información genética de una bacteria artificial y puede tener limitaciones termodinámicas importantes (Álvarez, 2009).

1.3. Bioetanol

El etanol anhidro es uno de los biocombustibles producidos en la actualidad y una excelente alternativa de combustible de combustión limpia. El etanol anhidro es producido comercialmente por hidratación catalítica de etileno o por fermentación de biomasa. Cualquier material biológico que contenga azúcar, almidón o celulosa se puede utilizar como biomasa para producir etanol anhidro.

El etanol anhidro fue utilizado como combustible en algunos motores de combustión interna en el siglo XX. En la década de 1930, el bioetanol fue utilizado como fuente de combustible para los coches. Después de la Segunda Guerra Mundial, sin embargo, se tiene poco interés en el uso de cultivos agrícolas para la producción de bioetanol a causa de la oferta abundante y barata, de petróleo y gas natural (Bothast y Schlicher 2005).

Como componente de combustible, el etanol se quema de forma limpia y aumenta el octanaje de la gasolina. Debido a que el etanol tiene un mayor contenido de oxígeno que el metilterbutileter (MTBE), se requiere la mitad del volumen para producir el mismo nivel de oxígeno en la gasolina. Por lo tanto, el bioetanol presenta ciertas ventajas frente a la gasolina: tiene un número mayor de octanaje, los límites de inflamabilidad en el aire son mayores y más extensos y posee un mayor calor de vaporización. Estas propiedades le permiten una mayor relación de compresión, menor tiempo de encendido del motor y un menor tiempo de inyección de alcohol, dado por la rápida velocidad de vaporización del etanol, lo que conduce a ventajas en la eficiencia teórica en un motor de combustión interna (Balat y col., 2007).

El bioetanol se puede mezclar con gasolina en cualquier proporción hasta un 10 % sin necesidad de modificaciones en el motor. Mezclas de 5 % o 10 % de bioetanol anhidro en la gasolina se denominan E5 y E10, respectivamente (Dufey, 2006). El bioetanol también puede utilizarse en concentraciones más altas como el E85 o E95 (95% bioetanol y 5% gasolina). La mezcla más popular se conoce como E85 (85 % bioetanol y 15 % gasolina). En Brasil el bioetanol como combustible se utiliza puro o mezclado con gasolina en una mezcla de 24 % bioetanol y 76 % gasolina. En los Estados Unidos, mayoritariamente se utiliza la mezcla E85 pero varios estados utilizan E10 (Balat y col., 2007).

En la Tabla 1, se muestran los típicos usos del bioetanol combustible y los materiales a partir de los cuales se obtiene a nivel mundial.

Tabla 1. Tipo de producción global de bioetanol

País	Típico uso	Materia prima
Brasil	E26	Caña de azúcar
Estados Unidos	E10, E85	Maíz, sorgo
China	E10	Maíz, mandioca, caña de azúcar, boniato, arroz
India	E5	Caña de azúcar
Colombia	E10	Caña de azúcar
Tailandia	E10	Caña de azúcar, tapioca, mandioca
Perú	E7.8	Caña de azúcar
Suiza	E5, E85	Forestal, trigo
Uruguay	E5	Caña de azúcar, sorgo dulce

Fuente: Dufey, 2006.

La necesidad de obtener alcohol deshidratado con el fin de ser usado como aditivo oxigenante de la gasolina, impuso una serie de retos a la industria y a los centros de investigación, a fin de reducir los costos energéticos de la recuperación de etanol cumpliendo los correspondientes estándares de calidad. Adicionalmente, el impacto ambiental que presentan algunas tecnologías tradicionales de separación hizo que la investigación sobre esquemas alternativos y no convencionales sea mucho más intensa (Montoya y col., 2005; Sánchez y Cardona, 2005).

Las necesidades de promover el desarrollo de zonas rurales deprimidas, reducir la dependencia de combustibles fósiles agotables y generalmente importados y de disminuir las emisiones, en particular de dióxido de carbono, han conducido a diferentes respuestas mundiales de países o de bloques regionales, el desarrollo de políticas y programas de promoción de fuentes renovables de energía (IEA, 2008; CEPAL – GTZ, 2003; CEPAL, OLADE, GTZ, 2003; Dufey, 2006).

Teniendo en cuenta que el costo de la producción de biocombustibles es más alto que los de los combustibles convencionales, se requiere de políticas públicas para apoyar y subsidiar la producción de biocombustibles competitivos en las primeras etapas de desarrollo industrial. El uso de instrumentos de política tales como el establecimiento de objetivos nacionales para la mezcla de biocombustibles con combustibles estándares, los beneficios fiscales, subvenciones y garantías de préstamos para fomentar una mayor producción y consumo a través de la normativa se encuentra detrás del desarrollo de este mercado (Dufey, 2006).

La cadena productiva de la obtención de etanol incluye la obtención de la materia prima, su transporte hasta el centro de transformación (destilería, planta industrial), transformación en la forma de energía final, distribución y uso final. La producción de bioenergía no necesariamente implica menor consumo neto de petróleo, menor emisión neta de gases de efecto invernadero o buenas condiciones laborales en las zonas rurales. Se tiene el riesgo de comprometer la disponibilidad de suelo para la producción de alimentos y de fibras, provocando escasez y aumento de precios en los mismos. El costo elevado de la bioenergía, ha llevado en el pasado a aplicar subsidios y créditos que pueden no ser sostenibles por el sistema tributario y financiero (DSD, 2001; Smeets y col., 2006).

El bioetanol se produce por fermentación, generalmente usando levaduras, de un mosto preparado a partir de azúcares (caña de azúcar, sorgo dulce, remolacha azucarera, suero de leche), amiláceos (cereales o raíces como maíz, sorgo grano, boniato) o celulósicos (residuos forestales, paja, plantas perennes). Los materiales azucarados tienen azúcares simples solubles directamente fermentables (sacarosa, glucosa, fructosa, lactosa). En cambio los materiales con almidón o celulosa, requieren etapas previas de hidrólisis o sacarificación para la obtención de los azúcares simples fermentables. El etanol producido por fermentación, se separa por destilación y posterior deshidratación.

La Figura 1 esquematiza las distintas etapas involucradas en el proceso de conversión de la biomasa en azúcares fermentables y producción de etanol.

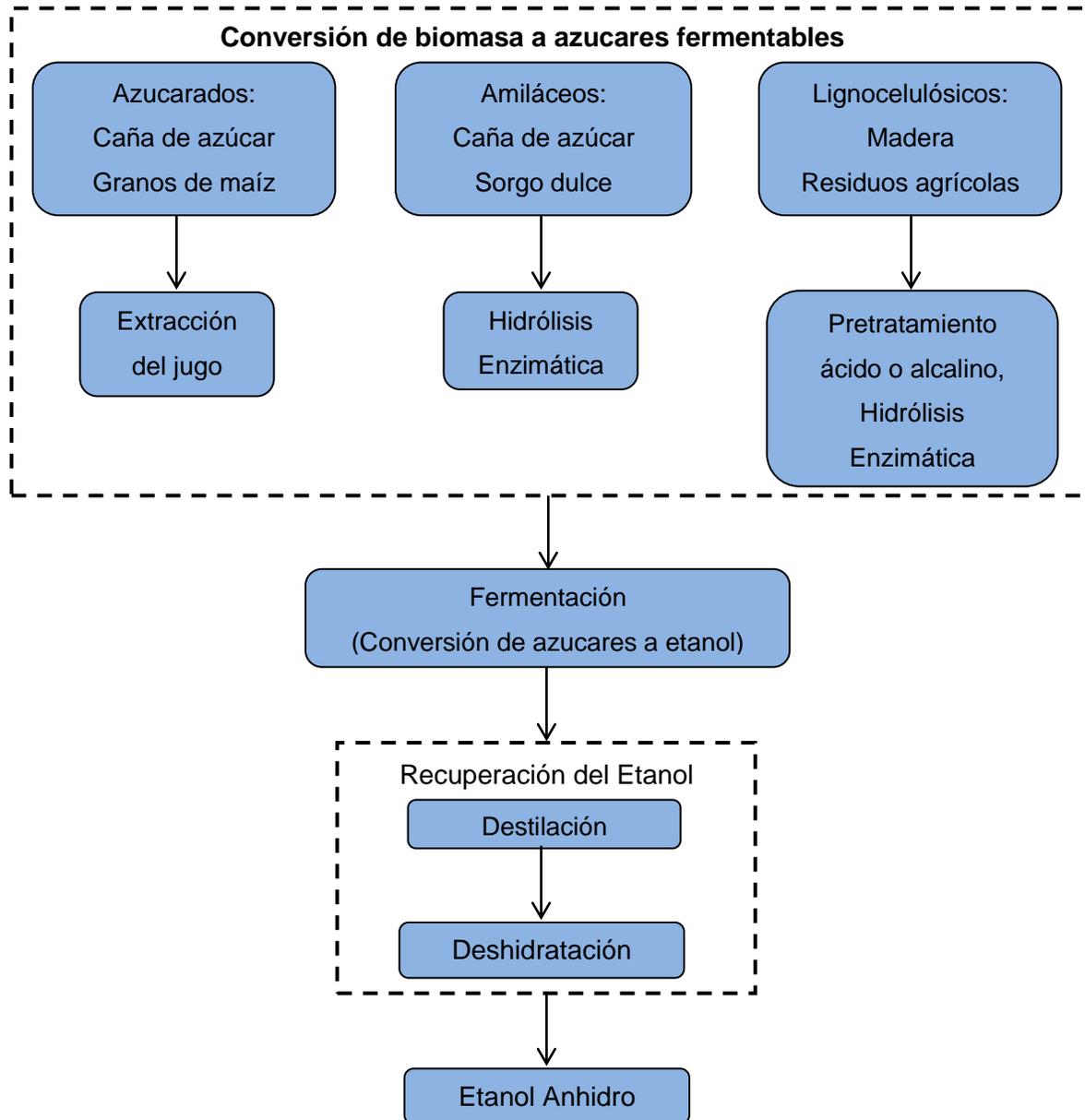


Figura 1. Proceso de conversión de biomasa a bioetanol anhidro

1.4. Producción de bioetanol en el mundo

El bioetanol se ha convertido en una de las opciones de energía más importantes en el mundo y actualmente representa más del 90 % del suministro mundial de biocombustibles líquidos. Los principales productores de bioetanol son Estados Unidos de América y Brasil, en el primero, el bioetanol se obtiene por hidrólisis y posterior fermentación del almidón de maíz, mientras que en el segundo, se produce mediante la fermentación de la sacarosa extraída de la caña de azúcar. La producción mundial de bioetanol en el año 2014 superó los 24,000 millones de galones, de los cuales, Estados Unidos produjo 14,300 millones, lo que equivale al 58.20 % de la producción mundial total, Brasil obtuvo el 25.20 %, Europa el 5.88 %, China 2.58 %, Canadá 2.08 %, Tailandia 1.26 %, mientras que Argentina 0.65 % e India 0.63 % de la producción mundial. Entre estos países la producción mundial fue de 96.48 %, el restante 3.52 % lo produjeron el resto de los países como se muestran en la tabla 2 (R.F.A. 2014).

Tabla 2. Producción Mundial de Etanol en 2014

País/Continente	Millones de galones
Estados Unidos	14,300
Brasil	6,190
Europa	1,445
China	635
Canadá	510
Tailandia	310
Argentina	160
India	155
Resto del mundo	865
Total	24,570

Fuente: Análisis de la RFA de las estimaciones públicas y privadas

El gran consumo y la alta demanda de la gasolina, generan graves problemas económicos y ambientales. La naturaleza no renovable de la gasolina provoca que cada vez sea más difícil satisfacer las necesidades de su consumo, lo que causa el aumento continuo en su precio. Por otro lado, al evaporarse y al ser quemada genera gases tóxicos tales como monóxido y dióxido de carbono, óxidos nitrosos, óxidos de azufre e hidrocarburos no quemados; que favorecen a la contaminación del aire y al calentamiento global. La combustión de un galón de gasolina genera 19 libras de dióxido de carbono, el cual es el más importante gas de efecto invernadero. Para disminuir la dependencia de la gasolina y los problemas ambientales que se generan, se impulsa la búsqueda y el estudio de fuentes de energía renovables que sean amigables con el medio ambiente y que generen ganancias económicas.

Estudios han demostrado que, si se considera un ciclo completo de producción, usar bioetanol en lugar de gasolina reduce las emisiones de gases de efecto invernadero entre el 19 % y el 52 %, dependiendo de la fuente de energía usada durante el proceso de producción del bioetanol (Wang y col., 2007).

1.5. Producción de bioetanol en América

Además de Brasil y Estados Unidos, que son los dos mayores productores de biocombustibles en el continente americano y en el mundo, otros países producen etanol como biocombustible (Álvarez, 2009):

Tabla 3. Producción de bioetanol en América

País	Millones de litros
Canadá	800
Colombia	284
El Salvador	277
Costa Rica	149
Perú	30
Argentina	20
Paraguay	18

Otros países como Guatemala (79 ML en 2006), Cuba (45 ML), Ecuador (45 ML), México (49 ML) y Nicaragua (30 ML), también producen etanol pero no tiene un uso final como biocombustible.

1.6. Producción de bioetanol en México

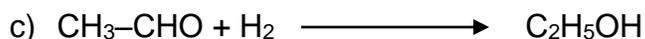
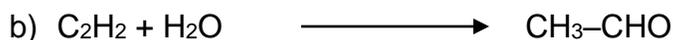
El uso de biocombustibles en México es casi inexistente aún, no obstante, el país produce etanol para su uso en bebidas alcohólicas, productos farmacéuticos y alimenticios, como solvente y reactivos industriales. El etanol producido actualmente proviene del jugo de la caña de azúcar y se obtiene en algunos ingenios azucareros, a través de la fermentación del jugo y la destilación. El gobierno de México inició una serie de medidas tendientes a crear un mercado interno de bioetanol, para elevar los niveles de eficiencia en el uso final de la energía y para disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero.

El 22 de agosto de 2005 fue publicada la Ley de Desarrollo Sustentable de la Caña de Azúcar, en la cual se fundan los lineamientos para el aprovechamiento futuro de la caña de azúcar como energético con base en estudios y proyectos de desarrollo y aprovechamiento del etanol como carburante y oxigenante de gasolina, a partir del aprovechamiento del bagazo de caña con fines de industrialización para la cogeneración de energía y la obtención de gas sintético. Las líneas actuales de desarrollo de biocombustibles en México, de acuerdo a esta ley y diversos estudios de la Secretaría de Energía, parten de dos materias primas con niveles altos de producción en el país, que a saber son la caña de azúcar y el maíz amarillo. Se plantea la utilización de trigo, sorgo, yuca y remolacha azucarera o betabel, además de algas verdes, para la obtención de biocombustibles, principalmente el etanol. En el artículo 11 de esta ley, fracción VIII, se estipula el otorgamiento de permisos para la producción de biocombustibles a partir de granos de maíz, pues los mismos sólo serán otorgados por la Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (SAGARPA) cuando existan inventarios excedentes de producción interna de maíz para satisfacer el consumo interno (Álvarez, 2009).

1.7. Procesos de producción de etanol

1.7.1. Síntesis a partir del Carburo de Calcio

En este proceso se trata carburo de calcio con agua para obtener acetileno, el acetileno reacciona con el agua en medio ácido y en presencia de sulfato de mercurio, dando lugar a la formación de aldehído-acético el que se reduce catalíticamente a etanol. Las reacciones que se producen son:



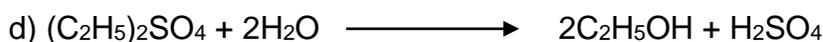
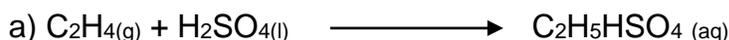
Del acetileno obtenido por la reacción a), se puede fabricar etileno mediante su hidrogenación:



Este etileno, al igual que el obtenido de otras fuentes, se puede utilizar también como materia prima para la síntesis del alcohol (Tinetti y Espinal, 2009).

1.7.2. Síntesis a partir de etileno y ácido sulfúrico

Este fue el primer proceso de síntesis, utilizado comercialmente para producir etanol. Las reacciones que se dan en este proceso son como siguen:



En el proceso se lleva a cabo la absorción del etileno purificado, en torres conteniendo ácido sulfúrico para obtener los sulfatos de etilo. Estos sulfatos son hidrolizados continuamente con agua y el alcohol etílico se puede purificar para producir alcohol al 95 % ó alcohol anhidro. El éter etílico que se obtiene como subproducto proviene de la reacción secundaria:



La solución de sulfatos pasa a un sistema de auto evaporación para eliminar el etileno disuelto y la solución pasa a un hidrolizador. Los productos hidrolizados se mandan a columnas donde se separa el ácido sulfúrico (que sale al 45 %), que se reconcentra para volver a usarlo. El alcohol etílico y el éter etílico formados, se separan por destilación y el alcohol etílico es tratado luego según la calidad del alcohol que se quiera producir (Tinetti y Espinal, 2009).

1.7.3. Hidratación directa del etileno

Todas las fábricas nuevas en donde se obtiene etanol sintético, usan el proceso de hidratación directa que se basa en la reacción:



El éxito comercial del proceso depende termodinámicamente de lograr las siguientes condiciones:

- a) El uso de un catalizador que permita buenos rendimientos a bajas temperaturas.
- b) El uso de altas presiones.
- c) El uso de etileno de alta pureza para que se pueda recircular sin gran acumulación de inertes.

En el proceso, la alimentación de etileno es comprimida antes de unirla a la corriente de recirculación. Se añade agua en una relación de 0.6 moles de agua por mol de etileno y la mezcla se calienta a 300 °C. Luego se pasa por el reactor catalítico donde una fracción de la mezcla se transforma a etanol. Los efluentes del reactor pasan a un intercambiador de calor donde son parcialmente condensados, después de lavarlos con sosa cáustica diluida, se pasa a un segundo cambiador y sobre un separador de alta presión, para dar una corriente líquida y otra gaseosa. El condensado se purifica y el vapor se recicla. La pureza del producto obtenido es del 95 % (Tinetti y Espinal, 2009).

1.7.4. Síntesis a partir de dióxido de carbono

En este proceso, el dióxido de carbono se reduce a monóxido de carbono pasándolo a través de carbón encendido:



En la síntesis de Fisher se produce también la siguiente reacción:



También se puede utilizar gas natural como materia prima. En este caso, el gas natural es sometido a una combustión parcial para convertirlo en una mezcla constituida principalmente por monóxido de carbono e hidrógeno. La mezcla de monóxido e hidrógeno se pasa sobre un catalizador obteniéndose así el alcohol etílico. (Tinetti y Espinal, 2009).

1.7.5. Producción de bioetanol por fermentación

Para la producción de etanol por fermentación se puede partir de tres clases de materia prima: a) azúcares: melaza, sorgo, remolacha, caña de azúcar, etc. b) almidón: granos de cereales, tubérculos, etc. c) celulosa: madera, residuos agrícolas, etc. Las materias sacarinas fermentan directamente; las feculentas contienen almidón que debe ser primero hidrolizado (con enzimas, malta, mohos o ácidos) a azúcares fermentables; y las celulósicas son convertidas a azúcares por hidrólisis con ácidos inorgánicos (aunque se está difundiendo el uso de la enzima celulosa para esta función). (Tinetti y Espinal, 2009).

