



UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

CAMPUS GUANAJUATO

DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

*“ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL SOBRE LA PURIFICACIÓN
DE ETANOL USANDO SALES INORGÁNICAS.”*

Tesis para obtener el grado de:

Maestro en Ingeniería Química (Integración de procesos).

Presenta:

I.Q. Erick de Jesús Hernández Hernández

Agosto de 2020



UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO
CAMPUS GUANAJUATO
DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y
EXACTAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



***“ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL SOBRE LA PURIFICACIÓN
DE ETANOL USANDO SALES INORGÁNICAS”***

Dr. SALVADOR HERNÁNDEZ CASTRO

Director de tesis

Dr. JULIÁN CABRERA RUIZ

Codirector

UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO
CAMPUS GUANAJUATO
DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



***“ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL SOBRE LA PURIFICACIÓN
DE ETANOL USANDO SALES INORGÁNICAS”***

COMITÉ TUTORIAL

Dr. Héctor Hernández Escoto

Dr. Fabricio Barroso Muñoz

Dr. Juan Gabriel Segovia Hernández

Suplente:

Dr. Eduardo Sánchez Ramírez

A mi familia.

“La ciencia es un magnífico mobiliario para el piso superior de un hombre, siempre y cuando su sentido común esté en la planta baja”. – Oliver Wendell

Holmes.

Agradecimientos

Después de 2 años de maestría, son muchos los momentos y experiencias compartidas con mucha gente, algunos han aparecido por el camino y otros han estado siempre ahí, pero todos han contribuido en gran medida al desarrollo de este trabajo.

En primer lugar, a Dios, la fuerza impulsora que permite la existencia de todo. A mis padres, Emma y Víctor, que me han apoyado en cada una de las etapas de mi vida. Gracias por traerme al mundo y brindarme su amor en todo momento, estoy seguro de que todo lo que he logrado ha sido por ustedes. A mis familiares, que siempre me motivaron a no darme por vencido y seguir en la lucha por mis sueños.

A mis asesores, el Dr. Salvador y el Dr. Julián, por el apoyo incondicional y la confianza puesta en mí para cumplir con cada una de las metas establecidas. Gracias a ambos por el conocimiento, la confianza, el apoyo y la paciencia que siempre tuvieron conmigo.

A mis compañeros y amigos de generación, Perla, Mónica, Daniel, Rodrigo, César y Miguel. Gracias por su amistad, el compañerismo y las aventuras que hicieron que toda esta etapa pasara de una forma muy agradable.

A mis más grandes amigos, Alexis y Emmanuel, por todas sus locuras y apoyo en todo momento. A Griselda, Cristian, Abril, Marisol, Raúl y en especial a Yohebeth, por todo ese apoyo y ese amor a la distancia que en estos tiempos ha sido muy importante para seguir luchando por cumplir cada una de mis metas. A los amigos que Guanajuato me ha dado, Reynaldo, Malumo, Ana Gaby, Alberto y Felipe.

Y finalmente, a todas las personas que siempre creyeron en mí y de una manera u otra estuvieron ahí para apoyarme.

¡Gracias totales!

Resumen

En el presente trabajo, se determinan las mejores condiciones de operación de una columna de destilación, a nivel de simulación, para obtener etanol de alta pureza usando sales inorgánicas como el cloruro de calcio, aplicando el proceso de destilación extractiva. El trabajo de simulación se llevó a cabo en el software Aspen Plus®, ajustando el modelo termodinámico para llevar a cabo la simulación del proceso de destilación extractiva usando cloruro de calcio.

De igual manera, se realizaron pruebas preliminares para determinar las condiciones de reflujo, carga térmica y cantidad de sal necesaria para la deshidratación de etanol haciendo uso de una columna de destilación a nivel laboratorio con la que se cuenta en la Universidad de Guanajuato.

Las pruebas preliminares de la experimentación se plantean para la columna de destilación marca PIGNAT, modelo DVI/3000/S, dentro del laboratorio de bioprocesos industriales ubicado en la División de Ciencias Naturales y Exactas de la Universidad de Guanajuato. La operación de esta columna se ajusta a parámetros que pueden ser modificados: potencia y temperatura en el rehervidor, la relación de reflujo, flujo de alimentación de mezcla etanol-agua y su temperatura de entrada, flujo y temperatura de alimentación del cloruro de calcio, la relación másica entre la mezcla etanol-agua y el cloruro de calcio, y las etapas de alimentación. De esta se establecieron las mejores condiciones de operación de esta columna haciendo uso de diferentes sales inorgánicas con las cuales es posible romper el azeótropo de la mezcla etanol – agua y purificar etanol haciendo uso del software Aspen Plus® con parámetros termodinámicos de interacción ajustados a datos experimentales.

Abstract

In the present work, the best operating conditions of a distillation column are determined by simulation, in order to obtain high purity ethanol using inorganic salts such as calcium chloride, applying the extractive distillation process. The simulation work was done

in the Aspen Plus® software, adjusting the thermodynamic model to carry out the simulation of the extractive distillation process using calcium chloride.

In the same way, preliminary tests were done to determine the reflux conditions, reboiler duty and amount of salt necessary for ethanol dehydration using a distillation column at the pilot plant scale, available in the University of Guanajuato.

The preliminary tests of the experimentation were carried out on a PIGNAT™ distillation column, model DVI/3000/S located at the industrial bioprocess laboratory in the Division of Natural and Exact Sciences of the University of Guanajuato. The operation of this column can be modified adjusting the following parameters: power applied, temperature in the reboiler, the reflux ratio, feed flow of ethanol-water mixture and its inlet temperature, flow and feed temperature of calcium chloride, the mass ratio between the ethanol-water mixture and the calcium chloride, and the stages of feeding. In this way, the best operating conditions for this column were found by using different inorganic salts which it is possible to break the azeotrope of the ethanol-water mixture and purify ethanol using the Aspen Plus® software with thermodynamic interaction parameters adjusted to experimental data.

Contenido

Capítulo 1	Introducción	11
1.1.	Justificación	13
1.2.	Objetivo General	13
1.3.	Objetivos Particulares	14
1.4.	Hipótesis	14
Capítulo 2	Generalidades	15
2.1.	Destilación extractiva	15
2.1.1.	Destilación extractiva con sal disuelta	15
2.2.	Electrolito	16
2.3.	Efecto salino	17
Capítulo 3	Antecedentes	19
3.1.	Etanol: Una alternativa renovable	19
3.2.	Producción y purificación de etanol	20
3.2.1.	Destilación para purificar etanol	21
3.3.	Simulación del proceso de purificación de etanol	24
3.3.1.	Modelo termodinámico	24
3.4.	Equilibrio líquido-vapor (ELV)	26
3.5.	Destilación extractiva con CaCl_2	28
3.6.	Técnicas de análisis	31
3.7.	Sales, solventes y seguridad	32
Capítulo 4	Planteamiento del problema	35
4.1.	Descripción de elementos de la columna	36
Capítulo 5	Metodología	38
5.1.	Modelado del proceso	38
5.2.	Simulación y validación	48
5.2.1.	Columna preconcentradora	49
5.2.1.1.	Alimentación de la mezcla	50
5.2.1.2.	Condiciones de la columna	51
5.2.1.3.	Especificaciones de diseño y etapa de alimentación	51
5.2.2.	Columna extractiva	51

5.2.3. Resumen de valores iniciales.....	53
Capítulo 6 Resultados y discusión.....	55
6.1. Validación de modelo termodinámico.....	55
6.2. Resultados de columna preconcentradora	58
6.3. Resultados de columna de destilación extractiva con sales.....	61
Capítulo 7 Conclusiones.....	67
7.1 Perspectivas y trabajo a futuro	67
Apéndices.....	69
Apéndice A – Modelo termodinámico.....	69
Apéndice B – Modelo asimétrico en Aspen Plus.....	72
Referencias bibliográficas.....	75

Índice de tablas y figuras

Figura 2.1. Sistema de destilación extractiva utilizando sales disueltas.	16
Figura 3.1. Diagrama de equilibrio líquido-vapor para la mezcla etanol-agua.	21
Figura 3.2. Consumo energético en el rehervidor para proceso de destilación extractiva con diferentes solventes.....	23
Figura 3.3. Tren de separación para purificar etanol mediante destilación extractiva con sales.	29
Figura 3.4. Proceso de destilación extractiva con sales en una sola columna.....	30
Figura 3.5. Refractómetro digital para fabricación de cerveza.....	31
Figura 4.1. Columna de destilación en continuo modelo DVI/3000/S. PIGNAT S.A.....	35
Figura 4.2. Diagrama de identificación de elementos para columna de destilación DVI/3000/S.....	36
Figura 5.1. Selección de compuestos participantes.	38
Figura 5.2. Selección del modelo termodinámico.	39
Figura 5.3. Creación de reacción de disociación.	39
Figura 5.4. Limpieza de parámetros de interacción molécula - electrolito.	40
Figura 5.5. GMENCC – 1. Interacciones molécula – electrolito (τ).....	41
Figura 5.6. GMENCN – 1. Interacciones molécula – electrolito (α).....	41
Figura 5.7. Importación de propiedades de las distintas bases de datos de Aspen Plus®....	41
Figura 5.8. Limpieza de parámetros de interacción binaria en el simulador Aspen Plus®..	43
Figura 5.9. Activación del módulo de regresión en el simulador.....	44
Figura 5.10. Carpeta para agregar datos experimentales.....	44
Figura 5.11. Selección de compuestos y tipo de datos equilibrio experimentales.	45
Figura 5.12. Captura de datos de ELV.	45

Figura 5.13. Creación de nuevo caso de regresión.	46
Figura 5.14. Configuración de sistema de regresión.	46
Figura 5.15. Parámetros de interacción binaria a ser estimados mediante regresión para el sistema etanol - agua.....	47
Figura 5.16. Parámetros de interacción binaria obtenidos mediante regresión de datos experimentales.	48
Figura 5.17. Esquema de columna de destilación preconcentradora (C-1) de etanol.	50
Figura 5.18. Proceso de destilación extractiva (C-2) con sales inorgánicas.....	53
Figura 6.1. Diagrama x-y para la mezcla etanol – agua (datos experimentales y estimados por regresión).....	56
Figura 6.2. Perfiles de temperatura del proceso de destilación extractiva con cloruro de calcio. Comparación entre Llano Restrepo (2003) y Aspen Plus®.....	58
Figura 6.3. Perfil de composiciones de columna preconcentradora.	61
Figura 6.4. Perfil de composiciones de columna extractiva para mezcla etanol-agua con CaCl ₂	65
Figura 6.5. Perfil de composiciones de columna extractiva para mezcla etanol-agua con KI.	66
Tabla 3.1. Resumen de los métodos termodinámicos para el modelado electrolítico en Aspen Plus®.	25
Tabla 3.2. Parámetros de interacción para mezcla de solventes con diferentes sales inorgánicas.	28
Tabla 5.1. Datos de equilibrio líquido – vapor a 1 atm de presión para el sistema etanol (1) – agua (2), fracción molar de la fase líquida (x_1) y fase vapor (y_1).	42
Tabla 5.2 Condiciones dadas por la simulación (10% en peso de etanol). Preconcentración y Columna extractiva.	54
Tabla 6.1. Datos de simulación extractiva de columna purificadora de etanol con cloruro de calcio como agente de separación (Llano Restrepo, 2003).	57
Tabla 6.2. Comparación entre estudio de Llano Restrepo (2003) y simulación en Aspen Plus®.	57
Tabla 6.3. Resultados del análisis de sensibilidad para columna preconcentradora.	59
Tabla 6.4. Valores y resultados finales para columna de destilación preconcentradora de etanol	60
Tabla 6.5. Solubilidad de sales para destilación extractiva.	62
Tabla 6.6. Cantidad y resultados para destilar 2.9 kg/h de etanol azeotrópico.	63
Tabla 6.7. Resultados finales para proceso de destilación extractiva con sales inorgánicas.	63

Capítulo 1 Introducción

La conservación del ambiente resulta elemental para garantizar condiciones de vida de calidad en el planeta (Abu-Zeid, 1998). Actualmente, el incremento poblacional ha provocado un aumento considerable en el consumo de recursos naturales y en la demanda de fuentes de energía (Dincer, 2000). Los combustibles fósiles han sido durante muchos años los principales proveedores de energía en el mundo, pero los precios de sus derivados y la gran contaminación ambiental que generan, han promovido que instituciones públicas, educativas y de investigación opten por incentivar la investigación sobre la sustitución parcial o total de estos recursos por sustancias económicas y amigables con el ambiente (Lauzurique et ál., 2017).

El empleo de fuentes energéticas de origen natural renovable se muestra como alternativa para disminuir la problemática de contaminación ambiental que generan los gases de escape emanados de los vehículos como productos de la combustión interna. Entre las fuentes de origen biomásico, el etanol es una de las más utilizadas; su mezcla con gasolina proporciona un combustible de mejor calidad, principalmente porque es utilizado para oxigenar la gasolina. Esto permite una mayor conversión de las reacciones de oxidación de los hidrocarburos y reduce las emisiones de monóxido de carbono (Pereiro et ál., 2012).

A medida que la necesidad de nuevas fuentes de energía continúe creciendo, la demanda de energías alternativas, como los biocombustibles, entre ellos el bioetanol, también crecerá. Como el etanol se produce en un caldo de fermentación, debe separarse como producto de este caldo de fermentación. Esta separación provoca ciertas complicaciones con los demás compuestos que se encuentran en la mezcla, principalmente los compuestos orgánicos y la temperatura a las que se lleve a cabo la separación, por ejemplo, si la temperatura es demasiado alta, causará degradación a los orgánicos. Otro problema al llevar a cabo la separación de etanol son los requerimientos de energía, esto se ve exacerbado por el hecho de que el agua constituye la mayor parte de la composición de la mezcla y forma un azeótropo con el etanol. Esto significa que se requieren algunas adaptaciones y que no se puede implementar una sola columna de destilación, y aunque la destilación de múltiples

columnas es uno de los métodos más comunes para la separación del bioetanol, puede consumir mucha energía (Lauzurique et ál., 2017; Soares et ál., 2014)

Las tecnologías para obtener etanol anhidro incluyen una diversidad de procesos de destilación como la destilación azeotrópica, la destilación al vacío, la destilación extractiva con solventes, con sales solubles o con líquidos iónicos, destilación por difusión y destilación reactiva (Alberto et ál., 2017). La destilación azeotrópica, la destilación extractiva con solvente y la adsorción han sido las tecnologías preferidas a escala industrial para deshidratar etanol (Geng et ál., 2010). Hoy en día se plantea el uso de sustancias menos tóxicas y más económicas, en este sentido, las sales y los líquidos iónicos son agentes de separación alternativos verdes con una capacidad favorable de ruptura de azeótropos para producir etanol absoluto (Calvar et ál., 2010).

Las sales inorgánicas fueron utilizadas durante 1930 y 1950 en Europa, pero se abandonaron debido a los problemas operativos que en ese momento presentaban, sin embargo, la efectividad de este método nunca estuvo en duda. Las ventajas de esta tecnología también fueron confirmadas por el desarrollo de procesos para diferentes escalas que incluyen columnas empacadas o de platos. Además, los diversos estudios sobre la destilación extractiva con sal han superado algunos inconvenientes a lo largo del tiempo debido al desarrollo de avances teóricos, experimentales y de modelado relacionados con el efecto de la sal (Smestad, 2016).

Las políticas ambientales y energéticas reales promueven el ahorro de energía y dan lugar a un renovado interés por la destilación extractiva con sal, que en comparación con otros procesos de deshidratación tiene los beneficios del ahorro de energía, el tamaño reducido del equipo y los costos iniciales, productos de alta pureza obtenidos con una sola columna y la viabilidad de la producción a diferentes escalas. En particular, el cloruro de calcio (CaCl_2) se ha utilizado ampliamente como agente de separación en la destilación de extracción de sal porque este electrolito modifica efectivamente el equilibrio de fase del sistema de etanol-agua, se informan datos experimentales de equilibrio de fase para este sistema, y el rendimiento de la deshidratación de etanol se ha evaluado para procesos

experimentales a diferentes escalas y con la ayuda de simulaciones numéricas en estado estacionario (Llano y Arias, 2003; Pinto y Lintomen, 2000).

En el presente trabajo, se propone una metodología para la obtención de etanol de alta pureza utilizando sales inorgánicas como el CaCl_2 empleando el simulador Aspen Plus®, para su posterior reproducción y análisis experimental en el laboratorio de bioprocesos industriales de la División de Ciencias Naturales y Exactas de la Universidad de Guanajuato, definiendo las condiciones preliminares para llevar a cabo dicho proceso.

1.1. Justificación

El proceso de purificación de etanol mediante destilación extractiva con sales inorgánicas es un proceso que ha sido muy estudiado teóricamente, sin embargo, la implementación es algo que requiere mucho cuidado, por lo que el estudio experimental preliminar mediante simulación permitirá obtener resultados para llevar a cabo el proceso a nivel experimental.

La efectividad de las sales para romper el azeótropo de la mezcla etanol – agua, el bajo costo de estas y la baja toxicidad en comparación con los solventes que actualmente se utilizan en la industria para purificar etanol, abren un campo de oportunidad muy importante para considerar a las sales como un buen agente para llevar a cabo la purificación de etanol mediante destilación extractiva.

Los resultados que se obtengan servirán de base para la futura implementación del proceso real de bioetanol, pues con las condiciones óptimas que serán encontradas y la relativa facilidad de escalar el proceso, es posible garantizar el funcionamiento de producción de bioetanol a nivel piloto o industrial.

El uso de sales como agentes externos para la purificación de etanol, generará un panorama factible de los procesos de producción de biocombustibles debido a que esta sal es económica en comparación con los solventes tradicionales y el consumo energético que se ha reportado es mucho menor.

1.2. Objetivo General

Realizar un estudio teórico y experimental sobre la producción de etanol de alta pureza usando sales inorgánicas para disminuir los costos asociados a la purificación del etanol.

1.3. Objetivos Particulares

- a) Adecuar el modelo termodinámico para realizar la simulación de la columna de destilación extractiva con sales.
- b) Realizar un estudio de simulación de una columna de 17 etapas en operación continua para obtener etanol de alta pureza, usando sales inorgánicas como Cloruro de Calcio.
- c) Realizar análisis preliminares para la implementación del proceso a nivel laboratorio dentro de una columna ya diseñada.
- d) Establecer las mejores condiciones de operación de la columna DVI/3000/S marca Pignat para la purificación de etanol.

1.4. Hipótesis

El uso de una columna de destilación en continuo y usando sales inorgánicas permitirá obtener etanol de alta pureza y disminuir los costos asociados a la purificación de etanol.

Capítulo 2 Generalidades

La ingeniería química se enfoca en procesos a diferentes escalas, con el objetivo de utilizar materias primas y transformar o separar estas en productos de mayor utilidad. Desde el desarrollo y diseño, hasta la ingeniería del proceso completo con todo lo que esto conlleva; la selección de los equipos, la materia prima adecuada, seguridad e higiene, aspectos económicos y la calidad de los productos, así como la capacidad para resolver una variedad de problemas que pueden presentarse durante un proceso (McCabe et ál., 2007).

Los procesos de separación son un campo muy amplio en el que el ingeniero químico hace uso de sus conocimientos para poder llevar a cabo la obtención de un producto de alto valor agregado mediante el uso de algún equipo que hace uso de los fenómenos de transporte para su funcionamiento (transferencia de calor, masa o cantidad de movimiento). El presente trabajo se enfoca principalmente en el proceso de separación llamado destilación extractiva, el cual se analizará a continuación.

2.1. Destilación extractiva

La destilación extractiva (DE) es el proceso de separación vapor-líquido con la adición de un componente (solvente) miscible, de alto punto de ebullición o relativamente no volátil, para aumentar la volatilidad relativa de los componentes a separar y, por lo tanto, aumentar el factor de separación. Este método se aplica comúnmente en la industria química para separar mezclas con punto de ebullición cercano o azeotrópicas. El componente agregado como agente separador puede ser un disolvente líquido convencional, sal disuelta, una mezcla de disolvente líquido convencional y sal disuelta, líquido iónico o polímero hiperramificado (Huang et ál., 2010).

2.1.1. Destilación extractiva con sal disuelta

En el presente trabajo se tiene como objetivo separar la mezcla etanol-agua utilizando una sal en la DE, con el fin de obtener etanol con una pureza superior a la concentración azeotrópica de esta mezcla.

La DE mediante el uso de una sal disuelta como agente de separación, en lugar de un disolvente líquido, es una operación unitaria relativamente descuidada que se puede aplicar

a algunos sistemas en los que concentraciones relativamente pequeñas de sal son capaces de aumentar considerablemente la volatilidad relativa de los componentes más volátiles de la mezcla a destilar.

Para el sistema binario etanol-agua, se puede agregar sal disuelta en cantidades relativamente pequeñas como agente de separación para la DE (Figura 2.1) para aumentar la volatilidad relativa del componente más ligero de la mezcla (Llano Restrepo y Aguilar Arias, 2003).

