

# **OBTENCION DE ETANOL ANHIDRO A PARTIR DE UN PROCESO DE DESTILACIÓN CON ADICIÓN DE ELECTROLITOS**



**JIMMY ANDRÉS LÓPEZ JIMÉNEZ  
HERLENDY LOZADA SALGADO**

**OBTENCIÓN DE ETANOL ANHIDRO A PARTIR DE UN PROCESO DE  
DESTILACIÓN CON ADICIÓN DE ELECTROLITOS**

**JIMMY ANDRES LOPEZ JIMENEZ**

**HERLENDY LOZADA SALGADO**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA  
FACULTAD DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA  
MANIZALES-CALDAS  
2005**

**OBTENCIÓN DE ETANOL ANHIDRO A PARTIR DE UN PROCESO DE  
DESTILACIÓN CON ADICIÓN DE ELECTROLITOS**

**JIMMY ANDRES LOPEZ JIMENEZ**

**HERLENDY LOZADA SALGADO**

**Proyecto final para optar al título de Ingeniero Químico**

**Director**  
**RAMIRO BETANCOURT GRAJALES**  
**Ingeniero Químico**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA**  
**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA**  
**MANIZALES-CALDAS**  
**2005**

**Nota de aceptación**

---

---

---

---

---

**Jurado**

---

**Jurado**

---

**Director**

**Manizales, 2 de marzo de 2005**

## *Dedicatoria*

*A esas dos estupendas personas que  
me han enseñado a vivir y a soñar, y  
que a pesar de las adversidades han  
sabido dar a mi existencia la alegría  
suficiente para llegar más allá.*

*Al inspirador de ilusiones,  
al compositor de sueños.*

*A Dios, a mi familia, a los mejores  
de mis amigos y en especial a los  
Jaimes Gonzáles.*

*Jimmy.*

*Ayer escuchaba a mi madre  
susurrándome al oído  
todas las ilusiones y sueños  
que me faltaba por recorrer.*

*mi padre,  
con su voz más grave  
pronunciaba con rigor  
la responsabilidad y el camino  
que tendría que recorrer.*

*mis hermanos con sus sonrisas inocentes  
completaron el apoyo que necesitaba  
para llenarme de valor y poder decir, gracias Dios  
por haberme ofrecido a una familia  
llena de amor y comprensión.*

*Herlendy*

## **AGRADECIMIENTOS**

Los autores expresan sus agradecimientos a:

Ingeniero Ramiro Betancourt por sus oportunos aportes y asesoría.

Personal del laboratorio de procesos productivos y química por su atención y préstamo de material de laboratorio.

Martha Pineda y personal de hemeroteca por la consecución bibliográfica.

Ingenieros Oscar Andrés Prado, Paloma Andrade y Federico Rojas por su oportuna ayuda en el trabajo experimental.

A todos aquellos amigos que ayudaron en la ejecución del trabajo.

## CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	1
1. ETANOL CARBURANTE.....	2
1.1 COMBUSTIBLES MÁS UTILIZADOS A NIVEL MUNDIAL.....	3
1.2 MERCADO MUNDIAL.....	4
1.3 PROCESOS PARA LA DESHIDRATACIÓN DE ETANOL.....	5
1.3.1 Destilación salina.....	5
1.3.2 Destilación al vacío.....	7
1.3.3 Destilación azeotrópica.....	7
1.3.4 Destilación extractiva.....	8
1.3.5 Pervaporación.....	9
1.3.6 Tamices moleculares.....	10
1.3.7 Procesos híbridos.....	11
2. DETERMINACIÓN DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR DEL SISTEMA ETANOL-AGUA-SAL.....	13
2.1 FUERZAS INTERMOLECULARES.....	13
2.1.1 Fuerzas de corto alcance ( $r < \sigma$ ).....	14
2.1.2 Fuerzas de largo alcance ( $r > r_0$ ).....	14
2.1.3 Fuerzas electrostáticas.....	15
2.2 MODELO UNIFAC-E.....	16
2.2.1 Coeficiente de actividad de Debye-Hückel.....	16
2.2.2 Contribuciones convencionales de UNIFAC.....	17
2.3 DESARROLLO TERMODINÁMICO DEL ELV.....	20
2.3.1 Modificación de la volatilidad relativa debido al efecto salino.....	26
3. MODELAMIENTO DE COLUMNAS DE DESTILACIÓN.....	29
3.1 MÉTODOS RIGUROSOS.....	31
3.1.1 Métodos de Tanteo.....	31
3.1.2 Métodos de corrección simultánea (SC).....	33
4. SIMULACIÓN Y ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD DEL PROCESO DE DESTILACIÓN CON ELECTROLITOS.....	34
4.1 Análisis de sensibilidad para el modo de operación continuo.....	35
4.2 Análisis de sensibilidad para el modo de operación discontinuo.....	46
5. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	54
5.1 Desarrollo de la operación de destilación extractiva por efecto salino en el modo de operación continuo.....	56
5.2 Desarrollo de la operación de destilación extractiva por efecto salino en el modo de operación discontinua.....	58
6. CONSUMOS ENERGÉTICOS.....	60
7. PROCESOS ALTERNATIVOS DE SEPARACIÓN DE LA SAL.....	63
7.1 PROCESO DE RECUPERACIÓN DEL ACETATO DE POTASIO.....	63
7.2 PROCESO DE RECUPERACIÓN DEL CLORURO DE CALCIO.....	65

7.3 PROCESOS CON MEMBRANAS.....	66
7.3.1 Destilación con membranas.....	67
7.3.2 Ósmosis inversa.....	67
7.3.3 Electrodiálisis.....	68
7.4 CRISTALIZACIÓN.....	68
8. CONCLUSIONES.....	71
9. RECOMENDACIONES.....	72
BIBLIOGRAFIA.....	73
ANEXOS.....	77

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.1</b> Características y propiedades de combustibles.....	4
<b>Tabla 2.1</b> Parámetros de volumen ( $R_k$ ) y área superficial ( $Q_k$ ) de UNIFAC-E.....	21
<b>Tabla 2.2</b> Parámetros de interacción $a_{ij}$ en Kelvin.....	21
<b>Tabla 4.1</b> Comparación de la relación etanol/sal ( $R_a$ ) en las corrientes de alimentación con los valores obtenidos por otros autores.....	41
<b>Tabla 4.2</b> Comparación de la relación etanol producido/etanol alimentado ( $P$ ) con los valores obtenidos por otros autores.....	42
<b>Tabla 4.3</b> Comparación entre los tres tipos de torres.....	46
<b>Tabla 4.4</b> Comparación entre la torre de laboratorio y la torre optimizada.....	54
<b>Tabla 5.1</b> Datos de entrada, parámetros específicos y datos de salida de la torre de laboratorio (modo de operación continuo).....	58
<b>Tabla 5.2</b> Datos de entrada, parámetros específicos y datos de salida de la torre de laboratorio (modo de operación discontinuo).....	58
<b>Tabla 5.3</b> Condiciones de operación desarrolladas a nivel experimental (modo de operación continuo).....	59
<b>Tabla 5.4</b> Condiciones de operación desarrolladas a nivel experimental (modo de operación discontinuo).....	61
<b>Tabla 6.1</b> Consumos energéticos de tecnologías para la deshidratación de etanol.....	63
<b>Tabla 6.2</b> Comparación del consumo energético de la columna de deshidratación del etanol.....	64
<b>Tabla 6.3</b> Comparación de las características de la columna de destilación salina y las condiciones de operación de procesos.....	65
<b>Tabla 7.1</b> Calor requerido para los procesos propuestos por Ligeró et al.....	68

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b> Destilación Salina.....	7
<b>Figura 1.2</b> Destilación al vacío.....	8
<b>Figura 1.3</b> Destilación azeotrópica.....	9
<b>Figura 1.4</b> Destilación Extractiva.....	10
<b>Figura 1.5</b> Pervaporación.....	11
<b>Figura 1.6</b> Tamices moleculares.....	12
<b>Figura 1.7</b> Procesos híbridos.....	13
<b>Figura 2.1</b> Energía potencial entre dos moléculas en función de su distancia.....	16
<b>Figura 2.2</b> ELV etanol (1)-agua (2) en presencia de CaCl <sub>2</sub> al 16.7 % en peso. P=101.325 kPa (-modelo UNIFAC-E, ○ datos experimentales tomados de Llano y Aguilar <sup>[8]</sup> ). Las fracciones molares de la fase líquida están expresadas en fracción libre de solvente. (y-x' para el etanol).....	23
<b>Figura 2.3</b> ELV 2-propanol (1)-agua (2) en presencia de LiCl al 13.35 % en peso. P=101.325kPa (-modelo UNIFAC-E, □ datos experimentales tomados de Sander, Fredenslud <sup>[19]</sup> ). Las fracciones molares de la fase líquida están expresadas en fracción libre de solvente. (y-x' para el etanol).....	23
<b>Figura 2.4</b> Diagrama y-x' etanol (1)-agua (2) P=78 kPa, comparación del efecto salino. (--- en ausencia de NaCl, ---NaCl al 15 % en peso).....	25
<b>Figura 2.5</b> Diagrama y-x' etanol (1)-agua (2) P=78 kPa, comparación del efecto salino. (--- en ausencia de KI, ---KI al 15 % en peso). ....	25
<b>Figura 2.6</b> Diagrama y-x' etanol (1)-agua (2) P=78 kPa, comparación del efecto salino. (--- en ausencia de CaCl <sub>2</sub> , --- CaCl <sub>2</sub> al 15 % en peso). ....	26
<b>Figura 2.7</b> Comparación del ELV salino etanol (1)-agua (2), P=78 kPa, 15 % en peso de sal (--- CaCl <sub>2</sub> , --- NaCl, --- KI).....	27
<b>Figura 2.8</b> Modificación del ELV etanol (1)-agua (2) en presencia de CaCl <sub>2</sub> a dos concentraciones diferentes, P=78 KPa (--- 20 % peso, --- 10 % peso).....	27
<b>Figura 2.9</b> Diagrama T-x'-y. Cambio en el ELV etanol (1)-agua (2) en presencia y ausencia de CaCl <sub>2</sub> , P=78 KPa (--- fase vapor, --- fase líquida, el color negro corresponde al ELV con adición de sal al 10 % peso y el color azul corresponde al ELV en ausencia de sal).....	28
<b>Figura 2.10</b> Comportamiento de la volatilidad relativa en función de la composición de etanol en la fase líquida P=78 kPa (--- CaCl <sub>2</sub> al 20 % en peso, --- en ausencia de sal).....	29
<b>Figura 2.11</b> Comportamiento de la volatilidad relativa en función de la composición de etanol en la fase vapor P=78 kPa (--- CaCl <sub>2</sub> al 20 % en peso, --- en ausencia de sal).....	30
<b>Figura 2.12</b> Comportamiento de la volatilidad relativa en función de la temperatura de equilibrio. P=78 kPa (- CaCl <sub>2</sub> al 20 % en peso).....	30
<b>Figura 3.1</b> Etapa general de equilibrio.....	32

<b>Figura 4.1</b> Columna de destilación continua .....	38
<b>Figura 4.2</b> Determinación de la concentración de alimentación de etanol en la corriente E-A. Torre continua .....	39
<b>Figura 4.3</b> Determinación del flujo óptimo de alimentación de la corriente etanol-agua (E-A). Torre continua.....	40
<b>Figura 4.4</b> Determinación del flujo óptimo de alimentación de la corriente de sal. Torre continua.....	41
<b>Figura 4.5</b> Determinación de la etapa óptima de alimentación de la corrientes E-A. Torre continua.....	42
<b>Figura 4.6</b> Determinación de la relación de reflujo molar óptima. Torre continua.....	43
<b>Figura 4.7</b> Determinación de la temperatura óptima de alimentación de la corriente de SAL. Torre continua.....	44
<b>Figura 4.8</b> Determinación de la temperatura óptima de alimentación de la corriente E-A. Torre continua.....	44
<b>Figura 4.9</b> Determinación del flujo molar de destilado óptimo. Torre continua.....	45
<b>Figura 4.10</b> Perfil de concentraciones de la fase líquida de la torre de laboratorio en modo continuo.....	46
<b>Figura 4.11</b> Perfil de concentraciones de la fase vapor de la torre de laboratorio en modo continuo.....	47
<b>Figura 4.12</b> Perfil de temperaturas de la torre de laboratorio en modo continuo.....	47
<b>Figura 4.13</b> Perfil de volatilidad relativa de la torre de laboratorio en modo continuo.....	48
<b>Figura 4.14</b> Columna de destilación discontinua.....	49
<b>Figura 4.15</b> Determinación de la concentración óptima de alimentación de etanol en la corriente E-A. Torre discontinua.....	50
<b>Figura 4.16</b> Determinación de flujo óptimo de alimentación de la corriente SAL. Torre discontinua.....	50
<b>Figura 4.17</b> Determinación de la relación de reflujo molar óptima. Torre discontinua.....	51
<b>Figura 4.18</b> Determinación de la temperatura óptima de alimentación de la corriente de SAL. Torre discontinua.....	52
<b>Figura 4.19</b> Determinación del flujo óptimo de la corriente E. Torre discontinua.....	52
<b>Figura 4.20</b> Re en función del número de etapas. Torre discontinua.....	53
<b>Figura 4.21</b> Perfil de concentraciones de la fase líquida de la torre de laboratorio. Torre discontinua.....	54
<b>Figura 4.22</b> Perfil de concentraciones de la fase vapor de la torre de laboratorio. Torre discontinua.....	55
<b>Figura 4.23</b> Perfil de temperaturas de la torre de laboratorio en modo continua.....	55
<b>Figura 4.24</b> Perfil de volatilidad relativa de la torre de laboratorio en modo discontinuo.....	56
<b>Figura 7.1</b> Proceso de destilación extractiva con acetato de potasio.....	68

<b>Figura 7.2</b> Proceso de destilación extractiva con Cloruro de calcio.....	69
<b>Figura 7.3</b> Procesos de separación por membranas.....	70
<b>Figura 7.4</b> Cristalizador de enfriamiento superficial.....	74

## **LISTA DE ANEXOS**

**Anexo 1** Ley 693 de septiembre de 2001.

**Anexo 2** Descripción física de la planta piloto de destilación.

**Anexo 3** Índice de refracción de líquidos alcohólicos con relación a la raya D del sodio a una temperatura de 17.5°C

**Anexo 4** Tablas de corrección de la temperatura.

## GLOSARIO

**Azeótropo:** mezcla de dos o más componentes líquidos que tienen punto de ebullición y composición constante.

**Destilación:** separación de soluciones en que todos los componentes son apreciablemente volátiles.

**Destilación diferencial:** destilación en cochada con reflujo igual a cero.

**Eficiencia:** que tan alejado está el funcionamiento del plato real del plato teórico.

**Fraccionamiento:** destilación sencilla en continuo o en batch empleando reflujo.

**Heteroazeótropo:** azeótropo que al condensarse genera dos fases líquidas inmiscibles.

**Hold-up:** se le llama retención, cantidad de líquido que queda retenido en la columna después de un tiempo de escurrido.

**Plato teórico:** parte del equipo donde el tiempo de contacto entre las fases es tal que los efluentes al salir de él están en equilibrio.

**Presión de vapor:** presión que ejerce los vapores de una sustancia estando en equilibrio con la fase líquida a una cierta temperatura.

**Volatilidad relativa:** es la relación de la concentración de A y B en la fase de vapor, a la concentración de A y B en la fase líquida. Es una medida de la posibilidad de separación de dos componentes.

## NOMENCLATURA

A	Constante de la ecuación de Debye-Hückel
$a_{mk}$	Parámetros de interacción entre los grupos solventes e iones
b	Constante de la ecuación de Debye-Hückel
C	Constante de integración
$d_n$	Densidad del solvente puro n
$d_s$	Densidad de la mezcla de solventes
E	Corriente de destilado de la columna de destilación continua y discontinua
E-A	Corriente de alimentación de la mezcla etanol-agua de la columna de destilación continua y discontinua
F	Fuerza entre las moléculas
I	Fuerza iónica
IOM	Índice de octano motor
IOR	Índice de octano research
$K_i$	Coefficiente de distribución del componente i
$M_n$	Masa molar del solvente n
$M_S$	Masa molar de la mezcla líquida
$N_t$	Número de etapas de la columna de destilación
P	Relación de etanol producido y etanol alimentado a la columna de destilación continua
$P$	Presión total del sistema
$P_i^{sat}$	Presión de saturación del solvente i
$q_i, q_j$	Magnitud de cargas eléctricas puntuales
$Q_k$	Parámetros de los subgrupos solventes e iones de ELV-UNIFAC
r	Vector distancia entre los centros de las moléculas
R	Constante universal de los gases
Ra	Relación de etanol y sal alimentado a la columna de destilación continua
Re	Relación del flujo de la corriente de destilado y el flujo de la corriente de sal alimentada a la columna de destilación discontinua
$R_k$	Parámetros de los subgrupos solventes e iones de ELV-UNIFAC
SAL	Corriente de alimentación de sal de la columna de destilación continua y discontinua
Sal-A	Corriente de fondos de la columna de destilación continua y discontinua
T	Temperatura absoluta del sistema
U	Energía potencial compartida entre las moléculas
V	Volumen molar de la mezcla
$v_i^{sat}$	Volumen de líquido saturado
$v_k^n$	Número de subgrupos del tipo k en una molécula de la especie n.
$V_1, V_2$	Volúmenes molares de los solventes 1 y 2, respectivamente.

$x_e$	Fracción molar de etanol en la corriente de destilado
$X_{e,E-A}$	Fracción molar de etanol en la corriente de alimentación de la mezcla etanol-agua.
$x'_n$	Fracción molar del solvente n libre de sal
$x_i$	Fracción molar de la fase líquida del componente i
$y_i$	Fracción molar de la fase vapor del componente i
$Z_i, Z_j$	Cargas iónicas de electrolito.

*Letras griegas*

$\gamma_n$	Coefficiente de actividad del solvente n
$\gamma_n^C$	Coefficiente de actividad combinatorio de UNIFAC del solvente n
$\gamma_n^{D-H}$	Coefficiente de actividad de Debye-Hückel del solvente n
$\gamma_n^R$	Coefficiente de actividad de la contribución residual de UNIFAC del solvente n
$\phi_i^{sat}$	Coefficiente de fugacidad del solvente i a las condiciones de saturación
$\sigma$	Diámetro de colisión entre las moléculas
$\alpha_{ij}$	Volatilidad relativa, del componente i con relación al componente j
$\epsilon$	Constante dieléctrica de la mezcla solvente
$\epsilon_n$	Constante dieléctrica de los solventes puros
$\epsilon_0$	Permitividad dieléctrica
$\epsilon_r$	Constante dieléctrica del solvente

## RESUMEN

En el presente trabajo se estudió la posibilidad de obtener etanol anhidro a partir de un proceso de destilación con adición de electrolitos.

Para el desarrollo de éste, se contaron con software de programación y simulación como el MATLAB y Aspen Plus<sup>®</sup>, respectivamente, que sirvieron de base para la parte experimental.

El software MATLAB sirvió de apoyo para determinar el equilibrio líquido-vapor del sistema etanol-agua-sal, para la posterior elección del electrolito que desplace de mejor manera el azeótropo original etanol-agua; utilizando como modelo termodinámico para el cálculo de los coeficientes de actividad, la ecuación UNIFAC-E. Además, se realizaron análisis de sensibilidad con ayuda de Aspen Plus<sup>®</sup> para determinar las condiciones óptimas de operación que sirvieron de herramienta para el trabajo experimental, el cual fue realizado en los laboratorios de Procesos productivos de la Universidad Nacional de Colombia-sede Manizales haciendo uso de la columna piloto de destilación.

Se comparó la eficiencia térmica de la operación propuesta de destilación extractiva con electrolitos y las operaciones usadas comúnmente para la deshidratación del etanol.

Finalmente, se hizo una revisión bibliográfica de los posibles sistemas de recuperación del agente de separación (el electrolito) que emerge por los fondos de la columna de destilación salina.

***Palabras claves:*** etanol anhidro, electrolitos, destilación salina.

## ABSTRACT

In the present work was studied the possibility to obtain anhydrous ethanol from a distillation process with addition of electrolytes.

For the development of this work has been used both the MATLAB software and Aspen Plus® simulator, which served as base for experimental part.

The MATLAB software served as support to determine the vapor-liquid equilibrium of the ethanol-water-salt system, for the later election of the electrolyte that it better displeases the azeotropic point ethanol-water; using the thermodynamic model for the calculation of the activity coefficients, the equation UNIFAC-E. Also, were carried out sensibility analysis with the help of Aspen Plus® to determine the better conditions of operation that served as tool for the experimental work, which was carried out in the laboratories of productive Processes of the National University of Colombia, Manizales making use of the column distillation pilot.

The thermal efficiency of the proposed operation of extractive distillation was compared with electrolytes and the operations commonly used for the dehydration of the ethanol.

Finally, a bibliographical revision of the possible recovery systems of the separation agent's was made (the electrolyte) that emerges for the bottoms of the column of saline distillation.

**Keywords:** anhydrous ethanol, electrolytes, saline distillation.

## INTRODUCCIÓN

A lo largo de varios años y cada vez con más fuerza, la industria química mundial tiene como una de sus materias primas fundamentales el etanol. El cual se obtiene en mezcla con el agua a partir de la fermentación. Pero como se sabe, la separación de esta mezcla es difícil debido a sus afinidades químicas.

Generalmente y casi en el 95% de las industrias en el mundo, el etanol se obtiene por la vía fermentativa de azúcares, dando esto una mezcla de etanol-agua, la cual se deberá separar con la mayor eficiencia posible y con la clara intención de desplazar el punto azeotrópico de esta mezcla. Para ello se plantea una tecnología sencilla y eficiente basada en la separación por destilación salina de la mezcla, con el único fin de desplazar el azeótropo y obtener un alcohol etílico puro.

El presente trabajo está orientado principalmente al desarrollo del proceso de destilación salina para deshidratar etanol, utilizando como agente de separación el cloruro de calcio, por lo que se pretende mostrar las ventajas que trae este tipo de proceso de separación con respecto a los procesos convencionales, dentro de los cuales destacamos la baja toxicidad y el bajo consumo energético.

Debido a los problemas ambientales, las pocas reservas de petróleo y la generación de empleo, el gobierno colombiano, bajo la ley 693 de septiembre de 2001, reglamentó que para el presente año las ciudades con más de 500 mil habitantes deberán utilizar combustibles con un 10% de etanol <sup>[1]</sup>.

En Colombia se construyeron cinco grandes destilerías de propiedad de los Ingenios del Cauca, Manuelita, Mayagüez, Providencia y Risaralda. También se adelantan negociaciones en Santander (Hoya del Río Suárez), Antioquia, Quindío, Llanos Orientales y Boyacá; siendo la destilación salina uno de los procesos alternativos para ser implementados en éstas últimas regiones.

## ETANOL CARBURANTE

El etanol es un líquido inflamable, incoloro, de olor característico y es el alcohol de menor toxicidad. Tiene aspecto similar al agua pero bastante más volátil que ésta.

El etanol, también conocido como alcohol etílico o de grano, se obtiene a partir de cuatro tipos de materia prima: los productos ricos en sacarosa, como la caña de azúcar y la remolacha; fuentes ricas en almidón, como cereales (maíz, trigo, cebada, etc.) y tubérculos (yuca, papa, etc); hidrólisis de los materiales ricos en celulosa, como la madera y los residuos agrícolas; y mediante origen petroquímico de la hidrólisis del etileno.

Se utiliza en la preparación de bebidas alcohólicas (vino, cerveza, aguardientes...), como *combustible*, desinfectante o disolvente de muchos compuestos orgánicos insolubles en agua y sirve como materia prima para fabricar cientos de productos químicos, como acetaldehído, acetato de etilo, ácido acético, dibromuro de etilo, los glicoles, el cloruro de etilo y todos los éteres etílicos. Por esta razón su importancia económica, histórica y social.

Debido a las pocas reservas de petróleo y a las problemáticas ambientales que trae consigo la utilización de éste combustible, el gobierno Colombiano reglamentó por medio de la Ley 693 de 2001 que a partir del 25 de septiembre del 2005 los centros urbanos con más de 500 mil habitantes deberán utilizar gasolina con un 10 por ciento de componentes oxigenantes (gasohol), permitiendo una mejor oxidación de los hidrocarburos, ya que con el uso del etanol, biocombustible de fuente renovable, se espera reducir 20% de hidrocarburos sin quemar, un 30 por ciento de emisiones de monóxido de carbono (CO), dejando de producir 6 millones de toneladas de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), responsable de la contaminación ambiental y el efecto invernadero; asimismo habría una reducción en la formación de ozono.<sup>[2]</sup>

El Ministerio de Minas y Energía, mediante la Resolución No. 181710 de diciembre de 2003, definió un precio de \$3700,02 pesos por galón para el alcohol carburante (que es equivalente aproximadamente a 1,2 dólares por galón)<sup>[3]</sup>.

Los costos de producción de alcohol a partir de la caña de azúcar en Colombia se calculan entre de 27 y 30 centavos de dólar el litro.

El etanol representa una importante alternativa como combustible automotor; reporta un índice de octano superior al de la gasolina y tiene una presión de vapor inferior, resultando en menores emisiones evaporativas. Actualmente son varias las casas automotrices que han desarrollado motores que utilizan solo etanol (GM, FORD, VOLKSWAGEN, FIAT, CHRYSLER). Para 1997 CHRYSLER y FORD, anunciaron su intención de producir unos 450.000 vehículos con motor que ofrecen flexibilidad al uso de combustible. En la tabla 1.1 se muestran algunas de las características y propiedades de este alcohol carburante.

**Tabla 1.1** Características y propiedades de combustibles <sup>[4]</sup>

Características	Unidad	Gasolina	Etanol al 99,5% vol	Etanol hidratado	ETBE
Densidad	kg/L	0,75	0,79	0,81	0,74
Volatilidad	kg/cm <sup>2</sup>	0,75	1,52	1,18	0,34
Relación estequiométrica	Aire/comb.	15,2	----	8,3	----
Calor latente de vaporización	kJ/kg	376	903	1.141	----
Índice de Octano*	IOM	85	89	92	102
Índice de Octano**	IOR	95	106	110	118
Auto ignición	°C	367	550	560	570
Poder calorífico inferior PCI	kJ/kg	42.900	26.800	24.900	36.000

\*IOM, índice de octano motor

\*\*IOR índice de octano research

## 1.1 COMBUSTIBLES MÁS UTILIZADOS A NIVEL MUNDIAL <sup>[5]</sup>

Los siguientes combustibles son resultado de la mezcla de alcoholes (metanol y etanol), naftas o gasolinas y otros derivados del petróleo (queroseno), los cuales se utilizan con buenos resultados en países como Canadá, Estados Unidos y Brasil.

*E5*: mezcla de gasolina súper sin plomo con 5% vol. de etanol anhidro (el que tiene 99,5% vol. de hidratación).

*E10*: mezcla que contiene 90% de gasolina súper sin plomo y 10% de etanol anhidro por volumen (Gasohol).

*E15*: está formado por 15% de etanol anhidro y 85% de nafta súper por volumen (Alconafta).

*E85*: contiene 85% de etanol anhidro y 15% de gasolina súper sin plomo por volumen.

*E93*: mezcla del 93% de etanol anhidro, 5% de metanol anhidro y 2% de queroseno por volumen.

*E95*: mezcla de 95% de etanol anhidro y 5% de nafta súper sin plomo por volumen.

*E100*: etanol anhidro al 100%.

*ETBE*: aditivo que oxigena la gasolina, lo cual contribuye a una combustión más limpia. Se puede añadir a la gasolina hasta un 17% del volumen (Etil terbutil éter).

## OBTENCION DE ETANOL ANHIDRO A PARTIR DE UN PROCESO DE DESTILACIÓN CON ADICIÓN DE ELECTROLITOS

*M85*: contiene 85% de metanol anhidro y 15% de gasolina súper sin plomo por volumen. Se utiliza en motores diseñados originalmente para gasolina.

*M100*: metanol anhidro 100%, utilizado en motores originalmente diseñados para diesel.

*MTBE*: aditivo que oxigena la gasolina y reduce la emisión de monóxido de carbono. Es importante señalar que en Estados Unidos se ha prohibido su uso debido a su toxicidad (Metil terbutil éter).

### 1.2 MERCADO MUNDIAL <sup>[6]</sup>

Brasil tiene una larga y exitosa tradición en el uso del etanol como combustible tanto en su forma directa en motores especialmente diseñados ó mezclado con gasolina en motores convencionales, por lo tanto, es el mayor productor y consumidor mundial de etanol.

Como una respuesta a la crisis del petróleo de los años 1970, el gobierno creó *PROALCOOL*, un programa para aumentar la producción de alcohol de caña de azúcar para usarse como un sustituto de la gasolina. El programa fue exitoso, y se produjeron grandes volúmenes de etanol para ser usado tanto en su forma pura, al igual que como un aditivo para la gasolina. Se produjeron vehículos a etanol y se hicieron muy populares en los años 80 (cerca de 5 millones de vehículos), hasta que la escasez de etanol minó la confianza de los consumidores.

En Estados Unidos utilizan también el etanol como un aditivo para la gasolina, aunque a un menor grado que en Brasil. En el año 2000, 99,7% de combustible etanol consumido en Estados Unidos fue en la forma de gasohol o E10 que sirve como un oxigenante (para evitar la contaminación del aire a partir del monóxido de carbón), como un realizador de octanaje (para prevenir la ignición temprana, o cascabeleo del motor), y como un extensor de la gasolina.

Suecia también tiene experiencias con el etanol, pues se usa como un sustituto para el diesel en aproximadamente 300 buses de ciudad en la capital. A partir de 2004, casi toda la gasolina de 95 octanos en Suecia contendrá 4-5% etanol producido en el país o importado de otros países de la Unión Europea, estos últimos subsidian grandemente el etanol de vino.

Las estimaciones del costo de producción de etanol en Brasil son de cerca de 15 centavos de dólar/galón. Sin embargo, en los Estados Unidos, el combustible etanol se produce del maíz, el cual es mucho más caro que la producción de caña de azúcar. Como resultado, los costos de producción en los Estados Unidos han ido desde cerca de los 91-227 centavos de dólar/galón (24 - 60 centavos de dólar por litro).

Además de Brasil y Estados Unidos, varios países como la India, Colombia, Tailandia, Australia, China, están comprometidos a emplear el etanol como un combustible automotor

alternativo, motivado por las preocupaciones ambientales y también en la búsqueda de otras alternativas a la producción azucarera, en un mercado cada vez más competitivo.

### 1.3 PROCESOS PARA LA DESHIDRATACIÓN DE ETANOL

Una de las principales dificultades para mezclar alcohol en la gasolina es que el etanol común de 95% es inmiscible en gasolina por su alto contenido de agua. Sólo el alcohol absoluto o de 98,9% molar se mezcla con gasolina; para esto, se requiere un procesamiento adicional que es costoso, porque mediante la destilación simple es imposible solucionar el problema de azeotropía que tiene la mezcla etanol-agua, por lo cual, se han propuestos diferentes alternativas para eliminar o desplazar el azeótropo y de esta manera, producir etanol con más de 95% de concentración. A continuación se presenta algunas de estas alternativas:

#### 1.3.1 Destilación salina <sup>[7, 8, 9, 10]</sup>

Los procesos de destilación convencionales para la obtención de etanol proveniente de un caldo de fermentación requieren normalmente de tres etapas, (1) destilación del etanol acuoso diluido hasta la composición azeotrópica, (2) destilación azeotrópica o extractiva usando un tercer componente que rompa el azeótropo para obtener alcohol etílico puro, y (3) columna de destilación para recuperar el solvente y poder recircularlo.

Es obvio que las industrias actuales buscan maximizar la rentabilidad disminuyendo los costos de operación, es por ello que han surgido nuevas tecnologías que cumplan con los requerimientos anteriores. Dentro de estas nuevas tecnologías se encuentra la destilación salina, la cual se han venido planteando en los últimos años como una tecnología propicia para la producción de etanol anhidro.

Entre las ventajas de la destilación salina se encuentran las siguientes:

- Disminución del número de equipos requeridos para la destilación, ya que con una sola columna se puede reconcentrar el alcohol proveniente de la fermentación y obtenerlo totalmente puro (99,8-99,99% molar).
- La operación requiere de pequeñas cantidades de agente salino.
- El producto obtenido está totalmente libre del electrolito, debido a la baja volatilidad de éste.
- Se requieren bajos costos energéticos y de equipos.

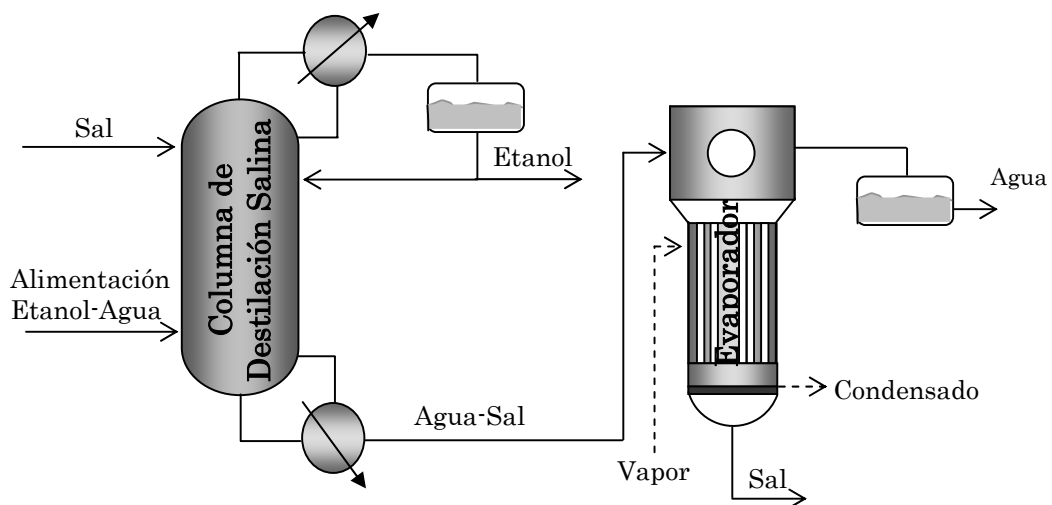
Pero el proceso como tal, también tiene sus desventajas

- La recuperación de la sal sólida del agua, la cual esta disuelta.
- Corrosión en los equipos de recuperación de la sal para su posterior recirculación a la torre.

