



Universidad Nacional  
**SAN LUIS GONZAGA**



## **[Reconocimiento-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/)**

Esta licencia permite a otras combinar, retocar, y crear a partir de su obra, incluso con fines comerciales, siempre y cuando den crédito y licencia a las nuevas creaciones bajo los mismos términos. Esta licencia suele ser comparada con las licencias copyleft de software libre y de código abierto. Todas las nuevas obras basadas en la suya portarán la misma licencia, así que cualesquiera obras derivadas permitirán también uso comercial.

<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y PETROQUÍMICA  
UNIVERSIDAD NACIONAL SAN LUIS GONZAGA  
EVALUACIÓN DE ORIGINALIDAD

**CONSTANCIA**

El que suscribe, deja constancia que se ha realizado el análisis con el software de verificación de similitud al documento cuyo título es: **Diseño de un tren de columnas de destilación azeotrópica para optimizar el proceso de purificación del etanol**

Presentado por: **OLIVARES SOTO INEYDA MELIBETH**

Autor del Proyecto de Tesis del nivel de **PREGRADO** de la Facultad de **INGENIERÍA QUÍMICA Y PETROQUÍMICA**. El Resultado obtenido es 0% (PORCENTAJE DE SIMILITUD) por lo cual, se otorga el calificativo de:

**APROBADO**, según Reglamento de Evaluación de la Originalidad.

Se adjunta al presente el reporte de evaluación con el software de verificación de originalidad.

Observaciones:

El porcentaje de similitud es menor del 20%, establecido como máximo por Reglamento de Evaluación de originalidad.

Ica, 16 de mayo de 2024

UNIVERSIDAD NACIONAL "SAN LUIS GONZAGA"  
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y PETROQUÍMICA  
UNIDAD DE INVESTIGACIÓN  
  
Dra. ROSA LUCE GALINDO PASACHE  
DIRECTORA (e)

**UNIVERSIDAD NACIONAL “SAN LUIS GONZAGA”  
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y PETROQUÍMICA**



**“Diseño de un tren de columnas de destilación azeotrópica para optimizar  
el proceso de purificación del etanol”**

**LINEA DE INVESTIGACIÓN:  
Ciencias naturales, ingeniería y tecnologías sostenibles**

**TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE INGENIERO PETROQUIMICO**

**Presentado por:**

**Bach. OLIVARES SOTO Ineyda Melibeth**

**ASESOR: Dr. ROSALÍO CUSI PALOMINO**

**ICA, PERÚ**

**2024**

## **DEDICATORIA**

A mi querida mamá, cuyo amor y enseñanzas siguen vivas en mi corazón, y a mi amado papá que es mi apoyo inquebrantable, mi fuerza y guía a lo largo de este camino académico, y a toda mi querida familia:

Les dedico este trabajo con profundo amor y gratitud, Agradezco profundamente todo el sacrificio y la dedicación que han demostrado para que pueda alcanzar mis sueños. Su presencia en mi vida ha sido fundamental y su apoyo incondicional ha sido mi mayor fortaleza. Este logro también es suyo.

Con cariño y Agradecimiento

Ineyda Melibeth Olivares Soto

## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento a mis docentes universitarios que con su profesionalismo y dedicación, contribuyeron a mi formación y crecimiento personal y profesional. Su enseñanza ha trascendido las aulas y se ha convertido en una parte fundamental de mi ética de trabajo y mis valores personales.

## Índice de Contenidos

<b>DEDICATORIA</b>	<b>ii</b>
<b>AGRADECIMIENTOS</b>	<b>iii</b>
<b>Índice de Contenidos</b>	<b>iv</b>
<b>Índice de Tablas</b>	<b>v</b>
<b>Índice de Figuras</b>	<b>vi</b>
<b>Resumen</b>	<b>viii</b>
<b>Abstract</b>	<b>x</b>
<b>I. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>II. ESTRATEGIA METODOLÓGICA</b>	<b>15</b>
2.1 Destilación de azeótropos	15
2.1.1 Determinación de las composiciones líquidas y de vapor de VLE	18
2.2 Mezclas azeotrópicas	21
2.3 Destilación azeotrópica	24
2.4 Diseño de procesos	36
2.4.1 Equilibrio vapor-líquido (VLE)	39
2.4.2 Simulación de estado estacionario	41
<b>III. RESULTADOS</b>	<b>44</b>
<b>IV. DISCUSIÓN</b>	<b>55</b>
4.1 Optimización de la destilación azeotrópica	56
<b>V. CONCLUSIONES</b>	<b>60</b>
<b>VI. RECOMENDACIONES</b>	<b>61</b>
<b>VII. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS</b>	<b>62</b>

## Índice de Tablas

Tabla 1 Densidades de energía para algunos biocombustibles (Drapcho, Nhuan, & Walker, 2008)	12
Tabla 2 Condiciones de funcionamiento obtenidas para las dos columnas.	57
Tabla 3 Balance de materia para el proceso de destilación extractiva.	57
Tabla 4 Consumo de energía para tecnologías de deshidratación de etanol	59

## Índice de Figuras

Fig. 1 Conversión de componentes principales de la biomasa celulósica en intermedios reactivos [1]	3
Fig. 2 Rutas y productos del procesamiento termoquímico y de hidrólisis de la lignocelulosa [4]	5
Fig. 3 Consumo mundial de petróleo desde 2004 (Departamento de Energía de EE. UU., 2015)	6
Fig. 4 Precios al contado del crudo desde 2004.	7
Fig. 5 Consumo y producción mundial de gas natural desde 2004 (Departamento de Energía de EE. UU., 2016)	9
Fig. 6 Consumo y producción mundiales de carbón desde 2004 (BP, 2016a, 2012; Departamento de Energía de EE. UU., 2015)	10
Fig. 7 Columna de destilación estándar, que muestra los flujos internos de vapor y líquido Green & Perry (2007).	16
Fig. 8 Diagrama x-y para los componentes genéricos i y j para diferentes valores de volatilidad relativa (alfa).	18
Fig. 9 Diagrama x-y para VLE de la mezcla de acetato de etilo y etanol a 1 kgf/cm <sup>2</sup> (101,3 kPa) utilizando la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kowng.	22
Fig. 10 Diagrama T-x-y para una mezcla azeotrópica de ebullición mínima de acetato de etilo-etanol a 1 kgf/cm <sup>2</sup> (101,3 kPa).	22
Fig. 11 Diagrama x-y para VLE de una mezcla de cloroformo y acetona a 1 kgf/cm <sup>2</sup> (101,3 kPa) utilizando el modelo de actividad NRTL y la ley de los gases ideales.	23
Fig. 12 Diagrama T-x-y para una mezcla azeotrópica de punto de ebullición máxima de cloroformo-acetona a 1 kgf/cm <sup>2</sup> (101,3 kPa).	24
Fig. 13 Concepto esquemático de una columna de muro divisorio [17].	27
Fig. 14 Diagrama T-x-y de la mezcla binaria etanol-agua (Derivado por Aspen más© versión 10; el diagrama T-x-y utilizando la ecuación UNIQUAC)	28
Fig. 15 Diagrama ternario etanol-agua-ciclohexano-base molar (Derivado por Aspen más© versión 10; el gráfico residual utilizando la ecuación UNIQUAC)	29

Fig. 16 Diagrama de flujo del proceso PSD para la purificación de etanol anhidro.	38
Fig. 17 Diagramas T-xy del sistema etanol-agua. Azeótropos en (a) 1,0 atm y en (b) 10 atm.	39
Fig. 18 Diagrama binario x-y para el sistema etanol-agua a presiones de 1,0 atm y 10 atm estimadas por el modelo termodinámico WILSON-RK.	41
Fig. 19 Diagrama de flujo de destilación azeotrópica.	44
Fig. 20 Implementación de la destilación azeotrópica en CHEMCAD	45
Fig. 21 Curvas de residuos/gráfico binodal	46
Fig. 22 Especificación de la alimentación	48
Fig. 23 Parámetros de diseño de la primera columna.	49
Fig. 24 Parámetros de diseño de la primera columna	50
Fig. 25 Parámetros de diseño de la segunda columna.	51
Fig. 26 Parámetros de diseño de la segunda columna.	51
Fig. 27 Parámetros de diseño del Flash multipropósito	52
Fig. 28 Parámetros de diseño de la tercera columna.	53
Fig. 29 Parámetros de diseño de la tercera columna.	54
Fig. 30 Cuadro de corrientes con las corrientes seleccionadas	55
Fig. 19 Diagrama de Flujo de la destilación extractiva	58

## Resumen

Los combustibles renovables y sostenibles atraen la atención como sustitutos del petróleo debido a su potencial para impactar positivamente los desafíos ambientales de nuestro planeta. En este contexto, se desarrolló el concepto de Biorrefinería, en analogía con las refinerías de petróleo actuales, para producir productos químicos y combustibles a partir de biomasa como materia prima.

Entre los potenciales productos de interés, el etanol destaca especialmente por sus características, que lo catalogan como un combustible “drop-in”, con importantes ventajas sobre el bioetanol.

El bioetanol se puede producir a partir del proceso de fermentación ABE, tras lo cual debe separarse y purificarse. La actual tesis investiga el diseño y optimización de una sección de destilación azeotrópica para separar la mezcla de agua y etanol, que se genera desde la planta de separación de ABE.

Este proceso adicional permite aumentar la recuperación de butanol, que es el más valioso de los productos de fermentación.

El trabajo presenta una breve investigación de la operación de destilación, así como de la termodinámica del equilibrio vapor-líquido y de azeótropos. Luego, se idea un proceso para separar la mezcla de agua y butanol, un azeótropo heterogéneo de máximo punto de ebullición, aprovechando la separación de fases y el equilibrio líquido-líquido que se establece.

El proceso se valida mediante simulación en estado estacionario utilizando simuladores comerciales. Se investigan los resultados en términos de requerimiento energético, variando la concentración de butanol en la corriente de alimentación y los modelos de coeficiente de actividad para su cálculo.

En comparación con la literatura, los modelos propuestos proporcionan resultados coherentes, permitiendo la optimización mediante un análisis de sensibilidad de variables relevantes. Los resultados señalaron la mejor alternativa de diseño que generaría el menor requerimiento energético. Luego, el diseño optimizado se detalla en términos de esquema de control para la investigación utilizando simulaciones impulsadas por la presión.

Los resultados generaron cambios adicionales en el diseño para hacer frente a la dinámica del proceso. Finalmente, se proporciona una estimación preliminar de los costos de instalación y operación del proceso.

**Palabras clave:** Diseño de torres destiladoras, destilación azeotrópica, optimización de procesos, purificación del etanol, simulación de procesos.

## Abstract

Renewable and sustainable fuels are gaining attention as alternatives to petroleum because of their positive impact on our planet's environmental challenges. In this context, the concept of a biorefinery was developed, similar to current oil refineries, producing chemicals and fuels from biomass as raw material.

Among the potential products of interest, ethanol stands out in particular for its characteristics, which classify it as a "drop-in" fuel, with important advantages of bioethanol.

Bioethanol can be produced from the fermentation process of ABE, after which it must be isolated and purified. The present paper investigates the design and optimization of an azeotropic extraction section for the separation of water and ethanol mixtures, which is produced from an ABE separation plant.

This additional process allows the recovery of butanol, which is a very valuable fermentation by-product.

This work presents a brief study of distillation operations, as well as the thermodynamics of vapor-liquid equilibria and azeotropics. Then, a process was developed to separate the mixture of water and butanol, a heterogeneous isotrope with a high boiling point, taking advantage of the phase separation and the liquid-liquid equilibrium that was established.

The process is validated by steady-state simulation using commercial simulators. The results are analyzed in terms of energy requirement, the concentration of butanol in the feed stream and the performance coefficient models for its calculation are different.

Compared to the literature, the proposed models provide consistent results, allowing optimization through sensitivity analysis of relevant variables. The results indicated the best design alternative that would result in the lowest energy requirement.

The desired design is then detailed in terms of a control scheme for investigation using stress run simulations. The results led to additional design changes to

address process dynamics. Finally, a preliminary estimate of the installation and operating costs of the process is provided.

**Keywords:** Design of distillation towers, azeotropic distillation, process optimization, ethanol purification, process simulation

## I. INTRODUCCIÓN

La disponibilidad y el consumo de energía están directamente relacionados con el desempeño económico de un país y el bienestar de sus ciudadanos. A medida que la demanda de energía aumenta significativamente (un factor de 20 en el actual milenio, mientras que la población se ha multiplicado por 6), el interés en fuentes alternativas de energía también ha ido creciendo. Entre las diversas posibilidades, los combustibles renovables y sostenibles atraen la atención como sustitutos del petróleo debido a su potencial para impactar positivamente los desafíos ambientales de nuestro planeta relacionados con el CO<sub>2</sub>, reduciendo las emisiones netas de dióxido de carbono, además de garantizar la seguridad energética [1].

Según un informe de la Agencia Internacional de Energía, se espera un crecimiento de la capacidad de energía renovable del 50% entre 2019 y 2024, liderado por los sistemas solares fotovoltaicos. El aumento de la tasa de crecimiento depende en gran medida de las políticas gubernamentales, relacionadas con aspectos regulatorios, inversiones e integración de sistemas entre diferentes fuentes de energía.

En 2018, las energías renovables fueron responsables del 3,7% de la demanda de combustible para el transporte, de la cual el 93% provino de biocombustibles. En el mismo período de previsión mencionado anteriormente, la producción de biocombustibles debería aumentar un 24%, hasta aproximadamente 190 mil millones de litros al año, aunque su participación disminuye ligeramente hasta el 90% debido a la expansión de los vehículos eléctricos.

Actualmente, Estados Unidos y Brasil son los mayores productores de biocombustibles, mientras que las perspectivas de mercado en China se vuelven cada vez más relevantes. Entre las acciones para acelerar la sustitución de combustibles fósiles por biocombustibles se encuentra el mayor uso de los llamados combustibles “drop-in”, es decir los combustibles que pueden usarse en porcentajes de mezcla más altos que los combustibles fósiles tradicionales, o que pueden usarse puros sin modificaciones en los motores o las instalaciones de abastecimiento de combustible existentes.

La investigación y producción de bioetanol y biodiesel están ahora consolidadas, alentadas por las fluctuaciones pasadas de los precios del petróleo y las políticas gubernamentales. Actualmente son los combustibles renovables disponibles más técnica y comercialmente viables, derivados principalmente de cultivos de primera generación, aquellos que también se utilizan para la producción de alimentos, como la soja, la caña de azúcar o la remolacha azucarera [2].

Los biocombustibles también se pueden obtener a partir de cultivos de segunda generación, que no tienen uso alimentario. Se basan en la conversión de biomasa lignocelulósica a través de diferentes rutas tecnológicas, que eventualmente generan una serie de coproductos que pueden recuperarse para usos económicos. Por esta razón, los investigadores han imaginado el concepto de unidades de producción análogas a las refinerías de petróleo actuales: una instalación de procesamiento central, con servicios públicos compartidos, que podría generar combustibles y productos químicos a partir de biomasa, convenientemente llamada "Biorrefinería".

La Figura 1 ilustra una Biorrefinería a partir de biomasa como materia prima. A diferencia de su contraparte petrolera, las biorrefinerías no necesitan ser instalaciones muy grandes. Pueden estar dispersos y depender de la disponibilidad local de biomasa, lo que también contribuye a una mayor seguridad energética. Para maximizar la flexibilidad, se pueden vincular varias bioindustrias, donde los residuos de una industria puedan servir como materia prima para otras [3].

De hecho, la Agencia Internacional de Energía (AIE) define la biorrefinería como "el procesamiento sostenible de biomasa en un espectro de productos comercializables (alimentos, piensos, materiales, productos químicos) y energía (combustibles, energía, calor)". A la luz de esta definición amplia y holística, una biorrefinería no tiene por qué ser una sola industria, sino que también puede estar formada por varios procesos interconectados, empezando por materias primas de origen biológico, generando productos valiosos y reduciendo residuos.

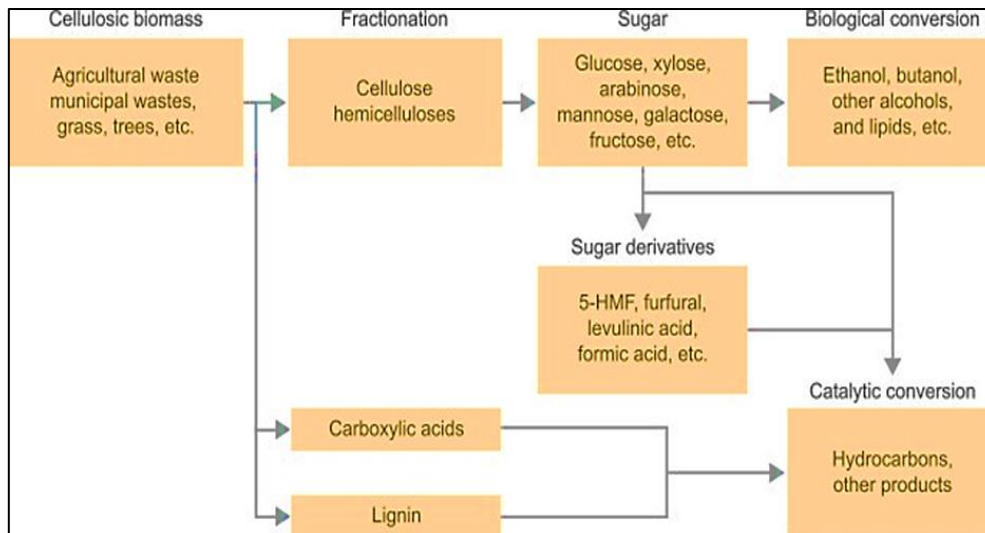


Fig. 1 Conversi3n de componentes principales de la biomasa celul3sica en intermedios reactivos [1]

La conversi3n de biomasa en diferentes productos se puede realizar mediante varios procesos que se pueden dividir en cuatro grandes grupos.

En primer lugar, los procesos termoqu3micos, de los cuales la gasificaci3n y la pir3lisis son las principales tecnolog3as. Consisten en el uso de altas temperaturas (300 – 700°C) para producir petr3leo l3quido, gases ligeros y gas de s3ntesis, una mezcla de H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>. —a su vez utilizados directamente como biocombustible o como intermediario para otros combustibles (a trav3s del proceso Fischer-Tropsch, por ejemplo) y productos qu3micos. Esta categor3a tambi3n incluye la combusti3n directa para la producci3n de calor, el uso m3s antiguo y com3n de la biomasa.

En segundo lugar, los procesos bioqu3micos, que ocurren a temperaturas m3s bajas, con velocidades de reacci3n m3s bajas y, en ocasiones, rendimientos bajos. La fermentaci3n es el principal proceso bioqu3mico, que utiliza microorganismos y/o enzimas para convertir un caldo fermentable en productos, de los cuales el etanol es quiz3s el ejemplo m3s famoso. En tercer lugar, los procesos f3sicos, que simplemente promueven una reducci3n de tama1o o separaci3n de la biomasa de materia prima.

Algunos m3todos de pretratamiento lignocelul3sico tambi3n entran en esta categor3a. Cuarto y 3ltimo, los procesos qu3micos, que son aquellos procesos donde unas sustancias se transforman en otras mediante reacciones

químicas. Los procesos químicos más comunes son la hidrólisis (con ácidos, álcalis o enzimas) y la transesterificación. La escalera hoy en día es una tecnología muy extendida para la producción de biodiesel a partir de aceites vegetales y grasas residuales [3].

En la Figura 2 se ilustran ejemplos de procesos termoquímicos y de hidrólisis de lignocelulosa para la obtención de diversos productos.