La fermentación alcohólica es un proceso biológico de fermentación en plena ausencia de oxígeno, originado por la actividad de algunos microorganismos que procesan los hidratos de carbono para obtener como productos finales: un alcohol en forma de etanol y dióxido de carbono (CO₂) en forma de gas.

Para la producción de etanol de 96-96.5 % v/v de uso farmacéutico, se debe añadir una columna para eliminar los productos de bajo punto de ebullición y para la producción de etanol anhidro se necesita una columna que le elimine el agua. La mayoría de los avances en el proceso de destilación, se han orientado hacia el ahorro del consumo de vapor y el mejoramiento de la calidad del alcohol (Tinetti y Espinal, 2009).

1.8. Proceso de separación del etanol

La separación y recuperación del etanol para las diferentes materias primas es prácticamente la misma, lo que facilita la utilización de diferentes microorganismos en la fermentación de acuerdo a su disponibilidad en el mercado, ya que la mayoría de los cultivos son zafrales.

La concentración de alcohol en los caldos de cultivos resultantes de los procesos de fermentación, oscila entre 2.5 y 10 % (m/m). El etanol anhidro (de calidad superior al 99 % (v/v)), se obtiene por destilación y deshidratación. Se requiere de etanol deshidratado cuando se utiliza el alcohol como aditivo en la gasolina, ya que en presencia de agua, la combustión del etanol puede traer fallas en el motor (Wyman, 1994; Sánchez y Cardona, 2005).

Para obtener la calidad de etanol anhidro, se debe someter al mosto fermentado a dos etapas de destilación. En la primera destilación se obtiene alrededor del 55 % (v/v) de etanol en la parte superior, y en el fondo la vinaza. En la segunda destilación se obtiene una mezcla etanol-agua del (95-96) % (v/v) en etanol, que corresponde al azeótropo.

La vinaza contiene residuos de la materia prima utilizada y levadura. En una destilería, la vinaza puede producirse en una relación de 20 L por litro de etanol obtenido. Es un material con alta carga orgánica pero rico en nutrientes. Una manera de disponerlo puede ser como riego de suelos, alimento para animales o aplicarle un tratamiento a este efluente antes de realizar su disposición. En el caso de producción de etanol a partir de granos, la vinaza puede ser procesada y vendida como subproducto con alto contenido de proteínas (DDG).

La operación unitaria más utilizada para la última etapa de deshidratación del etanol es la adsorción. Las plantas modernas de etanol anhidro utilizan un sistema de tamiz molecular (Bothast y Schlicher, 2005; Kwiatkowski y col., 2006; Kumar y col., 2011; Dias y col., 2011).

Los tamices moleculares son materiales granulares rígidos de formas esféricas o cilíndricas, elaborados a partir de aluminosilicatos de potasio. La molécula de agua tiene un tamaño menor al de los caminos intersticiales de los tamices, mientras que el etanol no. De esta manera el agua se adsorbe en la superficie interna de los tamices, separando la mezcla etanol-agua que resulta de la destilación convencional (Sánchez y Cardona, 2005). También se puede realizar otra destilación azeotrópica, utilizando como agente azeotrópico otros compuestos como benceno, ciclohexano, heptano o la gasolina. Estos agentes eliminan el agua restante en un azeótropo ternario que contiene un poco de alcohol, el agente y el agua. El dietil éter se utiliza también como un agente azeotrópico para eliminar el agua en un azeótropo binario (Klass, 1998).

1.9. Destilación

La destilación es el método de separación de sustancias químicas puras, más antiguo e importante que se conoce. No obstante, hoy en día es un área de investigación relevante, con un gran impacto tanto en el ámbito industrial como en el universitario.

La destilación es la separación de una mezcla líquida por vaporización parcial de la misma; la fracción vaporizada se condensa y se recupera como líquido. La forma de destilación más antigua es la que se realiza para obtener bebidas alcohólicas. Así, al calentar una mezcla que contiene agua y alcohol, los componentes más livianos, en este caso el alcohol, se concentran en el destilado. Las columnas de destilación, elementos utilizados para llevar a cabo este proceso, son el resultado de la evolución tecnológica en la que se hace exactamente lo mismo sólo que de una manera más eficaz: a través de una serie de etapas hay evaporaciones y condensaciones escalonadas, acopladas entre sí (UDEP., 2003).

La destilación se aplica en casi toda la industria química. Históricamente, el gran interés en la destilación proviene de la industria del petróleo para obtener el combustible que usamos habitualmente, o tantos otros derivados como los

plásticos. Gran parte de la investigación en destilación se ha realizado en este sector, que utiliza siempre la modalidad "continua" porque las cantidades en juego son muy grandes. En tanto, la destilación del método "batch" se utiliza en la industria pequeña y mediana -farmacéutica, alimenticia; de transistores, por citar unos pocos ejemplos-. Como puede apreciarse, el campo de uso de ambos tipos de destilación es muy completo. El proceso de destilación es fundamental en la elaboración de numerosos productos industriales, aunque sin duda es la industria petroquímica, el área industrial en la cual el proceso de destilación adquiere una mayor importancia.

Las columnas de destilación utilizadas para realizar el proceso, constituyen un porcentaje significativo de la inversión que se realiza en plantas químicas y refinerías de todo el mundo. El coste de operación de las columnas de destilación es a menudo, la parte más costosa de la mayoría de los procesos industriales en los que interviene. Por ello, el disponer de técnicas prácticas para modelar columnas de destilación más o menos realistas y el desarrollar sistemas de controles eficaces y fiables es muy importante, con el fin de conseguir, un funcionamiento eficaz y seguro de los sistemas de destilación industriales (UDEP., 2003).

1.10. Métodos de destilación

La destilación se puede hacer en la práctica siguiendo dos métodos fundamentales. El primero de ellos se basa en la producción de vapor mediante la ebullición de la mezcla líquida que se desea separar, procediendo posteriormente a la condensación de vapor sin que exista recirculación de líquido que se ponga en contacto con el vapor que asciende. El segundo método se basa en la recirculación de parte del condensado hacia la columna, en condiciones tales que el líquido que desciende entra en contacto con el vapor que se dirige hacia el domo. Cualquiera de estos dos métodos se pueden llevar a cabo indistintamente de forma continua o discontinua (Schmitz, 1999).

Existen tres tipos de destilación que se verifican en una sola etapa y que no incluyen rectificación:

- 1) Destilación flash o de equilibrio.
- 2) Destilación simple por lotes (*batch*) o diferencial.
- 3) Destilación simple con arrastre de vapor.

1.10.1. Destilación flash o de equilibrio

La destilación de equilibrio implica la vaporización de una fracción determinada de una carga de líquido lo que permite que el vapor establezca un equilibrio con el líquido, entonces se separan las fases vapor y líquido que pueden obtenerse por lotes o en régimen continuo. Este tipo de destilación es eficaz, en la separación de componentes que presentan una gran diferencia en sus temperaturas de ebullición. No resulta eficaz en la separación de mezclas donde sus componentes presentan puntos de ebullición cercanos entre sí.

La destilación de equilibrio no es de gran importancia en la destilación de dos componentes. Este método se utiliza con sistemas multicomponentes, como en la refinación del petróleo, donde la mezcla que es el petróleo se calienta a presión en alambiques formados por tubos, se elimina la presión y el líquido calentado se vaporiza por la expansión brusca que se produce en condiciones aproximadas a las de equilibrio con el líquido recalentado (Guerrero, 1987).

1.10.2. Destilación simple por lotes (*batch*) o diferencial

En la destilación diferencial o destilación *batch*, normalmente se opera sin reflujo llevando continuamente el vapor que se genera hasta un condensador. La destilación diferencial se aproxima a los procesos comerciales discontinuos, en los que el vapor se elimina a medida que se va formando sin condensación apreciable. No obstante, este proceso no es efectivo como método de separación, en el caso en que los componentes a separar tengan muy alejados sus puntos de

ebullición y los métodos que producen separaciones claramente definidas no son necesarios aun cuando sea posible utilizarlos. Es por esto, que la destilación diferencial es generalmente utilizada para separar mezclas azeotrópicas a pequeña y mediana escala.

La operación se realiza llevando a ebullición la mezcla líquida inicial y retirando continuamente el vapor generado; a medida que transcurre la operación el líquido remanente se empobrece del componente más volátil, elevándose continuamente la temperatura de ebullición de la mezcla; del mismo modo, el vapor generado es cada vez más pobre respecto al componente más volátil y su temperatura de condensación aumenta continuamente (Guerrero, 1987).

1.10.3. Destilación simple con arrastre de vapor

Los líquidos de alto punto de ebullición no pueden ser purificados por destilación a presión atmosférica, puesto que los componentes de la mezcla líquida podrían descomponerse a la elevada temperatura que se requiere.

Con frecuencia, las sustancias de elevada temperatura de ebullición son casi insolubles en agua; entonces se logra una separación a temperatura más baja por medio de la destilación por arrastre de vapor. Este tipo de destilación se emplea generalmente en la industria alimenticia para eliminar muchos contaminantes y sabores de grasas y aceites comestibles (Guerrero, 1987).

1.11. Tipos de columnas de destilación

Hay varios tipos de columnas de destilación, cada una diseñada para un determinado tipo de separación y cada una difiere de la otra en términos de complejidad. Una manera de clasificar las columnas de destilación es observar como operan. Por tanto tenemos (UDEP., 2003):

- Columnas *batch*
- Columnas continuas

La elección de uno u otro tipo de destilación, depende a menudo de la clase de industria y de la cantidad a procesar. Cuando se trata de destilar grandes volúmenes, las operaciones continuas son las más convenientes. En cambio, cuando las cantidades son más pequeñas, como es el caso en la industria alimenticia, alcoholera, farmacéutica, de química fina (aditiva, aromatizante), o de las muy especializadas, se prefiere la destilación batch.

Para lograr el íntimo contacto entre la fase líquida y la fase vapor con objeto de establecer el intercambio de materia entre ambas fases, interesa que la superficie y el tiempo adecuado sean suficientes. Este contacto se logra mediante dos dispositivos diferentes: el de los platos de borboteo que retienen el líquido a través del cual se ve obligado a pasar el vapor y el de los cuerpos de relleno, que llenan el interior de la columna verificándose el intercambio entre fases sobre la superficie de estos dispositivos (UDEP., 2003).

1.11.1. Columnas *Batch*

En una operación batch, la alimentación a la columna es introducida por lotes. Esto es, la columna se carga con un lote y es entonces cuando se lleva a cabo el proceso de destilación. Cuando el objetivo deseado es alcanzado, se introduce el siguiente lote de alimentación.

1.11.2. Columnas continuas

En contraste con el tipo anterior de columnas, una columna continua recibe un flujo de alimentación continuo. No ocurren interrupciones a menos que se presenten problemas con la columna o en los alrededores de las unidades de proceso. Son capaces de manejar grandes cantidades de material prima y son las más comunes de los dos tipos.

1.12. Procesos para la deshidratación de etanol

Los problemas de azeotropía de la mezcla etanol-agua, han exigido la consideración de diferentes alternativas para eliminar o superar el azeótropo. Esta búsqueda ha generado opciones que se han encaminado fundamentalmente a la reducción del consumo energético, demandado por la operación de deshidratación del alcohol. Las técnicas de destilación y sus modificaciones, abarcan desde la operación al vacío hasta la adición de solventes de separación para modificar o eliminar la condición de azeotropía del sistema.

La solución de etanol-agua forma un azeótropo con una composición de 89.4 % mol de etanol y 10.6 % mol de agua, a 78.2 °C y presión atmosférica estándar. Por lo tanto, se requiere un proceso especial para la eliminación del agua restante para la fabricación de etanol anhidro (Kumar y col., 2010).

Varios procesos para producir etanol anhidro se han utilizado. Estos incluyen: (i) proceso de deshidratación química, (ii) deshidratación por el proceso de destilación al vacío, (iii) deshidratación por proceso de destilación azeotrópica, (iv) proceso de destilación extractiva, (v) proceso de destilación salina, (vi) deshidratación por proceso de tamices moleculares, (vii) proceso de pervaporación y (viii) procesos híbridos.

Estos procesos de fabricación de etanol anhidro se han mejorado continuamente, debido a que cada vez los requisitos son más estrictos para la cantidad y la calidad de este producto (Kumar y col., 2010).

1.12.1. Proceso de deshidratación química

Existen procesos de deshidratación química que someten el etanol, a la acción de sustancias extremadamente higroscópicas que forman hidratos fijos con el agua. Las principales sustancias empleadas para este propósito son la cal viva, cloruro de calcio, carbonato de potasio, etc. (Black y Distler, 1972).

El método más antiguo para la producción de etanol anhidro es la deshidratación con óxido de calcio. El óxido de calcio reacciona con el agua para formar hidróxido de calcio. En este proceso, la solución de etanol-agua es mezclada con óxido de calcio en una proporción aproximada de 4.2 kg (o más) de cal viva (óxido de calcio), para cada kg de agua para ser eliminados (como se determina con un hidrómetro) y se deja reaccionando durante 12-24 h con agitación ocasional. El hidróxido de calcio es insoluble en el etanol, por lo que el etanol relativamente puro (99.5 % en peso) asciende a la parte superior del recipiente y el hidróxido de calcio se deposita en el fondo. El método habitual para separar la cal y el hidróxido de calcio del etanol es mediante destilación (Kumar y col., 2010).

Durante la destilación, la temperatura debe permanecer exactamente en el punto de ebullición del etanol. Alternativamente, pero menos deseable, el etanol se puede extraer cuidadosamente decantando y filtrando para eliminar las partículas en suspensión que le da una apariencia lechosa.

El hidróxido de calcio se puede convertir de nuevo en óxido de calcio y ser reutilizado. Sin embargo, las temperaturas requeridas son bastante altas a menos que se utilizara un horno de secado al vacío. Aunque la cal es relativamente barata y este proceso puede producir una muy alta calidad de etanol anhidro, sin embargo es un proceso *batch* con una recuperación de 97-98 % y es costoso debido a las altas entradas de energía requeridas. Por lo tanto, este proceso ha sido suprimido (Kumar, y col., 2010).

1.12.2. Deshidratación por proceso de destilación al vacío

Es una de las primeras técnicas utilizadas para eliminar el azeótropo etanol-agua, aprovechando el efecto conseguido al disminuir la presión del sistema y así obtener etanol anhidro. En la actualidad ha sido desplazada por técnicas de destilación que utilizan agentes de separación (Black, 1980).

El sistema para obtener etanol anhidro consta de dos columnas consecutivas; en la primera se alimenta una solución diluida para llevarla hasta una composición cercana a la azeotrópica y luego ésta se lleva a la segunda columna, donde se hace vacío para deshidratar el etanol y obtener una composición por encima del 99 % en volumen.

El incremento de la relación de reflujo y el número de etapas requerido para la separación no tiene influencia marcada sobre la eficacia de la misma, de tal manera que para obtener un producto de alta pureza es necesario utilizar columnas de deshidratación con un gran número de etapas (por encima de 40) y con altas relaciones de reflujo, incurriendo en elevados consumos energéticos y altos costos de construcción de la torre (diámetros elevados) (Black, 1980). En la Figura 2 se presenta un diagrama esquemático del proceso.

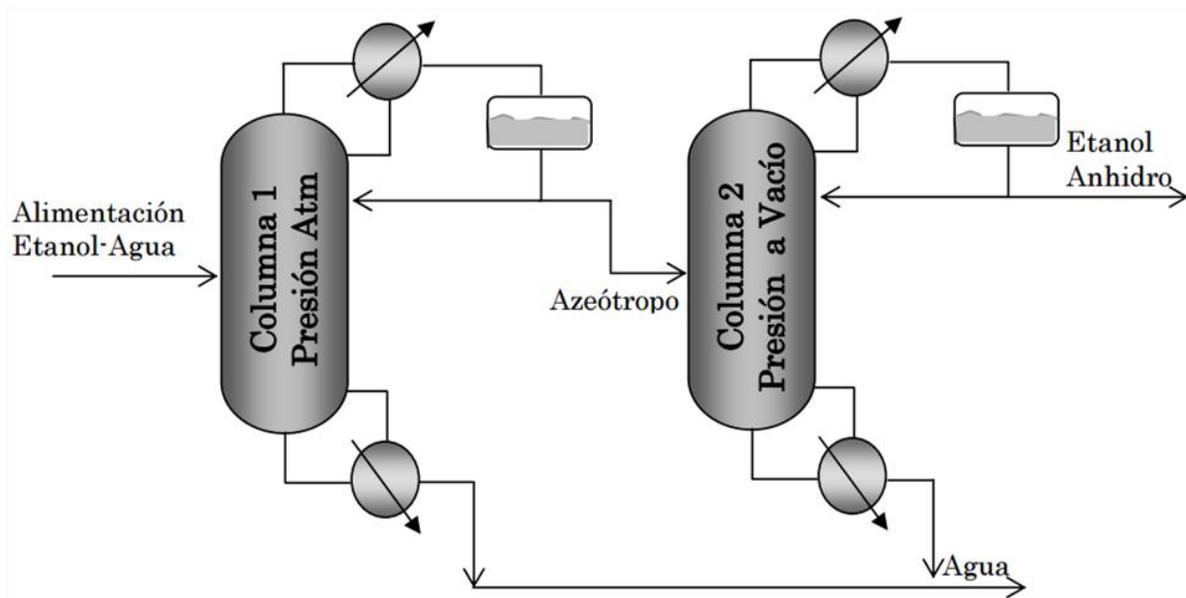


Figura 2. Esquema del proceso de destilación al vacío

1.12.3. Deshidratación por proceso de destilación azeotrópica

En los sistemas de destilación azeotrópica, se aprovecha la adición de un agente de separación que modifique la condición de azeotropía de la mezcla a una más favorable. Los agentes de separación que inducen la formación de dos fases líquidas (mezclas heterogéneas), se utilizan para separar mezclas azeotrópicas. La efectividad de tales agentes está en el aprovechamiento de la separación de fases, para lograr que la composición del alimento se encuentre en una región favorable para la operación de la columna (Pham y Doherty, 1990).

El agente de separación se selecciona con criterios económicos, de baja toxicidad, de eficiencia en la separación y de conservación de energía. El pentano y el ciclohexano han demostrado tener los mejores rendimientos desde el punto de vista del consumo energético; sin embargo, industrialmente son muy utilizados el benceno y el dietil éter (Perry, 1992). El pentano es muy volátil y por lo tanto las pérdidas por evaporación son considerables, situándolo en desventaja con relación a otros agentes de separación. El benceno, que se utilizó durante muchos años, ha perdido aceptación por su toxicidad (Pinto y col., 2000), impidiendo la aplicación del etanol obtenido con fines farmacéuticos y alimenticios (K-Engineering, 1993), y obligando a que algunas de las plantas existentes cambiaran de tecnología para la producción de alcohol anhidro.