## OBTENCION DE ETANOL ANHIDRO A PARTIR DE UN PROCESO DE DESTILACIÓN CON ADICIÓN DE ELECTROLITOS

El factor de aprovechamiento en esta clase de destilación, es el hecho de que cuando se disuelve la sal en la solución líquida que contiene los solventes (agua y etanol), las actividades de estos componentes cambian como consecuencia de las modificaciones estructurales experimentadas por la fase líquida.

Las sales más comúnmente utilizadas para éste fin son: cloruro de sodio ( $\text{NaCl}$ ), cloruro de potasio ( $\text{KCl}$ ), yoduro de potasio ( $\text{KI}$ ), cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2$ ) y acetato de potasio ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{K}$ ), las cuales, presentes en pequeñas concentraciones en la solución agua-etanol, pueden desplazar el azeótropo con relativa facilidad.



**Figura 1.1** Destilación Salina

Estudios teóricos y experimentales han demostrado que la mejor etapa de alimentación de la sal a la columna de destilación salina es lo más cercano posible a la cima de la misma, inclusive, algunos autores han reportado que el punto óptimo de alimentación es el vaso de reflujo de la columna <sup>[11, 12, 13, 14]</sup>, logrando con esto, que la sal arrastre el agua que sale con el etanol a condiciones azeotrópicas.

La dificultad que surge al trabajar con electrolitos, son los modelos termodinámicos que se deben utilizar; muchas investigaciones se han dedicado a la influencia de los electrolitos sobre el coeficiente de actividad de los componentes en la solución, pero se han dejado atrás algunos estudios sobre la influencia de los electrolitos sobre propiedades termodinámicas, tales como, la presión de saturación y el coeficiente de fugacidad, útiles a la hora del cálculo del equilibrio de fases.

Un aspecto importante a tener en cuenta en la destilación salina es el proceso de recuperación de la sal para su posterior recirculación a la columna, por lo cual, se desea hacer una revisión bibliográfica para posteriores trabajos de grado y a su vez generar alternativas para un mejor rendimiento de la operación de separación.

### 1.3.2 Destilación al vacío <sup>[1, 15]</sup>

El sistema para obtener etanol anhidro por este método consta de dos columnas consecutivas: la columna 1 se alimenta la solución diluida para llevarla hasta una composición cercana a la azeotrópica y luego ésta solución se lleva a la columna 2 en donde se hace vacío para deshidratar el etanol y obtener una composición por encima del 99% en volumen. Debido a que el azeótropo desaparece a una presión por de bajo de los 11,5 kPa surge la posibilidad de una destilación al vacío, pero no es económicamente factible, debido a que requiere una gran cantidad de etapas (por encima de 60) y un alto reflujo. Por esta razón, se requiere de elevados consumos energéticos y de columnas con diámetros excesivos.

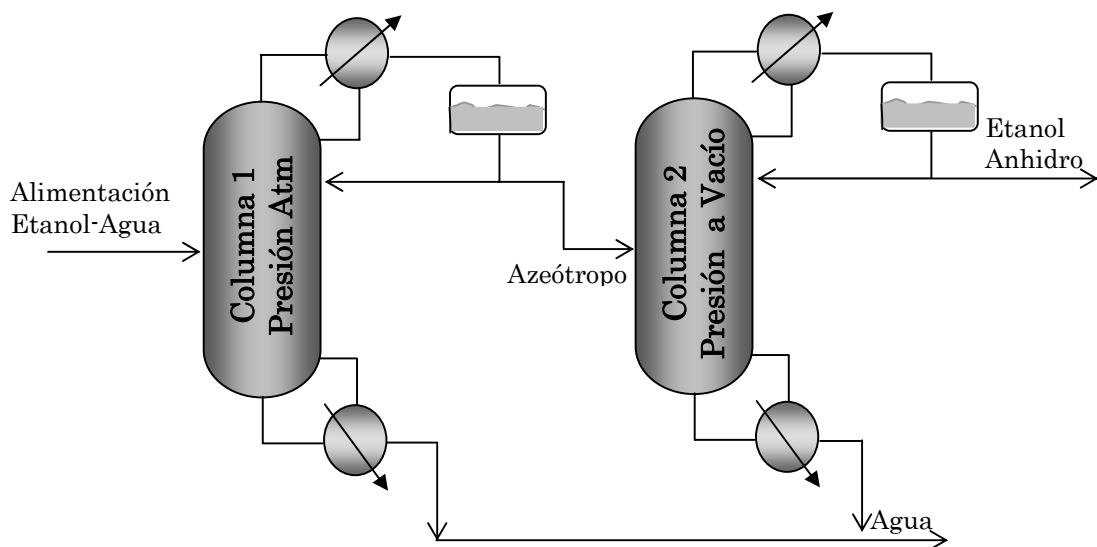


Figura 1.2 Destilación al vacío

### 1.3.3 Destilación azeotrópica <sup>[1, 15]</sup>

En la destilación azeotrópica se añade un *arrastrador* con el fin de separar un componente que se combinará con el agente de separación para formar un azeótropo de temperatura de ebullición mínima y que se recupera entonces como destilado, es decir, se presentará la formación de un nuevo azeótropo.

La deshidratación de etanol por destilación azeotrópica consta de tres columnas: la primera columna se utiliza para concentrar la solución alcohólica hasta un punto cercano al azeotrópico. En la segunda columna, se alimenta en la parte superior un agente de separación (benceno, pentano, dietil éter, etc.) obteniéndose una mezcla ternaria azeotrópica que sale por arriba y se obtiene alcohol anhidro como producto en el fondo. Los vapores que salen por arriba se condensan y se llevan a un separador (decantador), en donde se separan dos capas líquidas. La capa superior, rica en el agente de separación, se

## OBTENCION DE ETANOL ANHIDRO A PARTIR DE UN PROCESO DE DESTILACIÓN CON ADICIÓN DE ELECTROLITOS

devuelve como reflujo, y la capa inferior (fase acuosa) se alimenta a una tercera columna para retirar el solvente y devolverlo a la columna dos. Este agente arrastrador se recircula en forma continua, y solamente es necesario añadir solvente para cubrir las pérdidas. El agente extractor, se emplea una vez tras otra, con una pérdida que no debe ser mayor de 0.5% del volumen del alcohol anhidro producido.

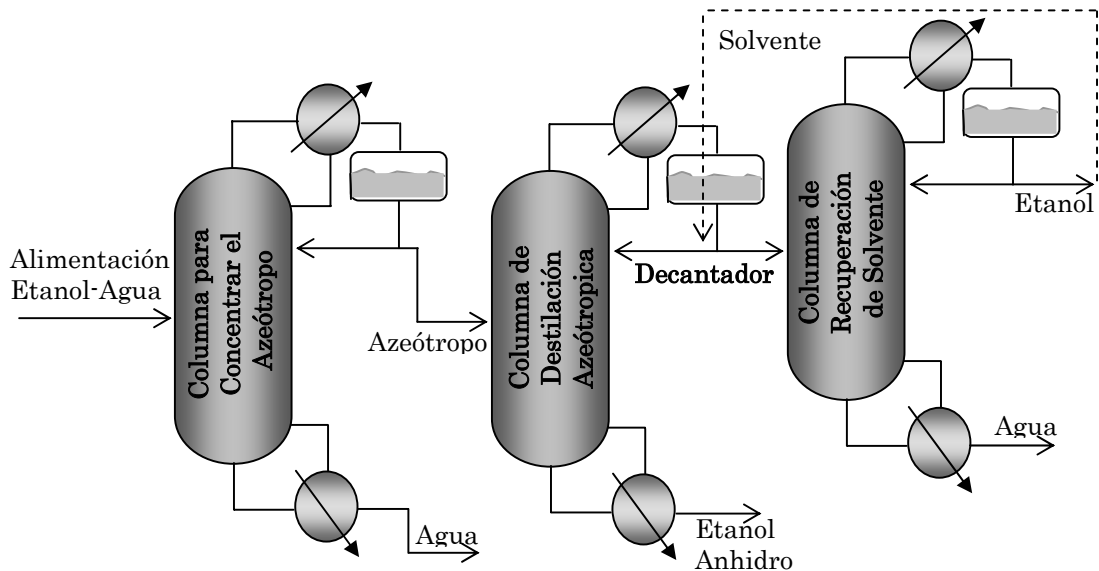


Figura 1.3 Destilación azeotrópica

El agente de separación se selecciona con criterios económicos, toxicidad, eficiencia en la separación y conservación de energía. El pentano y el ciclohexano han demostrado tener los mejores rendimientos desde el punto de vista de consumo energético, sin embargo, industrialmente son utilizados el benceno y el dietil-éter. El pentano es muy volátil y por lo tanto las pérdidas por evaporación son considerables y lo ponen en desventaja con relación a otros agentes de separación.

### 1.3.4 Destilación extractiva <sup>[1, 15]</sup>

En la destilación extractiva, se añade un solvente, generalmente cerca de la cabeza de la columna, con el fin de incrementar la volatilidad relativa entre los componentes a separar, sin la formación adicional de azeótropos. El solvente es generalmente una sustancia relativamente polar de elevada temperatura de ebullición y que se concentra en el fondo de la columna.

Los solventes más utilizados en la destilación extractiva del etanol son los glicoles, el glicerol, la gasolina, etc.

Al igual que la destilación azeotrópica, éste proceso alternativo de deshidratación de etanol, utiliza tres columnas: dos columnas de separación de etanol y un sistema de regeneración del solvente.

La columna 1 sirve para llevar el etanol diluido hasta una composición cercana a la azeotrópica, para luego ser alimentado en un plato intermedio de la columna 2, el solvente es alimentado en ésta columna en una de las etapas superiores para aumentar la volatilidad relativa del etanol. Como producto de cima de ésta columna se obtiene etanol anhidro y en los fondos se recolecta una mezcla de solvente-agua, la cual se alimenta a la columna 3 para recuperar el solvente por los fondos y devolverlo a la columna 2.

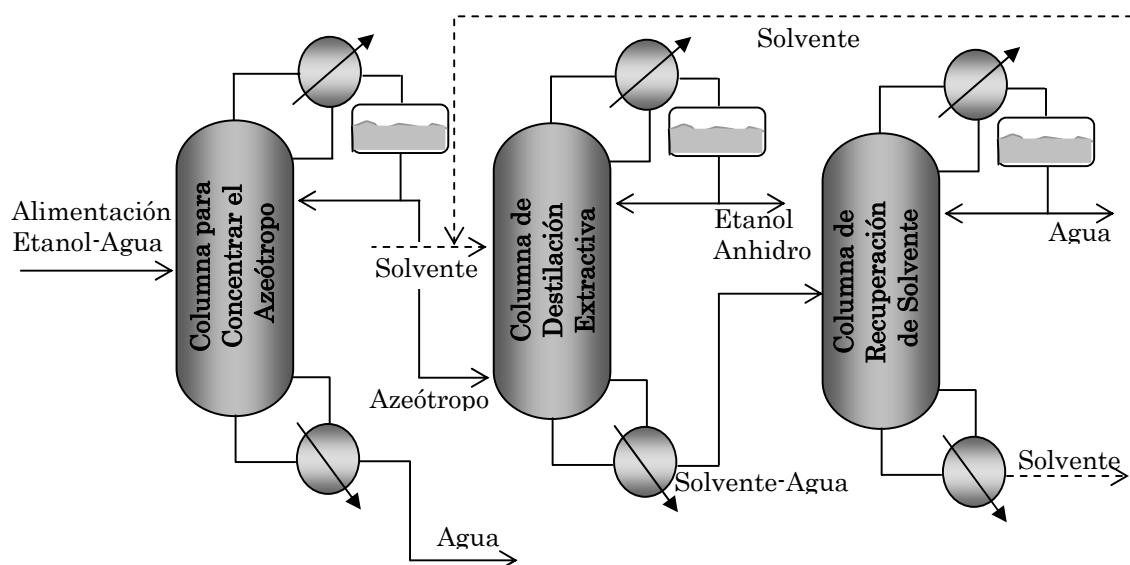


Figura 1.4 Destilación Extractiva

### 1.3.5 Pervaporación <sup>[1]</sup>

La pervaporación es un proceso de separación relativamente nuevo, en el cual se remueven compuestos orgánicos volátiles de mezclas acuosas a través de una membrana y que tiene elementos en común como la osmosis inversa y la separación de gases. 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. La operación se inicia alimentando etanol del 94% peso, obtenido de una torre de destilación anterior, al primer modulo de pervaporación a través de una bomba a una velocidad de flujo determinada.

El sistema 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 hasta una temperatura de 60°C antes de entrar a los módulos. Las primeras dos etapas están

## OBTENCION DE ETANOL ANHIDRO A PARTIR DE UN PROCESO DE DESTILACIÓN CON ADICIÓN DE ELECTROLITOS

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, 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 5 torr y 1 torr) para aumentar la eficiencia de la permeación. El agua se retira en forma gaseosa a través de un condensador que opera entre 5 y 7°C. La presión de vacío se regula por una bomba de succión de agua a 30 torr.

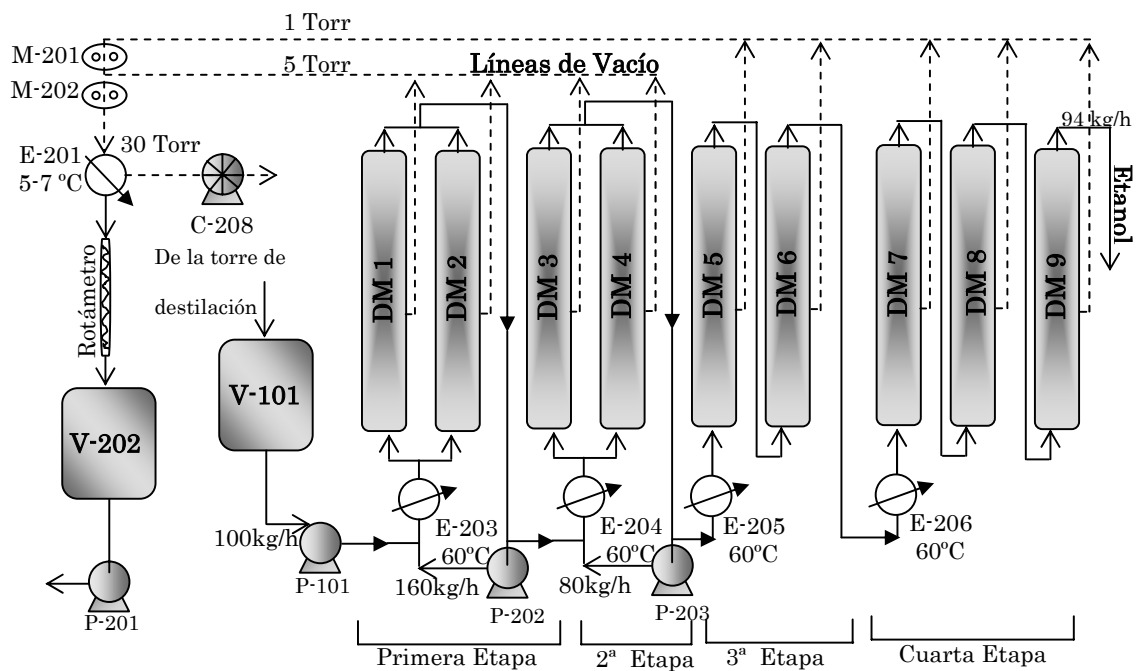
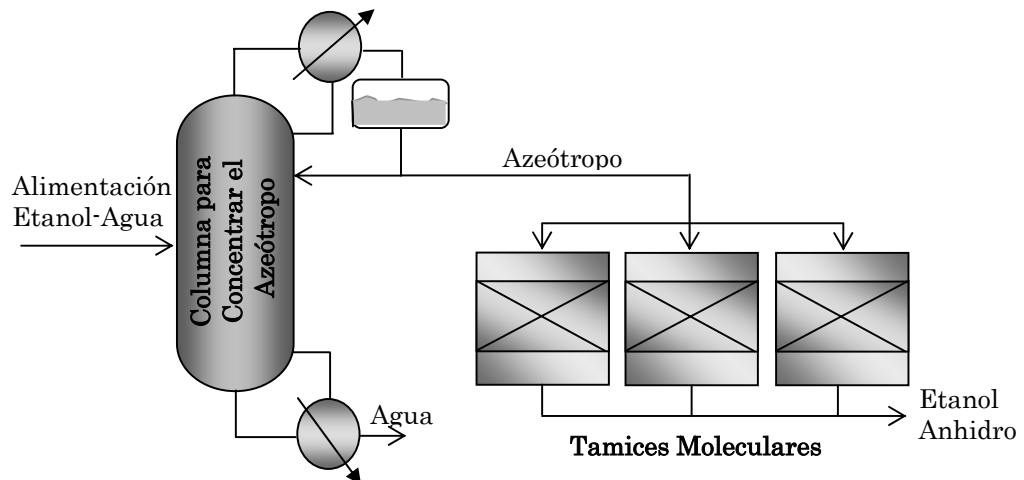


Figura 1.5 Pervaporación

### 1.3.6 Tamices moleculares <sup>[1]</sup>

Los tamices moleculares son sustancias granulares de forma cilíndrica o esférica, fabricados a partir de aluminosilicatos de potasio. Son identificados de acuerdo al tamaño nominal de los poros internos. Los materiales moleculares son materiales que se caracterizan por su excelente capacidad para retener sobre su superficie ciertos tipos de especies químicas. Éstas especies son por lo general solventes (agua la mayoría de las veces), que se desean retirar para la obtención de un producto final con unas especificaciones dadas. Una de las características en las operaciones que involucran la acción de tamices moleculares, está en que la cantidad de la sustancia a remover por medio del tamiz debe ser baja.



**Figura 1.6** Tamices moleculares

El proceso de separación por tamices moleculares puede hacerse en fase líquida o vapor. En la operación en la fase líquida se utiliza gas caliente para la regeneración del lecho de tamiz. Esto conduce a un deterioro acelerado por causa del choque térmico.

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 ( $N_2$  o  $CO_2$ ) a través del lecho de tamiz molecular. Éste gas debe ser químicamente inerte, de alta pureza, con una presión cercana a 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, ya que la regeneración se hace recirculando parte de los vapores de etanol anhidro sobrecalentado al lecho, con el fin de retirar la humedad acumulada.

Un sistema en fase vapor, utiliza típicamente dos lechos de tamiz molecular. En un primer lecho se lleva a cabo la deshidratación, haciendo pasar vapores de etanol azeotrópico a alta presión, desde la parte superior del lecho. En forma paralela, en un segundo tamiz se lleva a cabo la operación de regeneración a baja presión, para retirar el agua que ha sido adsorbida previamente; esto se hace recirculando entre 15 y 40% del etanol anhidro obtenido en el primer lecho. La operación de deshidratación tarda alrededor de 16 minutos y la regeneración se realiza entre 3 y 10 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.

### 1.3.7 Procesos híbridos <sup>[1]</sup>

La combinación de procesos y técnicas tiene como objetivo mejorar la eficiencia de la separación al menor costo posible. Los procesos híbridos son las tecnologías más prometedoras para la deshidratación de etanol, en especial el sistema destilación-

## OBTENCION DE ETANOL ANHIDRO A PARTIR DE UN PROCESO DE DESTILACIÓN CON ADICIÓN DE ELECTROLITOS

pervaporación. En un proceso híbrido que integra la destilación con la pervaporación, se produce etanol a 99,5% en peso a partir de un alimento del 60% en peso. 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 el destilado se envía a una etapa de pervaporación donde se produce un permeado y un retenido con un alcohol al 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 se comparan con los requerimientos de cada proceso por separado.

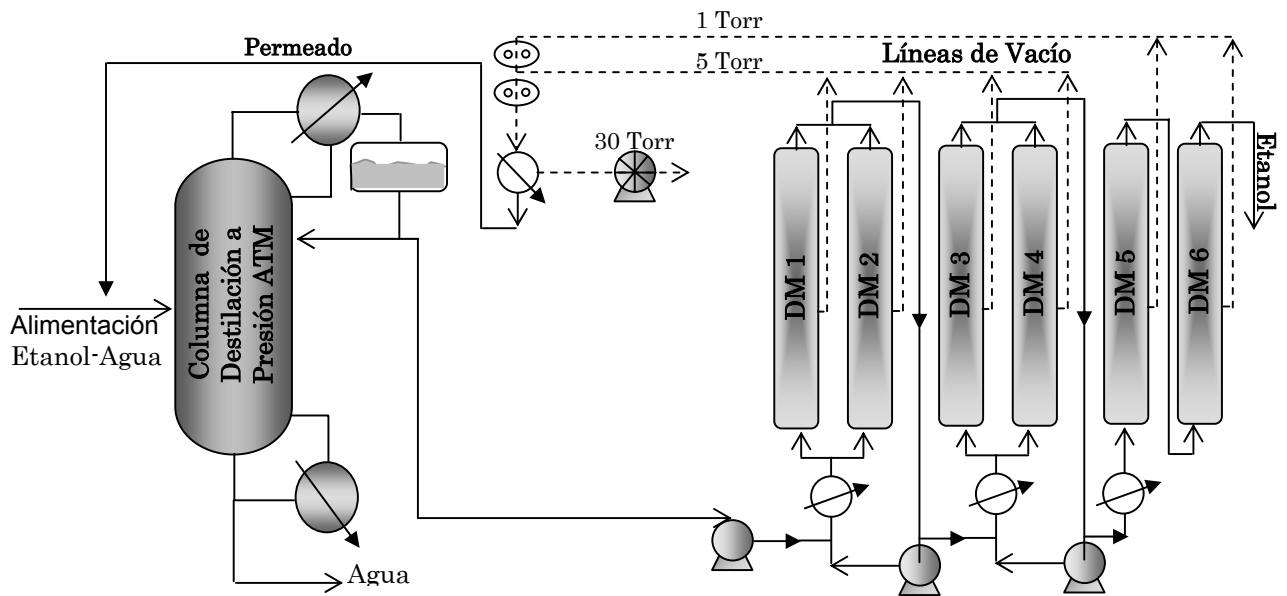


Figura 1.7 Procesos híbridos

## 2. DETERMINACIÓN DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR DEL SISTEMA ETANOL-AGUA-SAL

Para una correcta representación del comportamiento termodinámico de una mezcla solvente(s)-electrolito(s), se hace importante el tratar de entender las deducciones físicas y químicas de los modelos que representan dichas soluciones, por ello a continuación y de manera muy breve, se considerarán las fuerzas intermoleculares, las cuales juegan un papel muy importante en la deducción de los modelos termodinámicos para mezclas solvente(s)-electrolitos(s).

### 2.1 FUERZAS INTERMOLECULARES

Es sumamente importante identificar la procedencia de los factores químicos y físicos de una molécula o de una mezcla de ellas en función de sus características estructurales (tipos de enlace, organización de los átomos dentro de la molécula, etc.), y las fuerzas intermoleculares son el correcto camino hacia ello. Las propiedades termodinámicas de una sustancia son una función directa de las fuerzas intermoleculares que están presentes entre las moléculas de ésta sustancia. Además, las propiedades termodinámicas de mezclas son también una función de las fuerzas intermoleculares que actúan entre las moléculas de la solución. Para ambos casos, un conocimiento de dichas fuerzas puede obtenerse a partir de observaciones generales. El hecho por el cual los vapores se condensan en líquidos, sugiere que las fuerzas entre las moléculas son atractivas a altas separaciones. Por otra parte, el que los líquidos son tan poco compresibles indica que a pequeñas separaciones entre moléculas, las fuerzas entre ellas son repulsivas.

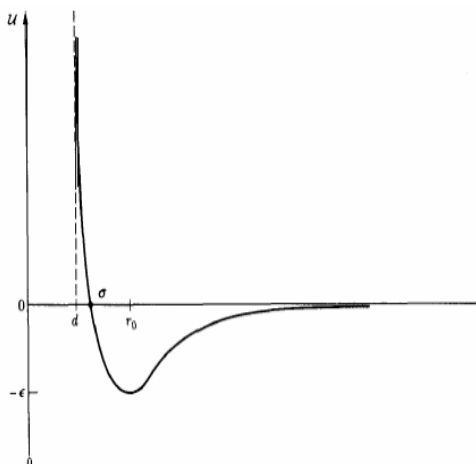
Las fuerzas intermoleculares se relacionan con la energía potencial de interacción de la siguiente manera (Abbott y Prausnitz <sup>[16]</sup>):

$$F(r) = -\frac{dU}{dr} \quad (2.1)$$

Donde  $F$  es la fuerza entre las moléculas,  $U$  es la energía potencial compartida entre las moléculas y  $r$  es el vector distancia entre los centros de las moléculas.

Generalmente la energía potencial entre dos moléculas tiene la forma de la figura 2.1, ésta figura es un bosquejo de la energía potencial intermolecular para un par aislado de moléculas neutras con simetría esférica, para las cuales, dicha energía solo depende de la distancia entre los centros de las moléculas  $r$ ,  $\sigma$  representa el diámetro de colisión, el cual se define como la separación intermolecular para la cual  $U=0$ ,  $r_o$  es la separación de equilibrio donde  $U$  alcanza un mínimo igual a  $-\varepsilon$ . En  $r=r_o$  la fuerza neta intermolecular es cero. En la literatura se encuentran muchas expresiones para  $U$  como función de  $\sigma$ ,  $\varepsilon$  y  $r$ ,

todas esencialmente empíricas, aunque sus formas funcionales poseen alguna base teórica. La más utilizada es la función potencial par de Lennard-Jones. Abbott y Prausnitz<sup>[16]</sup>.



**Figura 2.1** Energía potencial entre dos moléculas en función de su distancia.

Las fuerzas intermoleculares están clasificadas en fuerzas de largo y de corto alcance. Dicha clasificación se basa en las distancias técnicas matemáticas utilizadas en cada región de las fuerzas intermoleculares.

### 2.1.1 Fuerzas de corto alcance ( $r < \sigma$ )<sup>[17]</sup>

También llamadas fuerzas de valencia o fuerzas químicas. Aunque su origen físico es claro, el cálculo teórico detallado ha sido demasiado complicado o demasiado inexacto para que pudiera ser útil. Cuando dos átomos se acercan demasiado, sus nubes electrónicas se superponen y producen en ellas grandes distorsiones debidas al principio de exclusión de Pauli. Si los átomos originalmente poseen capas electrónicas completas, sus electrones tienden a evitarse y hay una disminución de la densidad de carga en la región de éstos átomos. Esto trae consigo una reducción de la carga nuclear por el efecto pantalla y el resultado neto es una repulsión de los átomos. Si éstos no tienen capas completas, puede haber un aumento en la densidad de carga, debido al apareamiento entre electrones, para dar un enlace químico. Por lo tanto, las fuerzas de corto alcance tienen el mismo origen de los enlaces químicos.

### 2.1.2 Fuerzas de largo alcance ( $r > r_0$ )<sup>[17]</sup>

Aparecen cuando las moléculas se encuentran a distancias en las que no hay sobreposición de sus nubes electrónicas. Son de tipo atractivo, negativas, y de ellas se tiene un conocimiento más preciso que el del anterior. Suelen variar en función inversa de una potencia de la distancia y son debidas a la naturaleza eléctrica de los constituyentes elementales de la naturaleza (núcleo y electrones); son pues, de origen puramente

electrostático. Los modelos para representar el coeficiente de actividad en sistemas electrolito-solvente se basan en deducciones hechas a partir de las teorías de las fuerzas de corto y de largo alcance. La interacción molecular solvente-solvente y solvente-ión (fuerzas de corto alcance) puede ser representada con una modificación al modelo convencional de UNIFAC, teniendo en cuenta la disociación total del electrolito en el solvente (electrolito fuerte) para lo cual se necesitan los parámetros modificados de UNIFAC reportados por Kikic, Fermiglia y Rasmussen <sup>[18]</sup>. Mientras que las interacciones ión-ión están representadas por las fuerzas de largo alcance. A su vez, las fuerzas de largo alcance se dividen en tres clases fundamentales. Pero aquí, solo se mostrará la representación matemática para una de ellas: las fuerzas electrostáticas.

### 2.1.3 Fuerzas electrostáticas <sup>[16]</sup>

Las fuerzas debidas a cargas puntuales, son las más fáciles de interpretar de todas las fuerzas electrostáticas. Si se consideran dos cargas eléctricas puntuales de magnitud  $q_i$  y  $q_j$ , respectivamente, separadas entre sí a una distancia  $r$  en el vacío, la fuerza  $F$  que se ejerce entre ambas está dada por la ley de Coulomb:

$$F = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (2.2)$$

$F$  es la fuerza intermolecular,  $r$  es la distancia entre moléculas y  $\epsilon_0$  es la permitividad dieléctrica en el vacío ( $\epsilon_0=8,85419\text{e-}12 \text{ C}^2\text{J}^{-1}\text{m}^{-1}$ ). Aplicando la ecuación (2.1), la energía potencial es:

$$U = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r} + C \quad (2.3)$$

Donde  $C$  es la constante de integración. Como lo habitual es considerar  $U=0$  cuando  $r$  tiende a infinito, la constante de integración de la ecuación (2.3) se anula.

En el caso de iones,  $q_i$  y  $q_j$  son múltiplos enteros de la unidad fundamental de la carga del electrón, por tanto, la energía potencial entre dos iones es:

$$U_{ij} = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2.4)$$

Donde  $Z_i$  y  $Z_j$  son las cargas iónicas y  $e=1,60218\text{e-}19$ . Pero como los iones se encuentran en un medio que no es el vacío, la ecuación (2.4) deberá expresarse en función de la constante dieléctrica del solvente en el cual está disuelta la sal, por ello:

$$U_{ij} = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon r} \quad (2.5)$$

Donde  $\varepsilon$  es la permisividad absoluta,  $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ ; y  $\varepsilon_r$  es la constante dieléctrica del solvente (a 25 °C,  $\varepsilon_r = 78,41$  para el agua).

## 2.2 MODELO UNIFAC-E

Sander, Fredenslud y Rasmussen <sup>[19]</sup>, presentaron en 1986 un modelo para describir los efectos de una sal sobre el equilibrio líquido-vapor (ELV) de mezclas agua-solvente. El modelo combina el término de Debye-Hückel con el término de UNIQUAC modificado con parámetros dependientes de concentración de sal. Mostraron que el modelo puede representar cambios en la composición en la fase vapor al adicionar la sal a mezclas alcohol-agua con una buena exactitud.

Macedo, Skovborg y Rasmussen <sup>[20]</sup>, usaron un término de Debye-Hückel modificado para asegurar una representación más correcta de las fuerzas de largo alcance. Esta modificación requiere una reestimación de parámetros de interacción que fueron previamente publicados. Al mismo tiempo extendieron el rango de aplicabilidad del modelo de Sander, Fredenslud y Rasmussen <sup>[19]</sup> para incluir más iones y solventes. Las modificaciones fueron:

- El término de Debye-Hückel que es calculado de acuerdo a la teoría de iones disueltos. (Abbott y Prausnitz <sup>[16]</sup>).
- El término de UNIQUAC que fue sustituido por el término de UNIFAC.

Los parámetros de los grupos de interacción de UNIFAC entre los grupos iones y solvente fueron estimados por Sander, Fredenslud y Rasmussen <sup>[19]</sup>, mientras que los valores de los parámetros de interacción entre los grupos de los solventes son los mismos que los publicados anteriormente para soluciones no-electrolíticas.

El coeficiente de actividad  $\gamma_n$  del solvente  $n$  en una mezcla líquida de solventes, es calculado como:

$$\ln \gamma_n = \ln \gamma_n^{D-H} + \ln \gamma_n^C + \ln \gamma_n^R \quad (2.6)$$

Donde  $\gamma_n^{D-H}$  es el coeficiente de actividad de Debye-Hückel y  $\gamma_n^C$  y  $\gamma_n^R$  representa las contribuciones combinatoria y residual de UNIFAC.

### 2.2.1 Coeficiente de actividad de Debye-Hückel

Es calculado por la ecuación descrita por Macedo, Skovborg y Rasmussen <sup>[20]</sup>:

$$\ln \gamma_n^{D-H} = \frac{2AM_n d_s}{b^3 d_n} \left[ 1 + b\sqrt{I} - \frac{1}{1+b\sqrt{I}} - 2\ln(1+b\sqrt{I}) \right] \quad (2.7)$$

## OBTENCION DE ETANOL ANHIDRO A PARTIR DE UN PROCESO DE DESTILACIÓN CON ADICIÓN DE ELECTROLITOS

Donde,  $M_n$  es la masa molar del solvente  $n$ ,  $I$  es la fuerza iónica,  $d_n$  es la densidad del solvente puro  $n$  y  $d_s$  es la densidad de la mezcla de solventes.

$$d_s = \frac{M_s}{\sum_n x'_n \cdot M_n / d_n} \quad (2.8)$$

$M_s = \sum x'_n \cdot M_n$  es la fracción molar del solvente  $n$  libre de sal:

$$x'_n = \frac{n_n}{\sum_m n_m} \quad (2.9)$$

es la masa molar de la mezcla líquida.

Las constantes de la ecuación de Debye-Hückel se calculan a partir de las siguientes ecuaciones:

$$A = 1,327757 \cdot 10^5 \cdot d_s^{1/2} / (\varepsilon \cdot T)^{3/2} \quad (2.10)$$

$$b = 6,35969 \cdot d_s^{1/2} / (\varepsilon \cdot T)^{1/2} \quad (2.11)$$

La constante dieléctrica  $\varepsilon$  de la mezcla solvente es obtenida de los valores de los solventes puros  $\varepsilon_n$  y la regla empírica de mezclado de Oster's en la cual para mezclas acuosas binarias (agua es el solvente 1) puede aproximarse a:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + [(\varepsilon_2 - 1)(2\varepsilon_2 + 1) / 2\varepsilon_2 - (\varepsilon_1 - 1)] \cdot x'_2 \cdot V_2 / V \quad (2.12)$$

Donde el volumen molar de la mezcla  $V$  es calculada de los volúmenes molares de los solventes  $V_1$  y  $V_2$  como:

$$V = x'_1 \cdot V_1 + x'_2 \cdot V_2 \quad (2.13)$$

### 2.2.2 Contribuciones convencionales de UNIFAC <sup>[16]</sup>

El modelo UNIFAC consta de dos partes aditivas, un término combinatorio  $\gamma_n^C$  que considera el tamaño molecular y las diferencias de forma, y un término residual  $\gamma_n^R$  que considera las interacciones moleculares:

La función  $\gamma_n^C$  contiene únicamente parámetros de especie pura, mientras la función  $\gamma_n^R$  incorpora dos parámetros binarios por cada par de moléculas. Para un sistema multicomponente.