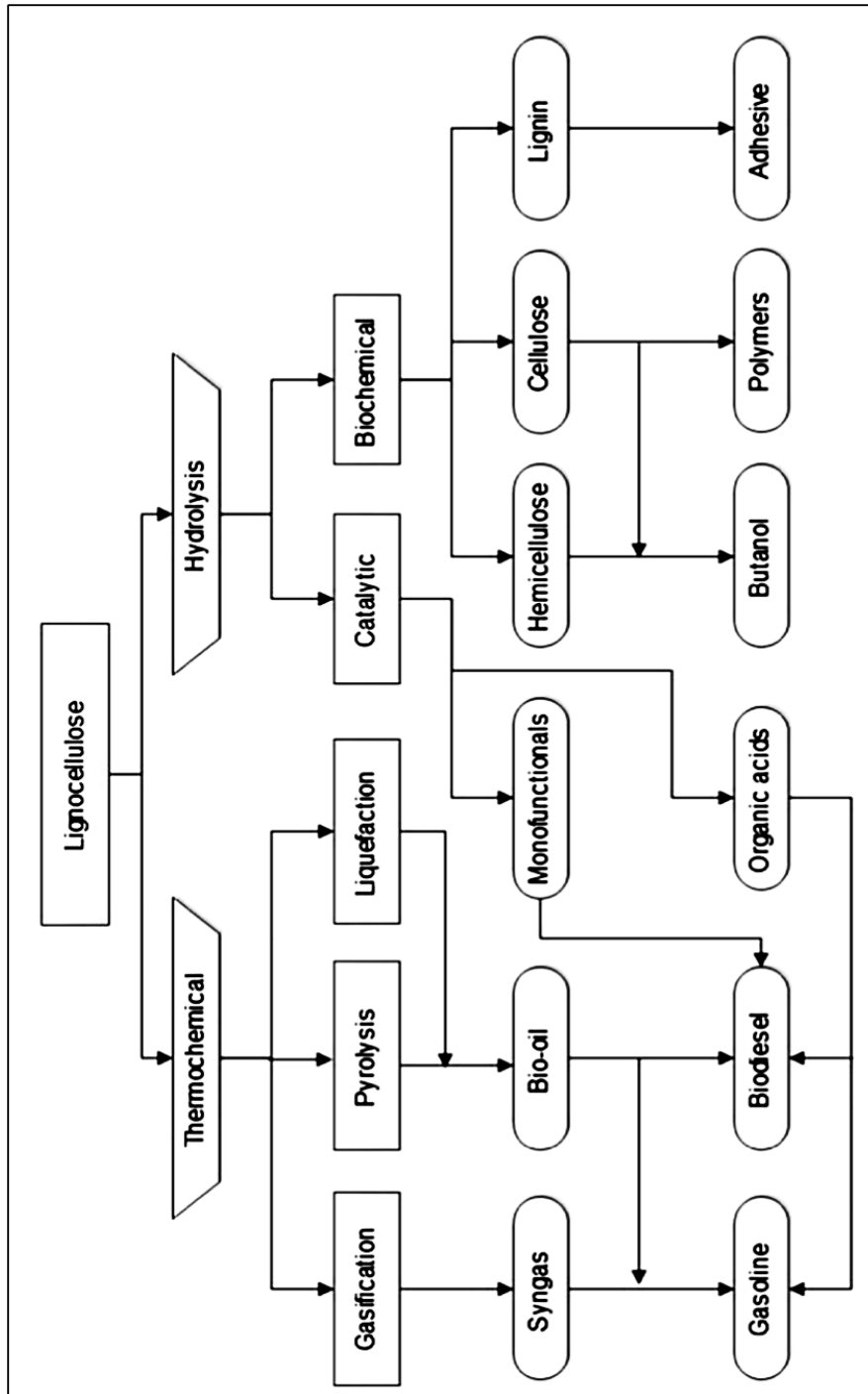


Fig. 2 Rutas y productos del procesamiento termoquímico y de hidrólisis de la lignocelulosa [4]

La población de este planeta sigue aumentando a tasas elevadas y esto sólo representa un desafío para los líderes del mundo y sus gobiernos en la búsqueda de caminos eficientes para proporcionar alimentos, atención médica y servicios a sus pueblos. Sin embargo, el aumento constante de la

población no sólo denota un problema en términos de alimentación y atención sanitaria, sino también en términos de demanda de energía necesaria para mantener bien engrasados los engranajes del desarrollo y la industrialización. La energía se ha convertido en una prioridad en todos los países por su gran influencia en la creación de empleo, la modernización de infraestructuras, el ejército, la política, etc. [5].

Por ello, se presenta un resumen del estado actual de los combustibles y las tendencias de sus precios y consumo a lo largo de los años. Este trabajo también incluirá la producción de biocombustibles como alternativa a las fuentes de energía convencionales, lo que llevó a la selección del etanol como combustible de elección para el desarrollo de esta tesis.

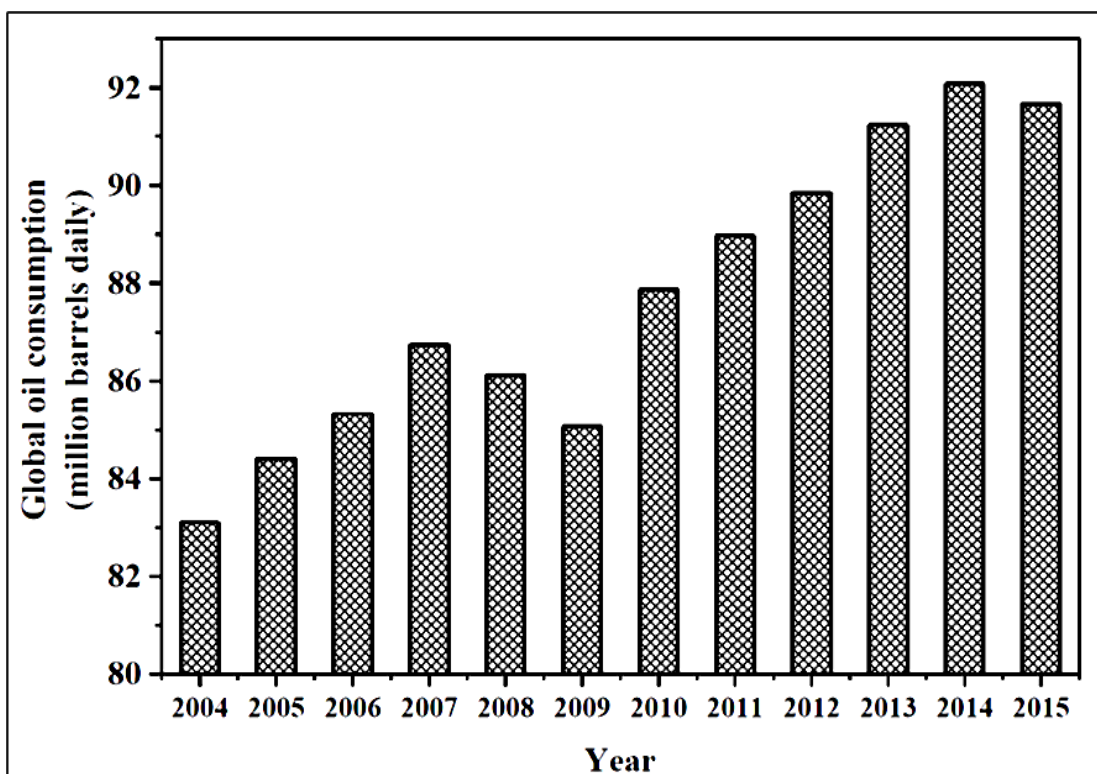


Fig. 3 Consumo mundial de petróleo desde 2004 (Departamento de Energía de EE. UU., 2015)

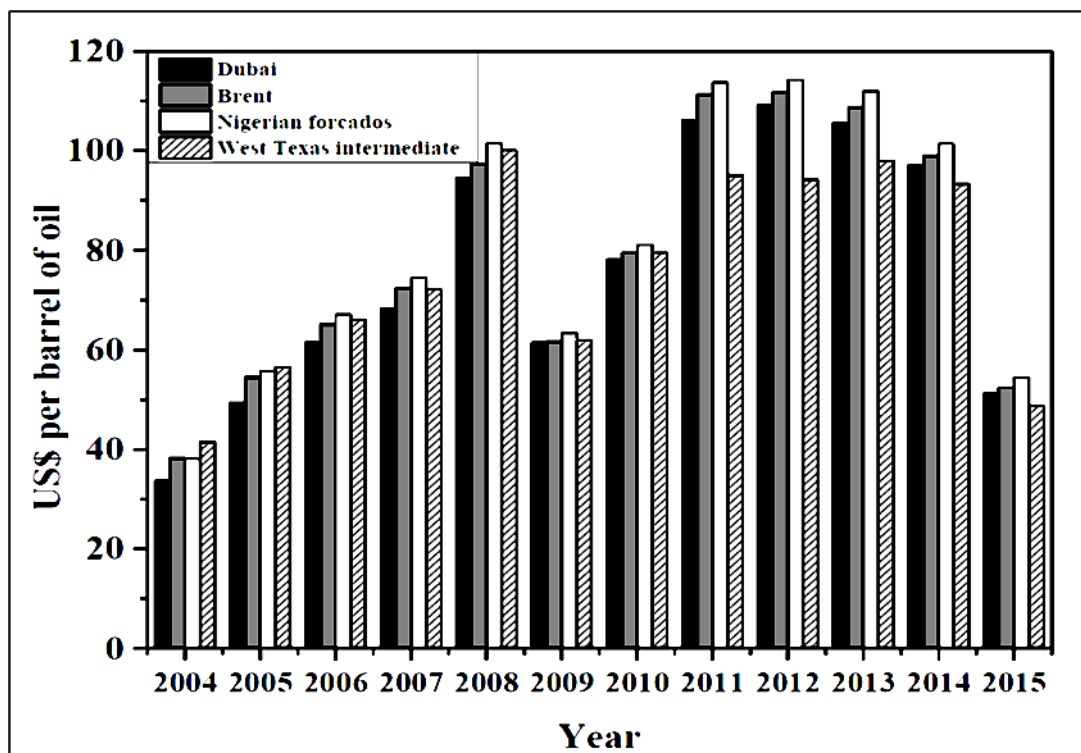


Fig. 4 Precios al contado del crudo desde 2004.

## Economía

En las economías emergentes, el consumo neto de energía en 2015 aumentó significativamente desde 2004 (ver Figura 3), y China por sí sola representó el 71% del crecimiento del consumo mundial de energía. El consumo en los países de la Convención sobre la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE), que incluye a los países de la UE, Canadá, Turquía, Japón y los EE.UU., disminuyó, liderado por una fuerte caída en Japón que en términos volumétricos fue la mayor caída del mundo.

Los datos reportados por el Departamento de Energía de Estados Unidos sugieren que el crecimiento de las emisiones globales de CO<sub>2</sub> provenientes del uso de energía continuó en 2015, pero a un ritmo más lento que en 2010. Los precios del petróleo crudo alcanzaron su punto máximo en abril de 2011 tras la pérdida de suministros libios y se registraron descensos del 9,7 % entre 2013 y 2014.

En 2015, los precios del petróleo se desplomaron aproximadamente un 47 % (véase la figura 4). Los precios del gas natural en Europa y Asia –incluidos los

mercados al contado y los indexados al petróleo– presentaron un aumento notable junto con los precios del petróleo, aunque los movimientos a lo largo del año variaron ampliamente. Los precios de América del Norte alcanzaron descuentos récord en los mercados internacionales de petróleo crudo y gas debido al continuo y sólido crecimiento de la producción regional [6].

Los países fuera de la OCDE una vez más representaron todo el crecimiento neto del consumo mundial. El crecimiento del consumo chino, por ejemplo, estuvo por debajo del promedio, pero aun así registró el mayor incremento del consumo mundial de petróleo con 390.000 barriles/día (un incremento del 2,1 % de 2013 a 2015).

El consumo global de gas natural en 2015 aumentó sólo un 0,4 % respecto a 2013 y con una reducción de precio promedio en algunos países de la OCDE del 8,7 %.

La Figura 5 muestra el consumo y la producción global de gas natural informados por la Administración de Información Energética de EE. UU. El consumo mundial de carbón cayó un 1,8% en 2015, muy por debajo del crecimiento anual promedio de 10 años del 2,1% y la mayor caída reportada hasta el momento (ver Figura 6). Toda la caída neta fue explicada por EE.UU. (-12,7%, la mayor caída volumétrica del mundo) y China (-1,5%), parcialmente compensada por aumentos modestos en India (+4,8%) e Indonesia (+15%). La participación del carbón en el consumo mundial de energía primaria cayó al 29,2%, la participación más baja desde 2005 [4].

Estas estadísticas sugieren que las fuentes de energía tradicionales (es decir, petróleo, gas natural, carbón, etc.) están cambiando de maneras impredecibles que impactan directamente varios aspectos de la sociedad (economía, política exterior, cultura, etc.). Además, se cree que los medios para obtener estos combustibles y su consumo son perjudiciales para el medio ambiente.

Se han propuesto varias alternativas para la reducción de las emisiones de gases tóxicos a la atmósfera, pero aún así, los combustibles fósiles son actualmente la fuente de energía más utilizada en el mundo [6].

Sin embargo, BP también hace referencia a un aumento global del 7% en la producción de fuentes renovables en su informe de junio de 2016 y a un aumento del consumo mundial total del 11%, tendencia que ha persistido durante los últimos 10 años.

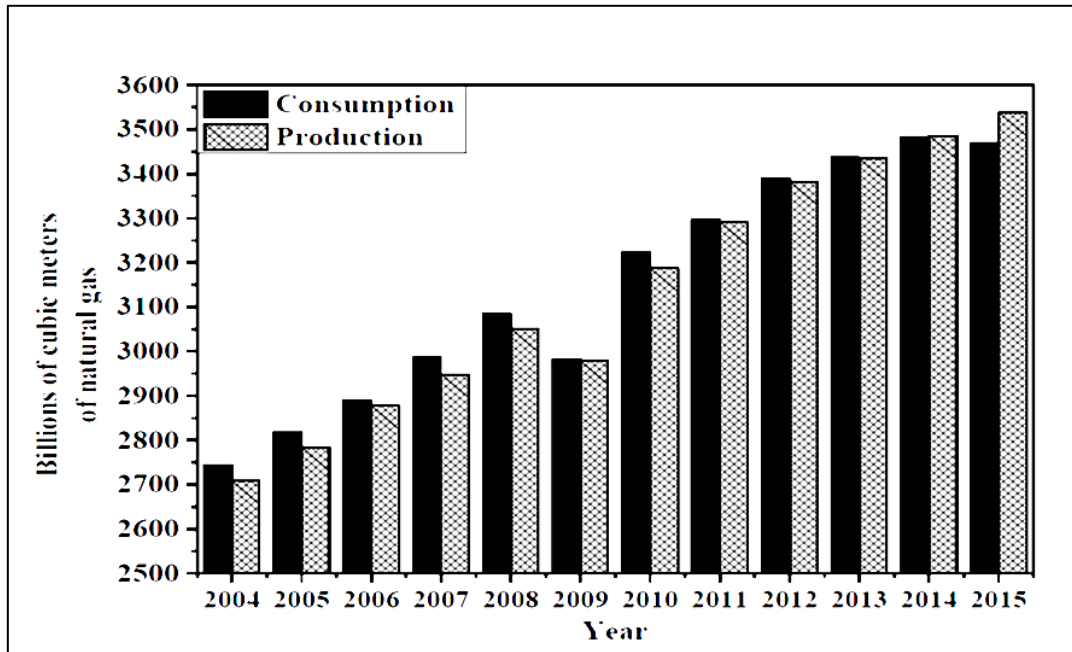


Fig. 5 Consumo y producción mundial de gas natural desde 2004 (Departamento de Energía de EE. UU., 2016)

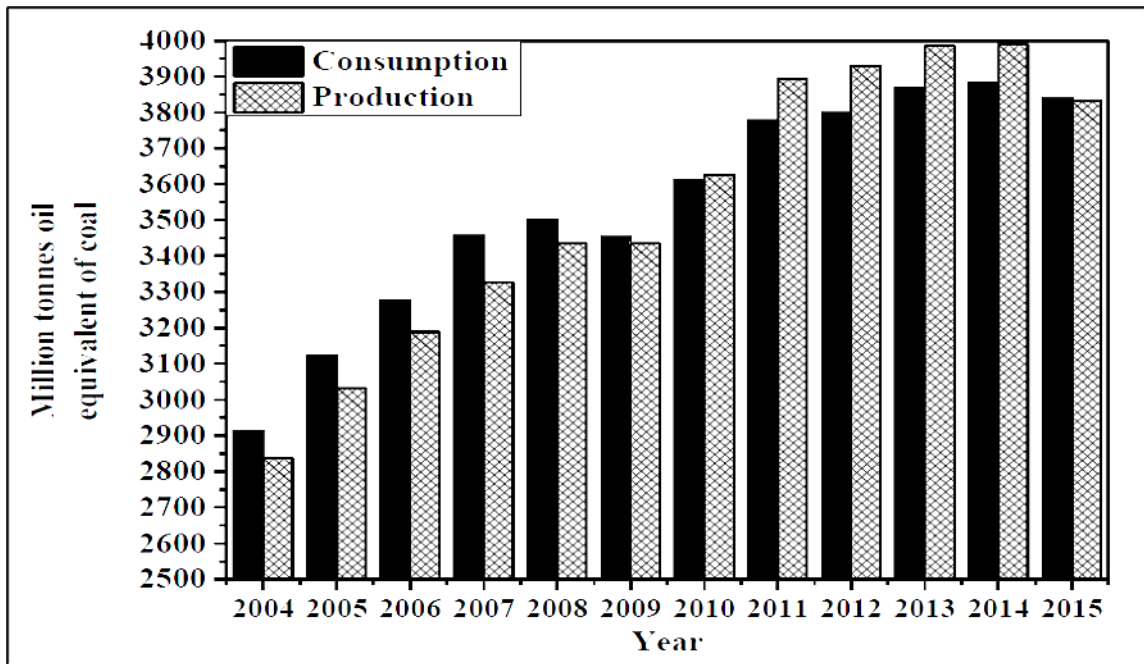


Fig. 6 Consumo y producción mundiales de carbón desde 2004 (BP, 2016a, 2012; Departamento de Energía de EE. UU., 2015)

## Biocombustibles

La producción de biocombustibles se ha propuesto como una alternativa sostenible para la generación de energía con el fin de reducir el uso de combustibles fósiles cuyas emisiones se cree que son la principal causa del calentamiento global y del llamado “efecto invernadero” [5].

Los biocombustibles hacen referencia a los compuestos cuyo origen es una manifestación de la captura y almacenamiento de energía solar mediante reacciones fotosintéticas [7]. En el caso de formas vegetales como plantas y algas, los aceites son productos de la fotosíntesis [8].

Hay varias formas de biocombustibles, como el biodiesel, que es un producto directo de aceites, alcoholes y alcanos transesterificados químicamente, que pueden producirse a partir de sustratos orgánicos mediante fermentación anaeróbica, y biocombustibles como el hidrógeno, que pueden producirse mediante rutas químicas y biológicas [6].

Los biocombustibles se clasifican según su fuente y tipo: biocombustibles primarios y secundarios. Los biocombustibles primarios se suelen utilizar sin

procesar, principalmente para calefacción, cocina o generación de electricidad. Estos biocombustibles primarios incluyen madera dura y blanda, astillas y pellets de madera, etc.

A menudo se encuentran como subproductos de procesos como la deforestación, la agricultura, los productos pesqueros, los desechos municipales, la industria alimentaria y los servicios alimentarios. Los biocombustibles secundarios son el resultado de la conversión de biopolímeros que se encuentran en la materia prima a través de vías biológicas como el metabolismo anaeróbico o la fermentación.

Los biocombustibles secundarios se dividen a su vez en primera, segunda y tercera generación según la materia prima y la tecnología utilizada para su producción. La primera generación se refiere a los biocombustibles obtenidos a partir de semillas, cereales y azúcares mediante fermentación (por ejemplo, etanol a partir de melaza o almidón, y biodiesel a partir de aceites de semillas transesterificados, como el aceite de soja).

La segunda generación de biocombustibles secundarios se obtiene a partir de biomasa lignocelulósica (materia prima compuesta principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina) para producir etanol mediante hidrólisis enzimática y fermentación, o metano mediante digestión anaeróbica [9].

Finalmente, la tercera generación comprende todos los biocombustibles obtenidos a partir de algas y algas marinas. Los biocombustibles pueden ser sólidos como leña, carbón vegetal y pellets de madera; o líquidos, tales como etanol, biodiesel y aceites de pirólisis; o gaseosos, como el biogás y el hidrógeno [5].

La Tabla 1 muestra un estudio comparativo entre las diferentes formas de biocombustibles en términos de densidad energética.

Tabla 1 Densidades de energía para algunos biocombustibles [10]

<b>Fuente del combustible</b>	<b>Densidad de Energía (kJ/g)</b>
Hidrógeno	143.0
Metano	54.0
Biodiesel	46.0
Gasolina	44.0
Aceite de soya	40.2
Carbón	35.0
Etanol	29.6
Metanol	22.3
Madera blanda	20.4
Madera dura	18.4
Bagazo	17.5

La información presentada permite una mejor comprensión sobre el potencial energético que poseen estos componentes y qué tan relevante es su producción para fines industriales y para el crecimiento social y económico.

El hidrógeno tiene la densidad energética más alta de los combustibles comunes expresada en masa. Otros combustibles como la gasolina y el biodiesel tienen densidades energéticas que oscilan entre 40 y 46 kJ/g. Los alcoholes, en cambio, presentan densidades energéticas en el rango de 20-30 kJ/g pero su combustión es completa (menores concentraciones de emisiones tóxicas) [6].

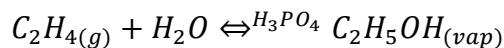
Los biocombustibles líquidos se utilizan principalmente para alimentar vehículos, motores y células de energía para la generación de electricidad. Hay varias razones para que los biocombustibles sean considerados tecnologías relevantes tanto por los países en desarrollo como por los industrializados. Por ejemplo, los biocombustibles representan una solución potencial a la seguridad energética, las preocupaciones ambientales, el ahorro de divisas y las cuestiones socioeconómicas relacionadas con el sector rural.