El sistema de deshidratación consta de tres columnas; al igual que en la destilación al vacío, la primera se utiliza para concentrar la solución alcohólica hasta un punto cercano al azeotrópico. La segunda, conocida como deshidratadora y en la que se alimenta un agente de separación, permite obtener como producto de cima un azeótropo heterogéneo que arrastra el agua y que se condensa para llevarlo luego a un decantador, en el que se produce una separación de fases y se hace la reposición del agente de separación. La fase liviana constituye la mayor parte de la corriente de reflujo de la columna y la fase pesada se envía como corriente de destilado a una columna de recuperación de

benceno; una parte de la fase pesada se utiliza como reflujo en algunas ocasiones para ajustar parámetros en la columna (Doherty y Malone, 1995). Como producto de fondos de la columna deshidratadora se obtiene etanol anhidro.

En esta columna el consumo típico de vapor es de 1.5 kg por cada litro de etanol anhidro producido, con una presión entre 102 y 171 kPa (15 y 25 psig). La tercera columna, conocida como recuperadora, se alimenta con la fase acuosa del azeótropo formado para retirar el solvente remanente y devolverlo a la columna de deshidratación. En esta columna el consumo típico de vapor es de 0.78 kg por cada litro de etanol anhidro producido (Stupiello, 2003). En la Figura 3 se presenta un diagrama esquemático del proceso.

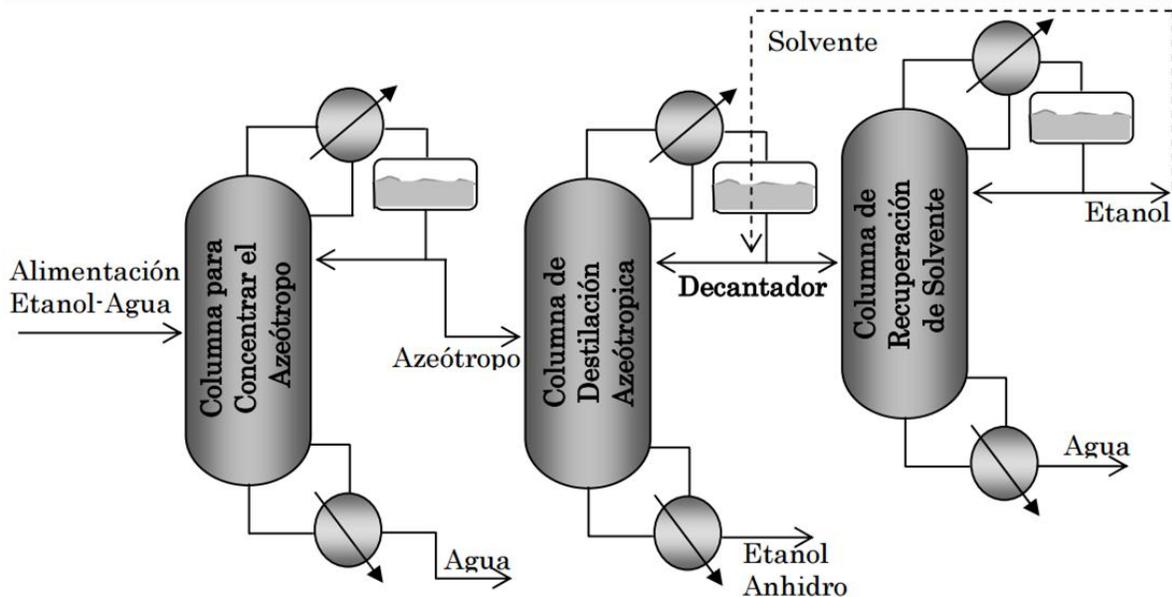


Figura 3. Esquema del proceso de destilación azeotrópica

En un estudio realizado por Kosuge y Mortaheb (2004), se evalúa el efecto de la velocidad de transferencia de masa sobre la destilación azeotrópica con benceno. Allí se encontró que la separación en la columna deshidratadora, es más eficaz a medida que se cuenta con mayor área libre en el plato y cuanto mayor sea la altura del vertedero. Por otro lado, también se concluye que la separación es mejor cuando la concentración del vapor de cima se aproxima a la del azeótropo ternario y, cuando aumenta la relación de reflujo y el flujo de agente recirculado. Sin embargo, esto último debe estar acompañado de un análisis económico que permita establecer los valores óptimos, sin acarrear altos consumos energéticos en la operación.

1.12.4. Proceso de destilación extractiva

La destilación extractiva, es un proceso comúnmente empleado en la industria química para separar mezclas con puntos cercanos de ebullición y azeotrópicas. En este proceso, generalmente se añade un solvente de alto punto de ebullición para alterar el coeficiente de actividad y así incrementar el factor de separación. El sistema de destilación extractiva está compuesto de dos columnas. La primera, la columna extractiva, se alimenta tanto la mezcla azeotrópica como el solvente y se lleva a cabo el rompimiento del azeótropo. La segunda, la columna de recuperación, se alimenta la corriente del fondo de la columna de extracción y el solvente se recupera para ser recirculado a la columna principal de extracción. En la Figura 4, se muestra el clásico diagrama de flujo para el sistema de destilación extractiva (Huang y col., 2008).

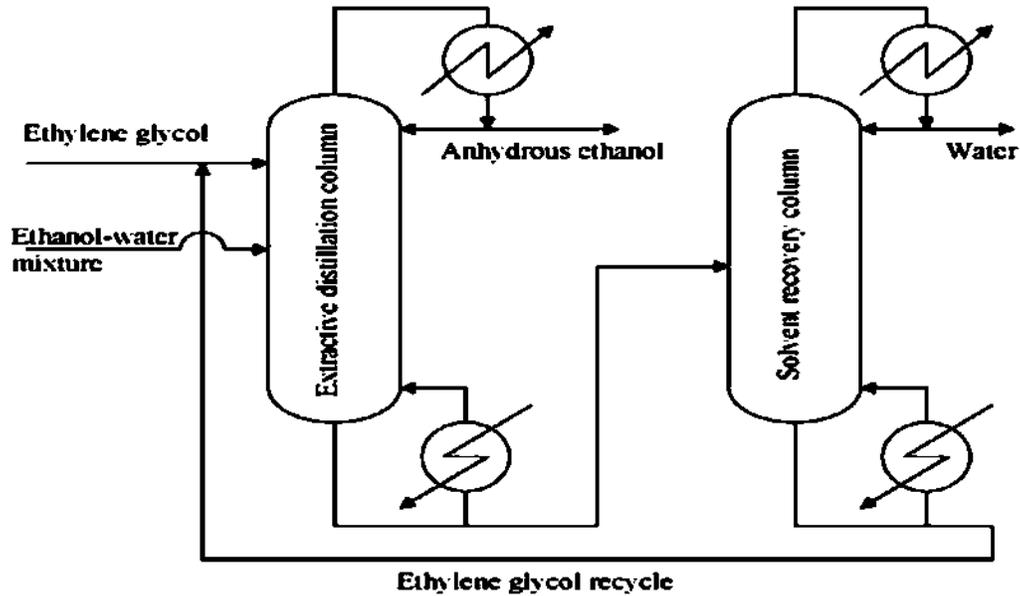


Figura 4. Esquema del proceso de destilación extractiva

La selección del solvente en la destilación extractiva, involucra numerosas sustancias para determinar sus eficacias en la ayuda de la separación para obtener el componente clave. Los criterios para poder determinar la eficiencia del solvente en general, están relacionados con el cambio de la volatilidad relativa que provoca en la mezcla al ser adicionado con el consumo de energía que se genera, con la relación entre los costos del solvente y la cantidad de solvente a emplear, y además con criterios de seguridad. El proceso de destilación extractiva se hace posible cuando el solvente altera de manera selectiva los coeficientes de actividad, para que esto ocurra es necesario una alta concentración de solvente. Las características más importantes de un solvente son (Uyazán y Gil, 2004):

- 1) Debe afectar el comportamiento de la fase líquida de los componentes claves.
- 2) Debe tener un punto de ebullición superior al de los componentes a separar y ser relativamente no volátil, para asegurar su permanencia en la fase líquida.
- 3) No debe formar azeótropos con los componentes de la mezcla a separar.

4) Debe presentar baja viscosidad, baja toxicidad y bajo costo.

En el caso de la mezcla etanol-agua, se han realizado diferentes estudios experimentales (Lee y Pahl, 1985) y de simulación (Alvarado-Morales y col., 2009), donde se muestran que el etilenglicol es un excelente candidato como solvente en la destilación extractiva.

La deshidratación del etanol a partir de soluciones acuosas por este método, ha sido estudiada durante muchos años. Una gran variedad de solventes que eliminan el azeótropo han sido evaluados; entre dichos solventes se encuentran algunos glicoles, aminas, fenoles hidrofóbicos, parafinas, tiofenos y otros. La adición de glicoles como solvente extractivo no solo elimina el azeótropo etanol-agua, sino que también cambia la forma de la curva del equilibrio líquido-vapor en la zona rica en etanol (Uyazán y Gil, 2004).

Además, la efectividad del agente extractivo depende del incremento que produzca en la volatilidad relativa del etanol o del agua. Dado que la presión de vapor del etanol es aproximadamente 2.5 veces mayor que la del agua, resulta conveniente utilizar un agente de extracción hidrofílico que reduzca el coeficiente de actividad del agua, y si es posible, incremente el coeficiente de actividad del etanol; y que además, tenga baja viscosidad y toxicidad (Uyazán y Gil, 2004).

Un estudio de Black y Distler (1972), reporta que la operación extractiva con etilenglicol acarrea altos consumos energéticos; sin embargo, estudios posteriores realizados por Lee (1985), Hanson (1988), Meirelles (1992), y Uyazán (2003), han demostrado que los consumos energéticos son menores (1760 kJ/kg de etanol), y competitivos, comparando con otros procesos existentes de deshidratación de etanol. Los resultados obtenidos por Meirelles (1992) concuerdan con los estudios experimentales reportados por Lee (1985) y Hanson (1988). Como aplicación de estos estudios, en Brasil se montaron algunas plantas productoras de etanol anhidro que utilizan la tecnología de destilación extractiva utilizando etilenglicol como agente de separación (Stupiello, 2003).

1.12.5. Proceso de destilación salina

Con la adición de una sal iónica, soluble y no volátil, se modifica el comportamiento de la fase líquida de la mezcla a separar. En este caso, la sal se alimenta por disolución en la corriente de reflujo caliente de la columna. Con el fin de que sea efectiva la separación, la sal debe ser soluble en ambos componentes de la mezcla a separar dentro de todo el intervalo de composición que se presenta a lo largo de la columna. Por no ser volátil, permanece en la fase líquida, alterando la volatilidad relativa del sistema. No es necesaria una sección de rectificación por encima del plato en el que se alimenta la sal; ésta se recupera del producto de fondos, que se encuentra en su punto de burbuja, con un suministro adicional de calor para evaporar la mayor parte del líquido. La eliminación de la humedad ligada, se consigue fundiendo o calentando la sal hasta una temperatura que permita asegurar que la sal está libre de líquido. Generalmente, por facilidad en la manipulación, se prefiere fundir la sal aunque no siempre es posible por problemas de descomposición; cuando esto último ocurre, se opta entonces por un secado por aspersion (Barba y col., 1985), (Ligero y col. 2003). Un estudio reciente (Llano y Aguilar, 2003), propone dos esquemas para la recuperación de la sal. En un primer esquema, se alimenta una solución alcohólica diluida a la columna salina cuya corriente de fondos es una solución diluida acuosa de la sal, que se lleva a una etapa de evaporación para retirar la mayor parte del agua y luego se somete a un secado por aspersion. El segundo, utiliza una columna de destilación convencional para llevar la solución alcohólica hasta una concentración cercana al 80 %, y posteriormente, se alimenta dicha solución a una columna salina en la que por los fondos se retira una solución mucho más concentrada que la obtenida en el primer esquema y que puede ser sometida directamente al proceso de secado por aspersion. En dicho estudio se concluye que el esquema más competitivo desde el punto de vista energético, es el que utiliza la etapa de preconcentración del alcohol.

Los iones de la sal son generalmente capaces de causar efectos superiores y más selectivos que los causados por las moléculas de un solvente líquido, por lo que se utilizan relaciones en peso sal/alimento de 0.1 como máximo (Ligero y col. 2003).

A diferencia del solvente líquido, el agente salino presenta problemas de transporte, disolución y posterior recristalización, bajas velocidades de disolución, solubilidad limitada en los componentes de la mezcla alimentada y la necesidad de utilizar materiales especiales para prever la corrosión (Barba y col., 1985). Otro problema que limita la utilización de esta técnica es la dificultad para predecir el desempeño y la solubilidad de la sal en un sistema en particular, cuando no se cuenta con datos experimentales.

En la deshidratación del etanol se han utilizado las siguientes sales: cloruro de calcio, cloruro de potasio, cloruro de cobalto (II), cloruro cúprico, cloruro de níquel (II), bromuro de estroncio, acetato de sodio, acetato de potasio, nitrato de calcio, yoduro de sodio y yoduro de potasio (Barba y col., 1985). Se ha reportado que las sales con catión divalente son preferibles debido a que su esfera de hidratación es superior a la de las sales monovalentes (Pinto y col., 2000) Entre los criterios que se tienen en cuenta para elegir la sal están: bajo costo, estabilidad química, alta solubilidad, poca corrosión sobre los materiales, bajo envenenamiento, baja toxicidad y fácil manejo; la literatura reporta que los cloruros y en especial el cloruro de calcio, presentan el mejor comportamiento y balance, a nivel técnico y económico. Además de satisfacer los requisitos mencionados, incrementa fuertemente la volatilidad relativa (Rongqi y Zhanting, 1999).

Un proceso típico de destilación extractiva salina para obtener etanol anhidro, se muestra en la Figura 5. La columna consta de dos secciones de destilación que operan a diferentes presiones. Después de ser sometida a un precalentamiento, una solución diluida proveniente de un fermentador, entra a la sección baja de la columna que se utiliza como sección de despojamiento y opera sin sal; esta sección está limitada a la preconcentración del alimento hasta un grado requerido (cerca del 50 % en peso de etanol); en este caso, este sistema está operando en una región de alta volatilidad requerida y por lo tanto las cargas requeridas son bajas, comparadas con las cargas de una columna diseñada para obtener etanol con una composición cercana a la azeotrópica.

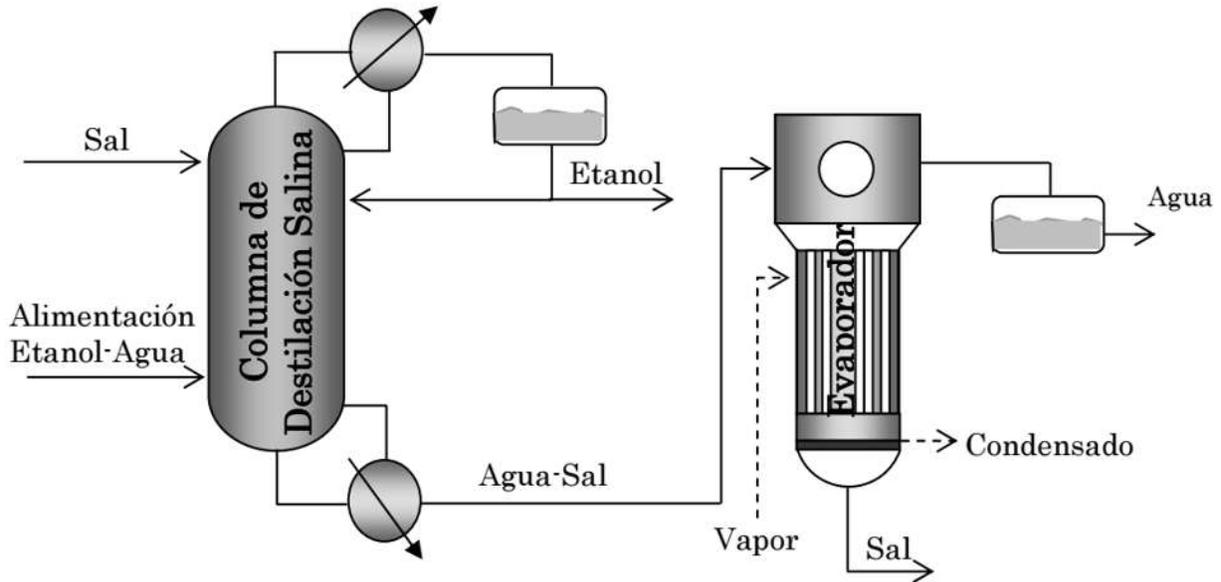


Figura 5. Esquema del proceso de destilación salina

El contenido calorífico del vapor de cima que abandona la sección inferior, se utiliza para el calentamiento de la sal, que abandona los fondos de la sección superior de la columna. La corriente de cima de la sección inferior se alimenta luego a la sección superior de la columna, la cual opera a una presión inferior. En la sección superior de la torre la sal ingresa disuelta en la corriente de reflujo y se tira en la solución salina de fondos, en la que una porción se envía al fermentador mientras que la otra se alimenta a un cristalizador evaporativo y después de un secado final la sal se recircula al sistema (Barba y col., 1985).

1.12.6. Deshidratación por proceso de tamices moleculares

Los tamices moleculares son sustancias granulares de forma cilíndrica o esférica denominados zeolitas, que pueden ser naturales o fabricados a partir de aluminosilicatos de potasio (K-Engineering, Inc., 1993), (Carmo y Gubulin, 1997), (Jacques y col., 1999). Son identificados de acuerdo con el tamaño nominal de los poros internos, cuyo diámetro generalmente es medido en angstroms (Å). Los tamices moleculares, son materiales que se caracterizan por su excelente capacidad para retener sobre su superficie tipos definidos de especies químicas. Estas especies son por lo general solventes (agua la mayoría de las veces), que se desean retirar de una mezcla para la obtención de un producto final con unas especificaciones dadas. Una de las características esenciales en las operaciones que involucran la acción de tamices moleculares, es el que la cantidad de la sustancia a remover por medio del tamiz debe ser baja (Carmo y Gubulin, 1997).

En la gran mayoría de los deshidratadores de etanol se utiliza una zeolita sintética del tipo 3 Å, mientras que las moléculas de agua tienen un diámetro de 2.8 Å y las moléculas de etanol un diámetro de 4.4 Å. De esta manera, las moléculas de agua son atraídas fuertemente dentro de los poros y las moléculas de etanol pasan a través del lecho sin experimentar atracción alguna (Jacques y col., 1999).

El proceso de separación por tamices moleculares, puede operar en fase líquida o vapor. En la operación en fase líquida se utiliza gas caliente para la regeneración del lecho de tamiz, lo que conduce a un deterioro acelerado del tamiz a causa del choque térmico (Jacques y col., 1999).

La regeneración (que no es otra cosa que la remoción del agua absorbida sobre la matriz) se lleva a cabo, haciendo pasar una corriente de gas caliente (N₂ o CO₂) a través del lecho de tamiz molecular. Este gas debe ser químicamente inerte, de alta pureza, con una presión cercana a 1.378 KPa (200 psig) y no debe contener oxígeno o aire. La operación en fase vapor permite alargar la vida promedio del tamiz hasta por 10 años (Jacques y col., 1999).