Parte combinatoria:

$$\ln \gamma_n^C = 1 - J_n + \ln J_n - 5q_n \left( 1 - \frac{J_n}{L_n} + \ln \frac{J_n}{L_n} \right) \quad (2.14)$$

Además, se aplican las siguientes funciones:

$$r_n = \sum_k v_k^{(n)} \cdot R_k \quad q_n = \sum_k v_k^{(n)} \cdot Q_k \quad J_n = \frac{r_n}{\sum_j r_j \cdot x_j} \quad L_n = \frac{q_n}{\sum_j q_j \cdot x_j}$$

Parte Residual:

$$\ln \gamma_n^R = q_n \left[ 1 - \sum_k \left( \theta_k \frac{\beta_{nk}}{s_k} - e_{kn} \ln \left( \frac{\beta_{nk}}{s_k} \right) \right) \right] \quad (2.15)$$

Además, se aplican las siguientes funciones:

$$\tau_{mk} = \exp \left( -\frac{a_{mk}}{T} \right) \quad e_{kn} = \frac{v_k^n \cdot Q_k}{q_n} \quad \theta_k = \frac{\sum_n x_n \cdot q_n \cdot e_{kn}}{\sum_j x_j \cdot q_j}$$

$$\beta_{nk} = \sum_m e_{mn} \cdot \tau_{mk} \quad s_k = \sum_m \theta_m \cdot \tau_{mk}$$

El subíndice  $n$  identifica las especies, y  $j$  es un índice ficticio que se ocupa en todas las especies. El subíndice  $k$  identifica los grupos, y  $m$  es un índice ficticio que va en todos los subgrupos. La cantidad  $v_k^n$  es el número de subgrupos del tipo  $k$  en una molécula de especie  $n$ . Los valores de los parámetros de los subgrupos  $R_k$  y  $Q_k$ , así como los parámetros  $a_{mk}$  de interacción entre los grupos solventes e iones resultan de tabulaciones, todos estos son tomados de Kikic, Fermeglia y Rasmussen<sup>[18]</sup> (tablas 2.1-2.2). Cuando es posible construir una molécula a partir de más de un conjunto de subgrupos, el conjunto que contiene el menor número de subgrupos diferentes es un conjunto correcto. La gran ventaja del método de UNIFAC es que combina un número relativamente pequeño de subgrupos para formar un número muy grande de moléculas.

En la Tabla 2.1 se presentan los parámetros convencionales de volumen y área superficial de UNIFAC, igualmente en la Tabla 2.2 se muestran los parámetros de interacción  $a_{ij}$ , los cuales fueron utilizados para representar las interacciones entre los grupos solvente-solvente, solvente-ion y ion-ion para el desarrollo del modelo UNIFAC-E.

OBTENCION DE ETANOL ANHIDRO A PARTIR DE UN PROCESO DE DESTILACIÓN CON ADICIÓN DE ELECTROLITOS

**Tabla 2.1** Parámetros de volumen ( $R_k$ ) y área superficial ( $Q_k$ ) de UNIFAC-E

Tipo	Cationes				Aniones	
	$Ca^{+2}$	$K^+$	$Na^+$	$Li^+$	$Cl^-$	$I^-$
$R_k$	1,0	3,0	3,0	1,0	0,9861	1,6807
$Q_k$	1,0	3,0	3,0	1,0	0,9917	1,4118

Solventes					
$N_o$	Grupo principal	$N_o$	Subgrupo	$R_k$	$Q_k$
1	CH <sub>2</sub>	1	CH <sub>3</sub>	0,9011	0,848
		2	CH <sub>2</sub>	0,6744	0,540
		3	CH	0,4469	0,228
5	OH	15	OH	1,0000	1,200
6	CH <sub>3</sub> OH	16	CH <sub>3</sub> OH	1,4311	1,432
7	H <sub>2</sub> O	17	H <sub>2</sub> O	0,9200	1,400

**Tabla 2.2** Parámetros de interacción  $a_{ij}$  en Kelvin

	CH <sub>2</sub>	OH	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> O	$Ca^{+2}$
CH <sub>2</sub>	0,0	986,5	697,2	1318,00	-433,2
OH	156,4	0,0	-137,1	353,50	5779,7
CH <sub>3</sub> OH	16,51	249,1	0,0	-181,0	-601,2
H <sub>2</sub> O	300,0	-229,1	289,6	0,0	-897,2
$Ca^{+2}$	955,4	3343,7	-837,4	-838,2	0,0
$K^+$	753,2	30,790	209,4	-248,2	n. c
$Na^+$	1681,1	783,6	2860,8	-165,0	n. c
$Li^+$	4651,5	-616,0	-789,23	-612,95	n. c
$Cl^-$	1991,2	-367,7	7604,5	-230,2	21983
$I^-$	9183,5	-864,67	n.d	-733,4	n. d

	$K^+$	$Na^+$	$Li^+$	$Cl^-$	$I^-$
CH <sub>2</sub>	103,7	1257,7	6434,4	68,14	-1796,4
OH	87,98	1610,4	-6,628	-586,4	31892,6
CH <sub>3</sub> OH	89,21	-287,2	-71,347	102,8	n. d
H <sub>2</sub> O	99,73	22,38	-404,64	-982,5	-1366,9
$Ca^{+2}$	n. c	n. c	n. c	4166,3	n. d
$K^+$	0,0	n. c	n. c	205,9	-4359,6
$Na^+$	n. c	0,0	n. c	6342,2	7535,2
$Li^+$	n. c	n. c	0,0	22989,1	n. d
$Cl^-$	-704,8	14548	2795,6	0,0	n. c
$I^-$	1479,6	50016,7	n. d	n. c	0,0

### 2.3 DESARROLLO TERMODINÁMICO DEL ELV <sup>[16]</sup>

Para el desarrollo de un equilibrio líquido vapor de un sistema pseudobinario alcohol-agua en presencia de electrolito, es recomendable partir desde el criterio fundamental de equilibrio de fases termodinámico:

$$K_i = \left( \frac{\gamma_i P_i^{sat}}{P} \right) \times \left\{ \left( \frac{\phi_i^{sat}}{\phi_i} \right) \times \exp \left[ \frac{v_i^{sat}}{RT} \times (P - P_i^{sat}) \right] \right\} \quad (2.16)$$

Donde  $\gamma_i$  representa el coeficiente de actividad del solvente  $i$ , calculado con el modelo de actividad UNIFAC-E,  $P_i^{sat}$  representa la presión de saturación del solvente  $i$ ,  $P$  es la presión total del sistema,  $\phi_i^{sat}$  corresponde al coeficiente de fugacidad del solvente  $i$  a las condiciones de saturación,  $\phi_i$  es el coeficiente de fugacidad,  $v_i^{sat}$  es el volumen de líquido saturado,  $R$  es la constante universal de los gases y  $T$  es la temperatura absoluta del sistema.

El modelo UNIFAC-E puede ser aplicado para la mayoría de las soluciones acuosas, con una concentración máxima de electrolito de 20 % en fracción másica.

A bajas presiones y en los sistemas aquí tratados el factor de corrección de Poynting se acerca de manera considerable a 1, los coeficientes de fugacidad son calculados a partir de la ecuación de estado Peng-Robinson y se asume además que la sal no está presente en la fase vapor, por lo que la ecuación de Peng-Robinson no tiene ninguna modificación debida al electrolito presente en la fase líquida, el coeficiente de actividad es calculado a partir del modelo UNIFAC-E descrito anteriormente, éste coeficiente de actividad en sistemas solvente-sal modifica el coeficiente de distribución  $K_i$  de cada componente en la solución, modificando de manera global la volatilidad relativa de los componentes y por ende, el equilibrio líquido vapor.

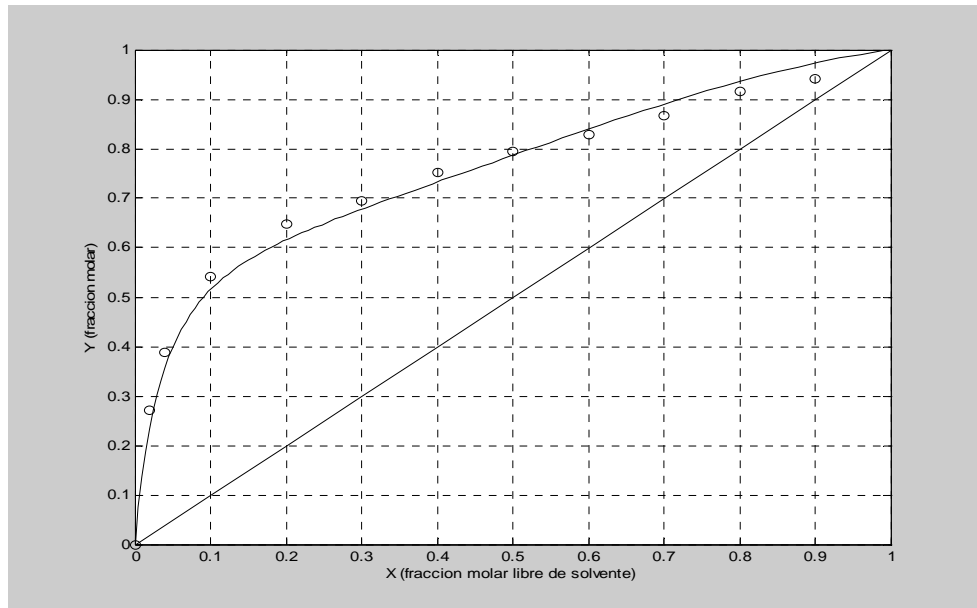
En el equilibrio, entonces, se deberá cumplir con:

$$y_i = K_i x_i \quad (2.17)$$

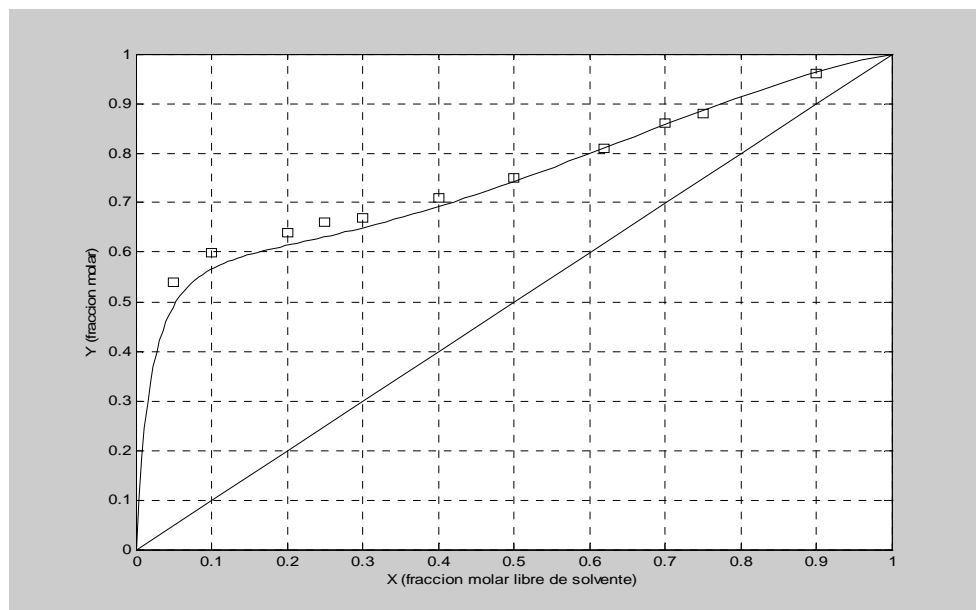
Bajo el anterior criterio de equilibrio, se desarrolló el ELV etanol (1)-agua (2) en presencia de electrolitos disueltos en la fase líquida, sabiendo que los electrolitos usados son llamados “electrolitos fuertes”, ya que su disolución en ésta fase es total.

Antes de determinar la mejor sal con respecto al desplazamiento del equilibrio, se comparará el ELV calculado con datos experimentales, con el objetivo de demostrar la confiabilidad del modelo empleado, tal como se muestra en la figura 2.2 y figura 2.3, donde se hace la comparación de los datos teóricos con los experimentales para el sistema etanol (1)-agua (2)-CaCl<sub>2</sub> y 2-propanol (1)-agua (2)-LiCl, respectivamente.

OBTENCION DE ETANOL ANHIDRO A PARTIR DE UN PROCESO DE DESTILACIÓN CON ADICIÓN DE ELECTROLITOS



**Figura 2.2** ELV etanol (1)-agua (2) en presencia de  $\text{CaCl}_2$  al 16.7 % en peso.  $P=101.325$  kPa (-modelo UNIFAC-E,  $\circ$  datos experimentales tomados de Llano y Aguilar <sup>[8]</sup>). Las fracciones molares de la fase líquida están expresadas en fracción libre de solvente. ( $y-x'$  para el etanol).



**Figura 2.3** ELV 2-propanol (1)-agua (2) en presencia de  $\text{LiCl}$  al 13.35 % en peso.  $P=101.325$  kPa (-modelo UNIFAC-E,  $\square$  datos experimentales tomados de Sander, Fredenslund y Rasmussen <sup>[19]</sup>). Las fracciones molares de la fase líquida están expresadas en fracción libre de solvente. ( $y-x'$  para el etanol).

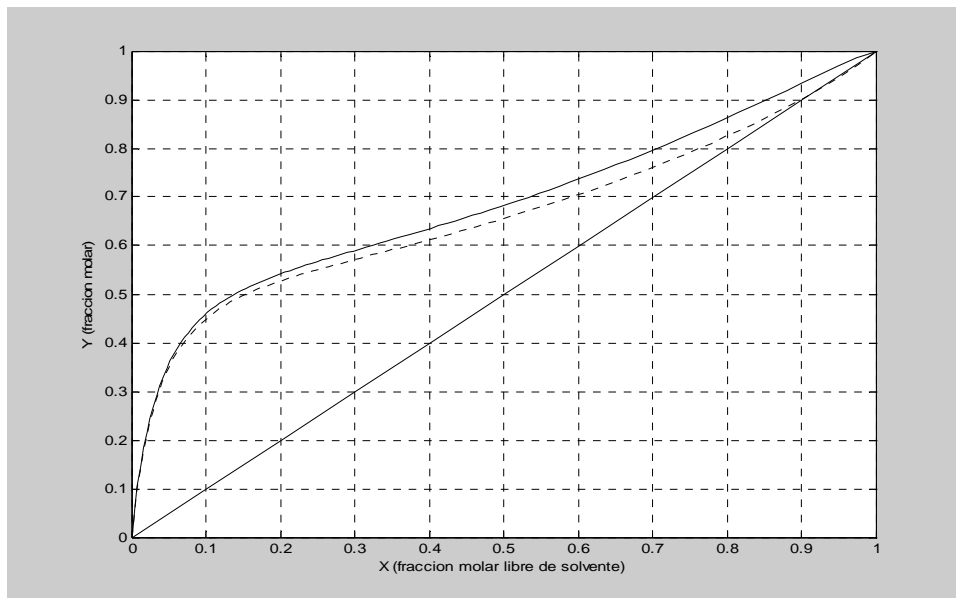
Aunque el sistema 2-propanol (1)-agua (2) no está involucrado en el desarrollo del presente trabajo, para éste sistema se desarrolló el ELV en presencia de cloruro de calcio, con el único fin de demostrar la precisión del modelo UNIFAC-E en cuanto a datos experimentales reportados en la literatura. En la figura 2.3 se muestra el diagrama  $y-x'$  para el sistema mencionado, a una concentración de sal de 13,35 % en peso, con lo que se puede observar y corroborar la veracidad del modelo UNIFAC-E en sistemas alcohol-agua en presencia de electrolitos. Con las figura 2.2 y figura 2.3 se comprueba de manera gráfica que el modelo UNIFAC-E representa correctamente los datos de ELV en sistemas alcohol (1)- agua (2) en presencia de electrolitos completamente disueltos en la fase líquida.

El modelado matemático del ELV para el sistema deseado, se llevó a cabo con tres sales diferentes (cloruro de sodio, NaCl; yoduro de potasio, KI; y cloruro de calcio,  $\text{CaCl}_2$ ). Con el único fin de conocer la sal que mejor desplazara la línea de equilibrio de la línea de  $45^\circ$  en un plano  $y-x'$ , se desarrolló un análisis comparativo entre los diferentes sistemas a similares condiciones, para llegar a una correcta conclusión.

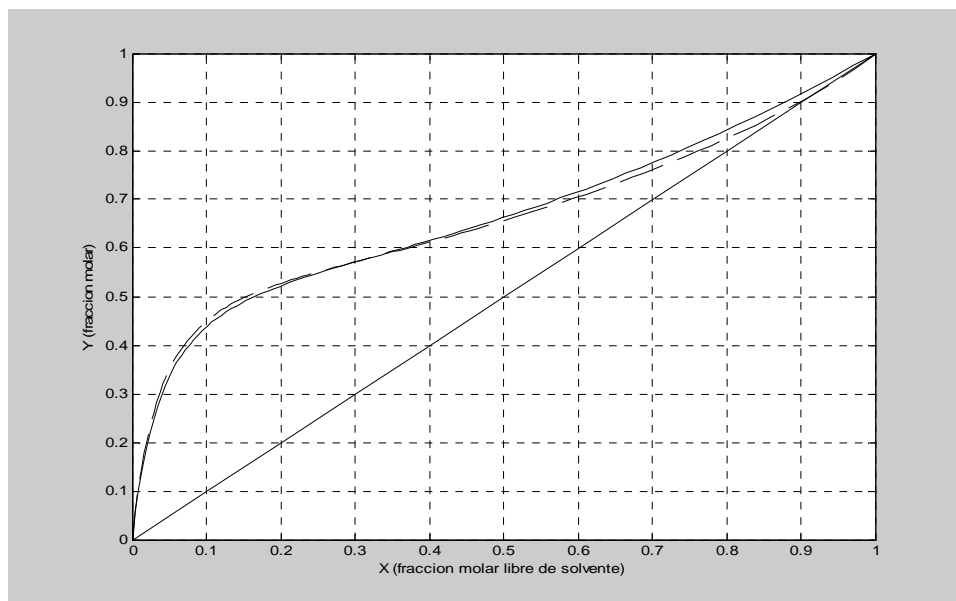
En las figuras 2.4, 2.5 y 2.6 se representa el ELV para los sistemas ya mencionados, y se logra observar claramente la capacidad de cada una de las sales para desplazar el azeótropo etanol-agua (azeótropo de temperatura mínima de ebullición, a las condiciones de Manizales (570 mmHg):  $T=71,68^\circ\text{C}$ , 90,27 % molar en etanol). En la figura 2.4 se representa el equilibrio usando cloruro de sodio como electrolito, y aunque en 1960 Johnson y Furter<sup>[21]</sup> y en 1986 Sander, Fredenslud y Rasmussen<sup>[19]</sup>, reportaron con datos experimentales al NaCl como un electrolito incapaz de desplazar el azeótropo etanol-agua a 1atm, en el 2000 Pinto, Wolf-Maciel y Lintomen<sup>[7]</sup> destacaron la capacidad de dicho electrolito como agente separador en dicha mezcla, basándose en datos obtenidos en simulaciones en el software Aspen Plus y con la ayuda del modelo de actividad NRTL-E pero sin comprobar experimentalmente sus resultados. Pero según lo obtenido en éste trabajo y solo con bases teóricas (gracias al modelo de actividad UNIFAC-E), ésta sal tiene la total capacidad de desplazar el azeótropo sin ningún inconveniente.

En la figura 2.5 muestra el equilibrio líquido vapor para la mezcla etanol-agua en presencia de yoduro de potasio, y se logra ver que al igual que el cloruro de sodio, esta sal desplaza satisfactoriamente el azeótropo, pero su efecto no es tan severo, ya que en una operación de destilación continua o discontinua destinada a obtener etanol de alta pureza, se requerirá un elevado número de etapas debido a la cercanía de la curva de equilibrio con la línea de  $45^\circ$ .

## OBTENCION DE ETANOL ANHIDRO A PARTIR DE UN PROCESO DE DESTILACIÓN CON ADICIÓN DE ELECTROLITOS



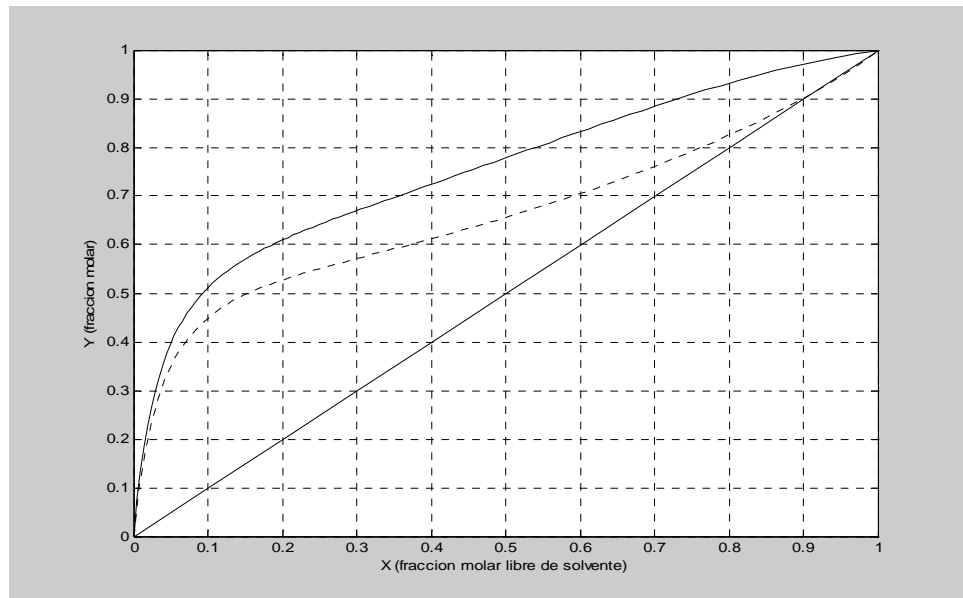
**Figura 2.4** Diagrama y-x' etanol (1)-agua (2) P=78 kPa, comparación del efecto salino. (·-·-· en ausencia de NaCl, ---NaCl al 15 % en peso).



**Figura 2.5** Diagrama y-x' etanol (1)-agua (2) P=78 kPa, comparación del efecto salino. (·-·-· en ausencia de KI, ---KI al 15 % en peso).

Las sales con iones divalentes son más eficientes a la hora de romper el azeótropo presente en la mezcla etanol-agua (y a lo mejor cualquier otro azeótropo alcohol-agua), esto debido a la fuerza iónica (que depende fuertemente de la valencia de los iones disueltos en solución) de los solventes en una solución salina, lo cual se comprueba en la figura 2.6,

donde se observa el gran desempeño del electrolito disuelto: óptimo desplazamiento de la curva de equilibrio de la línea de 45°.



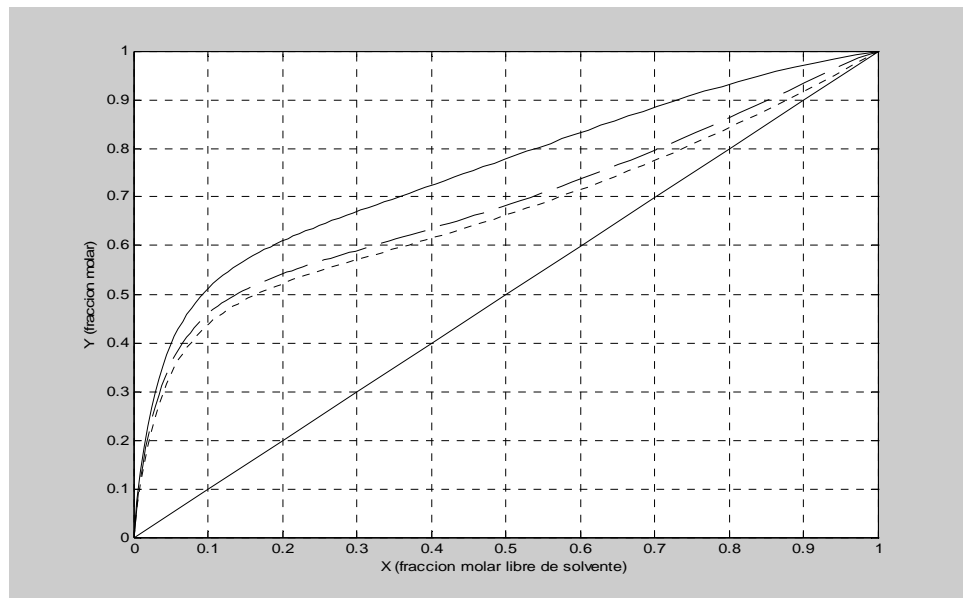
**Figura 2.6** Diagrama y-x' etanol (1)-agua (2) P=78 kPa, comparación del efecto salino. (--- en ausencia de  $\text{CaCl}_2$ , ---  $\text{CaCl}_2$  al 15 % en peso).

Como el objetivo principal en esta sección es hallar la sal que desplace de mejor manera el azeótropo presente en la mezcla, en la figura 2.7 se presenta el ELV etanol-agua en presencia de las tres sales anteriores a una misma concentración de electrolito: 15 % en peso.

Con la ayuda de la figura 2.7, se logra deducir que la sal que desplaza de mejor manera el azeótropo etanol-agua es el cloruro de calcio, esto gracias a que dicha sal posee un ión divalente. Aunque las tres sales cumplen con la labor de desplazamiento del equilibrio, se escoge el cloruro de calcio porque es la sal que más aleja la curva de equilibrio de la línea de 45°, logrando con esto una reducción considerable en el número de etapas en una operación de destilación tanto continua como discontinua, lo que correspondería, a grosso modo, a un aumento en la producción y mejora en la calidad del producto, comparando con una operación de destilación convencional etanol-agua.

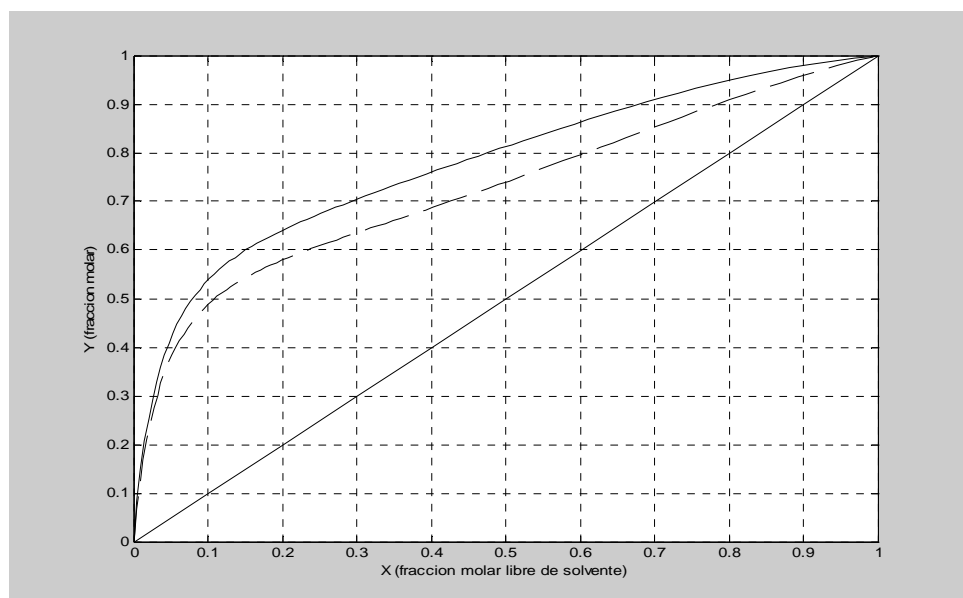
El punto de saturación del cloruro de calcio es de 1,43 g de este electrolito por cada 5 mL de solución al 92,3 % en volumen. Además, se requiere de una concentración mínima de 1% másico de  $\text{CaCl}_2$  para desplazar el azeótropo etanol-agua, pero se hace muy tangencial a esta concentración, lo que conlleva al requerimiento de una columna de destilación con demasiadas etapas.

## OBTENCION DE ETANOL ANHIDRO A PARTIR DE UN PROCESO DE DESTILACIÓN CON ADICIÓN DE ELECTROLITOS



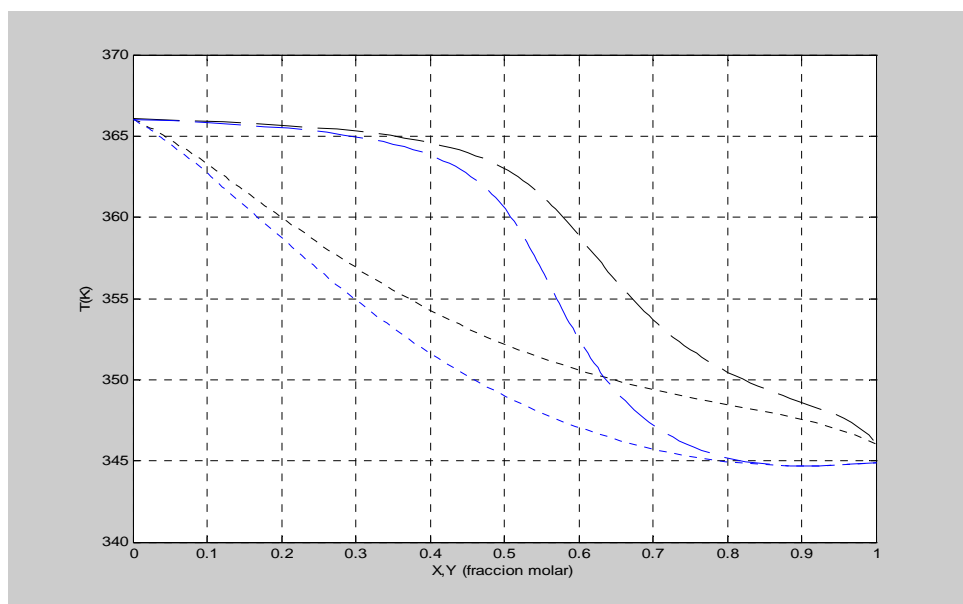
**Figura 2.7** Comparación del ELV salino etanol (1)-agua (2),  $P=78$  kPa, 15 % en peso de sal (---  $\text{CaCl}_2$ , -·-·-  $\text{NaCl}$ , ---  $\text{KI}$ ).

Escogido como electrolito de trabajo el cloruro de calcio, y con el fin de demostrar su eficiencia, se enseñan las figuras 2.8 y 2.9. En la figura 2.8, se gráfica el ELV salino etanol-agua en presencia de cloruro de calcio, a dos concentraciones diferentes de sal, desplazando de manera más pronunciada el azeótropo cuando la concentración de la sal es mayor.



**Figura 2.8** Modificación del ELV etanol (1)-agua (2) en presencia de  $\text{CaCl}_2$  a dos concentraciones diferentes,  $P=78$  KPa (-·-·- 20 % peso, -·-·- 10 % peso).

En la figura 2.9 se presenta el ELV salino etanol-agua. En éste diagrama T-x<sup>l</sup>-y se hace un paralelo entre el equilibrio en ausencia de sal y el equilibrio en presencia de cloruro de calcio al 10 % en peso, con lo que se confirma el desplazamiento de las curvas de equilibrio tanto de vapor como de líquido y un rompimiento total del punto azeotrópico a las condiciones de Manizales. Además con la ayuda de ésta gráfica se confirma que la adición de una sal a un sistema etanol-agua modifica las volatilidades relativas de los componentes en la mezcla y que el modelo UNIFAC-E, que es un modelo para el cálculo del coeficiente de actividad en soluciones con iones disueltos, puede predecir no solo el comportamiento de la fase líquida, sino también el comportamiento de la fase vapor, sabiendo que una de las consideraciones de este modelo es la no presencia de iones en la fase gaseosa.



**Figura 2.9** Diagrama T-x<sup>l</sup>-y. Cambio en el ELV etanol (1)-agua (2) en presencia y ausencia de CaCl<sub>2</sub>, P=78 KPa (--- fase vapor, -.-.- fase líquida, el color negro corresponde al ELV con adición de sal al 10 % peso y el color azul corresponde al ELV en ausencia de sal).

### 2.3.1 Modificación de la volatilidad relativa debido al efecto salino <sup>[16]</sup>

La volatilidad relativa  $\alpha_{ij}$  entre los componentes  $i$  y  $j$  en un sistema que consiste de una fase líquida y una fase vapor en equilibrio se define como:

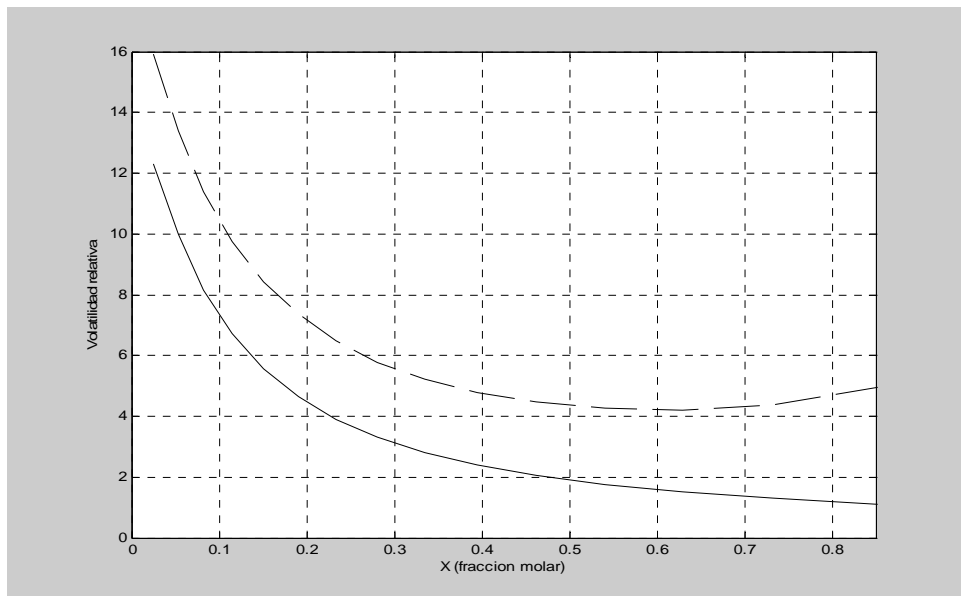
$$\alpha_{ij} = \frac{k_i}{k_j} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} \quad (2.18)$$

Éste es un parámetro importante a la hora de determinar la posibilidad de separación de los componentes  $i$  y  $j$  en un equipo de contacto líquido-vapor, como la destilación continua. Si

## OBTENCION DE ETANOL ANHIDRO A PARTIR DE UN PROCESO DE DESTILACIÓN CON ADICIÓN DE ELECTROLITOS

$\alpha_{ij} \geq 2$  la separación por destilación es fácil y requiere de un moderado número de platos; pero si  $\alpha_{ij} \leq 2$ , la separación de ésta mezcla por destilación se torna complicada, requiriéndose un elevado número de etapas, haciéndose cada vez mayor a medida que  $\alpha_{ij} \rightarrow 1$ , y tornándose infinitamente grande cuando  $\alpha_{ij} = 1$ , que es el caso que precisamente busca evitarse con la ayuda de la adición de la sal al sistema etanol-agua, ya que sin ésta, en el punto azeotrópico, la volatilidad relativa es igual a 1.