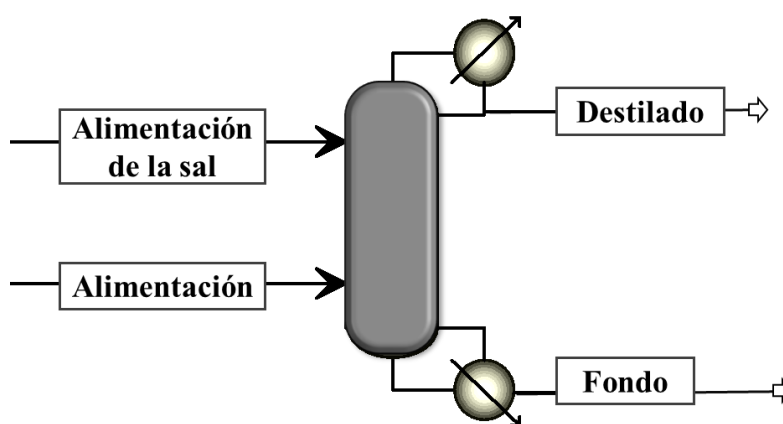


Figura 2.1. Sistema de destilación extractiva utilizando sales disueltas.

El esquema de la Figura 2.1 representa el proceso de DE, en el cual se alimenta a la columna la mezcla problema por la parte inferior de la columna y el agente de extracción por la parte superior. Por el destilado se logra obtener el producto deseado con concentraciones superiores al punto azeotrópico gracias al efecto salino (Llano Restrepo y Aguilar Arias, 2003; Pinto y Lintomen, 2000) y por la parte del fondo se obtienen el compuesto no deseado junto con la sal disuelta en este.

2.2. Electrolito

Un electrolito es una sustancia que produce una solución eléctricamente conductora cuando se disuelve en un solvente polar, como el agua. El electrolito disuelto se separa en cationes y aniones, que se dispersan uniformemente a través del disolvente. Eléctricamente,

tal solución es neutra. Si se aplica un potencial eléctrico a dicha solución, los cationes de la solución son atraídos hacia el electrodo que tiene una abundancia de electrones, mientras que los aniones son atraídos hacia el electrodo que tiene un déficit de electrones. El movimiento de aniones y cationes en direcciones opuestas dentro de la solución equivale a una corriente. Esto incluye la mayoría de las sales solubles, ácidos y bases. Algunos gases, como el cloruro de hidrógeno, en condiciones de alta temperatura o baja presión también pueden funcionar como electrolitos. Las soluciones de electrolitos también pueden resultar de la disolución de algunos polímeros biológicos (por ejemplo, ADN, polipéptidos) y sintéticos (Sulfonato de poliestireno), denominados "polielectrolitos", que contienen grupos funcionales cargados. Una sustancia que se disocia en iones en solución adquiere la capacidad de conducir electricidad. El sodio, el potasio, el cloruro, el calcio, el magnesio y el fosfato son ejemplos de electrolitos (Jiangshui et ál., 2011).

Las soluciones electrolíticas se forman normalmente cuando se coloca una sal en un solvente como el agua y los componentes individuales se disocian debido a las interacciones termodinámicas entre el solvente y las moléculas de soluto, en un proceso llamado "solvatación". Por ejemplo, cuando la sal de mesa (cloruro de sodio), NaCl, se coloca en agua, la sal (un sólido) se disuelve en sus iones componentes, de acuerdo con la reacción de disociación (Ecuación 2.1):



También es posible que las sustancias reaccionen con el agua, produciendo iones. Por ejemplo, el gas de dióxido de carbono se disuelve en agua para producir una solución que contiene iones hidronio, carbonato e hidrogenocarbonato (Harris y Levey, 1975).

2.3. Efecto salino

El efecto salino es un fenómeno que permite la separación de mezclas azeotrópicas como el etanol-agua. Este comportamiento se debe a la solvatación preferencial de los iones que se forman a partir de la disociación de la sal en solución por el componente menos volátil de la mezcla de solventes, provocando la alteración de las propiedades termodinámicas o cinéticas de una disolución electrolítica. Esta alteración ocurre al modificarse el coeficiente de

actividad de los iones del electrolito primario, debido a la presencia de los iones del electrolito secundario (Avery, 1974).

Cuando se usa una sal en lugar de un agente separador líquido, normalmente se alimenta a la columna por disolución en la corriente de reflujo inmediatamente antes de la entrada del reflujo en la parte superior de la columna. Debido a que la sal no es volátil, residirá completamente dentro de la fase líquida y, por lo tanto, fluirá solo hacia abajo. Se recupera de la corriente del producto del fondo para reciclar por evaporación o secado, en lugar de por destilación, como es el procedimiento normal para los agentes líquidos (Cook y Furter, 1968).

Los iones de una sal son capaces de causar efectos más grandes que las moléculas de un agente líquido, tanto en la intensidad de las fuerzas de atracción que pueden ejercer sobre las moléculas del componente de alimentación, como en el grado de selectividad ejercida. Como resultado, para sistemas donde existe una sal que es soluble y efectiva, concentraciones relativamente pequeñas de sal pueden lograr el mismo grado de alteración de la volatilidad relativa que concentraciones mucho mayores de un agente líquido (Johnson y Furter, 1960).

Capítulo 3 Antecedentes

La humanidad demanda cada vez más energía, la cual está estrechamente vinculada al desarrollo de la sociedad. Durante el siglo XX y los inicios del XXI, la fuente fundamental de energía han sido los combustibles fósiles, básicamente petróleo, gas natural y carbón, los cuales se emplean también como materias primas de partida para la industria química (Wyman y Hinman, 1990).

La incertidumbre en los precios del petróleo, la reducción de reservas fácilmente extraíbles de este combustible y la nocividad al ambiente que generan los derivados del petróleo, han traído como consecuencia que muchos países emprendieran programas nacionales de sustitución parcial de este combustible por fuentes energéticas renovables. En la actualidad el uso del etanol carburante no solamente se implementa con el fin de solucionar las crisis económicas, sino también como una alternativa ecológica para reducir el gran impacto ambiental generado por los combustibles derivados del petróleo (Gil et ál., 2014).

3.1. Etanol: Una alternativa renovable

El compuesto químico etanol, conocido como alcohol etílico, es un alcohol que en condiciones normales de presión y temperatura se presenta como un líquido incoloro e inflamable con una temperatura de ebullición de 78.4 °C. Es una sustancia psicoactiva y es el principal tipo de alcohol presente en bebidas alcohólicas. Su fórmula química semidesarrollada es $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ (Abril y Navarro, 2012).

El etanol puede mezclarse directamente con gasolina, reaccionar con isobutileno para formar el aditivo de combustible oxigenado etil tert -butil éter (ETBE), o quemarse directamente como un combustible puro (Wyman y Hinman, 1990). Las mezclas de etanol o ETBE con gasolina para motores de fuerza, permiten que la gasolina funcione sin grasa y pueden reducir sustancialmente las emisiones de monóxido de carbono. ETBE también reduce la presión de vapor general, reduciendo así las emisiones de formación de smog. El etanol puro reduce aún más la formación de smog, ya que tiene una baja volatilidad, la reactividad fotoquímica del etanol y sus productos de combustión es baja, y se forman bajos niveles de compuestos productores de smog por la combustión del etanol. El etanol puro

también ofrece un buen rendimiento del motor debido a su alto calor de vaporización, alto octanaje y baja temperatura de llama (Hansen et ál., 2010; Wyman y Hinman, 1990).

El etanol puede ser empleado como complemento del combustible tradicional (gasolina) en bajas concentraciones. La mezcla más común es sólo para oxigenar la gasolina en una concentración aproximada de 10% volumen/volumen, evitando el uso oxigenante comúnmente utilizado (éter metil tert-butílico), que es altamente contaminante del suelo y agua subterránea (Torres et ál., 2002).

La mayor parte de la producción mundial se obtiene del procesamiento de materia de origen renovable (caña de azúcar, derivados como la melaza, sorgo, entre otros compuestos con alto contenido lignocelulósico. El etanol así producido es conocido como bio-etanol. De igual manera, el etanol puede obtenerse mediante la modificación química del etileno, por hidratación (Tenerbaum, 2008). El proceso de producción de etanol anhidro ha sido muy estudiado a lo largo de su historia y ha sido mejorado constantemente. La primera etapa de este proceso es la fermentación, en la cual se proporciona una mezcla de etanol-agua con una composición baja de etanol (4-8 % en mol de etanol); posteriormente, el fermentado pasa a las columnas de destilación donde se obtiene como destilado el etanol hidratado (Kumar et ál., 2010; Lauzurique et ál., 2017).

3.2. Producción y purificación de etanol

El etanol es considerado como uno de los combustibles renovables más importantes por su contribución a la reducción de impactos ambientales negativos generados por el uso de combustibles fósiles, sin embargo, la producción de etanol es un proceso complicado principalmente porque la transformación de recursos biológicos requiere acondicionamiento o pretratamiento de las materias primas para que los organismos fermentados los conviertan en etanol y la posterior deshidratación antes mencionada. Por estos motivos es que el etanol combustible no ha jugado un papel principal en comparación con los combustibles fósiles más baratos (Cardona y Sánchez, 2007; Gil et ál., 2008).

Para poder emplear etanol como complemento de la gasolina, es necesario deshidratarlo, y de esta manera evitar problemas de corrosión en los motores, sin embargo,

este proceso no puede llevarse a cabo con una destilación simple debido a la presencia de un azeótropo en la mezcla etanol-agua a una concentración aproximada de 89% mol de etanol (Gil et ál., 2008, 2014; Lauzurique et ál., 2017; Pereiro et ál., 2012). En la Figura 3.1 se puede observar el diagrama de equilibrio x - y para la mezcla etanol-agua, en donde la línea de equilibrio intercepta a la línea de 45° antes de llegar a 1, indicando la formación del azeótropo.

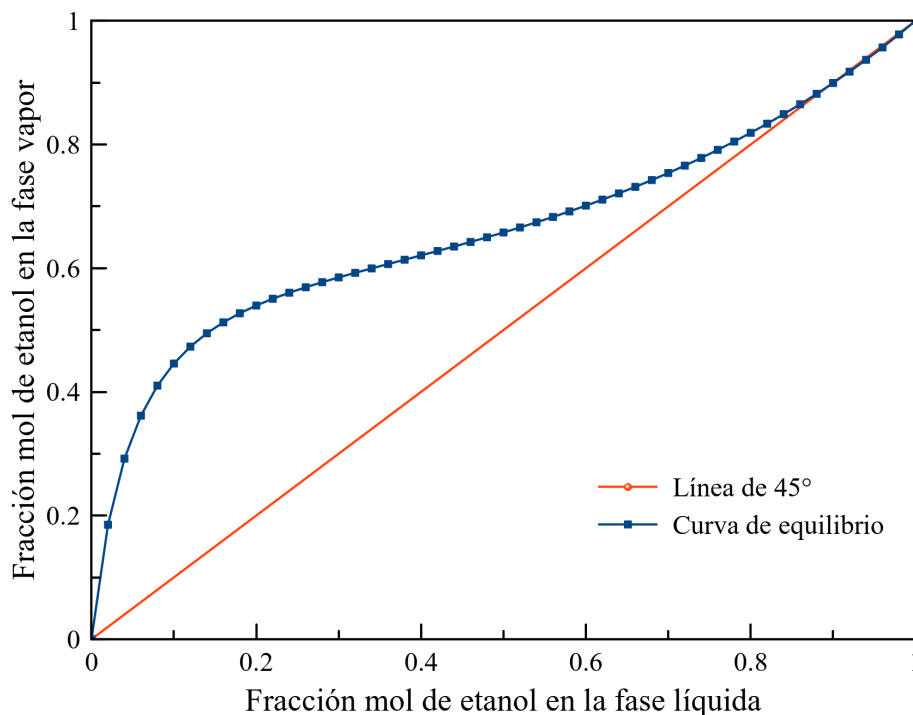


Figura 3.1. Diagrama de equilibrio líquido-vapor para la mezcla etanol-agua.

3.2.1. Destilación para purificar etanol

Existen diversas tecnologías que permiten obtener etanol absoluto, estas tecnologías incluyen una variedad de procesos de destilación concebidos para modificar el comportamiento termodinámico no ideal del sistema etanol-agua (Alberto et ál., 2017; Cardona y Sánchez, 2007; Kumar et ál., 2010)., entre los más utilizados se encuentra:

- Destilación azeotrópica (homogénea y heterogénea)
- Destilación al vacío
- Destilación extractiva con solventes

- Destilación extractiva con sales solubles
- Destilación extractiva con líquidos iónicos
- Destilación por difusión
- Destilación reactiva
- Deshidratación química
- Adsorción
- Ósmosis inversa
- Pervaporación
- Permeación de gases o vapores
- Procesos híbridos

La destilación azeotrópica, la destilación extractiva con solventes y la adsorción han sido las tecnologías preferidas a nivel industrial para deshidratar etanol por la gran efectividad que tienen, pero, en este momento, los intentos se centran en reemplazar los solventes orgánicos en la industria, esto debido a que requieren procesos de recuperación posteriores y son considerados agentes tóxicos. En este sentido, las sales y los líquidos iónicos son agentes de separación alternativos verdes con una capacidad favorable de ruptura de azeótropos para producir etanol absoluto (Figuro et ál., 2012; Zhaoyou et ál., 2016), ejemplo de este tipo de sales es el cloruro de calcio un compuesto químico inorgánico, soluble en agua hasta 74.5 g/100 ml (a 20 °C).

Se ha propuesto como alternativa romper o desplazar el azeótropo mediante el efecto salino alterando el equilibrio termodinámico (Gil et ál., 2008; Llano Restrepo y Aguilar Arias, 2003). Generalmente, dado que la sal es un componente no volátil, sólo está presente en la fase líquida mientras que el vapor en equilibrio tiene la mayor concentración del componente en el cual la sal es menos soluble. Los iones de la sal tienden a aglomerarse preferencialmente con moléculas de los componentes más polares, por eso la selectividad y la magnitud del efecto de la sal sobre la composición de la fase vapor depende de la diferencia de solubilidades individuales de la sal con los componentes líquidos.

Gil et ál., (2008) compararon los requerimientos energéticos de los diferentes métodos (destilación azeotrópica, destilación extractiva con solventes y destilación extractiva con sales) para obtener etanol anhidro y se encontró que la destilación extractiva utilizando sales presentó los requerimientos de energía más bajos entre los sistemas comparados. El proceso para la producción de etanol absoluto usando CaCl_2 fue desarrollado y patentado por *Zeitsh* y consiste en una columna, a presión atmosférica, de preconcentración y una columna de destilación extractiva con sal (columna de deshidratación). En la Figura 3.2 se muestran los requerimientos de energía en el rehervidor para el proceso de destilación extractiva reportados en el estudio de Pinto y Lintomen (2000). Se puede observar una gran diferencia entre el requerimiento energético de los solventes y las sales para llevar a cabo el proceso, teniendo un consumo de energía muy pequeño de las sales en comparación con los solventes orgánicos reportados, en donde el consumo energético menor es el que se tiene al llevar a cabo la purificación de etanol usando cloruro de calcio, además, el precio de las sales y las cantidades requeridas son inferiores las de cualquier solvente utilizado para llevar a cabo dicho proceso.

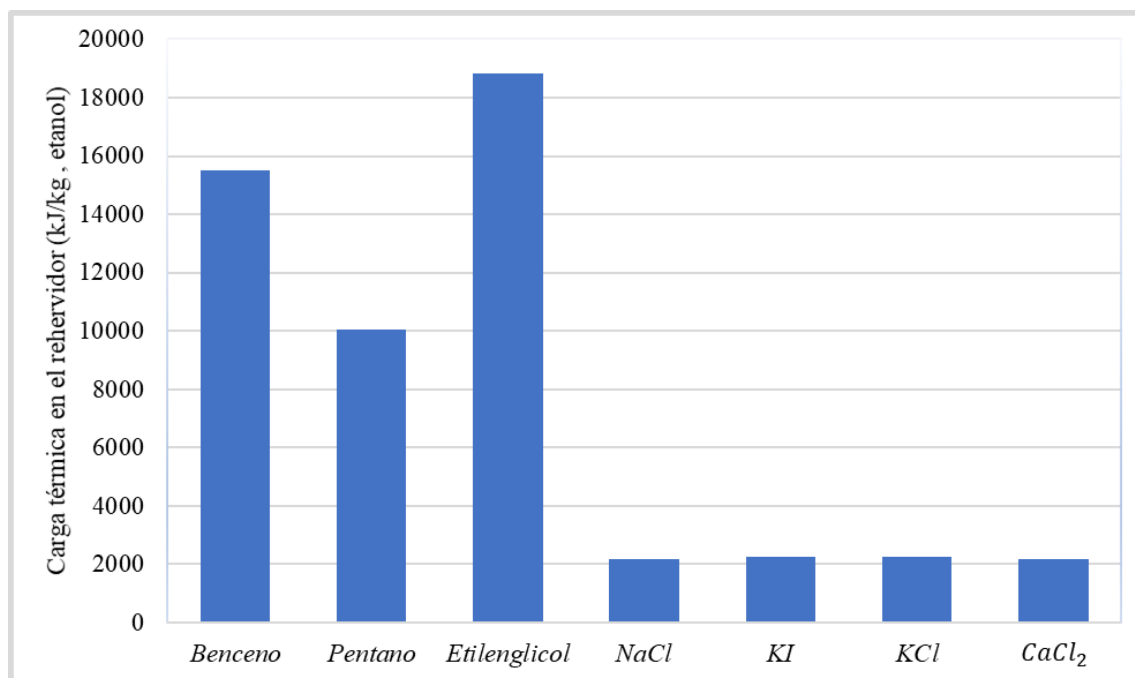


Figura 3.2. Consumo energético en el rehervidor para proceso de destilación extractiva con diferentes agentes.

3.3. Simulación del proceso de purificación de etanol

Pinto y Lintomen (2000) reportaron un estudio de simulación de destilación extractiva con solventes y con sales inorgánicas para la purificación de etanol, realizada con ayuda de un paquete de simulación comercial. Se hizo uso de etilenglicol para la destilación extractiva convencional y se probaron 4 sales como agentes de separación para la destilación extractiva con sales: NaCl, KCl, KI y CaCl₂. El análisis se enfocó en los perfiles de temperatura, la temperatura de alimentación y los perfiles de composición, con el fin de encontrar el valor de carga térmica en el rehervidor para la operación y facilitar una comparación en el consumo de energía de cada uno de estos agentes, dentro de los cuales destaca el CaCl₂ por su bajo consumo energético en comparación con las demás sales.

Para llevar a cabo simulaciones de una columna de destilación extractiva utilizando sales, es necesario hacer modificaciones en el modelo termodinámico para que este prediga de manera correcta el comportamiento de la mezcla etanol-agua con el efecto salino. La fiabilidad de la simulación de destilación depende de la validez de la predicción de equilibrio de fase, que es una tarea exigente debido a la naturaleza no ideal y electrolítica del sistema. Aspen Plus® es un software que contiene distintos modelos entre los cuales se encuentran las ecuaciones de la columna de destilación, en donde pueden llevarse a cabo las modificaciones necesarias que permitan el uso correcto de las simulaciones de destilación extractiva usando sales inorgánicas.

3.3.1. Modelo termodinámico

Aspen Plus® cuenta con una gran base de datos de distintos métodos para varios componentes y mezclas, incluidos los métodos de propiedad para sistemas con electrolitos que son los de principal interés en este trabajo. Cuenta con modelos de coeficiente de actividad NRTL de electrolitos simétricos y asimétricos. De forma predeterminada, Aspen Plus® utiliza ELECNRTL para su uso con electrolitos, sin embargo, existen un total de diez métodos de propiedades que se enumeran al usar el filtro de método ELECTROL, aunque la gran mayoría son variaciones de tres métodos principales: Pitzer, OLI y ELECNRTL. Por ejemplo, el ENRTL-RK (electrolito NRTL-Redlich-Kwong), es una variación del modelo ELECNRTL y es el más utilizado para determinar el comportamiento del equilibrio líquido-vapor del sistema etanol-agua-cloruro de calcio, y se basa en el modelo de coeficiente de

actividad NRTL del electrolito asimétrico (GMENRTLQ) con estados de referencia asimétricos para iones en disolución infinita en solución acuosa (Smestad, 2016).

Tabla 3.1. Resumen de los métodos termodinámicos para el modelado electrolítico en Aspen Plus®.

