

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS

**OBTENCIÓN Y ANÁLISIS DE UN MAPA DE CURVAS RESIDUALES PARA LA
DESTILACIÓN EXTRACTIVA DE ETANOL ANHIDRO**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

ARTURO DANIEL BRIONES DE JESÚS

ASESOR

CARLOS ÁLVAREZ MACIEL

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: José Fernando Barragán Aroche**

VOCAL: **Profesor: Milton Thadeu García Medeiros de Oliveira**

SECRETARIO: **Profesor: Carlos Álvarez Maciel**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Alberto Rosas Aburto**

2° SUPLENTE: **Profesor: Miguel Ángel Pimentel Alarcón**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

FACULTAD DE QUÍMICA, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, CDMX

ASESOR DEL TEMA:

M. en I. Carlos Álvarez Maciel

SUSTENTANTE (S):

Arturo Daniel Briones de Jesús

Contenido

Contenido.....	II
Justificación.....	VI
Objetivos	VII
General	VII
Particular.....	VII
1 Capítulo I. Introducción.....	1
1.1 Contexto del bioetanol.....	1
1.1.1 Ventajas y desventajas del bioetanol.....	7
1.1.2 Panorama de biocombustibles en México	8
1.1.3 Métodos de obtención de etanol anhidro	10
1.2 Marco teórico de la destilación	12
1.2.1 Equilibrio entre fases	12
1.2.1.1 Diagrama ternario.....	13
1.2.1.2 Composición azeotrópica	15
1.2.2 Destilación	18
1.2.2.1 Destilación extractiva.....	18
1.2.2.1.1 Solvente	21
2 Capítulo II. Construcción de las curvas residuales	24
2.1 Curvas residuales.....	24
2.1.1 Relación entre las curvas residuales y el perfil de columna.....	27
2.1.2 Método aproximado o corto	29
2.1.3 Viabilidad de la separación	32
2.1.4 Aplicaciones de las curvas residuales	32
2.2 Curvas de isovolatilidad	34
2.3 Modelos termodinámicos	36
2.3.1 Modelo NRTL.....	36
2.3.2 Ecuación Virial	37
2.4 Cálculo de la constante de equilibrio.....	40
2.4.1 Cambios de temperatura	40
2.4.2 Electrolitos y modelo de Debye-Hückel	40
2.5 Diseño	41

3	Capítulo III: Resultados y conclusiones	45
3.1	Resultados y discusión de resultados	45
3.2	Conclusión.....	61
4.	Referencias	62
5.	Anexos.....	72
	Anexo 1	72
	Anexo 2.....	74
	Anexo 3.....	76
	Anexo 4.....	79
	Anexo 5.....	80
	Anexo 6.....	82
	Anexo 7.....	83
	Anexo 8.....	85
	Anexo 9.....	88

Índice de tablas

Tabla 1.1	Rendimiento de bioetanol para cultivos de distintas generaciones.	5
Tabla 2.1	<i>Datos de los componentes agua, etanol y metiletilcetona.</i>	30
Tabla 2.2	<i>Valores comunes utilizados para el parámetro alfa en distintos sistemas.</i>	37
Tabla 2.3	<i>Métodos para el cálculo de separaciones de mezclas multicomponente.</i>	42
Tabla 3.1	<i>Azeótropos de solventes analizados para la destilación de etanol anhidro.</i>	45
Tabla 3.2	<i>Resultados obtenidos del diseño de la torre extractiva.</i>	54
Tabla 3.3	<i>Fugacidad obtenida para el sistema agua (1)- etanol (2)- etilenglicol (3) utilizando la ecuación Virial..</i>	57

Índice de gráficas

Gráfica 1.1 Consumo de gasolina en México en mbd (línea azul •••) e incremento de importación de gasolina respecto a su producción (línea naranja ▲▲▲). Fuente SIE-SENER.....	9
Gráfica 1.2 Consumo de combustibles renovables y derivados del petróleo en México, datos disponibles hasta 2017. Fuente SIE-SENER.	10
Gráfica 1.3 Diagramas y vs x de los sistemas metanol-agua (a) y acetona-metanol (b).....	15
Gráfica 1.4 Diagramas temperatura-composición de los sistemas metanol-agua (a), agua-ácido fórmico (b) y acetona-metanol (c). Las líneas representan la fracción de las curvas de rocío (roja —) y de burbuja (azul - - -) del primer componente.....	16
Gráfica 1.5 Artículos publicados sobre la deshidratación de etanol. Fuente: ScienceDirect.	18
Gráfica 1.6. Diagrama equilibrio líquido-vapor en base libre de solvente para la mezcla etanol-agua-etilenglicol a 1 atm.	20
Gráfica 3.1 Mapa de curvas residuales del sistema etanol-etilenglicol-agua, composiciones en mol. La línea punteada indica las composiciones accesibles al variar el flujo de solvente.....	58
Gráfica 3.2 Comparación de las curvas residuales (- -) calculadas y de Aspen (—) para el sistema etanol-agua-etilenglicol.	59

Índice de figuras

Figura 1.1 Diagrama de flujo del proceso de obtención de etanol anhidro.	3
Figura 1.2 Patrón de incremento de las líneas en el diagrama ternario.	13
Figura 1.3 Tipos de diagramas ternarios para sistemas con regiones de inmiscibilidad, tipo i (a), tipo ii (b, c y d) y tipo iii (e y f). Fuente: Máximo et al., (2019).	14
Figura 1.4 Isotermas del sistema benceno- cloroformo- acetona. Fuente: Beneke et al., (2013, p. 71).	14
Figura 1.5 Desviaciones de la ley de Raoult.	17
Figura 1.6 Configuración de la destilación extractiva para la separación de acetona y metanol.....	19
Figura 1.7 Cambio del coeficiente de actividad de la acetona, metanol y la mezcla equimolar de ambas usando como solvente (a) agua y (b) metil-isopropilcetona. Fuente Perry (Ed), (1997, pp. 13-77).	20
Figura 2.1 Diagrama de una destilación simple.	24
Figura 2.2 Patrones de las curvas residuales frente a nodos estables (a), inestables (b) y puntos de silla (c).	26

Figura 2.3 Curvas residuales de un sistema azeotrópico (b) y no azeotrópico (a), obtenido de Perry (ed.), (1997, p. 13-57).	27
Figura 2.4 Límites de destilación y tendencia de las curvas residuales (- - -) para el sistema etanol-metiletilcetona-agua.....	31
Figura 2.5 Mapa de la tendencia de curvas residuales para solventes ligeros, intermedios y pesados que no añaden un azeótropo al sistema.	31
Figura 2.6 Construcción de la región “bow-tie” (a) y extensión de la curva residual (b). Fuente: Fien y Liu, (1994).	32
Figura 2.7 Separación viable (a) e inviable (b) de una mezcla de 3 componentes.	33
Figura 2.8 Diagrama para la separación en una torre y en dos torres.	33
Figura 2.9 Curva de $\alpha_{ij}=1$ para el sistema etanol-agua-etilenglicol a 1 atm, en fracción masa.	35
Figura 2.10 Comparación de ecuaciones de estado en la descripción del comportamiento de la presión de vapor de los componentes puros y de mezclas, los datos fueron obtenidos de Aspen.....	39
Figura 2.11 Perfil de composición en las secciones de la columna extractiva para distintas relaciones de reflujo, la línea amarilla (- - -), azul (••••) y verde (—) presentan el perfil de la sección extractiva y de agotamiento.	43
Figura 3.1 Mapas de curvas residuales para los sistemas etanol-agua-solvente en fracción mol, obtenidas a través del método corto.	47
Figura 3.2 Trayectoria de la alimentación variando el flujo de solvente. A la izquierda 2-metilpentano y a la derecha ciclopentano. Obtenido de Aspen.	51
Figura 3.3 Diagrama de curvas residuales del tolueno, las líneas rojas (recta sólida) representan la separación en la primera torre y las líneas naranja en la segunda torre. Obtenido de Aspen.	51
Figura 3.4 Secuencias de separación propuesta para los solventes.....	53
Figura 3.5 Perfiles de composición dentro de la columna extractiva, las líneas representan la sección de rectificación (verde, - - -), extractiva (amarilla, ••••) y de agotamiento (azul, —), el cuadro morado representa la alimentación.	55
Figura 3.6 Efecto del pH en la corrosión del acero. Fuente: Winston, Revie y Uhlig, (2008).	60

Justificación

El presente trabajo se refiere al desarrollo de las curvas residuales, para un sistema de destilación extractiva, como criterio para conocer la factibilidad de cada proceso y como herramienta para la síntesis del mismo. Las curvas residuales son las trayectorias que sigue la composición de la fase líquida en un proceso de destilación, estas son plasmadas de manera gráfica en el diagrama ternario del sistema en estudio. Su principal característica radica en que a partir de información sencilla de encontrar (temperaturas de ebullición del azeótropo y componentes puros) se pueden conocer características del proceso como sus limitaciones y los productos que se obtendrán.

La investigación y desarrollo del tema está motivado por el interés de mostrar el procedimiento para obtener las curvas residuales de un sistema y conocer la información y conclusiones que se puede extraer de dichos diagramas, además de mostrar las ventajas de esta herramienta y cómo ésta se puede sumar con otros criterios importantes al momento de elegir entre diversas opciones de solventes. Por otro lado, al ser un tema poco conocido, representa una oportunidad de crecimiento profesional para profundizar acerca de la utilidad de la herramienta.

Se plantearon diversos solventes para efectuar la destilación extractiva de etanol, de ellos se realizaron sus correspondientes mapas de curvas residuales, los cuales se analizaron para plantear la posible secuencia de separación y con ello realizar un diseño para conocer la opción que presentaba el proceso más rentable.

La destilación de etanol anhidro se tomó como el proceso a analizar debido a la importancia que ha tomado dicho componente como un potencial agente para contribuir a la reducción de la emisión de contaminantes, ya que su uso en automóviles junto a los autos eléctricos representa las mejores alternativas para reducir la emisión de contaminantes al menos del sector automovilístico. Lo anterior ha cobrado relevancia debido al crecimiento de la demanda energética, la contaminación y sus efectos adversos en la salud, siendo que en el 2015 se dio a conocer que el principal emisor de dióxido de carbono en México fue el sector energético (INECC, 2015). La mezcla etanol-gasolina resulta, al menos en el corto plazo, ser una medida atractiva para reducir las emisiones de contaminantes de los autos que pueden operar con dicha mezcla, ya que actualmente en México se tiene un amplio parque vehicular y el costo de los autos eléctricos no es competitivo frente a los autos habituales. Países como Brasil y Estados Unidos son pioneros en la producción de etanol anhidro, en Brasil los vehículos que circulan pueden hacerlo utilizando etanol anhidro (mezclado con gasolina) o hidratado, (ANP, 2015), mientras que en Estados Unidos la mayoría de los vehículos usan mezclas de gasolina con 10% de Etanol (E10) y pocos autos usan mezclas con mayor contenido en etanol (EIA, 2020).

Objetivos

General

- Presentar la utilidad de las curvas residuales durante la etapa inicial en el diseño de un proceso de destilación extractiva.

Particular

- Utilizar como modelo la destilación extractiva de etanol y una serie de solventes propuestos para realizar un análisis y proporcionar la metodología a seguir para obtener las curvas residuales del sistema.
- Utilizar los métodos existentes para plasmar las curvas residuales y utilizarlos para obtener información acerca de la viabilidad del proceso de separación.
- Introducir al lector al manejo de las curvas residuales como herramienta para el diseño de un proceso de separación.

1 Capítulo I. Introducción

1.1 Contexto del bioetanol

El crecimiento de la población y la demanda de productos ha provocado una mayor demanda de energía, se estima que en 2017 los combustibles fósiles suministraban el 79.7% de la energía consumida a nivel mundial (REN 21, 2019) posicionándola así como una de las principales fuentes de energía, sin embargo, las energías renovables continúan en crecimiento ya que de 2006 a 2016 crecieron en un 4.5 % mientras que la energía fósil creció en un 1.4 %, a nivel mundial el consumo de energía aumento en 1.5 %. El sector donde la energía renovable presenta una mayor presencia es el energético con un 26 % del total, mientras que en otros sectores como: calentamiento y enfriamiento (9.8 %) y transporte (3.3 %), se encuentran en menor presencia a nivel mundial (REN 21, 2019). Se estima que la población crezca cerca de 26 % para 2050 pasando de 7 700 millones a 9 700 millones para dicho año, lo cual se traduce en una mayor demanda de energía y recursos (Naciones Unidas, 2020).

En el corto plazo los combustibles fósiles han asumido el papel de satisfacer la demanda de energía, debido a su alto poder calorífico, capacidad de producir derivados para muchas industrias, su bajo costo en almacenamiento y transporte, no obstante, al ser una fuente no renovable, su amplia capacidad contaminante, la contribución al efecto invernadero y su costo variable, es que resulta perjudicial depender del recurso a largo plazo.

A nivel internacional se han firmado acuerdos como el Protocolo de Kioto, el Acuerdo de París, entre otros, para que los países implementen medidas para reducir la emisión de contaminantes y reduzcan su impacto ambiental. El Protocolo de Kioto contempló la reducción de un 5.2 % de contaminantes de efecto invernadero que causan el calentamiento global durante el periodo de 2008 a 2012 con respecto a las emisiones de 1990. Debido a las desventajas que tuvo (no lo ratificó Estados Unidos, no comprometía a países no desarrollados como China, etc.) es que se desarrolló un acuerdo más extenso y con objetivos claros, como lo es el Acuerdo de París. Los países que han ratificado dicho acuerdo han presentado programas para reducir sus emisiones de contaminantes y tienen la expectativa de limitar el aumento de la temperatura promedio mundial por debajo de los 2 °C, además que los países propusieron reuniones cada 5 años para informar y evaluar los avances conseguidos y de ser posible fijar objetivos más ambiciosos (Unión Europea, 2019).

En el Reporte del 2014 del IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) se deja en claro que la influencia de los humanos en el cambio climático es clara y que las emisiones antropogénicas recientes son las más altas de la historia. En el

reporte también se menciona que de continuar las emisiones como consecuencias futuras se observarán impactos negativos en la biodiversidad, en ecosistemas, en el desarrollo económico, además de que se amplificarán los riesgos de la seguridad alimentaria y humana (IPCC, 2014).

Debido a las razones mencionadas anteriormente es que algunos países abrieron departamentos de investigación en energías renovables o han apostado por las fuentes renovables como fuente de energía para sus países, por mencionar algunos se tiene a países como Noruega (sus aviones operan mediante biocombustibles), China (líder en producción de energía solar y eólica), Estados Unidos (segunda potencia en capacidad eléctrica renovable y primer productor de biocombustibles), Brasil (uno de los líderes en energía hidroeléctrica y segundo productor de biocombustibles), Alemania (el 65 % de su electricidad es producida de forma renovable), entre muchos otros (Forbes 2015; Enérgya VM 2019).

Actualmente el desarrollo y empleo de las fuentes de energía renovable va en crecimiento debido, en parte, a las consecuencias que trae consigo la utilización de combustibles fósiles (problemas a la salud, contaminación, dependencia, etc.) y por la independencia energética que obtendrían los países que carecen de petróleo. A nivel mundial el 18 % del total de energía consumida procede de fuentes renovables (Banco Mundial, 2019a), no obstante, la dependencia del petróleo dificulta el crecimiento de las energías renovables, ya que muchos de los productos que nos rodean se obtienen o se elaboran a partir del petróleo (fertilizantes, insecticidas, asfaltos, etc.), en parte el crecimiento económico de los países ha sido patrocinado por la riqueza y explotación del petróleo que poseen.

Las materias primas utilizadas para producir biocombustibles se dividen en generaciones de acuerdo a los diversos tipos de materiales que se han utilizado para superar las problemáticas que los cultivos anteriormente utilizados presentan, además que se han buscado alternativas más rentables por medio de la evolución tecnológica, actualmente se habla de cuatro generaciones de biocombustibles, las cuales son:

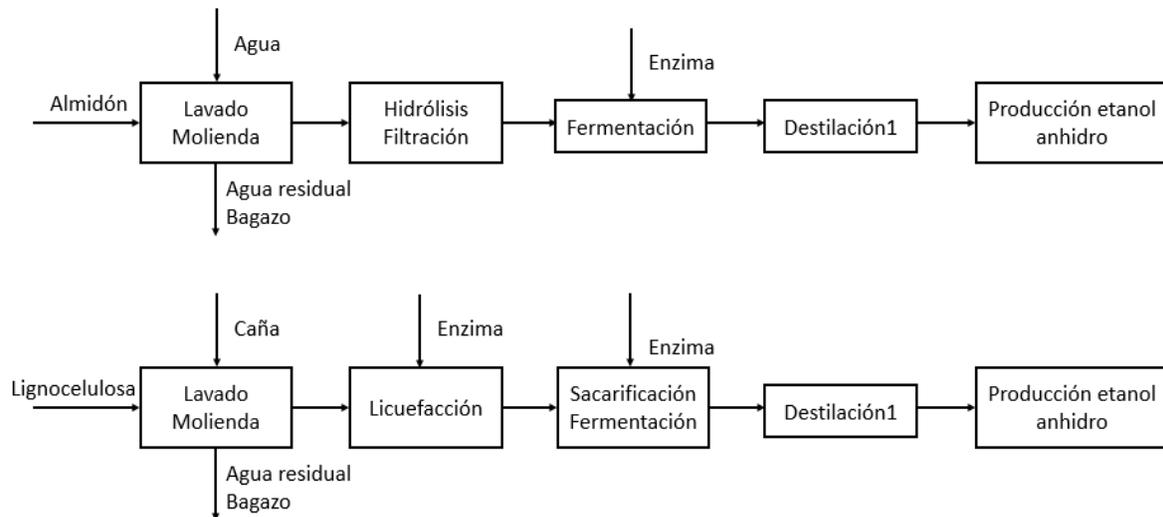
- Primera generación: Utilizan materias primas de uso alimentario, las fuentes principales son el maíz, la caña y el sorgo. La fermentación se utiliza para obtener bioetanol, mientras que con la transesterificación se obtiene biodiesel. El bioetanol de primera generación se obtiene a partir de azúcares y almidón, en el primer caso se requiere un proceso de fermentación y destilación, en cambio para el almidón se tiene primero que hidrolizar para obtener los azúcares;
- Segunda generación: La materia prima utilizada son productos no alimentarios y semillas oleaginosas no comestibles que se busca sembrarlos en terrenos no agrícolas o marginales. Para la producción de bioetanol se

utilizan los residuos agrícolas o forestales compuestos de lignocelulosa (compuesto de celulosa, hemicelulosa y lignina), de la cual es difícil extraer los azúcares;

- Tercera generación: Los biocombustibles son producidos a partir de materias primas que rápidamente se puedan convertir en biomasa y que tengan un alto poder energético, por ejemplo: las algas, pastos perennes y cianobacterias (Alonso Gómez y Bello Pérez, 2018) y de microorganismos como microalgas, levadura, hongos, etc. (Gnaneswar Gude et al., 2018, p. 138);
- Cuarta generación: La materia prima de esta generación son los cultivos que se modificaron genéticamente con el propósito de que consuman una mayor cantidad de CO₂ de la atmósfera conforme crece, además que se busca mejorar la eficiencia del proceso (Ben Aoun et al., 2015).