Un sistema en fase vapor, utiliza típicamente dos lechos de tamiz molecular. En un primer lecho, se lleva a cabo la deshidratación haciendo pasar los vapores de etanol azeotrópico provenientes de una columna de rectificación y un vaporizador, para aumentar su presión entre 205 y 345 KPa (30 y 50 psig) con temperaturas de aproximadamente 423 K (315 °F), desde la parte superior del lecho. La presurización maximiza la capacidad de adsorción del sistema (Carmo y Gubulin, 1997). El paso de los vapores a través del lecho permite que el agua se absorba liberando 4.185 KJ/Kg (1.800 Btu/lb) de agua, de tal manera que el lecho alcanza una temperatura de 466 K (380 °F), lo cual sirve para almacenar energía como calor sensible que luego será utilizado en el proceso de regeneración. Finalmente, el etanol deshidratado pasa a través de una válvula check, una válvula de contrapresión y luego se condensa hasta saturación, para posteriormente subenfriarlo.

Los lechos empacados con zeolitas 3 Å son capaces de retener hasta un 22 % de su peso en agua (Jacques y col., 1999), sin embargo, ellos se operan hasta que se saturan en un 70 % con agua, en un proceso que tarda alrededor de 16 minutos (K-Engineering, Inc., 1993). En este punto cambian su función y son colocados en la etapa de regeneración.

En forma paralela, en un segundo tamiz se lleva a cabo la operación de regeneración a una presión reducida de 26 pulgadas de mercurio, que se logra por la combinación de un condensador y una bomba de vacío de anillo líquido (K-Engineering, Inc., 1993). Al disminuir la presión se modifica el equilibrio de adsorción y es posible retirar el agua que ha sido adsorbida previamente; esto se hace recirculando entre 15 y 40 % del etanol anhidro obtenido en el primer lecho, de tal manera que se obtienen soluciones alcohólicas con una concentración promedio del 65 %, que son recirculadas a una etapa de destilación anterior. Es importante contabilizar la energía adicional requerida para destilar este líquido, así como electricidad para operar la torre de enfriamiento y el compresor de aire. La regeneración tarda entre tres y diez minutos. Cuando el ciclo deshidratación/regeneración se completa, el primer lecho pasa a la operación de regeneración mientras que el segundo se utiliza en la deshidratación. En la Figura 6, se presenta un diagrama esquemático del sistema de tamices moleculares.

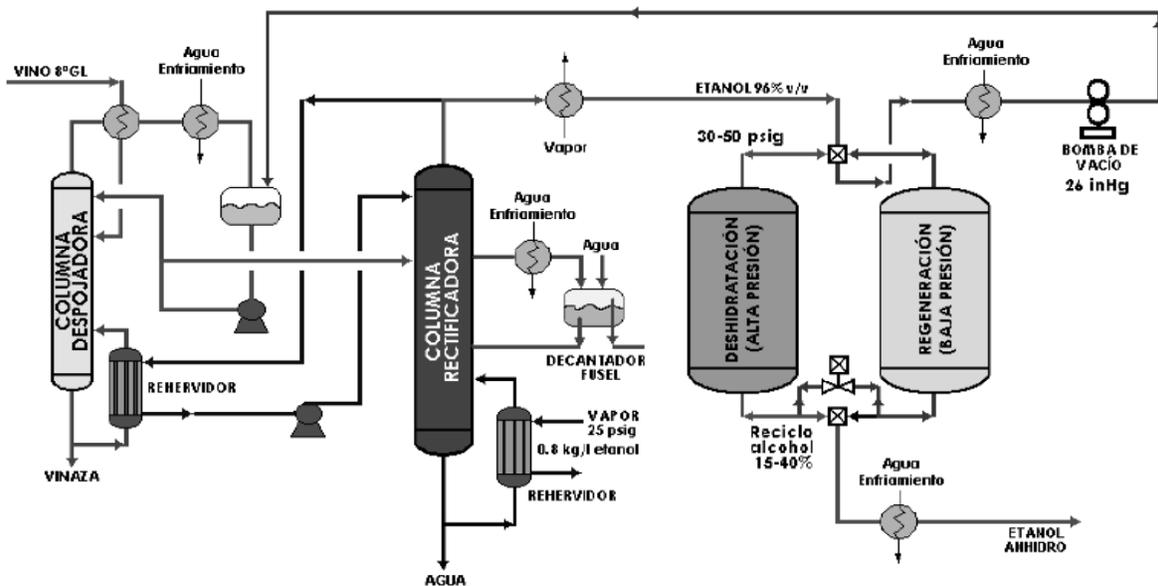


Figura 6. Esquema del proceso de tamices moleculares

1.12.7. Proceso de pervaporación

La pervaporación es un proceso de separación relativamente nuevo en el que se remueven compuestos orgánicos volátiles de mezclas acuosas por evaporación, a través de una membrana que tiene elementos en común con la ósmosis inversa y la separación de gases. El principio de la pervaporación se basa, en que la fuerza impulsora que permite el transporte de masa a través de la membrana se mantiene por vacío en el lado permeado; esta fuerza impulsora se presenta por la diferencia de presiones parciales o las actividades entre el alimento líquido y el vapor permeado, que se encuentra al lado de la membrana al que se aplica vacío. La presión parcial del vapor de agua, es una función de la concentración y la temperatura. La presión y la temperatura del alimento, se deben manipular de tal manera que no se presente la ebullición del mismo. El vacío del lado permeado debe ser el adecuado para asegurar que no ocurra condensación del otro lado de la membrana, debido a que cualquier película de condensados en los poros de la membrana puede inhibir la fuerza impulsora (Ulrich y Pavel, 1988).

La necesidad de un equipo de vacío, y en general, el montaje de los módulos del sistema de preevaporación, hacen de ésta y de los sistemas de permeación de vapor procesos costosos en comparación con otras técnicas que utilizan membranas (Hommerich y Rautenbach, 1998). Debido a los bajos flujos de permeado alcanzables y a que dichos flujos disminuyen con el descenso de la concentración del alimento, es necesario que la cantidad de compuesto a retirar por la membrana sea la menor posible. La velocidad de permeación, los factores de separación y la selectividad son características importantes que determinan el desempeño de las membranas; por tal razón, muchas investigaciones se han dirigido a mejorar el desempeño de la membrana utilizando materiales entre los que sobresalen mezclas de polímeros, injertos químicos y de plasma, y cobalto irradiado con rayos gamma (Lee y col., 2000).

La deshidratación del etanol, es el proceso más representativo de los sistemas de pervaporación y separación por membranas hasta ahora estudiados (Ulrich y Pavel, 1988; Hommerich y Rautenbach, 1998). En este proceso, se parte de una solución de etanol en agua con una concentración cercana al 96 % en peso y se lleva a una concentración de 99.7% aproximadamente.

En el proceso se alimenta una mezcla líquida a un lado de la membrana y el producto permeado se remueve al otro lado, como un vapor a baja presión. Inicialmente se alimenta etanol del 94 % en peso obtenido de una torre de destilación anterior y que se encuentra almacenado en un tanque, al primer módulo de pervaporación. El etanol alimentado se precalienta por medio de un intercambiador de calor que permite recuperar el calor de la corriente que abandona la última etapa del proceso, la cual se encuentra a una temperatura cercana a 368 K.

El sistema mostrado en la Figura 7, cuenta con nueve módulos que están agrupados en cuatro etapas, cada una de las cuales tiene un intercambiador de calor que lleva la solución de etanol a una temperatura de 333 K (60 °C) antes de entrar a los módulos. En general, este arreglo varía en cuanto al número de etapas y de módulos; no obstante, el principio de operación es el mismo. Las primeras dos etapas están constituidas por dos módulos cada una; allí se recircula una buena parte del etanol con el fin de evitar el enfriamiento de la solución de alimento, a causa del calor de la vaporización del agua, lo que provoca una baja eficiencia de permeación. La recirculación obliga a que las dos primeras etapas operen sus módulos en paralelo, para poder recibir los elevados flujos que se generan. Las etapas tres y cuatro tienen módulos operando en serie, debido a que los flujos son más bajos y se aproximan al flujo de alimentación. El sistema tiene además dos líneas de vacío (de cinco torr y un torr) para aumentar la eficiencia de la permeación; estas líneas permiten la remoción de los gases inertes únicamente, en este caso el agua (Uyazán y Gil, 2006).

La concentración del producto se controla por medio del flujo de alcohol, mientras que la temperatura del alimento se mantiene constante por medio de un sistema de control automático. El agua en fase gaseosa se retira a través de un condensador que opera entre 278 K y 280 K (5 °C y 7 °C). La cantidad de calor removida en esta parte del proceso, es prácticamente equivalente a la cantidad de calor requerida para evaporar el agua en la sección de pervaporación. La presión de vacío se regula con una bomba de succión de agua a 30 torr.

Una de las principales ventajas de este proceso se refiere a que el alcohol deshidratado obtenido está exento de trazas de agentes de separación, en contraste con las técnicas de destilación azeotrópica y extractiva, lo que amplía su aplicación a productos alimenticios y farmacéuticos. Comparada con técnicas que utilizan agentes de separación, la pervaporación presenta otras ventajas prácticas, como la flexibilidad en el uso de diferentes concentraciones de alimento y la facilidad en la puesta en marcha y operabilidad de los equipos, debido a que requiere una mínima supervisión.

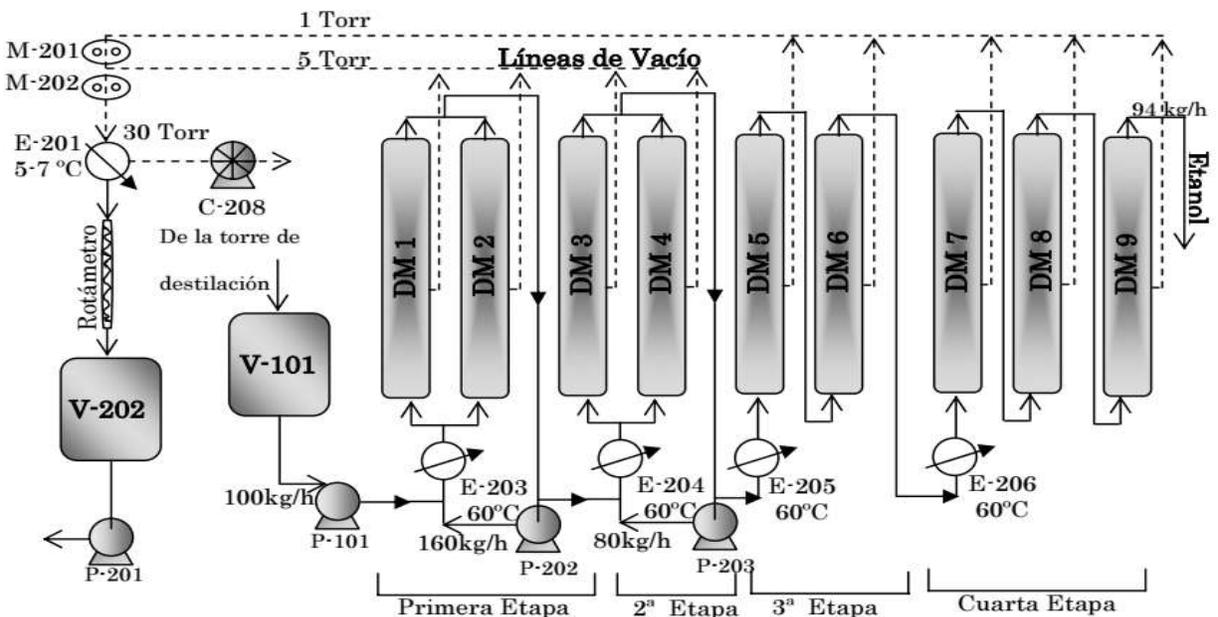


Figura 7. Esquema del proceso de pervaporación

1.12.8. Procesos híbridos

La combinación de procesos y técnicas, tiene como objetivo mejorar la eficiencia de separación al menor costo posible. Los procesos híbridos son las tecnologías más prometedoras para la deshidratación del etanol, en especial el sistema destilación por pervaporación (Szitkai y col., 2002). En un proceso híbrido que integra la destilación con la pervaporación, se produce etanol al 99.5 % en peso a partir de un alimento del 60 % en peso (Figura 8). El alimento se envía a la columna de destilación que opera a presión atmosférica, donde se produce por el fondo agua casi pura y un destilado rico en etanol. Luego, éste se envía a una etapa de pervaporación donde se produce un permeado y un retenido con un alcohol del 25 % y 99.5 % en peso, respectivamente. El vapor permeado se condensa bajo condiciones de vacío y se recircula a la columna de destilación. Los procesos híbridos disminuyen considerablemente los costos de inversión y operación del proceso, si éstos se comparan con los requerimientos de cada proceso por separado (destilación y pervaporación) (Uyazán y Gil, 2006).

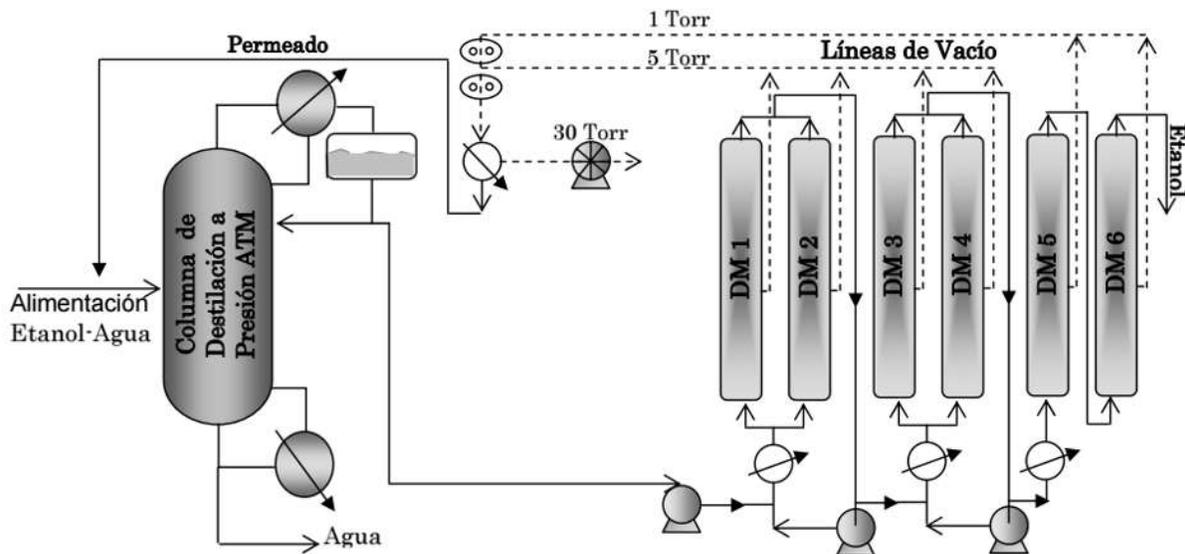


Figura 8. Diagrama esquemático de procesos híbridos

2. ANTECEDENTES

Actualmente, la deshidratación de etanol con fines carburantes es uno de los procesos más utilizados en el mundo. Las razones por las cuales el etanol se ha convertido en el compuesto oxigenado de mayor demanda se encuentran en sus propiedades fisicoquímicas y en que, por ser un compuesto proveniente de materia prima biológica renovable, promete la sostenibilidad ambiental y económica del proceso, es así como se ha convertido en una de las fuentes alternas de energía más importante y con un amplio potencial para ser empleado como energético en todo el mundo, incluso países como Estados Unidos y Brasil ya lo utilizan como combustible en sus automóviles. El bioetanol es un alcohol producido a través de la fermentación de los azúcares, almidón y/o celulosa extraídos de la biomasa de ciertos cultivos y de los desechos agrícolas o forestales.

En Estados Unidos el etanol es extraído del maíz; en Brasil, se extrae de la caña de azúcar. El etanol anhidro mezclado en diversa proporciones con la gasolina, puede ser utilizado como combustible en automóviles. Su uso no debería presentar mayores problemas en los vehículos producidos actualmente, siendo necesario en el caso más complicado la modificación de ciertos elementos en la inyección y encendido; sin que esto pueda significar un costo excesivo.

El CO₂ es uno de los gases de efecto invernadero más importante. El uso continuo de combustibles fósiles para satisfacer la demanda energética del mundo ha provocado una creciente concentración de CO₂ en la atmósfera, razón por la cual existe una creciente preocupación sobre el calentamiento global. La combustión de combustibles fósiles es responsable del 73 % de la producción de CO₂ (Yu y col., 2003; Wildenborg y Lokhorst, 2005; Demirbas y col., 2004).

El bioetanol, al ser un recurso renovable, minimiza la dependencia de las importaciones de combustible y comparado con los combustibles tradicionales, produce menos emisiones contaminantes de gases de efecto invernadero, con un

balance global positivo ya que las emisiones de dióxido de carbono (CO_2), producidas por su combustión se compensan al ser absorbidas durante el proceso de regeneración de la materia vegetal que sirve de base para la producción del etanol. En contraste, el uso de combustibles fósiles libera a la atmosfera el CO_2 que se fijó en las plantas millones de años atrás, lo que implica un incremento neto en la cantidad de dióxido de carbono en la atmosfera.

2.1. Proceso de producción de bioetanol

El proceso para obtener bioetanol se puede dividir en cuatro etapas principales. La primera es la selección adecuada de la materia prima; el maíz es la principal fuente para la producción de bioetanol en Estados Unidos, la caña de azúcar en Brasil y el sorgo en medio oriente. El problema con estos tipos de materia prima, es que causan el problema y controversia de alimento contra energía. Es por esto que se han tratado de implementar nuevas materias primas, como materiales lignocelulósicos, para evitar problemas con las fuentes de alimentación. La segunda etapa es el pre-tratamiento en el cual la materia prima es sometida a diferentes procesos para prepararla para la siguiente etapa; cabe mencionar que existen también múltiples opciones de pre-tratamiento, y su selección determina en gran medida la eficiencia del proceso.

La tercera etapa es sacarificación y fermentación, en esta etapa la materia orgánica es transformada por medio ácido o bien por medio de microorganismos en etanol. Este proceso utiliza grandes cantidades de agua, por lo que se obtiene una mezcla altamente diluida principalmente compuesta de agua y etanol. La cuarta etapa del proceso de producción de bioetanol, es la separación y/o extracción del etanol de la mezcla etanol-agua, en donde generalmente se purifica el etanol hasta una concentración de 99.5 % en peso de etanol, a través de un proceso de destilación no convencional (Dufey, 2006).

2.2. Mezcla azeotrópica etanol/agua

La solución etanol-agua forma un azeótropo de punto de ebullición mínimo, de composición de 89.4 % de etanol mol y 10.6 % en moles de agua, a 78.2 °C y la presión atmosférica estándar. El etanol hierve a 78.4 °C, el agua hierve a 100 °C, pero el azeótropo hierve a 78.2 °C, que es inferior a cualquiera de sus componentes. De hecho, 78.2 °C es la temperatura mínima a la que la solución de etanol-agua puede hervir. Debido a que la composición no cambia por ebullición parcial, los azeótropos también se conocen como mezclas de punto de ebullición constante y la separación por destilación convencional ya no es posible, por lo tanto se requiere un proceso especial para la eliminación del agua restante para producir etanol anhidro (Kumar y col., 2010).