Modelo	Información sobre modelo
<i>termodinámico</i>	
<i>ELECNRTL</i>	Modelo de electrolito NRTL con la ecuación de estado Redlich Kwong. Para sistemas de disolventes acuosos y mixtos.
<i>ENRTL-HF</i>	Modelo de electrolito NRTL con ecuación de estado de modelo de hexamerización. Aplicación de solventes mixtos.
<i>ENRTL-HG</i>	Modelo de electrolito NRTL con la ecuación de estado Redlich-Kwong. Utiliza el modelo Helgeson para estimación de constantes de equilibrio y para propiedades estándar.
<i>PITZER</i>	Pitzer para sistemas de electrolitos acuosos.
<i>PITZ-HG</i>	Pitzer para sistemas de electrolitos acuosos. Utiliza el modelo de Helgeson para la estimación de constantes de equilibrio y para propiedades estándar.
<i>NRTL-SAC</i>	Ampliación de modelo NRTL con gas ideal y ley de Henry.
<i>ENRTL-RK</i>	Modelo NRTL de electrolito asimétrico con la ecuación de estado de Redlich-Kwong y ley de Henry para sistemas de electrolitos bajo un estado de referencia asimétrico para especies iónicas.
<i>ENRTL-SR</i>	Modelo de electrolito simétrico NRTL con la ecuación de estado de Redlich-Kwong y ley de Henry para sistemas electrolíticos en estado de referencia simétrica para todos los componentes.
<i>B-PITZER</i>	Modelo Bromley-Pitzer para sistemas de electrolitos acuosos.

El modelo ELECNRTL es el modelo base de NRTL para sistemas electrolíticos que precede al modelo ENRTL-RK y ENRTL-SR. Aunque el modelo ELECNRTL es el predeterminado en el simulador y el más utilizado para sistemas con electrolitos, el modelo

ENRTL-RK es una mejora directa del método, puesto que cuando no hay electrolitos presentes, el modelo se reduce a NRTL simple.

La diferencia entre ENRTL-RK y ENRTL-SR es que el primero es un modelo asimétrico, mientras que el segundo es un modelo simétrico. Un modelo asimétrico significa que el método está normalizado frente a un estado de referencia de dilución acuosa infinita o disolventes mixtos que incluyen agua, mientras que el estado de referencia simétrico normaliza el método haciendo uso de líquidos puros y sales fundidas puras, por lo que este método puede ser usado con sistemas de solventes no acuosos mixtos (Leland, 2008; Smestad, 2016). Finalmente, se eligió ENRTL-RK ya que permite modelar un sistema mixto de solventes y es adaptable a los componentes de interés: etanol, agua y CaCl_2 en primera instancia. Además, ENRTL-RK es una versión actualizada del método ELECNRTL o NRTL original. Una de las principales ventajas de utilizar el método de propiedad ENRTL y ENRTL-RK, especialmente con solventes mixtos, es que todos los cálculos se basan en interacciones binarias entre los diversos componentes. Por lo tanto, se pueden obtener los parámetros de interés por separado para el electrolito y cada disolvente en la mezcla. Esto es importante ya que permite que los datos experimentales de interacción binaria, por ejemplo, etanol y la sal se utilicen para calcular los parámetros necesarios y luego se obtengan por separado los datos experimentales para encontrar los parámetros para la sal disuelta.

3.4. Equilibrio líquido-vapor (ELV)

Para utilizar el modelo E-NRTL es necesario adaptarlo para sistemas mixtos de electrolitos y solventes. (Mock et ál., 1986) decidieron eliminar las contribuciones de largo alcance ion-ion del modelo para la energía libre de Gibbs total del sistema, debido a que el modelo debe adaptarse para representar el comportamiento de equilibrio de fase de la mezcla de solvente. Los balances de materia y energía del sistema se escriben para interacciones del sistema entre el solvente 1 – solvente 2 – sal no disociada, sin embargo, el tratamiento termodinámico debe representar el aporte completo de los coeficientes de actividad de los dos solventes y todas las especies presentes, por lo que son requeridas las fracciones de las cuatro especies totales incluyendo los iones de la sal, puesto que la sal es disocia en la mezcla de solvente, genera 2 especies más para el sistema.

En el caso del cloruro de calcio, es necesario el aporte de las fracciones molares verdaderas de las cuatro especies: etanol (m_1), agua (m_2), iones de Ca^{+2} (c) y iones de Cl^{-1} (a) en el modelo de la columna de destilación extractiva. En el Apéndice A se explica a fondo el modelo utilizado (E-NRTL-RK) con las ecuaciones y parámetros necesarios para poder llevar a cabo la simulación del sistema etanol/agua/sal. Se requieren nueve parámetros para el sistema ternario de análisis. El cloruro de calcio es una de las principales sales que se analizan en el presente trabajo, en la Sección 3.5 se explicará más ampliamente.

Continuando con los estudios reportados por Chen y Evans (1986) y Mock et ál.(1986), se establecieron los parámetros para el sistema de destilación de etanol con cloruro de calcio por Llano Restrepo y Aguilar Arias (2003), a partir de las ecuaciones del modelo termodinámico E-NRTL, primeramente el factor de no aleatoriedad del sistema agua/ $CaCl_2$ con un valor arbitrario de $\alpha_{ca,m_2} = 0.2$. A partir de los datos experimentales de coeficiente osmótico para la solución acuosa de $CaCl_2$ a 20 °C (Mock et ál., 1986) se obtuvieron valores de $\tau_{ca,m_2} = -5.848$ y $\tau_{m_2,ca} = -11.623$ para las interacciones molécula – electrolito entre el agua y la sal. Con los datos de equilibrio de la mezcla etanol – agua, se pueden encontrar los valores de los parámetros de interacción binaria para el modelo E-NRTL entre estos compuestos, los reportados por Mock et ál. (1986) tienen los valores de $\alpha_{m_1,m_2} = 0.3$, $\tau_{m_1,m_2} = -0.1341$ y $\alpha_{m_2,m_1} = 1.824$. Mientras que con los datos reportados por Nishi (1975) y mediante la evaluación realizada por Chen y Evans (1986) se reportan valores de $\alpha_{ca,m_1} = 0.06$, $\tau_{ca,m_1} = -13.928$ y $\tau_{m_1,ca} = 25.032$ para las interacciones entre el etanol y el cloruro de calcio.

Existen diversos valores de parámetros de interacción, la Tabla 3.2 muestra algunos valores reportados por (Mock et ál., 1986) para la mezcla etanol – agua con diferentes sales que han sido propuesta de análisis en el presente trabajo.

Tabla 3.2. Parámetros de interacción para mezcla de solventes con diferentes sales inorgánicas.

<i>Solvente,</i>		$\alpha_{m_1,m_2} = 0.3$				
<i>Etanol</i>	(1) $P = 93.3 \text{ kPa}$	$\tau_{m_1,m_2} = -0.1893$				
<i>Agua</i>	(2)	$\tau_{m_2,m_1} = 1.8224$				
<i>Electrolito, ca</i>	$\tau_{m_1,ca}$	τ_{ca,m_1}	α_{ca,m_1}	$\tau_{m_2,ca}$	τ_{ca,m_2}	α_{ca,m_2}
<i>LiCl</i>	24.088	-13.548	0.053	13.592	-5.902	0.2
<i>KI</i>	15.672	-7.906	0.069	8.837	-4.332	0.2
<i>NaCl</i>	16.757	-9.778	0.054	9.866	-4.666	0.2
<i>CaCl₂</i>	25.032	-13.928	0.06	11.623	-5.848	0.2

3.5. Destilación extractiva con CaCl₂

El cloruro de calcio (CaCl₂) es un agente separador eficaz en la destilación extractiva de mezclas compuestas de etanol y agua, este electrolito tiene un efecto de eliminación salina probado experimentalmente en el equilibrio líquido-vapor de la mezcla etanol-agua. Cuando se agrega una pequeña cantidad de CaCl₂ a la mezcla binaria, el agua disocia la sal en solución al mismo tiempo que la volatilidad relativa del etanol aumenta hasta tal punto que se rompe el azeótropo etanol-agua (Llano Restrepo y Aguilar Arias, 2003).

Nishi (1975) informó sobre un estudio experimental del equilibrio líquido – vapor para diversas mezclas azeotrópicas, entre las cuales se encuentran las mezclas metanol – agua y etanol – agua en combinación con cloruro de calcio para analizar el efecto de esta sal en la ruptura del azeótropo. El estudio reporta datos de equilibrio líquido – vapor para la mezcla de solventes con sal a diferentes concentraciones, encontrando de manera experimental que la cantidad necesaria de sal para romper el azeótropo en la mezcla etanol – agua es de 16.7% en peso de sal con respecto a la cantidad de solventes libre de sal.; por lo tanto, la composición de la sal en un proceso de destilación debe mantenerse lo más cerca posible a este valor para asegurar la separación efectiva de la mezcla problema. Dicha cantidad de sal ha analizada

experimentalmente para corroborar el efecto de la sal en la ruptura del azeótropo, validando el trabajo realizado por los distintos autores al trabajar con esta sal. Con estos datos de equilibrio experimentales reportados en la literatura es posible ajustar los parámetros del modelo termodinámico dentro del software Aspen Plus® para predecir de mejor manera el comportamiento de las interacciones entre solventes (agua y etanol) y la sal, haciendo uso del modelo termodinámico E-NRTL-RK, (ver Apéndice B).

El proceso de purificación de etanol mediante destilación extractiva cuenta con diferentes secuencias para las columnas a utilizar, algunos autores proponen el uso de una sola columna cuando se trata de destilación extractiva con sales y otros prefieren el uso de una columna preconcentradora de etanol para acercar la concentración de este al punto azeotrópico y posteriormente una columna extractiva para purificar el etanol, la cual recibe como alimento el etanol previamente preconcentrado por la parte inferior de la columna y el agente salino por la parte superior, permitiendo alcanzar purezas de etanol muy cercanas al 100%, reduciendo el consumo de energía que se requiere al llevar a cabo el proceso solamente en una columna (García Herreros et ál., 2011; Pinto y Lintomen, 2000; Ravagnani et ál., 2010).

El tren de separación con dos columnas de destilación se muestra en la Figura 3.3. Para el proceso de la columna extractiva es necesario considerar la dilución de la sal a utilizar, debido que fue uno de los grandes problemas que llevaron a la discontinuación del uso de este proceso en 1960 (Alberto et ál., 2017; Smestad, 2016).

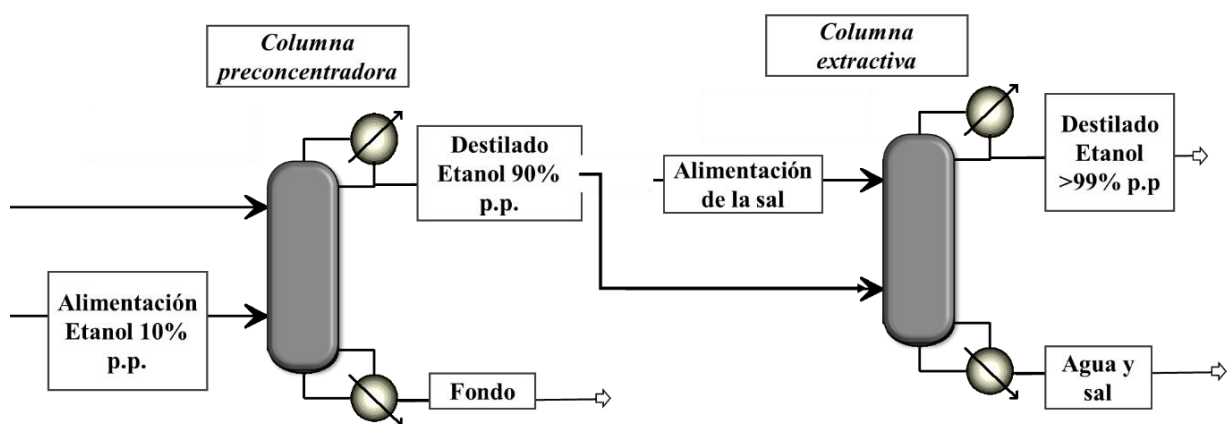


Figura 3.3. Tren de separación para purificar etanol mediante destilación extractiva con sales.

El proceso descrito no contempla un método de recuperación específico para la sal, sin embargo, se debe colocar este sistema de recuperación de la sal aún por definir, para que pueda ser reciclada al proceso y de esta manera disminuir los costos asociados al agente salino. Por otro lado, el proceso de destilación propuesto por (Pinto y Lintomen, 2000) se centra en que con la cantidad de sal necesaria y una sola columna, es posible purificar etanol alimentado a bajas concentraciones.

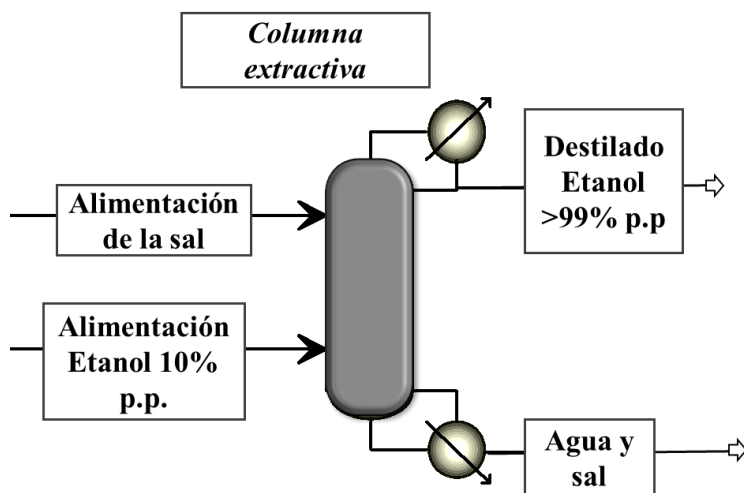


Figura 3.4. Proceso de destilación extractiva con sales en una sola columna.

La Figura 3.4 es una representación de este proceso que se describe como una alternativa simple que requiere menor cantidad de tiempo en comparación con el sistema de dos columnas, pero que a cambio de esto aumenta el consumo de energía al haber más presencia de agua en la mezcla de alimentación y llevar la concentración de etanol a un grado de pureza superior al 99% p.p.

En este proceso, haciendo uso de cloruro de calcio, se alimenta etanol al 10% en peso y se respeta la relación del 16.7% en peso de CaCl_2 con respecto a la mezcla problema, asimilando que el efecto salino es lo suficientemente fuerte para romper el azeótropo sin necesidad de preconcentrar la mezcla de alimentación de etanol. Esto quiere decir que si se desea separar una mezcla de etanol – agua de 100 kg, serán necesarios 16.7 kg de cloruro de calcio para llevar a cabo la separación.

3.6. Técnicas de análisis

Para poder medir la concentración de etanol y de las sales existen diversas técnicas reportadas en la literatura

3.6.1 Concentración de etanol

1. Determinación refractométrica de concentración de etanol

Se denomina refractometría al método que determina la velocidad de propagación de la luz en un medio contra la velocidad de la luz en el vacío, con uso de la unidad de índice de refracción. Los refractómetros son los instrumentos que emplean este principio de refracción ya sea el de refracción, (empleando varios prismas), o el de ángulo crítico (empleando solo un prisma), y su escala primaria de medición es el índice de refracción, a partir de la cual se construyen las diferentes escalas específicas, Brix (azúcar), densidad específica, porcentaje de sal, etc. Los refractómetros se utilizan para medir en líquidos, sólidos y gases, como vidrios o gemas.



Figura 3.5. Refractómetro digital para fabricación de cerveza.

Este instrumento puede ser empleado para medir la concentración de etanol a partir de la generación de curvas de calibración (Owuama y Ododo, 1993), preparando muestras de etanol a diferentes concentraciones diluidas y mezclando volúmenes apropiados de etanol absoluto y agua destilada para ser combinado con algunos colorantes. Con ello se generan curvas de calibración de índices de refracción para el etanol a diversas concentraciones con colorante.

Del mismo modo (Lazarova et ál., 1987) proponen el uso de refractometría mezclada con solventes para obtener una medición rápida de la concentración de etanol después de que esta se destila.

2. Cromatografía de gases

La cromatografía de gases (CG) es una técnica analítica instrumental que sirve para separar y analizar los componentes de una mezcla. También se le conoce con el nombre de cromatografía de partición gas-líquido, que como se verá más adelante es el nombre más adecuado para referirse a esta técnica. Es una herramienta indispensable en los estudios de laboratorios, ya que es una versión microscópica de una torre de destilación, capaz de generar resultados de gran calidad.

Como su nombre lo indica, emplea gases en el desarrollo de sus funciones; exactamente, son la fase móvil que arrastra los componentes de la mezcla. Este gas acarreador, que en la mayoría de los casos es el helio, recorre el interior de una columna cromatográfica, mientras que al mismo tiempo terminan separándose todos los componentes. De esta manera, no sólo separa todos los compuestos, sino que se determinan sus masas moleculares y pueden ser cuantificados estos compuestos (Bolívar, 2013).

3.7. Sales, solventes y seguridad

En todos los procesos de destilación extractiva siempre es necesario recuperar el agente empleado para desplazar el equilibrio termodinámico durante la operación. En este sentido, los agentes utilizados para purificar etanol van desde solventes orgánicos como el glicerol o etilenglicol, hasta sales orgánicas e inorgánicas como el cloruro de calcio, bromuro de litio, acetato de potasio, entre otras (Mock et ál., 1986). La complejidad para recuperar los agentes utilizados y el hecho de que los solventes orgánicos son considerados tóxicos ha provocado el interés por reemplazarlos con sustancias menos dañinas al ambiente en este sentido, las sales y los líquidos iónicos son agentes de separación alternativos verdes con una capacidad favorable de ruptura de azeótropos para producir etanol absoluto (Figuro et ál., 2012; Zhaoyou et ál., 2016).

En el caso del cloruro de calcio, que es la sal principal del presente estudio, según la Directiva 1272/2008/EC no es una sustancia o mezcla riesgosa. Cada una de las sales propuestas para llevar a cabo la purificación de etanol deben ser utilizadas en su forma diluida por lo que el riesgo es aún menor. Al entrar en contacto con la piel puede causar irritación,

es nocivo por ingestión y puede irritar los ojos al entrar en contacto con estos. A altas concentraciones de cloruro de calcio inhaladas puede causar irritación de nariz y zona respiratoria superior con síntomas tales como dolor de garganta y tos. A largo plazo no posee ningún efecto nocivo y no se reportan efectos carcinogénicos. No es una sustancia riesgosa de acuerdo con el Reglamento (CE) No. 1272/2008 y OSHA 29 CFR 1910.1200. No es tóxico para el ambiente ni para los organismos acuáticos según definido por USEPA. No se requieren precauciones medioambientales especiales. Durante el proceso de destilación extractiva con sales, el etanol sale por la parte del destilado y la sal disuelta en agua sale por la parte de los fondos, por lo que la determinación de la concentración de sal puede llevarse a cabo mediante técnicas sencillas como volumetrías, gravimetrías, técnicas electroquímicas, entre otras. Esto con el objetivo de determinar la cantidad de agua y/o sal necesaria para que el cloruro de calcio pueda encontrarse nuevamente en la concentración necesaria para llevar a cabo el proceso de purificación de etanol (16.7 % en peso con respecto a la cantidad de etanol – agua a destilar). Esta es la principal ventaja del cloruro de calcio con respecto a otras sustancias, puesto que la recuperación es sencilla y no es un compuesto químico que se considere tóxico o contaminante.

Por otra parte, los solventes orgánicos más utilizados en la industria para llevar a cabo el proceso de purificación de etanol son el glicerol y el etilenglicol. El etilenglicol es un líquido incoloro usado en soluciones anticongelantes y para deshelar. La exposición a cantidades altas de etilenglicol puede dañar los riñones, el sistema nervioso, los pulmones y el corazón. El etilenglicol se ha encontrado en por lo menos 37 de los 1,699 sitios de la Lista de Prioridades Nacionales identificados por la Agencia de Protección Ambiental (EPA). Es un compuesto nocivo en caso de ingestión y puede provocar daños en los órganos tras exposiciones prolongadas o repetidas. Su descomposición térmica puede dar lugar a la liberación de vapores y gases irritantes. No debe liberarse al medio ambiente y deben evitarse condiciones de calor, llamas, fuentes de ignición, agua (absorbe rápidamente) e incompatibles. El etilenglicol figura en la lista de sustancias peligrosas (*Hazardous Substance List*) ya que ha sido citado por DOT y la NFPA (Curiel Balsera et ál., 2005).

El glicerol, también conocido como glicerina, al líquido incoloro y espeso que forma la base de la composición de los lípidos. Es un compuesto alcohólico con tres grupos –OH

(hidroxilos). La sustancia se descompone al arder, en contacto con superficies calientes u oxidantes fuertes, bajo la influencia de sustancias higroscópicas, produciendo acroleína. Reacciona con oxidantes fuertes originando riesgo de incendio y explosión (Pagliaro et ál., 2007), lo que refleja un mayor cuidado y protección en comparación con las sales inorgánicas. Las técnicas para la recuperación de estos solventes incluyen procesos como ósmosis inversa, esto aumenta la complejidad y desventajas de llevar a cabo el proceso mediante destilación extractiva con solventes, así mismo, la industria en los últimos años ha buscado propuestas para reemplazarlos, por lo que el trabajo con sales se presenta como una alternativa viable para purificar etanol (Smestad, 2016).