El proceso utilizado para producir bioetanol dependerá de la materia prima que se utilice. Cuando la materia prima se basa en almidón (Figura 1.1) se somete a una etapa de acondicionamiento donde se lava con agua a 40 °C, para después molerse o triturarse y extraer el jugo azucarado con agua, el bagazo que se extrae como subproducto puede ser usado en la generación de vapor. El jugo de caña se somete a una hidrólisis mediante óxido de calcio y ácido sulfúrico para disminuir el pH y efectuar la conversión de la sacarosa en fructosa y glucosa, el lodo que se produce se separa por filtración. El jugo producido que tiene un alto contenido en azúcares pasa a una etapa de fermentación para producir etanol a partir de ellos. Las siguientes etapas tienen el objetivo de producir el etanol anhidro, pudiendo ser a través de la destilación, pervaporación, adsorción u otro método.

Figura 1.1 Diagrama de flujo del proceso de obtención de etanol anhidro.



Cuando la materia prima se conforma de lignocelulosa se requiere de un pretratamiento para romper las cadenas o capas poliméricas que retienen los azúcares (y así queden libres para la fermentación). Para ello se agrega agua para obtener una mezcla (máxima en 40% sólidos) que pasará a la prelicuefacción, ahí se transforma una parte de la amilosa y amilopectina, el producto resultante pasa a un equipo de cocción en el que se solubiliza el almidón, la masa obtenida es enviada a la segunda etapa de licuefacción en la que se convierte por completo el almidón a oligosacaridos. La sacarificación y fermentación se llevan a cabo en el mismo equipo, por lo que se utiliza una enzima y una levadura. Después de la fermentación el proceso para obtener el etanol es similar al del almidón (Figura 1.1).

Entre las materias lignocelulósicas que se pueden utilizar se encuentran los desechos de cultivos y de bosques evitando con ello que éstos se quemen, además, como no se recurre a productos alimentarios, evitará que países utilicen sus recursos. De acuerdo a datos del departamento de energía de Estado Unidos el etanol celulósico reduce la emisión de gases de efecto invernadero en un 85 %, mientras que, el etanol proveniente de la fermentación de azúcar sólo la reduce en un 18 a 19 %. (Bajpai, 2013, p. 16). La desventaja que tiene la materia lignocelulósica es que su costo de producción es elevado, casi 70 % más comparado con la materia de primera generación (McAloon et al., 2000), por ello es que no se ha hecho del interés industrial.

Las algas por su parte poseen ventajas como la amplia captación de CO₂ de la atmósfera, no requieren pesticidas o herbicidas, crecen fácilmente en ambientes acuáticos (agua potable, salina o residual), no compiten con la industria alimentaria, tienen una alta productividad y sus ciclos de cosechas (1 a 10 días en el caso de microalgas) son menores a otros cultivos (1 o 2 veces al año), contienen grandes cantidades de carbohidratos sin la presencia de lignina o hemicelulosa, las desventajas que tiene es la gran cantidad de agua y de fertilizantes que requiere, además de los altos costos de producción (Vassilev y Vassileva, 2016). De mejorarse el proceso podría resultar en una de las alternativas más viables como materia prima, de ahí que actualmente haya empresas alrededor del mundo que producen biocombustibles a partir de algas, de hecho, las investigaciones de Exxon Mobil han permitido doblar la cantidad de aceite contenido en las algas pasando de 20 % a más de 40 % (Exxon Mobile, 2018).

Las materias primas de cuarta generación, aunque consumen mayor cantidad de carbono de la atmósfera de la que ellos producen su falta de utilización se debe al déficit de estudios técnicos y tecnológicos para respaldar su rentabilidad, ya que dependiendo la fuente es que se requieren nuevas tecnologías para su procesamiento (Pandey et al., 2019) o se obtienen mediante las etapas utilizadas en los cultivos de segunda generación (Biopact, 2007).

Los principales países productores de biocombustibles en 2018 son Estados Unidos, Brasil, Indonesia, Alemania, China, entre otros, siendo los dos primeros los principales productores (Statista, 2018), éstos países obtienen la mayor parte de su Etanol a partir del maíz y la caña de azúcar, respectivamente. Los cultivos que se pueden utilizar para obtener etanol son aquellos que contienen altas cantidades de azúcar o de ingredientes que se conviertan en azúcar (almidón y celulosa), entre estos se encuentran principalmente la caña de azúcar, el maíz, la remolacha azucarera, la yuca, el arroz y el trigo. Cada cultivo tiene distinto rendimiento, es decir, difieren en la cantidad de energía contenida por tonelada de producto, además de que varían de acuerdo a la zona en la que se plantan, por lo que hay que considerar el contenido energético del combustible y la energía que se gasta en producirlo. El etanol de Brasil presenta ventajas como: menores costos de producción (comparado a otros países), su retorno neto de energía sobre la inversión es mayor, entre otras ventajas (Koizumi, 2014). En la Tabla 1.1 se muestra los rendimientos de diferentes materias primas utilizadas para la obtención de Bioetanol.

Actualmente la mayoría de los medios de transporte utiliza algún tipo de combustible derivado del petróleo, por lo que una de las maneras de disminuir su consumo en el corto plazo es sustituyéndolos total o parcialmente con otro combustible compatible con los motores, como el bioetanol y el biodiesel, mientras que por otro lado se diseñan nuevos sistemas de transporte que puedan utilizar biocombustibles u otras fuentes de energía.

Tabla 1.1 *Rendimiento de bioetanol para cultivos de distintas generaciones.*

Materia prima	País o región	Rendimiento de biocombustible	Unidades
Primera generación			
Caña de azúcar	Global	4 550 ^a	L/ha
Caña de azúcar	Brasil	5 476 ^a	L/ha
Caña de azúcar	India	4 522 ^a	L/ha
Maíz	Global	1 960 ^a	L/ha
Maíz	Estados Unidos	3 751 ^a	L/ha
Maíz	China	1 995 ^a	L/ha
Mandioca	Global	2 070 ^a	L/ha
Mandioca	Brasil	1 863 ^a	L/ha

Materia prima	País o región	Rendimiento de biocombustible	Unidades
Mandioca	Nigeria	1 480 ^a	L/ha
Remolacha	Global	5 060 ^a	L/ha
Sorgo	Global	494 ^a	L/ha
Trigo	Global	952 ^a	L/ha
Arroz	Global	1 806 ^a	L/ha
Haba	Estados Unidos	552 ^a	
Haba	Brasil	491 ^a	
Segunda generación			
Paja de trigo		405 ^b	L/ton m.s.
Fibra de maíz		470 ^b	L/ton m.s.
Bagazo de caña		429 ^b	L/ton m.s.
Rastrojo de maíz		431 ^b	L/ton m.s.
Tercera generación			
Microalga		46 760- 140 290 ^c	L/ha
<i>Chlorococcum</i>		260 ^d	kg etanol/ton
<i>Chlamydomonas</i>		291 ^d	kg etanol/ton
<i>Chlorella vulgaris</i>		400 ^d	kg etanol/ton
<i>Kappaphycus</i>		588 235 ^d	L/ton
<i>Gracilaria</i>		79.1 ^d	kg/ton
<i>Laminaria digitata</i>		167 ^d	L/ton

^a Fuente: FAO, The state of food and agriculture 2008, Biofuels: prospects, risks and opportunities, Chapter 2, Section Biofuels and agriculture. Table 2 Biofuel yields for different feedstock and countries, p. 16.

^b Fuente: Ray et al., (2019). Bioethanol production from food crops, sustainable sources, interventions and challenges. Table 9.2. Composition of potential lignocellulosic raw materials for ethanol production, p. 170. Los valores se multiplicaron por un factor para cambiar las unidades (3.7854 L / 1 gal). La unidad "ton m. s." indica "tonelada de materia seca"

^c Chaudhary et al., (2014). Algae as a feedstock for bioethanol production: new entrance in biofuel world. Table 2. Ethanol yield from different sources.

^d Daroch, Geng, y Wang (2013). Recent advances in liquid biofuel production from algal feedstocks. Table 1 Fermentative production of ethanol, p. 1374.

1.1.1 Ventajas y desventajas del bioetanol

Los factores a favor del etanol son: su baja toxicidad; se biodegrada fácilmente en el ambiente; produce menos contaminación en los motores de combustión interna que el petróleo (se libera menos óxido de azufre, carcinógenos y CO, ya que mejora el consumo de combustible); es más barato que la gasolina; su uso requiere de un menor enfriamiento por parte del radiador, ya que su combustión ocurre a una temperatura menor que la de la gasolina. Además, al mezclarse con gasolina no se requiere el uso de MTBE el cual funciona como oxigenante para la gasolina y se ha asociado con la contaminación de agua (Bajpai et al., 2013, pp. 57 y 58) y con problemas en la salud, ya que al quemarse junto con la gasolina causa irritación en los ojos y daño en las vías respiratorias (Alonso Gómez y Bello Pérez, 2018).

Actualmente algunos motores de combustión interna usan mezclas con gasolina a razón de 10 a 85 % de etanol. El octanaje de la gasolina (87 y 92) es menor que la del etanol (112), por lo que las mezclas producidas pueden tener un amplio rango de octanaje, de hecho, la mezcla E85 (85 % etanol) tiene un octanaje de 105, lo que permite que incluso motores de alto rendimiento puedan usar mezclas de Etanol (Bajpai, 2013, pp. 75 y 76). El octanaje es una medida de la calidad y capacidad antidetonante de un combustible, un bajo valor de octanaje resulta en que ocurran detonaciones en el motor a destiempo y por tanto el combustible tenga un bajo rendimiento (Barroso Castillo, 2013).

Los inconvenientes del bioetanol son su menor calor de combustión (comparado con la gasolina), baja presión de vapor lo que dificulta su uso en ambientes con bajas temperaturas (Gnaneswar Gude et al., 2018), se requieren amplias extensiones de tierra para su cultivo (dependiendo la materia prima), no debe fluir por ducto porque puede recoger el agua o impurezas del mismo, por lo que debe ser transportado por tanque o pipas encareciendo así su distribución. Al mezclarse con el agua puede provocar que sea inmiscible con la gasolina o incluso provocar la corrosión del motor. Por otro lado, como el etanol posee un efecto de solvente puede deshacer componentes hechos de gomas, degradar componentes como las mangueras, sellos, membranas, entre otros, o incluso que el etanol se absorba en el material provocando su ablandamiento y su posterior falla, lo que resultaría en la obstrucción de los filtros, en el mal funcionamiento del motor o la falla de algún otro componente (Bajpai, 2013, p. 76 y 77).

Kyriakides et al., (2013) presenta un diagrama ternario para la mezcla gasolina- etanol-agua, donde se observa que al utilizar mezclas ricas en gasolina (E10, E20) la posible separación de fases puede ocurrir debido a la poca tolerancia que tiene la mezcla con el agua, caso contrario cuando se utilizan mezclas ricas en etanol (>70 % etanol), donde la separación puede no ocurrir, no obstante, hay que

considerar los efectos adversos que tenga el agua en la mezcla, como una combustión incompleta, mayores emisiones de CO₂ e hidrocarburo (Mack, Aceves y Dibble, 2009). Dependiendo de la región o el país el máximo contenido de agua permitido para el etanol anhidro varía desde 0.2 hasta 1 % en volumen (Pla franco et al., 2013).

1.1.2 Panorama de biocombustibles en México

Para que se desarrolle un correcto mercado de Bioetanol es necesario general políticas para incentivar su producción y consumo, además, de garantizar que contribuyan al bienestar económico, no impacte indebidamente la calidad del aire, agua y suelo, no compita con la industria alimenticia, no contribuya con la deforestación, entre otros factores.

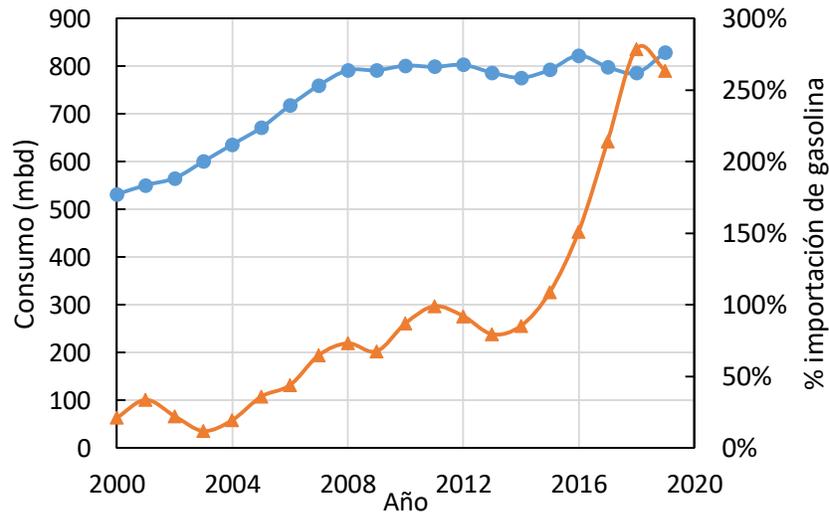
En México la legislación que incentiva el uso de biocombustibles en México (NOM-016-CRE-2016) va rezagada en comparación con países como Brasil o Estados Unidos, ya que en 2017 se había logrado pasar de 5.8 a un 10 % en la adición de bioetanol a las gasolinas, no obstante, en enero de 2020 se eliminó este cambio, por lo que se regresó al anterior porcentaje (García, 2020), además que su uso se encuentra prohibido en las zonas metropolitanas del Valle de México, Guadalajara y Monterrey. A pesar del intenso debate que se ha tenido por la producción de biocombustibles a partir de fuentes de primera generación, actualmente en México hay diversas industrias productoras de etanol (Biomex, Fuelflex, Oxifuel, etc.), las cuales producen etanol de primera generación (a partir de maíz y sorgo), la problemática con esto es la controversia existente entre la producción de biocombustibles a partir de productos alimenticios o de tierras destinadas al cultivo de alimentos.

De los cultivos más usados para producir biocombustibles, en México sólo el maíz blanco se puede destinar para dicha labor sin poner en riesgo la industria alimentaria, ya que cubre con la demanda nacional (SAGARPA, 2017), mientras que otros como el sorgo solamente se cubre parcialmente su demanda nacional y lo faltante se adquiere de otros países como Estados Unidos y Argentina (SAGARPA, 2017a). Con la capacidad instalada del maíz blanco se podría tener un superávit de alrededor del 50 % para 2024, lo cual se podría destinar para la producción de los combustibles.

El consumo de gasolina en México se ha mantenido constante en los últimos años (Gráfica 1.1), su demanda recae principalmente en el sector de transporte y petrolero, siendo el primero el que consume la mayor parte (99.88 %, dato SIE-SENER, 2020). Durante 2019 se consumieron cerca de 830.69 mbd de gasolina (dato preliminar a partir de 2017, SIE-SENER, 2020a), de los cuales en México cerca del 72.5 % de la gasolina consumida se importa (SIE-SENER, 2020b), de

utilizarse el etanol como aditivo junto a la gasolina, se podría reducir la importación de gasolina, dependiendo en la proporción en que se use en la gasolina.

Gráfica 1.1 Consumo de gasolina en México en mbd (línea azul ●●●) e incremento de importación de gasolina respecto a su producción (línea naranja ▲▲▲). Fuente SIE-SENER.

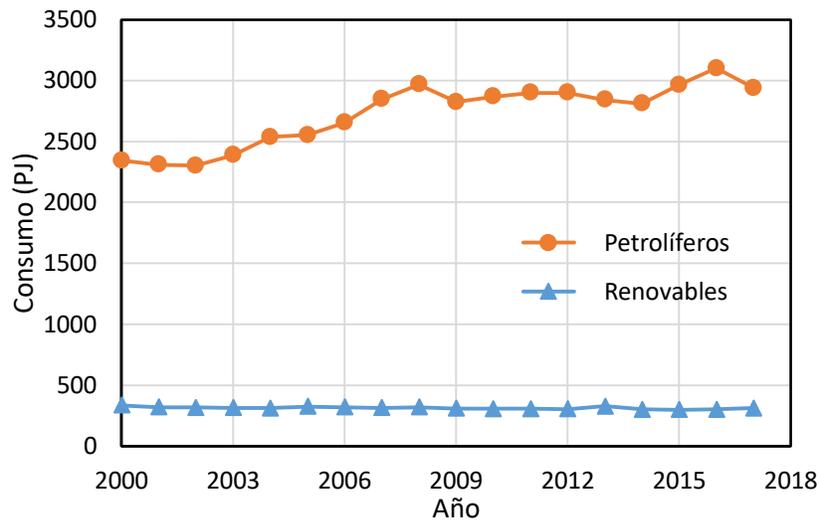


Las emisiones de contaminantes de México durante 2015 se debieron principalmente por el consumo de combustibles (64 %), seguido de los sistemas de producción pecuaria (10 %), procesos industriales (8 %), etc. (INECC y SEMARNAT, 2015), por lo que buscar alternativas que sean funcionales para los automóviles actuales podrá derivar en una reducción de emisiones a corto plazo.

En México la composición mínima que debe tener el etanol anhidro (incluidos otros alcoholes superiores C3 a C5) para ser destinado al uso en automóviles debe ser al menos de 99.5 % en volumen o 98.73 %mol (DOF, 2018).