Además, todos los biocombustibles tienen niveles muy bajos de azufre y muchos de ellos tienen un bajo contenido de nitrógeno, lo que significa que durante la combustión no se producen SO<sub>x</sub> y concentraciones muy bajas de gases NO<sub>x</sub> [6].

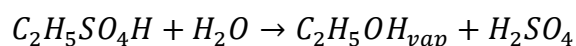
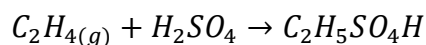
## Etanol

El etanol se considerará en este estudio ya que tiene una amplia aplicación en la industria (por ejemplo, industria farmacéutica, alimentaria y química). La Tabla 1 presenta la densidad energética de algunos biocombustibles de aplicación industrial. El etanol, por ejemplo, muestra una densidad energética de 29,6 kJ/g, lo que sugiere que este biocombustible tiene aplicabilidad y potencial como combustible bien establecido para motores, generación de electricidad, etc.

Una de las rutas para producir etanol es la hidratación del etileno. en el que el exceso de este gas entra en contacto con vapor a alta presión y alta temperatura para producir etanol en una reacción reversible catalizada por Ácido Fosfórico (V), también conocido como etanol sintético [10].



Otra vía, actualmente fuera de circulación por considerarse obsoleta debido a su elevado consumo energético y baja conversión de reactivos, es la hidratación del etileno mediante ácido sulfúrico [10].



Ambas rutas son costosas y requieren altos niveles de energía (es decir, temperatura de 300°C y presión de 60 a 70 atm) y recuperación del producto (la eliminación del catalizador y las corrientes de salida con pH bajo).

Otra ruta y la que actualmente está recibiendo mayor atención es la producción de etanol mediante fermentación. Este método permite la producción de etanol a partir de sustratos que consisten principalmente en azúcares reductores como hexosas y pentosas.

La importancia del bioetanol como fuente alternativa de energía radica en el concepto de energía limpia que básicamente significa que la producción de etanol debe provenir de fuentes renovables que permitan que esta tecnología sea sostenible y amigable con el medio ambiente [7].

Hasta la fecha, muchos países están produciendo biocombustibles. Los principales productores son EE.UU. con aproximadamente 18,3 mil millones de litros, seguido por Brasil con 17,5 mil millones de litros y China con 1 mil millones de litros anuales.

La tendencia actual de estos países, y otros, es un creciente interés en el uso de determinadas fuentes renovables para fines de generación de energía. Las principales materias primas para la producción de etanol en estos países son la caña de azúcar, la melaza y el maíz, pero también hay muchas otras fuentes disponibles.

## II. ESTRATEGIA METODOLÓGICA

### 2.1 Destilación de azeótropos

La destilación es, con diferencia, el proceso de separación más importante en la industria química. Se utiliza desde hace muchos años —incluso antes de que se fijaran sus bases como operación unitaria— comúnmente para concentrar el contenido alcohólico de bebidas. El primer alambique de destilación vertical y en forma de columna data de 1813, desarrollado por Cellier-Blumenthal, en Francia, mientras que el primer libro sobre los fundamentos de la destilación fue escrito por Ernest Sorel, y publicado en 1893.

A principios del siglo XX, la destilación fue reconocida como herramienta clave para separar el petróleo crudo en sus diferentes cortes, iniciando su historia de éxito entre los procesos químicos. La operación consiste en separar físicamente una mezcla líquida en dos o más productos mediante evaporación y condensación sucesivas por etapas en una columna, donde el líquido fluye hacia abajo y el vapor hacia arriba.

Básicamente, se basa en que la fase vapor es más rica en los componentes más volátiles con respecto a la fase líquida; Esta afirmación es una aproximación sencilla al equilibrio vapor-líquido (VLE). En una operación de destilación convencional, la energía requerida para la separación se agrega a la columna en la parte inferior a través del hervidor (punto de mayor temperatura).

El calor se elimina desde la parte superior a través del condensador (temperatura más baja). La Figura 7 ilustra una columna de destilación estándar. Es un proceso que requiere grandes cantidades de energía y presenta una baja eficiencia termodinámica general, lo que a su vez abre una serie de posibilidades de optimización e integración [11].

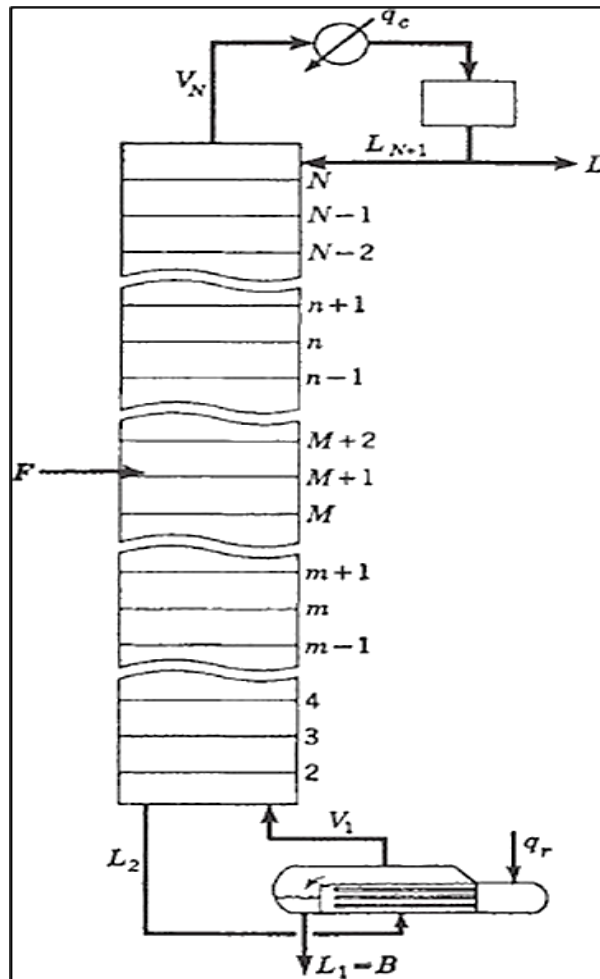


Fig. 7 Columna de destilación estándar, que muestra los flujos internos de vapor y líquido Green & Perry (2007).

De hecho, el interior de una columna de destilación es una interacción compleja de las propiedades termodinámicas de la mezcla, los fenómenos de transferencia de calor y masa y el flujo multifásico. La suposición de que el líquido en cada etapa está perfectamente mezclado de modo que ambas fases que salen de la etapa estén en equilibrio entre sí es lo que permite el uso de VLE para predecir los cambios en la composición a través de la columna.

Eventualmente, todo el proceso puede diseñarse en base a etapas de equilibrio para proporcionar una pureza específica de las corrientes superior e inferior (o recuperación de un producto). Este diseño difiere de los resultados reales de la columna debido a ineficiencias asociadas a los platos reales y a la hidrodinámica de la columna. Sin embargo, el VLE y los datos termodinámicos siguen siendo la base para comprender y

evaluar cualquier separación por destilación. La destilación es un proceso casi isobárico. Esto significa que, a pesar del perfil de presión dentro de la columna, todo el proceso puede considerarse a una presión fija. Por esta razón, los datos experimentales generalmente se miden en un rango de temperatura para una presión fija (o un conjunto de presiones).

La representación más común de los datos VLE es la relación de equilibrio vapor-líquido, conocida como valor K:

$$K_i = y_i / x_i$$

donde  $i$  es el componente,  $y$  es la fracción de vapor y  $x$  la fracción líquida. El valor  $K$  es una medida de la tendencia del componente  $i$  a vaporizarse [12].

Esto significa que, si  $K$  es alto, el componente tiende a estar presente en mayor concentración en la fase de vapor; si es bajo, en la fase líquida.

La volatilidad relativa  $\alpha$  se puede definir como la relación entre el valor  $K$  del componente  $i$  sobre otro componente de la mezcla, digamos  $j$ :

$$\alpha_{ij} = K_i / K_j$$

Para mezclas de múltiples componentes (tres o más), la volatilidad relativa indica qué componente es más fácil de separar por destilación con respecto a los demás. Por convención,  $\alpha$  se define con respecto al componente menos volátil ( $K$  inferior). Si  $\alpha$  es alto, la separación por destilación es fácil porque un componente tiene una tendencia mucho mayor a concentrarse en la fase de vapor.

Por el contrario, si se acerca a la unidad, la separación por destilación se vuelve cada vez más difícil. Si  $\alpha = 1$ , la separación se vuelve imposible, porque los dos componentes se comportan por igual. Los datos VLE se presentan frecuentemente en forma de diagramas  $x$ - $y$ , un gráfico que contiene las fracciones molares de vapor y líquido de uno de los componentes, con una línea de pendiente de  $45^\circ$  como referencia (línea de isocomposición,  $\alpha = 1$ ).

La curva VLE depende del sistema y de la interacción entre las moléculas.

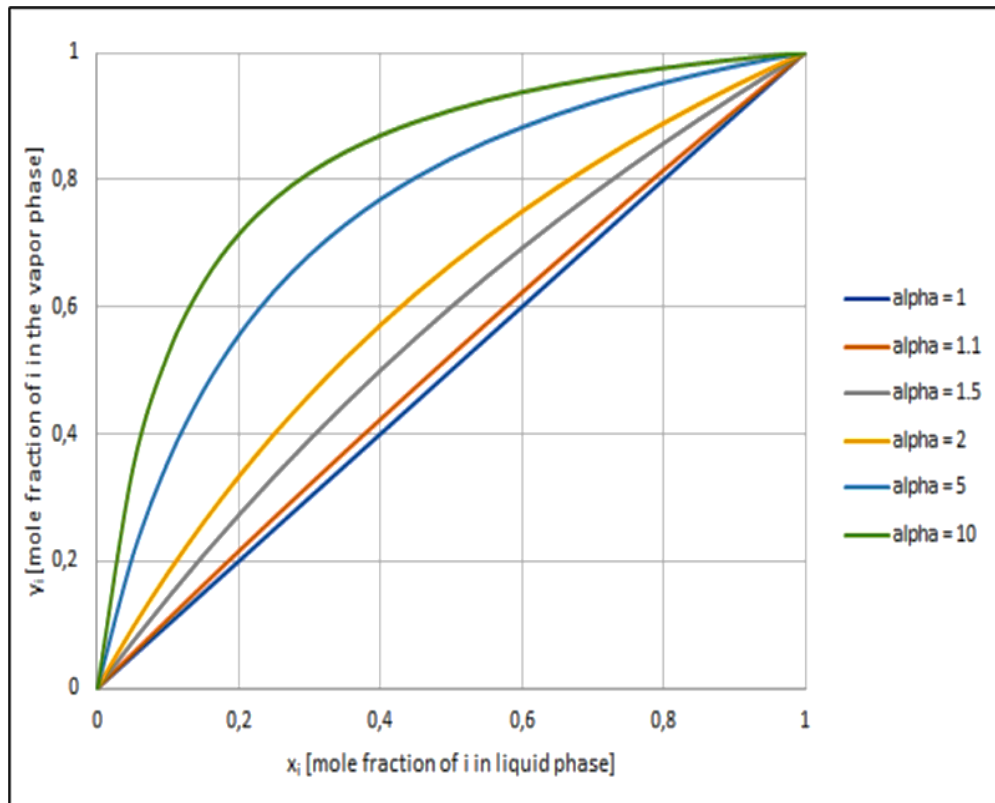


Fig. 8 Diagrama x-y para los componentes genéricos  $i$  y  $j$  para diferentes valores de volatilidad relativa ( $\alpha$ ).

Si la mezcla es binaria, las ecuaciones anteriores se pueden combinar para escribir “ $y$ ” como función de “ $x$ ” y la volatilidad relativa:

$$y_i = \frac{\alpha_{ij} x_i}{1 + (\alpha_{ij} - 1)x_i}$$

Esta ecuación se representa en la figura 8 para diferentes valores de  $\alpha$ . Como se describió anteriormente, cuanto mayor es la volatilidad relativa, más se acumula el componente en la fase de vapor, como se puede observar en las distintas curvas del diagrama. A gran escala, la destilación rara vez se aplica si  $\alpha < 1,05$ .

### 2.1.1 Determinación de las composiciones líquidas y de vapor de VLE

Siendo el valor  $K$  la relación entre la composición líquida y de vapor de una especie, también es función de la temperatura, la presión y el VLE. Para mezclas de compuestos y condiciones que pueden describirse mediante la ley de los gases ideales, la determinación del valor  $K$  es

sencilla mediante la aplicación de las leyes de Dalton y Raoult, que relacionan la presión parcial del componente con la composición de vapor y la composición del líquido, respectivamente:

$$P_i = y_i P$$

$$P_i = x_i P_i^{sat}$$

A partir de estas relaciones, el valor K se puede determinar simplemente haciendo explícito x e y de la siguiente manera:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^{sat}}{P}$$

Cuando el comportamiento de los componentes no puede describirse mediante la ley de los gases ideales, las no idealidades de las fases de vapor y líquida deben describirse correctamente para permitir cálculos útiles.

En estos casos, el valor K debe escribirse en función de los coeficientes de fugacidad del componente para las fases de vapor y líquida. De manera más general, cuando las fases de un sistema están en equilibrio, el vapor la fugacidad  $f_i^V$  es igual a la fugacidad del líquido  $f_i^L$ :

$$f_i^V = f_i^L$$

Simplificando el concepto termodinámico, la fugacidad puede considerarse como versiones corregidas de la presión parcial para el vapor y el líquido. El factor de corrección se llama coeficiente de fugacidad, representado por la letra griega  $\Phi$  (phi mayúscula):

$$f_i^V = \hat{\Phi}_i^V y_i P$$

$$f_i^L = \hat{\Phi}_i^L x_i P$$

$$K_i = \frac{\hat{\Phi}_i^L}{\hat{\Phi}_i^V}$$

Cuando el coeficiente de fugacidad es igual a 1, el resultado es el mismo que en el caso ideal. Para calcular analíticamente los coeficientes de fugacidad se utilizan expresiones P-V-T -Ecuaciones de estado-, de las

cuales las más comunes son las ecuaciones cúbicas de Peng-Robinson (PR) y Soave-Redlich-Kwong (SRK).

La fase líquida también se puede describir mediante un enfoque diferente, donde la fugacidad del componente está relacionada con la composición a través del coeficiente de actividad  $\gamma$  (gamma). Este coeficiente es función de la actividad ( $a$ ) del componente en fase líquida y de una fugacidad en estado estándar ( $f^0$ ):

$$\gamma_i \equiv \frac{a_i}{x_i} = \frac{f_i^L}{x_i f_i^0}$$

La determinación del coeficiente de actividad no es sencilla y el concepto completo y su derivación son objeto de varios textos de termodinámica (ver Prausnitz, Poling, & O'Connell, 2000).

En esencia, el coeficiente de actividad se puede obtener a partir del exceso de energía de Gibbs ( $G^E$ ), es decir, la energía de Gibbs observada de una mezcla en comparación con los valores esperados de una solución ideal a la misma temperatura, presión y composición. A partir de este concepto, se pueden derivar coeficientes de actividad individual aplicando la ecuación de Gibbs-Duhem.

Por lo tanto, el cálculo del exceso de energía de Gibbs es esencial para el cálculo del VLE mediante el enfoque de actividad. Se han propuesto varias expresiones que permiten calcular  $G^E$  en función de la composición. Se trata de los llamados modelos de actividad, expresiones matemáticas con dos o más parámetros binarios ajustables, que relacionan datos experimentales de equilibrio vapor-líquido.

La elección del modelo de actividad dependerá de la naturaleza de los componentes de la mezcla, siendo algunos más útiles que otros, considerando el ajuste a datos experimentales y la complejidad matemática del modelo.

Ecuaciones como las de Margules y van Laar se encuentran entre los modelos más antiguos, mientras que otras como Wilson, Nonrandom Two Liquid (NRTL) y Universal QuasiChemical (UNIQUAC) son más nuevas y

más adecuadas para una gama más amplia de sustancias, incluidas las polares.

## 2.2 Mezclas azeotrópicas

Para algunas de esas mezclas, un componente puede ser más volátil que el otro en todo el rango analizado, como se ejemplifica en el diagrama “x-y” de la Fig. 8. Este es el caso de la mezcla benceno-tolueno, por ejemplo, descrita exhaustivamente en la literatura de ingeniería química [13].

Para otro tipo de mezclas, generalmente cuando hay una fuerte interacción física o química entre las especies, uno de los componentes es más volátil solo en una parte del rango, generando una curva con punto de inflexión, después del cual la volatilidad se invierte. Éstas son las llamadas mezclas azeotrópicas. La composición del punto de inflexión, en la que las fracciones de vapor y líquido son iguales, se llama azeótropo o composición azeotrópica.

Los azeótropos se pueden dividir en homogéneos, cuando se forma sólo una fase líquida, en equilibrio con una fase de vapor; y heterogéneo, cuando se forman dos o más fases líquidas, también en equilibrio con una fase de vapor. Además, pueden clasificarse como azeótropos de punto de ebullición mínimo si hierven a una temperatura más baja que cualquiera de los componentes puros; temperatura máxima de ebullición si hierve a una temperatura más alta.

Esencialmente, los azeótropos son sistemas no ideales que exhiben una desviación suficiente, positiva o negativa, de la Ley de Raoult, dependiendo del coeficiente de actividad, lo que lleva a un comportamiento de ebullición máximo ( $\gamma_i < 1$ ) o mínimo ( $\gamma_i > 1$ ). Cuando la desviación es pequeña, el sistema se considera una mezcla casi ideal, que aún puede formar un azeótropo si las curvas de presión de vapor del componente se cruzan (lo que se conoce como punto de Bancroft).

Para permitir separaciones de fases líquido-líquido, las desviaciones de la Ley de Raoult deben ser fuertes y positivas; por lo tanto, los azeótropos

de punto de ebullición máximo son siempre homogéneos. En las figuras 2.3 a 2.6 se dan algunos ejemplos de azeótropos.

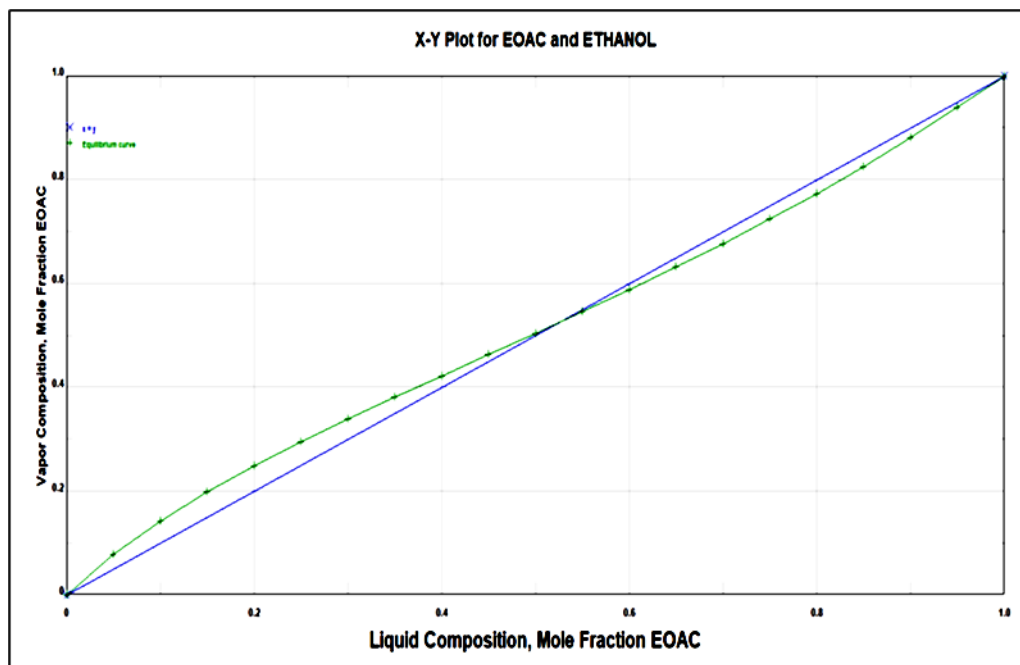


Fig. 9 Diagrama x-y para VLE de la mezcla de acetato de etilo y etanol a 1 kgf/cm<sup>2</sup> (101,3 kPa) utilizando la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kowng.