Capítulo 4 Planteamiento del problema

Existe mucha información teórica sobre la destilación extractiva con sales, sin embargo, la información sobre cómo llevar a cabo este proceso de manera experimental es limitada, por lo que en el presente trabajo se plantea el uso de la información teórica para poder generar las condiciones que permitan la implementación de este proceso a nivel laboratorio, para esto se hace uso del software comercial Aspen Plus®. De ahí la importancia de llevar a cabo este trabajo.

En la División de Ciencias Naturales y Exactas (DCNE) de la Universidad de Guanajuato, se cuenta con una columna de destilación experimental dentro del Laboratorio de Bioprocesos Industriales (LABPI). Es una columna de destilación en continuo modelo DVI/3000/S de la marca PIGNAT S.A. (Figura 4.1). Con la cual se desarrolla una metodología de uso para el proceso de destilación extractiva con el simulador Aspen Plus® y de esta manera encontrar las condiciones preliminares que permitan llevar a cabo el proceso a nivel experimental. Las características de esta columna se describen a continuación:



Figura 4.1. Columna de destilación en continuo modelo DVI/3000/S. PIGNAT S.A.

En la Figura 4.2 se puede observar el esquema de la columna con cada uno de los elementos enumerados. Este esquema permite identificar rápidamente cada parte en la columna experimental y su respectiva descripción, estableciendo los límites de operación que serán utilizados en la simulación del proceso para poder representar lo más cercano a la realidad.

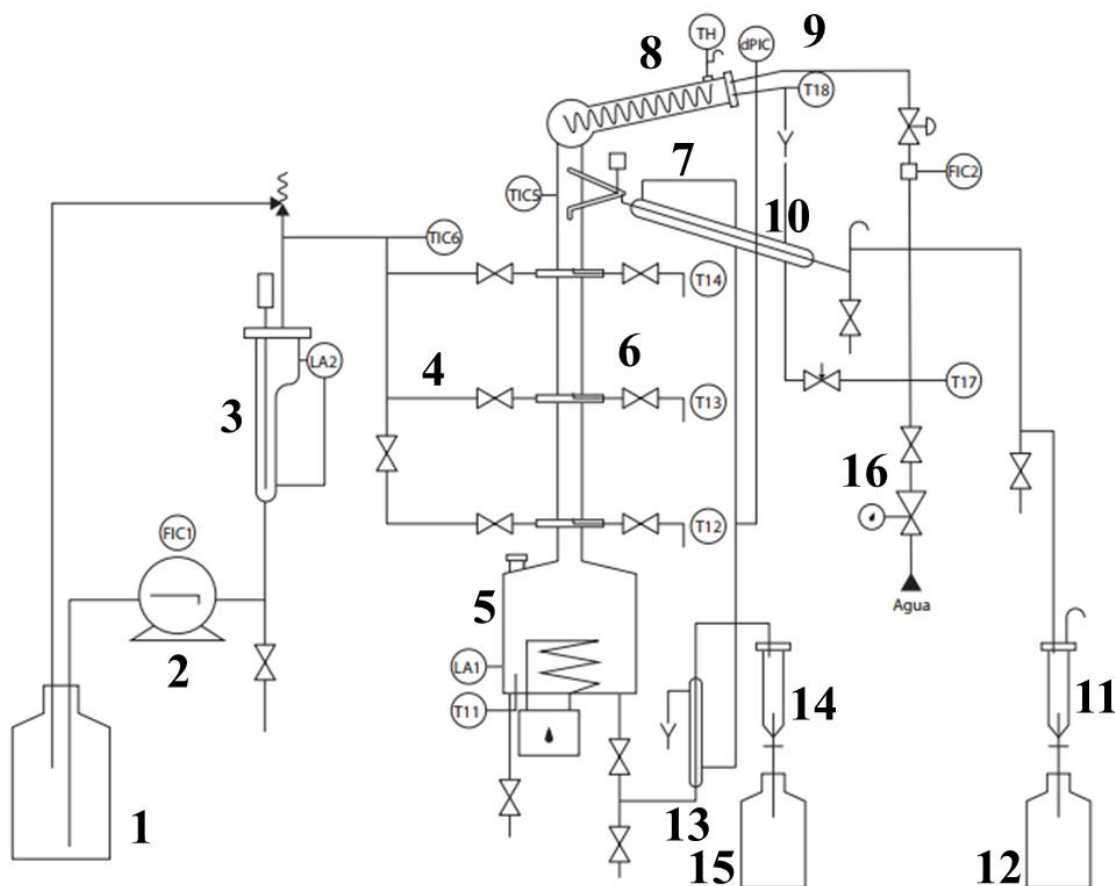


Figura 4.2. Diagrama de identificación de elementos para columna de destilación DVI/3000/S

4.1. Descripción de elementos de la columna

1. Tanque de almacenamiento de la dilución a destilar, capacidad de 20 litros.
2. Bomba dosificadora de flujo regulable entre 0 y 25 litros por hora.
3. Precalentamiento por resistencia eléctrica (1000 W).

4. Sistema de introducción de la mezcla a destilar en los tres niveles de la columna con una válvula de aislamiento para cada nivel de alimentación.
5. Hervidor cilíndrico con calentamiento por resistencia eléctrica de acero inoxidable (2000 W).
6. Columna de vidrio DN50 con 15 platos de campana DN50 instalados en tres tramos.
7. Cabeza de reflujo con medición de la temperatura, sistema de reflujo por válvula de mando electromagnético.
8. Condensador de coraza de vidrio y serpentín interno de acero inoxidable.
9. Respiradero general de la columna con termostato y punto de medición de presión diferencial.
10. Trasiego de los destilados saliendo de la cabeza de reflujo.
11. Receta de vidrio con graduación y capacidad de 1 litro.
12. Tanque de almacenamiento de los residuos, capacidad de 10 litros.
13. Trasiego del residuo con intercambiador tipo Liebig para el enfriamiento.
14. Receta de vidrio con graduación y capacidad de 1 litro.
15. Tanque de almacenamiento de los residuos, capacidad de 10 litros.
16. Circuito de agua de enfriamiento con reductor de presión, válvula de aislamiento y medidores de temperatura a la entrada y salida del agua del condensador.

Considerando el condensador como la etapa número uno y el rehervidor como la etapa número 17, la columna puede ser alimentada por la etapa 5, la etapa 11 y en el rehervidor. El diámetro de la columna es de 6 cm y la distancia entre cada plato es de 6 cm. Los platos son de tipo capucha de burbujeo.

El proyecto se puede dividir en tres fases principales: (1) modelado del proceso, (2) simulación y validación e (3) implementación. En el presente trabajo se llevaron a cabo 2 de las 3 fases del proyecto.

Capítulo 5 Metodología

5.1. Modelado del proceso

La simulación del proceso de destilación extractiva con sales, en lo que respecta a la purificación de etanol, se ha desarrollado como base para el trabajo futuro de la implementación a nivel laboratorio en la columna DVI/3000/S. En el Capítulo 4 se describe esta columna sobre la que se llevará a cabo el trabajo de simulación.

En esta primera sección se selecciona el modelo termodinámico y se realiza cada uno de los ajustes necesarios para poder llevar a cabo las simulaciones que permitan predecir el comportamiento de la mezcla etanol-agua en presencia de las sales. En este trabajo se utiliza el CaCl_2 para ejemplificar la metodología, puesto que ha sido la principal sal propuesta y analizada para purificar etanol. E-NRTL-RK fue el modelo seleccionado como se explica en el Capítulo 3. Principalmente por la presencia de sales y que este modelo considera los parámetros de interacción binaria, pares molécula – molécula y molécula-electrolito.

Para llevar a cabo el modelado termodinámico, se crea un nuevo documento en el software, para el presente trabajo de hace uso de la versión Aspen Plus V11 - aspenONE®. Se deben seleccionar los compuestos participantes en el proceso como se muestra en la Figura 5.1.

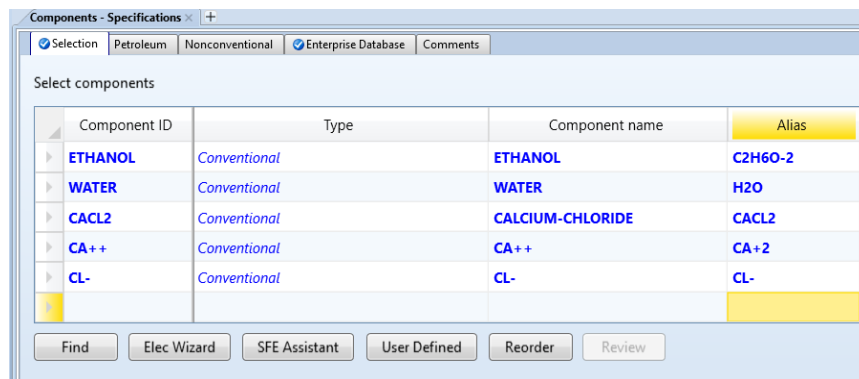


Figura 5.1. Selección de compuestos participantes.

Entre los compuestos participantes además del etanol, el agua y el cloruro de calcio, es necesario agregar los iones correspondientes a la disociación de la sal, lo que conlleva la presencia de dos compuestos más (Ca^+ y Cl^-).

Una vez cargados los compuestos, se selecciona el modelo termodinámico (E-NRTL-RK) como se observa en la Figura 5.2.

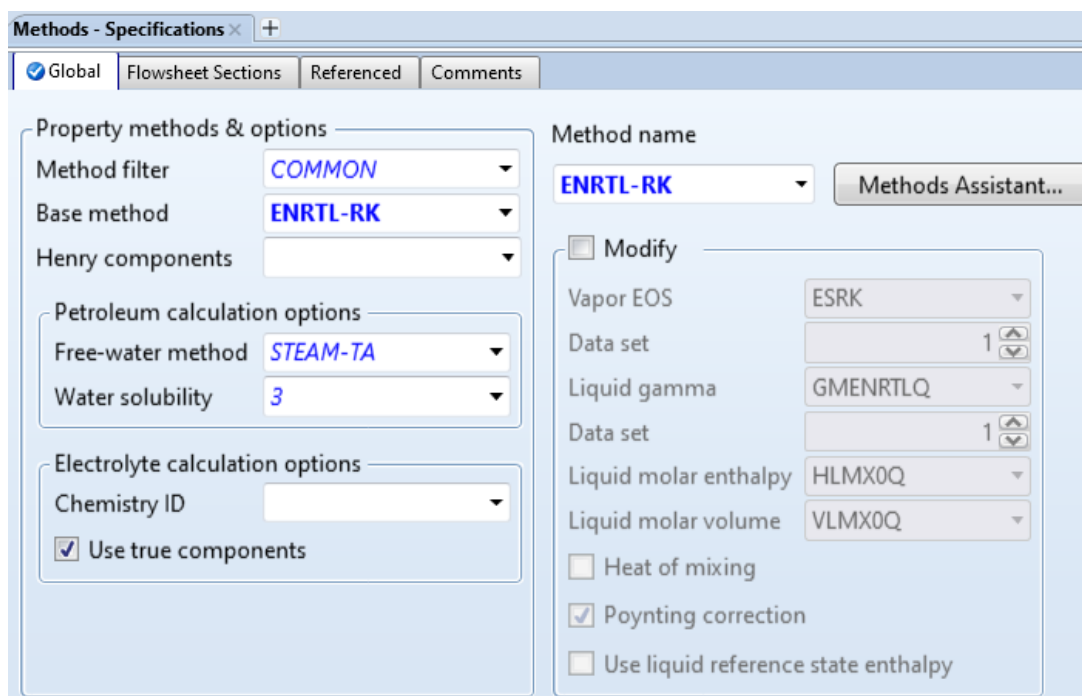
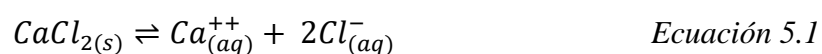


Figura 5.2. Selección del modelo termodinámico.

Ya con los compuestos agregados, es necesario crear una nueva reacción dentro del simulador para representar la disociación de la sal. En el caso del cloruro de calcio, la reacción de disociación se observa en la Ecuación 5.1.



Esta reacción se agrega creando un “Chemistry ID” y se configura la descripción de la reacción como se observa en la Figura 5.3. Seleccionando el tipo de reacción (disociación), el electrolito disociado y el coeficiente estequiométrico de los iones.

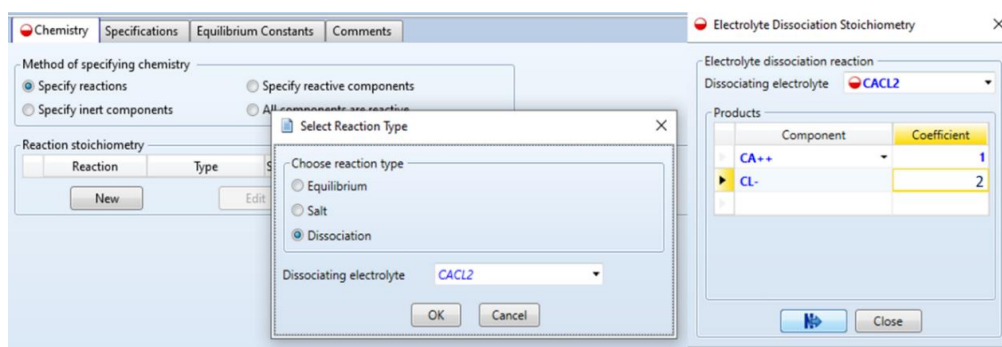


Figura 5.3. Creación de reacción de disociación.

Los parámetros de interacción pueden ser establecidos de dos maneras: generación a partir de regresión de datos experimentales, como se explica en el Apéndice B, o haciendo uso de datos reportados en la literatura de manera directa como los mostrados en la Tabla 3.2.

En la presente metodología se establecen los parámetros de interacción molécula – molécula y molécula – electrolito directamente en el simulador. Las ecuaciones del modelo de coeficiente de actividad E-NRTL-RK del electrolito asimétrico (GMENRTLQ) con estados de referencia asimétricos para iones en disolución infinita en solución acuosa permite cargar los parámetros de forma directa en las ecuaciones del simulador. En el Apéndice A se detalla cada una de las ecuaciones de este modelo y la razón por la que se colocan los valores en cada parte del simulador como se explica a continuación.

Aspen Plus®, de forma predeterminada completa los parámetros para el sistema cloruro de calcio – agua. Estos parámetros se encuentran en el simulador dentro de las carpetas de “*Electrolyte Pair*” bajo el nombre de GMENCC – 1 y GMENCC – 1. Estos valores correspondientes a las interacciones molécula – electrolito que vienen cargados por default en el simulador deben ser limpiados, como se muestra en la Figura 5.3. Los nombres que se les da en el simulador a todas las interacciones molécula – electrolito son los siguientes: GMENCC – 1, GMENCD – 1, GMENCE – 1 y GMENCN – 1.

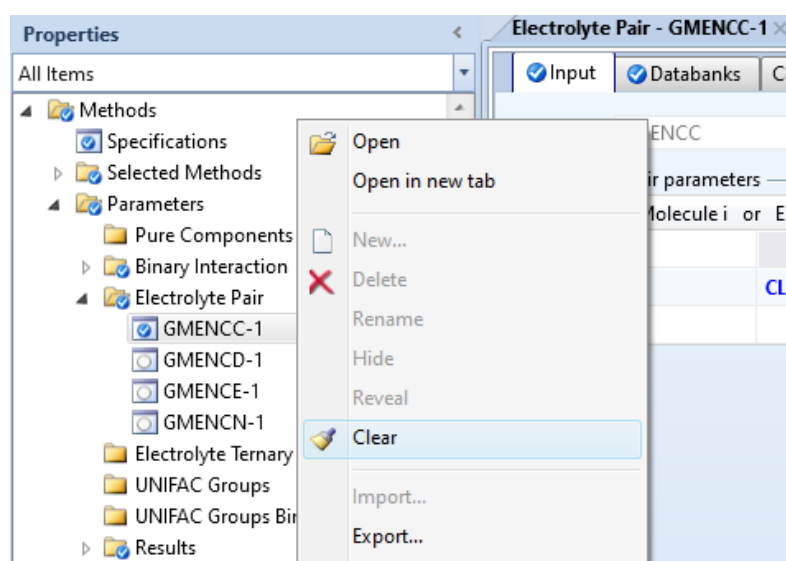


Figura 5.4. Limpieza de parámetros de interacción molécula - electrolito.

Una vez limpiados los parámetros precargados, es necesario agregar los valores que corresponden a lo encontrado experimentalmente y reportado en la literatura para este tipo de interacciones. En la Figura 5.5 y Figura 5.6 se observa cómo deben ser agregados los valores correspondientes a las interacciones molécula – electrolito. Los parámetros GMENCC-1 con el valor correspondiente a $\tau_{m,ca} \neq \tau_{ca,m}$ y los parámetros GMENCN – 1 son los valores correspondientes a $\alpha_{m,ca} = \alpha_{ca,m}$ para este sistema con electrolitos.

Molecule i or Electrolyte i	Molecule j or Electrolyte j	Value
WATER	CA++	11.623
CA++	CL-	-5.848
ETHANOL	CA++	25.032
CA++	CL-	-13.938

Figura 5.5. GMENCC – 1. Interacciones molécula – electrolito (τ).

Molecule i or Electrolyte i	Molecule j or Electrolyte j	Value
ETHANOL	CA++	0.06
WATER	CA++	0.2

Figura 5.6. GMENCN – 1. Interacciones molécula – electrolito (α).

Ya agregados los parámetros necesarios para el desarrollo de la simulación, es necesario agregar los datos faltantes para los componentes de interés y que pueden ser extraídos de varias bases de datos de Aspen. Esto se realiza haciendo clic en “Retrieve Parameters” en la barra de herramientas de la pestaña “Home”, como se observa en la Figura 5.7.

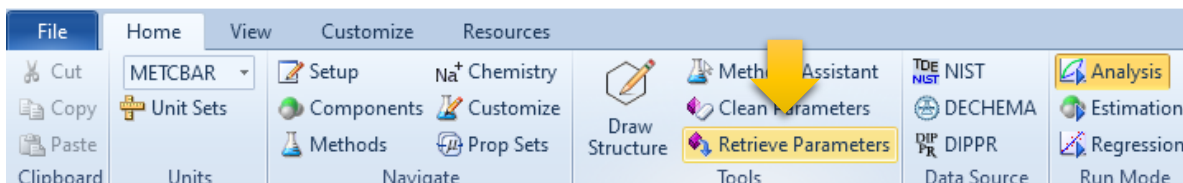


Figura 5.7. Importación de propiedades de las distintas bases de datos de Aspen Plus®.

Los últimos parámetros requeridos para el modelado son los de interacción binaria entre el etanol y el agua. Estos parámetros se deben encontrar mediante el sistema de regresión de datos de Aspen Plus® y dependerán en su totalidad de los datos de equilibrio seleccionados. Los datos utilizados en el presente trabajo son los reportados por (Lei et ál., 2002), presentados en la Tabla 5.1 debido a que se tienen varios puntos, lo que permite un mejor análisis de datos mediante regresión. Pueden ser utilizados los datos que se consideren convenientes, puesto que hay suficiente información reportada para la mezcla etanol – agua.

Tabla 5.1. Datos de equilibrio líquido – vapor a 1 atm de presión para el sistema etanol (1) – agua (2), fracción molar de la fase líquida (x_1) y fase vapor (y_1).

Temperatura (K)	x_1	y_1
373.124	0.000	0.000
370.723	0.005	0.074
364.723	0.035	0.277
361.823	0.054	0.349
359.123	0.090	0.437
356.123	0.186	0.521
354.523	0.329	0.581
352.323	0.548	0.674
352.023	0.640	0.720
351.923	0.760	0.788
351.423	0.871	0.875
351.423	0.916	0.914
351.523	0.951	0.946
351.423	0.984	0.980
351.723	1.000	1.000

El modelo E-NRTL-RK no carga ningún parámetro de interacción binaria para este compuesto, lo que provoca que inicialmente el modelo no logre predecir el azeótropo, provocando error en cualquier simulación realizada sin el ajuste de estos parámetros.

El ajuste de datos de equilibrio al modelo termodinámico se lleva a cabo con el software Aspen Plus® de la siguiente manera:

1) Limpieza de parámetros

De manera directa, el modelo no carga ningún parámetro de interacción del modelo E-NRTL-RK en la simulación, sin embargo, es necesario eliminar cualquier valor que se llegue a encontrar cargado en esta pestaña dentro del simulador para que la regresión pueda calcularlos y rellenar de forma automática los valores del modelo con los valores encontrados mediante la regresión de datos experimentales. Para eliminar estos parámetros se debe acceder a la carpeta “*Binary Interaction*” dentro de la carpeta de parámetros en las propiedades del sistema. En esta carpeta se ubican los parámetros de interacción con el nombre NRTL-1. Una vez ubicados, es necesario limpiarlos como se observa en la Figura 5.8.