Varios procesos para la producción de etanol anhidro han sido utilizados o sugeridos. Estos procesos de fabricación de etanol anhidro, se han mejorado continuamente debido a que cada vez más requisitos estrictos para la cantidad y la calidad de este producto.

Existe interés en el estudio y en la optimización de la etapa de separación, ya que es la responsable del 50 al 80 % del consumo de energía del proceso completo de producción de etanol (Lee y Pahl, 1985). La etapa de separación tiene dos problemas principales; el primero, la mezcla a separar es altamente diluida, ya que de la fermentación proviene una mezcla etanol-agua y el segundo, la mezcla etanol-agua forma una mezcla azeotrópica de punto de ebullición mínimo, de composición de 89.4 % mol de etanol y 10.6 % mol de agua, a 78.2 °C y a presión atmosférica estándar. A condiciones de presión estándar, la temperatura de burbuja del etanol es 78.4 °C y la temperatura de burbuja del agua es 100 °C, pero la temperatura del punto azeotrópico es 78.2 °C, la cual se encuentra por debajo respecto a sus constituyentes (Kumar y col., 2010).

En conclusión, a condiciones de presión estándar, 78.2 °C es la temperatura mínima a la cual la solución etanol-agua puede ebulir (Kumar y col., 2010). Actualmente, la separación de la mezcla etanol-agua es usualmente dividida en dos pasos: primero, por medio de destilación convencional, se realiza la pre-concentración donde se alcanza una pureza cercana al azeótropo, para después, obtener purezas superiores al punto azeotrópico empleando un método no convencional (Alvarado-Morales y col., 2009).

2.3. Destilación extractiva

Una de las técnicas más utilizadas en la industria, es la destilación extractiva. Los bajos consumos energéticos que acarrearán ésta operación acompañados de los competentes costos de inversión inicial y de operación, hacen de la destilación extractiva una tecnología atractiva para deshidratar etanol (Trindade, 2003).

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 azeótropo con ninguno de los componentes de la mezcla a separar.

El solvente adicionado altera de manera conveniente las volatilidades relativas de los componentes de la mezcla, por lo que el solvente debe tener baja volatilidad, para asegurar que se mantenga en fase líquida; además, para garantizar el contacto del solvente con la mezcla a lo largo de toda la columna, dicho solvente debe tener un punto de ebullición superior al de los componentes a separar y se debe adicionar en una de las etapas superiores, es decir, en una de las etapas cercanas al domo de la columna por encima de la etapa de alimentación de la mezcla azeotrópica (Uyazán y Gil, 2006).

La destilación extractiva se ha estudiado y aplicado, en la deshidratación y recuperación completa del etanol. La ventaja que presenta esta técnica respecto de la destilación azeotrópica, 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 costosa 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 (Lee, 1985).

La destilación extractiva es un método de separación de azeótropos binarios de mínimo punto de ebullición, ocurre en presencia de una sustancia de alto punto de ebullición llamada solvente, la cual es completamente miscible con los componentes de la mezcla binaria en todas las proporciones y no forma azeótropos adicionales. El solvente se adiciona a la mezcla azeotrópica de alimentación para alterar las volatilidades relativas de los componentes de la mezcla; debido a su baja volatilidad éste tiende a permanecer en la fase líquida, razón por la cual se alimenta en una de las etapas superiores para que su efecto sea aprovechado a lo largo de toda la columna.

La destilación extractiva es ampliamente usada en las industrias de procesos químicos y petroquímicos para la separación de sistemas azeotrópicos, cuyos puntos de ebullición son muy cercanos. Así mismo, tiene aplicación en la separación de componentes que contienen uno o más grupos funcionales, pero es costosa para la separación de estereoisómeros, series homólogas o isómeros estructurales (Perry, 1992).

Cuando el agente de separación es una sustancia líquida, se denomina solvente. La selección de los solventes de destilación extractiva implica un estudio para determinar su efectividad, la cual está representada por las modificaciones

que produce sobre las no idealidades de la fase líquida de los componentes a separar. El proceso se hace posible cuando el solvente altera de manera selectiva los coeficientes de actividad; para que esto ocurra es necesaria una alta concentración de solvente. Las características más importantes de un solvente son (Perry, 1992):

- Debe afectar el comportamiento de la fase líquida de los componentes claves.
- Debe tener un punto de ebullición superior al de los componentes a separar y ser relativamente no volátil, para asegurar su permanencia en la fase líquida.
- No debe formar azeótropos con los componentes de la mezcla a separar.
- Debe tener baja viscosidad, baja toxicidad y bajo costo.

La deshidratación o recuperación completa del etanol a partir de soluciones acuosas por este método, ha sido estudiada durante muchos años (Black y Distler, 1972), (Meirelles, 1992), (Stupiello, 2003). Una gran variedad de solventes que modifican la forma de la curva del equilibrio líquido-vapor y eliminan el azeótropo ha sido evaluada; entre dichos solventes se encuentran algunos glicoles (Gavlin y col., 1998, 2001), aminas (Lee y Pahl, 1985), fenoles hidrofóbicos (Zudkevitch, y col., 1984), parafinas (Nieuwoudt, y col., 2002), tiofenos y otros. La adición de glicoles como solvente extractivo no solo elimina el azeótropo etanol-agua, sino que también cambia la forma de la curva de equilibrio líquido-vapor en la zona rica en etanol. Además, la efectividad del agente extractivo depende del incremento que produzca en la volatilidad relativa del etanol o del agua. Dado que la presión de vapor del etanol es aproximadamente 2.5 veces mayor que la del agua, resulta conveniente utilizar un agente de extracción hidrofílico que reduzca el coeficiente de actividad del agua, y si es posible, incremente el coeficiente de actividad del etanol; y que además, tenga bajas viscosidad y toxicidad.

Un estudio de Black y Distler (1972), reporta que la operación con etilenglicol acarrea altos consumos energéticos; sin embargo, estudios posteriores realizados por Lee y Pahl (1985), Hanson y col. (1988), Meirelles (1992) y Uyazán y Gil (2003), han demostrado que los consumos energéticos son menores (1760 kJ/kg de etanol) y competitivos, comparado con otros procesos existentes de deshidratación del etanol. Los resultados obtenidos por Meirelles (1992), concuerdan con los estudios experimentales reportados por Lee (1985) y Hanson (1988). Como aplicación de estos estudios, en Brasil se montaron algunas plantas que trabajan con la tecnología de destilación extractiva utilizando etilenglicol como agente de separación (Stupiello, 2003).

Un esquema típico de un proceso de destilación extractiva se muestra en la Figura 9, que utiliza solvente como agente de separación, el equipo consta de una columna extractiva con doble alimentación y una columna de recuperación de solvente, a la que se adecúa un sistema de vacío debido al alto punto de ebullición del solvente a recuperar. El alimento es una mezcla de los componentes A y B a separar, los cuales pueden formar un azeótropo de mínimo punto de ebullición o tener una baja volatilidad relativa. El solvente se adiciona a la columna de destilación extractiva en las etapas superiores, cerca del condensador y por encima de la etapa de entrada del alimento. El componente B (que no necesariamente es el más volátil), se recoge en la corriente de destilado con alta pureza. El producto de fondos de la columna, el componente A y el solvente, se envía a la columna de recuperación, cuyo destilado es el componente A puro y por el fondo se obtiene el solvente, que se recircula a la columna extractiva (Uyazán y Gil, 2006).

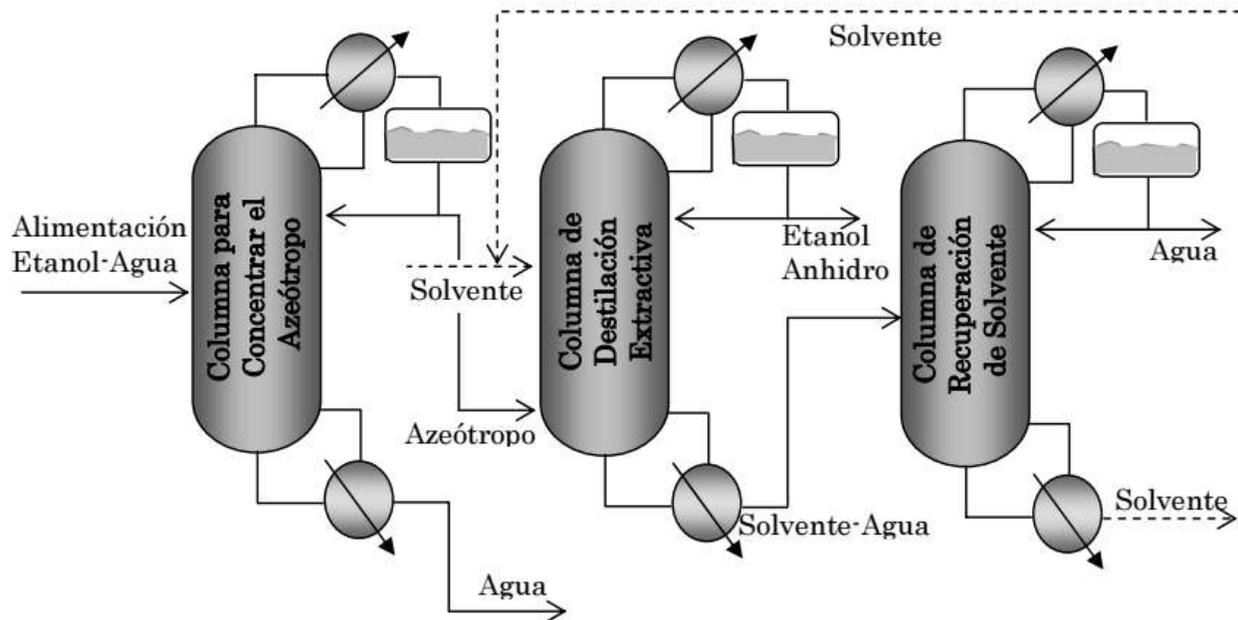


Figura 9. Esquema del proceso de destilación extractiva

3. JUSTIFICACIÓN

En general, el uso del etanol como aditivo oxigenante en la gasolina trae diversos beneficios, puntualizando principalmente tres: Económicos, sociales y ambientales. Por la parte de los beneficios económicos, se tiene que el etanol es más barato que la gasolina, por lo tanto, si se llegara a introducir de manera comercial, el precio de los combustibles oxigenados disminuiría de una manera importante. Los beneficios sociales se fundamentan en el desarrollo de investigación especializada para condiciones propias del país, tomando en cuenta las características ambientales y combustibles de uso comercial; también podría ocurrir la reactivación del sector agrícola del país, ya que la cosecha de agave tequilero tendría que aumentar en gran medida y como consecuencia, se generarían fuentes de empleo. Por último, los beneficios ambientales, los cuales tienen alto impacto debido principalmente a la reducción de los gases contaminantes emitidos a la atmosfera, la sustitución de oxigenantes como el ETBE (etil tert butil éter) y el MTBE (metil tert butil éter), que han llegado a contaminar depósitos subterráneos de agua, problema que con el etanol no se tendría debido a su carácter natural.

Se sabe que producir etanol anhidro tiene un elevado costo, debido a los procesos que se le deben aplicar para alcanzar su pureza, lo que hace que actualmente sin ayuda de subsidios sea económicamente inviable su producción con fines energéticos; por esta razón no se ha extendido su uso en todo el mundo como un oxigenante de la gasolina.

4. HIPÓTESIS

Emplear destilación extractiva como método de deshidratación, conduce a la obtención de etanol anhidro, lo que demuestra su viabilidad de producción a nivel planta piloto.

5. OBJETIVO GENERAL

El presente trabajo tiene como objetivo principal, la producción y caracterización de etanol anhidro de primera generación a partir de la mezcla etanol-agua, que resulta de la fermentación de los azúcares obtenidos del *Agave Tequilana Weber* por medio de destilación extractiva como etapa de rompimiento del azeótropo.

6. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1) Obtener etanol mediante la fermentación y posterior destilación de los jugos de agave tequilero.
- 2) Identificar las condiciones óptimas de operación de la columna batch mediante un diseño de experimentos, es decir, identificar la etapa de alimentación del solvente, determinar la temperatura a la que se debe alimentar el solvente e identificar el flujo de alimentación del solvente.
- 3) Cuantificar y analizar el contenido por ciento en volumen de agua, en el etanol anhidro obtenido de la destilación extractiva mediante el método de valoración Karl-Fischer.
- 4) Recuperar el solvente de la mezcla finalmente resultante de la destilación *batch* extractiva.

- 5) Proponer líneas de investigación que promuevan el seguimiento del proyecto.

7. MATERIALES Y MÉTODOS

7.1. Materiales

7.1.1. Materia prima

- Jugo fermentado de *Agave Tequilana Weber* para la producción de bioetanol de primera generación.
- Solvente: Etilenglicol grado técnico.

7.2. Equipo utilizado

- Unidad de destilación de planta piloto marca PIGNAT modelo UPB2000S con una capacidad de 40 L.
- Caldera de vapor eléctrica marca Reverberi con una potencia de 18 KW.
- Equipo de titulación Karl Fischer TitroLine.
- Densímetro DMA 35N Anton Para.
- Cromatógrafo de líquidos de alta eficiencia (HPLC), marca Varian Pro Star.
- Recipientes de almacenamiento con una capacidad de 20 L.

7.2.1. Descripción de la unidad de destilación de la planta piloto

La planta piloto se encuentra diseñada con las siguientes especificaciones (Pignat, 2013):

- Reactor troncónico de 30 litros.
- Control de temperatura por válvula neumática de control.
- Tapa de acero inoxidable 316L.
- Columna DN100 (4") – altura = 1 utile, acero inoxidable 316L con platos de tipo campanas: 12 platos.

- 18 sensores de temperaturas de tipo PT100Ω: indicaciones de temperatura (reactor, entrada y salida doble envoltura envelope, en cada plato, reflujo, 2 a la entrada y salida del condensador (agua)).
- 12 Temperaturas PT100 Ω a lo largo de la columna.
- Transmisor de flujo de reflujo.
- Transmisor de flujo de destilado.
- Rotámetro para agua del condensador.
- Agitador en el reactor con control de velocidad.
- Control de la tasa de reflujo por válvula de control neumática de 3 vías.

La Figura 10, ilustra la unidad de destilación de la planta piloto donde se llevaron a cabo los procesos de destilación convencional y destilación extractiva. Por otra parte, la Figura 11 muestra un DTI de la unidad de destilación mencionada. Mediante ambas figuras es posible visualizar las especificaciones de diseño enlistadas.

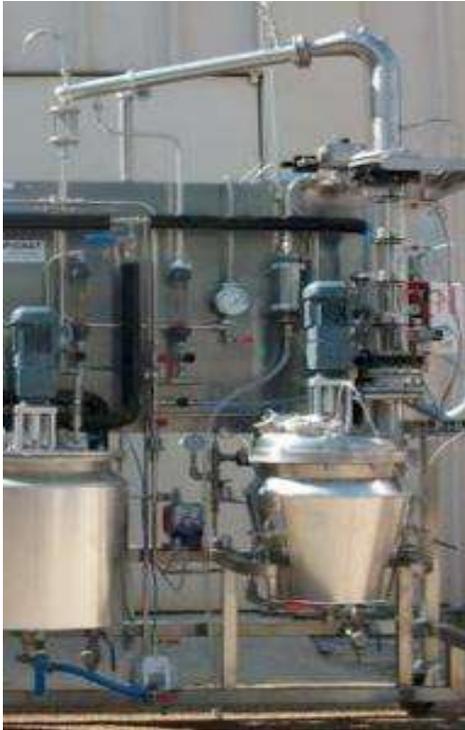


Figura 11. Unidad de destilación de planta piloto

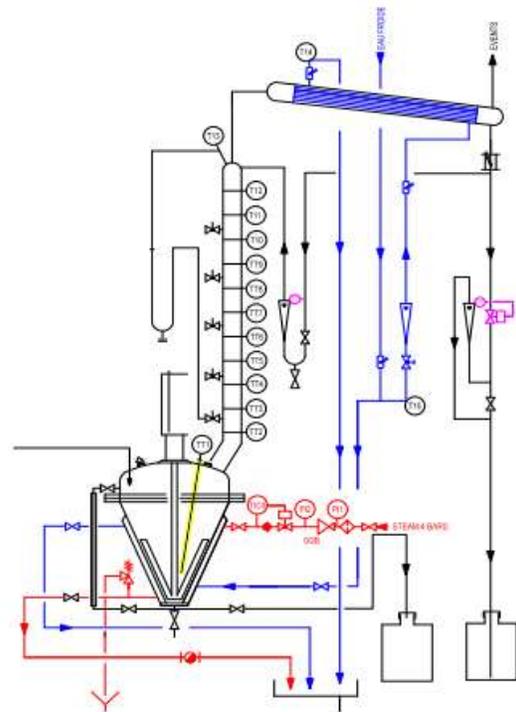


Figura 10. DTI de la unidad de destilación de planta piloto

7.3. Métodos

7.3.1. Determinación de contenido de etanol en los jugos fermentados

Para la determinación del contenido de etanol en los jugos de agave se utilizó un cromatógrafo de líquidos de alta eficiencia (HPLC), marca Varian Pro Star. Mediante este método, se analizaron diferentes muestras para cuantificar su concentración en azúcares y alcohol presente después de transcurrir la fermentación.

Primeramente se tomaron 0.2 mL de los jugos de agave fermentados por cada muestra, se diluyeron a una relación 1:10 (0.2 mL de muestra con 1.8 mL de agua para HPLC) y fueron colocadas en tubos eppendorf. Posteriormente, se centrifugaron 15 minutos a 13300 rpm para precipitar el sólido de la muestra y enseguida se filtraron mediante una membrana Milipore de 0.22 μm para eliminar impurezas que alteren las lecturas del equipo. Por último las muestras fueron colocadas en viales e ingresadas al cromatógrafo.

Las muestras son analizadas por el cromatógrafo con las siguientes condiciones:

- Columna Metacarb 87C a 60 °C.
- Flujo isocrático de agua a 0.6 mL/min.
- Detector de índice de refracción,
- Tiempo de muestra: 21 minutos.

Previamente se prepararon soluciones estándares de diferentes azúcares y etanol, para tener la base de comparación de los resultados que arrojaron las cromatografías. Estos estándares fueron preparados en concentraciones de entre 5 y 50 g/L.

7.3.2. Método de destilación *batch* convencional con intervalos de tiempo de 2 minutos para elevar 0.5 °C la temperatura de la mezcla

Se realizó una metodología de destilación *batch* con una carga inicial en el rehervidor de 25 litros de mezcla, esta metodología fue basada en el incremento de 0.5 °C a la temperatura de la mezcla remanente en el rehervidor. Este incremento fue realizado cada 2 minutos, en donde se tomaron lecturas cuantificando el por ciento en volumen y el volumen de bioetanol hidratado obtenido, para posteriormente elaborar la tabla y gráfico correspondientes. Dadas las características de la destilación *batch*, el etanol hidratado total obtenido fue separado en tres diferentes concentraciones, las cuales fueron: 5-30 % v/v, 30-70 % v/v, 70-100 % v/v. En donde cada grupo de concentraciones al final del procedimiento quedó a una determinada concentración.