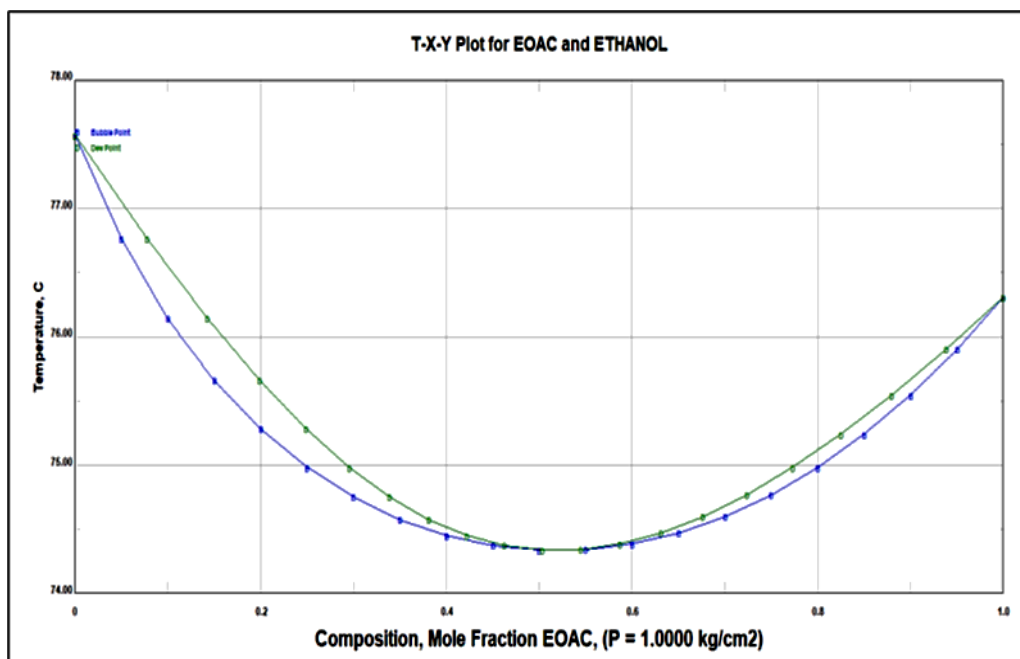


Fig. 10 Diagrama T-x-y para una mezcla azeotrópica de ebullición mínima de acetato de etilo-etanol a 1 kgf/cm<sup>2</sup> (101,3 kPa).

Son los diagramas x-y y T-x-y de las mezclas Acetato de Etilo-Etanol, un azeótropo de mínimo punto de ebullición, y Cloroformo-Acetona, un azeótropo de máximo punto de ebullición.

En los diagramas x-y es posible notar la inversión de la volatilidad de los componentes, mientras que el diagrama T-x-y muestra las temperaturas de burbuja y de rocío con respecto a un componente de la mezcla.

De esto último se desprende claramente que cuando la composición se acerca al punto de ebullición mínimo o máximo, no es posible ninguna distinción entre fases. Los gráficos VLE se generaron en el simulador Chemcad con paquetes termodinámicos adecuados para cada mezcla.

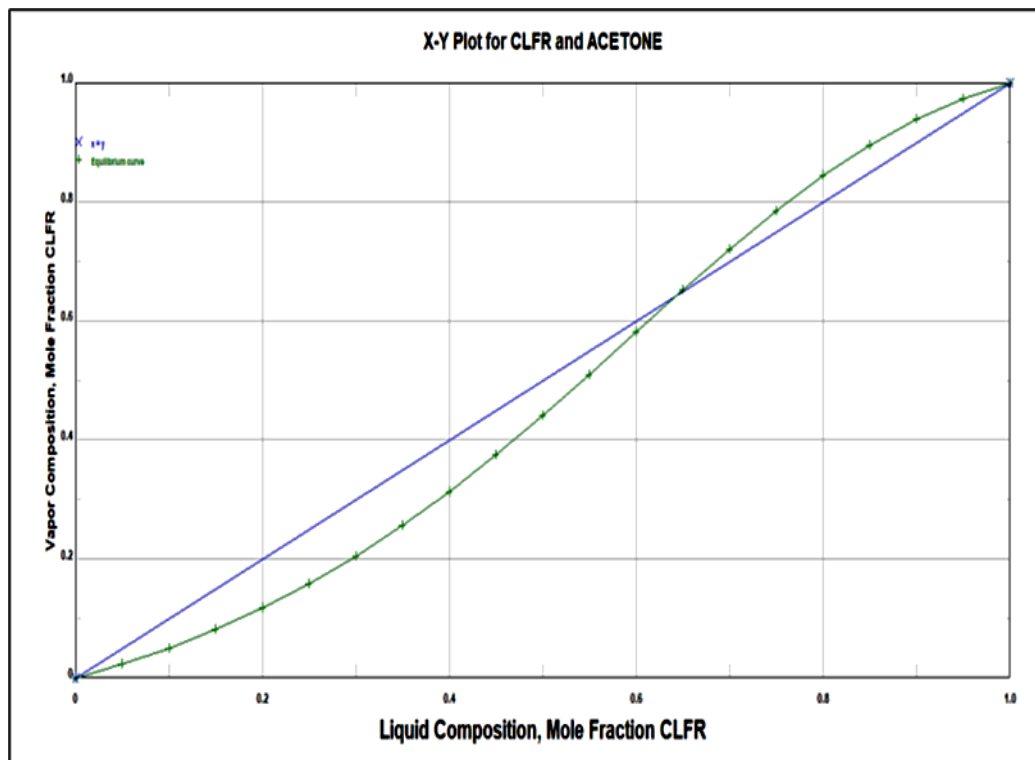


Fig. 11 Diagrama x-y para VLE de una mezcla de cloroformo y acetona a 1 kgf/cm<sup>2</sup> (101,3 kPa) utilizando el modelo de actividad NRTL y la ley de los gases ideales.

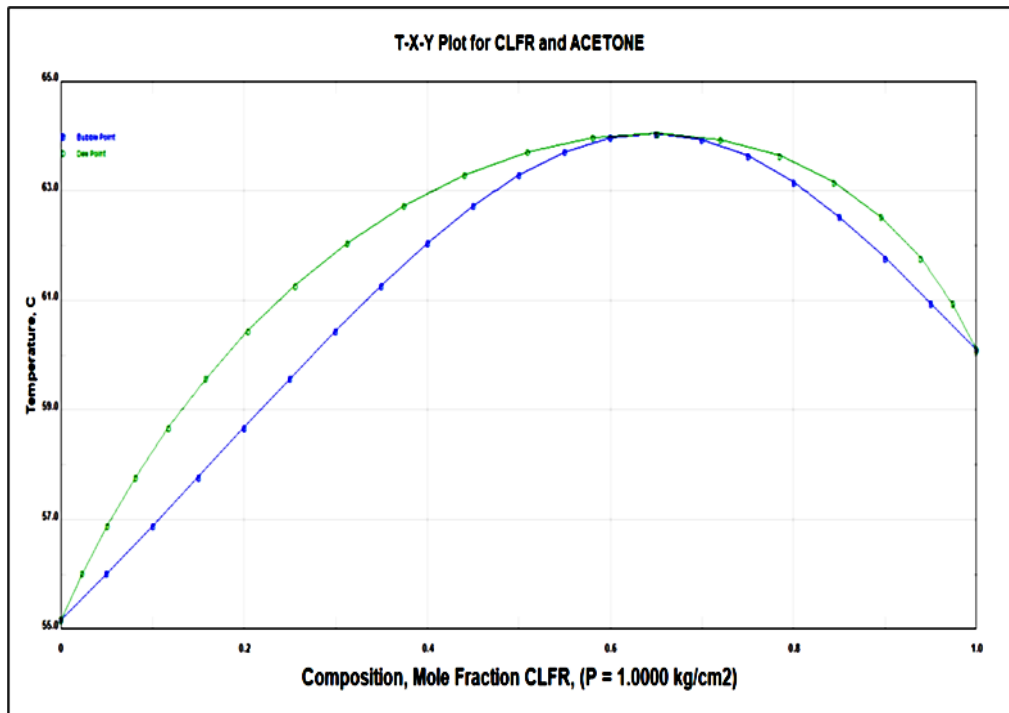


Fig. 12 Diagrama T-x-y para una mezcla azeotrópica de punto de ebullición máxima de cloroformo-acetona a 1 kgf/cm<sup>2</sup> (101,3 kPa).

### 2.3 Destilación azeotrópica

En la práctica, una vez que se alcanza la composición azeotrópica, la mezcla no se puede separar más. Si es un azeótropo de punto de ebullición mínimo, sale de la columna por la parte superior (temperatura más baja de la columna); si es un azeótropo de máximo punto de ebullición, sale por la parte inferior. Por lo tanto, se deben aplicar procesos adicionales para separar aún más los azeótropos en componentes de mayor pureza.

Destilación azeotrópica es el término que se utiliza para indicar diferentes técnicas basadas en la destilación para separar azeótropos. Genéricamente, estos procesos explotan el comportamiento de las mezclas azeotrópicas cuando se someten a un tercer agente, llamado arrastrador, que puede agregarse al alimento o estar ya presente (autoarrastrador).

El arrastrador tiene la función de formar un azeótropo más favorable al cambiar el VLE de la mezcla, permitiendo la recuperación de

componentes en grados de pureza más altos mediante el uso de columnas de destilación estándar secuenciales. Luego, el arrastrador se recupera en una de las columnas y se recicla hasta el inicio del proceso. A veces, el arrastrador (seleccionado) puede provocar una división de fases, con inmiscibilidad líquido-líquido. En tales casos el proceso se vuelve más versátil, ya que también se pueden utilizar procesos de separación física, como la decantación o las membranas.

La destilación extractiva, a veces sinónimo de destilación azeotrópica, se distingue por el hecho de que el transportador no se une a la columna con la alimentación, sino en un plato diferente. En la práctica, crea una sección diferente en la columna, donde la interacción de la mezcla con el agente de arrastre promueve un cambio en la composición por extracción. De esta manera se conectan los perfiles del líquido rectificador y de stripping, creando una especie de puente entre las secciones, que permite obtener un producto puro donde en ocasiones una destilación azeotrópica tradicional sería inviable [14].

La destilación por cambio de presión es otra alternativa para la separación azeotrópica. No implica ningún arrastrador, pero explota la variación en la composición azeotrópica con la presión. En comparación con la destilación extractiva o azeotrópica, el proceso puede resultar más interesante desde el punto de vista económico debido a la ausencia de costes de compresión; sin embargo, es más difícil lograr niveles de pureza más altos.

Cuando la composición azeotrópica cambia considerablemente con la presión, se pueden usar dos columnas que funcionan a diferentes presiones para romper el azeotropo en productos puros. La mezcla acetona-metanol es un ejemplo de sistema en el que se pueden aplicar tanto la destilación extractiva como la destilación por cambio de presión. En este caso, la integración y optimización de procesos pueden desempeñar un papel importante en la determinación del costo de capital y la elección del proceso [15].

Estudios recientes han señalado que los líquidos iónicos son interesantes agentes de arrastre para la separación azeotrópica. Son sales químicamente estables, líquidas a temperatura ambiente, no volátiles y no inflamables. Estas propiedades los convierten en potenciales alternativas, muchas veces también respetuosas con el medio ambiente, por su gran capacidad para romper azeótropos. Permite su uso no sólo como arrastradores para destilación extractiva, sino también en extracción líquido-líquido. Los líquidos iónicos también pueden adaptarse mediante la variación de la estructura y combinación de los iones que componen la mezcla, alterando propiedades como la viscosidad, la selectividad y la estabilidad química [16].

Finalmente, también se está estudiando una técnica de destilación relativamente novedosa conocida como columna de pared divisoria (DWC) para la separación de azeótropos. Consiste en una combinación de dos o más columnas en un solo "shell"; La alimentación ingresa a la columna y una pared interna divide la carcasa en distintas secciones, donde se llevan a cabo diferentes separaciones.

Finalmente, los productos se recuperan no sólo por arriba y por abajo, sino también a través de cajones laterales, dependiendo del número de paredes y su posición. La Figura 2.7 muestra un ejemplo esquemático de DWC.

Debido al elevado número de grados de libertad, sólo recientemente con el desarrollo del modelado y la simulación asistidos por ordenador se están estudiando en profundidad estos equipos. Los DWC se pueden utilizar para separar mezclas multicomponentes, así como azeotrópicas, particularmente mediante combinación con arrastradores que forman azeótropos heterogéneos. Sin embargo, los procesos aplicados son todavía escasos [17].

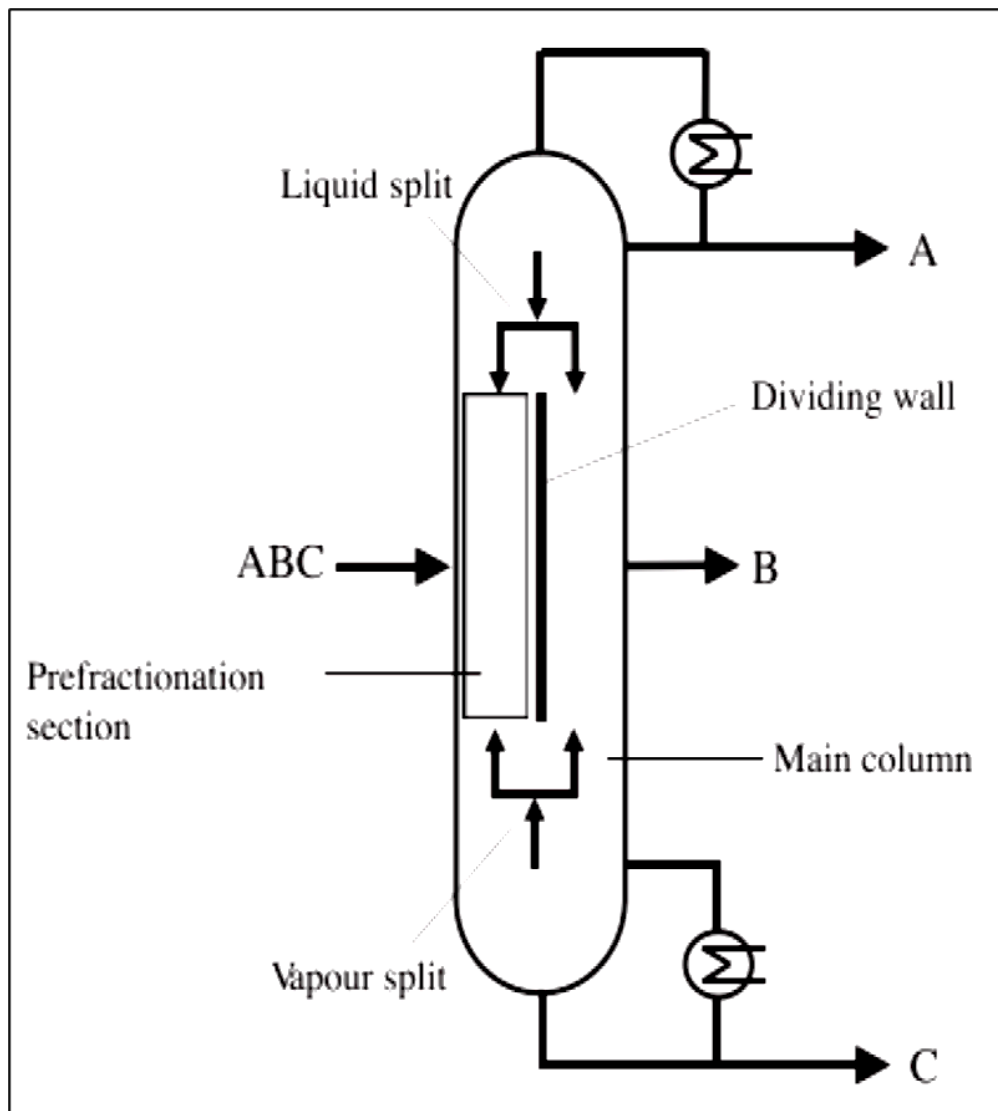


Fig. 13 Concepto esquemático de una columna de muro divisorio [17].

La eliminación de los combustibles fósiles y la contaminación del aire son cuestiones controvertidas y muy discutidas en el contexto de las preocupaciones energéticas. Un combustible procedente de biomasa como el etanol, como recurso energético renovable, es una alternativa a corto plazo. Así, la combinación del etanol en el papel del aumentador de octanaje o modificador del combustible, con otros combustibles como la gasolina se ha ido desarrollando paulatinamente en algunos países.

El paso final del proceso de producción de etanol es la deshidratación. Como se ilustra en la Fig. 14, con una desviación positiva de la ley de Raoult, la mezcla de etanol/agua se puede obtener con una pureza de

etanol de aproximadamente 95 % en peso mediante destilación simple, aunque la pureza requerida de etanol para mezclar con gasolina debe ser al menos 99,2 % en peso.

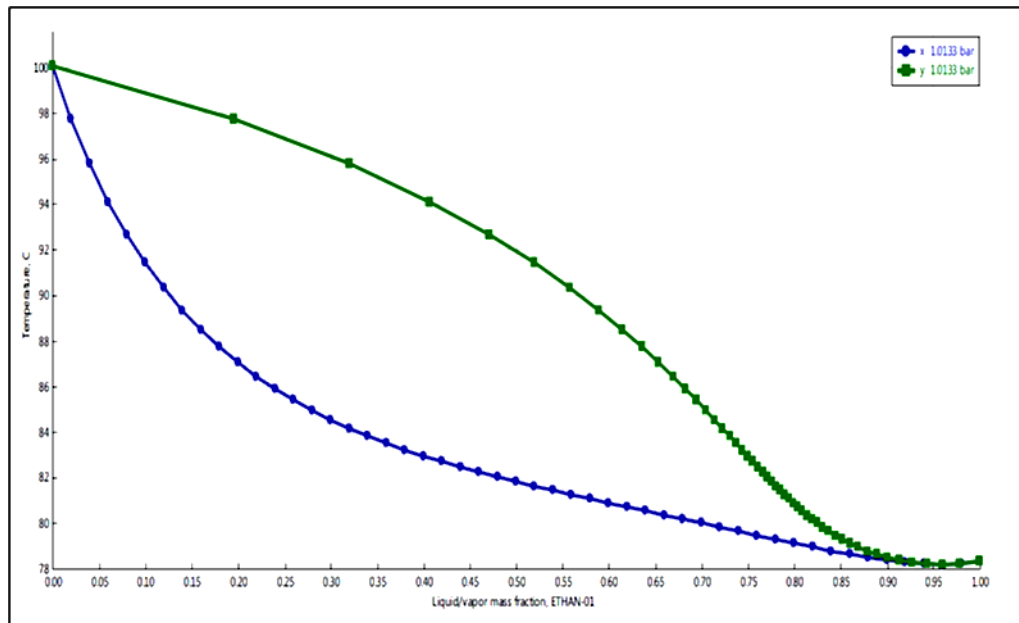


Fig. 14 Diagrama T-x-y de la mezcla binaria etanol-agua (Derivado por Aspen más© versión 10; el diagrama T-x-y utilizando la ecuación UNIQUAC)

Un método de separación común para deshidratar la mezcla de etanol y agua es la destilación azeotrópica. Se aplican dos o más columnas en varias disposiciones, además de la adición de un tercer componente como rodillo a la mezcla binaria, para producir etanol de alta pureza (más del 99%). La sustancia añadida crea un nuevo azeótropo de bajo punto de ebullición con uno de los componentes principales y, finalmente, se puede lograr el producto de alta pureza deseado. Si la desviación de la ley de Raoult es suficientemente grande ( $1,0 \ll \gamma_i$ ) la separación de fases y se formaría un azeótropo heterogéneo de bajo punto de ebullición en el que la fase de vapor está en equilibrio con dos fases líquidas diferentes [15].

Un proceso de destilación azeotrópica heterogénea común se compone de una columna de recuperación seguida de una columna de destilación azeotrópica. El etanol hidratado y el agente de arrastre, que puede ser benceno, pentano, isooctano y ciclohexano [18], se alimentan a la

columna azeotrópica para obtener el etanol puro del fondo. Se forma un azeótropo ternario de punto de ebullición mínimo en la parte superior de la torre que incluye agua, etanol y el arrastrador aplicado (Fig. 15).