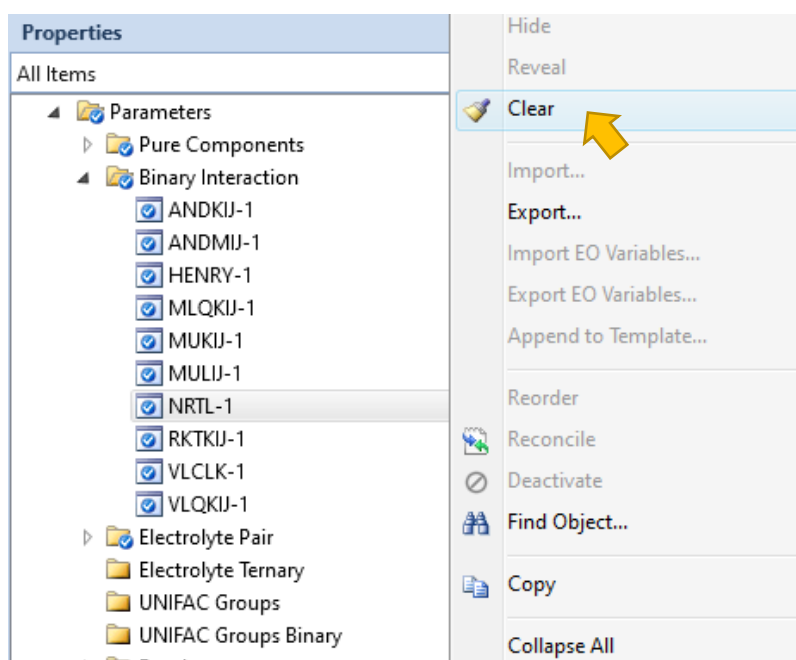


Figura 5.8. Limpieza de parámetros de interacción binaria en el simulador Aspen Plus®.

2) Captura de datos

Para realizar la regresión de datos es necesario activar esta función dentro del simulador. En la barra de herramientas, dentro de la pestaña “*Home*” se encuentran tres funciones de trabajo principales: *Analysis*, *Estimation* y *Regression*. De forma predeterminada viene la función “*Analysis*”, pero para poder calcular los parámetros de interacción restantes, se selecciona la función “*Regression*” como se observa en la Figura 5.9.

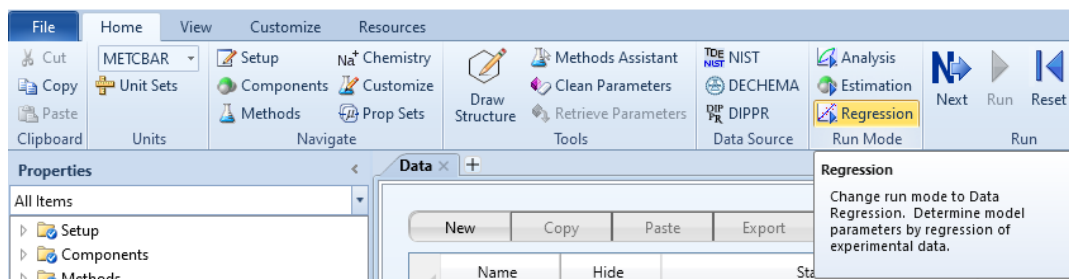


Figura 5.9. Activación del módulo de regresión en el simulador.

Una vez activado el módulo de regresión, en la barra de propiedades se observan dos carpetas incompletas (marcadas con color rojo). Una de ellas es la carpeta “Data” la cual se selecciona y se crea una nueva carpeta en la cual podemos seleccionar el tipo de datos que serán agregados en esta carpeta. Al tratarse de parámetros de interacción de una mezcla, se selecciona la opción “Mixture” como se observa en la Figura 5.10.

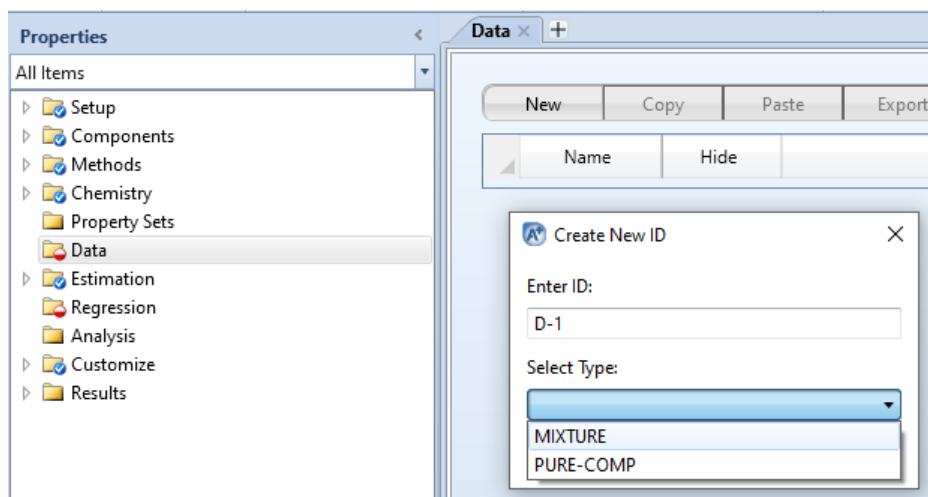


Figura 5.10. Carpeta para agregar datos experimentales.

Se crea automáticamente un apartado que solicita los compuestos de interés en la captura de datos experimentales, en este caso el etanol y el agua, así como las condiciones de los datos con los que se cuenta. Los datos de la Tabla 5.1 son los utilizados para esta sección, estos datos son reportados a presión constante de 1 atm, por lo que se selecciona datos TXY en el simulador, que son datos de equilibrio líquido – vapor a presión constante. En la Figura 5.11 se muestran los compuestos de interés seleccionados y el tipo de datos que serán cargados, así como la condición de presión a la que fueron encontrados.

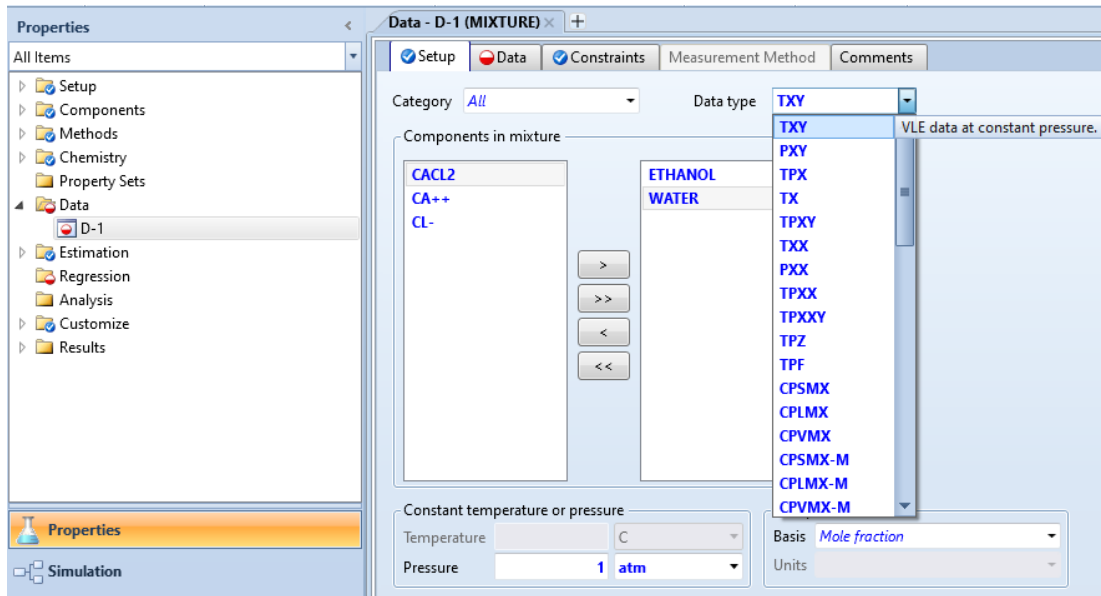


Figura 5.11. Selección de compuestos y tipo de datos equilibrio experimentales.

Posteriormente, se accede a la sección “Data” ubicada dentro de la misma pestaña. En esta parte se deben agregar los datos de equilibrio líquido – vapor, los cuales son temperatura y composición (Figura 5.12). Al ser solo dos compuestos, al agregar la composición del líquido o vapor de un compuesto, automáticamente se agregará la composición del otro compuesto.

Usage	TEMPERATURE	X	X	Y	Y
	C	ETHANOL	WATER	ETHANOL	WATER
STD-DEV	0.1	0.1%	0%	1%	0%
DATA	372.95	0.0000	1	0.0000	1
DATA	372.15	0.0097	0.9903	0.1035	0.8965
DATA	368.25	0.0270	0.973	0.2248	0.7752
DATA	364.25	0.0427	0.9573	0.2967	0.7033
DATA	362.95	0.0646	0.9354	0.3612	0.6388
DATA	359.05	0.1476	0.8524	0.4870	0.513
DATA	356.65	0.2144	0.7856	0.5475	0.4525
DATA	354.45	0.3182	0.6818	0.5810	0.419
DATA	353.65	0.4013	0.5987	0.6137	0.3863
DATA	353.45	0.5008	0.4992	0.6485	0.3515
DATA	353.05	0.5884	0.4116	0.6915	0.3085
DATA	352.15	0.6980	0.302	0.7520	0.248
DATA	351.95	0.7857	0.2143	0.8049	0.1951
DATA	351.45	0.8448	0.1552	0.8515	0.1485

Figura 5.12. Captura de datos de ELV.

Aspen Plus® cuenta en su base de datos con valores de equilibrio para distintas mezclas, estos valores pueden ser importados si así se desea o pueden ser agregados manualmente como es el caso. Para agregar datos directamente de Aspen, se debe seleccionar la opción “Retrieve TDE Binary Data” la cual permite al usuario seleccionar dentro de una lista de datos a diferentes condiciones con sus respectivas referencias bibliográficas. Una vez que se tienen capturados los datos experimentales se procede a la regresión.

3) Regresión

Para la regresión, se debe entrar a la carpeta “Regression” y crear un nuevo caso de análisis (Figura 5.13).

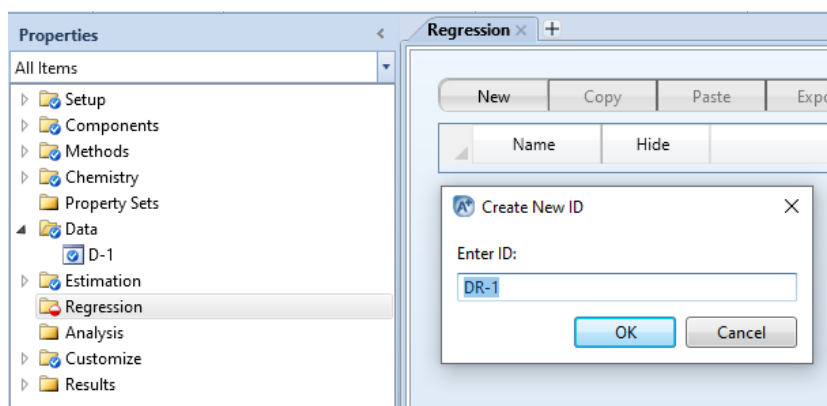


Figura 5.13. Creación de nuevo caso de regresión.

El software automáticamente genera una pestaña de navegación, la cual debe ser completada con el modelo termodinámico que se está utilizando, los datos experimentales y el tipo de cálculo a realizar (regresión o evaluación).

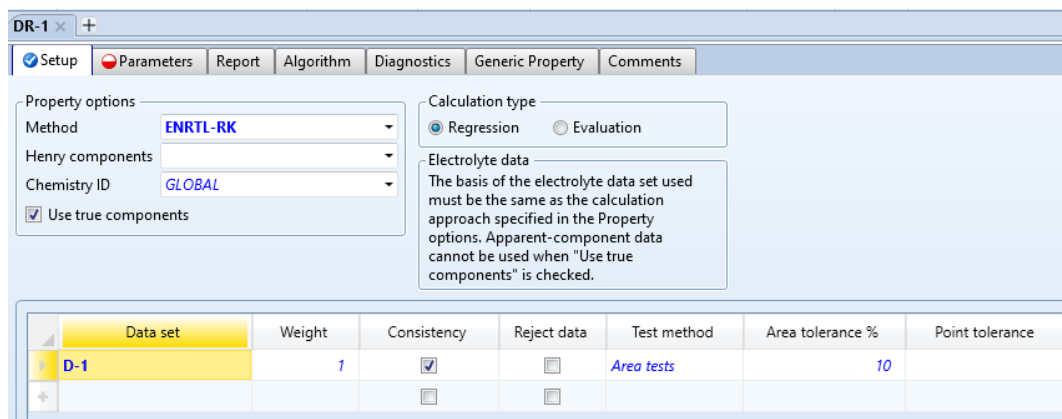


Figura 5.14. Configuración de sistema de regresión.

La información seleccionada se puede observar en la Figura 5.14. En donde D-1 es el nombre de los datos experimentales ingresados por el usuario.

Finalmente, dentro de la misma pestaña de la configuración (*Setup*) se encuentra la sección “*Parameters*”, en donde se realizará la configuración de los parámetros a estimar como valores iniciales, límites y parámetro de interés. Los límites fueron seleccionados de manera heurística debido a que existe gran cantidad valores para estos parámetros reportados en la literatura y todos tienen valores cercanos. Estos límites pueden ser ampliados y el resultado será similar, sin embargo, al ampliar los valores de búsqueda se requiere mayor tiempo de cómputo. La configuración seleccionada se puede observar en la Figura 5.15, basada en la metodología propuesta por Smestad (2016) para estos compuestos, con esto se cumplen todos los requisitos y puede correrse el programa para llevar a cabo la regresión.

Parameters to be regressed			
Type	Binary parameter	Binary parameter	
Name	NRTL	NRTL	
Element	1	1	
Component or	ETHANOL	WATER	
Group	WATER	ETHANOL	
Usage	Regress	Regress	
Initial value	-1	4	
Lower bound	-10	-10	
Upper bound	10	10	
Scale factor	1	1	
Set $A_{ji} = A_{ij}$	No	No	

Figura 5.15. Parámetros de interacción binaria a ser estimados mediante regresión para el sistema etanol - agua.

Para corroborar que se ha completado la regresión de datos, se debe entrar nuevamente a la carpeta “*Binary Interaction*” en donde se encuentran los parámetros NRTL

– 1 que fueron limpiados al inicio del problema. Dentro de esta pestaña deben encontrarse los parámetros de interacción generados. Estos se encontrarán marcados con R – (Nombre de la carpeta de datos experimentales agregados) como la base de datos principal y no una base de datos de Aspen, corroborando que han sido obtenidos mediante regresión como se observa en la Figura 5.16. Una vez completados todos los parámetros se puede llevar a cabo el análisis del modelo con datos experimentales para validar el modelo termodinámico y posteriormente llevar a cabo las simulaciones deseadas.

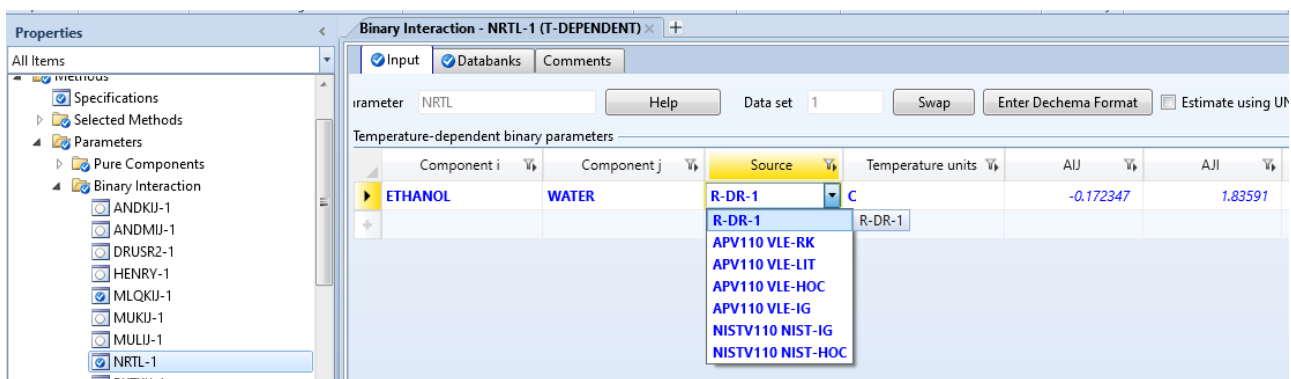


Figura 5.16. Parámetros de interacción binaria obtenidos mediante regresión de datos experimentales.

5.2. Simulación y validación

En el proceso de simulación y validación, se hace uso del software Aspen Plus® con el modelo termodinámico ajustado para validar procesos de destilación extractiva con sales reportados en la literatura, esto con el objetivo de verificar que el modelo termodinámico predice de forma adecuada la separación de la mezcla etanol – agua en presencia de sales a las condiciones propuestas por diversos autores, así como la veracidad de los datos reportados.

Una vez realizado el análisis del modelo termodinámico, se lleva a cabo la simulación de una columna de destilación de nivel laboratorio marca Pignat modelo DVI/3000/S con la que se cuenta en el laboratorio “Laboratorio de Bioprocesos Industriales”, en la que se implementará el proceso de forma continua. Esta columna fue descrita en el Capítulo 4, y la simulación se limita a las condiciones de operación de la columna. El flujo de alimentación

queda limitado a la máxima capacidad de la bomba (25 litros/hora). Este flujo se regula hasta encontrar un valor que permita la separación de la mezcla y no se exceda la carga térmica permitida por el rehervidor con resistencia eléctrica de 2 kW. Se hace uso de la secuencia de separación propuesta por Pinto y Lintomen (2000). Esta secuencia tiene una columna de destilación preconcentradora, en la cual el etanol es destilado hasta la concentración azeotrópica (95.6 % en peso), posteriormente una columna de destilación extractiva que permite obtener etanol purificado por el destilado y agua con sal por el fondo, finalmente, un proceso de recuperación de la sal. Debido a que se cuenta sólo con una columna, esta será utilizada para preconcentrar el etanol que será alimentado al 10% p/p y será acumulado hasta contar con la cantidad suficiente para poder llevar a cabo el proceso de destilación extractiva dentro de la misma columna.

5.2.1. Columna preconcentradora

Para esta parte del proceso, se cargaron los compuestos involucrados en la simulación como se explica en la primera sección de este capítulo. Una vez seleccionado el modelo termodinámico y ajustados todos los parámetros requeridos, se corre el programa para que se generen los datos de equilibrio. Es conveniente realizar diagramas x-y con el simulador, con el objetivo de observar el comportamiento del modelo termodinámico y para asegurar que predice el azeótropo, también es posible realizar la comparación entre los datos que predice el modelo termodinámico y los datos experimentales que fueron utilizados para generar la regresión y ajuste de parámetros.

En el software Aspen Plus® los equipos que pueden ser utilizados se encuentran como “módulos”, ubicados en la parte inferior del espacio de trabajo (*Main Flowsheet*). Para sistemas de destilación, el módulo *Radfrac* es el más utilizado ya que hace uso las ecuaciones de destilación rigurosa y permite trabajar con modelos de equilibrio y no equilibrio. En este trabajo se decidió trabajar con el modelo de equilibrio, debido a que las dimensiones permitidas por el simulador son superiores a las de la columna de destilación experimental utilizada como base.

La columna preconcentradora sólo requiere de una alimentación y dos salidas de material (destilado y fondos) estas corrientes son colocadas, posteriormente, deben ser

especificadas las condiciones de operación de la columna y de la corriente de alimentación, como se describe en la Figura 5.17.

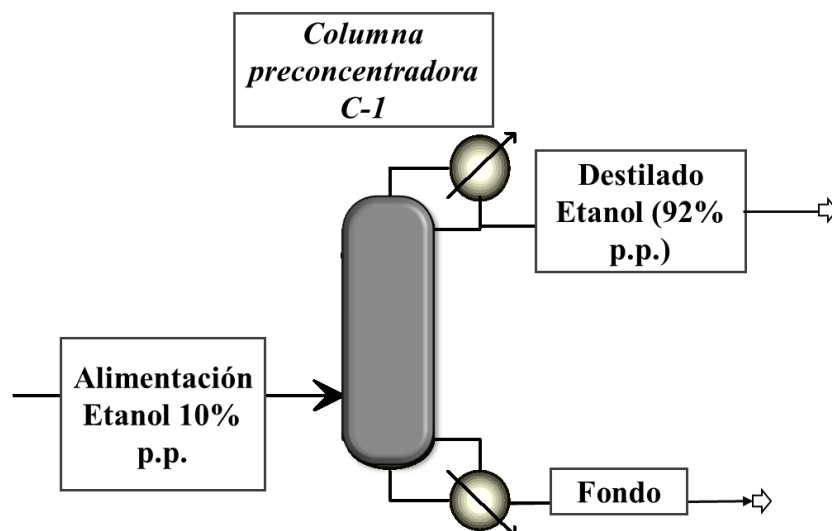


Figura 5.17. Esquema de columna de destilación preconcentradora (C-1) de etanol.