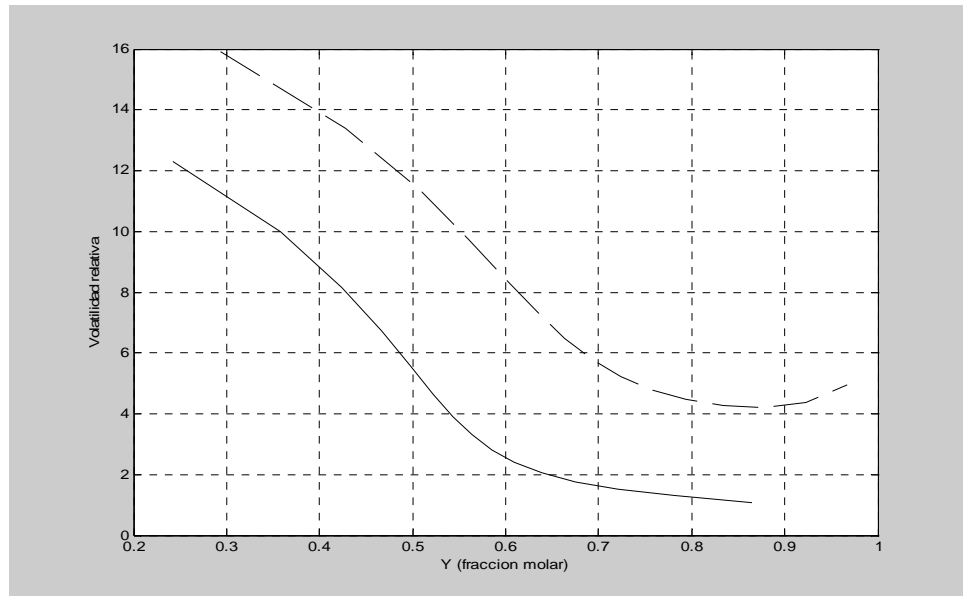
Contiguamente, el objetivo primordial del presente trabajo es demostrar la capacidad de una sal para desplazar el azeótropo etanol-agua y exponer la facilidad en la separación del sistema modificado; por ello en las figuras 2.10 y 2.11 se muestra el comportamiento de la volatilidad relativa en todo el rango del ELV, para ambos casos: sistema salino y sistema convencional.



**Figura 2.10** Comportamiento de la volatilidad relativa en función de la composición de etanol en la fase líquida P=78 kPa (--- CaCl<sub>2</sub> al 20 % en peso, ••• en ausencia de sal).

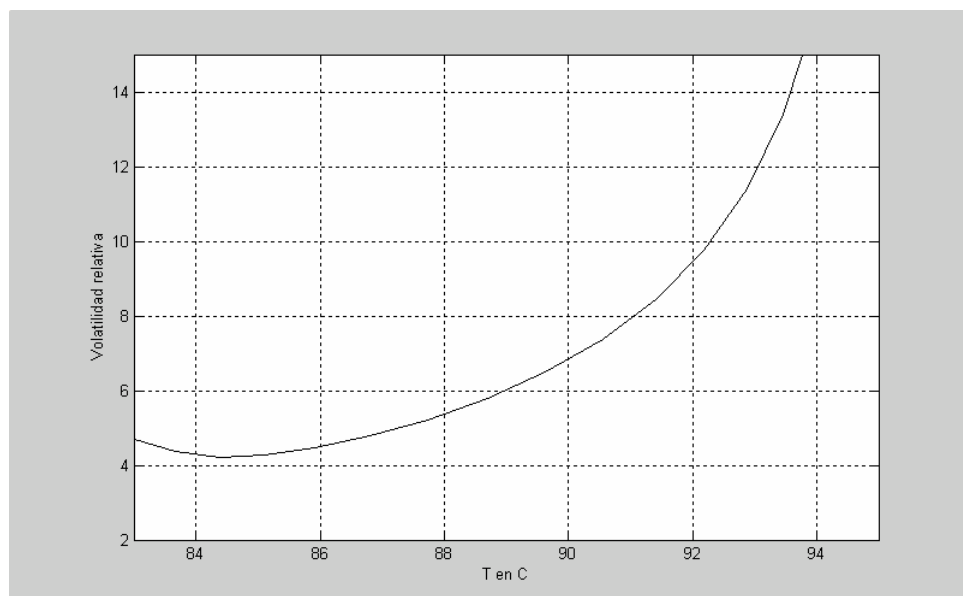
Es netamente satisfactoria la adición del cloruro de calcio al sistema etanol-agua, tanto que, para el caso de una concentración de sal del 20 % en peso, la volatilidad relativa alcanza valores apenas cercanos a 4 (no menores), lo que conlleva a una fácil separación en un equipo de destilación normal. Mientras que para el sistema convencional (en ausencia de sal), la volatilidad relativa alcanza el indeseado valor de 1.

## DETERMINACIÓN DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR DEL SISTEMA ETANOL-AGUA-SAL



**Figura 2.11** Comportamiento de la volatilidad relativa en función de la composición de etanol en la fase vapor  $P=78$  kPa (---  $\text{CaCl}_2$  al 20 % en peso, ■■ en ausencia de sal).

Con fines académicos se muestra la figura 2.12, la cual representa la variación de la volatilidad relativa en función de la temperatura de equilibrio, para la misma concentración de sal de los casos anteriores.



**Figura 2.12** Comportamiento de la volatilidad relativa en función de la temperatura de equilibrio.  $P=78$  kPa (-  $\text{CaCl}_2$  al 20 % en peso).

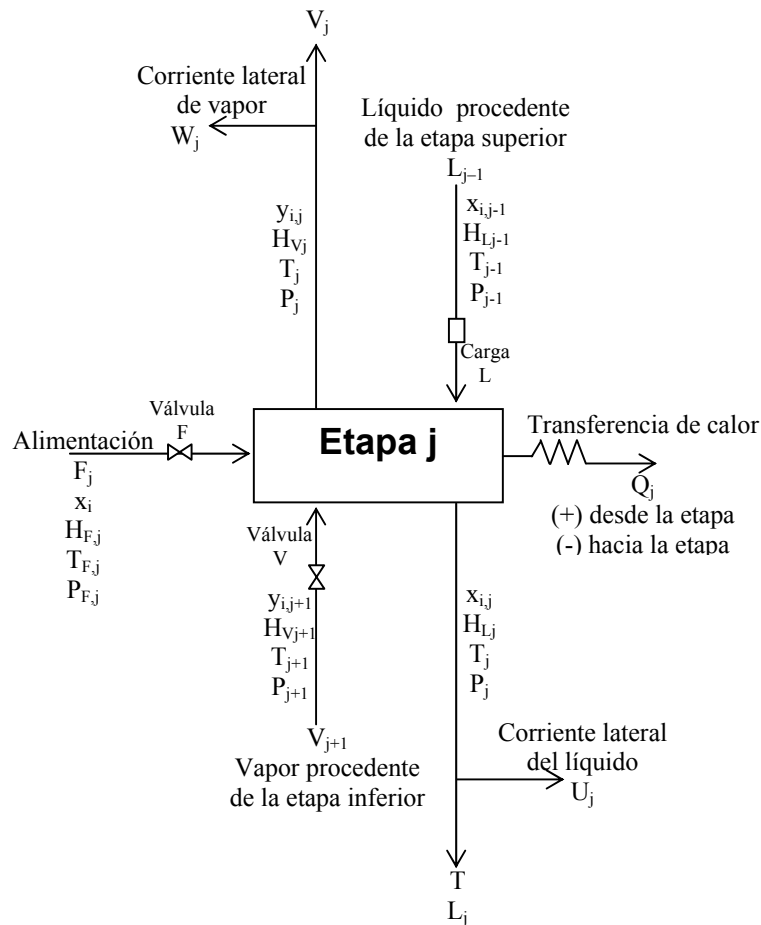
### 3. MODELAMIENTO DE COLUMNAS DE DESTILACIÓN <sup>[22]</sup>

La destilación es una operación unitaria que consiste en la separación de los componentes de una mezcla líquida (en la que todos los compuestos tienen volatilidades diferentes) por evaporación y condensación sucesivas. La separación se basa en la diferencia de volatilidades absolutas de los componentes, lo que tiene como consecuencia la formación de un vapor de composición diferente a la del líquido del que procede. Lógicamente, cuanto mayor sea la diferencia de volatilidades mayor será la separación que se puede conseguir. Para el cálculo de la composición del vapor que se desprende, se supondrá que éste se encuentra en equilibrio con la fase líquida presente en cada instante.

La destilación es un proceso de separación continua o por cargas que se puede efectuar a nivel industrial por dos métodos: uno de ellos consiste en la evaporación de la mezcla líquida que se desea separar en una sola etapa, donde los vapores que se producen son condensados y sacados continuamente sin permitir que el destilado se retorne al calderín, es decir, no hay reflujo. El otro método, llamado destilación fraccionada, destilación con reflujo o rectificación, se fundamenta en que una parte del líquido condensado retorne a la columna, presentándose un contacto íntimo con los vapores que van ascendiendo a través de las etapas o platos que contenga la columna.

Existen una gran variedad de métodos gráficos y empíricos para la resolución de columnas de rectificación, pero para el modelado de columnas de destilación multicomponente, es necesario un análisis riguroso para la determinación de los flujos, composiciones, temperaturas, presiones y velocidades de transferencia de calor para cada etapa, todo esto es en base a ecuaciones algebraicas no lineales que interaccionan entre sí para la resolución de los balances de materia y energía, y las relaciones de equilibrio en cada etapa, es decir, que para calcular las condiciones de operación de una columna es indispensable resolver este grupo de ecuaciones de balances de materia globales y por componente, los balances de energía (entalpía) y las relaciones de equilibrio de fases, llamadas ecuaciones MESH (Material, Equilibrium, Summation and Heat equations). A continuación, se explicará detalladamente éste grupo de ecuaciones.

En la figura 3.1 se muestra el esquema en forma general de una etapa de equilibrio  $j$  para un separador líquido-vapor donde están numeradas de arriba a abajo y tiene corrientes de alimentación líquido o vapor y las condiciones de operación como composición, temperatura y presión han sido definidas. La etapa produce dos corrientes: una de vapor, constituida por los componentes más volátiles y una de líquido, constituida por los componentes más pesados, dichas corrientes están en equilibrio de fases y en el interior del separador se presenta una condición de mezcla perfecta, de esta manera se desprecian los fenómenos de transferencia de masa y calor causados por efectos difusionales.


**Figura 3.1** Etapa general de equilibrio

La entrada de la etapa  $j$  puede ser una corriente de alimentación de una o dos fases de flujo molar  $F$ , con una composición global de fracción molar  $z$ , en el componente  $i$ , temperatura  $T_{Fj}$ , presión  $P_{Fj}$ , y entalpía molar global  $H_{Fj}$ . Se considera que la presión de la alimentación es igual o mayor que la presión de la etapa  $P$ . La entrada a la etapa  $j$  también puede ser un líquido procedente de la etapa superior  $j - 1$ , de flujo molar  $L_{j-1}$ , con una composición de fracción molar  $x_{i,j-1}$ , entalpía  $H_{L,j-1}$ , temperatura  $T_{j-1}$  y presión  $P_{j-1}$ , que ha de ser menor o igual que la de la etapa  $j$ . De la misma manera, de la etapa inferior  $j + 1$  puede entrar a la etapa  $j$  una corriente de vapor de flujo molar  $V_{j+1}$ , con una composición de fracción molar  $y_{i,j+1}$ , entalpía  $H_{V,j+1}$ , temperatura  $T_{j+1}$  y presión  $P_{j+1}$ . La corriente en fase vapor que abandona la etapa  $j$  posee unas propiedades intensivas  $y_{ij}$ ,  $H_{Vj}$ ,  $T$ , y  $P$ . Ésta corriente puede dividirse en una corriente lateral de vapor de flujo molar  $W_j$  y una corriente interetapas de flujo molar  $V$ , que va a la etapa  $j - 1$  o, si  $j = 1$ , abandona el separador como un producto. El líquido que sale de la etapa  $j$  tiene unas propiedades intensivas  $x_{ij}$ ,  $H_{Lj}$ ,  $T_j$  y  $P_j$  y está en equilibrio con el vapor ( $V_j + W$ ). Este líquido puede también dividirse en una corriente

## OBTENCION DE ETANOL ANHIDRO A PARTIR DE UN PROCESO DE DESTILACIÓN CON ADICIÓN DE ELECTROLITOS

líquida lateral de flujo molar  $U_j$  y una corriente interetapas o de producto de flujo molar  $L$ , que pasa a la etapa  $j + 1$  o, si  $j = N$ , abandona el separador como un producto.

Ecuaciones MESH:

4. Ecuaciones M. balances de materia por componente.

$$M_{i,j} = L_{j-1}x_{i,j-1} + V_{j+1}y_{i,j+1} + F_jz_{i,j} - (L_j + U_j)x_{i,j} - (V_j + W_j)y_{i,j} = 0 \quad (3.1)$$

4. Ecuaciones E. Relaciones de equilibrio entre fase por componente.

$$E_{i,j} = y_{i,j} - K_{i,j}x_{i,j} = 0 \quad (3.2)$$

4. Ecuaciones S. Sumatorias de las fracciones molares.

$$(S_y)_j = \sum_{j=1}^c y_{i,j} - 1 = 0 \quad (3.3)$$

$$(S_x)_j = \sum_{j=1}^c x_{i,j} - 1 = 0 \quad (3.4)$$

4. Ecuaciones H, Balance de energía.

$$H_j = L_{j-1}H_{L_{j-1}} + V_{j+1}H_{V_{j+1}} + F_jH_{F_j} - (L_j + U_j)H_{L_j} - (V_j + W_j)H_{V_j} - Q_j = 0 \quad (3.5)$$

### 3.1 MÉTODOS RIGUROSOS <sup>[22]</sup>

Como se mencionó anteriormente, este conjunto de ecuaciones algebraicas no lineales se deben resolver por métodos iterativos para poder determinar las variables que describen la columna de destilación.

#### 3.1.1 Métodos de Tanteo

Inicialmente Lewis-Matheson (1932) y Thiele-Geddes (1933) intentaron resolver las ecuaciones de MESH por medio de un método de cálculo de etapa a etapa y ecuación a ecuación llamado *método de tanteo*, es decir, que los cálculos se realizan etapa por etapa desde los extremos de la columna hasta el plato de alimentación o de un extremo a otro. Por lo tanto, el criterio de convergencia generalmente se alcanza cuando se cumplan los balances de materia globales y por componente. Estos métodos son útiles cuando se quiere conocer el número de etapa a unas condiciones de alimentación conocidas. Los métodos de tanteo son muy accesibles para cálculos manuales, pero no son aplicables al diseño de

columnas complejas, debido a la inestabilidad numérica al implementarse en computadoras digitales.

En el Método *Thiele-Geddes* las variables de iteración son la temperatura de las etapas y los flujos de vapor (o líquido) interetapas, se deben especificar el número de etapas de equilibrio por encima y por debajo de la alimentación, la relación de reflujo, y el flujo de destilado. Los balances de materia se resuelven para cada etapa partiendo desde un extremo de la columna hacia el otro o desde ambos extremos hacia la etapa de alimento. El perfil de temperatura se corrige solucionando las ecuaciones de sumatoria de las fracciones molares y, finalmente, los flujos de etapa se ajustan mediante el balance de energía. El procedimiento se repite hasta que todas las ecuaciones se satisfacen.

Debido a los problemas de inestabilidad que se presentan en este método, Holland y sus colaboradores desarrollaron el método de Thiele-Geddes mejorado, denominado *método theta*, que ha sido utilizado en diferentes versiones con un éxito considerable.

El método de *Lewis-Matheson* es también un método de tanteo para determinar el número de etapas requeridas, dadas unas especificaciones de separación de dos componentes claves, una relación de reflujo y un criterio en la localización de la etapa de alimentación. Se precisan iteraciones interiores y exteriores. Las variables de tanteo del lazo exterior son las fracciones molares o los flujos de los componentes no claves en los productos. Las variables de tanteo del lazo interior son los flujos de vapor (o líquido) interetapas. El balance de materia en la etapa de alimento sirve como criterio de convergencia. Si el balance no se satisface, las estimaciones de las composiciones de cima y fondos deben ajustarse para repetir el cálculo. Este método también presentó inestabilidad numérica en su utilización en ordenadores digitales.

El método de *punto de burbuja (BP)* sugerido por Friday y Smith y desarrollado con detalle por Wang y Henke para la destilación, es recomendado para sistemas con componentes de volatilidades parecidas, es decir, para sistemas de punto de ebullición próximos o para sistemas ideales o cercanos al comportamiento ideal, donde la composición tiene un efecto más importante sobre la temperatura que el calor latente de vaporización. Es un método modificado de Amundson-Pontinen y utiliza una matriz tridiagonal para calcular los flujos de componentes o las composiciones, que luego son utilizados para el cálculo de las temperaturas por medio de la resolución de la ecuación de punto de burbuja. Las especificaciones del problema consisten en las condiciones y etapas de localización de todas las corrientes de alimentación, presión en cada etapa, flujos totales de todas las corrientes laterales, flujos de transferencia de calor hacia o desde todas las etapas, salvo la etapa 1 (condensador) y la etapa N (calderín), número total de etapas, flujo externo de reflujo en el punto de burbuja y flujo de vapor destilado; la variable de iteración es la temperatura de burbuja.

En el caso de alimentaciones con componentes de demasiada diferencia de solubilidad o volatilidad (puntos de ebullición alejados), el método BP mostró problemas, sugiriéndose el método denominado *suma de flujos (SR)*, el cual es utilizado para modelar procesos de

## OBTENCION DE ETANOL ANHIDRO A PARTIR DE UN PROCESO DE DESTILACIÓN CON ADICIÓN DE ELECTROLITOS

absorción y desorción. Este método trabaja adecuadamente en sistemas con amplio intervalo de ebullición, especialmente aquellos que contienen compuestos no condensables.

A diferencia del método BP en el método de suma de flujos, las composiciones no tienen una influencia importante en el cálculo de las temperaturas, pero sí lo tiene en los calores latentes de vaporización. Los flujos se calculan por el método de la matriz tridiagonal.

### 3.1.2 Métodos de corrección simultánea (SC)

Para sistemas con un comportamiento altamente no ideal como en el caso de la destilación salina o extractiva o cuando el separador presenta un comportamiento de absorbedor o desorbedor en una de las secciones y de fraccionador en otra sección, los modelos de tanteo como el BP y el SR generalmente presentan problemas de convergencia. Por tal razón, se propusieron métodos más generales, capaces de resolver todos los problemas de separación multicomponente en etapa múltiple, basados en la resolución de todas las ecuaciones MESH, o una combinación de las mismas, por técnicas de corrección simultánea (SC).

Cuando se presentaron problemas en la convergencia de los métodos de tanteo, Friday y Smith sugirieron la utilización del método de *Newton-Raphson*, o bien una combinación de éste con un método de tanteo. El método de Newton-Raphson permite una considerable flexibilidad en la elección de las variables especificadas y, por lo general, es capaz de resolver todos los problemas. En el método de Newton-Raphson deben hacerse suposiciones iniciales, donde se han presentado dificultades debido a que estas suposiciones pueden no estar en un rango razonable y por consecuencia no alcanzar la convergencia. Por ello, se dió a conocer un procedimiento alternativo que siempre converge, el *método de relajación* de Rose, Sweeny y Schrod, modificado por Ball, y posteriormente mejorado por Jelinek, Hlavacek y Kubicek para acelerar la convergencia. El método de relajación utiliza ecuaciones diferenciales en estado no estacionario para los balances de materia y de energía. Partiendo desde un conjunto cualquiera de valores iniciales, se resuelven éstas ecuaciones numéricamente, para cada intervalo de tiempo, con las ecuaciones de equilibrio entre fases, para obtener variaciones en las temperaturas de las etapas, flujos y composiciones. La inicialización de la columna se hace con datos de arranque de la columna tales como el líquido retenido en cada etapa junto con la composición del alimento en el punto de burbuja. Sin embargo, dado que la velocidad de convergencia del método de relajación disminuye a medida que nos aproximamos a la solución, este método no es muy utilizado en la práctica.

En general, para el modelado de una columna rigurosa es necesario hacer unas especificaciones mínimas para cualquiera de los métodos explicados anteriormente, como lo son la composición, flujo y condición termodinámica de las corrientes de alimento, número de etapas de la columna, requerimientos de separación, etapas de alimentación y las correspondientes facilidades de intercambio de calor, productos laterales y el perfil de presión de la columna.

#### **4. SIMULACIÓN Y ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD DEL PROCESO DE DESTILACIÓN CON ELECTROLITOS**

Tras la elaboración de un diagrama de flujo de proceso, bien sea en un simulador o un lenguaje de programación, un análisis de sensibilidad consiste simplemente en estudiar como reaccionan unas variables de salida del proceso en función de ciertas variables de operación y/o de diseño. Por lo cual, un análisis de sensibilidad se convierte en un paso importante a la hora de optimizar un diagrama de flujo de proceso.

En el caso del presente trabajo se pretende optimizar la torre de destilación del laboratorio de procesos productivos de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, en cuanto a su mejor forma de trabajo en un proceso de destilación salina, tanto en el modo continuo como discontinuo, tomando como variable respuesta la composición de etanol en la corriente de destilado y tomando como variables manipulables en orden de importancia, los siguientes parámetros <sup>[7, 23]</sup>:

1. Flujo de las corrientes de alimentación.
2. Ubicación de las corrientes de alimentación, tanto laterales como principales.
3. Relación de reflujo molar.
4. Temperatura de alimentación de las corrientes principales y laterales.

El análisis de sensibilidad fue desarrollado con la ayuda del simulador Aspen Plus<sup>®</sup>, el cual emplea un enfoque secuencial modular. Éste enfoque secuencial modular, que es característico de la mayoría de los simuladores comerciales, se desarrolla una subrutina para cada tipo de equipo, la cual calcula sus corrientes de salida a partir de sus corrientes de entrada y de los parámetros propios del equipo; donde las variables de las corrientes de entrada y los parámetros de operación son elegidos para cubrir los grados de libertad del sistema de las ecuaciones que modelan la unidad.

Primero se desarrolló el análisis de sensibilidad de la torre de destilación en un modo de operación continuo y posteriormente en modo discontinuo, esto con el único fin de establecer los mejores parámetros de operación de dicha columna para que sean aplicados en el desarrollo experimental del presente trabajo.

#### 4.1 Análisis de sensibilidad para el modo de operación continuo

El diagrama de flujo de proceso aquí utilizado, representa el esquema típico para una operación de destilación extractiva por efecto salino, tal como se muestra en la figura 4.1, donde además de la corriente de alimentación etanol-agua (E-A), se requiere de la adición de una nueva corriente: SAL, en la cual se deberá disolver el electrolito encargado de modificar las volatilidades relativas en la torre, para facilitar la separación de la mezcla E-A. Esta corriente SAL deberá ser alimentada por encima de la corriente E-A, para facilitar que el electrolito absorba de manera más eficiente el agua en forma de vapor que está ascendiendo en la columna.

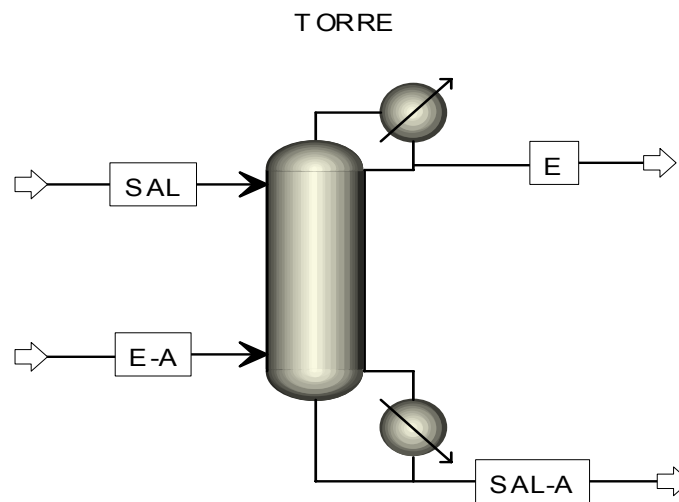


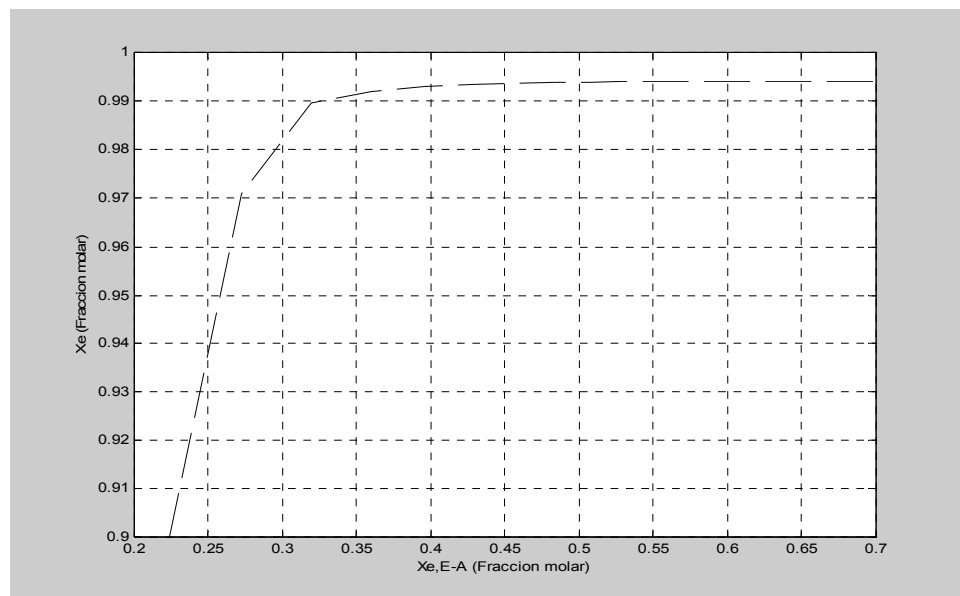
Figura 4.1 Columna de destilación continua

La corriente E corresponde al destilado rico en etanol y SAL-A corresponde a la corriente de fondos, donde se evacua todo el electrolito alimentado en la corriente SAL. Para un correcto desarrollo del análisis de sensibilidad se definió como variable de optimización o variable respuesta, la fracción molar de etanol en la corriente de destilado ( $X_e$ ), y las variables manipuladas son las mencionadas anteriormente. Cabe anotar que el modelo de actividad usado por el simulador Aspen Plus<sup>®</sup> es NRTL-E, donde los parámetros de interacción dados por éste modelo fueron usados casi en su totalidad, ya que tan solo por razones de exactitud se modificaron los parámetros de interacción agua-cloruro de calcio, donde los nuevos valores utilizados fueron los siguientes:  $\tau_{m_2,ca} = 11,623$  y  $\tau_{ca,m_2} = -5,848$ , datos reportados originalmente para el sistema etanol-agua-cloruro de calcio por Chen y Evans en 1986<sup>[24]</sup>.

Por razones lógicas, a la hora de simular la torre se debe dejar como variable fija el número de etapas, y teniendo en cuenta que éste es un número de etapas relativamente bajo, la concentración de etanol en la corriente de entrada E-A debe ser lo considerablemente alta para que en el destilado se alcance la concentración de etanol esperada (98,9 % molar o

## OBTENCION DE ETANOL ANHIDRO A PARTIR DE UN PROCESO DE DESTILACIÓN CON ADICIÓN DE ELECTROLITOS

99,67 % volumen, que corresponde al mínimo valor de pureza para que el etanol sea utilizado como alcohol carburante). Por ello se desarrolló un análisis de sensibilidad previo, en el cual se varió la concentración molar de etanol en la corriente de alimentación E-A, para conocer el comportamiento de la concentración molar de etanol en el destilado; con el propósito de conocer la mínima concentración posible de etanol en la corriente E-A para la cual se logra satisfacer la concentración de etanol en la corriente de producto, dicho análisis es mostrado en la figura 4.2. En ésta figura se observa que para valores de  $X_{e,E-A}$  menores a 0,3 la concentración de etanol en el destilado está en un rango indeseado, pero a valores mayores a 0,32 la concentración de etanol en la corriente de destilado entra en el intervalo deseado ( $X_e$  es la fracción molar de etanol en el destilado y  $X_{e,E-A}$  es la fracción molar de etanol en la corriente E-A).



**Figura 4.2** Determinación de la concentración de alimentación de etanol en la corriente E-A. Torre continua.

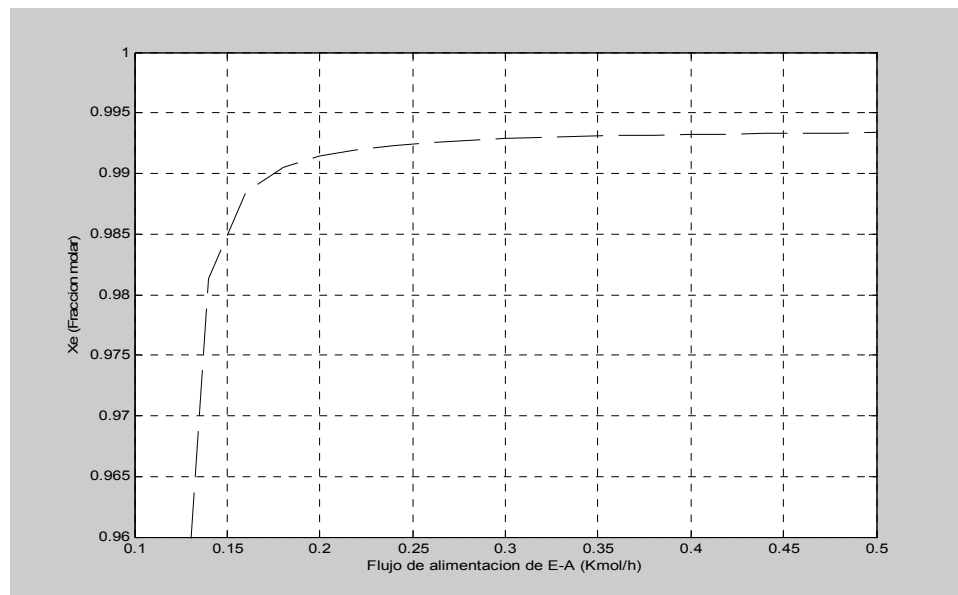
Por ello, se decide tomar una concentración de etanol del 57% molar como concentración fija para los posteriores análisis de sensibilidad, debido a que en éste punto, la concentración de etanol en el destilado se torna constante en 99,4% molar, aunque se sobrepasa el punto deseado de 98,9% molar, porque se desea tener un margen de seguridad de concentración mayor en 0,5%.

Hasta éste punto, y definitivamente, ya se han fijado dos parámetros de operación constantes, como los son: el número de etapas y la concentración de la corriente de alimentación. Vale anotar además, que por último se debe fijar otro parámetro de operación: la concentración del cloruro de calcio en la corriente SAL. En la literatura <sup>[7,9]</sup> se recomienda que la sal se disuelva en etanol anhidro, pero por cuestiones económicas, esto resultaría inmanejable para una industria que quisiese implementar la tecnología de la

## SIMULACIÓN Y ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD DEL PROCESO DE DESTILACIÓN CON ELECTROLITOS

destilación extractiva por efecto salino, por lo que en éste trabajo se manejará como base, no etanol anhidro, sino una solución alcohólica por debajo de su punto azeotrópico (96,77% vol en etanol a las condiciones de Manizales) igual al 95% vol (valor escogido solo por disponibilidad en el laboratorio de procesos productivos). Por lo tanto, teniendo en cuenta la solubilidad del cloruro de calcio en etanol al 92% vol, se tomarán como base las siguientes concentraciones en la corriente SAL: 82,3892% molar de etanol, 13,9711% molar de agua y 3,6395% de cloruro de calcio (éstos valores corresponden a la dilución de 40 g de cloruro de calcio en 0,5 L de etanol al 95 % en volumen).

Tal como se mencionó anteriormente, la primera variable a optimizar es el flujo de las corrientes de alimentación, siendo éstas: la corriente etanol-agua (E-A) y la corriente etanol-agua-cloruro de calcio (SAL). En la figura 4.3 se presenta el análisis de sensibilidad para variaciones en el flujo de la corriente E-A y respuestas en la concentración de etanol en la corriente de producto E ( $X_e$ ).

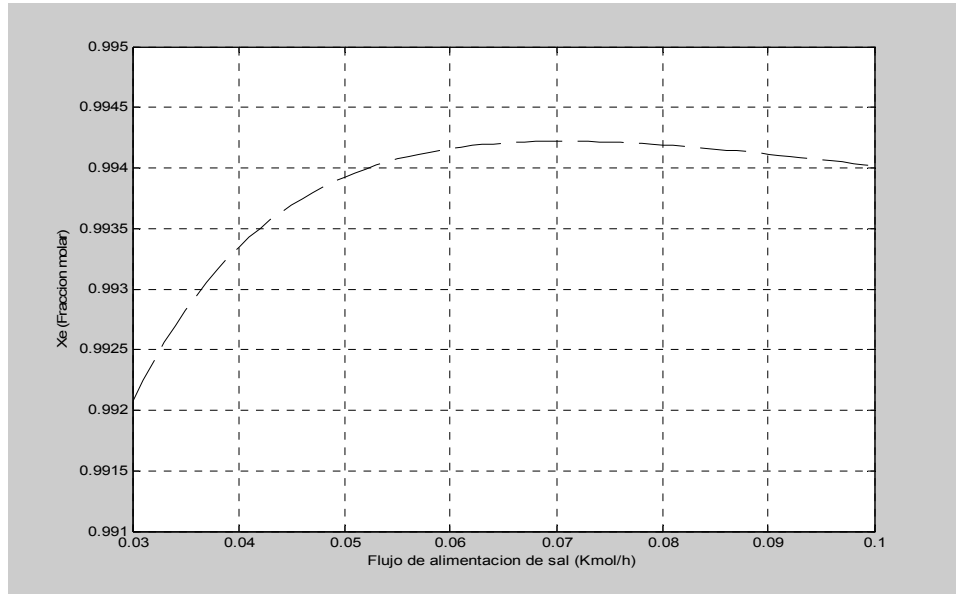


**Figura 4.3** Determinación del flujo óptimo de alimentación de la corriente etanol-agua (E-A). Torre continua.

En la figura anterior se aprecia que para valores del flujo de alimentaciones mayores a 0,25 kmol/h se logran obtener purezas de producto considerablemente altas, es por ello que se elige éste valor de 0,25 kmol/h como flujo de alimentación de la corriente E-A, ya que para valores mayores, la concentración de destilado se torna constante.