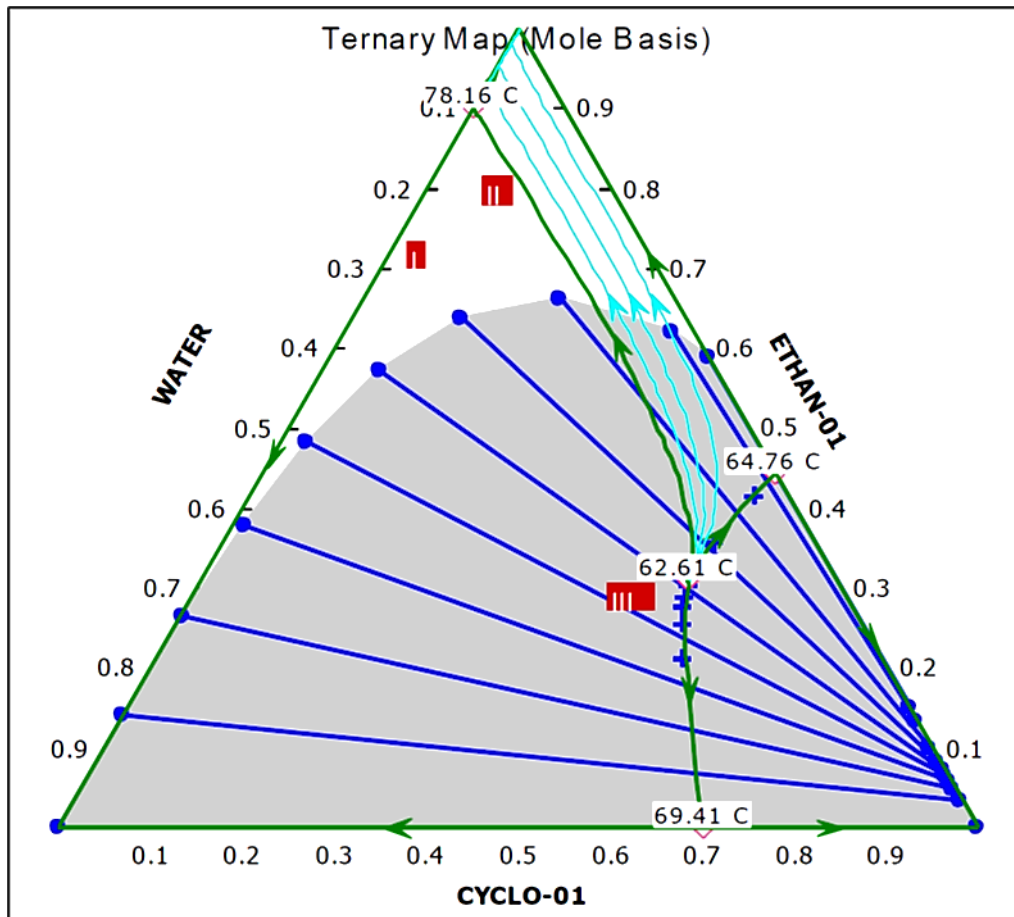


Fig. 15 Diagrama ternario etanol-agua-ciclohexano-base molar (Derivado por Aspen más© versión 10; el gráfico residual utilizando la ecuación UNIQUAC)

Si bien la corriente superior de la columna es una mezcla heterogénea, la fase líquida se puede separar fácilmente en fases orgánica y acuosa en un decantador. La fase orgánica ligera, rica en agente de arrastre, debe reciclarse a la columna azeotrópica mediante una corriente de reflujo.

La fase acuosa que contiene un nuevo azeótropo binario entre el agua y el tercer componente se alimenta a la segunda columna para recuperar el arrastrador en la parte superior y el agua residual en el fondo. Algunas investigaciones se han centrado en comparar el benceno con el ciclohexano en el papel de arrastrador. Han expresado que el consumo

de energía se reduce en el caso de utilizar ciclohexano además de evitar los efectos cancerígenos.

La interpretación del comportamiento y posibilidad de separación en torres de destilación está profundamente en conjunción con el análisis de mapas de curvas residuales (RCM). Como se muestra en la Fig. 2, el diagrama ternario de etanol-agua-ciclohexano incluye un azeótropo binario homogéneo de punto de ebullición mínimo, dos azeótropos heterogéneos binarios de punto de ebullición mínimo y uno heterogéneo ternario de punto de ebullición mínimo. Por consiguiente, en el diagrama de fases se pueden distinguir tres zonas de destilación.

En este caso hay que tener en cuenta que el etanol y el agua (principales componentes de separación) se encuentran en diferentes regiones de destilación. En consecuencia, para obtener etanol puro, la composición de alimentación de la columna primero debe estar dentro de la región II [19].

Se han realizado varios estudios para determinar la secuencia del sistema de destilación azeotrópica no homogénea. Las secuencias comunes incluyen tres o cuatro columnas con varias implementaciones de la sección de recuperación. Se ha ilustrado que la secuencia de la columna y las ubicaciones de la inyección de la corriente influyen en los parámetros que afectan en gran medida el consumo de energía del rehervidor, el desperdicio de etanol y la contaminación del etanol por el arrastrador [20].

Mortaheb et al. demostraron que el número de bandejas requeridas disminuiría al aumentar el caudal de la corriente de reciclaje. Descubrieron que si la bandeja de alimentación se acerca al fondo de la torre, se necesitan más bandejas. Se afirma que los caudales de vapor y líquido aumentarán significativamente cuando se aumente el caudal de la corriente de reciclaje.

Las investigaciones de Luyben demostraron que, para obtener la economía deseada, la pureza del etanol en la primera columna debería ser al menos del 85% en moles. Además, el consumo de energía se reducirá mientras la bandeja de alimentación esté superior.

Lobo y col., utilizaron el diseño factorial y RSM para optimizar el consumo de energía. Su estudio se centró en el efecto de la temperatura del decantador sobre el consumo de energía. Estudios anteriores solo se han ocupado del diseño, control e influencia de los parámetros operativos y la descripción del diagrama ternario para archivar un producto de alta pureza en un estudio de caso.

El diseño óptimo del proceso implica el mapeo y la interpretación de los RCM en el caso particular. Además, se ha prestado poca atención a la capacidad de los enfoques basados en datos para optimizar los parámetros básicos de diseño, como el número de bandejas de alimentación y el número de bandejas para la producción de etanol de alta pureza con el costo anual total minimizado. Cuando se apuntan a las optimizaciones multivariadas y/o multiobjetivo, los simuladores de procesos no son suficientes individualmente.

El enfoque novedoso de este estudio consiste en combinar métodos de optimización basados en datos estadísticos con la simulación del proceso para analizar los parámetros de diseño y optimizar el coste total de capital del proceso de deshidratación del etanol. Los resultados conducen a un valioso conjunto de datos de diseño en el que la producción de etanol ultrapuro (99,95% en peso) se puede lograr con la menor inversión fija para el proceso.

Se han realizado grandes esfuerzos para encontrar alternativas eficientes y menos dañinas para el medio ambiente a los combustibles fósiles derivados del petróleo. El etanol es uno de los biocombustibles más prometedores dentro del grupo de las energías renovables en producción hoy en día. En sistemas adecuadamente diseñados, el etanol tiene un bajo potencial de carbono y se considera una excelente alternativa limpia a la gasolina [6].

En el mercado brasileño, los vehículos ligeros podrían funcionar con gasohol (18 hasta 27,5% v/v de etanol anhidro en la gasolina) y/o etanol hidratado. Sin embargo, para ser mezclado con gasolina, el etanol debe

estar en forma anhidra, ya que la presencia de agua en la mezcla puede causar problemas de separación de fases y daños al motor.

Por ello, es necesario deshidratar el etanol en el último paso de su proceso de producción por vía biológica, que sigue siendo el proceso más utilizado. Sin embargo, esta no es una técnica de separación fácil debido a la formación de un azeótropo homogéneo de punto de ebullición mínimo formado entre agua y etanol [3].

El fenómeno azeotrópico está presente en una gran cantidad de sistemas químicos y ocurre debido a comportamientos no ideales. Si los componentes químicos son diferentes y las fuerzas de repulsión son fuertes, los coeficientes de actividad son superiores a la unidad, lo que lleva a la formación de un azeótropo de punto de ebullición mínimo, como en el caso de la mezcla de etanol y agua. Si los componentes químicos son atractivos, los coeficientes de actividad son inferiores a la unidad y pueden conducir a la formación de azeótropos de punto de ebullición máximo [15].

El sistema etanol-agua forma un azeótropo que tiene una composición de 87,2% mol de etanol a 1,0 atm. Por lo tanto, mediante la destilación convencional ya no es posible producir etanol con el grado de pureza elevado necesario para su uso en motores, ya que esta composición no se modifica mediante ebullición parcial. En este caso, la mezcla se comporta como un componente puro con un punto de ebullición fijo, produciendo vapor con la misma concentración que la solución líquida original, eliminando el gradiente de concentración requerido para la transferencia de masa del etanol a la fase de vapor [12].

También existen estudios que muestran la posibilidad de utilizar una combinación de diferentes configuraciones para obtener un diagrama de flujo óptimo. Alcántara-Ávila et al. (2012) demostraron que una combinación de una columna convencional con integración de calor externo y una columna extractiva con etilenglicol como arrastrador mostró un mejor rendimiento económico en la obtención de etanol anhidro. Aunque la destilación extractiva presenta costos energéticos

relativamente altos, sigue siendo la opción preferida en el caso de la producción a gran escala de combustible de bioetanol, prefiriéndose a la destilación por membrana, la destilación por cambio de presión, destilación azeotrópica, o métodos híbridos que combinan estas opciones [12].

PSD ha atraído especial atención por parte de los investigadores porque tiene la gran ventaja de no requerir la introducción de ningún disolvente adicional en el proceso. Debido a esta ventaja, la PSD se menciona a menudo como un método alternativo a la destilación azeotrópica o extractiva generalmente aplicada.

El concepto de PSD se basa en el hecho de que la mezcla de componentes necesita mostrar sensibilidad a la variación de presión, lo que significa que un simple aumento o disminución de la presión puede alterar las volatilidades relativas de los componentes de la mezcla con puntos de ebullición cercanos o formar un azeótropo [21].

En una planta química típica, las columnas de destilación y sus instalaciones de soporte pueden representar aproximadamente un tercio del costo total de capital y más de la mitad del consumo total de energía. En consecuencia, el diseño y la optimización del proceso pueden tener un impacto significativo en la economía general del proceso. Debido a su complejidad operativa, la optimización de una columna de destilación puede generar ahorros del 20% al 50% en el consumo total de energía [3].

Partiendo de una función objetivo y considerando las restricciones operativas y económicas, los ingenieros intentan manipular el diseño y las variables del proceso de tal manera que se alcance el punto óptimo, es decir, donde la columna presenta el máximo rendimiento con el menor costo operativo. Desde un punto de vista económico, la función objetivo a minimizar en un proceso de destilación suele ser el coste total anual (TAC).

Para obtener un TAC mínimo, el proceso PSD se puede optimizar a través de varias variables operativas y de diseño, como el número de bandejas

totales (NT), la ubicación de la bandeja de alimentación (NF), la ubicación de la bandeja de reciclaje (NR) y la relación de reflujo (RR) [22].

La iteración secuencial y la optimización heurística son los métodos más comúnmente adoptados para optimizar el proceso PSD descrito en la literatura abierta. Li y col. (2015) optimizaron un PSD con integración parcial de calor para separar el azeótropo de punto máximo de ebullición etilendiamina-agua mediante el método iterativo secuencial.

Wang y cols. (2014) realizaron una simulación rigurosa de estado estacionario basada en minimizar el costo anual total de los procesos de destilación por oscilación de presión de integración de calor parcial y total implementados en Aspen Plus siguiendo el método de optimización iterativa secuencial. Zhu et al. (2016) estudiaron la separación del sistema ternario acetonitrilo/metanol/benceno mediante una destilación por cambio de presión en triple columna (TCPD).

Sobre la base del costo anual total mínimo, se optimizaron varios parámetros operativos mediante el procedimiento iterativo secuencial. Los autores fueron los primeros en optimizar este complejo proceso y demostraron la forma más Secuencia de columnas óptima para separar este sistema azeotrópico ternario.

El método de optimización heurística fue explorado en dos estudios realizados por Luyben. Uno de estos estudios informó la separación azeotrópica del azeótropo de punto máximo de ebullición metanoltrimetoxisilano, mientras que el otro comparó la destilación extractiva con la destilación por cambio de presión aplicada para separar el binario acetona-cloroformo. sistema, que forma un azeótropo de punto de ebullición mínimo. Una desventaja del método interactivo radica en el hecho de que se cambia una variable cada vez para minimizar la función objetivo.

A medida que aumenta la dimensionalidad de las variables de diseño, el enfoque secuencial impone una gran carga computacional, especialmente para procesos de destilación acoplados con más de una columna operando simultáneamente. En este sentido, los algoritmos de

optimización numérica se convierten en una alternativa atractiva para mejorar la eficiencia computacional en la búsqueda del óptimo global en procesos de alta complejidad [23].

Además, los enfoques basados en la optimización determinista son algo limitados si se tiene en cuenta la complejidad de los sistemas de modelos de reacción/separación, industrialmente relevantes, ya que el rendimiento resultante probablemente no se ubicará en el dominio óptimo global. Ante este déficit, la alternativa Los enfoques de optimización que implican técnicas estocásticas han demostrado ser prometedores. Han sido ampliamente estudiados en la literatura para la optimización de procesos químicos e industriales que involucran funciones altamente no lineales.

Se prefieren los métodos no derivados para resolver problemas no convexos, como el algoritmo de recocido simulado (SAA), el algoritmo genético (GA) y el enjambre de partículas (PS). Entre ellos, SAA tiene la ventaja de ser relativamente fácil de codificar, incluso para problemas complejos, y de poder ofrecer una solución de buena calidad en un tiempo de cálculo aceptable.

El SAA se basa en la simulación de un sistema termodinámico que comienza con la selección de un punto aleatorio inicial a alta temperatura y se mueve a un nuevo punto vecino que mejora el valor de la función objetivo. La característica diferencial de SAA radica en su capacidad para aceptar un punto con un valor de función objetivo mayor, que se basa en una determinada medida probabilística que reduce las posibilidades de converger a un mínimo local [24].

Varios estudios han propuesto la aplicación de este método para optimizar procesos químicos industriales, como redes de intercambiadores de calor, procesos de síntesis, destilación reactiva, destilación discontinua, destilación azeotrópica y destilación extractiva.

Un estudio reciente realizado por Wang et al. (2016) utilizó el método SAA para diseñar y optimizar el proceso PSD en dos estudios de caso, para los sistemas metanol-cloroformo y acetona-metanol. Los autores demostraron la viabilidad de aplicar el método SAA en la optimización del

proceso PSD, que trata con variables continuas y discretas simultáneamente.

La revisión de la literatura más reciente relacionada con la destilación por cambio de presión fue realizada por Liang et al., (2017). No encontraron ningún estudio publicado que involucre la optimización del proceso PSD utilizando la mezcla de agua y etanol. Motivado por esto, el objetivo del presente estudio fue aplicar la técnica SAA para optimizar simultáneamente siete variables de diseño y operación del proceso PSD con el fin de obtener etanol anhidro grado combustible tomando en consideración la influencia en la función objetivo para minimizar el consumo total. costo anual.

La solución se logró a través de una rutina de comunicación establecida entre el riguroso modelo de proceso de destilación implementado en Aspen Plus combinado con la técnica de optimización en Matlab. La transferencia de datos entre software se realizó mediante Excel, con una interfaz de programación en lenguaje Visual Basic (VBA). Se investigaron diferentes parámetros de convergencia SAA para encontrar la proximidad más cercana al mínimo óptimo global, hasta encontrar los parámetros más adecuados para este caso específico.

## **2.4 Diseño de procesos**

El primer paso en el proceso de purificación del etanol anhidro producido por fermentación suele ser la recuperación del etanol producido por los microorganismos en los biorreactores a través de una columna de destilación, llamada “columna de cerveza”, donde la mayor parte del contenido de agua se retiene con la parte sólida.

El producto resultante de este proceso, cuya concentración de etanol es de aproximadamente 37-50% (p/p) (19-28% mol), luego se concentra en una columna de rectificación hasta alcanzar la concentración azeotrópica que genera etanol hidratado. Finalmente, se requiere algún proceso adicional como la destilación azeotrópica, extractiva o por cambio de presión para producir etanol anhidro [25].

Mulia-Soto & Flores-Tlacuahuac (2011) realizaron una comparación sistemática entre varias técnicas de separación azeotrópica y propusieron un proceso PSD muy atractivo para la deshidratación de etanol. El producto del proceso de recuperación donde se eliminan los sólidos del caldo de fermentación y el etanol se concentra ligeramente, se considera como la corriente de alimentación para el proceso PSD. Por lo tanto, en el presente estudio se adoptaron las mismas condiciones de proceso consideradas por Mulia-Soto y Flores-Tlacuahuac.

Estas condiciones funcionaron como el caso base para la optimización del diseño y las variables operativas, que son de primordial importancia para el proceso de destilación por cambio de presión. La corriente de alimentación fresca consistió en 100 kmol/h de etanol al 20% mol a 90°C, bajo presión atmosférica. Se seleccionó esta temperatura porque, según trabajos de referencia, en plantas industriales la alimentación fresca de la columna de destilación pasa por un precalentamiento en intercambiadores de calor como forma de integración energética hasta alcanzar la temperatura de 90°C.

El etanol debe tener un contenido de alta pureza y cumplir con los criterios establecidos en la legislación para poder ser utilizado en el sector del transporte. Por lo tanto, según los requisitos de diseño, la fracción molar de etanol en el producto debe ser  $\geq 0,995$  [21].

La Fig. 16 muestra el diagrama de flujo del proceso PSD típico que indica las corrientes y las condiciones de diseño tomadas en cuenta en el caso base de este estudio.

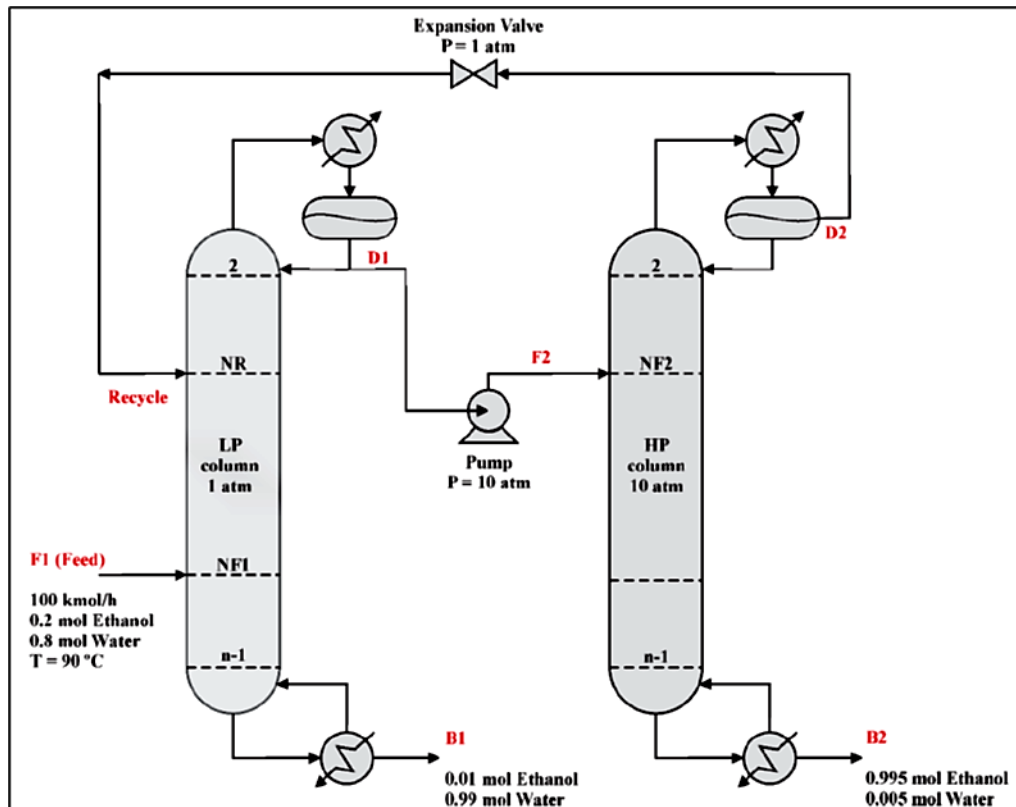


Fig. 16 Diagrama de flujo del proceso PSD para la purificación de etanol anhidro.

El proceso PSD consta de dos columnas, en las que una columna opera a una presión relativamente más alta (HPC) y la otra opera a una presión más baja (LPC). La oscilación de presión tiene como objetivo evitar el punto azeotrópico. Para sistemas que forman azeótropos de punto de ebullición mínimo, como en el caso de agua-etanol, la corriente de producto de alta pureza se retira del fondo de una de las columnas y la corriente de destilado se recicla pasando por una válvula que regula la presión [26].

Aunque el azeótropo etanol-agua no tiene una alta sensibilidad al cambio de presión, varios estudios muestran que es posible llevar a cabo la deshidratación utilizando el esquema de destilación por cambio de presión [27].

Como se muestra en la Fig. 17, la composición azeotrópica de etanol-agua cambia de 87,2% molar de etanol a 1,0 atm a 79,4% molar de etanol a 10 atm (los resultados mostrados en esta figura se calcularon utilizando

el modelo termodinámico ya descrito anteriormente). Por lo tanto, está claro que este rango de variación es lo suficientemente grande como para evitar el punto azeotrópico y se puede producir etanol con un grado de pureza elevado.