5.2.1.1. Alimentación de la mezcla

En la corriente de alimentación, debe ser especificada la temperatura, presión, flujo y composición de los compuestos participantes. Inicialmente, se seleccionó un flujo de 25 kg/h que es el máximo permitido por la bomba. Este valor fue reducido hasta que no se excediera la carga térmica de la resistencia eléctrica y la hidráulica de la columna dentro del simulador no provocara errores de inundación o secado de etapas.

En el Capítulo 6 se encuentran los valores finales que se utilizaron para el proceso. La composición de los compuestos se establece en el simulador, colocando una fracción másica del 0.1 de etanol y 0.9 de agua, alimentados a presión atmosférica (1 atm) y una temperatura de 78°C como lo propuesto por Pinto y Lintomen (2000) debido a que es una temperatura inferior y cercana al punto de ebullición de la mezcla etanol – agua (84.6 °C).

5.2.1.2. Condiciones de la columna

Una vez cargadas las condiciones de la mezcla, se establecen las condiciones operativas de la columna. Se establece el cálculo en equilibrio con 17 etapas y convergencia azeotrópica. El flujo de destilado, inicialmente se coloca en 2.5, lo equivalente al etanol alimentado en la mezcla total y una relación de reflujo (L/D) de 4. Se selecciona la etapa número 5 como alimentación. La presión de operación de la columna se traduce en la presión atmosférica del estado de Guanajuato, la cual es de 79377 Pascales. La presión diferencial de la columna es de 14 mbar haciendo uso de platos y de 7 mbar con columna de empaques.

5.2.1.3. Especificaciones de diseño y etapa de alimentación

Una vez establecidas las condiciones de la columna y la alimentación de la mezcla, se establecen algunas especificaciones con el objetivo de encontrar los valores que permitan un mejor desarrollo del proceso, para ello, se hace uso de la herramienta del simulador para las especificaciones de diseño. Se establece como condición una recuperación del 99% y una concentración del 93 % p/p de etanol en el destilado, variando la relación de reflujo y el flujo de destilado. Una vez colocadas las especificaciones de diseño, se hace uso de las diferentes etapas de alimentación permitidas por la columna experimental (5, 11 y 17) para determinar la etapa que consuma la menor cantidad de energía en el rehervidor.

5.2.2. Columna extractiva

Para la simulación de la columna extractiva, se realizó el mismo procedimiento que, para la preconcentradora, con la diferencia de que en lugar de una alimentación se agregaron dos al módulo *Radfrac* en el *Main Flowsheet* de Aspen Plus®. Una alimentación con la mezcla previamente concentrada por la parte inferior de la columna y otra alimentación de la sal disuelta por la etapa superior de la columna en las etapas que es posible alimentar a la columna.

En el caso del cloruro de calcio, es necesario añadir 16.7% p/p de sal con respecto a la cantidad total de mezcla etanol – agua que será separada, es decir, por cada 100kg de etanol – agua a separar, serán necesarios 16.7kg de cloruro de calcio para poder llevar a cabo de manera eficiente la ruptura del azeótropo en la mezcla problema. Sin embargo, para las otras

sales analizadas en el presente trabajo (*LiCl*, *KI* y *NaCl*) no existe información concreta de la cantidad necesaria para llevar a cabo la purificación del etanol. Existen datos de equilibrio para corroborar que con estas sales es posible romper el azeótropo de la mezcla etanol – agua, así mismo, los parámetros de interacción que predicen el comportamiento de la mezcla en presencia de estas sales. La gran mayoría de estos datos experimentales fueron encontrados haciendo uso de soluciones saturadas de sal y la información es limitada. En el presente trabajo se hace uso de estas sales con las cantidades mínimas que permitan una adecuada purificación de etanol en el proceso de destilación extractiva llevada a cabo en el simulador, esto es posible debido a que se cuenta con los parámetros de interacción entre estas sales y la mezcla problema, por lo que el modelo termodinámico puede ser ajustado para predecir el comportamiento de la mezcla con cada una de las sales propuestas.

Es de considerarse que la gran mayoría de trabajos reportados no toma en cuenta la dilución de las sales para llevar a cabo el proceso a nivel laboratorio o planta piloto, por lo que debe realizarse un análisis para cada sal en solución y determinar las condiciones a las que pudiese ser alimentada sin afectar severamente las bombas y partes metálicas de la columna.

La Figura 5.18 es una representación de la columna de destilación extractiva y la disposición de las corrientes de proceso. A esta columna se alimenta etanol al 92% p/p obtenido en la columna preconcentradora e inicialmente se utiliza de esta misma solución para diluir la sal para ser alimentada. Tomando el cloruro de calcio como la principal sal a analizar, por cada gramo de sal se agregan 2 gramos de solución etanol – agua para diluirla, esto debido a que la solubilidad del cloruro de calcio en agua es de 74.5 g/100 ml (a 20 °C). Con la cantidad de solución agregada se tiene una concentración de 50g de sal por cada 100ml de solvente, encontrándose en un valor inferior a la solubilidad máxima de la sal.

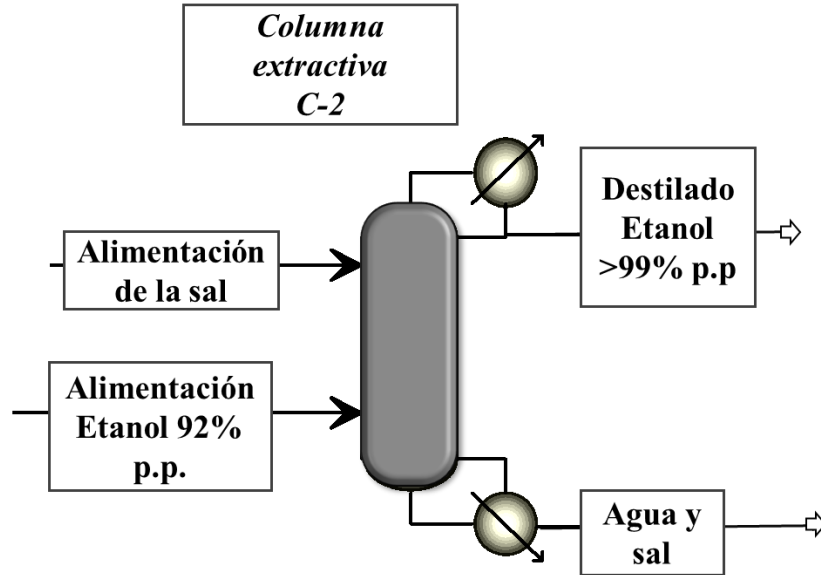


Figura 5.18. Proceso de destilación extractiva (C-2) con sales inorgánicas.

El flujo de alimentación inicial de etanol azeotrópico (25 kg/h) es dividido para poder diluir la sal y esto no interfiera en la cantidad de sal necesaria para llevar a cabo la simulación, debido a que, si se utiliza una mayor cantidad de solvente, será necesario agregar una mayor cantidad de sal debido a que se encuentra relacionada directamente con el flujo total de la mezcla etanol – agua a separar, independientemente de si es usada para diluir la sal. En la Tabla 5.2 se encuentran todos los valores iniciales que fueron utilizados para la C-1 y C-2.

5.2.3. Resumen de valores iniciales

Los valores iniciales para cada simulación fueron propuestos a partir de las limitaciones que posee la columna, esto con el objetivo de reducir las condiciones operativas que no permitan el funcionamiento del equipo experimental para así obtener los mejores parámetros preliminares de operación para la futura implementación del proceso a nivel laboratorio. En la Tabla 5.2 se encuentran los valores iniciales utilizados para realizar las simulaciones y los resultados obtenidos haciendo uso de cloruro de calcio.

Tabla 5.2 Condiciones dadas por la simulación (10% en peso de etanol). Preconcentración y Columna extractiva.

Variable	Unidad	Preconcentración	Columna extractiva
Flujo de alimentación etanol – agua	kg/h	25	15
Composición de etanol	% en peso	10	92
Etapas de alimentación		5	17
Flujo de alimentación de sal	kg/h	N/A	4.17
Flujo para dilución de sal	kg/h	N/A	10
Plato de alimentación de la sal disuelta		N/A	5
Carga térmica del rehervidor	Watts	4662	13580
Relación de reflujo (L/D)		6.65	1.5
Temperatura de la alimentación.	°C	78	78
Flujo de Destilado (D)	kg/h	2.1	22
Concentración de etanol en el destilado.	% en peso	92	99

*N/A: No aplica

Los valores iniciales establecidos exceden la carga térmica de la columna de destilación experimental y se generan problemas de inundación en los platos debido a las dimensiones de estos, por este motivo, los valores fueron adaptados hasta encontrar los mejores resultados, basado en trabajos experimentales que han sido realizados en la misma columna de destilación.

Capítulo 6 Resultados y discusión

En el presente Capítulo se presentan y analizan los resultados obtenidos para el proceso de purificación de etanol usando sales inorgánicas mediante simulación.

6.1. Validación de modelo termodinámico

La regresión del conjunto de datos experimentales permitió determinar los parámetros para el sistema ternario de etanol – agua – cloruro de calcio. Además, el ajuste de los parámetros al modelo de cloruro de calcio demuestra que el modelo asimétrico E-NRTL es completamente válido para su uso en un sistema mixto de solventes donde uno de los solventes es agua, validando el trabajo realizado por Llano Restrepo (2003) quienes modelaron el sistema ternario de solvente mixto de la misma mezcla haciendo uso de los modelos termodinámicos E-NRTL y UNIQUAC-E basado en el uso cálculo de las propiedades termodinámicas a partir de datos experimentales.

La modificación de los parámetros del modelo termodinámico empleado (E-NRTL-RK) dentro del simulador con los datos experimentales reportados en la literatura logran el funcionamiento adecuado de la mezcla etanol-agua en presencia de CaCl_2 , inicialmente prediciendo de manera correcta la presencia del azeótropo en la mezcla y posteriormente una ruptura efectiva de este en las simulaciones, reflejando resultados similares a los procesos ya reportados por otros autores experimentales (Soares et ál., 2014) y de simulación (Alberto et ál., 2017).

Los parámetros molécula – molécula y molécula – electrolito que finalmente fueron utilizados para llevar a cabo las simulaciones se encuentran en la Tabla 3.2 del Capítulo 3 para el cloruro de litio, yoduro de potasio, cloruro de sodio y cloruro de calcio, en los cuales puede observarse que cada valor de parámetro de interacción se encuentra en el mismo orden de magnitud. Del mismo modo, fue necesario cargar la reacción de disociación para cada una de las sales participantes, así como las propiedades físicas de los compuestos puros y de la mezcla. Cada una de las sales fue utilizada para llevar a cabo el proceso de destilación extractiva y así poder encontrar la mejor alternativa para implementar este proceso.

Para la interacción binaria entre el etanol y el agua, se obtuvieron mediante la regresión de parámetros con datos experimentales los valores $a_{ij} = -0.1795$, $a_{ji} = 2.073$ y $c_{ji} =$

$c_{ij} = 0.3$ del modelo NRTL. Estos valores son los utilizados para llevar a cabo las simulaciones y son necesarios como se explica en el Apéndice A.

En la Figura 6.1 se muestra el diagrama x - y para la mezcla etanol-agua, generada a partir de datos experimentales de equilibrio y datos generados mediante regresión con los parámetros de interacción modificados para el modelo termodinámico E-NRTL.

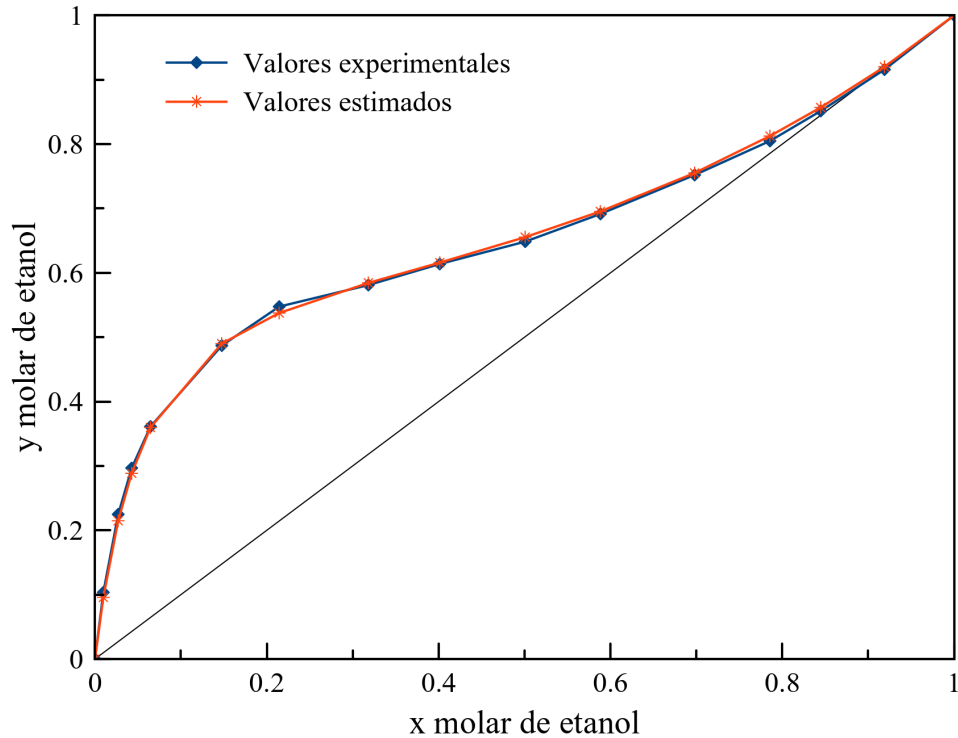


Figura 6.1. Diagrama x - y para la mezcla etanol – agua (datos experimentales y estimados por regresión).

Con el objetivo de demostrar la validez de la simulación del proceso de destilación extractiva con sales, se consideró el diseño del proceso utilizado por Llano Restrepo (2003), y se comparó la solución de modelado en estado estacionario con los resultados obtenidos con el simulador de procesos (Aspen Plus®) utilizando los parámetros de interacción ajustados. En la Tabla 6.1 se muestran las condiciones de operación que fueron utilizadas y la comparación en cuanto a carga térmica y concentración de etanol obtenida.

Tabla 6.1. Datos de simulación extractiva de columna purificadora de etanol con cloruro de calcio como agente de separación (Llano Restrepo, 2003).

Variable	Unidad	Valor
Número de etapas		22
Etapas de alimentación de mezcla etanol - agua		17
Temperatura de alimentación	°C	94.5
Flujo de alimentación	kmol/h	100
Fracción molar de etanol		0.2
Flujo de alimentación de sal	kmol/h	8.315
Etapas de alimentación de la sal		2
Flujo de destilado	kmol/h	20
Tasa de reflujo molar	kmol/h	120

En la Tabla 6.2 se muestran los resultados obtenidos por Llano Restrepo (2003) y los datos obtenidos por el simulador Aspen Plus® con los parámetros ajustados en el presente trabajo.

Tabla 6.2. Comparación entre estudio de Llano Restrepo (2003) y simulación en Aspen Plus®.

Variable	Unidad	Llano – Restrepo	Aspen Plus
Flujo molar de etanol	kg/h	19.9996	19.780
Carga térmica en el rehervidor	kJ/h	1.841×10^6	1.926×10^6
Concentración de etanol en el destilado	% en peso	99.99	98.90

Se alcanzan purzas superiores al punto azeotrópico con el modelo termodinámico ajustado en el simulador y una carga térmica del mismo orden de magnitud, sin embargo, algo muy importante de mencionar es que los trabajos reportados en la literatura no mencionan el estado físico de la sal para ser agregada o si es necesario diluirla en algún solvente, por lo que este proceso de comparación sólo sirve para validar el funcionamiento

del modelo termodinámico de la simulación pero no el comportamiento o estado físico que se adapte más a la realidad.

El comportamiento de los perfiles de temperatura obtenidos coincide con los perfiles proporcionados por el trabajo de referencia (Figura 6.2) corroborando el buen funcionamiento del modelo termodinámico ajustado debido a que el proceso de modelado está basado en datos experimentales.

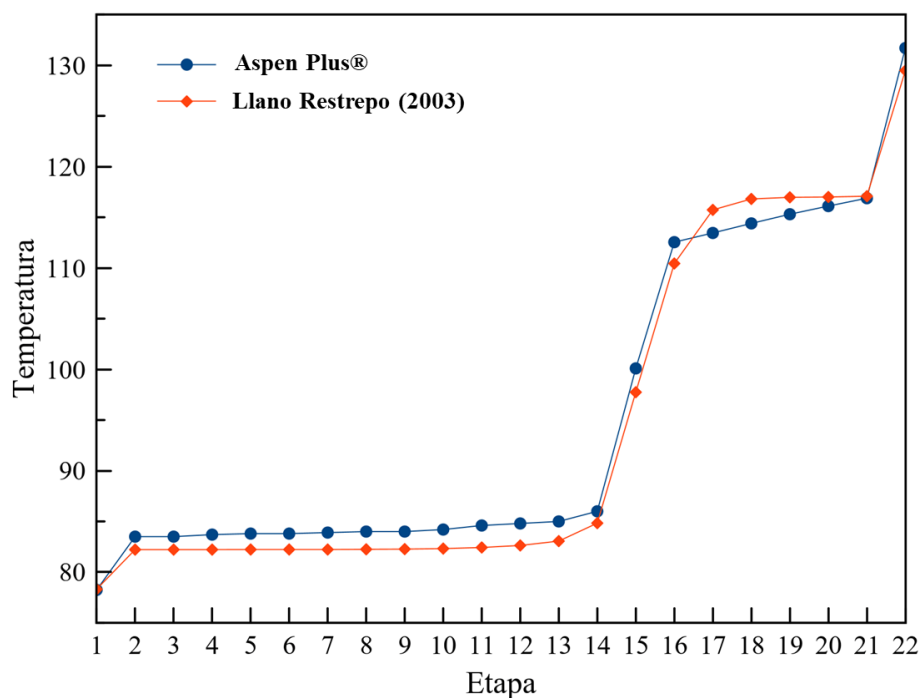


Figura 6.2. Perfiles de temperatura del proceso de destilación extractiva con cloruro de calcio. Comparación entre Llano Restrepo (2003) y Aspen Plus®.

El comportamiento del equilibrio líquido – vapor de la mezcla en presencia de cloruro de calcio se adapta de manera adecuada a cada una de las condiciones establecidas por los datos experimentales, por lo que se procedió a realizar el estudio de simulación de la columna preconcentradora de etanol.

6.2. Resultados de columna preconcentradora

Una vez ajustado el modelo termodinámico, se trasladó al caso de estudio de la columna preconcentradora adaptando los valores encontrados a las limitaciones que posee la columna

experimental y así encontrando las condiciones preliminares que permitan llevar a cabo el desarrollo de los experimentos en trabajos posteriores.

Se realizó el trabajo de simulación en donde los parámetros geométricos de la columna y la carga térmica del rehervidor jugaron el papel más importante de este proceso, debido a que, los valores iniciales mostrados en la Tabla 5.2 se redujeron gradualmente hasta lograr la convergencia en el simulador sin exceder las limitaciones de la columna experimental. El valor utilizado para alimentar la columna sin tener estos problemas operativos fue de 2.88 kg/h. Posteriormente, se realizó el estudio de las etapas de alimentación para encontrar la de menor consumo energético en el rehervidor y que maximizara la concentración de etanol en el destilado.

Dado que las etapas de alimentación en la columna experimental son la 5, 11 y 17, el análisis sólo se enfocó en estas tres etapas. La Figura 6.3 muestra los resultados obtenidos de la carga térmica y composición de etanol en el destilado variando la etapa de alimentación dentro de los 3 casos posibles en el simulador (Aspen Plus®), tomando en consideración las limitaciones físicas y operativas de la columna experimental (flujos y carga térmica)

Tabla 6.3. Resultados del análisis de sensibilidad para columna preconcentradora.

Etapa	Carga térmica en el rehervidor (Watts)	Concentración de etanol x en el destilado
5	674	0.88
11	637	0.92
17	720	0.82

Los resultados de la Tabla 6.3 muestran que al ser alimentada la mezcla etanol – agua en la parte superior de la columna (etapa 5) y en la parte inferior (etapa 17) la concentración obtenida disminuye y la carga térmica aumenta en comparación con la alimentación en la etapa 11, por lo se decidió utilizar esta etapa para finalmente alimentar la mezcla, teniendo el menor requerimiento energético y logrando la mayor concentración de etanol en el destilado con las etapas de alimentación posibles en la columna experimental. Una vez

establecidas las mejores condiciones para la columna preconcentradora, se observa en la Tabla 6.4 los resultados finales para esta sección del proceso.