La dependencia que tiene México con los combustibles fósiles (Gráfica 1.2) lo hacen vulnerable a las variaciones en los precios mundiales del petróleo, por lo que la búsqueda e implementación de alternativas resultaría en un menor impacto de dichas variaciones, además del aprovechamiento que tendrían los desechos de los cultivos agrícolas.

Gráfica 1.2 Consumo de combustibles renovables y derivados del petróleo en México, datos disponibles hasta 2017. Fuente SIE-SENER.



1.1.3 Métodos de obtención de etanol anhidro

La destilación simple de una mezcla etanol-agua tiene como limitante la producción de etanol azeotrópico como producto (89.4 %mol o 95.6 % masa), para sobrepasar dicha barrera se aplican otros métodos, entre los más comunes se encuentran:

- Destilación por cambio de presión: Es la destilación donde a través de un cambio en la presión del sistema se busca desplazar la composición del azeótropo. Este tipo de destilación sólo se utiliza en sistemas cuyos componentes son susceptibles a los cambios de presión y cuando no ocurre la degradación de los componentes. El azeótropo etanol-agua desaparece por debajo de los 11.5 kPa (Njenga, 2004), por lo que no es necesario agregar otro componente. La desventaja de este método es el gran número de etapas (comparado a otras técnicas) y los altos consumos energéticos, debido a las altas relaciones de reflujo (Uyázan, 2004);
- Destilación azeotrópica: Es la destilación donde se añade un componente relativamente volátil, el cual altera los coeficientes de actividad de los componentes en el líquido. Un método de elegir el solvente es seleccionarlo a través de su parámetro de solubilidad (δ), el cual debe rondar entre los 15 y 20 MPa^{0.5} (Kumar, Singh y Prasad, 2010), ya que entre más cercano sea al valor del etanol (26 MPa^{0.5}) y más alejado esté del agua (47.8 MPa^{0.5}), será más selectivo al etanol y causara la separación entre fases. Para recuperar el solvente y recircularlo se requiere una etapa de separación posterior. Dependiendo del componente que se utilice la destilación sería homogénea (el solvente es miscible con la mezcla líquida) o heterogénea (el solvente

causa la separación de la fase líquida). El solvente se alimenta en la misma etapa que la alimentación a separar;

- Destilación extractiva: La destilación extractiva es usada principalmente en aquellos sistemas que tienen diferentes grupos funcionales, al igual que en el caso anterior se utiliza un solvente que afecta las volatilidades de los componentes, comúnmente se utilizan solventes con baja volatilidad, aunque también son útiles solventes de intermedia o alta volatilidad. La utilización de sales como solvente permiten tratar con sistemas de baja volatilidad, ya que no se presentan en la fase vapor y tienen la ventaja de que una baja cantidad puede aumentar la volatilidad de un componente debido a la solvatación producida. Otra variante es la utilización de la mezcla solvente-sal, la cual ha mostrado una separación más sencilla que al utilizar el solvente por separado (Lei et al., 2002), por lo que se pueden obtener productos viables para su comercialización en diversas industrias (Gil et al., 2008), incluso para el sector de los biocombustibles;
- Pervaporación: Es un proceso que utiliza una membrana densa o también llamada “no porosa”, en este proceso uno de los componentes sufre un cambio de fase, el cual pasará al otro lado de la membrana, donde será retirado como vapor. Entre los materiales que se han utilizado para obtener el etanol anhidro se encuentran el CMC o carboximetil celulosa (Nigiz y Hilmioğlu, 2016), alcohol polivinílico/poliacrilonitrilo (Nguyen, Jang y Choi, 2009), ambas membranas son hidrofílicas. En el caso de querer deshidratar mezclas orgánicas se prefieren las membranas hidrofílicas y para separar orgánicos de sustancias acuosas se usan membranas hidrofóbicas;
- Procesos de adsorción: El empleo de tamices moleculares permite la separación entre el agua y el etanol debido a la diferencia de afinidad entre éstas moléculas y el material adsorbente. Cuando la materia prima es rica en etanol (80 a 95 % masa) el material usado en el lecho adsorbe el agua mientras que el etanol al pasar a través del mismo aumenta su concentración (Lauzurique Guerra et al., 2013). Estos tamices están conformados de poros pequeños y uniformes, entre los materiales que se utilizan se encuentran aluminosilicatos, carbón activado, arcillas, etc. Este proceso requiere de la regeneración del material del tamiz, dependiendo el material usado es que se podrá regenerar sin problemas o tendrá que ser reemplazado cada cierto tiempo, cuando se regenera a través de vapor se produce un deterioro acelerado debido al choque térmico. Ladish et al., (1984) reporta la producción de etanol anhidro a partir de biomateriales como maíz molido, aunque también son útiles el almidón, la celulosa y la hemicelulosa, ya que poseen una similar adsorción de agua, aunque de requerirse

concentraciones más bajas se podrían usar polisacáridos adsorbentes como paja de trigo, trozos de madera, etc.

También es común el uso de compuestos altamente higroscópicos (óxido de calcio, cloruro de calcio, carbonato de potasio, etc.) los cuales, al formar hidratos con el agua permiten retirarla, por otro lado, los fluidos supercríticos (CO₂ líquido) también se han utilizado para obtener el etanol anhidro, aunque presentan problemas de deshidratación parcial (Lauzurique Guerra et al., 2013). Una variante de los procesos anteriores es utilizarlos combinados, en especial la destilación y la pervaporación, lo cual ha permitido disminuir los costos de inversión y operación del proceso comparado con los requerimientos de cada proceso por separado (Uyazán et al., 2004 y Nangare y Mayadevi, 2019).

1.2 Marco teórico de la destilación

1.2.1 Equilibrio entre fases

Cuando una mezcla líquida ideal de dos o más compuestos se encuentra en equilibrio con su vapor, la presión de cada componente en el vapor es proporcional a su fracción mol en el líquido por la presión de vapor del componente puro (P^s), lo que se conoce como Ley de Raoult.

$$P_i = P_i^s x_i \quad (1. 1)$$

Si el sistema se encuentra a bajas presiones la presión parcial de i se puede obtener por medio de la Ley de Dalton:

$$P_i = P y_i \quad (1. 2)$$

Combinando las ecuaciones 1.1 y 1.2 se obtiene 1.3, la cual relaciona la composición del componente i en el líquido con su composición en el vapor.

$$y_i P = x_i P_i^{sat} \quad (1. 3)$$

La ecuación 1.3 presenta desviaciones a medida que se aleja del estado ideal, para considerar dichos alejamientos el equilibrio líquido vapor se aborda a través de la igualdad de fugacidades (Ec. 1.4) la cual es una medida de la tendencia de las moléculas al escape.

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \quad (1. 4)$$

La fugacidad de la fase gaseosa es igual al producto de la presión parcial del gas por el coeficiente de fugacidad (Ec. 1.5), éste término dependerá del

comportamiento que presente la fase gaseosa, siendo que alcanza el valor unitario en gases ideales, en caso contrario se tendrá un comportamiento de gas real.

$$\hat{f}_i^V = \hat{\phi}_i^V y_i P \quad (1.5)$$

La fugacidad de la fase líquida se calcula a través de la ecuación 1.6, el coeficiente de fugacidad de líquido y vapor se obtiene a través de ecuaciones de estado, no obstante, para el desarrollo del presente trabajo se optó por utilizar el coeficiente de actividad (Ec. 1.7) para obtener la fugacidad del líquido.

$$\hat{f}_i^L = \hat{\phi}_i^L x_i P \quad (1.6)$$

$$f_i^L = Y_i x_i P_i^{sat} \quad (1.7)$$

Sustituyendo 1.5 y 1.7 en 1.4 se obtiene:

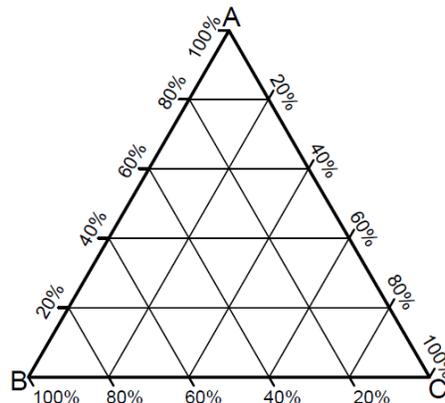
$$\hat{\phi}_i^V y_i P = Y_i x_i P_i^{sat} \quad (1.8)$$

Donde ϕ_i^V representa el coeficiente de fugacidad de la especie i en el vapor y Y_i es el coeficiente de actividad de la especie i en la fase líquida. En los casos en que la fase líquida se comporta como una disolución ideal ($Y=1$) y la fase vapor como un gas ideal ($\Phi=1$) de la ecuación 1.8 se obtiene la ecuación 1.3.

1.2.1.1 Diagrama ternario

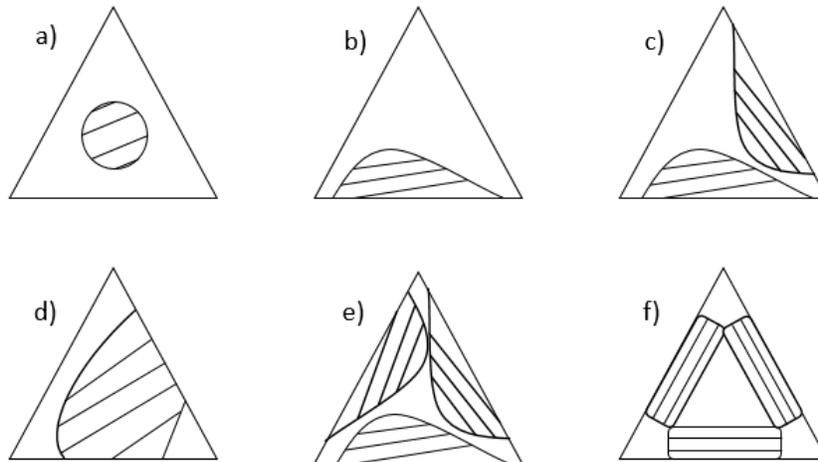
Los diagramas ternarios son la representación gráfica de una mezcla de tres componentes, cada vértice del diagrama representa un componente puro (Figura 1.2), por lo que conforme un punto se acerca a un vértice la composición del respectivo componente aumenta. Al utilizar y construir un diagrama ternario se debe tener claro el tipo de composición a la cual se encuentra referenciado, ya que se pueden diseñar en fracción mol o fracción masa.

Figura 1.2 Patrón de incremento de las líneas en el diagrama ternario.



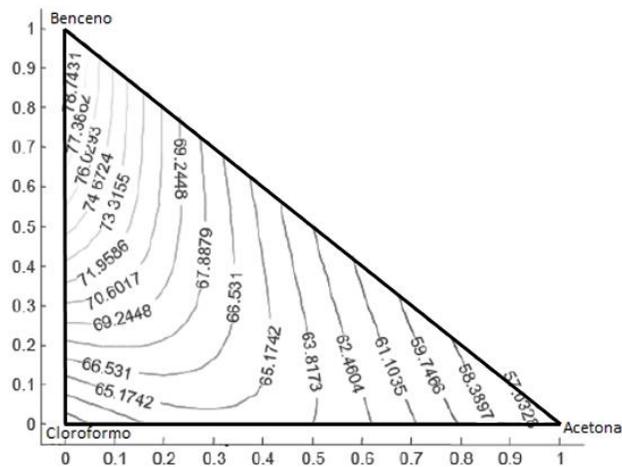
Existen sistemas que a determinada relación entre sus componentes provocan la separación total o parcial de la fase líquida, en el diagrama ternario esto se presenta como una o más regiones delimitadas por una envolvente (Figura 1.3), lo cual puede incluir la presencia de sólidos.

Figura 1.3 Tipos de diagramas ternarios para sistemas con regiones de inmiscibilidad, tipo i (a), tipo ii (b, c y d) y tipo iii (e y f). Fuente: Máximo et al., (2019).



Cuando se combinan varias especies entre sí, las interacciones que forman dichos componentes provocan que dependiendo la proporción que haya de cada uno, la mezcla resultante poseerá diferentes puntos de ebullición, todos ellos delimitados por las temperaturas de ebullición de las especies puras. Localizando en un diagrama ternario dichos puntos y uniéndolos es posible obtener un mapa de isotermas con temperatura ascendente desde el compuesto de menor temperatura al de mayor temperatura de ebullición (Figura 1.4).

Figura 1.4 Isotermas del sistema benceno- cloroformo- acetona. Fuente: Beneke et al., (2013, p. 71).



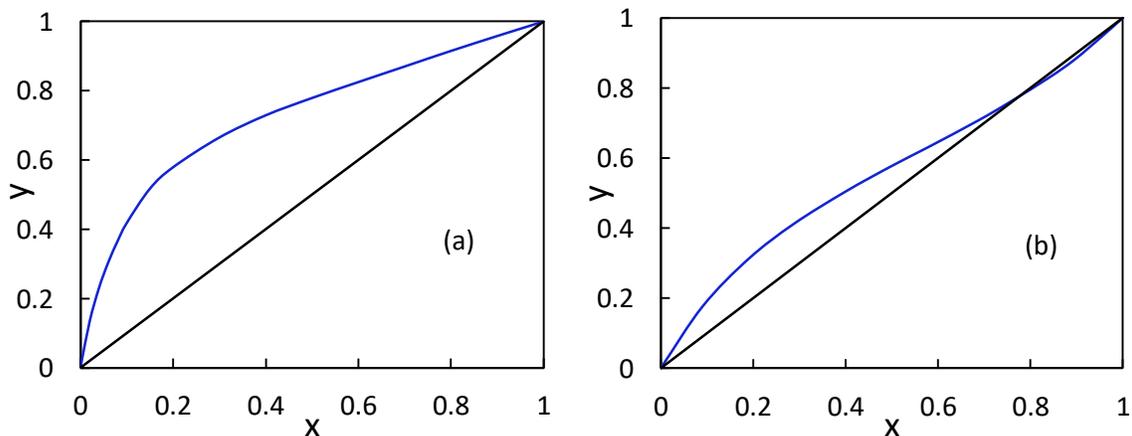
Además de isotermas, en los diagramas se pueden trazar otras líneas cuyos patrones brindan otro tipo de información como:

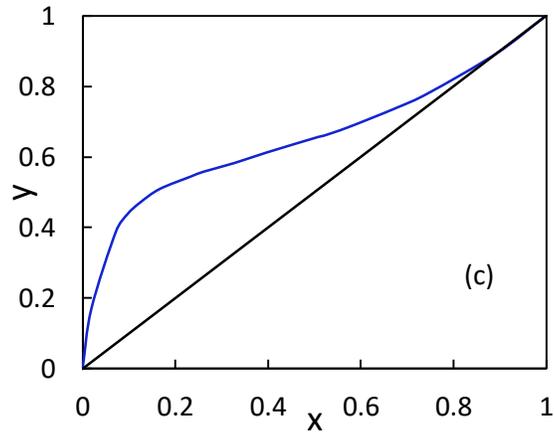
- Curvas de destilación: Son las líneas que representan la variación de la composición del líquido en cada plato durante un proceso de destilación a reflujo total, conectan la especie menos volátil con la más volátil;
- Curvas de residuo: Son las líneas que describen el cambio en la composición del líquido al ocurrir una destilación simple abierta (el vapor se remueve como se va formando);
- Curvas de volatilidad constante: Indican el cambio de la volatilidad relativa en la mezcla;
- Curvas de balance de materia: Son las líneas que unen en un diagrama las composiciones obtenidas tras efectuar un proceso de separación.

1.2.1.2 Composición azeotrópica

Los azeótropos son mezclas líquidas de dos o más componentes cuyo vapor y líquido en equilibrio tienen idéntica composición en fracción mol o masa. En este punto la temperatura de burbuja y rocío son iguales, debido a ello, es que su formación limita la separación que se puede alcanzar en un proceso de destilación convencional, por lo que es necesario realizar modificaciones al proceso para desplazar el azeótropo o "romperlo". Los azeótropos homogéneos se presentan cuando los componentes que conforman la fase líquida son miscibles entre sí, lo que da lugar a una sola fase líquida, en cambio un azeótropo heterogéneo es aquel en el que se forman dos o más fases líquidas.

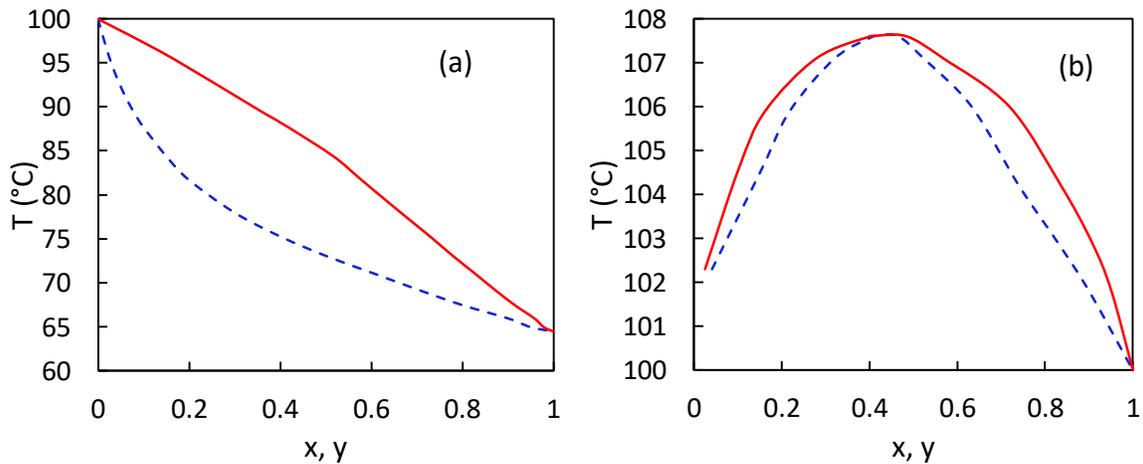
Gráfica 1.3 Diagramas y vs x de los sistemas metanol-agua (a), acetona-metanol (b) y etanol-agua (c). Datos de equilibrio obtenidos de Perry (Ed.), (1997, pp. 13-11 y 13-13), a 101.3 kPa.