La otra corriente de alimentación es la que contiene etanol-agua-cloruro de calcio (SAL), el análisis de sensibilidad correspondiente a dicha corriente se muestra en la figura 4.4.

OBTENCION DE ETANOL ANHIDRO A PARTIR DE UN PROCESO DE DESTILACIÓN CON ADICIÓN DE ELECTROLITOS



**Figura 4.4** Determinación del flujo óptimo de alimentación de la corriente de sal. Torre continua.

En la figura 4.4 se observa la presencia de un punto máximo, en el cual el flujo SAL corresponde a un valor exactamente de 0,071 kmol/h, para el cual, la concentración de etanol en el destilado alcanza el 99,42% mol. Por lo que se puede admitir que la relación óptima entre las corrientes de alimentación (E-A/SAL) es 3,52 (molar), pero el parámetro realmente importante es la relación entre la cantidad de etanol que se alimenta a la torre y la sal que se alimenta en la corriente SAL ( $R_a$ ):

$$R_a = \frac{\text{Flujo etanol alimentado}}{\text{Flujo de CaCl}_2 \text{ alimentado(SAL)}} = 77,7836(\text{molar})$$

Esta relación indica los moles de etanol que se pueden procesar por cada mol de cloruro de calcio alimentado (sin sacrificar la pureza del etanol en la corriente de destilado), En la tabla 4.1 se compara ésta relación con la obtenida por otros autores.

**Tabla 4.1** Comparación de la relación etanol/sal ( $R_a$ ) en las corrientes de alimentación con los valores obtenidos por otros autores.

	$R_a$ (molar)	$X_e$ (% molar)	$N_t$
Este trabajo	77,7836	99,007	8
Pinto et al <sup>[7]</sup>	7,3333	99,998	30
Llano et al <sup>[8]</sup>	2,4053	99,982	22

SIMULACIÓN Y ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD DEL PROCESO DE DESTILACIÓN CON ELECTROLITOS

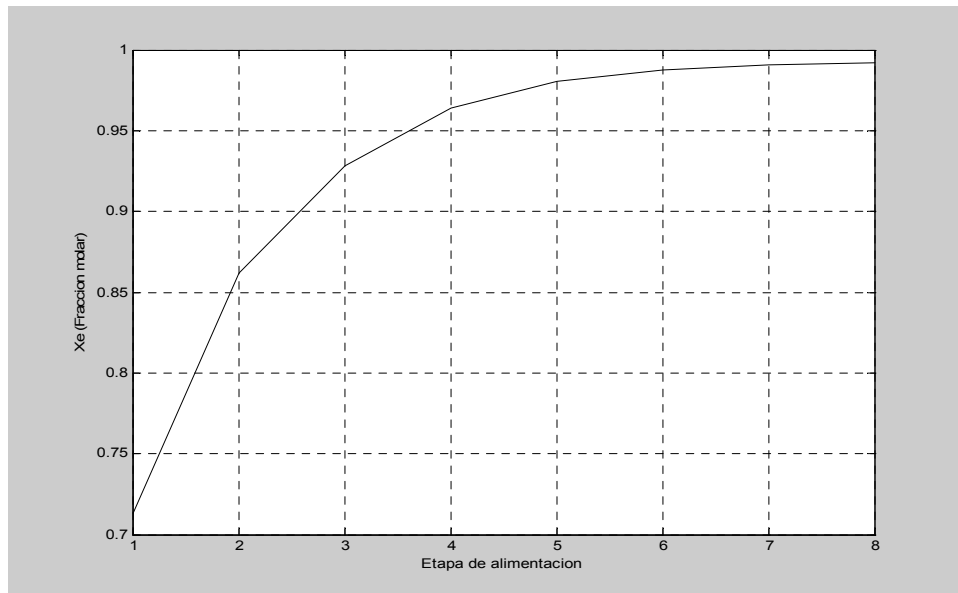
$$P = \frac{\text{Flujo de etanol producido}}{\text{Flujo de etanol alimentado}} = 0,8596(\text{molar})$$

Otro factor que se debe tener en cuenta es la relación entre el etanol producido y el etanol alimentado (P), ya que éste es un factor determinante a la hora de establecer la economía del proceso y deducir si la aplicación de la tecnología es viable o no; en la tabla 4.2 se hace la comparación del factor P obtenido en este trabajo con el de otros autores.

**Tabla 4.2** Comparación de la relación etanol producido/etanol alimentado (P) con los valores obtenidos por otros autores.

	P(molar)	X <sub>e</sub> (% molar)	N <sub>t</sub>
Este trabajo	0,8596	99,007	8
Pinto et al <sup>[7]</sup>	0,9998	99,998	30
Llano et al <sup>[8]</sup>	0,9999	99,982	22

Entre más cerca de 1 éste el valor de P, el proceso de destilación extractiva por efecto salino es más eficiente, lo cual, para el caso del presente trabajo se verá sacrificado debido al número reducido de etapas con que se cuenta, y aunque no disminuye la pureza del producto en el destilado, sí hay un pequeño desperdicio de etanol, donde sale mezclado con agua y sal en la corriente de fondos. Por lo tanto, se puede afirmar que sí se contará con una torre con un mayor número de etapas, se podría disminuir considerablemente la concentración de etanol en la corriente E-A, así como la concentración de etanol (trazas) en la corriente de fondos (SAL-A).

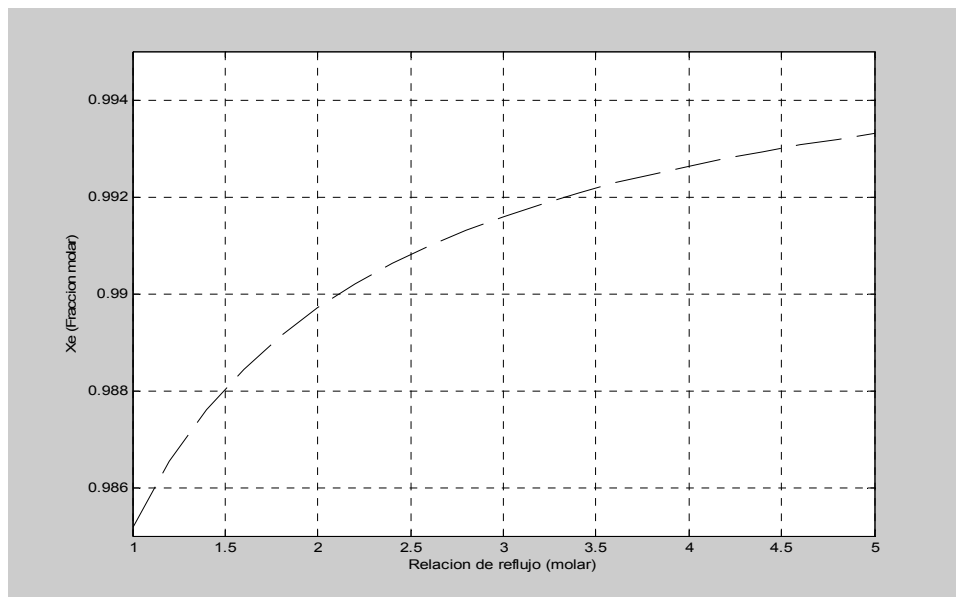


**Figura 4.5** Determinación de la etapa óptima de alimentación de las corrientes SAL y E-A. Torre continua.

## OBTENCION DE ETANOL ANHIDRO A PARTIR DE UN PROCESO DE DESTILACIÓN CON ADICIÓN DE ELECTROLITOS

La segunda parte del análisis de sensibilidad consiste en encontrar la mejor etapa de alimentación de la corriente, E-A. La figura 4.5 es una representación de cómo varía la concentración de etanol en el destilado en función de la etapa de alimentación de dicha corriente, y como se mencionó anteriormente, lo ideal es que la sal sea siempre alimentada por encima de la corriente que contiene etanol, por lo tanto, es alimentada en el primer plato de la columna, con el fin de lograr modificar el equilibrio líquido-vapor en toda la columna.

Observando la anterior figura, se escoge como etapa óptima de alimentación de la corriente E-A la etapa 8. Pero aquí existe un gran inconveniente, debido a que la torre del laboratorio de procesos productivos es una torre empacada, por lo que la ubicación exacta de cada etapa se hace realmente complicada; además, la corriente E-A debe alimentarse en la etapa 8, lo que corresponde en el laboratorio al calderín. Se consideró por lo tanto que la etapa en la que puede alimentarse la corriente E-A en el laboratorio es la etapa 6. Para más detalles de la torre de laboratorio, ir al anexo 2.

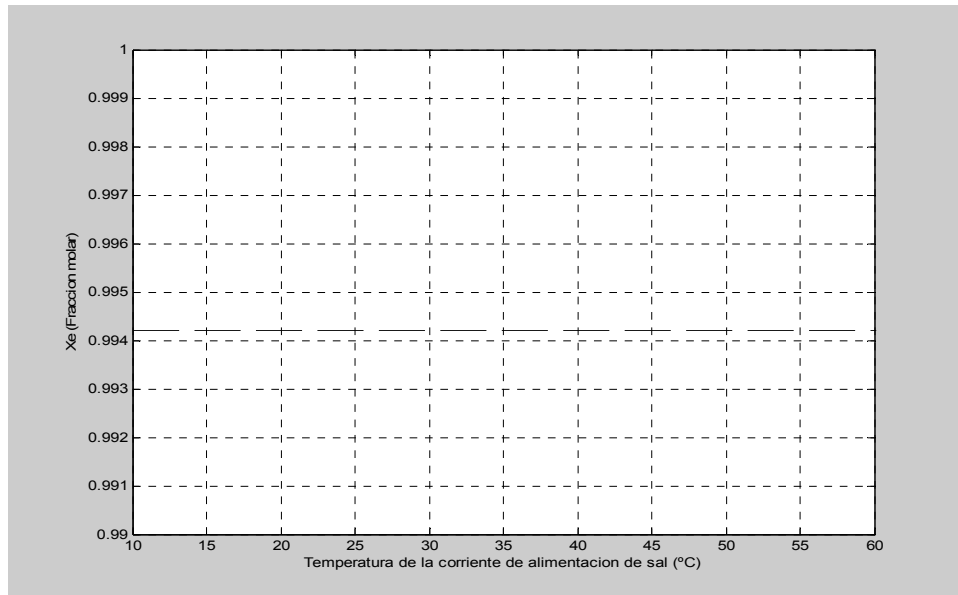


**Figura 4.6** Determinación de la relación de refugio molar óptima. Torre continua.

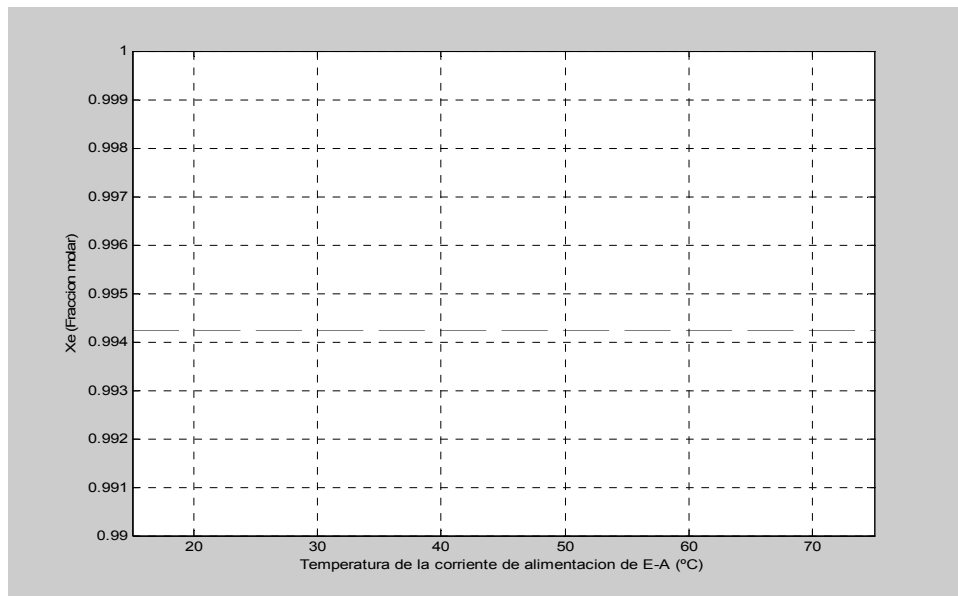
La tercera parte del análisis de sensibilidad corresponde a la determinación de la relación de refugio molar óptima, mostrada en la figura 4.6. Como es de esperarse, la tendencia de ésta curva deberá ser siempre ascendente: a mayor relación de refugio, mayor concentración de etanol en la corriente de destilado, debido a que cuando aumenta la relación de refugio molar, aumenta el tiempo de residencia en la torre. No debe escogerse un valor de relación de refugio tan bajo que reduzca de forma indeseada la concentración molar de etanol en el destilado, ni tan alto que aumente considerablemente el tiempo de residencia del etanol en la torre, ya que uno de los criterios de diseño es la reducción al máximo del tiempo de

## SIMULACIÓN Y ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD DEL PROCESO DE DESTILACIÓN CON ELECTROLITOS

residencia, lo que implica una maximización en la producción. Por esto, el valor de relación de reflujo molar escogido fue de 3,24, valor en el cual la concentración molar de etanol es aproximadamente 99,2 % molar.



**Figura 4.7** Determinación de la temperatura óptima de alimentación de la corriente de SAL. Torre continua.



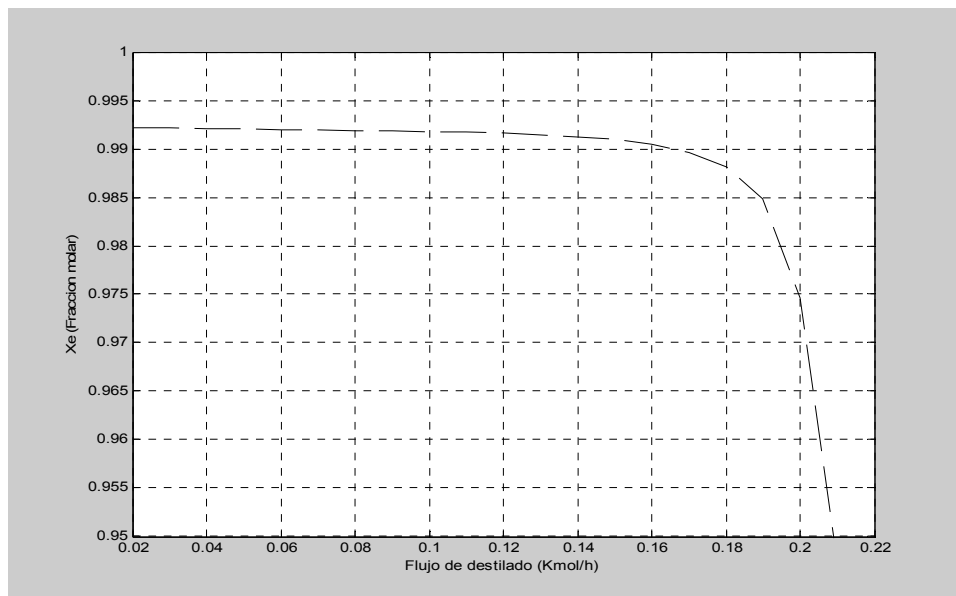
**Figura 4.8** Determinación de la temperatura óptima de alimentación de la corriente E-A. Torre continua.

## OBTENCION DE ETANOL ANHIDRO A PARTIR DE UN PROCESO DE DESTILACIÓN CON ADICIÓN DE ELECTROLITOS

La parte final del análisis de sensibilidad es la que corresponde al estudio de la variación de la composición molar de etanol en el destilado ( $X_e$ ) en función de las temperaturas de alimentación de las corrientes SAL y E-A. En la figura 4.7, la variable es la temperatura de alimentación de la corriente SAL. Mientras que en la figura 4.8, la variable es la temperatura de alimentación de la corriente E-A. Por lo tanto, se logra observar en ambos esquemas que ésta variación es despreciable.

Por lo visto en las dos figuras anteriores, la temperatura a la cual se alimentan las corrientes SAL y E-A pueden elegirse arbitrariamente, pero se deben tener en cuenta los consumos energéticos, por lo que se decide alimentar la corriente SAL a 20 °C y la corriente E-A a 79 °C, ésta corriente E-A se alimenta a la temperatura mencionada solo porque a esas condiciones, la mezcla está próxima a su temperatura de burbuja lo que disminuiría la carga térmica en el calderín y mejoraría la separación del etanol-agua en la etapa 6, punto donde se alimenta ésta corriente a la torre. Aunque no se exprese como uno de los pasos del análisis de sensibilidad, y con el fin explícito de mejorar la productividad, se desarrolló el análisis de sensibilidad para el flujo de destilado, el cual se muestra en la figura 4.9.

Para mejorar la productiva de la torre, se debe escoger el mayor flujo de destilado posible, para el cual la pureza del producto en el destilado se encuentra en el valor deseado de 98,9 % molar, y no menos; por lo que el valor escogido para la corriente de destilado fue de 0,1745 kmol/h.



**Figura 4.9** Determinación del flujo molar de destilado óptimo. Torre continua.

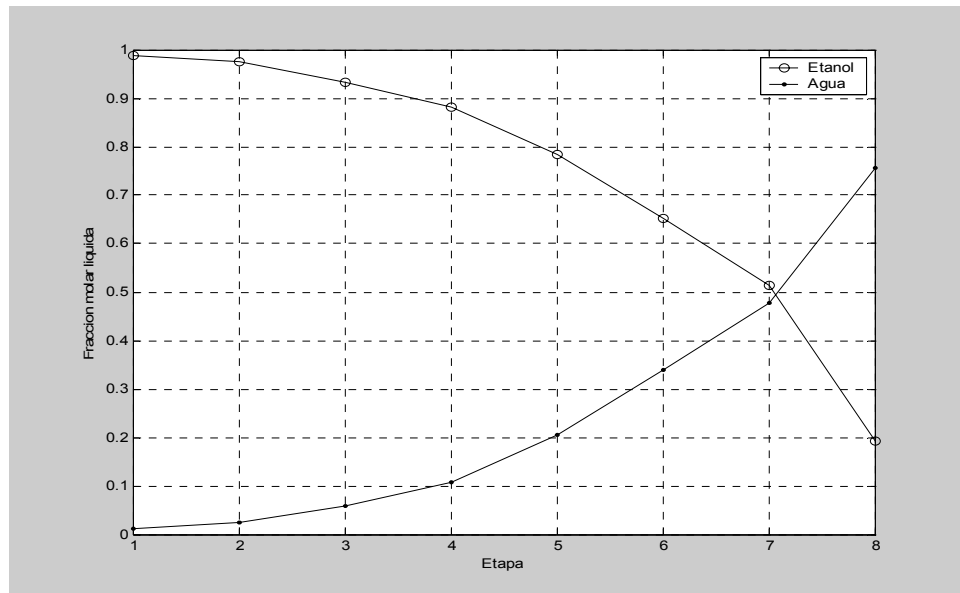
SIMULACIÓN Y ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD DEL PROCESO DE DESTILACIÓN CON ELECTROLITOS

Por lo tanto, las características finales de la torre de laboratorio, corresponden a las mostradas en las tablas 4.3, donde se muestran las condiciones de la torre totalmente optimizada (similar a la del laboratorio, pero sin las limitaciones que ésta posee en cuanto a su forma de distribución de las etapas a lo largo de la columna) y las condiciones de operación de una “torre ideal” (se disuelve el cloruro de calcio en etanol anhidro).

**Tabla 4.3** Comparación entre los tres tipos de torres

Variables	Torre laboratorio	Torre optimizada
Destilado (kmol/h)	0,1734	0,1745
Reflujo (kmol/h)	0,5759	0,5654
R. Reflujo (molar)	3,3	3,24
Número etapas	8	8
Etapa SAL	1	1
Etapa E-A	6	8
Xe ( % molar)	98,97	99,007

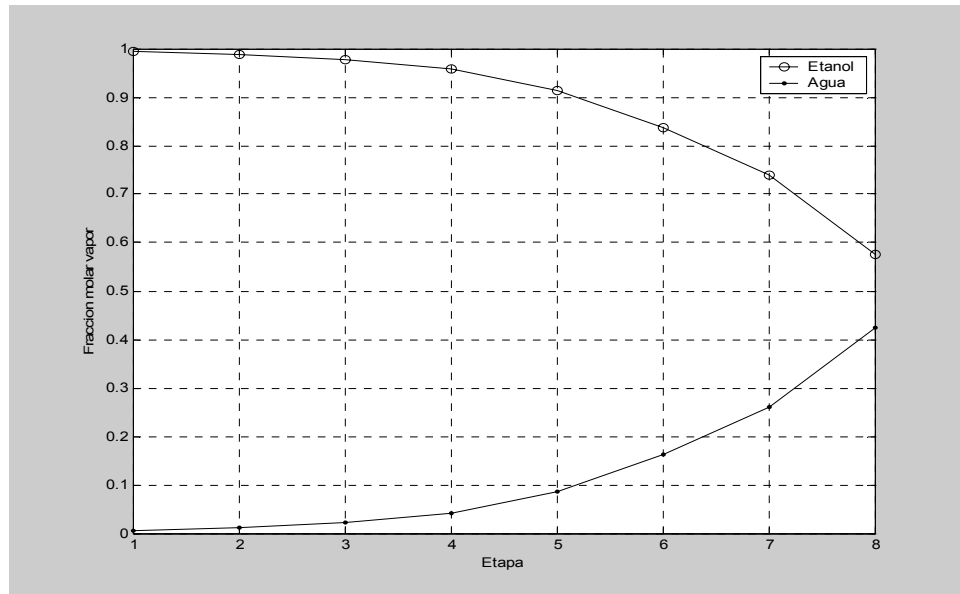
Los perfiles de concentración plato a plato, a lo largo de una torre de destilación son muy explícitos a la hora de demostrar la eficiencia de cada etapa. En las figuras 4.10 y 4.11 se muestran los perfiles de concentración teóricos en la torre de laboratorio, la figura 4.10 corresponde a los perfiles de concentración molar en la fase líquida.



**Figura 4.10** Perfil de concentraciones de la fase líquida de la torre de laboratorio en modo continuo.

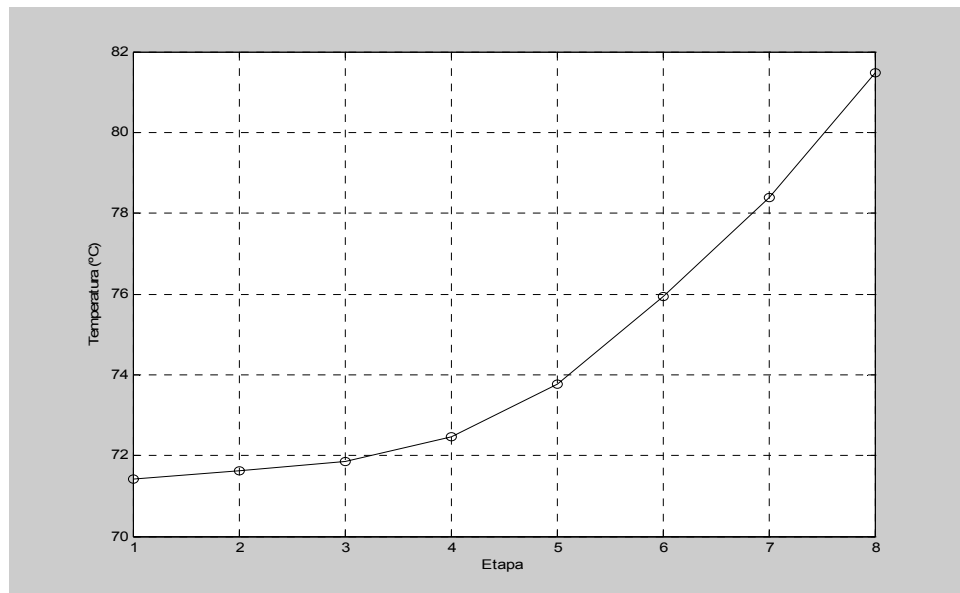
La figura 4.11 se muestran los perfiles de concentración en la fase de vapor:

## OBTENCION DE ETANOL ANHIDRO A PARTIR DE UN PROCESO DE DESTILACIÓN CON ADICIÓN DE ELECTROLITOS



**Figura 4.11** Perfil de concentraciones de la fase vapor de la torre de laboratorio en modo continuo.

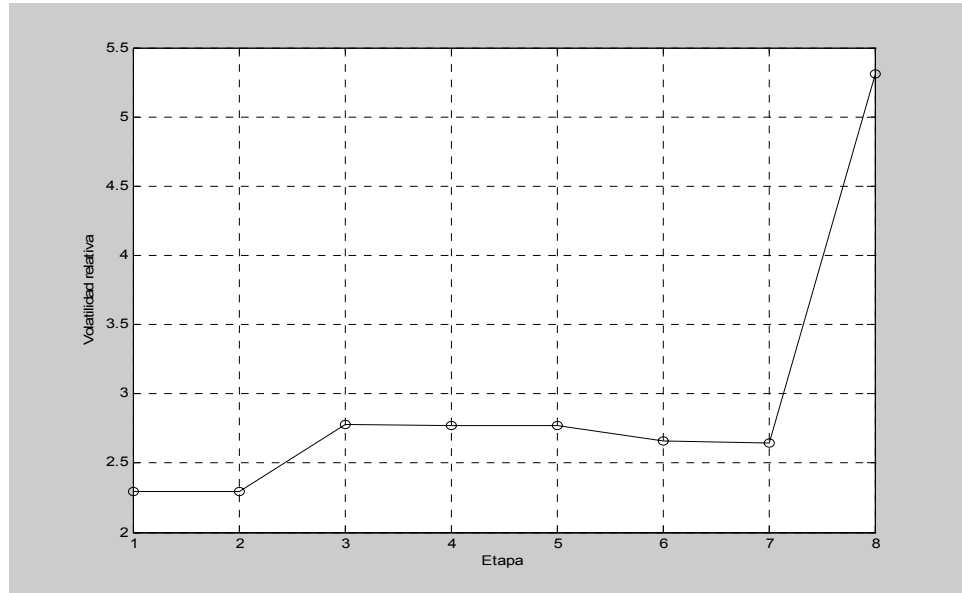
En la figura 4.12 se presenta el perfil teórico de temperaturas a lo largo de la torre de laboratorio optimizada, en el cual se observa que en la etapa 1 y debido a la pureza del etanol en éste punto, la temperatura de equilibrio de la mezcla se acerca satisfactoriamente al valor de la temperatura de ebullición del etanol a las condiciones de Manizales (a 570 mmHg,  $T=71,27\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).



**Figura 4.12** Perfil de temperaturas de la torre de laboratorio en modo continuo.

SIMULACIÓN Y ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD DEL PROCESO DE DESTILACIÓN CON ELECTROLITOS

Y finalmente en la figura 4.13, se muestra el perfil de volatilidad relativa a lo largo de la columna. En donde se observa que los menores valores de volatilidad relativa corresponden a valores de alta concentración de etanol.



**Figura 4.13** Perfil de volatilidad relativa de la torre de laboratorio en modo continuo.

#### 4.2 Análisis de sensibilidad para el modo de operación discontinuo

Como se mencionó anteriormente, la simulación se realizó en Aspen Plus<sup>®</sup>, donde fue empleado la subrutina del modulo BatchFrac que es especial para cálculos rigurosos en columnas de destilación discontinuas. A continuación, se hará una breve descripción de la columna (ver figura 4.14), las variables consideradas y el desarrollo de la simulación.

Para la optimización de una columna de rectificación discontinua es necesario hacer un análisis de sensibilidad a cada variable de operación, en el cual la variable respuesta del análisis es la fracción molar de destilado en la corriente E, por lo tanto, las variables deben ser estudiadas en orden de complejidad. Cabe mencionar que la optimización se hizo con respecto a la torre de destilación del laboratorio de procesos productivos de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, por consiguiente, se tiene como variable fija el número de etapas y se asume que no hay retenciones de flujo de vapor ni de líquido en cada plato de la columna.

Para la separación discontinua de etanol-agua se realizó un análisis de sensibilidad siguiendo el siguiente orden:

1. Composición molar de carga inicial de etanol (Corriente E-A).
2. Velocidad de flujo de alimentación de la corriente continua de sal (SAL).
3. Relación de reflujo.
4. Temperatura de la corriente SAL.
5. Flujo molar de destilado.

Se consideró que la composición mínima posible de etanol en el destilado es de 98,9% molar.

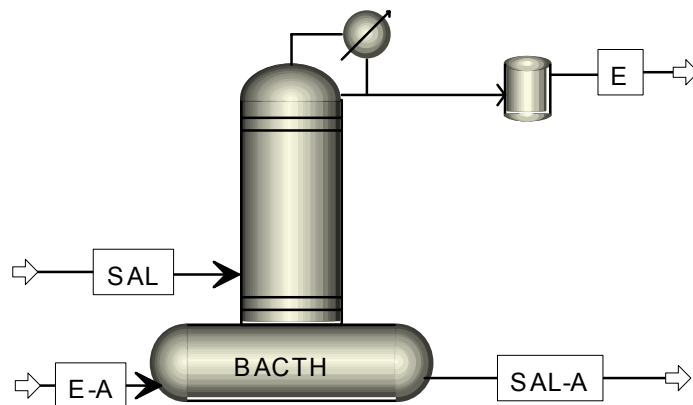
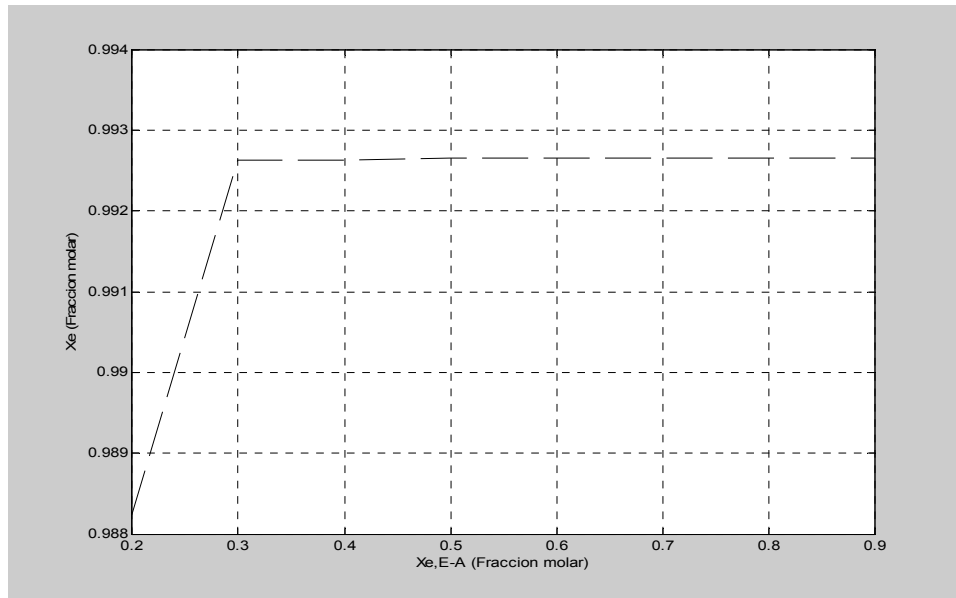


Figura 4.14 Columna de destilación discontinua.

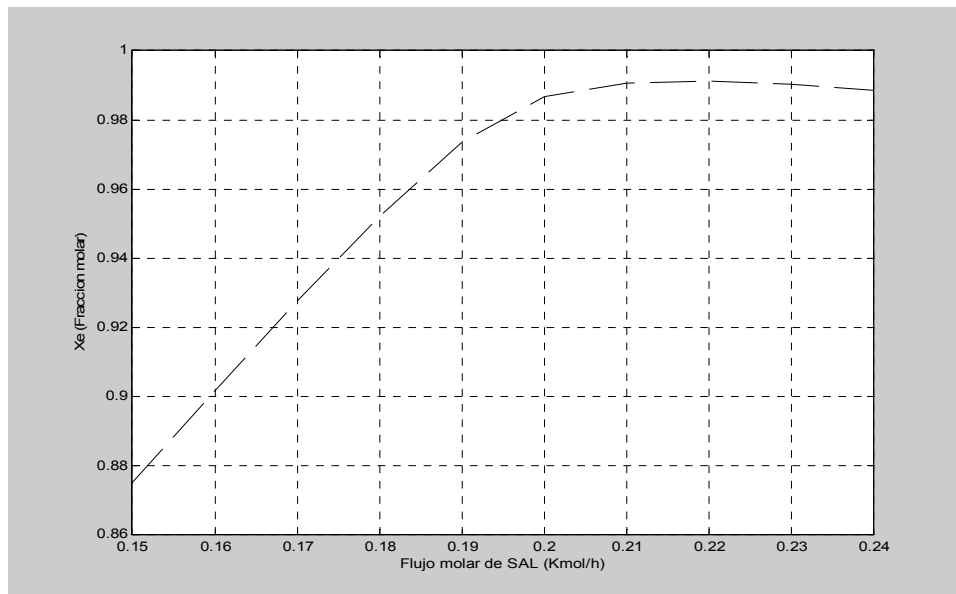
A diferencia de la destilación continua, la rectificación no presenta una corriente continua de etanol-agua, sino que existe una carga inicial (E-A).

## SIMULACIÓN Y ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD DEL PROCESO DE DESTILACIÓN CON ELECTROLITOS

Para un análisis más detallado de la variación de la fracción molar del etanol en el destilado ( $X_e$ ), se varió la composición de etanol alimentado al calderín, lo cual se puede observar en la figura 4.15 que la composición de etanol en el destilado no es una variable dependiente de la composición de etanol en la corriente E-A, por lo cual se decide trabajar arbitrariamente con una concentración de 12% molar de etanol en la corriente E-A.



**Figura 4.15** Determinación de la concentración óptima de alimentación de etanol en la corriente E-A. Torre discontinua.