7.3.3. Método de destilación *batch* convencional con intervalos de tiempo de 3 minutos para elevar 0.5 °C la temperatura de la mezcla

Para este método de destilación se tomaron 25 litros de mezcla como carga inicial y se realizó un incremento de 0.5 °C a la temperatura de la mezcla remanente, el cual fue realizado cada 3 minutos, en donde cada lapso de tiempo se tomaron lecturas cuantificando el por ciento en volumen y el volumen de destilado obtenido, para posteriormente con los datos recaudados elaborar la tabla y gráfico correspondientes. El etanol hidratado total obtenido fue separado y almacenado de igual manera que en la metodología a 2 minutos, en tres distintos intervalos de concentración. Finalmente, cada grupo de concentraciones se homogenizó en una sola concentración respectivamente.

7.3.4. Método de destilación *batch* convencional con intervalos de tiempo de 4 minutos para elevar 0.5 °C la temperatura de la mezcla

Este método se llevó a cabo con un incremento de 0.5 °C en la temperatura de la mezcla remanente en el rehervidor, el cual fue realizado cada 4 minutos y con una carga inicial de mezcla en el rehervidor de 25 litros. Durante este tiempo, la cantidad de etanol destilado fue colectado para cuantificar el volumen total obtenido en este método y enseguida determinar su concentración en por ciento en volumen, posteriormente con los datos recabados se elaboró la tabla y gráfico correspondientes. Ya que no se tiene una operación continua, el etanol hidratado total obtenido se dividió en tres diferentes concentraciones, las cuales fueron: 5-30 % v/v, 30-70 % v/v, 70-100 % v/v, obteniendo una concentración final para cada intervalo de concentraciones.

7.3.5. Método de destilación *batch* convencional con intervalos de tiempo de 5 minutos para elevar 0.5 °C la temperatura de la mezcla

Para la elaboración de esta metodología de destilación, se tomó una carga inicial de mezcla de 25 litros y un incremento de 0.5 °C en la temperatura de la mezcla remanente en el rehervidor. Este incremento fue realizado cada 5 minutos, en donde se tomaron lecturas cuantificando el por ciento en volumen y el volumen de bioetanol hidratado obtenido para la elaboración de la tabla y gráfico correspondientes. Mencionadas las características de la destilación *batch*, el bioetanol hidratado total obtenido se colectó separándolo de igual forma que en las metodologías anteriores en tres diferentes concentraciones. Cada grupo de concentraciones al final del procedimiento, quedó a una determinada concentración.

7.3.6. Diseño de experimentos

Un diseño de experimentos (tabla 13), es un modelo estadístico cuyo objetivo es averiguar si ciertos factores influyen en una variable de interés y si existe influencia de estos factores, cuantificar dicha variable.

La elaboración del diseño de experimentos del presente trabajo fue realizado en el software de análisis de datos Statgraphics Centurion XVI.I, eligiendo como variables de análisis la temperatura de alimentación del solvente con un mínimo de 70 °C y un máximo de 110 °C, la etapa de alimentación del solvente en la columna con un mínimo en la primera etapa y un máximo en la séptima etapa, y el flujo volumétrico de dicho solvente, tomando 120 mL/min como flujo mínimo y 350 mL/min como flujo máximo. Fue necesario especificar estos intervalos en las variables de análisis, ya que el software así lo requiere para elaborar el diseño experimental. Además, se eligió un diseño punto estrella que nos dio valores fuera de los intervalos ingresados al programa, esto para dar una mejor tendencia de la pendiente que siguen los puntos experimentales.

La elaboración de un diseño de experimentos, tuvo como objetivo principal elaborar superficies de respuesta. Estas superficies de respuesta nos arrojaron los parámetros óptimos de las variables seleccionadas a los cuales se puede llegar a obtener el bioetanol anhidro a una máxima concentración.

7.3.7. Método de destilación *batch* extractiva

Para el desarrollo de la destilación *batch* extractiva se elaboraron de manera física, cada uno de los experimentos dictados por el diseño de experimentos. Estos experimentos fueron realizados en la unidad de destilación de la planta piloto. Para esto, se tomaron 10 litros de etanol hidratado con una concentración de 75 % v/v, obtenido de la destilación convencional de los jugos de agave como carga inicial en el rehervidor y 18 litros de etilenglicol como solvente.

La elevación de temperatura del solvente fue llevada a cabo en un tanque con calentamiento externo de contacto indirecto de la planta piloto, que con ayuda de una bomba acoplada a la planta, el solvente era bombeado a la etapa correspondiente de la columna dictada por el diseño experimental.

La mezcla etanol-agua en el rehervidor, fue llevada a ebullición mediante alimentación de vapor de contacto indirecto generado por la caldera de vapor eléctrica Reverberi a una presión de 5 bar. Ya que la mezcla se encontraba en ebullición y se comenzaba a observar vapor en la últimas etapas de la columna, entraba en servicio el agua de enfriamiento del condensador situado en la parte superior de la columna con un flujo de agua de 200 L/hr y se permitía al vapor llegar al domo.

En el momento que se observaba caer la primera gota de condensado, el etilenglicol (en este caso fue el solvente utilizado), previamente llevado a la temperatura mencionada en el diseño experimental, era bombeado directamente a la etapa de la columna que dictaba el experimento. Cada experimento se permitió correrlo durante 5 minutos para determinar la pureza del bioetanol obtenido a esas condiciones.

Habiendo realizado todo el diseño experimental, se prosiguió a generar las correspondientes curvas de calibración en el software Statgraphics Centurion XVI.I, las cuales fueron las siguientes:

- 1) Etapa de alimentación - Flujo de solvente - % Etanol, Figura 14.
- 2) Temperatura de solvente - Etapa de alimentación - % Etanol, Figura 15.
- 3) Temperatura de solvente - Flujo de solvente - % Etanol, Figura 16.

7.3.8. Determinación del contenido por ciento en volumen de agua del bioetanol anhidro

Para la determinación del contenido de agua en el etanol anhidro obtenido de la destilación extractiva se utilizó un equipo titulador Karl Fischer, el cual por medio de un análisis volumétrico determina la cantidad de agua presente en una muestra, es entonces que resulta un método altamente eficiente y preciso por lo que fue empleado para cuantificar el volumen de agua en el etanol anhidro siguiendo la siguiente metodología:

- 1) El equipo de titulación Karl Fischer TitroLine se enciende y se selecciona modo título de agua, para indicar que el agua es el componente a determinar.
- 2) Con ayuda de una jeringa se pesa un mínimo contenido de agua y se tara la báscula, son inyectadas de 2 a 3 gotas de agua en el titulador, se pesa nuevamente la jeringa para determinar el peso de agua inyectado y se comienza el título de agua.
- 3) Posteriormente, empleando otra jeringa se pesa un mínimo contenido de etanol anhidro y se tara la báscula. Seleccionando el modo título de muestras y método A en el titulador.
- 4) Una vez seleccionado el método, se inyectan de 2 a 3 gotas de etanol anhidro directamente en el titulador y se comienza el título de la muestra.
- 5) Después de inyectar la muestra, se coloca la jeringa sobre la báscula para cuantificar el peso de etanol anhidro inyectado.
- 6) Finalmente en la pantalla del titulador se refleja el % v/v de agua que contiene la muestra.
- 7) Se procede a vaciar el titulador para posteriores análisis.

7.3.9. Recuperación del solvente

Al finalizar la elaboración física del diseño experimental de la destilación *batch* extractiva y además agotado el etanol de la mezcla etanol-agua inicial, en los fondos de la columna de destilación se generó una mezcla agua-etilenglicol debido a la acción del etilenglicol de extraer el agua que contenía el bioetanol hidratado para obtenerlo anhidro. Para disminuir los costos de inversión en solvente, el etilenglicol se recupera de esta mezcla resultante tratando de obtenerlo a su concentración inicial, para esto se realizó una destilación *batch* convencional donde primeramente se elevó la temperatura del rehervidor con la intención de alcanzar la temperatura de ebullición modificada del componente con mayor volatilidad (en este caso el agua), para condensarlo, posteriormente, se alcanza la temperatura de ebullición modificada del agua, y se opta por dejar correr la destilación hasta el momento en que se observa que no se producía más destilado. Finalmente, por el fondo de la columna se recupera el componente más pesado que en este caso fue el etilenglicol, al cual posteriormente se le realizarían análisis cualitativos y cuantitativos para determinar las condiciones fisicoquímicas a las que fue recuperado.

8. RESULTADOS Y DISCUSIONES

8.1. Contenido de etanol en los jugos fermentados

En el gráfico de barras (Figura 12), se muestra de manera ilustrativa los resultados arrojados por el equipo HPLC Varian Pro Star al analizar las muestras de jugos de agave durante la fase de fermentación. Se puede observar que las muestras analizadas fueron tomadas durante distintos tiempos transcurrida la fermentación, esto para tener el control de este proceso, es decir, que la fermentación se estuviese llevando de la forma esperada. En el gráfico se observa que los azúcares fueron consumidos casi por completo transcurridas las 72 horas de fermentación, sin embargo, también se observa que la cantidad de etanol producido al finalizar este proceso no es equivalente a la cantidad inicial de fructosa, esto se debe a que los microorganismos encargados de fermentar los azúcares, necesitan aproximadamente la mitad de los azúcares presentes inicialmente como nutrientes para su crecimiento y el resto de los azúcares son los que transformarán en etanol, con lo que podemos visualizar que la cantidad de etanol finalmente producido corresponde aproximadamente a la mitad de la cantidad inicial de azúcares totales presentes.

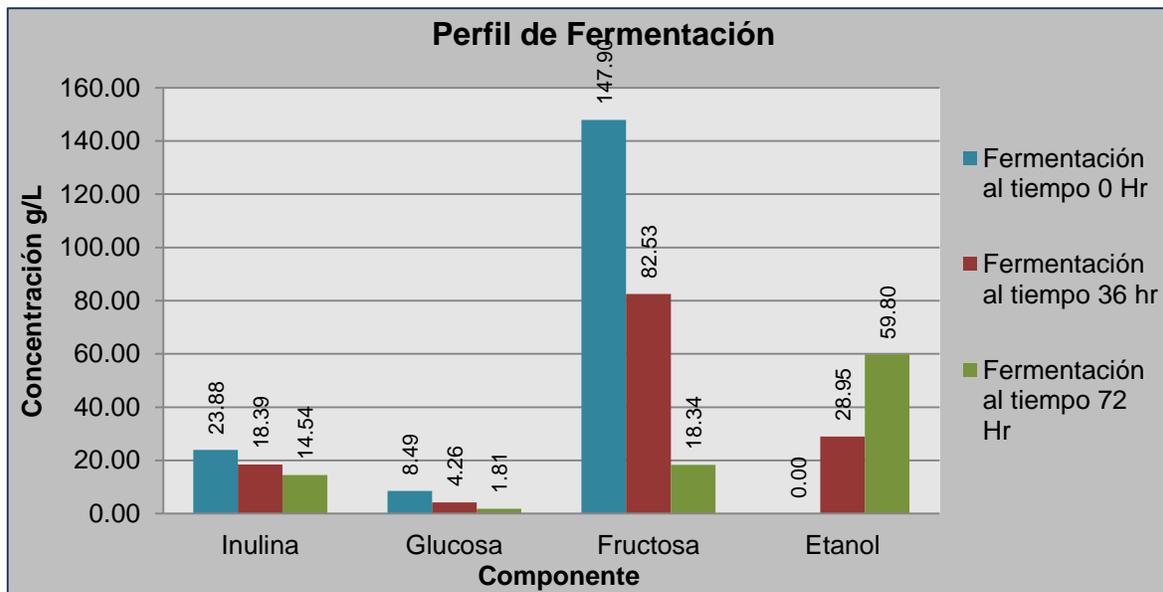


Figura 12. Gráfico evolutivo del proceso de fermentación

8.2. Destilación *batch* convencional con intervalos de tiempo de 2 minutos para elevar 0.5 °C la temperatura de la mezcla

La tabla 4 muestra los resultados de la metodología de destilación *batch* convencional de los jugos fermentados de agave, basada en un incremento en la temperatura del rehervidor de 0.5 °C cada 2 minutos comenzando en el momento que se observó la primera gota de destilado. Se puede observar que el destilado fue dividido en tres distintas concentraciones y se optó por asignarles la siguiente nomenclatura:

- 1) Bioetanol hidratado de “alta” concentración: 100-70 % v/v
- 2) Bioetanol hidratado de “media” concentración: 70-30 % v/v
- 3) Bioetanol hidratado de “baja” concentración: 30-5 % v/v

Las razones de dividir el destilado en tres diferentes concentraciones, fueron principalmente las características que presenta la destilación *batch* y el poder cuantificar de manera más precisa el bioetanol recuperado con base en sus características fisicoquímicas.

En la tabla podemos ver que la concentración del destilado con respecto al etanol va disminuyendo conforme pasa el tiempo, esto ocurre por el hecho de que a medida que pasa el tiempo, la mezcla remanente de igual manera continua empobreciéndose de etanol y la cantidad a recuperar es mínima. Sin embargo, esto no sucede con el volumen de destilado puesto que se observa gran variación en la cantidad de etanol recuperado correspondiente a cada concentración. No obstante podemos observar que en cada punto del proceso a partir del bioetanol hidratado de “media” concentración, la concentración del mismo tiende a seguir un patrón de disminución de 3 % v/v en promedio hasta el final de la operación. Finalmente, la tabla 5 es un resumen de esta metodología, la cual muestra el volumen total obtenido correspondiente a cada concentración donde se puede observar el volumen de bioetanol de “media” concentración comparado con las otras dos concentraciones.

Tabla 4. Tabla de resultados de la destilación batch a 2 minutos

Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Concentración (% v/v)	Destilado (mL)
0	84.5	60.0	-----
Bioetanol hidratado de “alta” concentración			
2	84.5	79.0	105
4	85.0	82.5	274
Bioetanol hidratado de “media” concentración			
6	85.5	64.5	482
8	86.0	52.0	466
10	86.5	49.5	380
12	87.0	48.0	330
14	87.5	45.0	330
16	88.0	42.5	320
18	88.5	40.0	260
20	89.0	37.0	290
22	89.5	34.0	345
24	90.0	31.0	240
Bioetanol hidratado de “baja” concentración			
26	90.5	28.5	310
28	91.0	26.0	212
30	91.5	23.5	195
32	92.0	22.0	190
34	92.5	20.5	187
36	93.0	17.5	235
38	93.5	15.5	270
40	94.0	13.0	310
42	94.5	10.5	345
44	95.0	7.0	380
46	95.5	5.0	440

Tabla 5. Volumen total de destilado respectivo a cada grupo de concentraciones a 2 min

Volumen total de Bioetanol hidratado de “alta” concentración	Volumen total de Bioetanol hidratado de “media” concentración	Volumen total de Bioetanol hidratado de “baja” concentración
0.379 L	3.443 L	3.074 L

8.3. Destilación *batch* convencional con intervalos de tiempo de 3 minutos para elevar 0.5 °C la temperatura de la mezcla

En la tabla 6, se muestran los resultados obtenidos en la destilación *batch* de los jugos fermentados de agave en donde se empleó un incremento de 0.5 °C cada 3 minutos en la temperatura de la mezcla, comenzando en el momento en que se obtuvo la primera gota de etanol. De la misma manera que en la tabla 4, el destilado fue dividido en tres distintas concentraciones, utilizando la misma nomenclatura.

De igual manera, en la tabla podemos observar que la concentración del destilado en el bioetanol hidratado de “media” y “baja” concentración, la concentración de este tiende a seguir un patrón de disminución de 3.5-4.0 % v/v aproximadamente hasta el final de la operación de destilación. Por otra parte, el volumen de destilado presenta gran variación durante todo el proceso. Sin embargo, se puede visualizar que el volumen de destilado de “media” concentración tiende a disminuir, mientras que el de “baja” concentración tiende a ir en aumento. La tabla 7 muestra el resumen de este proceso, en donde podemos observar que el volumen total del destilado de bioetanol de “media” concentración comparado con el de “baja” concentración es prácticamente igual, siendo 180 mL mayor el volumen del destilado de “baja” concentración.

Tabla 6. Tabla de resultados de la destilación batch a 3 minutos

Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Concentración (% v/v)	Destilado (mL)
0	84.5	60.0	-----
Bioetanol hidratado de “alta” concentración			
3	84.5	77.0	510
Bioetanol hidratado de “media” concentración			
6	85.0	67.5	580
9	85.5	53.5	355
12	86.0	50.0	420
15	86.5	48.0	350
18	87.0	45.5	400
21	87.5	42.5	370
24	88.0	40.0	315
27	88.5	36.0	410
30	89.0	32.0	350
Bioetanol hidratado de “baja” concentración			
33	89.5	28.0	350
36	90.0	24.0	400
39	90.5	20.0	450
42	91.0	15.0	480
45	91.5	11.5	680
48	92.0	7.0	650
51	92.5	5.0	720

Tabla 7. Volumen total de destilado respectivo a cada grupo de concentraciones a 3 min

Volumen total de Bioetanol hidratado de “alta” concentración	Volumen total de Bioetanol hidratado de “media” concentración	Volumen total de Bioetanol hidratado de “baja” concentración
0.510 L	3.550 L	3.730 L

8.4. Destilación *batch* convencional con intervalos de tiempo de 4 minutos para elevar 0.5 °C la temperatura de la mezcla

En la tabla 8, se pueden observar los resultados obtenidos durante la metodología de destilación *batch* basada en un incremento en la temperatura del rehervidor de 0.5 °C cada 4 minutos, comenzando este incremento en el momento que se observó la primera gota de destilado.

La tabla muestra el volumen de destilado correspondiente a cada punto de tiempo y concentración a lo largo de toda la operación, el cual fue clasificado como en las metodologías anteriores en tres concentraciones. Esto podemos verlo de manera más clara en la tabla 9, donde se resume toda la metodología y en donde podemos observar el volumen total obtenido para cada concentración, notando que el mayor volumen de destilado producido pertenece al bioetanol hidratado de “baja” concentración.

Tabla 8. Tabla de resultados de la destilación batch a 4 minutos

Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Concentración (% v/v)	Destilado (mL)
0	84.5	60.0	-----
Bioetanol hidratado de “alta” concentración			
4	84.5	78.5	425
8	85.0	70.5	320
Bioetanol hidratado de “media” concentración			
12	85.5	63.0	305
16	86.0	59.0	295
20	86.5	55.5	335
24	87.0	53.0	315
28	87.5	50.5	300
32	88.0	48.0	310
36	88.5	42.0	350
40	89.0	36.5	380
44	89.5	33.0	290

Bioetanol hidratado de “baja” concentración			
48	90.0	28.0	395
52	90.5	22.5	465
56	91.0	17.0	510
60	91.5	13.0	670
64	92.0	8.0	790
68	92.5	5.0	820

Tabla 9. Volumen total de destilado respectivo a cada grupo de concentraciones a 4 min

Volumen total de Bioetanol hidratado de “alta” concentración	Volumen total de Bioetanol hidratado de “media” concentración	Volumen total de Bioetanol hidratado de “baja” concentración
0.745 L	2.880 L	3.650 L

8.5. Destilación *batch* convencional con intervalos de tiempo de 5 minutos para elevar 0.5 °C la temperatura de la mezcla

La tabla 10, muestra los resultados de la metodología de destilación *batch* convencional de los jugos fermentados de agave basada en un incremento en la temperatura del rehervidor de 0.5 °C cada 5 minutos, comenzando en el momento que se observó la primera gota de destilado.