Tabla 6.4. Valores y resultados finales para columna de destilación preconcentradora de etanol

Variable	Unidad	Valor
Flujo de alimentación	kg/h	2.9
Composición de etanol	% en peso	10
Etapas de alimentación		11
Carga térmica del rehervidor	Watts	637
Relación de reflujo (L/D)		6.65
Temperatura de alimentación	°C	78
Flujo de destilado (D)	kg/h	0.29
Concentración de etanol en el destilado	% en peso	93

Las especificaciones de diseño y el análisis de etapa de alimentación permiten la separación adecuada en la simulación del proceso de preconcentración de etanol, convergiendo de manera adecuada y obteniendo resultados de carga térmica dentro del límite operacional de la columna y una concentración de etanol (93 % p/p) muy cercana al punto azeotrópico. Estos parámetros serán de gran utilidad para la implementación del proceso a nivel laboratorio. La Figura 6.3 muestra el perfil de composiciones del etanol y el agua en este proceso de preconcentración.

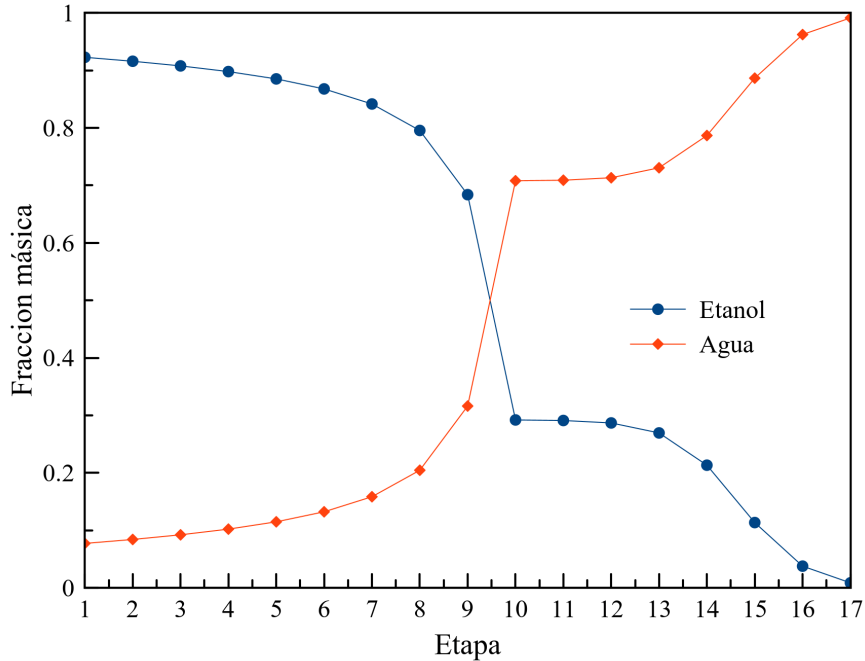


Figura 6.3. Perfil de composiciones de columna preconcentradora.

Se puede observar que en la etapa 1 (condensador) se alcanza la máxima concentración de etanol y un pequeño porcentaje de agua debido al comportamiento azeotrópico de la mezcla, de igual manera, puede observarse que en la etapa 17 (rehervidor) está conformado casi en su totalidad por agua, sólo existe una pequeña fracción de etanol que no es recuperado por la columna preconcentradora. Una vez obtenido el etanol cercano al punto azeotrópico en la columna preconcentradora, se realizó el estudio de la columna extractiva con las diferentes sales.

6.3. Resultados de columna de destilación extractiva con sales

Haciendo uso de la metodología propuesta por Pinto y Lintomen (2000) como se explicó en el Capítulo 5, inicialmente se utilizó cloruro de calcio para la simulación extractiva con efecto salino, debido a que, en el estudio de referencia fue el compuesto con menor requerimiento energético para llevarse a cabo el proceso. Los valores iniciales establecidos en la Tabla 5.2 fueron reducidos hasta lograr la convergencia en el simulador sin exceder las limitaciones operativas que contiene la columna experimental. De hecho, la gran mayoría de trabajos reportados sobre este proceso se basan en el mismo procedimiento, sin embargo,

experimentalmente se logró observar que cualquier sal utilizada para romper el azeótropo etanol – agua necesita diluirse hasta el punto de que la sal termine completamente dissociada, debido a que cualquier sal provocará efectos adversos en la columna experimental como corrosión e incrustaciones, sin embargo, si esta no es diluida en su totalidad, las incrustaciones en las partes metálicas serán aún mayores y las bombas de alimentación pueden taparse debido a la presencia del sólido.

La información sobre cómo alimentar la sal en solución es limitada, la gran mayoría de autores sólo mencionan cuánta sal debe utilizarse, pero no el estado físico en el que esta debe ser alimentada, por lo que el presente trabajo considera elemental la dilución a manera de que cada una de las sales se encuentre en un valor inferior a su solubilidad y pueda ser alimentada. Por ejemplo, para destilar etanol – agua con cloruro de calcio es necesario agregar 16.7% de cloruro de calcio con respecto a la mezcla total que será alimentada, sin embargo, si se pretende diluir el cloruro de calcio con agua, esto provocará que la cantidad de sal aumente en automático, puesto que están relacionadas directamente, por este motivo, se decidió dividir el flujo principal de mezcla azeotrópica y utilizar una parte de esta para diluir sal y así lograr mantener la relación entre la mezcla problema y la sal. El flujo de alimentación en la columna preconcentradora fue de 2.9 kg/h, por lo que la cantidad de cloruro de calcio necesaria es de 0.49 kg/h. En la Tabla 6.5 se encuentran las solubilidades de las diferentes sales utilizadas para realizar las simulaciones en el presente trabajo.

Tabla 6.5. Solubilidad de sales para destilación extractiva.

Compuesto	Solubilidad (g/100 ml de agua)
<i>LiCl</i>	69
<i>KI</i>	128
<i>NaCl</i>	36
<i>CaCl₂</i>	75

En la columna extractiva, se alimentó el mismo flujo que en la columna preconcentradora, con la diferencia de que este se dividió para diluir la sal. El resultado final de la alimentación

fue de 1.7 kg/h de etanol por la parte inferior de la columna y 1.2 kg de etanol para diluir los 0.49 kg/h de sal que son alimentados por la parte superior de la columna.

En la Tabla 3.2 del Capítulo 3 se muestran todos los valores de parámetros de interacción necesarios para llevar a cabo las simulaciones, cada una de estas propiedades reportadas en la literatura fueron encontrados a partir de datos experimentales. Finalmente, en la Tabla 6.6 se muestra la cantidad de sal que debe ser utilizada para el flujo de etanol azeotrópico que será alimentado a la columna extractiva, la carga térmica requerida y la composición de etanol en el destilado en la Tabla 6.7 se muestran las condiciones finales para llevar a cabo las simulaciones con el criterio de dilución de la sal que permite un acercamiento más al comportamiento real para la futura implementación del proceso a nivel experimental.

Tabla 6.6. Cantidad y resultados para destilar 2.9 kg/h de etanol azeotrópico.

<i>Compuesto</i>	<i>Fórmula química</i>	<i>Cantidad (kg/h)</i>	<i>x_{etanol} en el destilado</i>	<i>Carga térmica (Watts)</i>
Cloruro de litio	LiCl	0.40	0.988	1571
Cloruro de calcio	CaCl ₂	0.49	0.990	1500
Cloruro de sodio	NaCl	0.56	0.980	1700
Yoduro de potasio	KI	0.60	0.995	1525

Tabla 6.7. Resultados finales para proceso de destilación extractiva con sales inorgánicas.

Variable	Unidad	Valor
Flujo de alimentación	kg/h	2.9
Composición de etanol	% en peso	92
Etapas de alimentación de etanol - agua		11
Etapas de alimentación de la sal		5

Relación de reflujo (L/D)		1.4
Temperatura de alimentación	°C	78
Flujo de destilado (D)	kg/h	2.668

Analizando los resultados obtenidos, se logra observar que el cloruro de calcio y el yoduro de potasio son las sales más solubles y con las que mejores resultados se obtienen en cuanto a carga térmica y composición de etanol en el destilado. Estas sales tienen una gran capacidad de ruptura del azeótropo etanol-agua, en comparación con el cloruro de sodio y el cloruro de litio que logran romper el azeótropo, pero necesitan cantidades superiores a la solubilidad máxima de estos compuestos para lograrlo y no alcanzan el 99% de pureza de etanol en el destilado.

De hecho, los estudios sobre estas dos últimas sales mencionadas revelan que es necesario tener los compuestos salinos en saturación, lo que hace difícil una posible implementación a nivel laboratorio debido al efecto adverso que esta puede tener en las bombas y las partes metálicas de la columna, por lo que el cloruro de calcio y el yoduro de potasio tienen una gran ventaja y son las sales propuestas para la implementación en la columna experimental.

La Figura 6.4 muestra el perfil de composiciones a lo largo de las etapas de la columna simulada con cloruro de calcio como agente para la destilación extractiva, observándose el aumento de concentración de etanol superior al punto azeotrópico a partir de las etapas superiores a la alimentación de la sal, por otro lado, se observa como el agua y la sal se concentran en el fondo de la columna.

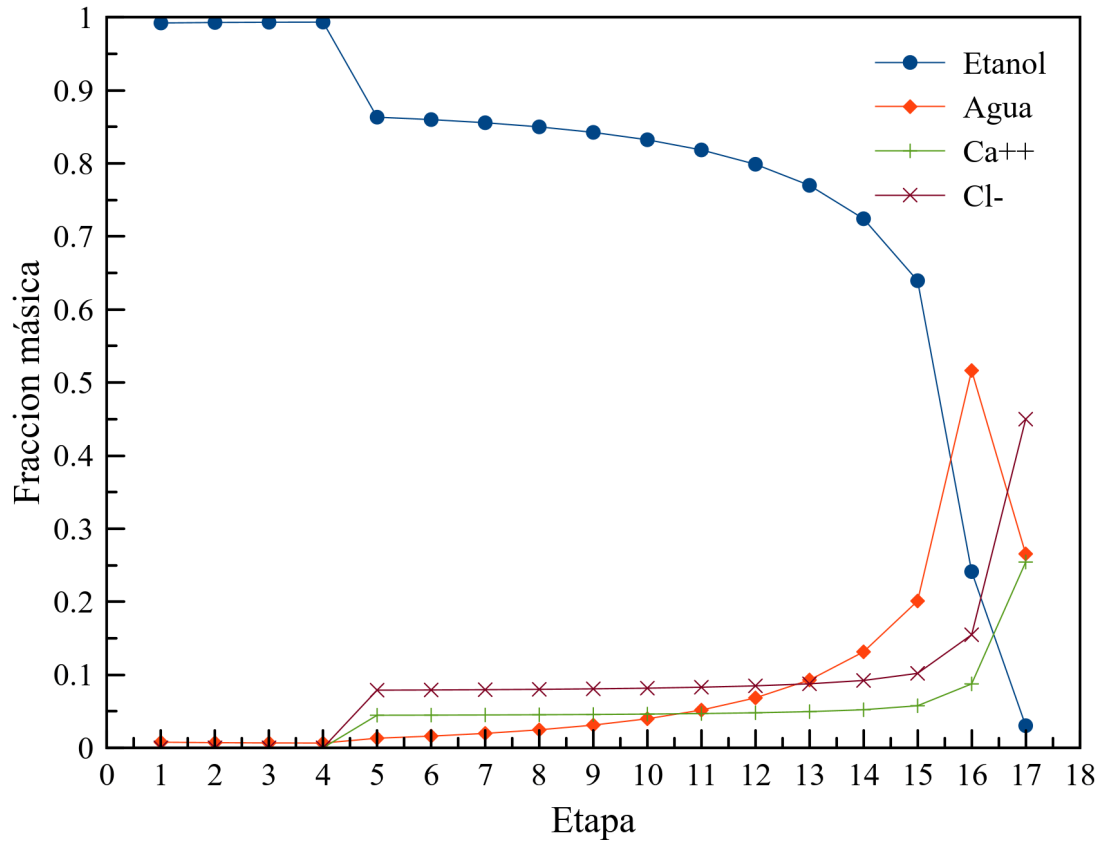


Figura 6.4. Perfil de composiciones de columna extractiva para mezcla etanol-agua con CaCl_2 .

El ajuste del modelo termodinámico también permite que por la parte de los fondos de la columna (residuos) se obtenga la sal como producto disociado en agua (aniones y cationes) a pesar de que el compuesto es alimentado en su forma no disociada. Finalmente, se tiene el perfil de composiciones del proceso de destilación extractiva usando yoduro de potasio (Figura 6.5).

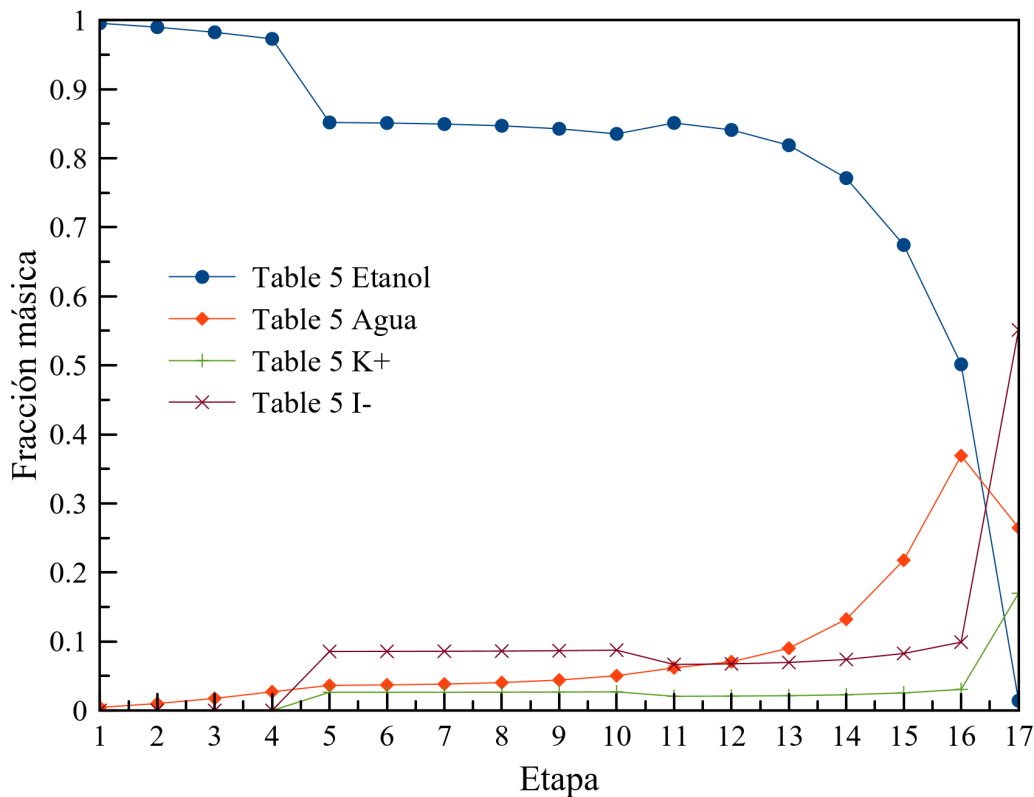


Figura 6.5. Perfil de composiciones de columna extractiva para mezcla etanol-agua con KI.

El comportamiento es similar al proceso de destilación con cloruro de calcio, en ambos procesos se logra alcanzar 99% p/p de etanol en el destilado y sal disuelta con agua por el fondo. De manera concreta, el yoduro de potasio es una sal bastante atractiva para llevar a cabo el proceso a nivel experimental, según el estudio teórico realizado. La solubilidad de esta sal facilitarían la implementación del proceso a nivel laboratorio, sin embargo, la desventaja principal de esta sal es su alto costo. Según la página oficial de *Sigma Aldrich*, el precio por kilogramo de yoduro de potasio es de \$8,500.00 MXP, mientras que el precio por kilogramo de cloruro de calcio es de \$2,000.00 MXP. Por lo que la recomendación final de este trabajo para la futura implementación a nivel laboratorio en la columna Pignat DVI/3000/S es el cloruro de calcio con las condiciones encontradas en el presente capítulo.

Capítulo 7 Conclusiones

Se logró adecuar el modelo termodinámico (ENRTL-RK) para llevar a cabo el proceso de destilación extractiva con sales inorgánicas mediante simulación en el Software Aspen Plus®, validando de forma exitosa los trabajos reportados en la literatura para este proceso y adaptando los parámetros de interacción a los datos de equilibrio experimentales reportados en la literatura.

Se realizaron las simulaciones de una columna de destilación de 17 etapas usando cloruro de calcio, yoduro de potasio, cloruro de sodio y cloruro de litio para la mezcla etanol – agua dentro del límite de las condiciones establecidas por la columna experimental modelo DVI/3000/S marca PIGNAT. Del mismo modo, se encontraron las mejores condiciones con el simulador para la futura implementación del proceso. Estas condiciones se lograron encontrar mediante el uso de análisis de sensibilidad y especificaciones de diseño en el software Aspen Plus para la pureza y recuperación de etanol.

Finalmente, se consideró el aporte de la dilución de la sal en las simulaciones para disminuir los problemas operativos que pudieran presentarse al implementar el proceso en la columna experimental, lográndose alcanzar purezas de etanol en el destilado superiores al punto azeotrópico, lo que permite concluir que las sales son una gran alternativa para evitar el uso de solventes orgánicos y tóxicos para llevar a cabo este proceso, debido a que son económicas, fáciles de recuperar y efectivas para romper azeótropos de mezclas con comportamientos altamente no ideales.

7.1 Perspectivas y trabajo a futuro

El presente trabajo representa un gran aporte previo a la implementación del proceso de destilación extractiva con sales a nivel laboratorio. Se espera que en el futuro se pueda emplear la columna DVI/3000/S de la marca Pignat como herramienta para llevar a cabo el desarrollo experimental del trabajo de simulación que aquí se ha desarrollado. Los valores de operación aquí encontrados pueden servir como parámetros preliminares del proceso de producción de etanol usando sales inorgánicas para la columna experimental, puesto que cada condición se adaptó a las limitaciones de esta, sin embargo, es necesario encontrar y resolver

los problemas operativos que puede tener la columna experimental para su mejor funcionamiento, así como la calibración de cada uno de los servicios de la columna como las bombas y el rehervidor. De igual manera, el cálculo real de la caída de presión y la eficiencia de la columna para que no se tengan diferencias entre lo calculado por el simulador y los resultados que puedan obtenerse mediante la experimentación.

También se ha planteado a futuro la exploración del proceso de destilación extractiva usando sales inorgánicas en otros sistemas de destilación como columnas de pared divisoria, así como del proceso de tratamiento de la sal para que pueda ser reutilizada en el proceso.

Apéndices

Apéndice A – Modelo termodinámico

El modelo de coeficientes de actividad (E – NRTL) es un modelo versátil para el cálculo de coeficientes de actividad. Usando parámetros binarios y de par, el modelo puede representar sistemas de electrolitos acuosos, así como sistemas de electrolitos de solventes mixtos en todo el rango de concentraciones de electrolitos. Este modelo puede calcular coeficientes de actividad para especies iónicas y especies moleculares en sistemas de electrolitos acuosos, así como en sistemas de electrolitos de solventes mixtos. El modelo se reduce al conocido modelo NRTL cuando las concentraciones de electrolitos se vuelven cero (Heidemann y Mandhane, 1973; Renon, 1985).

El modelo de electrolito NRTL utiliza la solución acuosa de dilución infinita como el estado de referencia para los iones. Adopta la ecuación de Born para explicar la transformación del estado de referencia de los iones de la solución de disolvente mixto de dilución infinita a la solución acuosa de dilución infinita.

El agua debe estar presente en el sistema electrolítico para calcular la transformación del estado de referencia de los iones. Por lo tanto, es necesario introducir una pequeña cantidad de agua para usar el modelo para sistemas de electrolitos no acuosos.