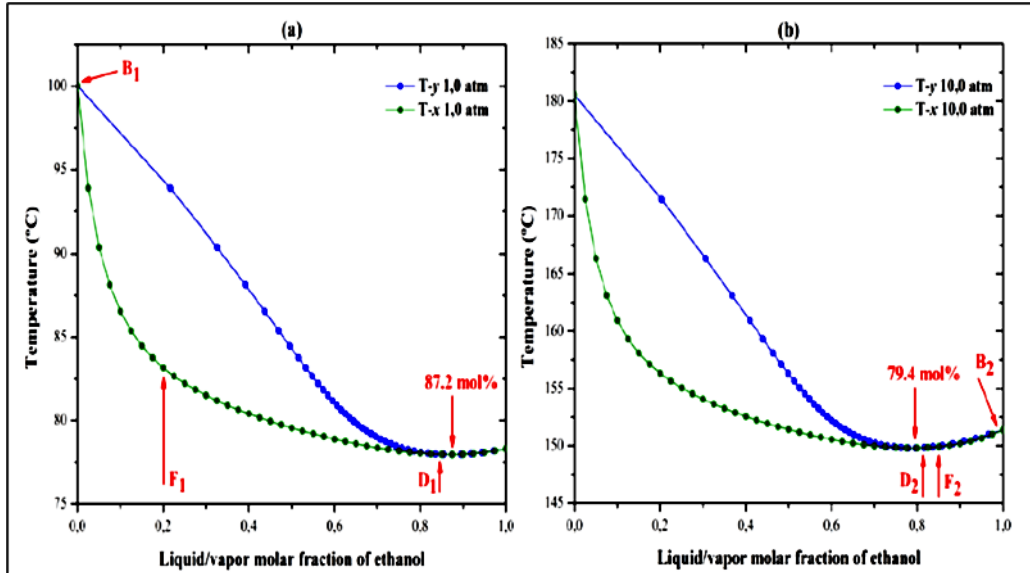


Fig. 17 Diagramas T-xy del sistema etanol-agua. Azeótropos en (a) 1,0 atm y en (b) 10 atm.

### 2.4.1 Equilibrio vapor-líquido (VLE)

Es de primordial importancia predecir con precisión los datos VLE utilizando un modelo termodinámico apropiado en el software de simulación. Según Liang & et al (2017), la constante de equilibrio de fase K (para el componente i y el componente j) determina la volatilidad relativa ( $\alpha_{ij}$ ) de un sistema binario. Es una propiedad crítica para el diseño y optimización del proceso de destilación, definida por la Ecuación:

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} = \frac{f_i^{0L} \gamma_i^L / P \phi_i^y}{f_j^{0L} \gamma_j^L / P \phi_j^y}$$

donde “y” es la composición de la fase de vapor, “x” es la composición de la fase líquida, P es la presión,  $\phi^y$  es el coeficiente de fugacidad de la fase de vapor,  $f_i^{0L}$  es la fugacidad del líquido en el estado estándar y  $\gamma^L$  es el

coeficiente de actividad. El coeficiente de actividad  $\gamma^L$  caracteriza el grado de no linealidad del sistema; por lo tanto, los resultados simulados precisos dependen en gran medida de la calidad de los parámetros binarios de los modelos de coeficiente de actividad de la fase líquida [28].

En el punto azeotrópico, la volatilidad relativa ( $\alpha_{ij}$ ) alcanza el valor unitario, lo que caracteriza que físicamente el sistema no puede separarse más mediante destilación convencional. Iqbal & Ahmad (2016) han probado varios modelos de propiedades termodinámicas para predecir los datos VLE del sistema etanol-agua.

Los autores han concluido que el modelo WILSON-RK es el más adecuado para predecir correctamente los datos VLE del sistema etanol-agua, presentando un error mínimo del 1,94% para la composición de la fase vapor y del 0,33% para la temperatura de la fase, por lo que este modelo fue elegido en este trabajo.

Este paquete termodinámico utiliza el modelo de coeficiente de actividad de Wilson en fase líquida y la ecuación de estado de Redlich-Kwong en fase de vapor. La Fig. 18 muestra el diagrama x-y para el sistema binario etanol-agua a presiones de 1,0 atm y 10 atm proporcionado por el modelo WILSON-RK disponible en Aspen Plus.

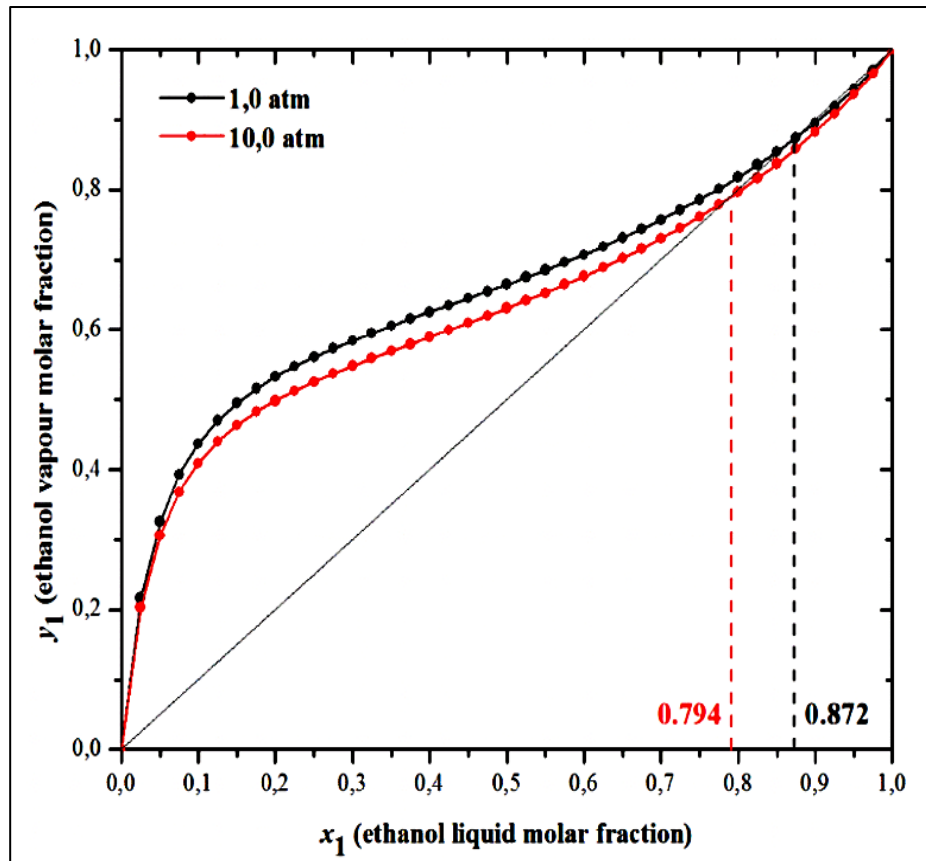


Fig. 18 Diagrama binario x-y para el sistema etanol-agua a presiones de 1,0 atm y 10 atm estimadas por el modelo termodinámico WILSON-RK.

Tal variación de presión produce un cambio en la composición azeotrópica de etanol de 87,2% molar a 79,4% molar, e indica la viabilidad termodinámica de usar el sistema de destilación por cambio de presión dentro de este rango específico.

#### 2.4.2 Simulación de estado estacionario

El diagrama de flujo del proceso que se muestra en la Fig. 16 se implementó en el software Aspen Plus usando el bloque RADFRAC para una destilación rigurosa y el paquete termodinámico WILSON-RK se usó para predecir los datos del equilibrio vapor-líquido.

Para una mezcla binaria que tiene un azeótropo de punto de ebullición mínimo sensible a la presión, la secuencia de separación se compone de dos columnas que operan a diferentes presiones [25].

La alimentación (F1) ingresa al LPC que opera a presión atmosférica y el destilado resultante de esta columna (D1) presenta una composición de etanol cercana al azeótropo de punto de ebullición mínimo ( $\geq 0,85$  molar). Este destilado es la corriente de alimentación (F2) del HPC que opera a alta presión (10 atm). El destilado de esta columna (D2) tiene una composición cercana al azeótropo de la columna de baja presión y se recicla al LPC.

El etanol de alta pureza ( $\geq 0,995$  molar) se retira en la corriente de fondo de la columna de alta presión (B2), que para su viabilidad económica necesita recuperar al menos el 98% del etanol que se alimenta al proceso. Las especificaciones de pureza del etanol fueron  $\geq 0,85$  molar en el LPC y  $\geq 0,995$  molar en el HPC.

Estos objetivos se alcanzaron utilizando la función "Design Spec/Vary" en Aspen Plus ajustando como variable manipulada el caudal de destilado en la columna de baja presión (D1) y el caudal del producto de fondo en la columna de alta presión (B2).

El análisis de grados de libertad en estado estacionario conduce a las siguientes hipótesis: (a) mezcla binaria; (b) número total de bandejas conocidas; (c) se conoce la ubicación de las corrientes de alimentación y de la corriente de reciclaje; (d) las presiones de operación en cada columna son fijas y conocidas.

Una vez que se cumplen estas condiciones, la convergencia del modelo en estado estacionario es factible. La presión de funcionamiento en el LPC se fijó en 1,0 atm para permitir el uso de agua fría (a 305,15 K) en el condensador.

La presión de operación del HPC debe diseñarse para asegurar al menos un cambio molar del 5%, o más, en la composición azeotrópica de la mezcla [29].

Por lo tanto, se tomó la decisión de operar el HPC a 10 atm para asegurar el margen mínimo factible para una oscilación de concentración azeotrópica operativamente viable, como se muestra en la Fig. 18. El

cambio de presión de 1,0 atm a 10 atm fue suficiente para evitar la formación del azeótropo y alcanzar la pureza deseada, porque la concentración de etanol en el destilado de LPC era de aproximadamente 0,85 molar y el destilado de HPC era cercana a 0,8 molar. El número de etapas se cuenta desde arriba y el tambor de reflujo se considera la primera etapa, mientras que el hervidor se configuró como la última etapa de la columna.

### III. RESULTADOS

El etanol no se puede obtener mediante una simple destilación de una mezcla de etanol y agua debido a un azeótropo. Hay diferentes métodos disponibles para este propósito. Aquí se introducirá la destilación azeotrópica utilizando n-pentano como agente de arrastre (ver Fig. 19).

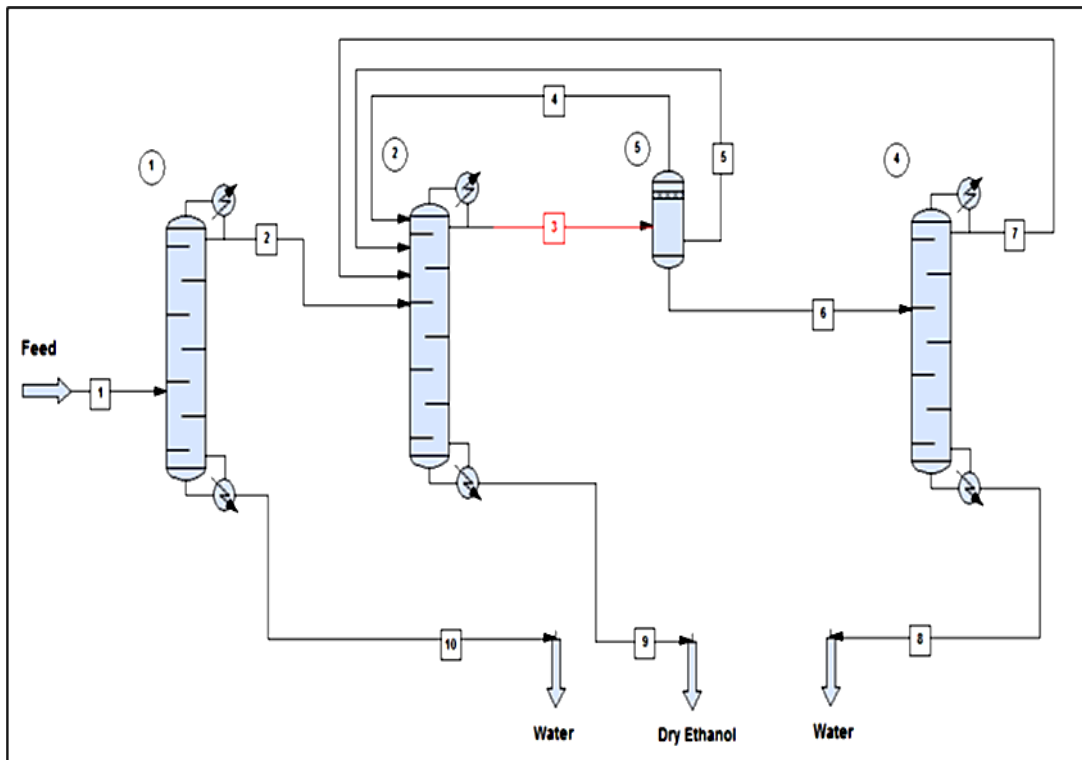


Fig. 19 Diagrama de flujo de destilación azeotrópica.

En una etapa de pretratamiento se concentra una mezcla de etanol y agua hasta aprox. Contenido de etanol del 90% (ver fig. 19, columna 1). Luego, la mezcla se alimenta a una columna junto con el n-pentano, lo que da como resultado un ternario de bajo punto de ebullición en la cabeza (ver figura 19, columna 2) que se desintegra en dos fases líquidas después de la condensación.

Luego, la fase húmeda se descarga en un flash y la fase árida regresa a la columna (ver figura 19, flash 5). Mediante la formación del azeótropo ternario y la expulsión del agua, el etanol se convierte en un etanol de alto punto de ebullición y puede retirarse de la columna 2 en forma casi pura como

componente de fondo. Los residuos del arrastrador se eliminan del agua en la columna 4 y luego se descargan.




Components 	Thermodynamics 	Feed streams 	Unit Operations
Ethanol Water n-pentane	K: NRTL H: LATE VLE (global phase)	Total flow = $1250 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$ $x_E = 0.61, x_W = 0.39$ $t = 30^\circ\text{C}$ $p = 1 \text{ bar}$	3 SCDS columns Multipurpose Flash

Fig. 20 Implementación de la destilación azeotrópica en CHEMCAD

La destilación azeotrópica es un proceso estacionario y se puede simular con CHEMCAD Steady State. Para ello, los flujos de alimentación y otros parámetros de diseño se definen en el diagrama de flujo y luego se realiza la simulación. Una vez que se han seleccionado las propiedades químicas del agua, el etanol y el n-pentano de la base de datos de propiedades, las tres columnas SCDS y un flash multipropósito se colocan en el diagrama de flujo y se conectan.

Para una selección adecuada de las cantidades de alimentación y de la estructura del proceso se evalúan las propiedades termodinámicas de la mezcla de tres sustancias mediante un mapa de curvas de residuos y un gráfico binodal.

Para ello, CHEMCAD contiene la opción [Plot] → [Binodal/Residue Curves...]. Una vez que se han seleccionado los tres componentes, por lo que el primer y el tercer componente forman el espacio de miscibilidad, se aplica la presión atmosférica previamente introducida y la temperatura del destilado de la segunda columna se fija en aproximadamente  $32^\circ\text{C}$  como temperatura binodal. Ahora se produce el diagrama triangular terminado (ver fig. 21).

Además del diagrama se indican los puntos de ebullición de las sustancias examinadas, así como los puntos azeotrópicos con la composición correspondiente y los respectivos puntos de ebullición. CHEMCAD requiere

un modelo termodinámico adecuado para calcular la brecha de miscibilidad y las curvas de residuos, por lo que el modelo  $g^E$  y las características de la fase VLLE deben configurarse antes de trazar (ambas configuraciones se encuentran en [Thermophysical] → [Thermodynamic Settings]).

La Figura 21 ilustra el gradiente de concentración durante el proceso de destilación. La separación dentro de la primera columna se realiza a lo largo de la línea binaria agua-etanol, donde la flecha roja (flecha 1) representa la sección de rectificación y la flecha naranja (flecha 2) la sección de extracción. Según esto, las dos producciones finales después del primer paso de destilación son agua pura en el fondo y la composición del punto azeotrópico binario en la cabeza de la columna.

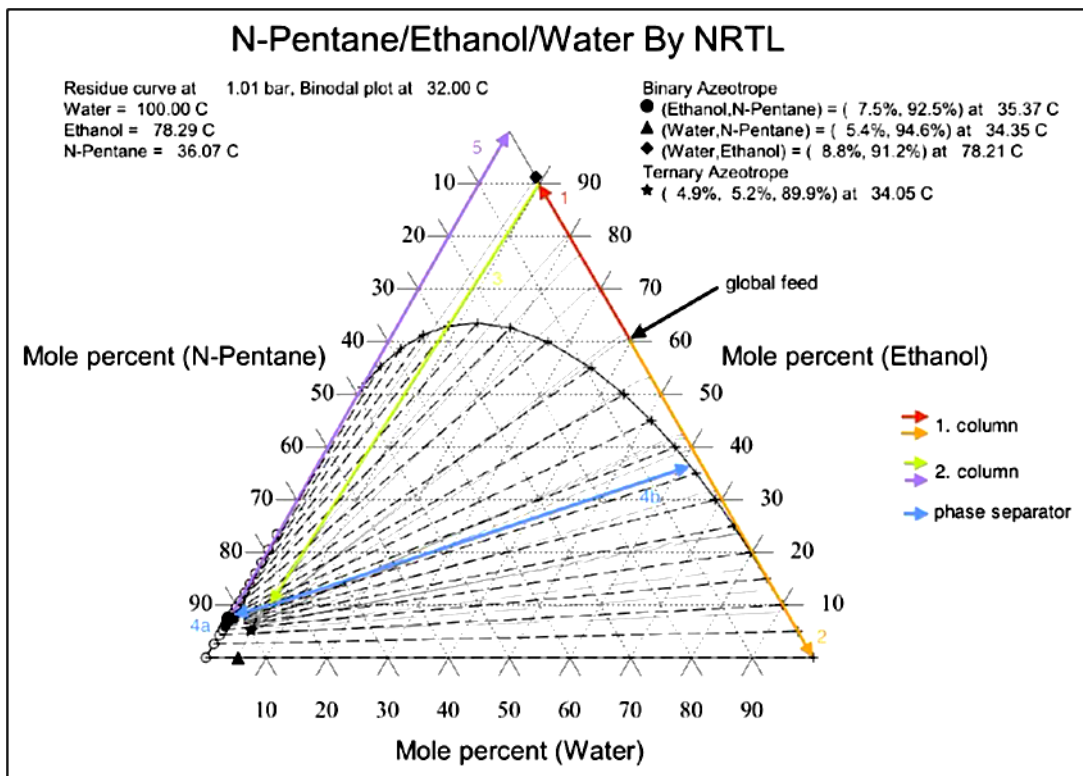


Fig. 21 Curvas de residuos/gráfico binodal

El primer proceso de destilación representa un pretratamiento de la mezcla de alimentación y se omite en caso de una concentración de etanol suficientemente alta en la corriente de alimentación (>75%).

En el siguiente paso, el componente del fondo de la columna 1 se alimenta a la columna 2 junto con el agente de arrastre n-pentano. En este proceso, se forma un compuesto de mezcla cerca del punto azeotrópico ternario (punta de flecha verde, flecha 3). En el flash aguas abajo, la corriente de destilado condensado se desintegra en dos fases líquidas a lo largo del cono, debido a la brecha de miscibilidad (puntas de flecha azul, flecha 4).

La fase orgánica (flecha 4a) se agrega nuevamente a la segunda columna, lo que resulta en un cambio de concentración de la mezcla ternaria a través del límite de destilación. El límite de destilación avanza a lo largo de las curvas de residuos, comenzando en los puntos azeotrópicos binarios hacia el azeótropo ternario. De esta manera, después del reflujo de la corriente de reciclo de la fase orgánica, el sistema material se ubica en la sección de destilación limitada por los puntos azeótropo binario etanol-n-pentano, etanol puro y azeótropo ternario.

Ahora se puede extraer etanol casi seco de la columna 2 como componente del fondo (punta de flecha violeta, flecha 5). La parte húmeda de la segunda fase (flecha 4b) en el flash se limpia en una tercera columna de destilación (ver Fig. 19, columna 4), de modo que se pueda extraer agua pura como componente del fondo y agua-etanol-n-pentano. mezcla como componente superior. Luego se agrega nuevamente a la columna 2.

El flujo de alimentación se define antes de especificar las columnas (ver figura 22). La presión se ajusta a 1 bar y la temperatura a 30°C. La concentración de alimentación se selecciona arbitrariamente en la primera sección de destilación (punto azeotrópico agua/etanol - azeótropo ternario - agua pura).

El flujo másico se establece en 250 kg/h de agua y 1000 kg/h de etanol, lo que corresponde a una concentración de etanol del 61 %. La composición de alimentación se puede seleccionar con cualquier contenido de etanol por debajo del punto azeotrópico agua-etanol, debido al pretratamiento.

Stream No.	1
Stream Name	
Temp C	30
Pres bar	1
Vapor Fraction	0
Enthalpy MJ/h	-9969.96
Total flow	1250
Total flow unit	kg/h
Comp unit	kg/h
Water	250
N-Pentane	0
Ethanol	1000
Cyclohexane	0

*Fig. 22 Especificación de la alimentación*

El diseño de la primera columna se define después de la definición del feed. La etapa de alimentación está configurada en la decimoquinta etapa a una altura de columna media. En total se simulan 30 etapas.

La etapa de alimentación óptima se ha calculado utilizando una columna de acceso directo como la describe Fenske-Underwood-Gilliland. Dado que esto se basa en mezclas ideales y volatilidades constantes, pueden producirse desviaciones del nivel de alimentación óptimo real.