En la tabla, podemos observar que la concentración del destilado durante todo el proceso no disminuye de manera constante. Por otra parte, el volumen de destilado presenta gran variación durante todo el proceso. Sin embargo, se puede visualizar que el volumen de destilado de “baja” concentración tiende a ir en aumento. La tabla 1 muestra el resumen de este proceso, en donde podemos observar claramente que para esta metodología el volumen total del destilado de bioetanol de “baja” concentración es prácticamente el doble de volumen total de destilado del bioetanol de “media” concentración.

Tabla 10. Tabla de resultados de la destilación batch a 5 minutos

Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Concentración (% v/v)	Destilado (mL)
0	84.5	60.0	-----
Bioetanol hidratado de “alta” concentración			
5	84.5	80.0	275
10	85.0	79.0	332
Bioetanol hidratado de “media” concentración			
15	85.5	68.0	331
20	86.0	64.0	217
25	86.5	54.0	284
30	87.0	52.0	298
35	87.5	47.0	291
40	88.0	42.0	370
45	88.5	40.0	255
50	89.0	35.0	358
Bioetanol hidratado de “baja” concentración			
55	89.5	29.0	314
60	90.0	23.0	486
65	90.5	17.0	650
70	91.0	13.0	670
75	91.5	9.0	1140
80	92.0	5.0	1450

Tabla 11. Volumen total de destilado respectivo a cada grupo de concentraciones a 5 min

Volumen total de Bioetanol hidratado de “alta” concentración	Volumen total de Bioetanol hidratado de “media” concentración	Volumen total de Bioetanol hidratado de “baja” concentración
0.607 L	2.404 L	4.710 L

8.6. Perfil final de recuperación de bioetanol hidratado

La figura 13 muestra el perfil final de recuperación de bioetanol de los cuatro métodos desarrollados los cuales se basaron en un incremento de temperatura cada determinado tiempo. Podemos visualizar que empleando el método a 4 minutos obtenemos mayor volumen de bioetanol hidratado de “alta” concentración, sin embargo, no lo es de manera significativa y esto sucede tanto para el bioetanol de “media” concentración a 3 minutos y el bioetanol de “baja” concentración a 5 minutos, por lo que para una elección adecuada del método de destilación se optó por tomar el volumen total del bioetanol recuperado en cada una de las metodologías, lo cual se puede ver reflejado en la tabla 12. Como se puede ver en dicha tabla se reportan valores superiores a los registrados en el gráfico, esto es, porque cada una de las metodologías se realizó por duplicado presentando prácticamente los mismos resultados, por lo que en esta tabla se optó por reportar el volumen total de bioetanol obtenido lo que nos muestra que bajo esta restricción, el método más adecuado para la obtención del bioetanol es el método a 3 minutos.

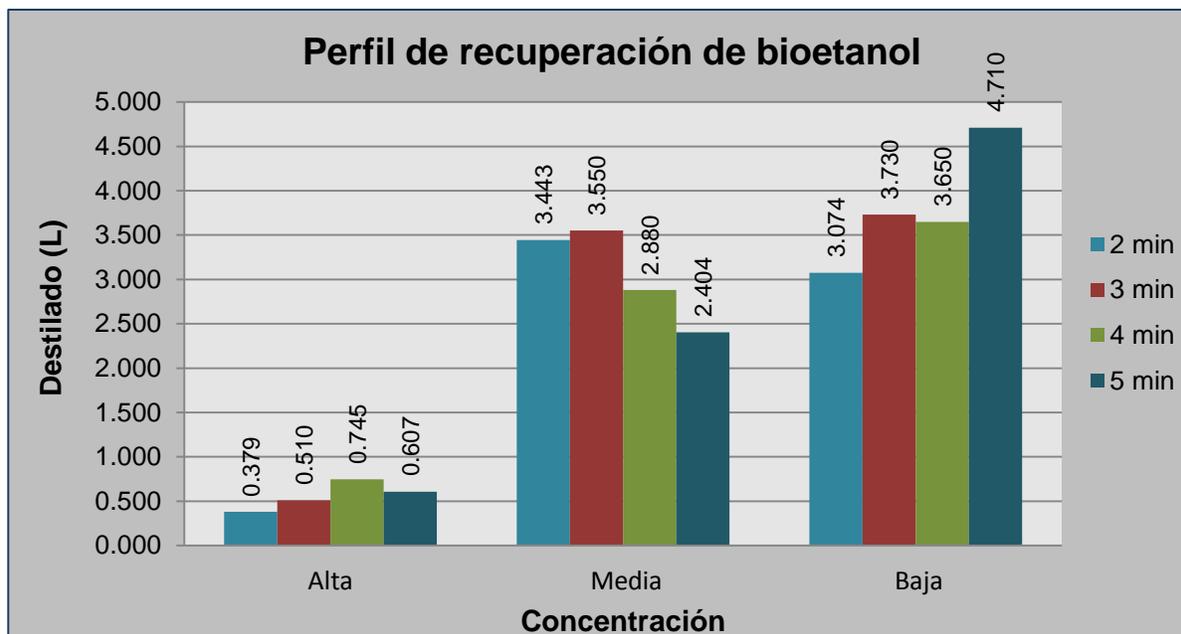


Figura 13. Gráfico del perfil de recuperación de bioetanol

Tabla 12. Volumen total de bioetanol hidratado recuperado

Método	Bioetanol de "alta" concentración (L)	Bioetanol de "media" concentración (L)	Bioetanol de "baja" concentración (L)	Total (L)
2 minutos	0.895	7.390	6.378	14.663
3 minutos	1.160	7.510	7.991	16.661
4 minutos	1.535	6.825	7.110	15.470
5 minutos	1.373	5.878	8.365	15.616
Total	4.963	27.603	29.844	62.410

8.7. Resultados del diseño de experimentos de la destilación *batch* extractiva

La Tabla 13, muestra los experimentos realizados que arrojó Statgraphics Centurion XVI.I en el diseño experimental, además, se observa que cada variable de análisis presenta dos valores extremos respecto a los demás, esto es porque se eligió un diseño punto estrella, que nos da un valor por debajo del mínimo establecido y un valor por encima del máximo establecido para generar una mejor tendencia de la pendiente al momento de realizar superficies de respuesta.

Tabla 13. Diseño de experimentos elaborado mediante Statgraphics Centurion XVI.I

Temperatura de alimentación del solvente (°C)	Etapas de alimentación del solvente	Flujo de alimentación del solvente (mL/min)
90	4	41.5938
70	1	120
70	7	120
110	7	120
110	1	120
90	4	235

90	-1.04538	235
90	9.04538	235
123.636	4	235
90	4	235
56.3641	4	235
70	1	350
70	7	350
110	1	350
110	7	350
90	4	428.406

8.8. Resultados de la destilación batch extractiva

La Tabla 14, muestra los resultados de la pureza del bioetanol anhidro obtenido de cada uno de los experimentos realizados, también se observa la influencia que tienen las variables de análisis en la variable de interés. De esta manera, podemos tener un análisis más claro del comportamiento o interacción entre cada experimento.

Tabla 14. Tabla de resultados del desarrollo del diseño experimental

Temperatura de alimentación del solvente (°C)	Etapas de alimentación del solvente	Flujo de alimentación del solvente (mL/min)	Etanol % v/v
90	4	41.5938	97.4
70	1	120	96.1
70	7	120	96.7
110	7	120	97.1
110	1	120	96.3
90	4	235	99.5
90	-1.04538	235	98.2
90	9.04538	235	96

123.636	4	235	99.7
90	4	235	99.5
56.3641	4	235	97
70	1	350	96.3
70	7	350	97
110	1	350	98.4
110	7	350	97.4
90	4	428.406	99.7

8.8.1. Superficies de respuesta de la destilación *batch* extractiva

8.8.1.1. Superficie de respuesta “etapa vs flujo” del solvente

La figura 14, muestra la superficie de respuesta generada por Statgraphics Centurion XVI.I que nos permite visualizar los resultados de la variable de interés (concentración de etanol), obtenidos experimentalmente con base en la interacción presente entre la etapa de alimentación del solvente y el flujo volumétrico al que fue alimentado a la columna este solvente, mostrando el punto máximo en 99.9 % de pureza en etano, que corresponde a la alimentación del solvente entre la tercera y cuarta etapa en equilibrio de la columna de destilación y un flujo de solvente alimentado de aproximadamente 300 mL/min, tendiendo a disminuir este porcentaje de pureza a medida que cualquiera de las variables de análisis presentan algún tipo de variación en su magnitud.

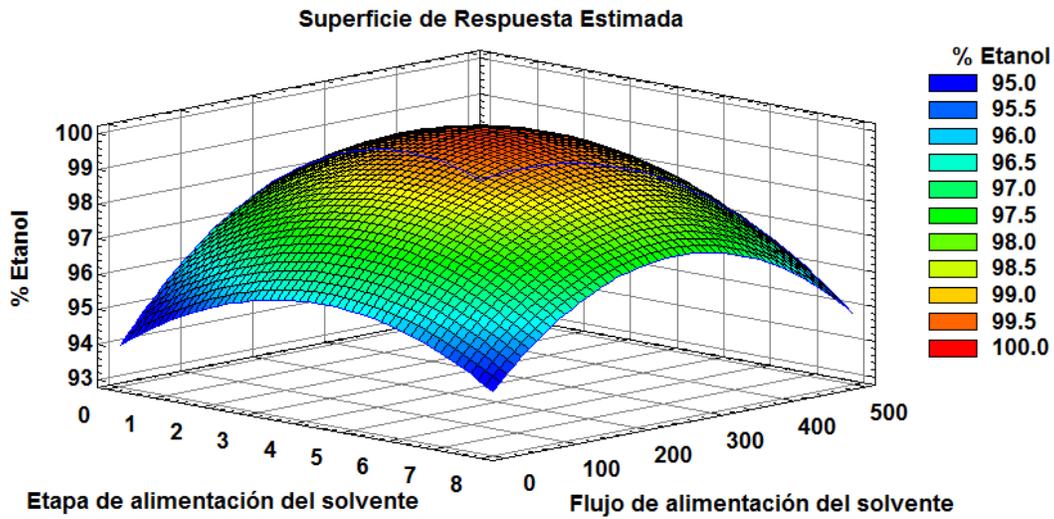


Figura 14. Superficie de respuesta estimada para % de Etanol con "etapa su flujo" de alimentación del solvente

8.8.1.2. Superficie de respuesta "temperatura vs etapa" del solvente

La figura 15, muestra la superficie de respuesta generada por Statgraphics Centurion XVI.I. Esta superficie de respuesta nos permite observar de manera clara los resultados de la variable de interés obtenidos experimentalmente, tomando la interacción presente entre la temperatura de alimentación del solvente y la etapa de la columna de destilación en la que fue alimentado el solvente. En dicha figura, se observa un valor máximo de 99.9 % en la pureza del bioetanol que corresponde a una temperatura de alimentación del solvente de 100 °C aproximadamente y a una etapa de alimentación, entre el tercer y cuarto plato de la columna, además, se observa que a medida que estas variables adquieren valores menores o mayores a estos, la pureza del bioetanol, de igual manera comienza a descender considerablemente.

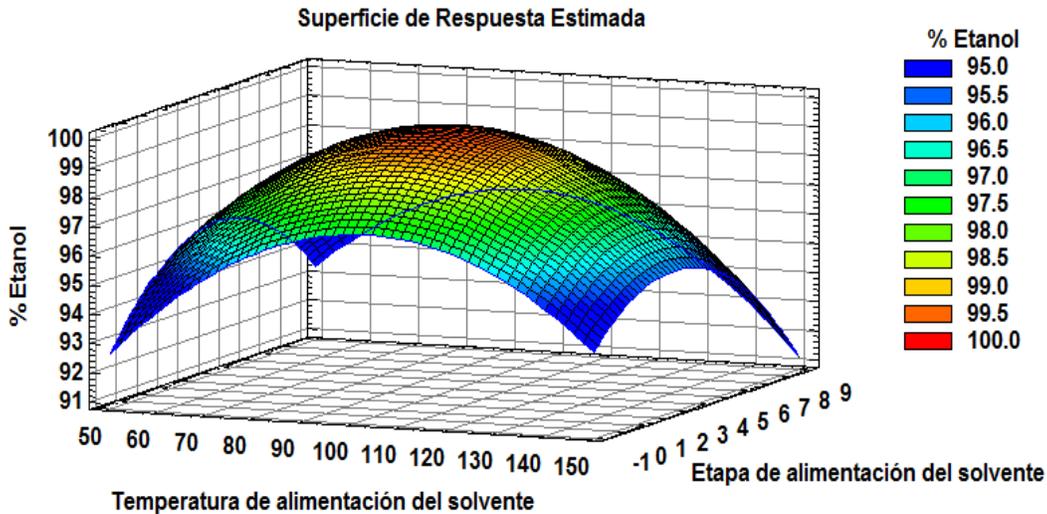


Figura 15. Superficie de respuesta estimada para % de Etanol con "temperatura vs etapa" de alimentación del solvente

8.8.1.3. Superficie de respuesta "temperatura vs flujo" del solvente

La figura 16, muestra la superficie de respuesta generada por Statgraphics Centurion XVI.I. Esta superficie de respuesta nos permite observar de manera clara los resultados de la variable de interés obtenidos experimentalmente, tomando la interacción presente entre la temperatura de alimentación del solvente y el flujo al que fue alimentado a la columna este solvente, la cual nos arroja un punto máximo y óptimo de 99.9 % en volumen en la pureza del bioetanol sintetizado, dicho punto óptimo corresponde a la intersección de valores de temperatura del solvente y flujo de alimentación del mismo los cuales son aproximadamente 100 °C y 300 mL/min respectivamente, observándose valores por debajo de este punto óptimo, conforme las variables de análisis sufren cualquier tipo de cambio en sus respectivos valores.

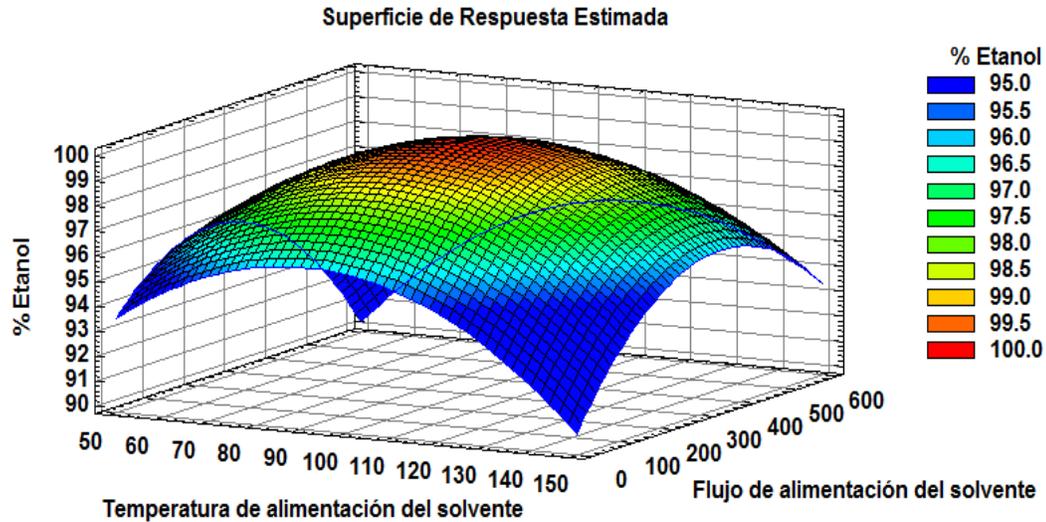


Figura 16. Superficie de respuesta estimada para % de Etanol con "temperatura vs flujo" de alimentación del solvente

8.9. Análisis y caracterización del etanol anhidro mediante el método de valoración de Karl Fischer

Para determinar el contenido de agua en el etanol obtenido mediante la destilación *batch* extractiva o bien su pureza en por ciento volumen, se empleó un densímetro DMA 35N Anton Paar para un rápido análisis cualitativo preliminar. Sin embargo, para conocer de manera mucho más precisa la pureza del etanol anhidro se utilizó un equipo titulador Karl Fischer TitroLine, el cual por método de volumetría determinó el porcentaje de agua presente. Cada uno de los experimentos realizados con base en el diseño experimental arrojado por Statgraphics Centurion XVI.I, fueron analizados mediante el titulador para además de tener un resultado más preciso, se pudiera llevar a cabo una comparativa entre los dos métodos de medición empleados. La tabla 15, muestra la comparativa mencionada en la medición de la pureza del etanol anhidro.

Tabla 15. Tabla comparativa de lectura entre el densímetro DMA 35N Anton Paar y el equipo de titulación Karl Fischer TitroLine

Temperatura de alimentación del solvente (°C)	Etapas de alimentación del solvente	Flujo de alimentación del solvente (mL/min)	Etanol % v/v (Densímetro)	Etanol % v/v (Karl Fischer)
90	4	41.5938	97.2	97.4
70	1	120	95.9	96.1
70	7	120	96.5	96.7
110	7	120	96.8	97.1
110	1	120	96.0	96.3
90	4	235	99.3	99.5
90	-1.04538	235	97.9	98.2
90	9.04538	235	95.8	96.0
123.636	4	235	99.5	99.7
90	4	235	99.3	99.5
56.3641	4	235	96.8	97.0
70	1	350	96.0	96.3
70	7	350	96.8	97.0
110	1	350	98.1	98.4
110	7	350	97.2	97.4
90	4	428.406	99.5	99.7

En la comparación entre las mediciones del Karl Fischer y el densímetro, claramente se observa una ligera variación entre los resultados arrojados, teniendo una lectura de % v/v mayor por el equipo Karl Fischer, esto debido a que es un equipo electrónico y posee una mayor sensibilidad y exactitud en sus análisis. Finalmente, dado que los resultados del titulador son más exactos, se optó por realizar las superficies de respuesta correspondientes empleando estos resultados.

8.10. Condiciones óptimas para la producción de bioetanol anhidro

La tabla 16, muestra los valores óptimos determinados por Statgraphics Centurion XVI.I de las variables de análisis que influyen en la pureza del bioetanol anhidro, donde el objetivo fue maximizar el % v/v de etanol con base en las restricciones planteadas para cada una de las variables. Al observar los resultados se puede notar que al emplear estos valores o condiciones de operación óptimas es posible alcanzar 99.9 % v/v en pureza de bioetanol. Sin embargo, estos valores difícilmente logran mantenerse a lo largo de la operación de destilación, tal es el caso de la óptima etapa de alimentación del solvente a la columna puesto que el valor de 3.4217 no puede tomarse, ya que las etapas solo pueden ser números enteros por lo que por heurística, en la destilación extractiva el solvente debe alimentarse en la parte superior de la columna, lo más cercanamente posible al domo, el solvente sería alimentado en la tercera etapa, esto no significa que el solvente no podría ser alimentado en la cuarta etapa, pero para objetivos preliminares y concretos las heurísticas son de gran aportación. Si se quisiera llevar el proceso de manera estricta, se tendría que evaluar el aspecto económico de alimentar en una u otra etapa. Es por ello, que el valor óptimo de % v/v de bioetanol difícilmente logrará alcanzarse. Sin embargo, el resultado finalmente obtenido estará ligeramente por debajo del óptimo.