Para el modelo E – NRTL, la expresión para el coeficiente de actividad de una especie solvente m en un sistema mezclado de solventes y sal, fue dada originalmente por (Chen y Evans, 1986) en el formato generalizado mostrado en la Ecuación A.1:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_m = & \frac{\sum_j X_j G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_k X_k G_{km}} + \sum_{m'} \frac{X_{m'} G_{mm'}}{\sum_k X_k G_{km'}} \times \left(\tau_{mm'} - \frac{\sum_k X_k G_{km'} \tau_{km'}}{\sum_k X_k G_{km'}} \right) + \\ & \sum_c \sum_{a'} \frac{X_{a'}}{\sum_{a''} X_{a''}} \times \frac{X_c G_{mc,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \left(\tau_{mc,a'c} - \frac{\sum_k X_k G_{kc,a'c} \tau_{kc,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \right) + \\ & \sum_a \sum_{c'} \frac{X_{c'}}{\sum_{c''} X_{c''}} \frac{X_a G_{ma,c'a}}{\sum_k G_{ka,c'a}} \times \left(\tau_{ma,c'a} - \frac{\sum_k X_k G_{ka,c'a} \tau_{ka,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \right) \end{aligned} \quad A.1$$

Donde los subíndices k y j se refieren a cualquier especie (solvente o iónico), los subíndices a, a', a'' hacen referencia a los aniones, y los subíndices c, c', c'' a los cationes. Para el sistema etanol – agua – cloruro de calcio, hay cuatro especies en solución: etanol, agua, Ca^{+2} y Cl^{-1} . Para generar claridad en el concepto (Llano Restrepo y Aguilar Arias, 2003) proponen una expansión de la Ecuación A.1 de la siguiente manera para obtener expresiones explícitas para los coeficientes de actividad de etanol (solvente 1) y agua (solvente 2) como se muestra en las Ecuaciones A.2 y A.3, respectivamente:

$$\ln \gamma_{m_1} = \frac{s_2}{s_1} + \frac{X_{m_1} G_{m_1 m_1}}{s_1} \left(\tau_{m_1 m_1} - \frac{s_2}{s_1} \right) + \frac{X_{m_2} G_{m_1 m_2}}{s_3} \times \left(\tau_{m_1 m_2} - \frac{s_4}{s_3} \right) + \frac{X_c G_{m_1, ca}}{s_5} \left(\tau_{m_1, ca} - \frac{s_6}{s_5} \right) + \frac{X_a G_{m_1, ca}}{s_7} \left(\tau_{m_1, ca} - \frac{s_8}{s_7} \right) \quad A.2$$

$$\ln \gamma_{m_2} = \frac{s_4}{s_3} + \frac{X_{m_1} G_{m_2 m_1}}{s_1} \left(\tau_{m_2 m_1} - \frac{s_2}{s_1} \right) + \frac{X_{m_2} G_{m_2 m_2}}{s_3} \times \left(\tau_{m_2 m_2} - \frac{s_4}{s_3} \right) + \frac{X_c G_{m_1, ca}}{s_5} \left(\tau_{m_1, ca} - \frac{s_6}{s_5} \right) + \frac{X_a G_{m_1, ca}}{s_7} \left(\tau_{m_1, ca} - \frac{s_8}{s_7} \right) \quad A.3$$

donde

$$s_1 = X_a G_{am_1} + X_c G_{cm_1} + X_{m_1} G_{m_1 m_1} + X_{m_2} G_{m_2 m_1} \quad A.4$$

$$s_2 = X_a G_{am_1} \tau_{am_1} + X_c G_{cm_1} \tau_{cm_1} + X_{m_1} G_{m_1 m_1} \tau_{m_1 m_1} + X_{m_2} G_{m_2 m_1} \tau_{m_2 m_1} \quad A.5$$

$$s_3 = X_a G_{am_2} + X_c G_{cm_2} + X_{m_1} G_{m_1 m_2} + X_{m_2} G_{m_2 m_2} \quad A.6$$

$$s_4 = X_a G_{am_2} \tau_{am_2} + X_c G_{cm_2} \tau_{cm_2} + X_{m_1} G_{m_1 m_2} \tau_{m_1 m_2} + X_{m_2} G_{m_2 m_2} \tau_{m_2 m_2} \quad A.7$$

$$s_5 = X_a G_{ac, ac} + X_c G_{cc, ac} + X_{m_1} G_{m_1 c, ac} + X_{m_2} G_{m_2 c, ac} \quad A.8$$

$$s_6 = X_a G_{ac, ac} \tau_{ac, ac} + X_c G_{cc, ac} \tau_{cc, ac} + X_{m_1} G_{m_1 c, ca} \tau_{m_1 c, ac} + X_{m_2} G_{m_2 c, ac} \tau_{m_2 c, ac} \quad A.9$$

$$s_7 = X_a G_{aa, ca} + X_c G_{ca, ca} + X_{m_1} G_{m_1 a, ca} + X_{m_2} G_{m_2 a, ca} \quad A.10$$

$$s_8 = X_a G_{aa,ca} \tau_{aa,ca} + X_c G_{ca,ca} \tau_{ca,ca} + X_{m_1} G_{m_1a,ca} \tau_{m_1a,ca} + X_{m_2} G_{m_2a,ca} \tau_{m_2a,ca} \quad A.9$$

La definición de G , τ y α la condición de simetría para el factor de no aleatoriedad α dadas por (Chen y Evans, 1986; Llano y Aguilar, 2003), produce las siguientes relaciones: (Ecuaciones A.12 – A.15)

$$G_{m_1,m_2} = \exp(-\alpha_{m_1,m_2} \tau_{m_1,m_2}) \quad A.12$$

$$G_{m_2,m_1} = \exp(-\alpha_{m_1,m_2} \tau_{m_2,m_1}) \quad A.13$$

$$\tau_{m_1m_1} = \tau_{m_2m_2} = \tau_{ac,ac} = \tau_{ca,ca} = 0 \quad A.14$$

$$G_{m_1,m_1} = G_{m_2,m_2} = G_{ac,ac} = G_{ca,ca} = 1 \quad A.15$$

La suposición de repulsión de iones similares, es decir, que no existen iones de carga similar cercanos uno del otro, hecha por (Chen and Evans, 1986), para derivar el modelo E-NRTL se puede utilizar para mostrar que:

$$G_{cc,ac} = G_{aa,ca} = 0 \quad A.16$$

$$G_{cc,ac} \tau_{cc,ac} = G_{aa,ca} \tau_{aa,ca} = 0 \quad A.17$$

Además, dadas las definiciones de $\alpha_{mc,ac}$, $\alpha_{ma,ca}$, $\tau_{mc,ac}$ y $\tau_{ma,ca}$ junto con las condiciones de simetría para α producen las siguientes relaciones de equivalencia (con m presentando el solvente 1 o 2)

$$\alpha_{am} = \alpha_{cm} = \alpha_{ca,m} \quad A.18$$

$$\tau_{am} = \tau_{cm} = \tau_{ca,m} \quad A.19$$

$$G_{am} = G_{cm} = G_{ca,m} = \exp(-\alpha_{ca,m} \tau_{ca,m}) \quad A.20$$

$$\alpha_{mc,ac} = \alpha_{ma,ca} = \alpha_{ca,m} = \alpha_{m,ca} \quad A.21$$

$$\tau_{mc,ac} = \tau_{ma,ca} = \tau_{m,ca} \quad A.22$$

$$G_{mc,ac} = G_{ma,ca} = G_{m,ca} = \exp(-\alpha_{ca,m} \tau_{m,ca}) \quad A.23$$

Sustituyendo de las ecuaciones A.12, A.13, A.14, A.15, A.16, A.17, A.18, A.19, A.20, A.21, A.22 y A.23 en las ecuaciones A.4, A.5, A.6, A.7, A.8, A.9, A.10 Y A.11 muestran que el modelo E-NRTL para el sistema ternario etanol(m_1) – agua(m_2) – $\text{CaCl}_2(ca)$, requiere los valores para nueve parámetros independientes de la temperatura.

$$\alpha_{m_1,m_2} ; \tau_{m_1,m_2} ; \tau_{m_2,m_1} ; \alpha_{ca,m_1} ; \tau_{ca,m_1} ; \tau_{m_1,ca} ; \alpha_{ca,m_2} ; \tau_{ca,m_2} ; \tau_{m_2,ca}$$

A.24

Apéndice B – Modelo asimétrico en Aspen Plus.

En el Capítulo 5 se realiza el proceso de regresión de parámetros de interacción para el modelo E-NRTL-RK de la mezcla etanol – agua. El modelo de coeficientes de actividad asimétrico E-NRTL usa estados de referencia para los iones de dilución infinita en solución acuosa. Este modelo tiene la capacidad de calcular propiedades termodinámicas (entalpía y energía libre de Gibbs) en función del estado de referencia iónico asimétrico.

Sin embargo, la ubicación de los parámetros dentro del simulador es de gran utilidad para llevar a cabo el proceso de regresión. Este proceso es similar al explicado en el Capítulo 5, con la diferencia de que es necesario agregar datos de equilibrio entre la mezcla etanol – agua, etanol – cloruro de calcio y agua – cloruro de calcio.

Tanto los modelos simétricos como los asimétricos comparten los mismos parámetros binarios y de par. Los parámetros ajustables del modelo son los parámetros simétricos de factores no aleatorios, α , y los parámetros asimétricos de energía de interacción binaria, τ . Estos parámetros existen para pares de molécula-molécula ($\alpha_{mm'} = \alpha_{m'm}$ mientras $\tau_{mm'} \neq \tau_{m'm}$), pares de molécula-electrolito ($\alpha_{m,ca} = \alpha_{ca,m}$ mientras $\tau_{m,ca} \neq \tau_{ca,m}$) y pares de electrolito-electrolito ($\alpha_{ca,ca'} = \alpha_{ca',ca}$ mientras $\tau_{ca',ca} \neq \tau_{ca,ca'}$).

Los parámetros para los pares iónicos dependientes de la temperatura son:

$$\tau_{m,ca} = C_{m,ca} + \frac{D_{m,ca}}{T} + E_{m,ca} \left[\frac{T^{ref}-T}{T} + \ln \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) \right] \quad B.1$$

$$\tau_{ca,m} = C_{ca,m} + \frac{D_{ca,m}}{T} + E_{ca,m} \left[\frac{T^{ref}-T}{T} + \ln \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) \right] \quad B.2$$

$$\tau_{ca,ca'} = C_{ca,ca'} + \frac{D_{ca,ca'}}{T} + E_{ca,ca'} \left[\frac{T^{ref}-T}{T} + \ln \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) \right] \quad B.3$$

$$\tau_{ca',ca} = C_{ca',ca} + \frac{D_{ca',ca}}{T} + E_{ca',ca} \left[\frac{T^{ref}-T}{T} + \ln \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) \right] \quad B.4$$

$$\tau_{ca,ca'} = C_{ca,ca'} + \frac{D_{ca,ca'}}{T} + E_{ca,ca'} \left[\frac{T^{ref}-T}{T} + \ln \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) \right] \quad B.5$$

$$\tau_{ca',ca} = C_{ca',ca} + \frac{D_{ca',ca}}{T} + E_{ca',ca} \left[\frac{T^{ref}-T}{T} + \ln \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) \right] \quad B.5$$

Donde $T^{ref} = 298.15 \text{ } ^\circ\text{C}$

Los parámetros NRTL son usados para los parámetros molécula – molécula con dependencia de la temperatura (Ecuaciones B.6 y B.7)

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij} \ln T + f_{ij}T \quad B.6$$

$$\alpha_{ij} = c_{ij} + d_{ij} (T - 273.15K) \quad B.7$$

Dentro del simulador de procesos (Aspen Plus ®), el software tiene distintos nombres para cada uno de los parámetros de interacción. La regresión de cada parámetro deseado debe realizarse bajo el mismo procedimiento del Capítulo 5 pero con la selección adecuada dentro del simulador y con los datos de equilibrio para cada parámetro. En la Tabla B.1 se observa el nombre que tienen los parámetros de interacción dentro del simulador. Si se requiere algún parámetro de interacción dentro del simulador y se cuentan con los datos de equilibrio, este podrá calcularlo sin ningún problema.

Tabla B. 1 Parámetros de interacción para Aspen Plus ®

Nombre de parámetro (Aspen)	Tipo de interacción	Símbolo	Valor predeterminado	Unidad
<i>NRTL/1</i>	Molécula – molécula	$a_{ij} \neq a_{ji}$	0	-
<i>NRTL/2</i>	Molécula – molécula	$b_{ij} \neq b_{ji}$	0	-
<i>NRTL/3</i>	Molécula – molécula	$c_{ij} = c_{ji}$	0.3	Temperatura
<i>GMENCC</i>	Molécula –electrolito	$C_{ca,m} \neq C_{m,ca}$	0	-

<i>GMENCD</i>	Molécula –electrolito	$D_{ca,m}$ $\neq D_{m,ca}$	0	Temperatura
<i>GMENCE</i>	Molécula –electrolito	$E_{ca,m}$ $\neq E_{m,ca}$	0	-
<i>GMENCN</i>	Molécula –electrolito	$\alpha_{ca,m} = \alpha_{m,ca}$	0.2	-

Referencias bibliográficas.

- Abril, A. J., y Navarro, E. A. (2012). *Etanol a partir de biomasa lignocelulósica*. Aleta Ediciones.
- Abu-Zeid, M. A. (1998). Water and sustainable development: the vision for world water, life and the environment. *Water Policy*, 1(1), 9–19. [https://doi.org/10.1016/s1366-7017\(98\)00002-6](https://doi.org/10.1016/s1366-7017(98)00002-6)
- Alberto, C., Cantero, T., Lopez, G., Id, L., Alvarado, V. M., Jimenez, R. F. E., Morales, J. Y. R., y Coronado, E. M. S. (2017). Control Structures Evaluation for a Salt Extractive Distillation Pilot Plant : Application to Bio-Ethanol Dehydration. *Energies*, 10, 1–29. <https://doi.org/10.3390/en10091276>
- Avery, H. E. (1974). *Basic reaction kinetics and mechanisms* (1a ed.). THE MACMILLAN PRESS LTD.
- Calvar, N., Gómez, E., González, B., y Domínguez, Á. (2010). Experimental vapor-liquid equilibria for the ternary system ethanol + water + 1-ethyl-3-methylpyridinium ethylsulfate and the corresponding binary systems at 101.3 kPa: Study of the effect of the cation. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 55(8), 2786–2791. <https://doi.org/10.1021/je900998f>
- Cardona, C. A., y Sánchez, Ó. J. (2007). Fuel ethanol production : Process design trends and integration opportunities. *Bioresource Technology*, 98, 2415–2457. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.002>
- Chen, C. -C., y Evans, L. B. (1986). A local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems. *AIChE Journal*, 32(3), 444–454. <https://doi.org/10.1002/aic.690320311>
- Cook, R. A., y Furter, W. F. (1968). Extractive distillation employing a dissolved salt as separating agent. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 46, 119–123.
- Curiel Balsera, E., Prieto Palomino, M. A., y Rivera Romero, L. (2005). Intoxicación por Etilenglicol con Buena Respuesta a Técnicas Continuas de Reemplazo Renal. *MEDICRIT Revista de Medicina Crítica*, 2(9). <https://doi.org/10.5413/mrmc.2005.29.56>
- Dincer, I. (2000). Renewable energy and sustainable development: A crucial review.

Renewable & sustainable energy reviews, 4(2), 157–175.
[https://doi.org/10.1016/S1364-0321\(99\)00011-8](https://doi.org/10.1016/S1364-0321(99)00011-8)

- Figuero, J. J., Hoss Lunelli, B., Maciel Filho, R., y Wolf Maciel, M. R. (2012). Improvements on anhydrous ethanol production by extractive distillation using ionic liquid as solvent. *Engineering Procedia*, 42, 1114–1124. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.07.493>
- García Herreros, P., Gómez, J. M., Gil, I. D., y Rodríguez, G. (2011). Optimization of the design and operation of an extractive distillation system for the production of fuel grade ethanol using glycerol as entrainer. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50(7), 3977–3985. <https://doi.org/10.1021/ie101845j>
- Geng, W., Zhang, L., Deng, D., Ge, Y., y Ji, J. (2010). Experimental measurement and modeling of vapor-liquid equilibrium for the ternary system water + ethanol + 1-Butyl-3-methylimidazolium chloride. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 55(4), 1679–1683. <https://doi.org/10.1021/je900723v>
- Gil, I. D., Aguilar, J. L., y Caicedo, L. A. (2008). Separation of ethanol and water by extractive distillation with salt and solvent as entrainer: process simulation. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 25(01), 207–215.
- Gil, I. D., García, L. C., y Rodríguez, G. (2014). Simulation of ethanol extractive distillation with mixed glycols as separating agent. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 31(01), 259–270.
- Hansen, A. C., Zhang, Q., y Lyne, P. W. L. (2010). Ethanol – diesel fuel blends. *Bioresource Technology*, 96(2005), 277–285. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.04.007>
- Harris, W., y Levey, J. (1975). *The New Columbia Encyclopedia* (4th ed.). New York City: Columbia University.
- Heidemann, R. A., y Mandhane, J. M. (1973). Some properties of the NRTL equation in correlating liquid-liquid equilibrium data. *Chemical Engineering Science*, 28(5), 1213–1221. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(73\)85030-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(73)85030-4)
- Huang, H., Ramaswamy, S., y Ramarao, U. (2010). *Bioalcohol Production - Biochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass*. Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9781845699611.3.246>
- Jiangshui, L., Jin, H., Wolfgang, S., Rüdiger, B., Gunther, W., y Carsten, A. (2011). Protic ionic liquid and ionic melts prepared from methanesulfonic acid and 1H-1,2,4-triazole

- as high temperature PEMFC electrolytes. *Journal of Materials Chemistry*, 21(28), 10426–10436.
- Johnson, A. I., y Furter, W. F. (1960). Salt effect in vapor-liquid equilibrium. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 4, 78–87.
- Kumar, S., Singh, N., y Prasad, R. (2010). Anhydrous ethanol: A renewable source of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(7), 1830–1844. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.03.015>
- Lauzurique, Y., Péres, O., Zumalacárregui, L., y Rojas, D. (2017). Simulation of extractive distillation using salts to obtain anhydrous ethanol. *Revista Mexicana de Ingeniería Química.*, 16(3), 1053–1064.
- Lazarova, G., Genova, L., y Kostov, V. (1987). Ethanol concentration determination using solvent extraction and refractometry. *Acta Biotechnologica*, 7(1), 97–99. <https://doi.org/10.1002/abio.370070120>
- Lei, Z., Wang, H., Zhou, R., y Duan, Z. (2002). Influence of salt added to solvent on extractive distillation. *Chemical Engineering Journal*, 100, 149–156.
- Leland, V. (2008). Separation technologies for the recovery and dehydration of alcohols from fermentation broths. *Wiley InterScience*, 553–588. <https://doi.org/10.1002/bbb>
- Llano Restrepo, M., y Aguilar Arias, J. (2003). Modeling and simulation of saline extractive distillation columns for the production of absolute ethanol. *Elsevier*, 27, 527–549.
- McCabe, W. L., Smith, J. C., y Harriot, P. (2007). *Operaciones unitarias en ingeniería química* (McGraw-Hill. (ed.); 7a ed.). McGraw-Hill.
- Mock, B., Evans, L. B., y Chen, C. (1986). Thermodynamic Representation of Phase Equilibria of Mixed-Solvent Electrolyte Systems. *AIChE Journal*, 32(10), 1655–1664.
- Nishi, Y. (1975). Vapor-Liquid equilibrium relations for the system accompanied by hypothetical chemical reaction containing salt. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 8(1973), 187–191.
- Owuama, C. I., y Ododo, J. C. (1993). Refractometric determination of ethanol concentration. *Food Chemistry*, 48(4), 415–417. [https://doi.org/10.1016/0308-8146\(93\)90327-C](https://doi.org/10.1016/0308-8146(93)90327-C)
- Pagliari, M., Ciriminna, R., Kimura, H., Rossi, M., y Della Pina, C. (2007). From glycerol to value-added products. *Angewandte Chemie - International Edition*, 46(24), 4434–4440. <https://doi.org/10.1002/anie.200604694>

- Pereiro, A. B., Araújo, J. M. M., Esperança, J. M. S. S., Marrucho, I. M., y Rebelo, L. P. N. (2012). Ionic liquids in separations of azeotropic systems. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 46, 2–28. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2011.05.026>
- Pinto, R. T. P., y Lintomen, L. (2000). Saline extractive distillation process for ethanol purification. *Computers and Chemical Engineering*, 24, 1689–1694.
- Ravagnani, M. A. S. S., Reis, M. H. M., Filho, R. M., y Wolf-Maciel, M. R. (2010). Anhydrous ethanol production by extractive distillation: A solvent case study. *Process Safety and Environmental Protection*, 88(1), 67–73. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2009.11.005>
- Renon, H. (1985). N R T L: An empirical equation or an inspiring model for fluids mixtures properties. *Fluid Phase Equilibria*, 24(1–2), 87–114. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(85\)87039-4](https://doi.org/10.1016/0378-3812(85)87039-4)
- Smestad, H. H. (2016). *Modeling of an ethanol – water - LiBr ternary system for the simulation of bioethanol purification using pass -through distillation*. Worcester Polytechnic Institute.
- Soares, R., Pessoa, F., y Mendes, M. (2014). Dehydration of ethanol with different salts in a packed distillation column. *Process Safety and Environmental Protection*, 93, 147–153. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.02.012>
- Tenerbaum, D. J. (2008). Food vs fuel. *Environmental Health Perspecive*, 116, 254–257.
- Torres, J., Molina, D., Pinto, C., y Rueda, F. (2002). Estudio de la mezcla de gasolina con 10% de etanol anhidro. evaluación de propiedades fisicoquímicas. *Ciencia, Tecnología y Futuro*, 2, 71–82.
- Wyman, C. E., y Hinman, N. D. (1990). Ethanol. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 24, 735–753.
- Zhaoyou, Z., Ri, Y., Min, L., Hui, J., Wang, Y., y Wang, Y. (2016). Extractive distillation for ethanol dehydration using imidazolium-based ionic liquids as solvents. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, 4. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2016.09.009>