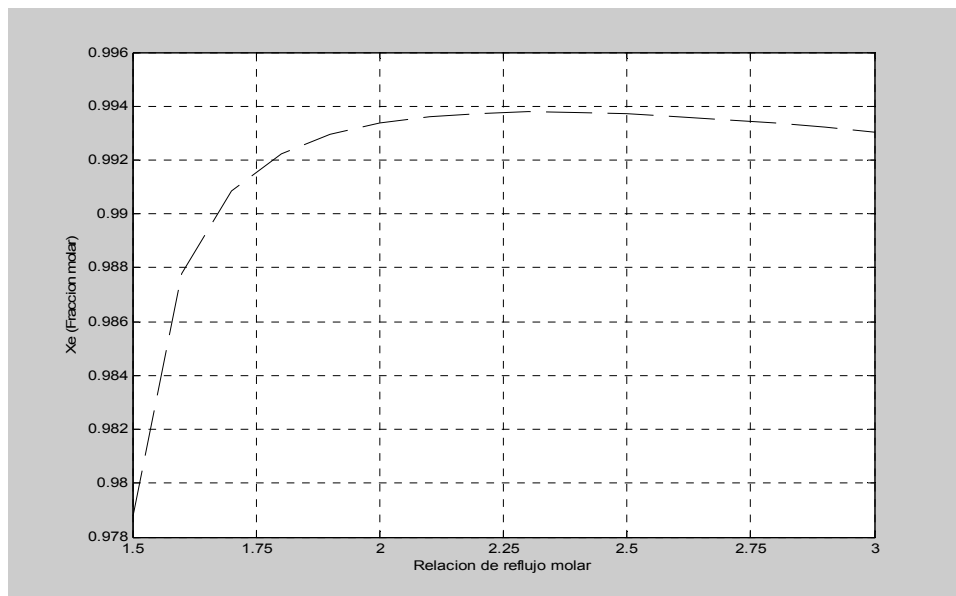
**Figura 4.16** Determinación de flujo óptimo de alimentación de la corriente SAL. Torre discontinua.

## OBTENCION DE ETANOL ANHIDRO A PARTIR DE UN PROCESO DE DESTILACIÓN CON ADICIÓN DE ELECTROLITOS

El siguiente parámetro a analizar es el flujo de alimentación de SAL, donde se tiene una concentración molar de cloruro de calcio, agua y etanol igual a la alimentada en la destilación continua, estos resultados se muestran en la figura 4.16 (los resultados son similares a los obtenidos en la destilación continua, por la tendencia de la curva) donde se observa, que el flujo máximo de alimentación es de 0,21kmol/h y que para concentraciones mayores se hace casi constante, por lo cual se decide trabajar con este valor, donde la concentración de etanol corresponde a 99,1% molar.

Debido a que las condiciones óptimas de alimentación de la corriente SAL es en el vaso de reflujo, se considera que la etapa de alimentación del electrolito es la primera.

Una variable importante a la hora determinar los costos de operación de una destilación fraccionada es la relación de reflujo. Se sabe que a mayor reflujo, mayor será la concentración de destilado, pero económicamente no es viable manejar altos reflujos ya que a mayores reflujos, mayor es el tiempo de operación y menor va ser la producción total. Por lo tanto, se observa en la figura 4.17 que la relación de reflujo de 1,9 da una concentración de etanol en la corriente E de 99,1% molar. Probablemente, a éste reflujo se obtiene menor concentración, pero como se mencionó anteriormente, no es necesaria una relación de reflujo mayor para cambios tan pequeños en concentración de etanol ( $X_e$ ). Además está dentro el límite de la concentración requerida.

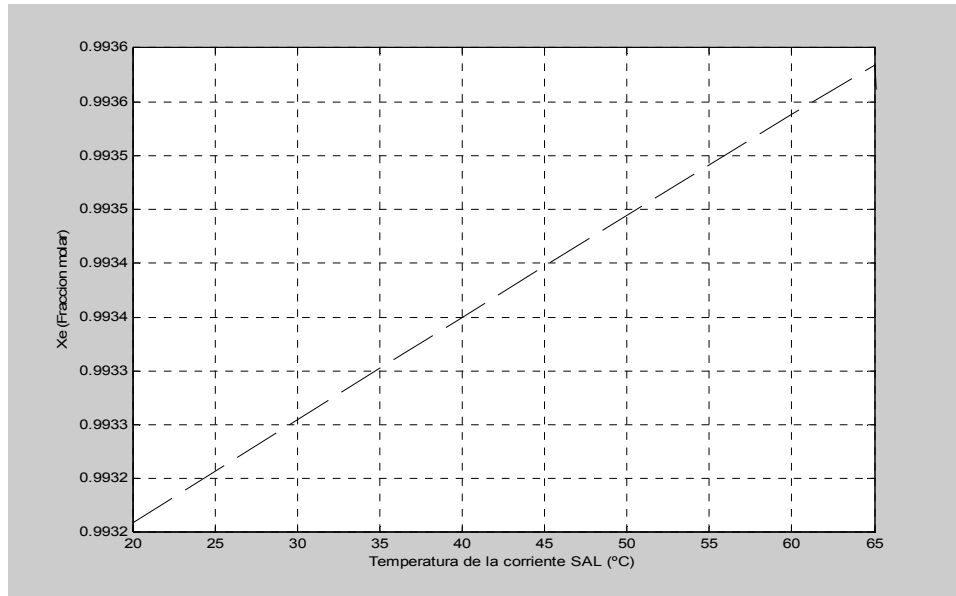


**Figura 4.17** Determinación de la relación de reflujo molar óptima. Torre discontinua.

El siguiente análisis de sensibilidad corresponde a la variación de la composición molar de etanol en el destilado ( $X_e$ ) en función de la temperatura de alimentación de la corriente SAL. Se puede observar (figura 4.18) que la temperatura de alimentación no es una variable influyente en la concentración molar de etanol en el destilado ( $X_e$ ). Además tiene como

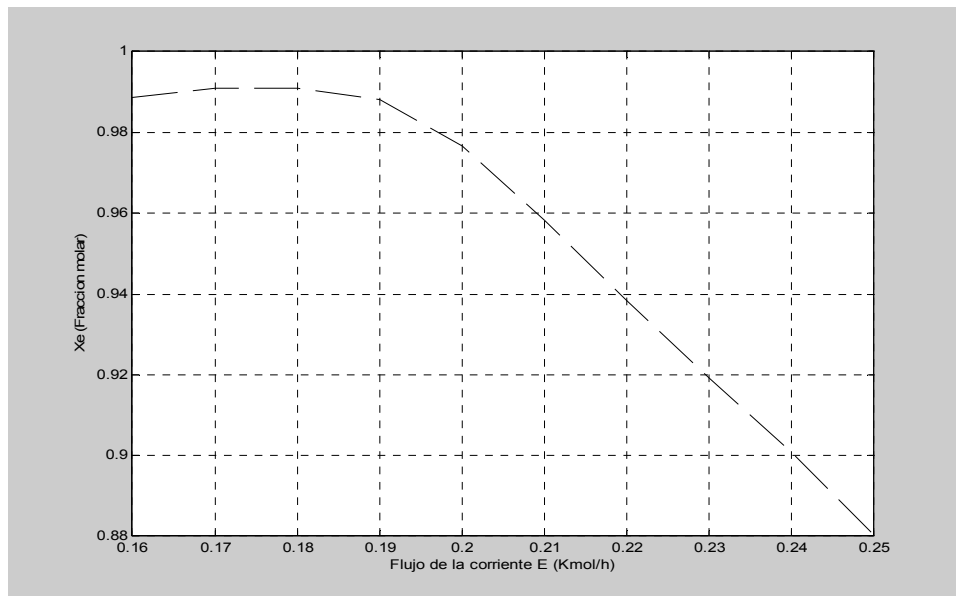
## SIMULACIÓN Y ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD DEL PROCESO DE DESTILACIÓN CON ELECTROLITOS

ventaja, el no precalentamiento del flujo de sal, minimizando costos de operación en cuanto al consumo energético.



**Figura 4.18** Determinación de la temperatura óptima de alimentación de la corriente de SAL. Torre discontinua.

Y por ultimo se desarrolló un análisis de sensibilidad para determinar el flujo de destilado óptimo (corriente E), el cual se muestra en la figura 4.19.

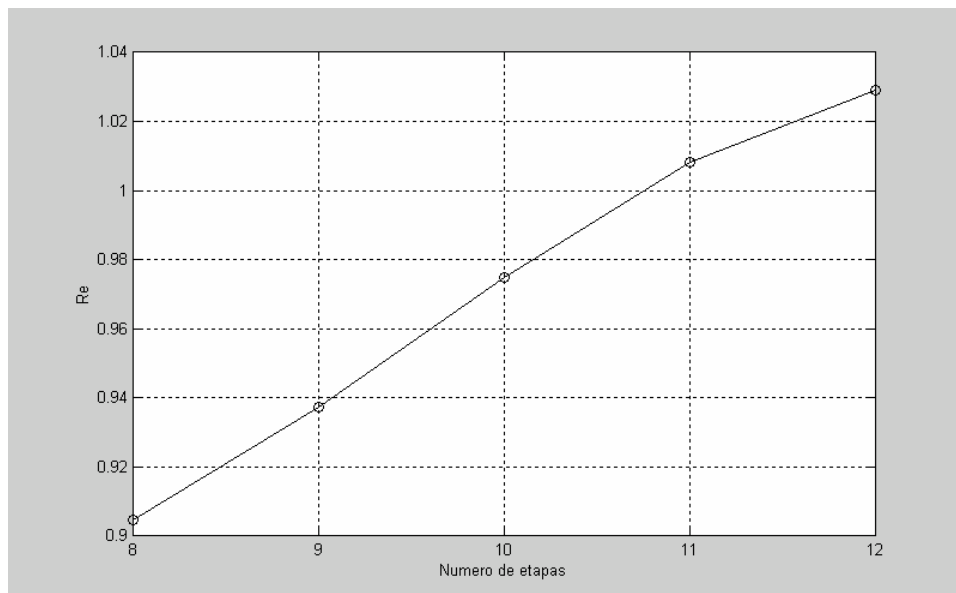


**Figura 4.19** Determinación del flujo óptimo de la corriente E. Torre discontinua.

## OBTENCION DE ETANOL ANHIDRO A PARTIR DE UN PROCESO DE DESTILACIÓN CON ADICIÓN DE ELECTROLITOS

Al igual que la operación continua, se deberá escoger un flujo de destilado tal que no sacrifique los criterios de pureza requeridos en el destilado (98,9 % molar), por ello, el valor seleccionado para dicho parámetro fue de 0,19 kmol/h (punto en el cual la pureza de producto es el deseado).

Analizando los valores correspondientes a las corrientes de destilado (E) y flujo de alimentación de sal (SAL), se logra observar una gran discrepancia; en este caso, el flujo SAL es mayor al flujo E, lo que indica una acumulación de materia en el equipo de destilación discontinua, tornándose inoperable la columna. La solución al problema, sería tratar de disminuir el flujo de la corriente SAL, pero según el análisis de sensibilidad, esto no es posible, ya que la concentración de etanol en el producto tomaría valores indeseados; por lo tanto se concluye que en la torre de destilación de procesos productivos es posible obtener etanol carburante en el modo discontinuo, pero habría acumulación de materia, causando inundación en el equipo y tornándose inoperable después de que esto ocurra.



**Figura 4.20** Re en función del número de etapas. Torre discontinua.

La relación entre el flujo de la corriente E y el flujo de la corriente SAL, se ha definido en el presente trabajo como  $Re$ , y lógicamente, mientras  $Re$  tenga valores menores a 1, la operación de una torre de destilación discontinua será inadecuada por lo mencionado anteriormente, pero para valores mayores a 1, la columna sería totalmente propicia para la obtención de etanol carburante en el modo discontinuo. Por ello, se desarrolló un análisis que representa el número de etapas en función de  $Re$  (figura 4.20), con el fin de determinar en que punto,  $Re$  es igual a 1 y establecer que desde dicho punto, la operación de la columna es conveniente. En ésta figura se logra observar que para un número de etapas mayor a 10,8, el valor de  $Re$  toma valores superiores a 1, por ende, se puede concluir que lo ideal sería que la torre de laboratorio de procesos productivos contara de por lo menos de

SIMULACIÓN Y ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD DEL PROCESO DE DESTILACIÓN CON ELECTROLITOS

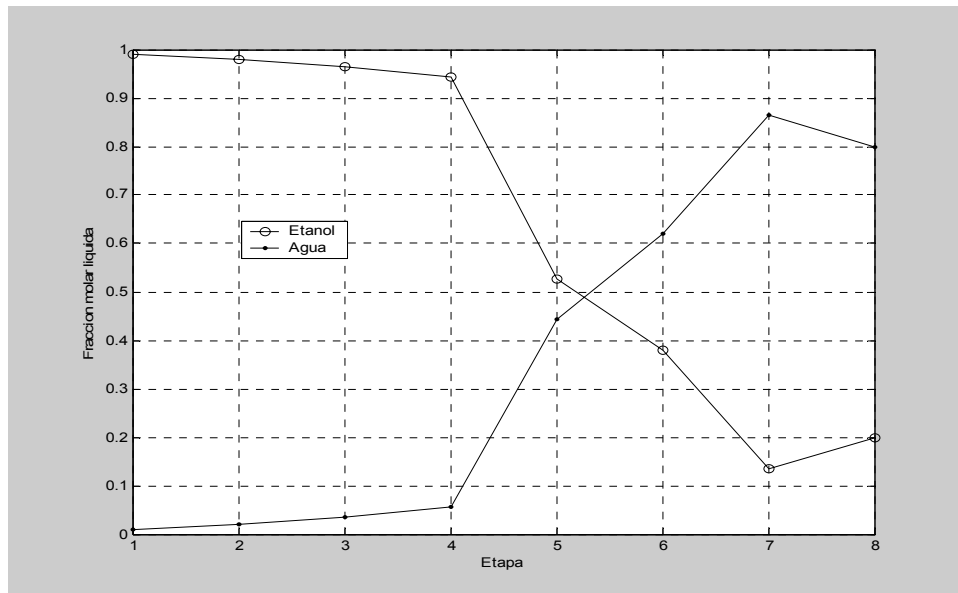
11 etapas, esto con el fin de obtener etanol carburante en un modo de operación en discontinuo.

En la tabla 4.4 se presenta un paralelo entre la torre de laboratorio que se operará en la parte experimental del presente trabajo, y la torre optimizada que se obtuvo en el desarrollo de este objetivo.

**Tabla 4.4** Comparación entre la torre de laboratorio y la torre optimizada.

Variabes	Torre laboratorio	Torre optimizada
Destilado (kmol/h)	0,1947	0,190
Reflujo (kmol/h)	0,331	0,361
Relación de Reflujo (molar)	1,7	1,90
Número de Etapas	8	8
Flujo SAL (kmol/h)	0.208	0,210
Xe ( molar)	98,89	98,95

Los perfiles de concentración plato a plato en una torre de rectificación son un factor importante a la hora de demostrar la eficiencia de cada etapa en la torre, por lo tanto, se presenta a continuación los perfiles de concentración de la fase líquida como de vapor en la columna de destilación discontinua.



**Figura 4.21** Perfil de concentraciones de la fase líquida de la torre de laboratorio. Torre discontinua.

OBTENCION DE ETANOL ANHIDRO A PARTIR DE UN PROCESO DE DESTILACIÓN CON ADICIÓN DE ELECTROLITOS

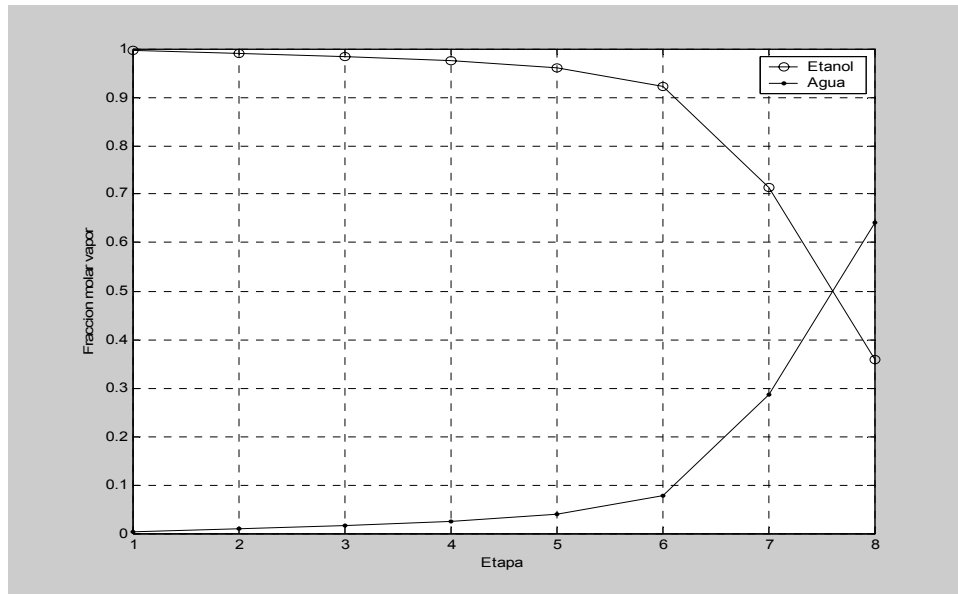


Figura 4.22 Perfil de concentraciones de la fase vapor de la torre de laboratorio. Torre discontinua.

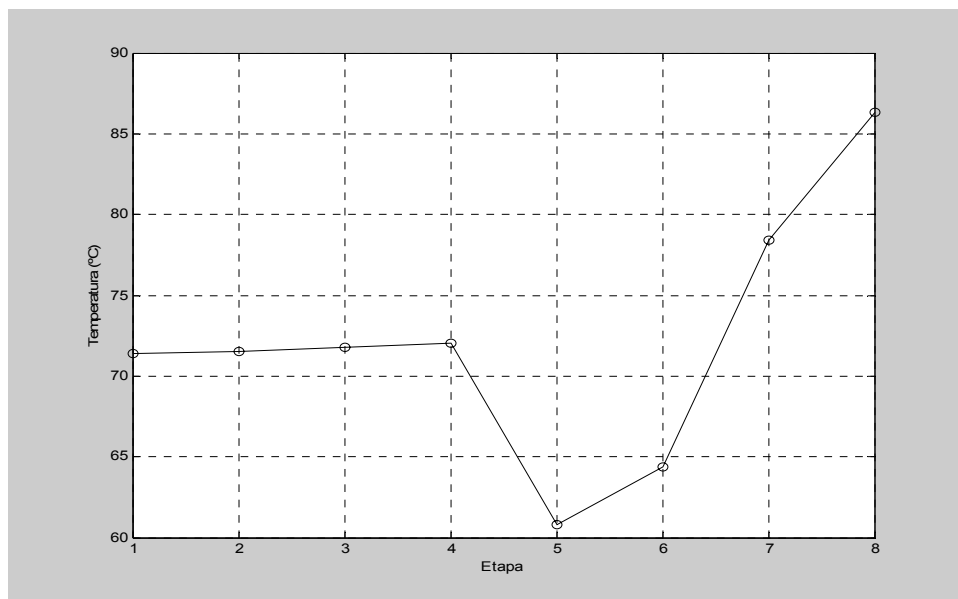


Figura 4.23 Perfil de temperaturas de la torre de laboratorio en modo continuo.

Finalmente en la figura 4.24, se muestra el perfil de volatilidad relativa a lo largo de la torre de rectificación, donde se observa, que el menor valor, se alcanza en las etapas de la cima de la columna.

SIMULACIÓN Y ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD DEL PROCESO DE DESTILACIÓN CON ELECTROLITOS

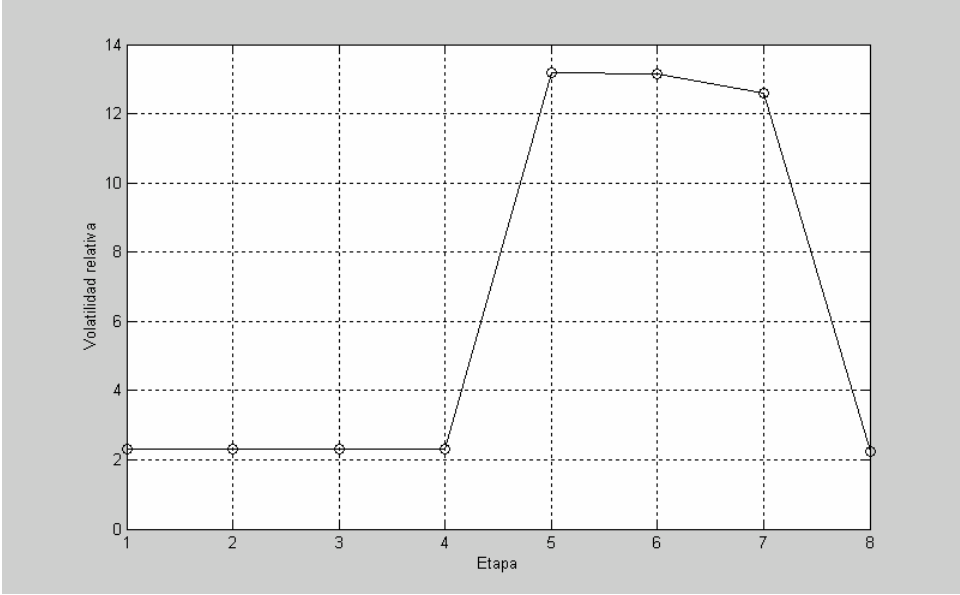


Figura 4.24 Perfil de volatilidad relativa de la torre de laboratorio en modo discontinuo.

## 5. RESULTADOS EXPERIMENTALES

El desarrollo experimental del presente trabajo consta primordialmente de las dos siguientes partes:

1. Destilación en modo de operación continua.
2. Destilación en modo de operación discontinua.

Estos experimentos se llevaron a cabo en la torre de destilación del laboratorio de procesos productivos de la universidad nacional de Colombia sede Manizales, y la forma como se desarrollaron las prácticas fue similar a la planteada en “Guías para laboratorio de operaciones unitarias III”<sup>[25]</sup>, solo que en éste caso se añadió una nueva corriente (figuras 4.1 y 4.14, destilación continua y discontinua, respectivamente), en la cual se alimentaba cloruro de calcio disuelto en una solución acuosa de etanol, provocando el rompimiento del azeótropo debido al efecto salino causado por el electrolito.

Ya demostrada la capacidad del cloruro de calcio para desplazar el azeótropo etanol-agua (capítulo 2), y establecidas las condiciones óptimas de operación para la torre del laboratorio (capítulo 4) tanto en el modo de operación continuo como discontinuo, es entonces prudente hacer un repaso de las condiciones de trabajo de la torre; en la tabla 5.1 se enseñan los datos de entrada, parámetros específicos de operación y los datos de salida para la torre de destilación continua, y en la tabla 5.2 se muestran las mismas variables pero para la torre de destilación discontinua.

Antes de entrar en detalle, es importante aclarar, tal como se mencionó en el desarrollo de los anteriores objetivos, que la concentración de cloruro de calcio en la corriente SAL que se usó en el desarrollo de la parte experimental es idéntica a la usada en la parte de simulación, la cual corresponde a la dilución de 40 g de cloruro de calcio en 0.5 L de etanol al 92 % en volumen (punto de saturación de la sal en esta solución), además que los datos reportados en las siguientes tablas corresponden a los obtenidos con las limitaciones de operación de la torre de destilación ya mencionadas en el cuarto capítulo del presente trabajo.

**Tabla 5.1** Datos de entrada, parámetros específicos y datos de salida de la torre de laboratorio (modo de operación continuo).

<i>Datos entrada/salida y parámetros específicos</i>	<i>Valor</i>
<i>Datos de entrada</i>	
Flujo E-A (kmol/h)	0,25
Flujo SAL (kmol/h)	0,071
Composición etanol en E-A (% molar)	57
Composición etanol en SAL (% molar)	82,389
Composición C <sub>a</sub> Cl <sub>2</sub> en SAL (% molar)	3,6395
<i>Parámetros de entrada y operación</i>	
Número real de etapas	8
Presión de operación (mmHg)	570
Flujo de destilado, E (kmol/h)	0,1745
Flujo de fondos, SAL-A (kmol/h)	0,155
Composición etanol en SAL-A (% molar)	18,61
Composición C <sub>a</sub> Cl <sub>2</sub> en SAL-A (% molar)	3,408
<i>Datos de salida (E)</i>	
Flujo de etanol (kmol/h)	0,173
Flujo de agua (kmol/h)	0,0015

**Tabla 5.2** Datos de entrada, parámetros específicos y datos de salida de la torre de laboratorio (modo de operación discontinuo)\*.

<i>Datos entrada/salida y parámetros específicos</i>	<i>Valor</i>
<i>Datos de entrada</i>	
Flujo E-A (kmol/h), 1 hora de carga	2,6
Flujo SAL (kmol/h)	0,21
Composición etanol en E-A (% molar)	12
Composición etanol en SAL (% molar)	82,389
Composición C <sub>a</sub> Cl <sub>2</sub> en SAL (% molar)	3,6395
<i>Parámetros de entrada y operación</i>	
Número real de etapas	8
Presión de operación (mmHg)	570
Flujo de destilado, E (kmol/h)	0,19
Carga final en el rehervidor (kmol/h)	2,635
Composición etanol en SAL-A (% molar)	11,27
Composición C <sub>a</sub> Cl <sub>2</sub> en SAL-A (% molar)	0,874
<i>Datos de salida (E)</i>	
Flujo de etanol (kmol/h)	0,188
Flujo de agua (kmol/h)	0,002

\*Datos correspondientes a una hora de operación.

### 5.1 Desarrollo de la operación de destilación extractiva por efecto salino en el modo de operación continuo.

A nivel experimental se usó el siguiente esquema de operación, tal como se mostró en el desarrollo del anterior capítulo.

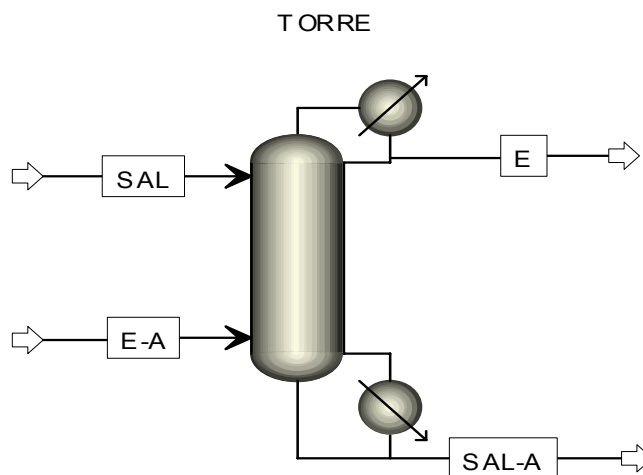


Figura 4.1 Columna de destilación continua.

Las condiciones de entrada, datos de operación y condiciones de salida usadas en la práctica, son las mostradas en la tabla 5.3.

Tabla 5.3 Condiciones de operación desarrolladas a nivel experimental (modo de operación continuo).

<i>Datos entrada/salida y parámetros específicos</i>	<i>Valor</i>
<i>Datos de entrada</i>	
Flujo E-A (kmol/h)	0,246
Flujo SAL (kmol/h)	0,068
Composición etanol en E-A (% molar)	59
Composición etanol en SAL (%molar)	83,300
Composición $C_aCl_2$ en SAL (%molar)	3,6125
<i>Parámetros de entrada y operación</i>	
Número real de etapas	8
Presión de operación (mmHg)	570
Flujo de destilado, E (kmol/h)	0,1734
Flujo de fondos, SAL-A (kmol/h)	0,146
Relación de reflujo (molar)	3,3
<i>Datos de salida (E)</i>	
Composición etanol en SAL-A (% molar)	20
Composición etanol en E (% molar)	98,2

Aunque la pureza de etanol en la corriente de destilado E, no es exactamente igual a la obtenida en la simulación (99,007), el porcentaje de error en éste punto es apenas del 0.82%, lo cual indica la gran coherencia entre los datos experimentales y los datos teóricos, y muestra además la posibilidad de obtener etanol anhidro en ésta torre, siempre y cuando se logre alimentar con exactitud la corriente SAL sobre la etapa 1, tal como se muestra en la tabla 5.1. La verificación de la pureza del etanol en la corriente E, se hizo con la ayuda de dos métodos: refractometría y el método de densidades, principio fundamental del alcoholímetro Gay-Lussac. Para el primero, se desarrolló una curva de calibración de concentración de etanol en función de índice de refracción en el rango de altas concentraciones (90-100 %); y para el segundo caso, se probó la veracidad de este método (antes de la práctica) con la ayuda de alcohol anhidro y corrección de temperaturas; donde se comprobó la exactitud del alcoholímetro en el rango de altas concentraciones.

Se trató al máximo de que los datos de entrada y parámetros de operación a nivel experimental fuesen lo más semejantes a los datos de la simulación, pero la ausencia de medidores de flujo (rotámetros) en algunas zonas claves de la torre de laboratorio hacen que esto no sea así, y por ende, el porcentaje de error en las variables de salida no sea el esperado. Tanto así, que el porcentaje de error de la concentración de etanol en la corriente SAL-A llegó a un valor de 7,47 %, un poco alejado del valor tal vez deseado en estas situaciones (<2 %).

Para el caso de la concentración de etanol en la corriente SAL-A, el cambio de éste valor con respecto al experimental no modifica de gran manera los valores de  $R_a$  (moles de etanol que se pueden procesar por cada mol de cloruro de calcio alimentado) y P (relación entre el etanol producido y el etanol alimentado), ya definidos en el desarrollo del anterior capítulo, por lo que en éste punto se hace innecesario su cálculo, ya que sus valores son lo más cercano posible a los valores reportados en el segundo objetivo.

## 5.2 Desarrollo de la operación de destilación extractiva por efecto salino en el modo de operación discontinua.

El montaje experimental aquí utilizado es el correspondiente al mostrado anteriormente en la figura 4.14, por lo que muestra nuevamente a continuación:

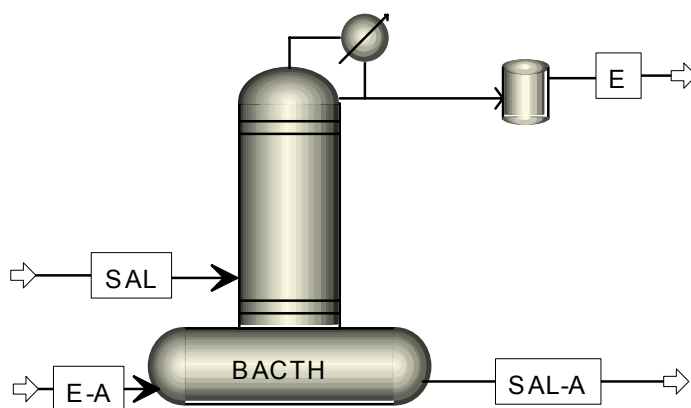


Figura 4.14 Columna de destilación discontinua con adición de electrolitos

En la tabla 5.4 se muestran las condiciones de entrada, datos de operación y condiciones de salida usadas en la práctica de destilación discontinua, teniendo en cuenta, qué esos valores corresponden a los obtenidos después de una hora de operación.

Tabla 5.4 Condiciones de operación desarrolladas a nivel experimental (modo de operación discontinuo).

<i>Datos entrada/salida y parámetros específicos</i>	<i>Valor</i>
<i>Datos de entrada</i>	
Flujo E-A (kmol/h), 1 hora de carga	2,63
Flujo SAL (kmol/h)	0,208
Composición etanol en E-A (% molar l)	11,95
Composición etanol en SAL (% molar)	82,7
Composición $C_aCl_2$ en SAL (% molar l)	3,70
<i>Parámetros de entrada y operación</i>	
Número real de etapas	8
Presión de operación (mmHg)	570
Flujo de destilado, E (kmol/h)	0,1947
Carga final en el rehervidor (kmol/h)	2,635
Relación de reflujo	1,7
<i>Datos de salida (E)</i>	
Composición etanol en E (% molar)	97,6
Composición etanol en SAL-A (% molar)	11,27

El porcentaje de error de la concentración de etanol experimental en el destilado con respecto al mismo dato teórico es del 1,36 %, al igual que en el caso de operación continua, se muestra la aproximación entre los datos experimentales y los datos teóricos, manifestando la habilidad del modelo termodinámico NRTL-E (usado en el simulador Aspen Plus) para representar correctamente una operación de destilación extractiva por efecto salino, bien sea continua o discontinua. Los datos reportados en la tabla 5.4, fueron tomados una hora después de la estabilización térmica de la torre, justo en ése mismo instante fue suspendida la operación, con el objetivo de medir la cantidad final total de carga en el calderín y su respectiva concentración de etanol.

## 6. CONSUMOS ENERGÉTICOS

Para el diseño y puesta en marcha de cualquier proceso químico y/o de separación se tienen en cuenta consideraciones económicas que incluyen la instalación del equipo, así como los costos de operación y servicios, mano de obra, materia prima y mantenimiento.

Sin embargo, los costos energéticos de separación de mezclas son relativamente más significativos que los costos de depreciación del equipo. Por lo tanto, es interesante determinar y comparar el consumo de energía requerido para obtener etanol anhidro. A continuación se hará una comparación del consumo energético total del proceso de las diferentes tecnologías aplicadas para la obtención de etanol anhidro. Además, se hace una comparación del consumo de energía de la columna de destilación salina con diferentes estudios realizados, utilizando como agente de separación el cloruro de calcio.

En la tabla 6.1 se presenta los consumos energéticos del proceso completo de varias tecnologías utilizadas para la deshidratación del etanol. Para el caso de la destilación azeotrópica y extractiva se incluyen el consumo energético de la columna convencional, la columna de deshidratación y la columna de recuperación del solvente. En el caso de la destilación extractiva con acetato de potasio y cloruro de calcio, se incluyen el consumo energético del proceso de deshidratación del etanol y el proceso de recuperación de la sal para ser recirculado (más adelante se tratará con más detalle el proceso utilizado para la separación de la sal).