Con un diseño de columna riguroso, se encuentran disponibles numerosas opciones de especificaciones adicionales, como pérdidas de presión, presiones o temperaturas dentro de la columna (ver Fig. 23).

Con un diseño riguroso, el número de etapas se puede seleccionar realizando un análisis de sensibilidad o determinando el valor teórico. número de etapas con el diagrama de McCabe-Thiele.

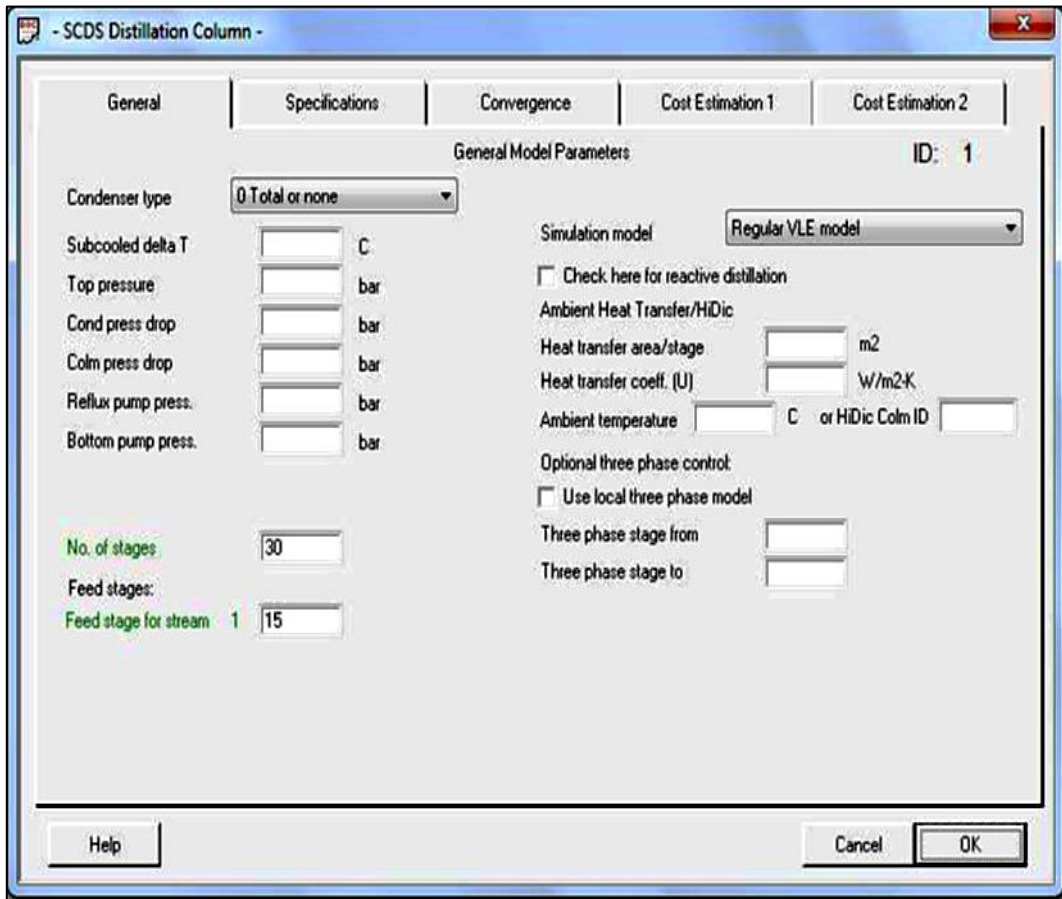


Fig. 23 Parámetros de diseño de la primera columna.

Como se supone que la mezcla de agua y etanol debe avanzar lo más cerca posible del punto azeotrópico, la fracción molar en la corriente de destilado (fracción molar del componente destilado) se ajusta a 0,9, mientras que la fracción molar en el fondo (fracción molar del componente del fondo) se establece en 0,001 (ver Fig. 24).

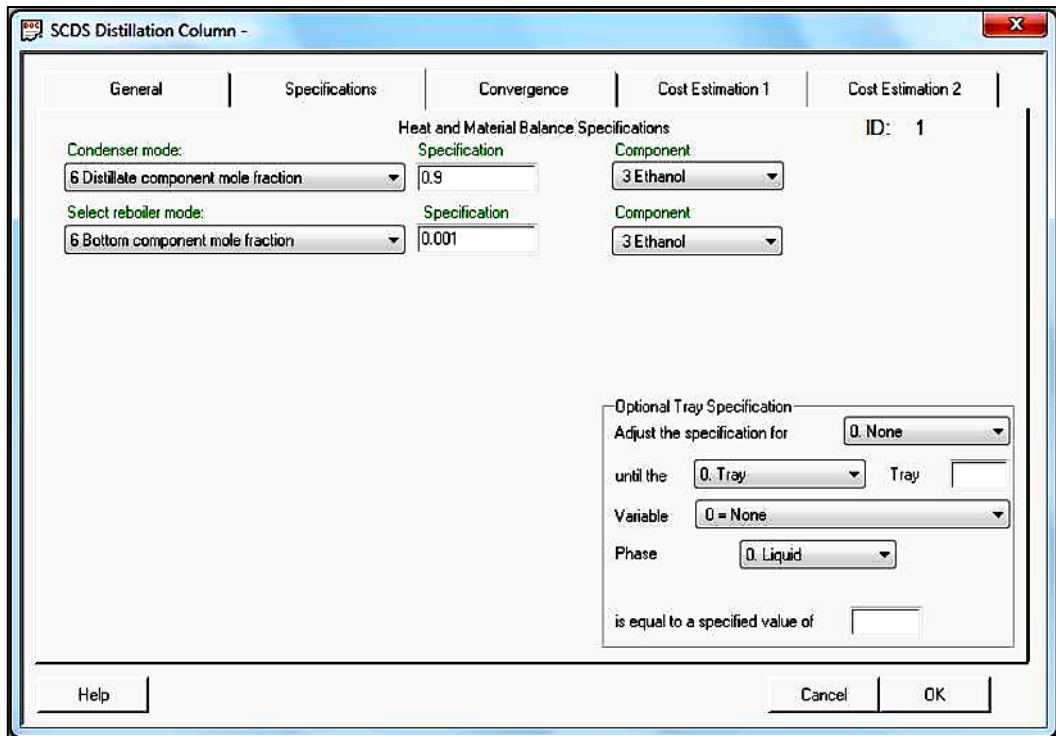


Fig. 24 Parámetros de diseño de la primera columna

El número de etapas de la columna 2 se establece en 15 (ver Fig. 25). La corriente de producto de la primera columna (corriente 2) se alimenta en la etapa 8, mientras que las corrientes de reciclado 4, 5 y 7 ingresan a la columna en las tres siguientes etapas superiores.

Se establece una fracción molar de etanol de 0,999 como especificación del vaporizador para lograr la especificación del producto. El condensador se especifica con una tasa de reflujo de 1, debido a la tasa de reflujo mínima de 0,9152.

El valor mínimo se ha determinado de antemano mediante una columna de acceso directo. Alternativamente, también es posible una definición gráfica de la relación de reflujo mínima utilizando el diagrama de McCabe-Thiele.

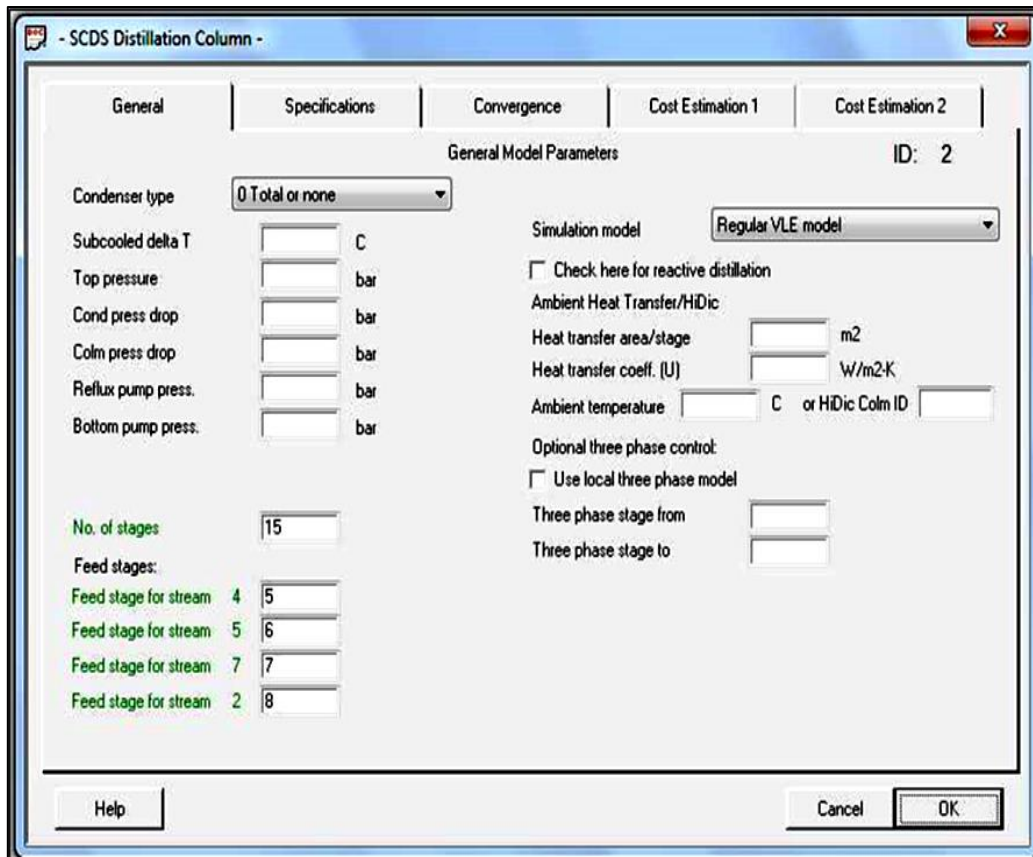


Fig. 25 Parámetros de diseño de la segunda columna.

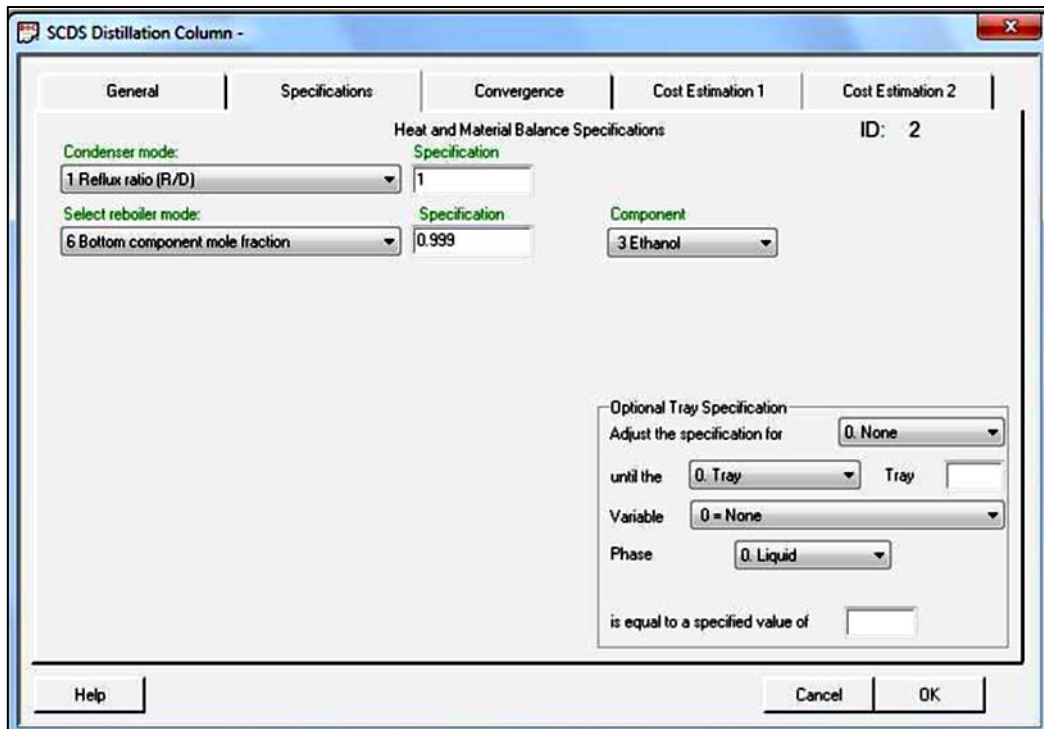


Fig. 26 Parámetros de diseño de la segunda columna.

Una vez que se ha inicializado la columna 2, el modo de flash se establece en 1 en el "Flash multipropósito" en [Flash Mode] (consultar la Fig. 27). Se selecciona una fracción de vapor baja en moles para condensar completamente un destilado y al mismo tiempo evitar problemas de convergencia. La presión puede permanecer sin especificar a medida que se aplica la presión de entrada del flash.

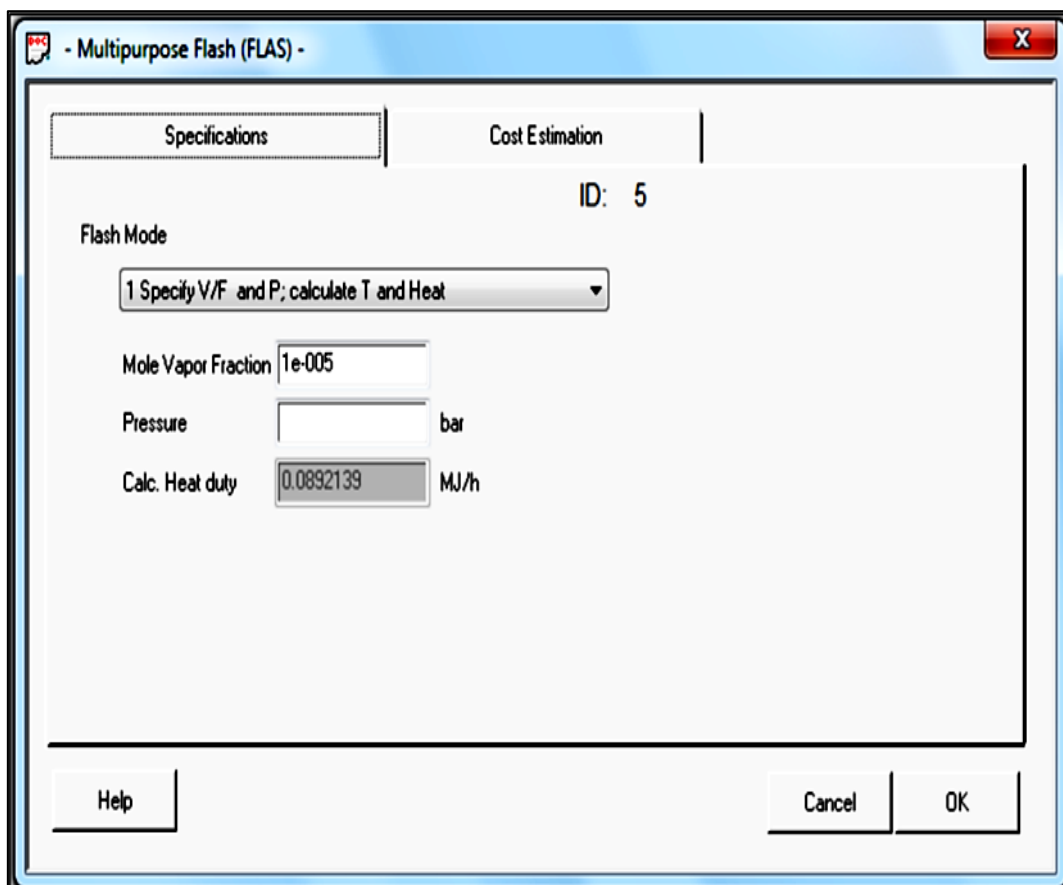


Fig. 27 Parámetros de diseño del Flash multipropósito

En la columna 4, el número de etapas se establece en 30 y la etapa de alimentación central en 15 (ver Fig. 28). Ambos parámetros se han calculado utilizando una columna de acceso directo.

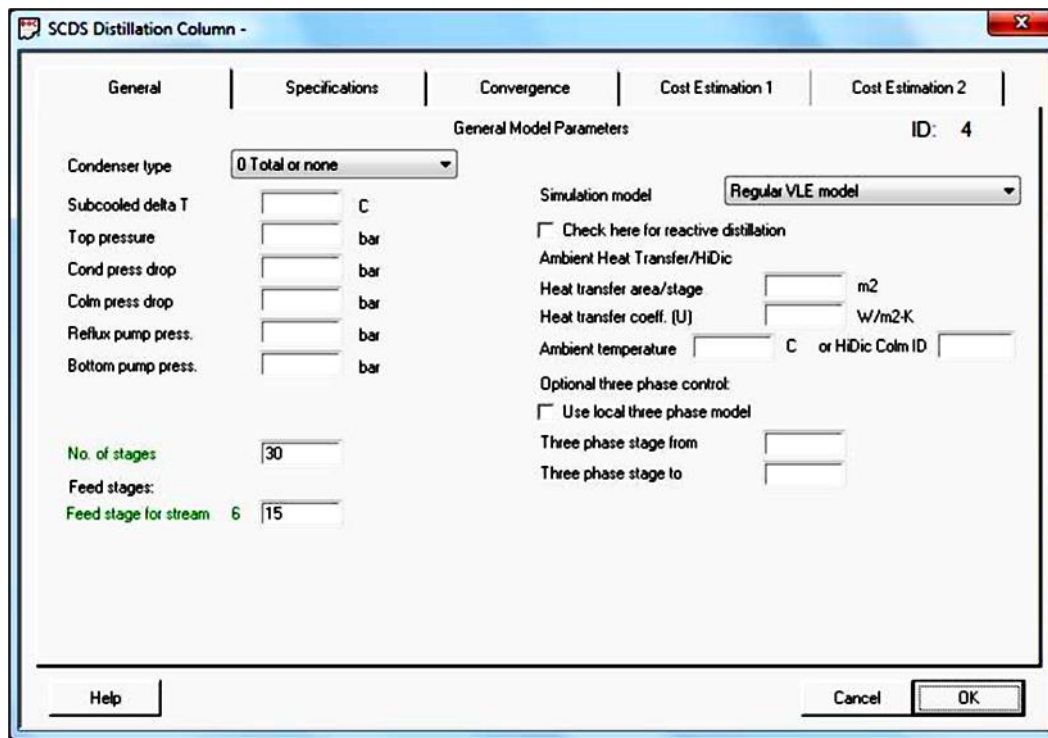


Fig. 28 Parámetros de diseño de la tercera columna.

Debido a la baja fracción de n-pentano de la fase húmeda, se selecciona una concentración molar de agua de 0,999 como especificación del vaporizador (ver Fig. 29).

Debido a la baja fracción de n-pentano de la fase húmeda, se selecciona una concentración molar de agua de 0,999 como especificación del vaporizador (ver Fig. 29).

Al mismo tiempo se concentra el destilado hasta alcanzar una concentración de etanol del 85% para que la fracción de agua reciclada en la segunda columna no sea demasiado grande.

Una vez que se han ingresado, vinculado y especificado todas las "Operaciones unitarias", se deben inicializar los valores iniciales del flujo de corte (ver Fig. 19, flujo 3).

La simulación se puede iniciar con "ejecutar todo" y se debe lograr una convergencia inmediata de las "Operaciones unitarias", así como de los flujos de materiales. En caso de problemas de convergencia con el flujo de reciclaje, puede ser necesario reiniciar la simulación.