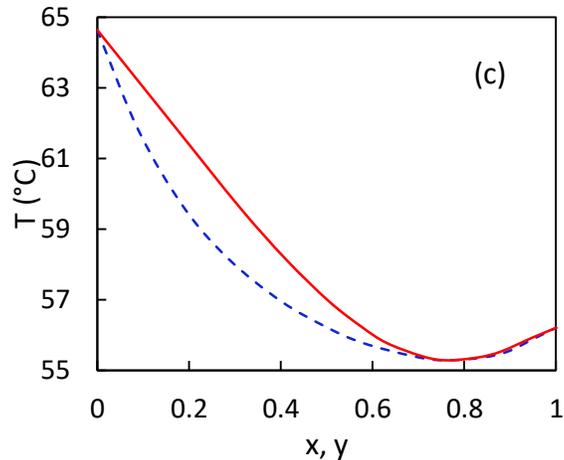




En un diagrama de composición (y vs x) para una mezcla binaria un azeótropo se observa con una unión o cruce de la línea de composición con la línea donde $x=y$ (Gráfica 1.3b). La separación entre componentes es más sencilla cuando no se forman azeótropos (Gráfica 1.3a) que cuando se forman (Gráfica 1.3 b y c), ya que en el segundo caso la curva se encuentra más cercana a la diagonal por lo que se utilizaran más etapas para la destilación, además que la destilación se encuentra limitada por la composición del azeótropo.

Gráfica 1.4 Diagramas temperatura-composición de los sistemas metanol-agua (a), agua-ácido fórmico (b) y acetona-metanol (c). Datos de equilibrio obtenidos de Perry (ed.), (1997, pp. 13-11 a 13-14), a 101.3 kPa. Las líneas representan la fracción de las curvas de rocío (roja —) y de burbuja (azul - - -) del primer componente.

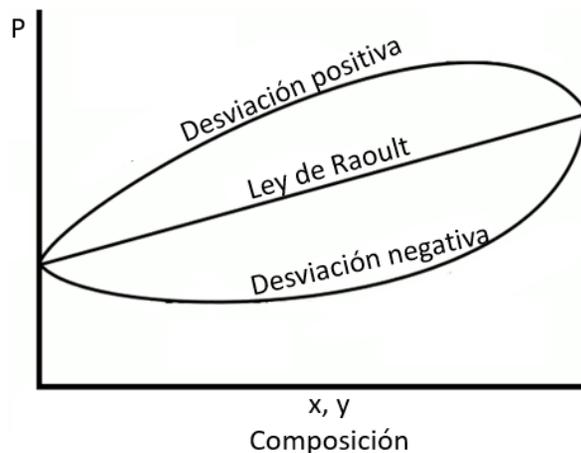




Los diagramas de temperatura-composición permiten diferenciar entre azeótropos de ebullición máxima (Gráfica 1.4b), cuando hierven a mayor temperatura que los componentes puros y de ebullición mínima (Gráfica 1.4c), cuando hierven a menor temperatura que los componentes puros. En sus diagramas se observan que las líneas de rocío y burbuja se unen en la composición del azeótropo, en ésta composición la mezcla se evapora a la misma temperatura.

Las mezclas reales exhiben desviaciones positivas o negativas de la Ley de Raoult (Figura 1.5), es decir, se aprecia que la presión de saturación de la mezcla es mayor o menor a la esperada. Las desviaciones positivas ocurren cuando las fuerzas de atracción entre moléculas distintas en fase líquida son menores que entre moléculas del mismo tipo (líquido puro), en cambio las desviaciones negativas ocurren cuando las moléculas de los distintos componentes se atraen entre sí con mayor fuerza que cuando se encuentran en el líquido puro.

Figura 1.5 *Desviaciones de la ley de Raoult.*



Cuando se trata con una mezcla cuyas volatilidades son muy parecidas o cuando los componentes forman un azeótropo, la separación de los componentes

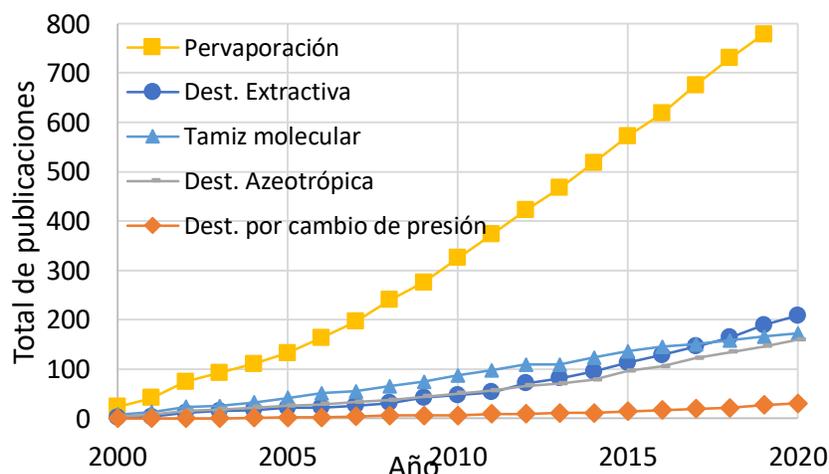
por destilación fraccionada se torna imposible o muy costosa; en dichas situaciones es cuando se recurre a otras variantes de la destilación como la destilación al vacío, azeotrópica, extractiva, etc.

1.2.2 Destilación

La destilación es un método de separación que a través de la diferencia de volatilidad existente entre los componentes que forman la mezcla líquida se separan los componentes más volátiles de los menos volátiles. Al considerar que cada etapa de la columna de destilación se comporta como un plato teórico, se supone que los componentes de la fase líquida y vapor están en equilibrio debido a la transferencia de masa que ocurre entre ambas fases, por lo general ambas fases contienen los mismos componentes, pero en distinta proporción.

La destilación fraccionada no suele utilizarse para separar azeótropos debido a las desventajas que tiene al tratar con estos sistemas, por lo que se recurre a otros métodos que tienen por objetivo desplazar el azeótropo o modificar las volatilidades de los componentes. De los métodos empleados para la deshidratación de etanol los que más investigaciones han recibido son la pervaporación y la destilación extractiva (Gráfica 1.5), no obstante, como se mencionó anteriormente se suelen utilizar éstos dos procesos debido a que han resultado en un menor consumo energético.

Gráfica 1.5 *Artículos publicados sobre la deshidratación de etanol. Fuente: ScienceDirect.*



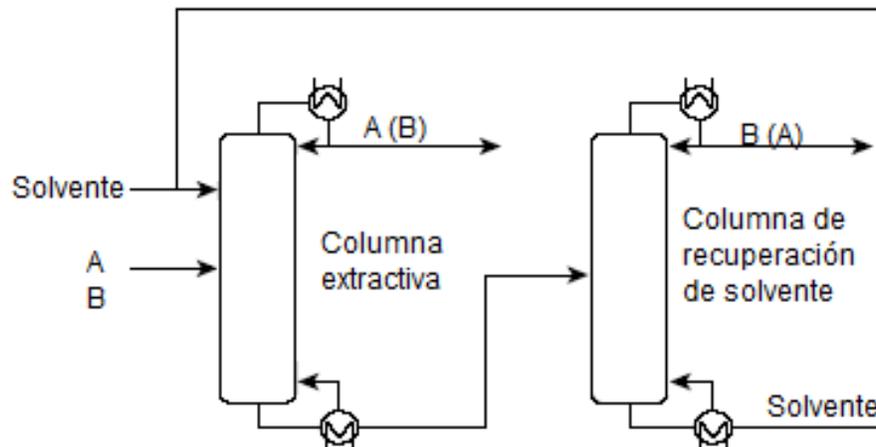
1.2.2.1 Destilación extractiva

En la destilación extractiva la separación de componentes se realiza al alterar las volatilidades de los componentes de la mezcla azeotrópica utilizando un solvente. Al tratar una mezcla ternaria la configuración típica del proceso consta de

dos columnas (Figura 1.6) donde, en la primera se alimentan las dos corrientes de alimentación (mezcla y solvente) y se separa uno de los componentes, mientras que en la segunda torre se separa el otro componente azeotrópico y el solvente. En la columna extractiva la sección que se encuentra entre ambas alimentaciones se conoce como zona de extracción.

El solvente se agrega unas etapas por debajo del condensador y por encima de la alimentación de la mezcla azeotrópica, de este modo entrara en contacto con la mezcla de interés a lo largo de la columna (sección de extracción), lográndose así modificar los coeficientes de actividad y con ello la volatilidad de los componentes. Uno de los componentes (no necesariamente el más volátil) se retira por el destilado, mientras que el otro componente junto al solvente salen por el fondo y entran a la siguiente columna donde el otro componente se separa y el solvente se obtiene para recircularlo. Si el solvente utilizado incrementa la volatilidad del etanol, éste aparecerá como destilado, en cambio sí se ve incrementada la volatilidad del agua más que la del etanol, el agua aparecerá como destilado. Lo anterior se puede observar a través de la polaridad, ya que cuando se agrega un componente más polar que los componentes de la mezcla, se incrementará la volatilidad relativa del componente menos volátil, en cambio si el solvente es menos polar ocurrirá lo contrario (Knapp y Doherty, 1994). Como se verá más adelante este criterio sólo es aplicable en los casos donde no se agrega azeótropos al sistema, ya que, cuando se forman hay que considerar otras características del sistema.

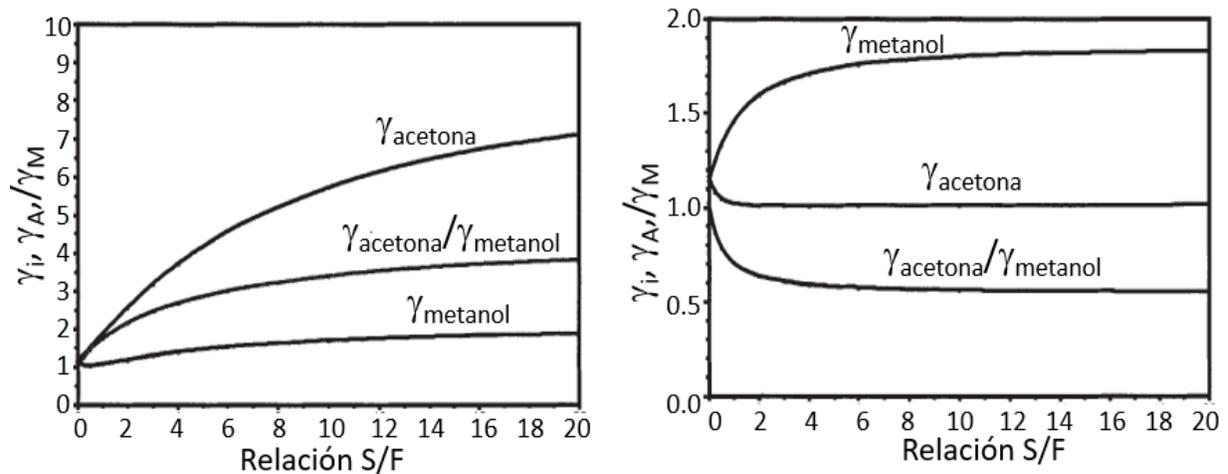
Figura 1.6 Configuración de la destilación extractiva para la separación de acetona y metanol.



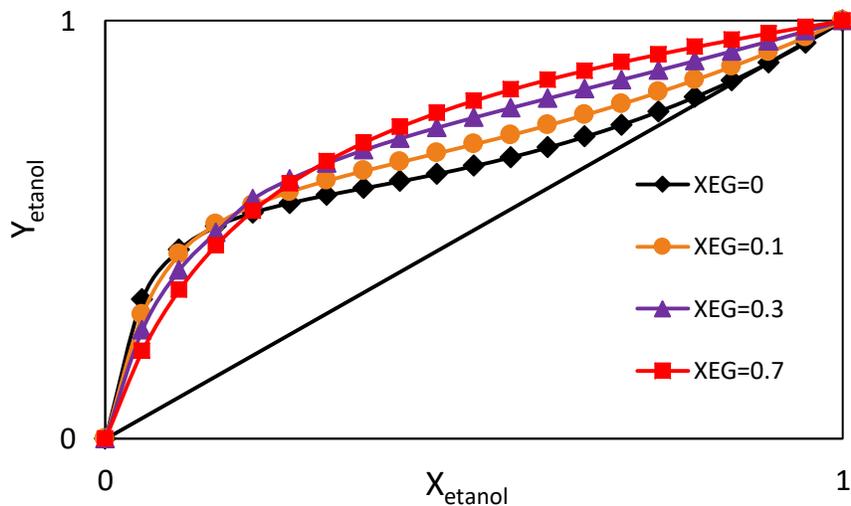
Uno de los componentes de la mezcla tendrá mayor interacción con el solvente, mientras que el otro componente tenderá a repelerse facilitándose con ello su separación. En la Figura 1.7 se observa el efecto del solvente en los coeficientes de actividad, tomando como ejemplo la mezcla acetona-metanol, al utilizar agua

como solvente el cociente $Y_{\text{acetona}}/ Y_{\text{metanol}}$ aumenta conforme incrementa la cantidad de solvente, en cambio dicho cociente disminuye usando metilisopropilcetona como solvente, este comportamiento se debe a que los solventes tienen mayor afinidad por el metanol y la acetona, respectivamente, de ahí que en cada caso sea distinta la especie con mayor valor de coeficiente de actividad.

Figura 1.7 Cambio del coeficiente de actividad de la acetona, metanol y la mezcla equimolar de ambas usando como solvente (a) agua y (b) metil-isopropilcetona. Fuente Perry (Ed), (1997, pp. 13-77).



Gráfica 1.6. Diagrama equilibrio líquido-vapor en base libre de solvente para la mezcla etanol-agua-etilenglicol a 1 atm.



La viabilidad de la destilación extractiva depende en gran medida del flujo de entrada solvente-alimentación (S/F), ya que al ser un componente que se agrega para poder efectuar la separación su costo aumentará conforme aumente la

cantidad de solvente, dicha cantidad se basa en su efectividad para modificar los coeficientes de actividad. Conforme aumenta la relación S/F aumenta el diámetro de las columnas y se reduce el número de etapas y la relación de reflujo, además que al aumentar la carga térmica en el rehervidor el costo de las utilidades también lo hacen, lo contrario ocurre al disminuir la relación S/F. En la Gráfica 1.6 se muestra los cambios que ocurren en la curva de equilibrio del sistema etanol-agua cuando se encuentra presente el etilenglicol en distintas proporciones.

La destilación extractiva muestra un comportamiento distinto a la destilación convencional, algunos puntos importantes a tener en cuenta son (Laroche et al., 1992):

- Al incrementar el reflujo en la columna no siempre aumenta la separación, de hecho, sucede que las separaciones que son inviables a reflujo infinito dejan de serlo a reflujo finito.
- Cumplir con la misma especificación con un mayor número de etapas a veces requiere de flujos internos más altos.
- Hay casos donde la separación es viable, pero la separación directa e indirecta no son posibles.
- Existe un punto de máxima relación de reflujo por encima de la cual la separación es imposible, además de un mínimo en la relación de flujo de entrada (S/F) por debajo de la cual también será imposible la separación (Knapp & Doherty, 1994).

1.2.2.1.1 Solvente

El solvente es una de las piezas claves que repercutirá en la viabilidad del proceso. Para su elección existen diversos métodos como: elegir de acuerdo a su punto de ebullición, grupos funcionales, desviaciones de la ley de Raoult (Perry (Ed), 1997, p. 13-76), por la Regla de Trouton (Chasoy Rojas, 2012), la teoría de Scatchard-Hildebrand (Kyle y Leng, 1965), por medio de artículos científicos o con el cálculo de la selectividad a dilución infinita (dada por la Ec.1.10).

Normalmente se utilizan solventes con alto punto de ebullición, sin embargo, cuando se tratan con componentes sensibles a la temperatura o cuando existe un azeótropo con mayor punto de ebullición, no es recomendable su uso, por lo que se prefiere utilizar solventes ligeros o intermedios, es decir, que tengan una temperatura de ebullición inferior o intermedia a los componentes (Andrzej Gorak, 2014).

El impacto del solvente sobre la volatilidad relativa de los componentes (Ec. 1.9) se cuantifica a través del cociente de coeficientes de actividad (también llamado selectividad), ya que el cociente de presiones de vapor permanece relativamente

constante. En el caso de la mezcla etanol-agua Lee y Pahl, (1985) presentan mediciones experimentales de la volatilidad relativa para diferentes solventes.

$$\alpha_{12} = \frac{P_1^\circ}{P_2^\circ} * \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \quad (1.9)$$

Debido a que los coeficientes de actividad varían con la composición es que para la elección del solvente se utiliza la selectividad a dilución infinita, la cual se obtiene con el cociente de los coeficientes de actividad a dilución infinita (Ec. 1.10).

$$S^\infty = \frac{\gamma_1^\infty}{\gamma_2^\infty} \quad (1.10)$$

Las recomendaciones para la elección del solvente normalmente se enfocan en solventes pesados, las cuales son:

- Alto punto de ebullición (entre 30 y 40 °C superior a los componentes clave).
- No debe formar azeótropos adicionales o áreas de miscibilidad.
- No debe reaccionar con ninguno de los componentes.
- Debe presentar una $S_{ij}^\infty > 2.5$.
- Bajo calor de vaporización (para que el costo del rehornador sea bajo).
- Amigable con el ambiente (no contamine, no sea tóxico y se obtenga de fuentes renovables).

Como la presión del vapor del etanol es 2.5 veces mayor a la del agua resulta conveniente la utilización de un solvente hidrofílico que reduzca el coeficiente de actividad del agua (Uyazán et al., 2004).