**Tabla 6.1** Consumos energéticos de tecnologías para la deshidratación de etanol

<b>Tipo de Proceso</b>	<b>kJ/ kg de etanol</b>
Destilación azeotrópica	
Pentano <sup>[7,9]</sup>	10.042
Benceno <sup>[7,9]</sup>	15.491
Dietil éter <sup>[9,10]</sup>	12.552
Destilación extractiva	
Etilenglicol <sup>[7,9]</sup>	18.841
Acetato de potasio <sup>[10]</sup>	9.270
Cloruro de Calcio <sup>[9]</sup>	5.021
Pervaporación	4.602

Se observa que los procesos más atractivos en cuanto al consumo energético más bajo para la obtención de alcohol carburante son la destilación extractiva con sales orgánicas e inorgánicas y el proceso de pervaporación, lo cual los hace más competitivos para su estudio e implementación. Hay que tener en cuenta que el costo de implementación del

proceso de pervaporación es mayor que el proceso de destilación extractiva con sal, debido a que no se incluyen las líneas a vacío ni los intercambiadores para cada modulo.

Debido a que la destilación extractiva con sales es una tecnología alternativa para la deshidratación del etanol, se hizo una comparación detallada de los resultados obtenidos en el presente trabajo con los diferentes estudios realizados de la columna de destilación extractiva con cloruro de calcio (ver tabla 6.2), es decir, que no se incluye la energía utilizada en la regeneración de la sal, ni de columnas adicionales para preconcentrar el etanol a la concentración azeotrópica.

**Tabla 6.2** Comparación del consumo energético de la columna de deshidratación de etanol

<b>Destilación salina</b>	<b>kJ/ kg de etanol</b>
Este trabajo (temperatura alimentación, 79°C)	3425,05
Pinto et al <sup>[7]</sup> (temperatura alimentación, 25°C)	2959,23
Pinto et al <sup>[7]</sup> (temperatura alimentación, 85.8°C)	2165,52
Llano et al <sup>[8]</sup> (temperatura alimentación, 94.5°C)	1998,00
Ligero et al <sup>[10]</sup> (temperatura alimentación, 80°C)	499,86*
Céspedes <sup>[27]</sup> (temperatura alimentación, 86°C)	2281,00

\* Se trabajó con sal orgánica, acetato de potasio

Si se observa detenidamente la tabla 6.2, las cargas energéticas de la destilación con sal de éste trabajo son las de mayor valor, es decir, que se requiere una mayor demanda de energía en la producción de etanol anhidro, esto es debido a las condiciones de operación y las características de la columna disponible en el laboratorio de Procesos Productivos de la universidad Nacional de Colombia sede Manizales, ya que se minimizó el consumo de sal alimentada como se explicó en el capítulo 4 (ver tabla 4.1). Esta disminución de sal es debido al parámetro que se tuvo en cuenta en la simulación, el punto de saturación del cloruro de calcio, ya que al utilizar grandes cantidades (Pinto<sup>[7]</sup> y Llano<sup>[8]</sup>), puede ocurrir una precipitación de ésta y corroer la columna y de esta manera generar mayores costos.

Además, la temperatura de alimentación es un parámetro influyente en el consumo de energía, ya que éstos costos se reducen al aumentar la temperatura de alimentación, como se puede ver en la tabla 6.2 con el estudio realizado por Pinto<sup>[7]</sup>, donde el consumo energético se reduce en un 36,6% al trabajar con una temperatura de alimentación de 85,5°C.

Otro de los parámetros importantes es la relación de reflujo, ya que al aumentarla disminuirá el número de platos teóricos necesarios, pero se aumentaría el flujo interno, diámetro de la columna y el consumo energético. Por lo tanto, se dice que el consumo de energía de la columna del laboratorio es mayor, debido condiciones de operación que se deben manejar en ella. Las características y las condiciones de operación de la columna de destilación salina de estudios realizados por varios autores se muestran en la tabla 6.3.

## OBTENCION DE ETANOL ANHIDRO A PARTIR DE UN PROCESO DE DESTILACIÓN CON ADICIÓN DE ELECTROLITOS

En cuanto al trabajo de Ligeró et al.<sup>[10]</sup> con acetato de potasio, la carga energética de la columna de destilación es baja debido a la concentración de etanol alimentado, 60% molar; (utilizaron una columna de destilación convencional para llevar la alimentación a una concentración cercana al punto azeotrópico) y al alto número de platos, lo que ocasionó una disminución del consumo de energía (ver más detalle en el capítulo 7).

**Tabla 6.3** Comparación de las características de la columna de destilación salina y las condiciones de operación de procesos

<b>Destilación salina</b>	<b>Número de etapas</b>	<b>Etanol alimentado (% molar)</b>	<b>Relación de reflujo ( molar)</b>	<b>Destilado (% molar)</b>
Este trabajo	8	57	3,24	98,950
Pinto et al. <sup>[7]</sup>	30	11	2,6	99,982
Llano et al. <sup>[8]</sup>	22	20	6,0	99,998
Ligeró et al. <sup>[10]</sup>	35	60	1,2	98.90
Céspedes <sup>[27]</sup>	14	10,64	1,4	98.95

A pesar de las diferentes características y condiciones de operación, se puede concluir que el consumo energético se ve afectado significativamente por la sal, debido a la ausencia del ciclo de evaporación-condensación del agente de separación dentro de la columna, por lo cual, podemos afirmar que la destilación extractiva con sal es una buena opción para la implementación a nivel industrial.

## 7. PROCESOS ALTERNATIVOS DE SEPARACIÓN DE LA SAL

Para proponer un esquema tecnológico completo para la producción de etanol anhidro mediante destilación extractiva por efecto salino, se deberá tener en cuenta además, la recuperación del electrolito de la corriente de fondos en la cual va diluido. Y aunque el objetivo primordial de éste trabajo es la correcta representación de la operación de destilación, no se ha dejado de lado, el otro paso importante de ésta tecnología: la recuperación del cloruro de calcio de la corriente de fondos para su posterior recirculación a la zona alta de la columna, por ello a continuación se hace una completa revisión bibliográfica de los métodos de separación disponibles para la recuperación del cloruro de calcio de una solución acuosa, y de ésta manera dejar un adelanto para futuros trabajos grado.

Son muchos los estudios que han demostrado que es posible obtener etanol con un alto grado de pureza al utilizar sales como agente de separación, teniendo como ventajas fundamentales, el bajo nivel de toxicidad comparado con los solventes utilizados a nivel industrial, producción de destilado completamente libre del agente de separación, etc. Sin embargo, todos estos estudios se han dedicado solamente a la obtención del etanol anhidro, no teniéndose en cuenta la recuperación de la sal.

Son numerosas las operaciones disponibles para la separación de sales disueltas en soluciones acuosas, entre las que se encuentran las operaciones de separación clásicas como lo son la cristalización y la evaporación con múltiples efectos, y las operaciones de separación modernas como lo son la electrodiálisis (combinada con nanofiltración y membranas de intercambio iónico), osmosis inversa, electrocoagulación, separación por membranas, destilación con membranas, entre otros.

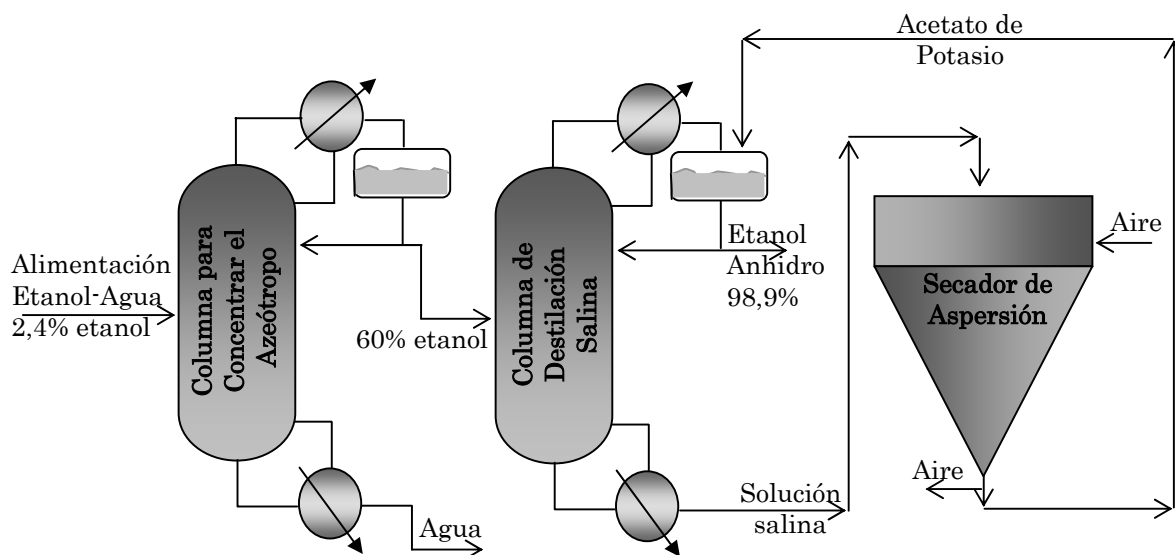
### 7.1 PROCESO DE RECUPERACIÓN DEL ACETATO DE POTASIO <sup>[10]</sup>

Ligero et al <sup>[10]</sup> propusieron dos procesos para la producción de etanol anhidro, incluyendo la etapa de recuperación del acetato de potasio. Teniendo en cuenta dos pasos para deshidratación del etanol: (1) la producción de etanol y (2) la recuperación de la sal.

El primer proceso, consta de una columna de destilación que opera en presencia de acetato de potasio para producir etanol anhidro como destilado y una solución salina que emerge por los fondos que es enviada al paso de recuperación de la sal, donde consta de un sistema de evaporación de múltiple efecto para remover parte de agua en la solución antes de ser enviado al secador por aspersión, donde es completamente secada la sal para ser recirculada a la columna de destilación.

El segundo proceso consta de dos columnas de destilación, la primera para remover gran cantidad de agua, es decir, llevar la mezcla etanol-agua a composición cercana al azeótropo,

para luego enviarla a una columna de destilación salina para obtener etanol anhidro al 98,9% molar como destilado, la solución salina que sale en el fondo de la columna es enviada al paso de recuperación de la sal, donde solo se utiliza un secador por aspersión para secar completamente la sal y ser recirculada a la columna de destilación salina (ver figura 7.1).



**Figura 7.1** Proceso de destilación extractiva con acetato de potasio

Al comparar los dos procesos propuestos, Ligeró et al <sup>[10]</sup> llegaron a la conclusión que el segundo proceso era más ventajoso, debido a que las condiciones de operación eran menos exigentes. A pesar de que el proceso requiere dos columnas de destilación, éste necesitó menos relación de reflujo y menos cantidad de sal. Además, se requiere de una columna de menor diámetro (ver tabla 6.3).

**Tabla 7.1** Calor requerido para los procesos propuestos por Ligeró et al <sup>[10]</sup>

Procesos de separación \ Tipo de proceso	Consumo energético (kJ/s)	
	Proceso 1	Proceso 2
<i>Paso de producción del etanol</i>		
Columna de destilación pre-concentrador	-----	4840
Columna de destilación salina	4850	307
<i>Paso de recuperación de la sal</i>		
Evaporadores (4 efectos)	21.600	-----
Secadores por aspersión	453	555

Con respecto al consumo de energía, la columna de destilación salina emplea solo el 6% de la energía total en el paso de producción de etanol (el 94% se emplea en la columna de

## OBTENCION DE ETANOL ANHIDRO A PARTIR DE UN PROCESO DE DESTILACIÓN CON ADICIÓN DE ELECTROLITOS

preconcentrador). De ésta manera no se requerirán los evaporadores, por ende, se minimiza el consumo de energía. Para más detalle del consumo energético de los dos procesos, ver la tabla 7.1.

### 7.2 PROCESO DE RECUPERACIÓN DEL CLORURO DE CALCIO <sup>[9]</sup>

Uno de los pocos estudios que incluye la recuperación de sal en el proceso de destilación salina para la producción de etanol anhidro es el realizado por Barba et al <sup>[9]</sup>, mostrado en la figura 7.2.

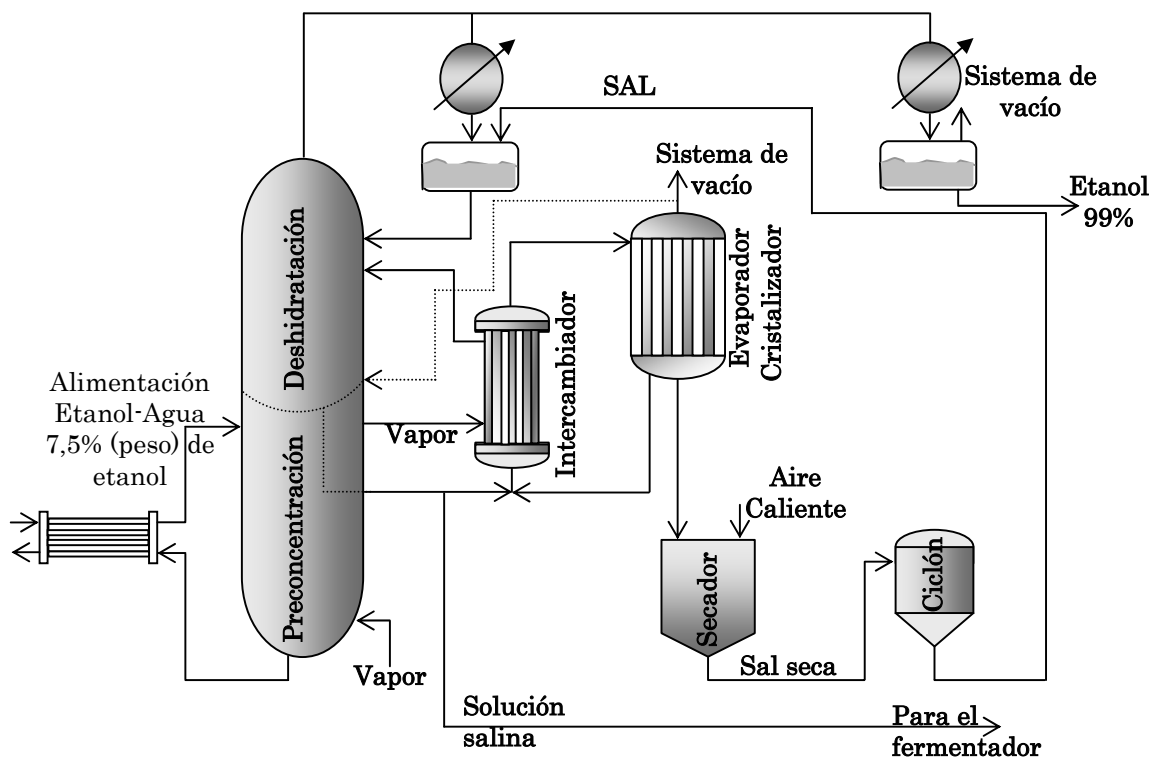


Figura 7.2 Proceso de destilación extractiva con Cloruro de calcio

La columna de destilación consta de dos secciones que operan a diferentes presiones, debido a que el número de platos de la torre que trabajaron era limitado. Antes de ingresar la solución diluida de etanol-agua a la columna es sometida a un precalentamiento, donde luego ingresa a la columna por la sección baja, la cual se utiliza como zona de agotamiento, donde opera sin la presencia de sal. La corriente de cima de la sección inferior se alimenta luego a la sección superior, la cual opera a una presión inferior. El cloruro de calcio es disuelto con destilado en el vaso de reflujo, siendo alimentada por la parte superior de esta

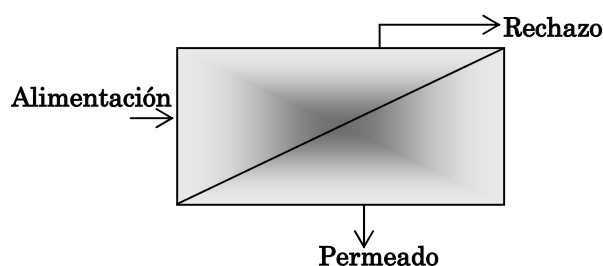
sección (en el reflujo). En los fondos emerge solución salina, donde una porción es enviada al fermentador y la otra es dirigida a un cristalizador evaporador para posteriormente ser secada y ser recirculada.

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.

### 7.3 PROCESOS CON MEMBRANAS <sup>[28]</sup>

La tecnología de membranas microporosas se desarrolló durante la década del 60 y es un tema de investigación y desarrollo que tiene un gran impulso debido a sus múltiples aplicaciones, en general en todos los procesos de separación.

El proceso de separación por membranas se caracteriza en separar una alimentación en dos flujos, permeado y retenido. Cualquiera de ellos puede ser interesante.



**Figura 7.3** Procesos de separación por membranas

Entre las ventajas de la separación por membranas se encuentra el bajo consumo de energía, se lleva a cabo de forma continua, posibilidad de participar en procesos híbridos, fácil de diseño a gran escala y no se requiere de aditivos. Pero tiene desventajas frente a otros procesos de separación como la polarización de la concentración y ensuciamiento, la baja vida de las membranas y la baja selectividad o flujo.

Las membranas (es una barrera selectiva que separa dos fases) se pueden clasificar según su:

- Naturaleza: biológicas o sintéticas. Difieren tanto en su estructura como en su funcionalidad.
- Morfología o estructura: simétricas o asimétricas. La estructura de la membrana determina sus propiedades de separación y su aplicación.
- Simétricas: Pueden ser porosas o no porosas. Su resistencia a la transferencia se debe a su grosor 10-200 micras.

## OBTENCION DE ETANOL ANHIDRO A PARTIR DE UN PROCESO DE DESTILACIÓN CON ADICIÓN DE ELECTROLITOS

- Asimétricas: Compuestas de una capa densa 0,1- 0,5 micras. Soportada en un sustrato poroso 50-150 micras. También pueden estar formadas por composites, materiales de distinta naturaleza química.

Los procesos de separación se pueden clasificar atendiendo a las propiedades de sus componentes:

1. Tamaño: filtración, microfiltración, ultrafiltración, diálisis.
2. Presión de vapor: destilación, destilación en membranas.
3. Punto de fusión: cristalización.
4. Afinidad: extracción, absorción, adsorción, ósmosis inversa, separación de gases, pervaporación.
5. Carga: intercambio iónico, electrodiálisis
6. Densidad: centrifugación.

Se explicarán los procesos de separación con membrana más utilizados.

### 7.3.1 Destilación con membranas <sup>[28, 29]</sup>

La fuerza impulsora de trabajo en una membrana es la diferencia de presión que se le impone entre las caras de la membrana, que obliga a un componente de la solución a pasar de un lado al otro limitando e impidiendo el paso de los componentes no deseados, en algunos casos esa fuerza impulsora está generada por la diferencia de concentraciones y en casos más aislados por una diferencia de temperaturas.

El uso membranas hidrofóbicas microporosas hacen posible mantener una interfase líquido-vapor localizada en los poros de la membrana. Por lo tanto, se han obtenido procesos de separación impulsados térmicamente a través de la membrana. Esta diferencia de temperatura es posible generarla y mantenerla por medio de cualquiera de los métodos no convencionales.

### 7.3.2 Ósmosis inversa <sup>[30]</sup>

La ósmosis inversa separa un soluto de una disolución forzando al solvente a fluir a través de una membrana mediante la aplicación de una presión superior a la presión osmótica normal. En la ósmosis inversa, las moléculas de soluto son de un tamaño similar al de las moléculas de disolvente.

Al contrario que otras operaciones unitarias como la destilación, éste proceso permite operar a temperatura ambiente.

Los materiales más frecuentemente utilizados en la fabricación de las membranas son el acetato de celulosa y las poliamidas aromáticas.

### 7.3.3 Electrodiálisis

La electrodiálisis es un proceso de separación que combina la electroforesis de sustancias iónicas en solución y la permeabilidad selectiva de las membranas de iones tanto orgánicos como inorgánicos<sup>[31]</sup>. En algunos casos la electrodiálisis también se combina con el uso de nanofiltros<sup>[32]</sup>.

La electrodiálisis ha sido ampliamente aplicada al crecimiento industrial sostenible y a la protección del medio ambiente, incluyendo la recuperación y purificación de iones, ácidos orgánicos ionizados y metales pesados en aguas contaminadas. Un factor muy importante en la eficiencia de separación de las membranas de intercambio iónico es la característica estructural de ésta, así como la concentración de la solución a tratar. Pero esta operación no es del todo eficiente en el caso de obtener sal cristalina, y aunque su consumo energético es pequeño en comparación con otras operaciones de igual alcance, la electrodiálisis solo es realmente útil en aquellos casos donde se requieren concentrar soluciones iónicas diluidas, logrando aumentos en la concentración que van desde valores del 10% hasta casi el 50%; pero estos valores son netamente dependientes de factores como el tipo de membrana usada, tiempo de residencia usada y área superficial de la membrana. Pero en casos donde se requiere obtener sal sólida, el tiempo de residencia y el área superficial de la membrana son factores que se hacen indeseablemente grandes. Por ello, la electrodiálisis usando membranas de intercambio iónico no es una operación de separación apta para la obtención de cloruro de calcio cristalino. Van Der Bruggen et al<sup>[32]</sup> exploraron la posibilidad de separar iones monovalentes y divalentes por medio de electrodiálisis y nanofiltración, pero su enfoque, al igual que en el caso anterior, es netamente ambiental: disminución en la concentración de sales en corrientes efluentes de industrias químicas y de alimentos hasta valores mínimos de 500 mg/L, dejando de lado la obtención de sales sólidas; ya que dichas sales son obtenidas en corrientes acuosas concentradas y que las eficiencias de separación alcanzan valores máximos del 60%. Por ello, al igual que la electrodiálisis en combinación con membranas de intercambio iónico, la electrodiálisis usando nanofiltración tampoco es un método conveniente para obtener sal cristalina.

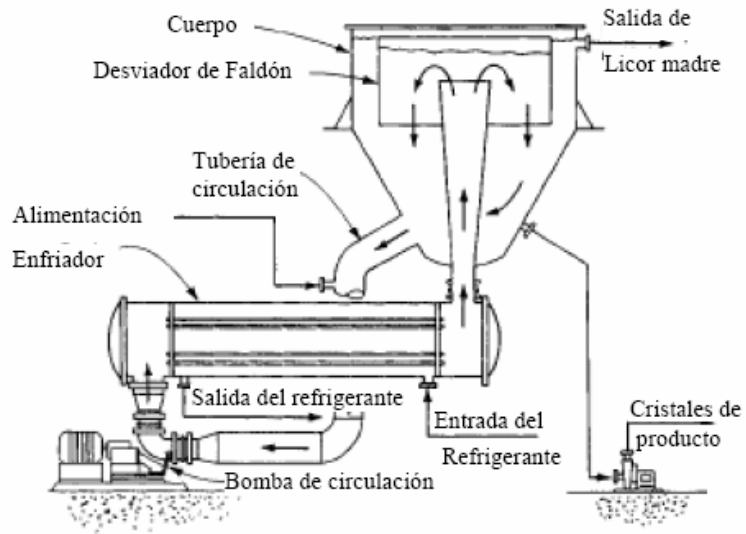
## 7.4 CRISTALIZACIÓN

Takano et al.<sup>[33]</sup> Presentaron una novedosa metodología de diseño y análisis de procesos de separación asistido por computador que envuelven sistemas electrolíticos, y su enfoque fue a la cristalización en sistemas salinos. Ellos presentaron un algoritmo que proporciona las herramientas necesarias para la solución de problemas de diseño y análisis, así como su validación y optimización. Y aunque en éste artículo los autores no toman el tema de sales inorgánicas, ya que toman como caso de estudio la precipitación selectiva de tres sales orgánicas desde una solución acuosa, los autores con su algoritmo otorgan las herramientas necesarias para el correcto diseño de una operación de cristalización de cloruro de calcio desde una solución acuosa de dicha sal.

## OBTENCION DE ETANOL ANHIDRO A PARTIR DE UN PROCESO DE DESTILACIÓN CON ADICIÓN DE ELECTROLITOS

En un artículo muy similar al anterior Thomsen et al.<sup>[34]</sup> describen un sistema asistido por computador para síntesis, diseño y simulación de procesos de cristalización simple y cristalización fraccionada a partir de mezclas electrolíticas. La metodología de síntesis se basa en el uso de diagramas de solubilidad computarizados para dichos sistemas. En éste artículo los autores desarrollan una aproximación gráfica para síntesis de diagramas de flujo de procesos que envuelven precipitación de sales. Con lo anterior, Takano et al.<sup>[33]</sup> y Thomsen et al.<sup>[34]</sup> han demostrado la capacidad de obtener sales cristalinas a partir de soluciones acuosas, mostrando a la cristalización como una operación de separación muy eficiente para estos casos particulares.

La cristalización consiste simplemente en la formación de partículas sólidas en el seno de una fase homogénea. Dichas partículas se pueden formar desde una fase gaseosa como en el caso de la nieve, mediante solidificación a partir de un líquido como en la congelación del agua para formar hielo, o en la manufactura de monocristales, o bien por cristalización de soluciones líquidas. Para poder ser transferido a la fase sólida, es decir, cristalizar, un soluto cualquiera debe eliminar su calor latente o entalpía de fusión, por lo que el estado cristalino además de ser el más puro, es el de menor nivel energético de los otros tres estados de la materia, en el que las moléculas permanecen inmóviles unas con respecto a otras, formando estructuras en el espacio, con la misma geometría, sin importar la dimensión del cristal. Por ello, la cristalización requiere mucho menos carga energética que lo que requiere la destilación y otros métodos de purificación normalmente utilizados. En el caso del cloruro de calcio, su solubilidad aumenta de manera proporcional a la temperatura de la solución acuosa, con lo que la sobresaturación de la solución se puede lograr con una simple disminución de la temperatura de la solución por enfriamiento. Es importante anotar, que la primera condición que debe cumplir todo cristizador es crear una solución sobresaturada, ya que si ésta condición no se cumple, la cristalización no se puede dar, es por ello que a nivel práctico, el cristizador más recomendado para obtener cloruro de calcio a partir de una solución acuosa es el cristizador de enfriamiento superficial. Ésta clase de equipo combina un intercambiador con circulación forzada con un cuerpo de cristizador de tubo de extracción, es preciso prestar una cuidadosa atención a la diferencia de temperatura entre el medio enfriador y la lechada que circula por los tubos del intercambiador. Además la trayectoria y la velocidad de flujo de la lechada dentro del cuerpo del cristizador deben ser de tal índole que el volumen contenido en el cuerpo sea activo. Esto quiere decir que puede haber cristales suspendidos dentro del cuerpo debido a la turbulencia y que son eficaces para aliviar la sobresaturación creada por la reducción de la temperatura de la lechada al pasar por el intercambiador. El esquema de éste equipo se muestra en la figura 7.4.



**Figura 7.4** cristizador de enfriamiento superficial.

El cristizador de enfriamiento superficial se ha convertido en uno de los más utilizados para la obtención de sales cristalinas a partir de soluciones acuosas, presenta grandes ventajas como el poder procesar grandes cantidades de lechada en poco tiempo y eficiencias hasta del 90% en la separación.

## 8. CONCLUSIONES

En la mayoría de los procesos de separación es de vital importancia las condiciones de operación, donde la destilación salina no escapa a ello, debido a que la carga energética se ve fuertemente influenciado por la cantidad de sal alimentada, ya que altas cantidades, aumenta la volatilidad relativa del etanol, por ende, se requerirá una mayor energía.

En una operación de destilación, con el fin de lograr una alta pureza de producto, se requiere que la volatilidad de dicho producto esté siempre por encima de un valor mínimo ( $\alpha_{12} \geq 2$ ), hecho que se logra con la destilación extractiva por efecto salino de la mezcla etanol-agua en presencia de cloruro de calcio como agente salino; debido a que éste electrolito tiene la capacidad, debido a sus afinidades químicas con el agua, de absorberla y modificar satisfactoriamente la volatilidad relativa del etanol en la mezcla.

Técnicamente, la elección de una sal como agente extractivo en una operación de destilación debe hacerse de acuerdo a dos factores relevantes: grado de pureza que puede alcanzarse en el producto con la adición de dicha sal y la reducción de los costos de operación de la columna. En éste trabajo se evaluaron tres electrolitos diferentes: cloruro de calcio, cloruro de sodio y yoduro de potasio; y se escogió al primero de éstos debido a que cumplía a cabalidad con las dos características antes mencionadas.

A nivel teórico se encontró que la cantidad mínima de cloruro de calcio necesario para el desplazamiento del equilibrio líquido-vapor de la mezcla etanol-agua, corresponde a un valor de 1% fracción másica. Teniendo en cuenta, que a esta concentración la curva de equilibrio se hace tangencial a la línea de  $45^\circ$ , lo que conlleva, a un alto número de etapas.

Durante el desarrollo experimental de la destilación extractiva por efecto salino en modo de operación discontinuo, se encontró que al cabo de cierto tiempo de operación existía una acumulación de materia en el calderín; sin esto afectar la pureza del etanol en el destilado, lo que pone a la columna de laboratorio, a manera de hipótesis, como inadecuada para manejarse en éste modo de operación, colocándose en ventaja la operación en modo continuo.

## **9. RECOMENDACIONES**

Para la darle una consecución al proceso de destilación salina, es indispensable hacer un estudio detallado del proceso de recuperación de la sal, por lo que se recomienda partir de los procesos estudiados y/o procesos alternativos tenidos en cuenta en el presente trabajo para futuros trabajos de grado.

Mediante el trabajo experimental se observó que la columna piloto de destilación del laboratorio de procesos productivos de la universidad Nacional de Colombia sede Manizales puede ser utilizada para distintas mezclas con puntos de ebullición cercanos y mezclas azeotrópicas, y de alguna manera distintos procesos de destilación tales como la destilación azeotrópica o extractiva, debido a que en la columna puede implementarse más de una alimentación.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] GIL. I. D., UYAZAN. A. M. Simulación de la deshidratación de etanol azeotrópico por destilación extractivo. Trabajo de grado para optar al título de ingeniero químico. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, 2003.
- [2] Alcohol carburante hecho en Quindío, primer seminario de biocombustibles Bogotá, agosto 4 al 6 del 2004.
- [3] DELGADO, A. El alcohol carburante y su impacto en el desarrollo regional. En: Diario de Occidente. Cali (4 Nov. 2004).
- [4] <http://www.estrucplan.com.ar/Articulos/verarticulo.asp?IDArticulo=454>
- [5] [http://www.transporte.cu/ignicion/cd2002/eta\\_meta.htm](http://www.transporte.cu/ignicion/cd2002/eta_meta.htm)
- [6] [http://www.cleanairnet.org/infopool\\_es/1525/propertyvalue-17755.html#h2\\_1](http://www.cleanairnet.org/infopool_es/1525/propertyvalue-17755.html#h2_1)
- [7] PINTO. R. T. P, WOLF-MACIEL. M. R, LINTOMEN. L. Saline extractive distillation process for ethanol purification. Computers and Chemical Engineering 2000, 24:1689-1694.
- [8] LLANO. R. M, AGUILAR. A. J. Modeling and simulation of saline extractive distillation columns for the production of absolute ethanol. Computers and Chemical Engineering 2003, 27: 527-549.
- [9] BARBA. D, BRANDANI. V, GIACOMO. G. Hyperazeotropic ethanol salted-out by extractive distillation. Theoretical evaluation and experimental check. Chemical Engineering Science 1985, 40:2287-2292.
- [10] LIGERO. E.L, RAVAGNANI. T. M. K. Dehydration of ethanol with salt extractive distillation – a comparative analysis between processes with salt recovery. Chemical Engineering and Processing 2003, 42:543-552.
- [11] GORHAN, A. Production of waterfree ethyl alcohol. US Patent 1'879.847. 1932a.
- [12] GORHAN, A. Apparatus for the manufacture of waterfree ethyl alcohol. US Patent 1'891.593. 1932b.
- [13] GORHAN, A. Manufacture of water-free ethyl alcohol. US Patent 1'936.836. 1933.

OBTENCION DE ETANOL ANHIDRO A PARTIR DE UN PROCESO DE DESTILACIÓN CON ADICIÓN DE ELECTROLITOS

- [14] GORHAN, A. Apparatus for producing anhydrous ethyl alcohol directly from mashes and the like. US Patent 1'946.020. 1934.
- [15] BLACK. C. Distillation modeling of ethanol recovery and dehydration processes for ethanol and gasohol. Chemical Engineering Progress 1980, 76: 78-85.
- [16] ABBOTT. M. M, PRAUSNITZ. J. M. Models for Thermodynamic and phase equilibria calculations. Marcel Dekker, Inc. 1994.
- [17] PEÑA. M. D., Fuerzas intermoleculares. Secretaría general de la organización de los estados americanos. Washington 1979.
- [18] KIKIC. I., FERMEGLIA. M, RASMUSSEN, P. Unifac prediction of vapor-liquid equilibria in mixed solvent-salt systems. Chemical Engineering Science 1991, 46:2775-2780.
- [19] SANDER. B, FREDENSLUND. A, RASMUSSEN. P. Calculation of vapor liquid equilibria in mixed solvent/salt systems using and extended UNIQUAC equation, Chemical Engineering Science 1986, 41:1171-1183.
- [20] MACEDO. E. A., SKOVBOG, P, RASMUSSEN. P. Calculation of phase equilibria for solutions of strong electrolytes in solvent-water mixtures. Chemical Engineering Science 1990, 45:875-882.
- [21] JOHNSON, A. I., & FURTER, W. F. (1960). Salt effect in vapor liquid equilibrium. Part II. The Canadian Journal of Chemical Engineering 38, 78-87.
- [22] HENLEY. E. J, SEADER. J. D Operación de Separación por etapas de equilibrio en ingeniería química. España, Editorial Reverté S.A, 1990. p. 467.
- [23] EDGAR, T. F., & HIMMELBLAU, D. M. (1988). Optimization of chemical process. McGraw-Hill.
- [24] CHEN. C. C, EVANS. L. B. Thermodynamic representation of phase equilibria of mixed-solvent electrolyte systems. American Institute of Chemical Engineering Journal 1986, 32:1655-1664.
- [25] BETANCOURT. G. R. Guías para laboratorio de operaciones unitarias III. Universidad nacional de Colombia sede Manizales. septiembre 2001. 1ª edición. Centro de publicaciones.
- [26] ASPEN TECHNOLOGY. Aspen Plus® 11.1. User Guide. September 2001. Aspen Technology, Inc., Cambridge, MA 2001.