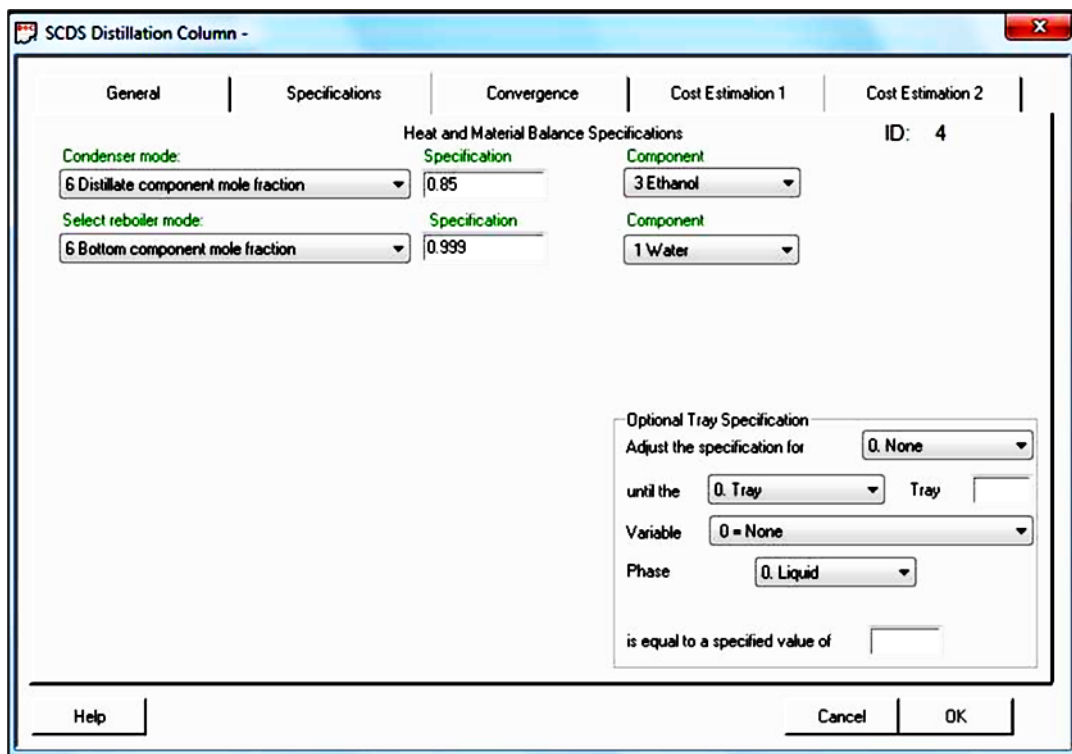


Fig. 29 Parámetros de diseño de la tercera columna.

#### IV. DISCUSIÓN

Evaluación de los resultados de la simulación.

Para obtener una descripción general sencilla de los flujos de material durante el proceso, se puede mostrar una lista de características de los flujos seleccionados en tiempo real en [Format] → [Add Stream Box] (ver Fig. 30).

Stream No.	1	8	9	10
Name	Feed	Water	Dry Ethanol	Water
-- Overall --				
Molar flow kmol/h	35.5839	2.4114	21.6972	11.4776
Mass flow kg/h	1250.0000	43.4476	999.6215	207.0915
Temp C	30.0000	99.6002	77.9324	99.3395
Pres bar	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
Vapor mole fraction	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Enth MJ/h	-9970.0	-675.34	-5877.2	-3214.6
Actual vol m3/h	1.5309	0.0454	1.3597	0.2163
Std liq m3/h	1.5058	0.0435	1.2554	0.2072
Std vap 0 C m3/h	797.5649	54.0476	486.3125	257.2556
Component mole %				
Water	38.998890	99.989390	0.000139	99.900478
N-Pentane	0.000000	0.000000	0.009862	0.000000
Ethanol	61.001104	0.009996	99.990225	0.099997

Fig. 30 Cuadro de corrientes con las corrientes seleccionadas

La fracción de etanol 21,7 kmol/h (aprox.) de la alimentación global se puede eliminar casi seca en la corriente de producto 9.

Aquí el proceso transcurre en 1 bar (absoluto). De este modo se ha logrado la especificación del producto.

El arrastrador n-pentano se recicla completamente sin pérdidas en el modelo de simulación. En funcionamiento real, las pequeñas pérdidas del arrastrador deben compensarse mediante una adición constante. En CHEMCAD esta compensación se realiza con la operación unitaria "Controller".

#### 4.1 Optimización de la destilación azeotrópica

Se puede optimizar el aporte de energía y el tipo de arrastrador.

Para reducir el consumo de energía, se pueden utilizar economizadores y reducir la pureza de los componentes superior e inferior. CHEMCAD ofrece la opción de realizar el estudio de sensibilidad para realizar la optimización.

Además, la elección de un medio de arrastre adecuado puede influir en el gasto de energía y en la cantidad de medio de arrastre. Cuando se utiliza ciclohexano, por ejemplo, se requiere menos agente de arrastre debido a la mayor fracción de etanol en el azeótropo terciario.

Sin embargo, como varían las temperaturas de ebullición de los azeótropos terciarios y los efectos de las diferentes sustancias orgánicas en el medio ambiente, en la práctica debe encontrarse un compromiso adecuado.

El benceno, por ejemplo, ya no se utiliza debido a su alto grado de toxicidad a pesar de sus buenas características de arrastre.

Normalmente, al seleccionar un agente de arrastre adecuado se determinan primero los coeficientes de actividad en dilución infinita y se investigan los efectos sobre la volatilidad relativa de las sustancias a separar.

El efecto de la relación de reflujo sobre la composición del destilado se muestra en todos los análisis de sensibilidad. Para un amplio rango de relación de reflujo, sólo se observaron pequeñas variaciones en la pureza del etanol. El aumento de la relación de reflujo conduce a contenidos elevados en el destilado hasta un máximo, que disminuye posteriormente para relaciones de reflujo superiores a 0,8, en todos los casos.

Este comportamiento se debe a la dilución del solvente dentro de la columna, condición que disminuye su efecto sobre la volatilidad relativa de la mezcla etanol-agua. Por esta razón, es necesario compensar la disminución del contenido aumentando la relación S/F.

En la Tabla 2 se muestra un resumen de las condiciones operativas obtenidas para las columnas de destilación extractiva y de recuperación y en la Tabla 3 se muestra el balance de materia correspondiente para todo el proceso de acuerdo con la información proporcionada en la Fig. 19.

Tabla 2 Condiciones de funcionamiento obtenidas para las dos columnas.

Operating variable	Extractive Column	Recovery Column
Feed flow (kmol/h)	100	44
Solvent flow (kmol/h)	30	-----
Distillate flow (kmol/h)	86.864	13.70
Molar fraction of ethanol in distillate	0.9963	-----
Feed temperature (°C)	78.18	120.98
Solvent temperature (°C)	80	-----
Molar reflux ratio	0.35	0.25
Number of theoretical stages	18	11
Feed stage	12	6
Pressure (atm)	1	0.2
Solvent feed stage	3	-----
Solvent to Feed ratio (S/F)	0.3	-----
CaCl <sub>2</sub> concentration (g/ml solvent)	0.075	-----
Energy consumption (kJ/kg ethanol)	1 204	221
Recovered energy in stream 7 (kJ/kg ethanol)	111	
Net energy consumption (kJ/kg ethanol)	1 425	

Tabla 3 Balance de materia para el proceso de destilación extractiva.

Stream	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Temperature (°C)	50,000	78,189	78,350	120,990	47,877	149,984	150,013	80,000	80,000	79,982
Pressure (bar)	1,013	1,013	1,013	1,013	0,202	0,202	1,013	1,013	1,013	1,013
Molar flow (kmol/h)										
Water	11,000	11,000	0,283	10,723	10,717	0,005	0,005	0,005	-	0,005
Ethanol	89,000	89,000	86,546	2,454	2,454	0,000	0,000	0,000	-	0,000
Ethylene glycol	-	-	0,036	29,964	0,534	29,430	29,430	29,430	0,570	30,000
Calcium chloride	-	-	0,000	1,201	0,000	1,201	1,201	1,201	-	1,201
Total molar flow (kmol/h)	100,000	100,000	86,864	44,343	13,706	30,637	30,637	30,637	0,570	31,207
Total mass flow (kg/h)	4,298,3	4,298,3	3,994,4	2,299,4	339,3	1,960,1	1,960,1	1,960,1	35,4	1,995,5

Se puede observar que la relación de reflujo debe ser baja, así como la cantidad de disolvente utilizado en la separación.

De la misma manera, es importante notar que la energía recuperada en la corriente 7 representa casi el 50% del calor suministrado a la columna de regeneración, lo que demuestra que el esquema de recuperación de calor propuesto es interesante y puede hacer que este proceso sea competitivo con los procesos actuales.

Además, se puede notar que la corriente 3 tiene un bajo contenido de etilenglicol lo que limita el uso de este etanol anhidro a la aplicación de combustibles, sin embargo, muchas otras aplicaciones podrían estar disponibles si se hacen algunos ajustes en las condiciones de operación y número de etapas teóricas en procesos extractivos, se hacen columnas. Finalmente, el contenido de etanol obtenido en la corriente 5 permite reciclar esta mezcla a las etapas preliminares de purificación de etanol ubicadas en la sección de destilación de una planta de alcohol típica.

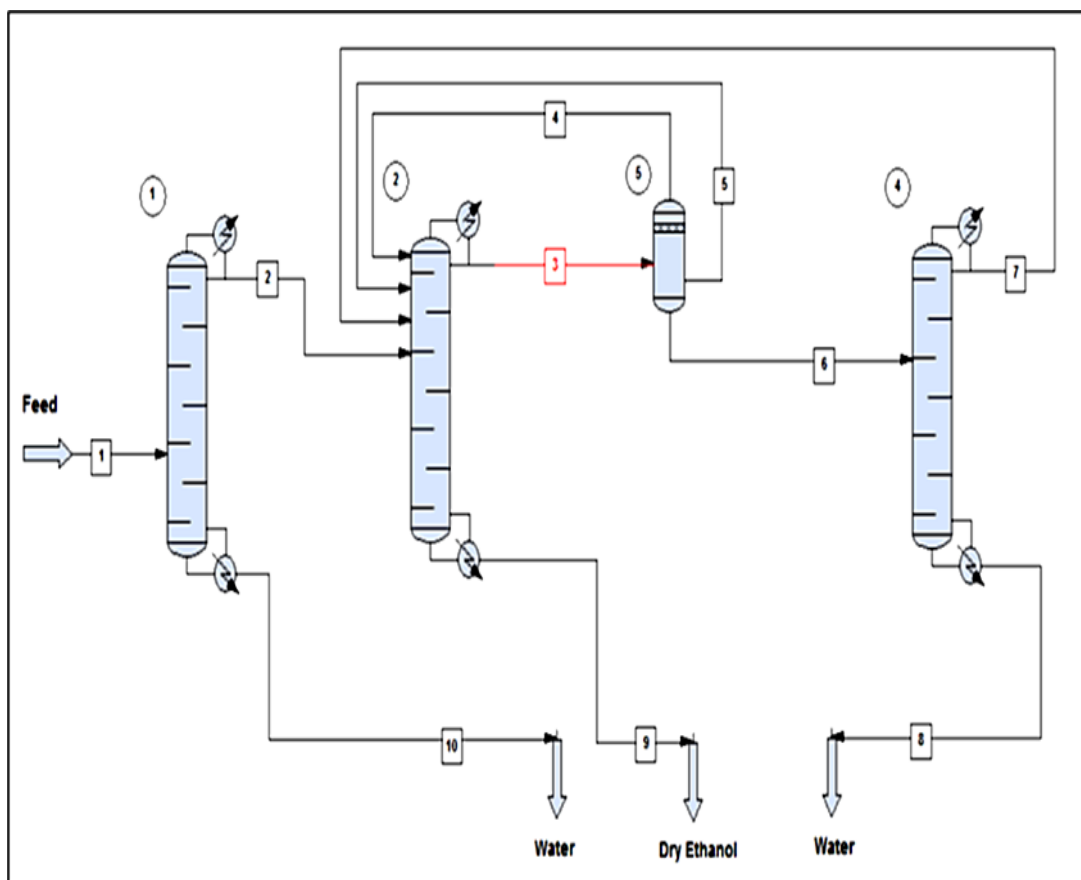


Fig. 319 Diagrama de Flujo de la destilación extractiva

*Tabla 4 Consumo de energía para tecnologías de deshidratación de etanol*

<b>Process type</b>	<b>Feed Molar Composition</b>	<b>kJ/kg of ethanol</b>
Process studied	88% ethanol	1 425
Azeotropic distillation with benzene (Chianese and Zinnamosca, 1990)	85% ethanol	4 853
Extractive distillation with ethylene glycol-potassium acetate (Fu, 2004b)	88% ethanol	3 580
Extractive distillation with ethylene glycol (Meirelles et al., 1992)	85% ethanol	1 760
Extractive distillation with gasoline (Chianese and Zinnamosca, 1990)	85% ethanol	3 180
Adsorption with molecular sieves (Jacques et al., 1999)	88% ethanol	1 430

## V. CONCLUSIONES

- ✓ El modelo termodinámico elegido se ajusta adecuadamente a los datos experimentales de equilibrio líquido-vapor de la mezcla estudiada. De este modo, los resultados de la simulación se basaron en una base termodinámica sólida, que puede describir el comportamiento de la mezcla de forma muy precisa.
- ✓ Este trabajo permitió establecer condiciones operativas para un proceso de destilación extractiva utilizando sal y solvente. La relación de reflujo tiene el mayor efecto sobre el consumo de energía y debe operarse a valores bajos, junto con una temperatura de entrada del disolvente entre 70 y 90°C.
- ✓ Del mismo modo, se concluye que la relación S/F es una variable útil para compensar cambios en las condiciones de operación de la columna, y que puede usarse para obtener altas concentraciones de etanol en el producto de cabeza, sin que implique un consumo energético importante.
- ✓ En resumen, se encontró que la destilación extractiva es un proceso energéticamente competitivo con respecto a otras tecnologías, como se muestra en la Tabla 4. Comparando los informes de consumo de energía, se encuentra que los valores de consumo de energía más bajos son para los tamices moleculares y la destilación extractiva con tecnologías de etilenglicol, lo que las hace competitivas y un tema atractivo de investigación e implementación.
- ✓ Como se mencionó anteriormente, la tecnología que utiliza tamices moleculares presenta un bajo consumo de energía, pero gasta energía adicional para redestilar el alcohol reciclado generado por la operación. Además, el etanol obtenido por destilación extractiva con disolvente como arrastrante es comparable en calidad al obtenido por adsorción con tamices moleculares, teniendo en cuenta que el contenido de etilenglicol en el producto final es inferior al mínimo requerido (0,1 % p/p máx) y la sal no está presente.
- ✓ De esta manera, el etanol anhidro producido por este método es apto para diversas aplicaciones como síntesis química de ésteres, cadenas de compuestos orgánicos y cíclicos, detergentes, pinturas, cosméticos, aerosoles, entre otros.

## VI. RECOMENDACIONES

- Uno de los aspectos más importantes de la tesis fue la optimización de las etapas de separación para una mezcla binaria etanol/agua. Sin embargo, la sección de separación del proceso presentado en este trabajo no consideró otros componentes en la purificación del etanol.
- Esto podría representar un aumento en la carga térmica en el rehervidor, lo que también se traduce en condiciones de operación y diseño del proceso más costosos. Para el modelo de membrana organófila, sería beneficioso incluir el efecto de otros subproductos del pretratamiento.
- Otro aspecto que se debe considerar en la simulación de las etapas de separación es la presencia de sólidos. Los sólidos solubles e insolubles producidos durante la etapa de fermentación también pueden influir en el diseño de las columnas de destilación, así como en la carga térmica en el hervidor.
- Este aspecto no sólo afecta el diseño de la unidad sino que también afecta el mantenimiento y control de las columnas de destilación que están directamente correlacionadas con los componentes que se encuentran en la corriente de alimentación.

## VII. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] D. S. Ginley y D. Cahen, *Fundamentals of materials for energy and environmental sustainability*, Cambridge. UK: Cambridge University Press, 2011, pp. 1, 3.
- [2] G. Taylor, «Biofuels and the biorefinery concept,» *Energy policy*, vol. 12, nº 36, p. 4406–4409, 2008.
- [3] F. Cherubini, «The biorefinery concept: using biomass instead of oil for producing energy and chemicals,» *Energy conversion and management*, vol. 7, nº 51, p. 1412–1421, 2010.
- [4] B. J. Bharathiraja, T. Jayamuthunagai, A. Sudharsana, R. Bharghavi, M. Praveenkumar, M. Chakravarthy y D. Yuvaraj, «Biobutanol—An impending biofuel for future: A review on upstream and downstream processing techniques,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, nº 68, pp. 788-807, 2017.
- [5] C. Cardona y Ó. Sánchez, «Fuel ethanol production: Process design trends and integration opportunities,» *Bioresour. Technol.*, nº 98, p. 2415–2457, 2007.
- [6] S. Hoekman, «Biofuels in the U.S. – Challenges and Opportunities,» *Renew. Energy*, nº 34, p. 14–22, 2009.
- [7] S. Raman y et al, «Integrating social and value dimensions into sustainability assessment of lignocellulosic biofuels.,» *Biomass and Bioenergy*, 2015.
- [8] Ó. Sánchez y C. Cardona, «Conceptual design of cost-effective and environmentally-friendly configurations for fuel ethanol production from sugarcane by knowledge-based process synthesis,» *Bioresour. Technol.*, nº 104, p. 305–314, 2012.

- [9] A. Petersson y et al, «Potential bioethanol and biogas production using lignocellulosic biomass from winter rye, oilseed rape and faba bean,» *Biomass and Bioenergy*, nº 31, p. 812–819, 2007.
- [10] J. Roberts y M. Caseiro, Basic principles of organic chemistry, W. A. Benjamin, Inc., 1977.
- [11] D. Green y R. Perry , Perry's Chemical Engineers' Handbook, Eighth Edition. ed., McGraw Hill professional McGraw-Hill Education, 2007.
- [12] H. Kister, Distillation Design, McGraw-Hill Education, 1992.
- [13] J. Douglas y M. Douglas, Conceptual Design of Chemical Processes. Chemical engineering series, Boston. USA: McGraw-Hill, 1988.
- [14] A. Gorak y Z. Olujic, Distillation: Equipment and Processes. Handbooks in Separation Science, London. UK: Elsevier Science, 2014.
- [15] W. L. Luyben, «Comparison of Extractive Distillation and Pressure-Swing Distillation for AcetoneMethanol Separation,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 47, nº 8, p. 2696–2707, 2008.
- [16] A. Pereiro y et al, «Ionic liquids in separations of azeotropic systems—A review,» *The Journal of Chemical Thermodynamics*, nº 46, p. 2–28, 2012.
- [17] Ö. Yildirim, A. Kiss y E. Y. Kenig, «Dividing wall columns in chemical process industry: A review on current activities,» *Separation and Purification Technology*, vol. 80, nº 3, pp. 403-417, 2011.
- [18] M. Dias de Oliveira y et al, «Ethanol as Fuel: Energy, Carbon Dioxide Balances, and Ecological Footprint,» *BioScience*, vol. 55, nº 7, pp. 593-602, 2005.
- [19] I. D. Gil y et al, «Control of an extractive distillation process to dehydrate ethanol using glycerol as entrainer,» *Computers & Chemical Engineering*, nº 39, pp. 129-142, 2012.

- [20] T. L. Junqueira y et al, «Simulation of the Azeotropic Distillation for Anhydrous Bioethanol Production: Study on the Formation of a Second Liquid Phase,» pp. 1143-1148, 2009.
- [21] A. Kumar Verma, Process Modelling and Simulation in Chemical, Biochemical and Environmental Engineering, Boca Ratón, Florida, USA: Taylor & Francis Group, 2015.
- [22] A. Montoya Mistretta, «Diseño de una columna de destilación para recuperación de una sustancia termosensible,» 2012.
- [23] C. C. Chen, H. I. Britt, J. F. Boston y L. B. Evans, «A local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems - Part I: Single solvent,» *AIChE Journal*, vol. 28, nº 4, p. 588–596, 1982.
- [24] C. Drapcho, N. Nhuan y T. Walker, Ethanol Production, Biofuels Engineering Process Technology, Nes York. USA: The McGraw-Hill Companies. McGraw-Hill, 2008.
- [25] M. Balat, H. Balat y C. Öz, «Progress in bioethanol processing,» *Progress in Energy and Combustion Science*, nº 34, pp. 551-573, 2008.
- [26] W. Luyben, «Comparison of extractive distillation and pressure-swing distillation for acetone/ chloroform separation,» *Computers and Chemical Engineering*, nº 50, pp. 1-7, 2013.
- [27] B. Kiran y A. Jana, «A hybrid heat integration scheme for bioethanol separation through pressure-swing distillation route,» *Separation and Purification Technology*, nº 142, pp. 307-315, 2015.
- [28] R. A. Urquiaga Saldaña y M. N. Perez Dávil, «Simulación de una columna de destilación para la separación de propano-propileno usando Aspen Hysys 8.0,» Iquitos. Perú, 2015.
- [29] J. D. Seader y E. J. Henley, Separation Process Principles, New York: Wiley, 2006.

- [30] J. Roberts y M. Caseiro, Basic principles of organic chemistry, Second ed., W. A. Benjamin, Inc, 1977.
- [31] J. B. Prausnitz, B. Poling y J. O'Connell , The Properties of Gases and Liquids, 5E ed., McGraw Hill professional. McGraw-Hill Education, 2000.
- [32] J. Mulia-Soto y A. Flores-Tlacuahuac, «Modeling, simulation and control of an internally heat integrated pressure-swing distillation process for bioethanol separation,» *Computers and Chemical Engineering*, nº 35, p. 1532–1546, 2011.
- [33] S. Liang y et al, «Insight into pressure-swing distillation from azeotropic phenomenon to dynamic control,» *Chemical Engineering Research and Design*, nº 117, p. 318–335, 2017.
- [34] A. Iqbal y S. Ahmad, «Pressure swing distillation of azeotropic mixture – A simulation study,» *Perspectives in Science*, nº 8, pp. 4-6, 2016.