Además de compuestos orgánicos como glicerol, etilenglicol y tetraetilenglicol (Lee y Pahl, 1985), la utilización de sales (disolución líquida) como solvente tiene ventajas como la producción de destilado libre del agente de separación y ahorro energético debido a su ausencia en el ciclo de evaporación-condensación. Sus desventajas recaen en las bajas velocidades de disolución y solubilidad en los componentes. Entre las más usadas se encuentran el CaCl_2 , KI, NaCl, KCl, CoCl_2 , CuCl_2 etc., entre éstas, las sales divalentes proveen mejores resultados debido a su mayor esfera de hidratación, como el CaCl_2 , el cual ha demostrado producir un etanol más puro con poca cantidad de solvente (comparado con KI, NaCl y KCl), además que al compararse con el etilenglicol tiene un menor consumo energético (Pinto, Wolf-Maciél y Lintomen, 2000), las sales se recuperan a través de la evaporación o cristalización seguido de un secado por atomización. El uso de sales requiere de una gran inversión debido al uso de materiales especiales para prevenir la corrosión. Cuando no se cuenta con datos experimentales el efecto de la sal en el equilibrio líquido-vapor se pueden usar

métodos como el presentado por Johnson y Furter (1960) o el presentado en Kumar, Singh y Prasad (2010), entre otros. Las sales con alta solubilidad, alta velocidad de disolución y baja corrosión se prefieren para usar en la destilación. Como variante de los casos anteriores diversos autores han probado la mezcla solvente-sal, en el caso específico del etilenglicol- CaCl_2 se han reportado ventajas (reducción en el consumo energético y el costo del equipo) comparado con la destilación extractiva con etilenglicol (Rongqi y Zhanting, 1999).

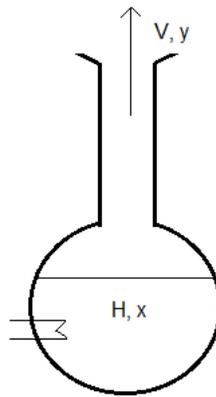
El uso de los líquidos iónicos (sales fundidas) ha tomado relevancia en la separación de mezclas debido a su versatilidad (posible elección del catión y anión que conforma la molécula), reducción del consumo energético, alta selectividad, sencilla recuperación y a su baja volatilidad (no se encuentra en la fase vapor). La posible elección del catión y anión permite ajustar las propiedades de la molécula y con ello producir un proceso eficiente y a bajo costo. Zhao et al., (2006) presenta las gráficas de composición (x vs y) a partir de datos experimentales de mezclas entre 10 y 30 % en masa de distintos líquidos iónicos, donde muestra el efecto que tiene la presencia de los iones en el sistema etanol-agua, además señala la tendencia que siguen los iones usados para eliminar el punto del azeótropo. Por su parte Pereiro et al., (2012), presentan una lista de los líquidos iónicos usados para romper el azeótropo etanol-agua con sus respectivos datos de equilibrio líquido-vapor a distintas presiones y la concentración mínima de algunos cationes y aniones para romper el azeótropo, además exponen el comportamiento de la volatilidad relativa del etanol-agua usando [BMIM][Cl], Poliglicerol hiperramificado, poliésteramida, etilenglicol y CaCl_2 , donde resulta que el mejor efecto se presenta al usar el CaCl_2 .

2 Capítulo II. Construcción de las curvas residuales

2.1 Curvas residuales

Una destilación simple por lotes o diferencial ocurre al calentar a su punto de burbuja una mezcla en un recipiente abierto (Figura 2.1), al no haber reflujo el vapor que se forma, el cual se encuentra en equilibrio con el líquido, se retira como se va formando.

Figura 2.1 Diagrama de una destilación simple.



Al plantear el balance por componente de una destilación simple se obtiene la ecuación 2.1, donde H se refiere al líquido hirviendo (mol) y V a la rapidez con la que el vapor deja el recipiente (mol/s), x y y representan la fracción mol de un componente en el líquido y vapor respectivamente.

$$\frac{dHx}{dt} = -Vy \quad (2.1)$$

Al expandir la expresión 2.1 se obtiene, 2.2.

$$H \frac{dx}{dt} + x \frac{dH}{dt} = -Vy \quad (2.2)$$

La ecuación que describe al balance global es:

$$\frac{dH}{dt} = -V \quad (2.3)$$

Al sustituir el balance global en la ecuación 2.2, se obtiene la ecuación 2.4.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{V}{H}(x - y) \quad (2.4)$$

La ecuación 2.4 se conoce como ecuación de Rayleigh, para simplificarla se puede introducir un tiempo adimensional (ecuación 2.5), (Beneke et al., 2013, p. 20), dicho tiempo está relacionado con la pérdida de líquido en el recipiente.

$$d\xi = \frac{V}{H} dt \quad (2.5)$$

Al sustituir 2.5 en 2.4 se obtiene la ecuación 2.6.

$$\frac{dx_i}{d\xi} = x_i - y_i \quad (2.6)$$

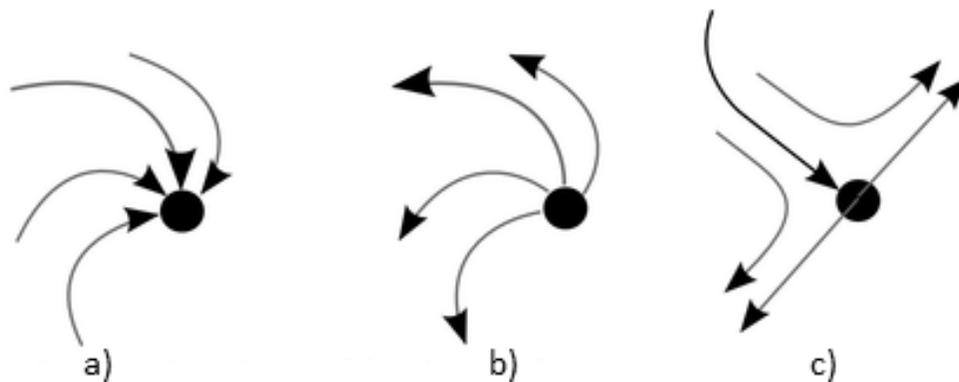
El concepto de curva residual fue introducido por Schreinemakers en 1902, desde entonces las investigaciones de estos diagramas han permitido su extensión a mezclas multicomponente e incluso para sistemas heterogéneos (Widagdo y Seider, 1996)

Debido a lo anterior es que las curvas residuales de un sistema describen el patrón que sigue la composición del líquido al ocurrir una destilación simple, el término ξ es una escala de tiempo no lineal (Perry (Ed), 1997, p. 13-56). La Ecuación 2.6 se asemeja a la ecuación que describe el comportamiento en una columna empacada operando a reflujo total (Górak y Olujic (Ed), 2014), la cual en lugar del término ξ se utiliza una h refiriéndose a la altura de la columna (h), es por esto que diversos autores señalan que a reflujo infinito la ecuación que describe una columna empacada es idéntica a la ecuación para obtener las curvas residuales (Fidkowsky, Doherty y Malone, 1993; y Laroche et al., 1992a) y por ende el parámetro adimensional ξ se puede interpretar tanto como un tiempo adimensional o como una altura adimensional.

Para realizar un mapa de curvas residuales se resuelve la ecuación 2.6 para distintas composiciones iniciales y los resultados se plasman en un diagrama ternario del sistema. La integración de la ecuación se realiza por medio de un método numérico, por lo que en cada evaluación se calcula el punto de burbuja para obtener el valor de $y(x)$, además, que es necesario calcular lo que ocurre atrás en el tiempo (Gutierrez, Vaca y Jiménez, 2006), de lo contrario al graficar los resultados de los cálculos se obtendrían curvas incompletas, debido a que no iniciaría en un borde del diagrama triangular. En el caso de la destilación extractiva a lo largo de la curva la temperatura incrementa, dicho comportamiento puede no suceder cuando se trata de destilaciones reactivas (Jiménez, Wanhschafft y Julka, 2001). Estos cambios de temperatura es la principal diferencia entre los diagramas ternario y uno de curvas residuales, ya que los primeros se encuentran a temperatura constante en todo el diagrama, mientras que en los diagramas de curvas residuales cada punto se encuentra a diferente temperatura (a menos que se siga una isoterma).

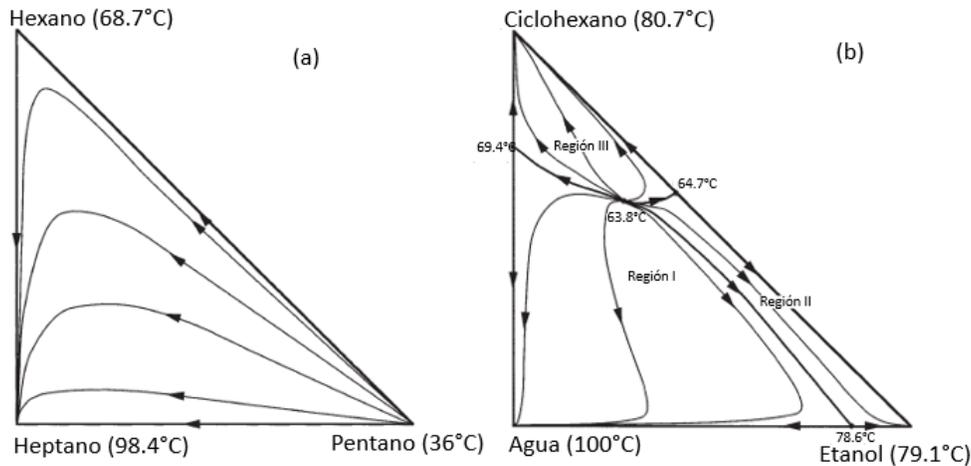
Los componentes puros y azeótropos se presentan en los diagramas de curvas residuales como nodos. Los puntos donde inician las curvas residuales se les llama nodos inestables, estos corresponden a los componentes puros o azeótropos de menor punto de ebullición y terminan en los nodos estables que es donde se localizan los componentes puros o azeótropos de mayor punto de ebullición. Cuando un componente puro o azeótropo posee un punto de ebullición situado entre el máximo y el mínimo ocasiona que la trayectoria de las curvas residuales se acerque a dichos puntos y se alejen o entren por un lado y salgan por otro (Figura 2.2c), a estos puntos se les llama puntos de silla. En todos estos puntos se cumple que la ecuación 2.6 es igual a cero, ya que la composición del líquido no cambia con el tiempo (Beneke et al., 2013, p. 26), por lo que los nodos estables representan el máximo grado de separación que se puede alcanzar en la destilación.

Figura 2.2 Patrones de las curvas residuales frente a nodos estables (a), inestables (b) y puntos de silla (c).



Al igual que en los diagramas de equilibrio y vs x la presencia de azeótropos comúnmente dividen los diagramas de curvas residuales en regiones de destilación (Figura 2.3b) y ocasionan que las curvas residuales no puedan cruzar entre regiones, estas líneas también llamadas “separatriz” resultan de unir un nodo con un punto de silla (Dimian, 2003, p. 356). En la Figura 2.3 se observan las curvas residuales de una mezcla que no forma azeótropo y de una que presenta cuatro azeótropos de mínimo punto de ebullición, causando que existan tres regiones de destilación, además en ambos diagramas se muestra la presencia de puntos de silla, por ejemplo, en la Figura 2.3 las líneas que salen del pentano puro tienen a desviarse hacia el hexano, el cual tiene una temperatura de ebullición intermedia (68.7°C) entre el pentano (36 °C) y el heptano (98.4 °C). Al iniciar de cualquier composición dentro de una misma curva de residuo se obtendrá la misma curva, ya que éstas no se intersectan.

Figura 2.3 Curvas residuales de un sistema azeotrópico (b) y no azeotrópico (a), obtenido de Perry (ed.), (1997, p. 13-57).



Las curvas residuales se utilizan para obtener información durante el diseño o rediseño de un proceso, ya que permiten conocer la máxima separación de los componentes que se puede alcanzar en una columna, muestran la existencia de azeótropos, permiten identificar problemas con la especificación de las columnas, además que se puede obtener un estimado de la etapa de alimentación y de la zona de enriquecimiento y agotamiento (Perry (Ed.), 1997, p. 13-58). También se pueden utilizar como método de selección entre solventes para una destilación extractiva o también para detectar secuencias factibles de separación (Fien y Liu, 1994). A pesar de todo lo anterior dichas curvas se refieren a reflujos infinitos, de modo que al momento que se realizan los diseños hay que considerar que el patrón obtenido de la ecuación 3.16 no será precisamente el obtenido en la torre, a pesar de ello las curvas residuales dan un buen aproximado cuando se trata de una torre de etapas (Laroche et al., 1992b).

Una forma de conocer la viabilidad del proceso a través de los diagramas de curvas residuales es comparándolo a través de la clasificación propuesta por Serafimov la cual muestra los diagramas que son viables, ésta se puede observar en Kiva, Hilmen y Skogestad (2003). Existen otros tipos de clasificaciones como las propuestas por Matsuyama y Nishimura (1977), Doherty y Caldarola (1985), entre otras.

2.1.1 Relación entre las curvas residuales y el perfil de columna

Al escribir los balances de materia para la zona de rectificación (ecuación 2.7) y de agotamiento (ecuación 2.8) de una columna, se obtiene la ecuación 2.9 y 2.11 donde r y s representan los reflujos de las etapas de rectificación y agotamiento, respectivamente. Las etapas de ambas secciones se representan por m y n , donde se empiezan a contar en la zona de rectificación de arriba hacia abajo

y de manera inversa en la sección de agotamiento, por lo que al inicio se cumple que $x_0^r = x_D$ y $x_0^s = x_B$.

$$Vy_i^m = Dy_i^D + Lx_i^{m+1} \quad (2.7)$$

$$Lx_i^{n+1} = Vy_i^n + Bx_i^B \quad (2.8)$$

$$x_i^{m+1} = \frac{r+1}{r}y_i^m - \frac{1}{r}y_i^D \quad (2.9)$$

$$r = \frac{L}{D} \quad (2.10)$$

$$x_i^{n+1} = \frac{s}{s+1}y_i^n + \frac{1}{s+1}x_i^B \quad (2.11)$$

$$s = \frac{V}{B} \quad (2.12)$$

Para calcular la composición de un plato de la torre se debe tener el valor de la composición en el plato anterior, esto se puede expresar a través de series de Taylor (Van Dongen y Doherty, 1985) de la siguiente manera:

$$x_i^{n+1} = x_i^n + \left. \frac{dx_i}{dh} \right|_{h=n} (\Delta h) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2x_i}{dh^2} \right|_{h=n} (\Delta h)^2 + \dots \quad (2.13)$$

Donde $\Delta h = (n+1) - n = 1$, al sustituir esto en 2.13 y sólo considerar la ecuación diferencial de primer orden, se obtiene que:

$$\frac{dx_i}{dh} = \frac{s}{s+1}y_i^n + \frac{1}{s+1}x_i^B - x_i^n \quad (2.14)$$

La ecuación 2.14 describe la composición de la torre en la sección de agotamiento. Un tratamiento similar para la sección de rectificación permite obtener la ecuación 2.15.

$$\frac{dx_i'}{dh'} = x_i - \frac{r+1}{r}y_i + \frac{1}{r}y_i^D \quad (2.15)$$

Al considerar condiciones de reflujo total en ambas secciones de la columna se obtienen las ecuaciones 2.16 y 2.17, las cuales se asemejan a la ecuación que describe el comportamiento en una destilación simple (ecuación 2.6).

$$\frac{dx_i}{dh} = y_i - x_i \quad (2.16)$$

$$\frac{dx_i'}{dh'} = x_i' - y_i \quad (2.17)$$

2.1.2 Método aproximado o corto

Las curvas residuales requieren de información precisa acerca de las fases en equilibrio (parámetros del modelo de solución y ecuación para las presiones de saturación de los componentes puros), sin embargo, cuando se desea conocer el patrón descrito por las curvas residuales y las limitaciones de la separación, basta con conocer la temperatura de ebullición de los componentes puros y de los azeótropos al igual que la composición de estos últimos. A continuación, se presenta una breve descripción de los pasos a seguir para trazar las curvas residuales, los cuales fueron descritos por Foucher, Doherty y Malone, (1991). Como ejemplo se eligió el sistema Agua-Etanol-Metiletilcetona, debido a la mayor cantidad de azeótropos que se forman y de este modo sea más visual el resultado obtenido.

1. Obtener las temperaturas de ebullición de los componentes puros y de los azeótropos binarios que se forman (Tabla 2.1), después se sitúa en los vértices los componentes puros en orden ascendente de temperatura, empezando por el pico superior y terminando por la esquina inferior derecha, una vez hecho esto se localizan los puntos donde se forman los azeótropos binarios.
2. Diferenciar entre los componentes puros aquellos puntos que son nodos estables, inestables o puntos de silla. Los nodos son los que se encuentran al lado de dos componentes o azeótropos con mayor punto de ebullición (inestable) o con menor punto de ebullición (estable), el punto de silla es aquel que se encuentra al lado de un componente de menor y al otro lado con uno de mayor temperatura de ebullición.
3. Corroborar el número de nodos y puntos de silla binarios, por medio de la ecuación 2.18 y 2.19, dónde se ingresa el número de nodos (N) y puntos de silla (S) y los subíndices se refieren a si se trata de un componente puro (1), a una mezcla binaria (2) o ternaria (3), la B indica el total de azeótropos binarios. En el caso del sistema agua, etanol y metiletilcetona se obtiene que hay 3 puntos de silla binarios y ningún nodo.

$$N_2 = \frac{2 + B - N_1 - 2N_3 + 2S_3}{2} \quad (2.18)$$

$$S_2 = B - N_2 \quad (2.19)$$

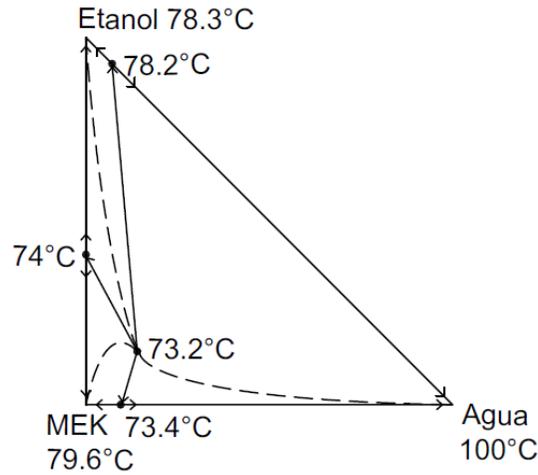
4. Verificar que el sistema no se encuentra indeterminado, ya que se debe cumplir que $S_2 \leq B_{ib}$, donde B_{ib} es el número de azeótropos binarios con temperatura de ebullición intermedia, cuando esto no se cumple se recomienda optar por otro método para el trazado de las curvas.
5. Cuando existe la presencia de un azeótropo ternario se define si es un nodo si cumple con que: $N_1 + B < 4$ y/o si este azeótropo se encuentra entre las dos especies de mayor o menor temperatura de ebullición, esto sin considerar los puntos de silla de los componentes puros. Cuando no se cumple lo anterior el azeótropo ternario es un punto de silla. En el ejemplo tratado se obtiene que es el de menor punto de ebullición (73.2°C, véase Tabla 2.1).
6. De acuerdo al punto anterior y conociéndose N_3 , S_2 y N_2 , se realizan las conexiones pertinentes entre los nodos y puntos de silla, teniendo en cuenta las características que debe cumplir cada punto, resultando en el diagrama de la Figura 2.4, además que, una curva residual que une a un nodo inestable con uno estable no representa una barrera de destilación.