Por otra parte, podemos observar que en las columnas “Bajo” y “Alto” los valores correspondientes a cada variable no se encuentran entre los rangos establecidos inicialmente, esto se debe a que el diseño experimental elegido, fue un diseño punto estrella, el cual proporciona valores por debajo del valor mínimo y por encima del valor máximo del rango establecido para poder seguir la tendencia de la pendiente originada por los puntos experimentales.

Objetivo: Maximizar el % v/v de etanol

Valor óptimo: 99.9 % v/v

Tabla 16. Resultados de valores punto estrella y valores óptimos de operación calculados mediante Statgraphics Centurion XVI.I

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
Temperatura del solvente (°C)	56.364	123.636	101.070
Etapa de alimentación del solvente	-1.045	9.045	3.422
Flujo de alimentación del solvente (mL/min)	41.594	428.406	300.404

8.11. Resultados de la recuperación de etilenglicol

Esta parte del proyecto dependió en su totalidad del diseño operacional de la planta piloto, en específico de la unidad de destilación puesto que a pesar de que la temperatura del rehervidor se elevó al máximo alcanzando una temperatura de 120 °C en la mezcla agua-etilenglicol, no se logró llegar al punto de ebullición modificado del agua para alcanzar la separación por destilación convencional y recuperar el solvente, teóricamente el punto de ebullición del agua a condiciones normales de presión y temperatura alcanza su punto de ebullición a los 100 °C.

Sin embargo, el objetivo del etilenglicol en la destilación extractiva fue el modificar las volatilidades relativas de los componentes involucrados, en este caso etanol y agua, por lo que el en agua esta modificación se reflejó en una elevación en su punto de ebullición, es entonces que las condiciones de operación actuales de la unidad de destilación no permiten la recuperación del solvente. Uyazán, A., y Gil, I., (2004, 2006), mencionan que para llevar a cabo la separación de esta mezcla resultante, con el fin de reducir el consumo energético y evitar las altas temperaturas (150 °C) en el rehervidor, la operación de la columna de recuperación requiere de la generación de un alto vacío que permita tener una presión de 15 mmHg. Entonces, sin la generación de este vacío, es decir, a condiciones atmosféricas la temperatura a la que tendrá que operar esta columna será superior a los 150 °C.

9. CONCLUSIONES

Finalmente, el objetivo principal del proyecto fue la producción y caracterización de bioetanol anhidro de primera generación producido mediante destilación extractiva a nivel planta piloto. Con base en los resultados obtenidos se observa que este proyecto presenta una gran viabilidad, ya que se logró obtener bioetanol anhidro con una pureza de 99.7 % v/v caracterizado por el método de valoración Karl Fischer. Sin embargo, el diseño de optimización muestra que es posible alcanzar una pureza cercana a 99.9 % v/v empleando las condiciones óptimas de operación, las cuales se muestran en la tabla 17. Dando con esto un primer gran paso para la producción de bioetanol anhidro en México, al demostrar que es posible sintetizarlo a partir de una materia prima propia del territorio nacional como lo es el *Agave Tequilana Weber* y que actualmente se encuentra producido en exceso, lo que permite su empleo en el sector energético y un gran avance científico en dicho sector. Además, con esto México se convertiría en pionero en producción de bioetanol obtenido a partir de dicha materia prima sin mencionar que el sector agrícola se vería altamente beneficiado al comenzar una mayor producción de agave tequilero, lo cual además, mejoraría de manera directa el empleo y economía de las zonas productoras e indirectamente a las zonas involucradas en todo el proceso. Por otra parte, al utilizar bioetanol como fuente de energía el medio ambiente resulta directa y grandemente beneficiado puesto que las emisiones de dióxido de carbono (CO₂), producidas por su combustión, se compensan al ser absorbidas durante el proceso de regeneración de la materia vegetal que sirve de base para la producción del bioetanol.

Tabla 17. Valores óptimos de operación para las variables secundarias de análisis

Factor	Óptimo
Temperatura del solvente (°C)	101.070
Etapas de alimentación del solvente	3.422
Flujo de alimentación del solvente (mL/min)	300.404

Objetivo 1. Los resultados obtenidos mediante el análisis por cromatografía líquida de alta eficiencia muestran claramente la producción de etanol en un proceso común de fermentación, el cual posteriormente por medio de destilación convencional fue separado de los jugos fermentados de agave.

Objetivo 2. Por medio del software Statgraphics Centurion XVI.I se elaboró un diseño experimental, el cual al ser desarrollado nos permitió realizar superficies de respuesta las cuales nos proporcionaron las condiciones óptimas de operación de la destilación batch extractiva (tabla 17), es decir, nos permitió identificar la etapa de alimentación del solvente, determinar la temperatura a la que se debe alimentar el solvente e identificar el flujo de alimentación del solvente.

Objetivo 3. El porcentaje de contenido de agua del bioetanol anhidro obtenido, fue cuantificado y analizado por el método de Karl Fischer el cual nos arrojó un valor de 0.3 % en volumen de agua presente.

Objetivo 4. La recuperación del etilenglicol no logró llevarse a cabo dadas las condiciones de diseño y de operación de la unidad de destilación de la planta piloto, ya que las condiciones de presión y temperatura a las que la columna de recuperación debe operar no son alcanzadas por esta unidad.

Objetivo 5. Finalmente, fueron sugeridas algunas líneas de investigación que presentan alto impacto en el seguimiento del presente trabajo y le darán un mayor alcance o un mayor acercamiento a la implementación del proyecto al siguiente nivel de producción que es el nivel industrial. Además, de mencionar algunas modificaciones a la planta piloto para aumentar su eficiencia y producir bioetanol anhidro de manera continua.

10. LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN Y SUGERENCIAS

- Proponer un tratamiento adecuado de deshidratación a la vinaza que resulta de la destilación convencional de los jugos de agave fermentados, ya que esta posee gran potencial para uso agroindustrial.
- Implementar el uso del bioetanol anhidro, obtenido mediante este trabajo como combustible automotriz y analizar su rendimiento.
- Realizar un estudio económico-energético de viabilidad de producción de bioetanol anhidro por destilación *batch* extractiva a nivel planta piloto, empleando etilenglicol como solvente.
- Modificar el diseño de ciertas partes de la planta piloto tales como:
 - 1) Cambio de cierre hermético y diseño de los reactores para evitar contaminación en el contenido, mantener más estable la temperatura y evitar posibles fugas del contenido.
 - 2) Cambio de bombas de tipo desplazamiento positivo a bombas de tipo dinámicas para mantener un flujo de descarga continuo.
 - 3) Implementar automatización a bombas y válvulas, con esto se consigue tener un mayor control de las variables del proceso.
 - 4) Colocar filtros en la descarga de las bombas para retener impurezas o residuos no deseables en el proceso.
 - 5) Implementar caldera con mayor potencia, capaz de producir vapor sobrecalentado con una temperatura superior a los 250 °C.

- 6) Aumentar la capacidad volumétrica de los reactores y de la columna de destilación para aumentar la capacidad de producción de la planta piloto.
- 7) Integrar cada uno de los procesos individuales para implementar un proceso completo de producción de bioetanol anhidro.
- 8) Modificar la válvula de tres vías encargada del reflujo de la columna de destilación, a un funcionamiento con apertura constante durante todo el proceso de destilación.
- 9) Colocar medidores de flujo o sensores de flujo en cada una de las entradas y salidas del proceso, cuyas lecturas se reflejen y se registren en el panel de control.
- 10) Implementar un sistema de recirculación para el agua de enfriamiento empleada en el condensador de la columna de destilación.
- 11) Mejorar el servicio de aire para válvulas y bombas automáticas, es decir, mantener adecuadamente el flujo y la presión de aire durante el proceso.

Con estas modificaciones y/o nuevas implementaciones, se logra mejorar las condiciones de operación de la planta piloto aumentando su eficiencia y capacidad de producción, lo que nos originará mejores resultados.

- Modificando el diseño de la planta piloto, implementar el proceso continuo de producción de bioetanol anhidro a partir de *Agave Tequilana Weber* como materia prima.

11. BIBLIOGRAFÍA

Alvarado Morales M., J. Terra, K.V. Gernaey, J.M. Woodley y R. Gani, (2009). Biorefining: Computer Aided Tools for Sustainable Design and Analysis of Bioethanol Production. Chemical Engineering Research and Design.

Álvarez Maciel C., (2009). Biocombustibles: desarrollo histórico–tecnológico, mercados actuales y comercio internacional. Economía Informa. <http://www.economia.unam.mx/publicaciones/econinforma/pdfs/359/04carlosalvarez.pdf>. Revisado en noviembre de 2015.

Balat M., Balat H., Oz C., (2007). Progress in bioethanol processing. Progress in Energy and Combustion Science.

Barba, D., Brandani, V. y Di Giacomo, G., (1985). Hyperazeotropic Ethanol Salted-Out by Extractive Distillation. Theoretical Evaluation and Experimental Check, Chemical Engineering Science.

Black, C., Distler, D., (1972). Dehydration of Aqueous Ethanol Mixtures by Extractive Distillation. Extractive and azeotropic distillation, Advances in chemistry series.

Black, C., (1980). Distillation Modeling of Ethanol Recovery and Dehydration Processes for Ethanol and Gasohol, Chemical Engineering Progress.

Bothast R.J., Schlicher M.A., (2005). Biotechnological processes for conversion of corn into ethanol. Applied Microbiology Biotechnology.

BP Statistical Review of World Energy., (2014). <http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics/statistical-review-2014/bp-statistical-review-of-world-energy-2014-full-report.pdf>. Revisado en noviembre de 2015.

Carmo, M. J. y Gubulin, J. C., (1997). Ethanol-Water Adsorption on Commercial 3A Zeolites: Kinetic and Thermodynamic data, Brazilian Journal of Chemical Engineering.

CEPAL, OLADE, GTZ, (2003). Energía y Desarrollo Sustentable en América Latina y el Caribe. Guía para la formulación de Políticas Energéticas. Primera Edición, Comisión Económica para América Latina y el Caribe de las Naciones Unidas (CEPAL), Organización Latinoamericana de Energía (OLADE), Sociedad Alemana de Cooperación Técnica (GTZ).

CEPAL – GTZ, (2003). Sostenibilidad Energética en América Latina y el Caribe: el aporte de las fuentes renovables. CEPAL – GTZ, Comisión Económica para América Latina y el Caribe de las Naciones Unidas (CEPAL), Sociedad Alemana de Cooperación Técnica (GTZ).

Demirbas A., (2009). Biofuels securing the planet's future energy needs. Energy Conversion and Management.

Demirbas F., Bozbas K., Balat M., (2004). Carbon dioxide emission trends and environmental problems in Turkey. Energy Exploration Exploid.

Dias M.O.S., Cunha M.P., Jesus C.D.F., Rocha G.J.M., Pradella J.G.C., Rossell C.E.V., Filho R.M., Bonomi A., (2011). Second generation ethanol in Brazil: Can it compete with electricity production?. Bioresource Technology.

DSD, (2001). Indicators of sustainable development: guidelines and methodologies, Division for Sustainable Development, United Nation Department of Economic and Social Affairs., (<http://www.un.org/esa/sustdev/publications/publications.htm#indicators>). Revisado en noviembre de 2015.

Doherty, M. F. y Malone, M. F., (1995). Conceptual Design of Distillation Systems, McGraw-Hill.

Dufey A., (2006). Biofuels production, trade and sustainable markets. Sustainable Markets Discussion paper No. 2. International Institute for Environment and Development, London.

Gavlin, G. y col., (1998). Glycol solvents and method thereof, United States Patent.

Gavlin, G. y col., (2001). Glycol solvents and process, United States Patent.

Guerrero P., (1987). Manual de prácticas de operaciones unitarias. Procesos químicos. Universidad de Sonora. Escuela de Ciencias Químicas. <http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/4122/Capitulo6.pdf>. Revisado en noviembre de 2015.

Hanson, N. Lynn and Scott, D., (1988). Multieffect extractive distillation for separating aqueous azeotropes. Industrial Engineering Chemical Process Des.

Hommerich, U. y Rautenbach, R., (1998). Design and Optimization of Combined Pervaporation/Distillation Processes for The Production of MTBE, Journal of Membrane Science.

Honeywell., (1980). Small-scale ethanol plant control activities. Roseville, MN, No. 80154

Huang, H. J., S. Ramaswamy, U.W. Tschirner y B.V. Ramarao, (2008). A Review of Separation Technologies in Current and Future Biorefineries. Separation and Purification Technology.

IEA, (2008). World Energy Outlook 2008, International Energy Agency, Organization for Economic Co-operation and Development (OECD). http://www.worldenergyoutlook.org/docs/weo2008/WEO2008_es_english.pdf. Revisado en noviembre de 2015.

Jacques, K. Lyons, T. and Kelsall, D. (1999). The Alcohol Textbook, Nottingham University Press.

K-Engineering, Inc., (1993). Dehydrate Ethanol Without Distillation. Chemical Engineering.

Klass D., 1998. Biomass for renewable energy, fuel and chemicals. Elsevier.

Kosuge, H. y Mortaheb, H., (2004) Simulation and Optimization of Heterogeneous Azeotropic Distillation Process with a Rate-Based Model, Chemical Engineering and Processing.

Kumar D., Murthy G.S., (2011). Impact of pretreatment and downstream processing technologies on economics and energy in cellulosic ethanol production. Biotechnology for Biofuels.

Kwiatkowski J.R., McAloon A.J., Taylor F., Johnston D.B., (2006). Modeling the process and costs of fuel ethanol production by the corn dry-grind process. Industrial Crops and Products.

Llano, M., y Aguilar, J., (2003). Modeling and Simulation of Saline Extractive Distillation Columns for the Production of Absolute Ethanol, Computers and Chemical Engineering.

Lee, K. y col., (2000). Dehydration of Ethanol/Water Mixtures by Pervaporation with Composite Membranes of Polyacrylic Acid and Plasma-Treated Polycarbonate, Journal of Membrane Science.

Lee, F.M. y R.H. Pahl, (1985). Solvent Screening Study and Conceptual Extractive Distillation Process to Produce Anhydrous Ethanol from Fermentation Broth. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development.

Ligero, E.L., y Ravagnani, T.M.K., (2003). Dehydration of Ethanol with Salt Extractive Distillation A Comparative Analysis Between Processes with Salt Recovery, Chemical Engineering and Processing.

Meirelles, A., (1992). Ethanol dehydration by extractive distillation. Journal Chemistry and Tech Biotechnology.

Montoya M.I., Quintero J.A., Sánchez O.J., Cardona C.A., (2005). Efecto del esquema de separación del producto en la producción biotecnológica de alcohol carburante. II Simposio sobre Biofábricas. Avances de la Biotecnología en Colombia.

Nieuwoudt, y col., (2002). Separation of ethanol mixtures by extractive distillation, United States Patent.

Perry, R., (1992). Perry`s Chemical Engineering, 7ed, United States of America, Mc Graw-Hill.

Pham, H. y Doherty, M., (1990). Design and Synthesis of Heterogeneous Azeotropic Distillations . II. Residue Curve Maps., Chemical Engineering Science.

Pignat S.A.S., Ingeniería y Tecnología Educativa (ITE), (2013). Catálogo de Planta Piloto de Bioetanol UPB2000S. Genas Cedex, Francia. Revisado en noviembre de 2015.

Pinto, R.T.P.; Wolf-Maciél, M.R. y Lintomen, L., (2000). Saline Extractive Distillation Process for Ethanol Purification. Computers & Chemical Engineering.

Pleeth SJW., (1949). Alcohol a fuel for internal combustion engines. London: Chapman & Hall Ltd.

Renewable Fuels Association (RFA), (2014). Industry Statistics. <http://www.ethanolrfa.org/resources/industry/statistics/#1454098996479-8715d404-e546>. Revisado en noviembre de 2015.

Ríos C.M., Grisales R., Cardona C.A., (2004). Integración térmica de procesos a través de tecnología pinch.

Rongqi, Z. y Zhanting, D., (1999). Extractive Distillation with Salt in Solvent, Tsinghua University, Science and Technology.

Sánchez O.J., Cardona C.A., (2005). Producción biotecnológica de alcohol carburante I: Obtención a partir de diferentes materias primas.

Sánchez O.J., Cardona C.A., (2005). Producción biotecnológica de alcohol carburante II: Integración de procesos.

Santosh K., Neetu S., Ram P., (2010). Anhydrous ethanol: A renewable source of energy.

Schmitz K., (1999). Modelado y simulación de una torre de destilación Multicomponente. Tesis de maestría. IPN, México.

Smeets E., Junginger M., Faaij A., Walter A., Dolzan P., (2006). Sustainability of Brazilian Bio-Ethanol. Report NWS-E-2006-110, Department of Science, Technology and Society, Copernicus Institute, Universiteit Utrecht, State University of Campinas.

Stupiello, J., (2003). Aspectos técnicos para tener en cuenta en las etapas de fermentación y destilación en la producción de alcohol. En: Memorias Seminario de Alcohol Carburante. Cali, Colombia.

Szitkai, Z., Lelkes, Z., Rev, E., Fonyo, Z., (2002). Optimization of Hybrid Ethanol Dehydration Systems, Chemical Engineering and Processing.

Tinetti, F., Espinal V., (2009). Diseño, construcción y validación de un equipo de destilación de alcohol etílico.

Trindade, S., (2003). The Basis For a Sustainable World Fuel Ethanol Market. En: Memorias Seminario de Alcohol Carburante. Cali, Colombia.

UDEP., (2003). Fundamentos de procesos de destilación. http://www.biblioteca.udep.edu.pe/bibvirudep/tesis/pdf/1_188_184_136_1785.pdf. Revisado en noviembre de 2015.

Ulrich, S. Pavel, S. (1988). Design and Operation of a Pervaporation Plant for Ethanol Dehydration. *Journal of Membrane Science*.

Uyazán, A., y Gil, I., (2003). Simulación de la deshidratación de etanol azeotrópico por destilación extractiva.

Uyazán, A., y Gil, I., (2004). Deshidratación del etanol.

Uyazán, A., y Gil, I., (2006). Producción de alcohol carburante por destilación extractiva: Simulación del proceso con glicerol.

Wang, M., M. Wu y H. Huo, (2007). Life-Cycle Energy and Greenhouse Gas Emission Impacts of Different Corn Ethanol Plant Types. *Environmental Research Letters*.

Wildenborg T., Lokhorst A., (2005). Introduction on CO₂ geological storage-classification of storage options. *Oil Gas Science Technology*.

Wyman C.E., (1994). Ethanol from lignocellulosic biomass: Technology, economics, and opportunities. *Bioresource Technology*.

Yu J., Corripio A.B., Harrison O.P., Copeland R.J., (2003). Analysis of the sorbent energy transfer system for power generation and CO₂ capture. *Advance Environmental*.

Zudkevitch, y col., (1984). Extraction and/or extractive distillation of low molecular weight alcohols from aqueous solutions, United States Patent.