OBTENCION DE ETANOL ANHIDRO A PARTIR DE UN PROCESO DE DESTILACIÓN CON ADICIÓN DE ELECTROLITOS

- [27] CESPEDES. A. P, RAVAGNANI. S. P. Modelado y simulación del proceso de destilación extractiva salina de etanol. Información Tecnológica de Chile (CIT) 1995, 6: 17-20.
- [28] KEVIN. W. L, DOUGLAS. R. L. Membrane distillation, review. Journal of Membrana Science 1997, 124:1-25.
- [29] GODINO. M. P, PEÑA. C, RINCON & MENGUAL J. I. Water production from brines by membrane distillation. Desalination 1996, 108:91-97.
- [30] GEANKOPLIS C. J. Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias. México, compañía editorial continental, 1998. p. 836.
- [31] KOIDE. S. & SATTA. N. Separation Performance of Ion-exchange Membranes for Electrolytes in Drainage Nutrient Solutions subjected to Electrodialysis. Biosystems Engiennering, 2004, 87:89-97.
- [32] VAN DER BRUGGEN. B., KONINCKX. A. & VANDECASTEELE. C. Separation of monovalent and divalent ions from aqueous solution by electrodialysis and nanofiltration. Water Research, 2004, 38:1347-1353.
- [33] TAKANO. K., GANI. R., ISHIKAWA. T. & KOLAR. P. Computer arded design and analysis of separation processes with electryte systems. Computers and Chemical Engineering, 2000, 24: 645-651.
- [34] THOMSEN. K., RAFIQU. G. & RASMUSSEN. P. Synthesis and analysis of processes with electrolyte mixtures. Computers and Chemical Engineering, 1995, 19: S27-S32.
- [35] LEI. Z, ZHOU. R, DUAN. Z. Application of scaled particle theory in extractive distillation with salt. Fluid Phase Equilibria 2002, 200:187-201.
- [36] MASOUDI. R, ARJMANDI. M, TOHIDI. B. Extensión of Valderrama-Patel-Teja equation of state to modelling single and mixed electrolyte solutions. Chemical Engineering Science 2003, 58:1743-1749.
- [37] LIU. Y, GRÉN. U. Simultaneous correlations of activity coefficients for 55 aqueous electrolytes using a model with ion specific parameters, Chemical Engineering Science 1991, 46:1815-1821.
- [38] CHEN. C. C, MATHIAS. P. M, ORBEY. H. Use of hydration and dissociation chemistries with the electrolyte – NRTL model. American Institute of Chemical Engineering Journal 1999, 45:1576-1586.

OBTENCION DE ETANOL ANHIDRO A PARTIR DE UN PROCESO DE DESTILACIÓN CON ADICIÓN DE ELECTROLITOS

- [39] CHEN. C. C, EVANS. L. B. A local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems. American Institute of Chemical Engineering Journal 1986, 32:444-454.
- [40] XU. X, MACEDO. E. A. New modified Wilson model for electrolyte solutions. Industrial and Engineering Chemistry Research 2003, 42:5702-5707.
- [41] ZERRES. H, PRAUSNITZ. J. M. Thermodynamics of phase equilibria in aqueous-organic systems with salt. American Institute of Chemical Engineering Journal 1994, 40: 676-691.
- [42] KERN. D. Q. Procesos de transferencia de calor. Compañía editorial continental. México 2002.
- [43] PALACIO, H. Fabricación de Alcohol. Salvat Editores, S.A. Barcelona. 1956

OBTENCION DE ETANOL ANHIDRO A PARTIR DE UN PROCESO DE DESTILACIÓN CON ADICIÓN DE ELECTROLITOS

## **ANEXO 1**

**LEY 693 DE SEPTIEMBRE DE 2001**

**EL CONGRESO DE LA REPÚBLICA DE COLOMBIA  
DECRETA**

Artículo 1°. A partir de la vigencia de la presente ley, las gasolinas que se utilicen en el país en los centros urbanos de más de 500 mil habitantes tendrán que contener componentes oxigenados tales como alcoholes carburantes, en la cantidad y calidad que establezca el Ministerio de Minas y Energía, de acuerdo con la reglamentación sobre control de emisiones derivadas del uso de estos combustibles y los requerimientos de saneamiento ambiental que establezca el Ministerio del Medio Ambiente para cada región del país. En los centros urbanos de menos de 500 mil habitantes, el Gobierno podrá implementar el uso de estas sustancias. Ello sin perjuicio de las demás obligaciones que sobre el particular deban observarse por parte de quienes produzcan, importen, almacenen, transporten, comercialicen, distribuyan o consuman gasolinas motor y/o combustible diesel en el país. Si el oxigenado a utilizar es etanol carburante este podrá ser utilizado como combustible.

Parágrafo 1°. El combustible diesel (o aceite combustible para motores - ACPM), podrá contener como componente oxigenante etanol carburante en la cantidad y calidad que establezca el Ministerio de Minas y Energía, de acuerdo con la reglamentación sobre control de emisiones derivadas del uso de este combustible y los requerimientos de saneamiento ambiental que para cada región del país establezca el Ministerio del Medio Ambiente.

Parágrafo 2°. Para la implementación de esta norma, establecerse los siguientes plazos:

Seis (6) meses, a partir de la vigencia de la presente ley, para que el Ministerio de Medio del Ambiente establezca la regulación ambiental respectiva.

Seis (6) meses, a partir de la presente Ley, para que el Ministerio de Minas y Energía establezca la regulación técnica correspondiente, especialmente en lo relacionado con las normas técnicas para la producción, acopio, distribución y puntos de mezcla de los alcoholes carburantes.

Cinco (5) años, a partir de la vigencia de la presente ley, para que, en forma progresiva, se implemente la norma, iniciando por los centros con mayor densidad de población y de mayor contaminación atmosférica. El Ministerio de Minas y Energía hará la correspondiente reglamentación. Este plazo puede ser prorrogable hasta por un año, mediante Decreto del Gobierno Nacional, con previo concepto de los Ministerios de Hacienda, Medio Ambiente, Minas y Energía, Agricultura y Comercio Exterior, siempre que medien razones de fuerza mayor o conveniencia nacional.

Artículo 2°. La producción, distribución y comercialización de los alcoholes no potables estarán sometidas a la libre competencia, y como tal, podrán participar en ellas las personas naturales y jurídicas de carácter público o privado, en igualdad de condiciones, quedando derogada la autorización conferida por el artículo 11 de la Ley 83 de 1925.

OBTENCION DE ETANOL ANHIDRO A PARTIR DE UN PROCESO DE DESTILACIÓN CON ADICIÓN DE ELECTROLITOS

Parágrafo 1°. Exceptúanse la producción, distribución y comercialización del alcohol etílico potable con destino a la fabricación de licores, actividades estas que constituyen el monopolio rentístico de los entes departamentales.

Parágrafo 2°. La mezcla de etanol carburante con el combustible base, será responsabilidad de los distribuidores mayoristas de combustibles para lo cual el Gobierno establecerá la reglamentación respectiva.

Parágrafo 3. No se deberá transportar etanol carburante ni mezclas que lo contengan, a través de poliductos que transporten otros productos derivados del petróleo cuya calidad pueda ser deteriorada por la presencia del alcohol carburante.

Artículo 3. Considérese el uso de etanol carburante en las gasolinas y en el combustible diesel, factor coadyuvante para el saneamiento ambiental de las áreas en donde no se cumplen los estándares de calidad, en la autosuficiencia energética del país y como dinamizador de la producción agropecuaria y del empleo productivo, tanto agrícola como industrial. Como tal recibirá tratamiento especial en las políticas sectoriales respectivas.

Artículo 4. La presente ley rige a partir de su promulgación y deroga las disposiciones que le sean contrarias.

EL PRESIDENTE DEL HONORABLE SENADO DE LA REPÚBLICA  
Firmado, CARLOS GARCÍA ORJUELA

EL SECRETARIO GENERAL DEL HONORABLE SENADO DE LA REPÚBLICA  
Firmado, MANUEL ENRIQUEZ ROSERO

EL PRESIDENTE DE LA HONORABLE CÁMARA DE REPRESENTANTES  
Firmado, GUILLERMO GAVIRIA ZAPATA

EL SECRETARIO GENERAL DE LA CÁMARA DE REPRESENTANTES  
Firmado, ANGELINO LIZCANO RIVERA

REPÚBLICA DE COLOMBIA - GOBIERNO NACIONAL  
PUBLÍQUESE Y CÚMPLASE

OBTENCION DE ETANOL ANHIDRO A PARTIR DE UN PROCESO DE DESTILACIÓN CON  
ADICIÓN DE ELECTROLITOS

Dada en Bogotá. D.C. a los 19 días de septiembre de 2001.

EL MINISTRO DE MINAS Y ENERGÍA  
Firmado, RAMIRO VALENCIA COSSIO

EL MINISTRO DEL MEDIO AMBIENTE  
Firmado, JUAN MAYR MALDONADO

OBTENCION DE ETANOL ANHIDRO A PARTIR DE UN PROCESO DE DESTILACIÓN CON ADICIÓN DE ELECTROLITOS

## **ANEXO 2**

### **DESCRIPCIÓN FÍSICA DE LA PLANTA PILOTO DE DESTILACIÓN**

### UNIDAD PILOTO DE DESTILACIÓN EN ACERO INOXIDABLE

La columna de destilación que cuenta la universidad Nacional de Colombia, sede Manizales fue construida totalmente en acero inoxidable 304 por Industrias Química FIQ Ltda, el cual cuenta con siguientes características:

1) Evaporador-Reactor:

- Capacidad de 70L con un diámetro de 0,4 m y una altura de 0.73 m.
- Tiene eje, hélice y tubo para burbujeo de gas inerte.
- Chaqueta vapor de presión 60 Psi, aislada con lana de vidrio y esta cubierta por lámina calibre 20.
- Provista de medidor de presión temperatura, válvula de seguridad y válvula selenoide para control de vapor a la chaqueta.

2) Columna:

- Consta de tres tramos, cada uno de 1 m de largo y con diámetro interno y externo 16 m y 23,5 m, respectivamente.
- Cada tramo tiene toma muestra, entrada de fluido, termopozo y redistribuidor de líquido. Además, va forrado en lana de vidrio y a su vez en lámina inoxidable 304 calibre 20.

3) Condensador:

- Tipo de tubos-coraza. Paso 1-2 horizontal. 20 tubos de ½” de una longitud de 97 cm. El diámetro de la carcasa 16 cm.

4) Cabezal de reflujo:

- Cuerpo de vidrio Pirex.
- Placa superior inferior en acero inoxidable.

5) Serpentín enfriador:

El líquido que viene del cabezal de reflujo, como producto, pasa a través del serpentín donde es enfriado. Tubo de ½” tubing, largo de 6 m, inoxidable 304. Diámetro 27 cm; alto 45 cm.

6) Colectores:

Son dos tanques de 20 mL cada uno pueden conectarse para permitir la recolección de los diferentes cortes en el destilado.

OBTENCION DE ETANOL ANHIDRO A PARTIR DE UN PROCESO DE DESTILACIÓN CON ADICIÓN DE ELECTROLITOS

7) Intercambiadores:

Corresponde al precalentador de alimento y al enfriador de fondos. Son de tipo tubo y coraza paso 1-1, con 16 tubos de longitud de 73 cm y  $\frac{1}{4}$ " de diámetro. El diámetro de la carcasa es de 11 cm.

8) Bomba de alimento:

Consiste de una motobomba de  $\frac{1}{2}$  HP monofásico, es de acero inoxidable 304

OBTENCION DE ETANOL ANHIDRO A PARTIR DE UN PROCESO DE DESTILACIÓN CON ADICIÓN DE ELECTROLITOS

### **ANEXO 3**

## **ÍNDICE DE REFRACCIÓN DE LÍQUIDOS ALCOHÓLICOS CON RELACIÓN A LA RAYA D DEL SODIO A UNA TEMPERATURA DE 17.5°C <sup>[43]</sup>**

OBTENCION DE ETANOL ANHIDRO A PARTIR DE UN PROCESO DE DESTILACIÓN CON ADICIÓN DE ELECTROLITOS

$\rho$ (g/ml)	Índice de refracción	$\rho$ (g/ml)	Índice de refracción	$\rho$ (g/ml)	Índice de refracción
Agua Destilada	1.33320	0.3200	1.35560	0.6650	1.36584
0.0103	1.33381	0.3404	1.35689	0.6900	1.36584
0.0203	1.33443	0.3600	1.35786	0.7017	1.36577
0.0400	1.33570	0.3800	1.35880	0.7200	1.36552
0.0600	1.33705	0.4004	1.35970	0.7406	1.36507
0.0800	1.33847	0.4200	1.36049	0.7600	1.36439
0.1002	1.33999	0.4405	1.36127	0.7802	1.36330
0.1202	1.34151	0.4600	1.36195	0.7900	1.36255
0.1402	1.34302	0.4800	1.36259	0.7910	1.36248
0.1602	1.34452	0.5006	1.36319	0.7914	1.36245
0.1800	1.34601	0.5200	1.36369	0.7919	1.36241
0.2000	1.34754	0.5408	1.36418	0.7924	1.36238
0.2200	1.34910	0.6500	1.36457	0.7929	1.36234
0.2400	1.35058	0.5811	1.36496	0.7934	1.36231
0.2600	1.35201	0.6000	1.36524	0.7936	1.36229
0.2800	1.35338	0.6217	1.36552	-----	-----
0.3000	1.35465	0.6400	1.36570	-----	-----

OBTENCION DE ETANOL ANHIDRO A PARTIR DE UN PROCESO DE DESTILACIÓN CON ADICIÓN DE ELECTROLITOS

## **ANEXO 4**

### **TABLAS DE CORRECCIÓN DE TEMPERATURA**

OBTENCION DE ETANOL ANHIDRO A PARTIR DE UN PROCESO DE DESTILACIÓN CON ADICIÓN DE ELECTROLITOS

°GL	Temperatura (°C)																				
	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
1	1.4	1.3	1.2	1.2	1.1	1.0	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
2	2.4	2.4	2.3	2.2	2.1	2.0	1.9	1.8	1.7	1.6	1.5	1.4	1.3	1.1	1.0	0.8	0.7	0.5	0.3	0.1	0.0
3	3.4	3.4	3.3	3.2	3.1	3.0	2.9	2.8	2.7	2.6	2.4	2.3	2.2	2.1	1.9	1.7	1.6	1.5	1.3	1.1	0.9
4	4.5	4.4	4.3	4.2	4.1	4.0	3.9	3.8	3.7	3.6	3.4	3.3	3.2	3.1	2.9	2.7	2.6	2.4	2.2	2.0	1.9
5	5.5	5.4	5.3	5.2	5.1	5.0	4.9	4.8	4.7	4.5	4.4	4.3	4.1	4.0	3.8	3.6	3.5	3.3	3.1	2.9	2.8
6	6.5	6.4	6.3	6.2	6.1	6.0	5.9	5.8	5.7	5.5	5.4	5.2	5.1	4.9	4.8	4.6	4.4	4.3	4.1	3.9	3.7
7	7.5	7.4	7.3	7.2	7.1	7.0	6.9	6.8	6.7	6.5	6.4	6.2	6.1	5.9	5.8	5.5	5.4	5.2	5.0	4.8	4.6
8	8.5	8.4	8.3	8.2	8.1	8.0	7.9	7.8	7.7	7.5	7.3	7.1	7.0	6.8	6.7	6.5	6.3	6.1	5.9	5.7	5.5
9	9.5	9.4	9.3	9.2	9.1	9.0	8.9	8.8	8.7	8.5	8.3	8.1	7.9	7.8	7.6	7.4	7.2	7.0	6.8	6.6	6.4
10	10.6	10.5	10.4	10.3	10.2	10.0	9.9	9.8	9.7	9.5	9.3	9.1	8.9	8.7	8.5	8.3	8.1	7.9	7.7	7.5	7.3
11	11.7	11.6	11.5	11.4	11.2	11.0	10.9	10.8	10.7	10.5	10.3	10.1	9.9	9.7	9.5	9.3	9.0	8.8	8.6	8.4	8.1
12	12.7	12.6	12.5	12.4	12.2	12.0	11.9	11.7	11.6	11.4	11.2	11.0	10.8	10.6	10.4	10.2	9.9	9.7	9.5	9.2	9.0
13	13.8	13.6	13.5	13.4	13.2	13.0	12.9	12.7	12.5	12.4	12.2	11.9	11.7	11.5	11.3	11.1	10.8	10.6	10.3	10.1	9.8
14	14.9	14.7	14.6	14.4	14.2	14.0	13.9	13.7	13.5	13.3	13.1	12.8	12.6	12.4	12.2	12.0	11.7	11.5	11.2	11.0	10.7
15	16.0	15.8	15.6	15.4	15.2	15.0	14.9	14.7	14.5	14.3	14.0	13.7	13.5	13.3	13.1	12.8	12.6	12.3	12.0	11.7	11.5
16	17.0	16.8	16.6	16.4	16.2	16.0	15.9	15.6	15.4	15.2	14.9	14.6	14.4	14.1	13.9	13.6	13.4	13.1	12.8	12.5	12.3
17	18.1	17.9	17.6	17.4	17.2	17.0	16.9	16.6	16.3	16.1	15.8	15.5	15.3	15.0	14.8	14.5	14.2	13.9	13.6	13.3	13.0
18	19.2	19.0	18.7	18.5	18.2	18.0	17.8	17.5	17.3	17.0	16.7	16.4	16.2	15.9	15.7	15.4	15.1	14.8	14.4	14.1	13.8
19	20.2	20.0	19.7	19.5	19.2	19.0	18.7	18.4	18.2	17.9	17.6	17.3	17.0	16.7	16.5	16.2	15.9	15.6	15.2	14.9	14.6
20	21.3	21.0	20.7	20.5	20.2	20.0	19.7	19.4	19.1	18.8	18.5	18.2	17.9	17.6	17.4	17.1	16.7	16.4	16.0	15.7	15.4
21	22.4	22.1	21.8	21.5	21.2	21.0	20.7	20.4	20.1	19.8	19.5	19.1	18.8	18.5	18.2	17.9	17.6	17.3	16.9	16.6	16.3
22	23.5	23.2	22.9	22.6	22.3	22.0	21.7	21.4	21.1	20.8	20.4	20.1	19.8	19.4	19.1	18.8	18.5	18.2	17.9	17.5	17.2
23	24.6	24.3	24.0	23.7	23.3	23.0	22.7	22.4	22.0	21.7	21.4	21.1	20.7	20.3	20.0	19.7	19.4	19.1	18.8	18.4	18.1
24	25.8	25.4	25.1	24.7	24.3	24.0	23.7	23.4	23.0	22.7	22.4	22.1	21.6	21.3	21.0	20.6	20.3	20.0	19.6	19.3	19.0
25	26.9	26.5	26.1	25.7	25.3	25.0	24.7	24.4	24.0	23.6	23.3	22.9	22.5	22.2	21.8	21.5	21.2	20.8	20.5	20.2	19.8
26	28.0	27.7	27.2	26.8	26.4	26.0	25.7	25.4	25.0	24.6	24.3	23.9	23.5	23.1	22.7	22.4	22.1	21.7	21.4	21.0	20.7
27	29.1	28.7	28.2	27.8	27.4	27.0	26.6	26.3	25.9	25.5	25.2	24.8	24.3	24.0	23.6	23.2	22.9	22.6	22.2	21.8	21.5
28	30.1	29.7	29.2	28.8	28.4	28.0	27.6	27.3	26.9	26.4	26.1	25.6	25.2	24.9	24.5	24.2	23.8	23.5	23.1	22.7	22.4
29	31.1	30.7	30.2	29.8	29.4	29.0	28.6	28.2	27.8	27.3	27.0	26.6	26.2	25.8	25.4	25.1	24.7	24.3	23.9	23.6	23.2
30	32.1	31.7	31.2	30.8	30.4	30.0	29.6	29.2	28.8	28.3	27.9	27.5	27.1	26.7	26.3	26.0	25.6	25.2	24.8	24.2	24.0
31	33.1	32.7	32.2	31.8	31.4	31.0	30.6	30.2	29.8	29.3	28.9	28.5	28.1	27.7	27.3	26.9	26.5	26.1	25.7	25.2	24.9
32	34.1	33.7	33.2	32.8	32.4	32.0	31.6	31.2	30.8	30.3	29.9	29.5	29.1	28.7	28.3	27.9	27.5	27.1	26.6	26.2	25.8
33	35.1	34.7	34.3	33.8	33.4	33.0	32.5	32.1	31.7	31.2	30.8	30.4	30.0	29.6	29.2	28.8	28.4	27.9	27.5	27.1	26.7

OBTENCION DE ETANOL ANHIDRO A PARTIR DE UN PROCESO DE DESTILACIÓN CON ADICIÓN DE ELECTROLITOS

°GL	Temperatura (°C)																												
	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30								
34	36.1	35.7	35.3	34.8	34.4	34.0	33.5	33.1	32.6	32.2	31.8	31.4	31.0	30.6	30.2	29.7	29.3	28.9	28.5	28.1	27.7								
35	37.1	36.7	36.3	35.8	35.4	35.0	34.5	34.1	33.6	33.2	32.8	32.4	32.0	31.6	31.1	30.7	30.3	29.9	29.5	29.1	28.7								
36	38.1	37.7	37.3	36.8	36.4	36.0	35.5	35.1	34.6	34.2	33.8	33.4	33.0	32.6	32.1	31.7	31.3	30.9	30.5	30.1	29.7								
37	39.1	38.7	38.3	37.8	37.4	37.0	36.5	36.1	35.6	35.2	34.8	34.4	34.0	33.5	33.1	32.7	32.3	31.9	31.5	31.1	30.7								
38	40.1	39.7	39.3	38.8	38.4	38.0	37.5	37.1	36.6	36.2	35.8	35.4	35.0	34.5	34.1	33.7	33.3	32.9	32.5	32.1	31.6								
39	41.1	40.7	40.3	39.8	39.4	39.0	38.5	38.1	37.6	37.2	36.8	36.4	36.0	35.5	35.1	34.7	34.3	33.9	33.5	33.1	32.6								
40	42.1	41.7	41.3	40.9	40.4	40.0	39.5	39.1	38.6	38.2	37.8	37.4	36.9	36.5	36.1	35.7	35.3	34.8	34.4	34.0	33.6								
41	43.1	42.7	42.3	41.9	41.4	41.0	40.6	40.1	39.7	39.3	38.9	38.4	38.0	37.6	37.2	36.7	36.3	35.9	35.4	35.0	34.6								
42	44.1	43.7	43.3	42.9	42.4	42.0	41.6	41.1	40.7	40.3	39.9	39.4	39.0	38.6	38.2	37.7	37.3	36.9	36.5	36.0	35.6								
43	45.1	44.7	44.3	43.9	43.4	43.0	42.6	42.1	41.7	41.3	40.9	40.4	40.0	39.6	39.2	38.7	38.3	37.9	37.5	37.1	36.6								
44	46.1	45.7	45.3	44.9	44.4	44.0	43.6	43.1	42.7	42.4	42.0	41.5	41.1	40.6	40.2	39.8	39.4	39.0	38.6	38.1	37.7								
45	47.1	46.7	46.3	45.9	45.4	45.0	44.6	44.1	43.7	43.4	43.0	42.5	42.1	41.6	41.2	40.8	40.4	40.0	39.6	39.1	38.7								
46	48.1	47.7	47.3	46.9	46.6	46.0	45.6	45.2	44.8	44.4	44.0	43.5	43.1	42.6	42.2	41.9	41.5	41.1	40.6	40.2	39.8								
47	49.1	48.7	48.3	47.9	47.4	47.0	46.6	46.2	45.8	45.4	45.0	44.6	44.1	43.6	43.3	42.9	42.5	42.1	41.6	41.2	40.8								
48	50.1	49.7	49.3	48.9	48.4	48.0	47.6	47.2	46.8	46.4	46.0	45.6	45.1	44.6	44.3	43.9	43.5	43.1	42.6	42.2	41.8								
49	51.1	50.7	50.3	49.9	49.4	49.0	48.6	48.2	47.8	47.4	47.0	46.6	46.1	45.7	45.3	44.9	44.5	44.1	43.7	43.3	42.8								
50	52.0	51.7	51.2	50.9	50.4	50.0	49.6	49.2	48.8	48.4	48.0	47.6	47.1	46.7	46.3	46.0	45.5	45.1	44.7	44.3	43.8								
51	53.0	52.7	52.2	51.9	51.4	51.0	50.6	50.2	49.8	49.4	49.0	48.6	48.1	47.7	47.3	47.0	46.5	46.1	45.7	45.3	44.9								
52	54.0	53.7	53.2	52.8	52.4	52.0	51.6	51.2	50.8	50.4	50.0	49.6	49.1	48.8	48.4	48.0	47.5	47.1	46.7	46.3	45.9								
53	55.0	54.6	54.2	53.8	53.4	53.0	52.6	52.2	51.8	51.4	51.0	50.6	50.1	49.8	49.4	49.0	48.5	48.1	47.7	47.3	47.0								
54	56.0	55.6	55.2	54.8	54.4	54.0	53.6	53.2	52.8	52.4	52.0	51.6	51.1	50.8	50.4	50.0	49.5	49.1	48.7	48.4	48.0								
55	57.0	56.6	56.2	55.8	55.4	55.0	54.6	54.2	53.8	53.4	53.0	52.6	52.2	51.8	51.4	51.0	50.5	50.2	49.8	49.4	49.0								
56	58.0	57.6	57.2	56.8	56.4	56.0	55.6	55.2	54.8	54.4	54.0	53.6	53.2	52.8	52.4	52.0	51.5	51.2	50.8	50.4	50.0								
57	59.0	58.6	58.2	57.8	57.4	57.0	56.6	56.2	55.8	55.4	55.0	54.6	54.2	53.8	53.4	53.0	52.5	52.2	51.8	51.4	51.0								
58	60.0	59.6	59.2	58.8	58.4	58.0	57.6	57.2	56.8	56.4	56.0	55.6	55.2	54.8	54.4	54.0	53.5	53.2	52.8	52.4	52.0								
59	61.0	60.6	60.2	59.8	59.4	59.0	58.6	58.2	57.8	57.4	57.0	56.6	56.2	55.8	55.4	55.0	54.5	54.2	53.8	53.4	53.0								
60	62.0	61.6	61.2	60.8	60.4	60.0	59.6	59.2	58.8	58.4	58.0	57.6	57.2	56.8	56.4	56.0	55.5	55.2	54.8	54.4	54.0								
61	63.0	62.6	62.2	61.8	61.4	61.0	60.6	60.2	59.8	59.4	59.0	58.6	58.2	57.8	57.4	57.0	56.6	56.2	55.8	55.4	55.0								
62	64.0	63.9	63.2	62.8	62.4	62.0	61.6	61.2	60.8	60.4	60.0	59.6	59.2	58.8	58.4	58.0	57.6	57.2	56.8	56.4	56.0								
63	65.0	64.6	64.2	63.8	63.4	63.0	62.6	62.2	61.8	61.4	61.0	60.7	60.3	59.8	59.4	59.0	58.6	58.3	57.8	57.4	57.1								
64	66.0	65.6	65.2	64.8	64.4	64.0	63.6	63.2	62.8	62.4	62.0	61.7	61.3	60.8	60.5	60.1	59.6	59.3	58.8	58.5	58.1								
65	67.0	66.6	66.2	65.8	65.4	65.0	64.6	64.2	63.8	63.5	63.0	62.7	62.3	61.9	61.5	61.1	60.7	60.3	59.9	59.5	59.1								
66	67.9	67.6	67.2	66.8	66.4	66.0	65.6	65.2	64.8	64.5	64.0	63.7	63.3	62.9	62.5	62.1	61.7	61.3	60.9	60.5	60.1								
67	68.9	68.6	68.2	67.8	67.4	67.0	66.6	66.2	65.8	65.5	65.1	64.7	64.3	63.9	63.5	63.1	62.7	62.3	61.9	61.5	61.1								
68	69.9	69.6	69.2	68.8	68.4	68.0	67.6	67.2	66.8	66.5	66.1	65.7	65.3	64.9	64.5	64.1	63.7	63.3	62.9	62.5	62.1								

OBTENCION DE ETANOL ANHIDRO A PARTIR DE UN PROCESO DE DESTILACIÓN CON ADICIÓN DE ELECTROLITOS

°GL	Temperatura (°C)																													
	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30									
69	70.9	70.6	70.2	69.8	69.4	69.0	68.6	68.2	67.8	67.5	67.1	66.7	66.3	65.9	65.5	65.1	64.7	64.3	63.9	63.5	63.1									
70	71.9	71.6	71.2	70.8	70.4	70.0	69.6	69.2	68.8	68.5	68.1	67.7	67.3	66.9	66.5	66.1	65.7	65.3	64.9	64.5	64.1									
71	72.9	72.6	72.2	71.8	71.4	71.0	70.6	70.2	69.8	69.5	69.1	68.7	68.3	67.9	67.5	67.1	66.7	66.3	66.0	65.6	65.2									
72	73.9	73.5	73.1	72.8	72.4	72.0	71.6	71.2	70.8	70.5	70.1	69.7	69.3	68.9	68.5	68.1	67.7	67.3	67.0	66.6	66.2									
73	74.9	74.5	74.1	73.8	73.4	73.0	72.6	72.2	71.8	71.5	71.1	70.7	70.3	69.9	69.6	69.2	68.8	68.4	68.0	67.7	67.3									
74	75.9	75.5	75.1	74.8	74.4	74.0	73.3	73.2	72.8	72.5	72.1	71.7	71.3	71.0	70.6	70.2	69.8	69.4	69.1	68.7	68.3									
75	76.9	76.5	76.1	75.8	75.4	75.0	74.6	74.2	73.8	73.5	73.1	72.7	72.3	72.0	71.6	71.2	70.8	70.4	70.1	69.7	69.3									
76	77.6	77.5	77.1	76.8	76.4	76.0	75.6	75.2	74.9	74.5	74.1	73.7	73.3	73.0	72.6	72.2	71.8	71.4	71.1	70.7	70.3									
77	78.9	78.5	78.1	77.8	77.4	77.0	76.6	76.2	75.9	75.5	75.1	74.7	74.3	74.0	73.6	73.2	72.8	72.4	72.1	71.7	71.3									
78	79.9	79.5	79.1	78.8	78.4	78.0	77.6	77.2	76.9	76.5	76.1	75.8	75.4	75.0	74.6	74.2	73.8	73.4	73.1	72.7	72.3									
79	80.9	80.5	80.1	79.8	79.4	79.0	78.6	78.2	77.9	77.5	77.1	76.8	76.4	76.0	75.6	75.3	74.8	74.4	74.1	73.7	73.3									
80	81.9	81.5	81.1	80.8	80.4	80.0	79.6	79.2	78.9	78.5	78.1	77.8	77.4	77.0	76.6	76.3	75.9	75.5	75.1	74.7	74.3									
81	82.8	82.5	82.1	81.8	81.4	81.0	80.6	80.2	79.9	79.5	79.1	78.7	78.4	78.0	77.6	77.3	76.9	76.5	76.1	75.7	75.3									
82	83.8	83.4	83.1	82.8	82.4	82.0	81.6	81.2	80.9	80.5	80.1	79.7	79.4	79.0	78.6	78.3	77.9	77.5	77.1	76.8	76.4									
83	84.8	84.4	84.1	83.8	83.4	83.0	82.6	82.2	81.8	81.6	81.2	80.8	80.4	80.1	79.7	79.3	78.9	78.5	78.2	77.8	77.4									
84	85.8	85.4	85.0	84.8	84.4	84.0	83.6	83.2	82.9	82.6	82.2	81.8	81.4	81.1	80.7	80.3	79.9	79.5	79.2	78.8	78.4									
85	86.8	86.4	86.0	85.7	85.4	85.0	84.6	84.2	83.9	83.6	83.2	82.8	82.4	82.1	81.7	81.3	80.9	80.5	80.2	79.8	79.4									
86	87.8	87.4	87.0	86.7	86.4	86.0	85.6	85.2	84.9	84.6	84.2	83.8	83.4	83.1	82.7	82.3	81.9	81.6	81.3	80.9	80.5									
87	88.7	88.4	88.0	87.7	87.4	87.0	86.6	86.2	85.9	85.6	85.2	84.8	84.4	84.1	83.7	83.4	82.9	82.6	82.3	81.9	81.5									
88	89.7	89.4	89.0	88.7	88.3	88.0	87.6	87.2	86.9	86.6	86.2	85.9	85.5	85.1	84.7	84.4	84.0	83.6	83.3	83.0	82.6									
89	90.7	90.4	90.0	89.7	89.3	89.0	88.6	88.2	87.9	87.6	87.2	86.9	86.5	86.1	85.7	85.4	85.0	84.7	84.3	84.0	83.6									
90	91.7	91.4	91.0	90.7	90.3	90.0	89.6	89.3	88.9	88.6	88.2	87.9	87.6	87.2	86.8	86.5	86.1	85.7	85.4	85.0	84.7									
91	92.7	92.4	92.0	91.7	91.3	91.0	90.7	90.3	89.9	89.6	89.2	88.9	88.6	88.3	87.9	87.5	87.2	86.8	86.5	86.1	85.8									
92	93.7	93.3	93.0	92.7	92.3	92.0	91.7	91.3	91.0	90.7	90.3	90.0	89.6	89.3	88.9	88.6	88.2	87.9	87.5	87.2	86.9									
93	94.7	94.3	94.0	93.7	93.3	93.0	92.7	92.4	92.0	91.7	91.3	91.0	90.7	90.4	90.0	89.7	89.3	89.0	88.6	88.2	87.9									
94	95.6	95.3	95.0	94.6	94.3	94.0	93.7	93.4	93.0	92.7	92.4	92.0	91.8	91.4	91.1	90.7	90.4	90.0	89.7	89.3	89.0									
95	96.5	96.2	95.9	95.6	95.3	95.0	94.7	94.4	94.0	93.7	93.4	93.1	92.8	92.4	92.1	91.8	91.5	91.1	90.8	90.4	90.1									
96	97.5	97.2	96.9	96.6	96.3	96.0	95.7	95.4	95.1	94.8	94.5	94.1	93.9	93.5	93.2	92.9	92.5	92.2	91.9	91.6	91.2									
97	98.5	98.2	97.9	97.6	97.3	97.0	96.7	96.4	96.1	95.8	95.5	95.2	94.9	94.6	94.3	93.9	93.6	93.3	93.0	92.7	92.4									
98	99.4	99.1	98.8	98.6	98.3	98.0	97.7	97.4	97.1	96.9	96.6	96.3	96.0	95.7	95.3	95.0	94.7	94.4	94.1	93.8	93.5									
99	100.4	100.1	99.8	99.5	99.3	99.0	98.7	98.5	98.2	97.9	97.6	97.3	97.0	96.7	96.4	96.1	95.8	95.5	95.2	94.9	94.6									
100	-	-	-	-	-	100	99.7	99.5	99.2	98.9	98.6	98.4	98.1	97.8	97.5	97.2	97.0	96.7	96.4	96.1	95.8									