Tabla 2.1 Datos de los componentes agua, etanol y metiletilcetona.

Componentes	Temperatura normal de ebullición (°C)	Composición (%m/m)
Agua ^a	100.00	-
Metiletilcetona ^a	79.60	-
Etanol ^a	78.30	-
Agua- Etanol ^a	78.17	4- 96
Etanol- Metiletilcetona ^a	74.00	39- 61
Agua- Metiletilcetona ^a	73.41	11.3- 88.7
Agua-Etanol- Metiletilcetona ^a	73.20	11- 14- 75

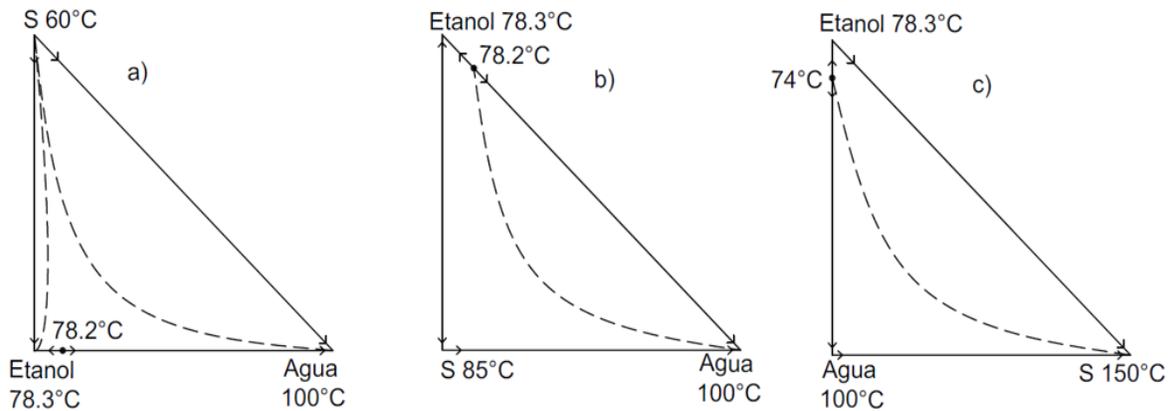
^a Datos obtenidos de Horsley, (1973), también es posible obtener las características de los azeótropos con Aspen (Anexo 7).

Figura 2.4 Límites de destilación y tendencia de las curvas residuales (---) para el sistema etanol-metiletilcetona-agua.



A partir de la Figura 2.4 y 2.5a se puede observar que el número de regiones de destilación es igual al máximo número de repeticiones de nodos del mismo tipo (estable o inestable), en la Figura 2.4 al haber 3 nodos estables resulta que existen 3 regiones de destilación. Las regiones de destilación existentes no pueden ser cruzadas en una misma torre de destilación, aunque se pueden cruzar mediante otras técnicas como separación líquido-líquido o sólido-líquido (Julka, Chiplunkar y O'Young, 2009), pero utilizando otro equipo adicional.

Figura 2.5 Mapa de la tendencia de curvas residuales para solventes ligeros, intermedios y pesados que no añaden un azeótropo al sistema.



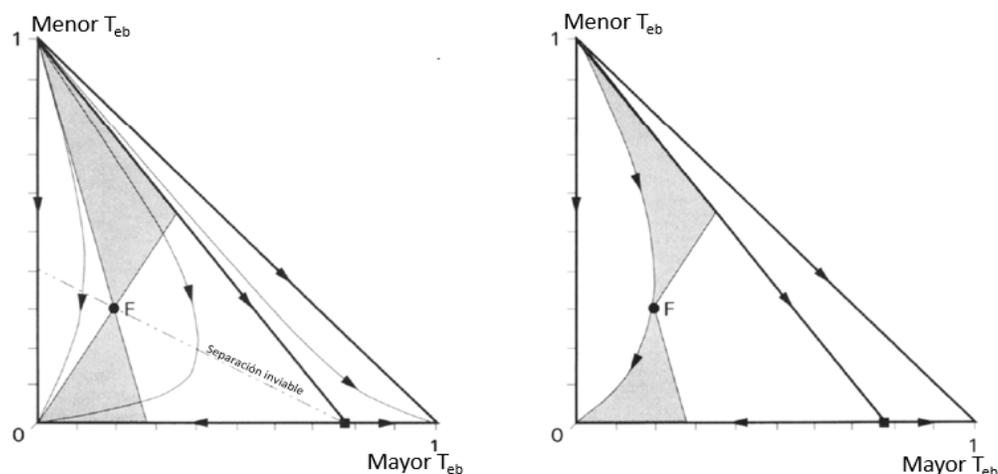
El método anterior es útil en situaciones en que se carece de información experimental y se desea discernir entre distintos solventes, optando por aquellos que presenten un mapa de curvas residuales cuyo producto deseado no se encuentre dividido en distintas regiones de destilación (Foucher, Doherty y Malone, 1991) o de formarse una región líquido-líquido, las líneas de balance deben facilitar

el cruce de la línea del límite de separación (Julka, Chiplunkar y O'Young, 2009) y con ello sea posible obtener cada producto por separado.

2.1.3 Viabilidad de la separación

La separación de una mezcla de 3 componentes o más tiene como alternativas la separación directa o indirecta de las especies que componen la mezcla. En la separación directa se separa en la primera columna las especies con menor temperatura de ebullición (más volátil), mientras que en la separación indirecta se separan primero las especies con mayor temperatura de ebullición (menos volátil).

Figura 2.6 Construcción de la región "bow-tie" (a) y extensión de la curva residual (b). Fuente: Fien y Liu, (1994).



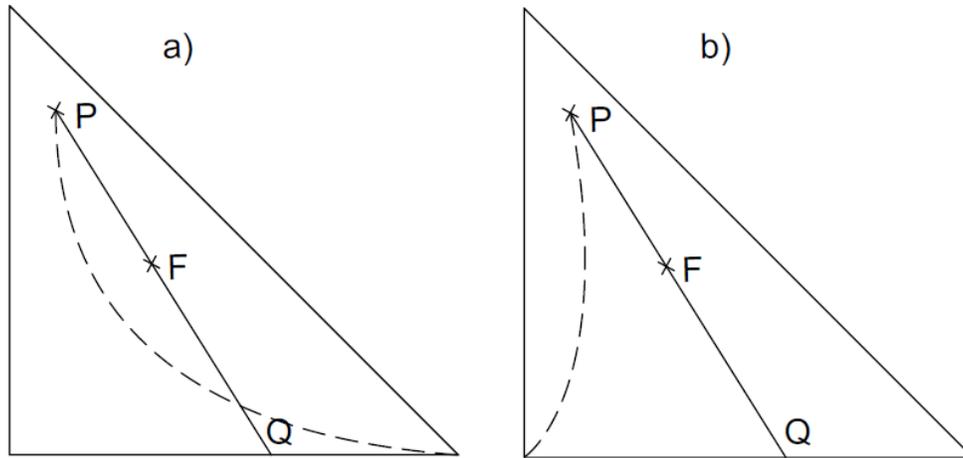
Al trazar en un mapa de curvas residuales de un sistema las líneas del balance de materia para la separación directa e indirecta se puede conocer si la separación será viable o inviable, ya que cualquier línea de balance de materia fuera de la región formada (región bow-tie) no intersectará a la misma curva residual dos veces por lo que será inviable, del mismo análisis se obtiene que cada curva residual que describe un patrón posible debe ir a través de ambas regiones. El criterio anterior no implica que la curva residual deba pasar estrictamente por la composición de la alimentación como se observa en la Figura 2.6 (Fien y Liu, 1994).

2.1.4 Aplicaciones de las curvas residuales

El procedimiento descrito anteriormente se puede extender para conocer si es posible la obtención de un producto semipuro, para ello tras localizar en el diagrama ternario (Figura 2.7) la alimentación (F), la composición deseada del producto (P) y extender la unión de ambos puntos hasta el límite de la zona de destilación o borde del diagrama, la curva residual (- - -) que contiene a P debe

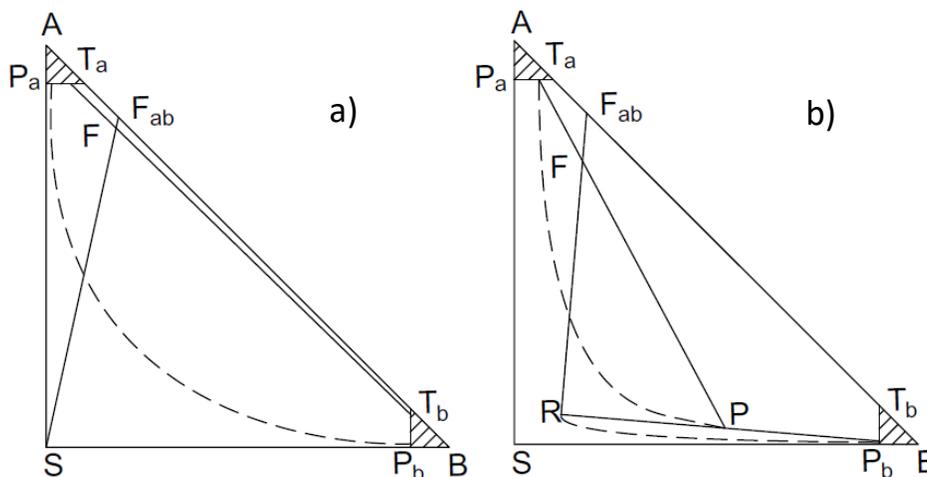
pasar a través del segmento FQ, de lo contrario no será viable o bien el segmento PQ debe tocar dos veces la misma curva residual.

Figura 2.7 Separación viable (a) e inviable (b) de una mezcla de 3 componentes.



Cuando se tiene como restricción alguna composición mínima en el destilado y en el fondo, para aplicar lo anterior se marca en el diagrama la zona dentro de la cual los productos obtenidos en el domo (T_a) y fondo (T_b) cumplen en especificación (Figura 2.8a). De existir una curva residual que una a ambas zonas, entonces se puede obtener a P_a y P_b que son las composiciones de la curva residual dentro de las zonas que cumplen en especificación. Al trazar la línea que une a P_a y P_b y a S con F_{ab} , donde F_{ab} es la alimentación azeotrópica, se obtendrá la intersección (F), la cual representa la alimentación a la columna, a la cual se llega al mezclar al solvente con la mezcla azeotrópica.

Figura 2.8 Diagrama para la separación en una torre y en dos torres.



En el caso de una separación en dos columnas (Figura 2.8b) tras marcar las regiones de la composición mínima (T_a y T_b) o bien localizar la composición del

producto deseado. Se marca el segmento que une el punto del azeótropo (F_{ab}) con la composición del recirculado (R), al igual que la línea que une al punto de la curva residual que se encuentra dentro de la región T_a y cruza a RF_{ab} , el cruce de ambas líneas (F) representa la composición de la alimentación a la columna. Cuando lo anterior se cumple del mismo modo se une la línea que une la composición de la recirculación y la de la curva residual que se encuentra dentro de T_b .

De acuerdo a Laroche et al., (1992a) en el caso de las mezclas que presentan curvas residuales como en el caso 100 (clasificación propuesta por Doherty y Caldarola, (1985) equivalente a 0.0-1 de Serafimov), la separación de estos componentes es inviable a reflujos infinitos pero viable a reflujos finitos, lo cual como se verá posteriormente al realizar el método anterior para la mezcla etanol-agua-etilenglicol, resulta en ser una separación posible y dependiendo de las condiciones de alimentación sólo algunas curvas son accesibles.

Las curvas residuales también han sido útiles para la elección del modelo apropiado que describa con mayor bondad la fase vapor (Villiers, French y Koplos, 2002), para estudiar los procesos de membrana (Huang et al., 2004), los sistemas multicomponente (Binous, 2007), sistemas reactivos, etc.

2.2 Curvas de isovolatilidad

Las curvas de isovolatilidad representan aquellas condiciones donde la volatilidad relativa (α_{ij}) de dos componentes permanece constante, la línea cuyos valores cumplen con que $\alpha_{ij}=1$ se le llama de curva de univolatilidad. La importancia de estas curvas reside en que señalan el mínimo o máximo de la relación alimentación-solvente que debe entrar al sistema para que la separación sea efectiva, además de que es posible conocer el producto y la posible configuración del sistema (Górak y Olujic (Ed), 2014, p. 210).

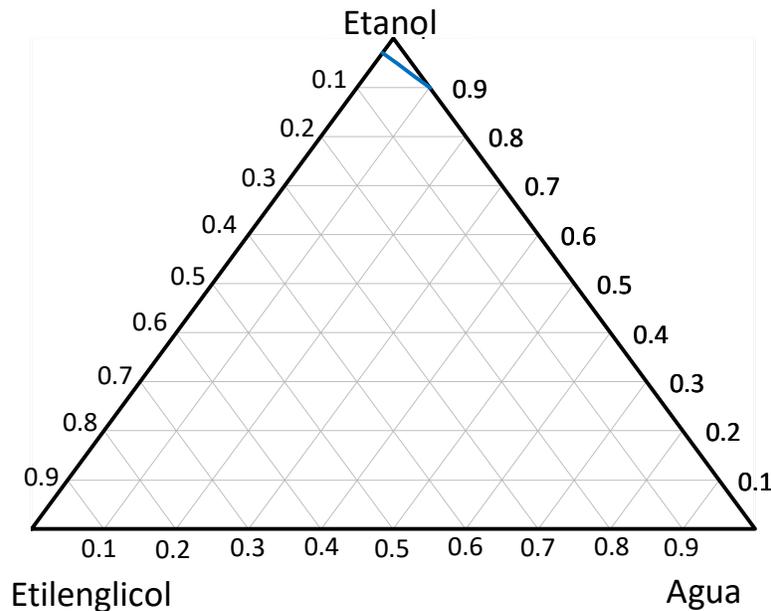
Una de las formas más usadas para obtener dichas curvas es utilizando el método de Davidenko, el cual es un método de continuación ampliamente usado en análisis de reactores químicos, cálculos de columnas de destilación, destilación reversible, etc. (Estupiñan, 2012), una alternativa más rigurosa es la presentada por Shcherbakov et al., (2017) donde presentan un algoritmo para obtener las curvas para mezclas ternarias. Una aproximación para el trazado de dichas curvas se obtiene al conocerse el valor de la volatilidad relativa y utilizar la ecuación 1.9, siendo que en el punto azeotrópico se cumple que la $\alpha_{ij}=1$, ya que como se señala en Górak y Olujic (Ed.) (2014, p. 211), un azeótropo pertenece a una curva de isovolatilidad, pero lo contrario no ocurre.

En la Figura 2.9 se presenta las curvas de univolatilidad del sistema etanol-agua-etilenglicol. Los sistemas que utilizan un solvente de alto punto de ebullición sólo presentan una curva de univolatilidad, como en el caso del etilenglicol, de ella

se obtiene el punto de intersección de la curva de univolatilidad con el vértice que une al etanol con el Etilenglicol (0.05), el cual corresponde a la mínima cantidad de solvente necesario para deshacerse del azeótropo, el valor obtenido es cercano al mostrado por Muñoz Gil, (2018) y Pla franco et al., (2013). Dicha cantidad de solvente es considerablemente baja, no obstante, como se mostró en la gráfica 1.6 a medida que aumenta la cantidad de solvente la separación se torna más sencilla y por tanto el número de etapas es cada vez menor, por lo que se debe analizar el impacto de ambas variables en el costo del proceso. A partir del patrón descrito por la curva de univolatilidad, lo que se sabe sobre la torre de destilación, de acuerdo a Laroche et al., (1991) es lo siguiente:

- Si la curva de isovolatilidad de A-B intersecta al borde A-S (solvente), entonces A se recupera como destilado en la columna extractiva, mientras que B se recupera como destilado en la columna de recuperación.
- Si la curva de isovolatilidad de A-B intersecta al borde B-S, entonces B se recupera en la columna extractiva y A se obtiene en la columna recuperadora.

Figura 2.9 Curva de $\alpha_{ij}=1$ para el sistema etanol-agua-etilenglicol a 1 atm, en fracción masa.



Conforme se acerca al etilenglicol la curva de isovolatilidad aumenta de valor, en los casos donde se presentan distintas regiones de destilación o si el solvente hierve a una temperatura cercana a los otros solventes (Tolueno, $T_{eb}= 110.7\text{ }^{\circ}\text{C}$), el sistema presenta más de una curva de isovolatilidad.

2.3 Modelos termodinámicos

Para la correcta elección de un modelo para el cálculo de propiedades de un sistema es importante conocer el sistema que se va a tratar, el rango de presión y temperatura de operación, además de las interacciones existentes entre los componentes. Existen recomendaciones a seguir para la correcta elección de un modelo como el expuesto por Eric C. Carlson de Aspen Technology (Carlson E., 1996), las recomendaciones del Dr. J. D. Seader, entre otras.

La ecuación de Wilson ha sido ampliamente usada debido a la buena precisión cuando trata con sistemas altamente no ideales, pero miscibles, a diferencia de otros modelos que falla a ciertas condiciones de la mezcla (sistemas diluidos). El modelo considera el nivel de segregación de las moléculas (composición local) causado por las interacciones intermoleculares. Las limitaciones del modelo son: su incapacidad de predecir la inmiscibilidad y la baja predictibilidad de los máximos y mínimos en la relación coeficiente de actividad-fracción molar (Henley y Seader, 2000, pp. 223-225).

2.3.1 Modelo NRTL

El modelo Non-Random Two-Liquid (NRTL) es una extensión del concepto de composición local de la ecuación de Wilson, fue desarrollado por Renon y Prausnitz, pero a diferencia del modelo de Wilson, el NRTL es aplicable para el equilibrio líquido-vapor y líquido-líquido. La ecuación que el modelo provee para el cálculo de los coeficientes de actividad es:

$$\ln Y_i = \frac{\sum_{j=1}^c \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^c G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^c \left[\frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^c G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^c \tau_{kj} G_{kj} x_k}{\sum_{k=1}^c G_{kj} x_k} \right) \right] \quad (2. 20)$$

Donde:

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (2. 21)$$

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT} \quad (2. 22)$$

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad (2. 23)$$

Las "g_{ij}" representan las energías de interacción entre parejas de moléculas. Los valores de G_{ij} ≠ G_{ji} y G_{ii} = G_{jj}=1, en el caso de τ, se cumple algo similar τ_{ij} ≠ τ_{ji} y τ_{ii} = τ_{jj}=0. El parámetro α_{ji} representa la tendencia de las especies i y j a no

distribuirse al azar, dicho parámetro depende de las interacciones moleculares y es independiente de la temperatura, dependiendo del valor de α es que se puede obtener información del sistema, siendo que generalmente se encuentra entre 0.2 y 0.47. Cuando se desconoce el valor de α se puede optar por un valor aproximado dado por las reglas dadas en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Valores comunes utilizados para el parámetro alfa en distintos sistemas.

α^*	Sistema*
0.20	Mezclas de hidrocarburos saturados y especies polares no asociadas.
0.30	Mezclas de compuestos no polares, excepto fluorocarbonos y parafinas. Mezclas de especies no polares y polares no asociadas. Mezclas de especies polares que presentan desviaciones negativas en la ley de Raoult. Mezclas de agua y especies polares no asociadas.
0.40	Mezclas de hidrocarburos saturados y perfluorocarbonos homólogos.
0.47	Mezclas de alcohol o especies fuertemente asociadas entre sí con especies no polares. Mezclas de tetracloruro de carbono con acetonitrilo o nitrometano. Mezclas de agua con butil-glicol o piridina.

* Obtenido de (Henley y Seader, 2000, p. 232).

2.3.2 Ecuación Virial

La ecuación de estado Virial es comúnmente usada para tratar con gases reales a presiones bajas o moderadas, ésta se caracteriza por su estructura conformada por una serie de potencias (Ec. 2.24 y 2.25) donde los coeficientes B, B' se denominan segundos coeficientes viriales, los coeficientes C, C', son los terceros coeficientes viriales y así sucesivamente, físicamente los términos de la ecuación hacen referencia a las interacciones entre dos moléculas (B/V), entre tres moléculas (C/V²), etc., la Z representa el factor de compresibilidad.

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots \quad (2.24)$$

$$Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots \quad (2.25)$$

Las ecuaciones anteriores se suelen truncar en el segundo término (Ec. 2.26 y 2.27) cuando se tratan con vapores subcríticos y presiones inferiores a 15 bar (Smith, Van Ness y Abbott, 1997). La ecuación 2.27 resulta al utilizar la relación entre B' y B (B'=B/RT) sobre la ecuación 2.26, además es la ecuación más usada para los cálculos de equilibrio.

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (2.26)$$

$$Z = 1 + \frac{B}{V} \quad (2.27)$$

A través del modelo Virial se puede obtener el coeficiente de fugacidad por dos vías, dependiendo si se calcule a través de la ecuación explícita en volumen (2.28) o en presión (2.29).

$$\ln \Phi = \frac{P}{RT} \left(2 \sum_{j=1}^c y_j B_{ij} - B_{mez} \right) \quad (2.28)$$

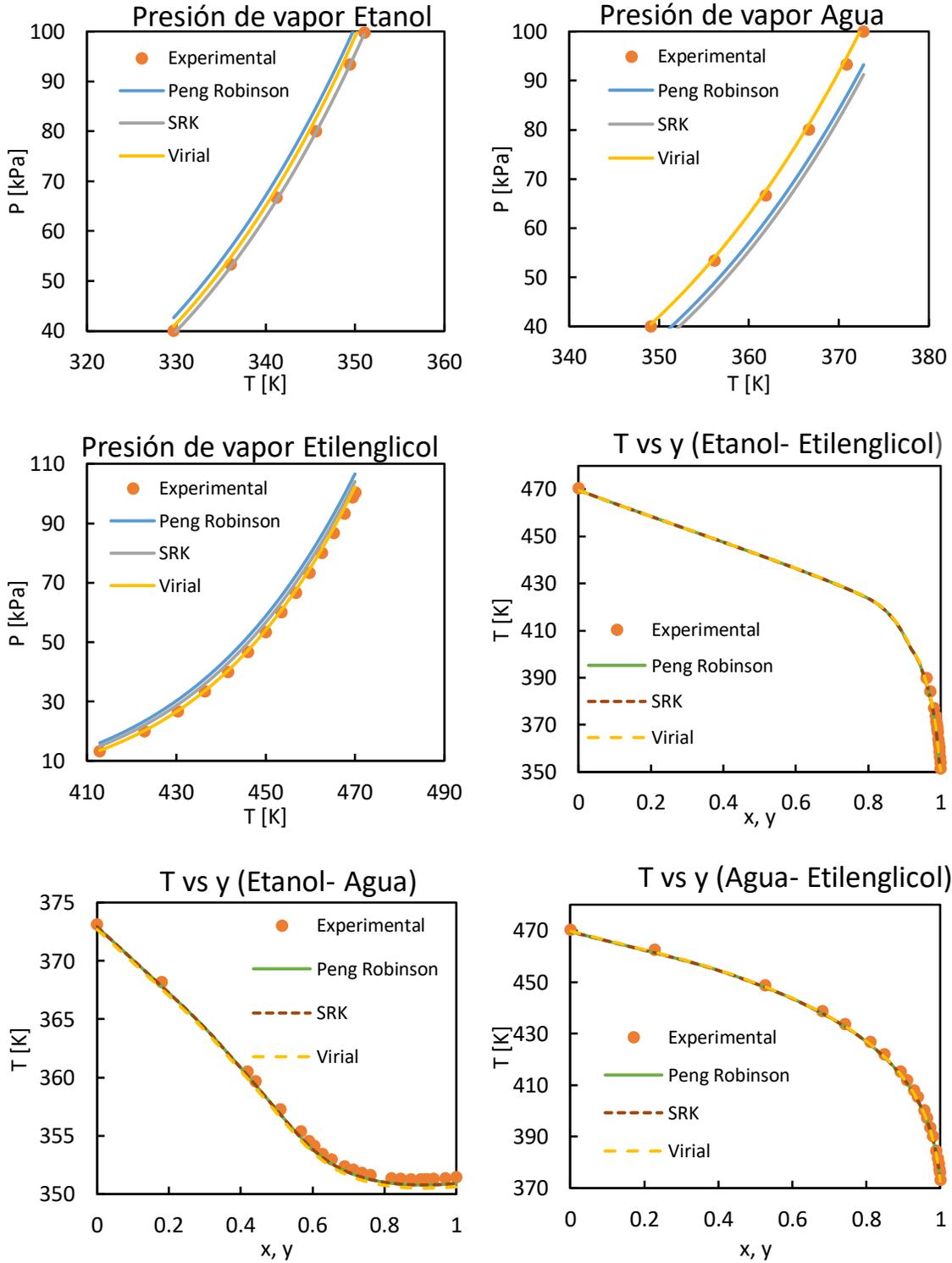
$$\ln \Phi = \frac{2}{V} \left(\sum_{j=1}^c y_j B_{ij} \right) - \ln Z \quad (2.29)$$

El símbolo B_{mez} representa el coeficiente virial de la mezcla. Esta ecuación se utilizó para el cálculo de la fugacidad en una curva residual (Tabla 3.3), esto para conocer el tipo de enfoque ($Y-\Phi$ o Y) que se debía dar al cálculo de las curvas. El desarrollo para 3 componentes, así como las ecuaciones para obtenerlo se encuentran en el anexo 3. Para un sistema de tres componentes la fugacidad se obtiene con la ecuación 2.30, que es un caso particular de la ecuación 2.28.

$$\ln \Phi_i = (2(y_1 B_{i1} + y_2 B_{i2} + y_3 B_{i3}) - B_{mez}) \frac{P}{RT} \quad (2.30)$$

Se usó el modelo Virial para encontrar la fugacidad del sistema en estudio, debido a que, es el que brinda los resultados más cercanos a los datos experimentales (Figura 10) de los componentes puros y la mezcla del sistema estudiado.

Figura 2.10 Comparación de ecuaciones de estado en la descripción del comportamiento de la presión de vapor de los componentes puros y de mezclas, los datos fueron obtenidos de Aspen.



2.4 Cálculo de la constante de equilibrio

La constante de equilibrio de una reacción química relaciona las actividades de los productos con los reactivos, la condición de equilibrio químico se expresa por la ecuación 2.31, donde la v indica el coeficiente estequiométrico de la especie i .

$$K = \prod a_i^{v_i} \quad (2.31)$$

La constante de equilibrio se puede obtener a través de la energía de Gibbs de la reacción (Ec. 2.32) o con potenciales de celda (Ec. 2.33).

$$\Delta G_r = -RT \ln K \quad (2.32)$$

$$\Delta G_r = -nFE \quad (2.33)$$

La ΔG_r indica la energía de Gibbs de reacción, ésta se puede obtener a través de energías de Gibbs de formación (ΔG_f).

2.4.1 Cambios de temperatura

Para obtener el valor de la constante de equilibrio como función de la temperatura se emplea la ecuación de Van't Hoff (Ec. 2.34). Cuando el rango de temperatura que se estudia es amplio, no se puede suponer que la entalpía de reacción es constante, por lo que para calcular la constante de equilibrio a la temperatura de interés se utiliza la ecuación 2.35.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (2.34)$$

$$\ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = \frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{T^2} \quad (2.35)$$

2.4.2 Electrolitos y modelo de Debye-Hückel

El comportamiento de los electrolitos difiere de las soluciones reales, debido a que en este caso las especies en disolución se encuentran como iones positivos o negativos solvatados, además las interacciones eléctricas entre iones se extienden a mayor distancia que en el caso de especies neutras, por lo que dichas fuerzas dominan las interacciones soluto-soluto (Engel y Reid, 2007, p. 223). Debido a lo anterior es que se debe utilizar las actividades para calcular la concentración de las especies al equilibrio a partir de la constante de solubilidad (K_{ps}). La actividad para los electrolitos se define como:

$$a_i = \gamma_i * \frac{m_i}{m_o} \quad (2.36)$$

Donde el estado de referencia es la solución ideal hipotética del electrolito a concentración $m_o = 1$ m. La fuerza iónica se calcula a través de la ecuación 2.37. El valor de γ_i se obtiene a través de la ecuación 2.38 que es la ley límite de Debye-Hückel (cuando la $0.02 < I$) o con la ecuación 2.39 (para altas concentraciones, la cual es una variación de la ley de Debye-Hückel generalizada, Atkins, 1999, p. 255), la segunda ha demostrado una buena predicción de acuerdo a los datos experimentales del sistema analizado (Soames et al, 2018). En Prausnitz, Lichtenthaler y Gomes de azevedo, 2000, se presenta una ecuación intermedia que tiene rango de aplicación de 0.01 a 0.1 mol/kg, por lo que la ecuación 2.38 la restringe para máximo una fuerza iónica de 0.01 mol/kg

$$I = \frac{1}{2} \sum_i (m_{i+} Z_{i+}^2 + m_{i-} Z_{i-}^2) \quad (2.37)$$

$$\log \gamma_{\pm} = -0.5092 |Z_+ Z_-| \sqrt{I} \quad (2.38)$$

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{A |Z_+ Z_-| I^{1/2}}{1 + Ba I^{1/2}} \quad (2.39)$$

Las desviaciones a la Ley de Debye-Hückel a altas concentraciones se deben a las otras fuerzas existentes además de las electrostáticas, como lo son las fuerzas de dispersión y la interacción ion-disolvente (Prausnitz, Lichtenthaler y Gomes de azevedo, 2000). Posteriormente se analizará el pH producido por la degradación del Etilenglicol (Anexo 8), obteniendo que, para la primera y segunda disociación del ácido oxálico, las constantes de acidez tienen las siguientes expresiones:

$$K_{a,1} = \frac{m_{H^+} m_{HOx^-} \gamma_{\pm}^2}{m_{H_2Ox}} \quad (2.40)$$

$$K_{a,2} = \frac{m_{H^+} m_{Ox^{2-}} \gamma_{\pm}}{m_{HOx^-}} \quad (2.41)$$

2.5 Diseño

Para obtener información acerca del número de etapas y relación de reflujo en una destilación extractiva es necesario utilizar métodos destinados para mezclas multicomponente, estos métodos se dividen en dos:

- Cortos: Método Fenske-Underwood-Gilliland (FUG), Método de Smith-Brinkley, etc.
- Rigurosos: Método de Lewis-Matheson, Método de Thiele-Geddes, Matriz tridiagonal, etc.

Cada método utilizado requiere de algunos datos de partida (Tabla 2.3), para obtenerlos se utiliza un método corto, a partir de ellos si se requiere de información más detallada y/o precisa del proceso se utiliza un método riguroso con los cuales se simula la operación del sistema. El método de Lewis-Matheson no requiere las etapas de la torre o en cada sección, no obstante, en los casos donde la destilación posee múltiples alimentaciones se requiere de un punto de mallado por componente, esto junto a las dificultades presentadas con componentes cuyas volatilidades difieren ampliamente dificulta su utilización (Perry (Ed), 1997, p. 13-14).

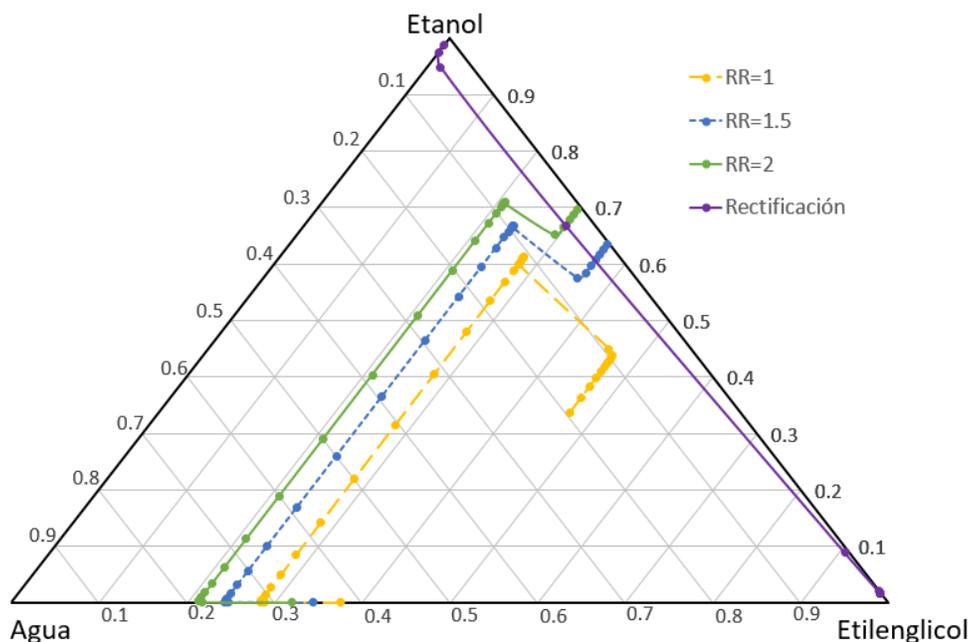
Tabla 2.3 *Métodos para el cálculo de separaciones de mezclas multicomponente.*

Método	Datos de partida
FUG	- Composición de destilado, fondo y alimento
Thiele-Geddes	- Número de platos en cada sección - Presión de columna - Relación de reflujo - Flujo de destilado - Flujo y condiciones de la alimentación (x_i , T, P)
Lewis-Matheson	- Flujo y condiciones de la alimentación (x_i , T, P) - Flujo de destilado o fondo - Composición del producto o distribución de los componentes clave y no clave - Relación de reflujo - Presión de columna
Punto de burbuja (BP)	- Número de etapas - Presión de cada etapa - Flujo y condiciones de la alimentación (x_i , T, P)

Método	Datos de partida
Corrección simultánea (Naphtali-Sandholm)	- Calor transferido a etapas
	- Flujo de destilado
	- Flujo y condiciones de la alimentación (x_i , T, P)
	- Calor transferido o temperatura de la etapa

Al conocer las composiciones de destilado y de fondo, a través de las ecuaciones de balance de materia y de equilibrio se puede conocer un aproximado de las etapas requeridas para obtener los productos deseados, así como del mínimo reflujo requerido. Utilizando etilenglicol como solvente cuando la relación de reflujo es 1 no es posible alcanzar la separación deseada, ya que los perfiles de composición no se cruzan (Figura 2.10), mientras que al usar la relación de 1.5 si se cruzan. A partir de la Figura 2.10 se estimado que para la relación de reflujo de 1.5 la torre extractiva tendrá 23 etapas. El modelo y las ecuaciones utilizadas para obtener el perfil descrito en la Figura 2.10 se presentan en el Anexo 1.

Figura 2.11 Perfil de composición en las secciones de la columna extractiva para distintas relaciones de reflujo, la línea amarilla (- - -), azul (••••) y verde (—) presentan el perfil de la sección extractiva y de agotamiento.



La cantidad de solvente por alimentar al sistema se puede conocer a partir de los diagramas de curvas residuales, como se verá más adelante, ya que cuando se conoce con precisión los límites de cada región de destilación se podrá conocer

el mínimo en el flujo de solvente. Otra forma de calcular la mínima relación solvente-alimentación y por tanto conocer el flujo de solvente es a través de la ecuación 2.42 (Górak y Olujic (Ed), 2014, p. 227), la cual parte del supuesto de que la composición en equilibrio en la etapa de entrada del solvente interseca a la curva de univolatilidad.

$$\left(\frac{F_E}{F_{AB}}\right)_{min} = \frac{(RR + 1) * D}{F_{AB}} * \frac{(x_{PA} - y_{PA}^*)}{(x_E - x_{PA})} + \frac{D * (x_D - x_{PA})}{F_{AB} * (x_E - x_{PA})} \quad (2.42)$$

Un método comúnmente usado en la literatura para estos sistemas es el utilizado por Knapp y Doherty, (1994), Brüggemann y Marquardt (2004), entre otros, donde a partir del análisis de las trayectorias de las ramificaciones pinch de los nodos y puntos de silla se obtienen los puntos de bifurcación nodo-punto de silla del sistema, a partir de los cuales se puede determinar el mínimo de la relación de reflujo y del solvente por alimentar.

3 Capítulo III: Resultados y conclusiones

3.1 Resultados y discusión de resultados

Se eligieron diferentes solventes ligeros, intermedios y pesados como candidatos para obtener etanol anhidro a través de la destilación extractiva, esto con la finalidad de contrastar entre ellos y observar el efecto que tienen los disolventes que se agregan al sistema. Los datos recopilados para trazar las curvas residuales se presentan en la Tabla 3.1, en la segunda columna de dicha tabla se encuentra información de los azeótropos que se forman, los datos se presentan en porcentaje mol de solvente (% S) y entre paréntesis se encuentra el porcentaje de etanol (% E) y del agua (% A) en la mezcla azeotrópica, seguido de la temperatura de ebullición del azeótropo en °C. En los casos donde el solvente no agrega un azeótropo o cuando en dicha mezcla no se encuentra presente algún componente se presenta un guion.

Tabla 3.1 Azeótropos de solventes analizados para la destilación de etanol anhidro.

Solvente	Azeótropo ^a %S (%E, %A), T _{eb} (°C) %en mol	Temperatura de ebullición del solvente (T _{eb})
Ácido acético ^b	-	117.9
Benceno ^c	71.7(-, 28.3), 69.35 56(44, -), 67.71 53.9(22.8, 23.3), 64.86	80.1
1,4-Butanodiol	-	77.8
Ciclohexano ^d	54.6(45.4, -), 64.8 69.2(-, 30.8), 69.2 56.4(26.9, 16.7), 62.6	80.8
Ciclopentano	89.96(-, 10.04), 46.15 ^l	49.27
1,1-Dicloroetano	85.93(-, 14.07), 52.93 ^l	57.02
Dietileter	95.69(-, 4.31), 34.25 ^l	34.39
Etanolamina ^b	-	170

Solvente	Azeótropo ^a		Temperatura de ebullición del solvente (T _{eb})
	%S (%E, %A), T _{eb} (°C)	%en mol	
Etilenglicol ^{c,e}	-	-	197
2-Etoxietanol ^b	7.5 (-, 92.5), 99.4	-	135
Glicerol ^c	-	-	290
Heptano ^k	32.4(67.6, -), 70.9 54.8(-, 45.2), 79.2 36.6 (43.1, 20.4), 68.8	-	98.4
Isopropanol ^b	68.1(-, 31.9) 80.2	-	82.3
Metiletilcetona ^b	50(50, -), 74.0 65.6(-, 34.4) 73.3 53.2(15.5, 31.2), 73.2	-	79.6
2-Metilpentano	84.42(-, 15.58), 55.04 ^l	-	60.21
N-butilamina ^b	39.6(60.4, -), 82.2 94.9(-, 5.1), 69 33.8(45.6, 20.6), 81.8	-	77.8
Pentano ^f	92.4(7.6, -), 34.3 94.6(-, 5.4), 34.6 82.64(12.33,5.03), 33.5 ^l	-	36.15
Propilenglicol ^c	-	-	188.2
Tetraetilenglicol ⁱ	-	-	327
Tolueno ^j	19(81, -), 76.6 47.1(-, 52.9), 84.6 27.4(39.7, 32.9), 74.4	-	110.7

^a Datos obtenidos de Horsley (1973), los datos que arroja Aspen son bastante cercanos a los presentados por Horsley, no obstante, se encontraron casos (pentano y ciclohexano) donde el simulador no mostraba todos los

azeótropos existentes. Si se carece de información Widagdo y Seider (1996) refieren diversos métodos para encontrar los azeótropos de una mezcla.

^b Foucher, Doherty y Malone, (1991), p. 765.

^c Lauzurique Guerra et al., (2017).

^d Franke, (2016)

^e Li y Bai, (2012)

^f García Pérez, (2016)

^g Ravagnani et al., (2010)

^h Zhao et al., (2017)

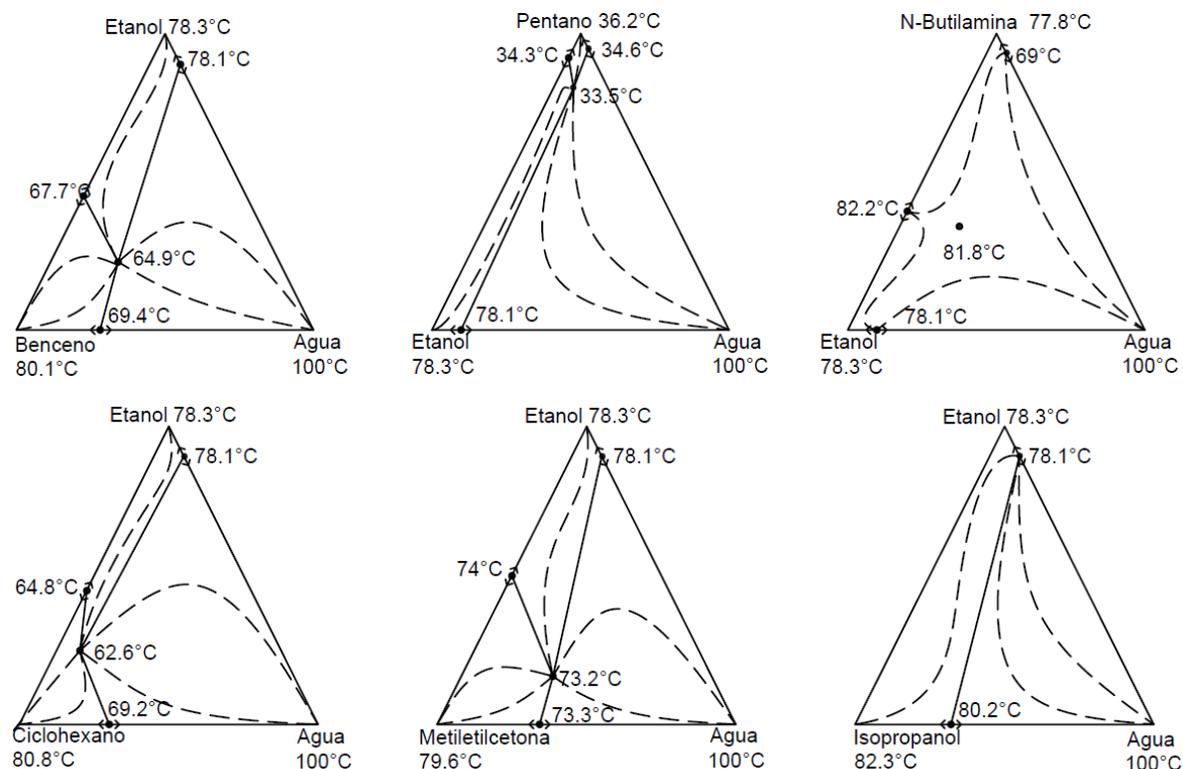
ⁱ Udeye et al., (2009)

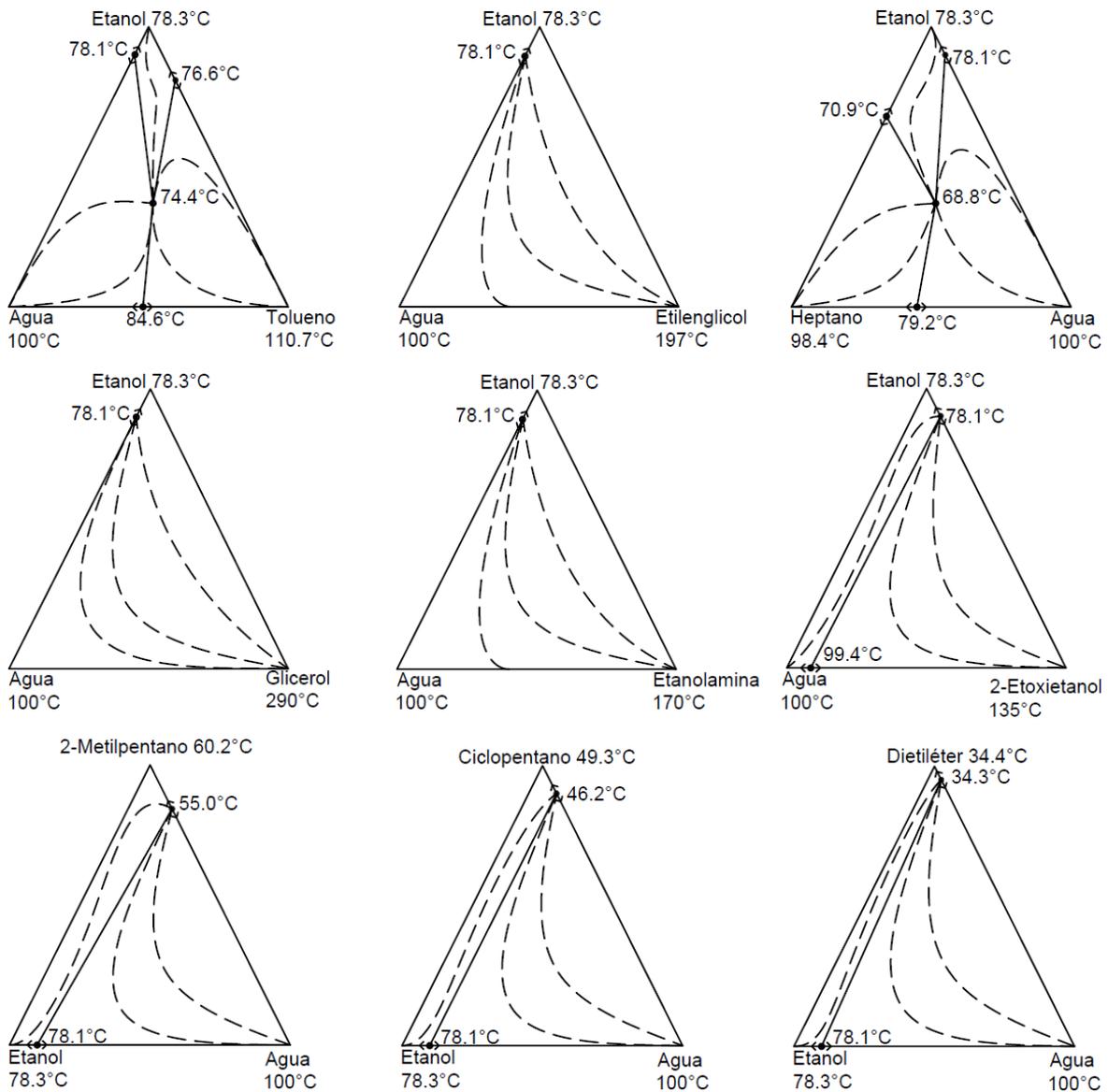
^j Thakore y Bhatt (2007)

^k Obtenidos de Aspen

En la Figura 3.1 se muestra la tendencia de las curvas residuales para los solventes que introducen azeótropos al sistema y algunos que no, éstas curvas se trazaron utilizando el método corto, debido a que en una primera etapa la tendencia y restricciones mostrados en estos diagramas basta para analizar las ventajas y características de cada solvente. Las composiciones que se obtienen de dicha figura son el resultado de combinar la corriente azeotrópica y del solvente (Uyazán et al., 2004), por lo que, conociendo la primera, se podrá determinar la cantidad de solvente a alimentar a través de los diagramas.

Figura 3.1 Mapas de curvas residuales para los sistemas etanol-agua-solvente en fracción mol, obtenidas a través del método corto.





Nota: No se presenta el diagrama de todos los solventes porque en varios casos (solventes pesados) son similares. Estos diagramas se pueden obtener a través de Aspen, en el anexo 7 se detalla cómo obtenerlos.

Para obtener el etanol en alta concentración la alimentación debe encontrarse en la misma región de destilación que el vértice del etanol, debido a que en una misma torre no se puede pasar entre regiones de destilación. Si el solvente aumenta eficazmente la volatilidad de uno de los componentes, la cantidad de solvente será cada vez menor y con ello se reducirá el consumo energético y las dimensiones de los equipos de proceso.

Los diagramas del N-butilamina, ciclohexano, benceno, tolueno, metiletilcetona y heptano presentan mapas más complejos, debido a que cada componente se encuentra separado en distintas regiones de destilación, lo que resulta en separaciones más complicadas y con mayor número de etapas, como se

indica en Franke, (2016) y en Lauzurique Guerra et al., (2017) donde obtuvieron que la torre extractiva para el ciclohexano y benceno posee 97 y 30 etapas, respectivamente, mientras que, con otros solventes como glicerol, etilenglicol, propilenglicol, etc., en la mayoría de los casos no llegan a las 30 etapas en cada torre (Lauzurique Guerra et al., 2016; Li y Bai, 2012; y Ravagnani et al., 2010). De los diagramas de estos solventes a excepción de la N-butilamina se produce etanol anhidro por el fondo mientras que por el domo se produce una mezcla con una cantidad de etanol importante, cuya composición es cercana al azeótropo ternario (Figura 3.1). Como estos solventes presentan una región de inmiscibilidad que se adentra en la región del vértice del etanol (Anexo 2), a través de un separador líquido-líquido se pueden separar las fases formadas (a excepción de la metiletilcetona), para en una posterior destilación retirar el agua y/o recuperar el solvente. Debido a que al utilizar estos solventes parte del etanol que entra sale por el domo se requiere de un mayor consumo energético para evaporar la mezcla.

La región líquido-líquido que se forma al usar metiletilcetona o dietiléter como solvente (Anexo 2) no cruza la barrera de destilación, lo cual implica que para recuperar el solvente hará falta una modificación a la alimentación de la siguiente torre que permita mover la composición de entrada a otra región. En la literatura se encuentran casos donde detallan que cuando la barrera de separación es bastante curva los productos pueden encontrarse en otra región distinta a la alimentación (Dimian, 2003, p. 368), no obstante, en los dos solventes mencionados esto no se cumple (Anexo 2). Lo dicho anteriormente posiciona a ambos solventes como no viables.

Los solventes que presentan tres regiones de destilación, presentan dos puntos de silla en cada región, por lo que las curvas residuales tenderán a orientarse de manera distinta dependiendo el punto de silla que tenga más cercano (Figura 3.1), dicho comportamiento afecta en la estabilidad del proceso y en la convergencia durante el diseño del mismo (Perry (Ed), 1997, p. 13-64), además que se podría presentar otro patrón interno en la torre.

El diagrama del isopropanol señala que utilizando dicho solvente no es posible producir etanol anhidro, debido a que en su diagrama el punto del etanol puro es un punto de silla, entonces la curva residual sólo se acerca a dicha composición, pero no termina y/o inicia en dicho punto. El mismo patrón se presenta en los solventes que introducen un azeótropo al sistema (tienen dos regiones de destilación) ya sean pesados (2-etoxietanol) o intermedios (isopropanol), por lo que de acuerdo a dicho comportamiento se espera que de los solventes que sólo introducen un azeótropo adicional a menos que se utilice un solvente ligero como el 2-metilpentano o ciclopentano, no permitirán la producción de etanol anhidro.

Al utilizar solventes pesados y que no agregan azeótropos al sistema (etilenglicol, etanolamina, glicerol, etc.), en la Figura 3.1 se observa que las curvas residuales inician en el azeótropo y terminan en el solvente, lo cual sugiere que estos solventes no efectúan la separación deseada, esto se debe a las limitaciones del método, ya que al tratarse con solventes pesados y con un azeótropo de mínima temperatura de ebullición, el punto de menor temperatura corresponde al azeótropo. Como se verá más adelante, la ventaja de estos solventes es que, al no formarse barreras de destilación, si se logra desaparecer el azeótropo, la especie con menor punto de ebullición será el etanol y por tanto será posible obtener en la primera torre la mayor parte del etanol alimentado y en una siguiente separación obtener por separado el agua y el solvente sin utilizar equipos adicionales a las torres de destilación. En el anexo 2 se muestra que de estos solventes la mayoría muestra curvas similares a las del etilenglicol (Figura 3.1), motivo por el cual no se presentan los diagramas de todos los solventes de la Figura 3.1 (ácido acético, propilenglicol, tetraetilenglicol), aunque en algunos casos se obtienen diagramas cuyas curvas tienen mayor curvatura (2-etoxietanol; 1,4-butanodiol; etc, véase anexo 2.). Cabe mencionar que las curvas más largas están asociadas con un mayor consumo energético (Górak y Sorensen (Ed), 2014).

A pesar de que los diagramas de la figura 3.1 se obtuvieron con el método corto al compararlos con los del anexo 2 se observa que en ambos casos se obtiene un patrón similar de curvas residuales, a partir de lo cual es suficiente para analizar si es posible efectuar la separación con ese solvente. Las principales diferencias se obtienen en diagramas como el del ciclohexano, donde debido a la ausencia del azeótropo ciclohexano-agua en el diagrama obtenido en Aspen, se puede pensar que con dicho solvente no se puede obtener etanol anhidro, cuando en la Tabla 3.2 y en Franke (2016), se observa que la separación es posible. Algo similar sucede con el pentano.

Para sintetizar las correspondientes secuencias de separación se requiere de tener los datos del equilibrio líquido-líquido de aquellos sistemas que presenten regiones de inmiscibilidad, en el anexo 2 se muestran los diagramas ternarios con las curvas residuales y la región de inmiscibilidad.

Para analizar la viabilidad de los solventes de la Tabla 3.1 se estableció como flujo de entrada una corriente de alimentación etanol-agua cuya composición de etanol es de 85% mol. Al tener fijo el flujo y composición de la corriente de etanol-agua sólo se puede seguir una trayectoria (en un diagrama ternario de composición) al variar el flujo de solvente. Esto afecta principalmente cuando se utilizan solventes que forman sólo un azeótropo con el agua, ya que entre mayor sea la composición del solvente en el azeótropo solvente-agua, más estrecha será la región donde se encuentra el etanol y por tanto se requerirá más solvente, como ejemplo, de la

Figura 3.2 se obtiene que para iniciar el diseño con el 2-metilpentano y el ciclopentano será necesario comenzar con un S/F de 0.59 y 0.79 mínimo para obtener los productos deseados.

Figura 3.2 Trayectoria de la alimentación variando el flujo de solvente. A la izquierda 2-metilpentano y a la derecha ciclopentano. Obtenido de Aspen.

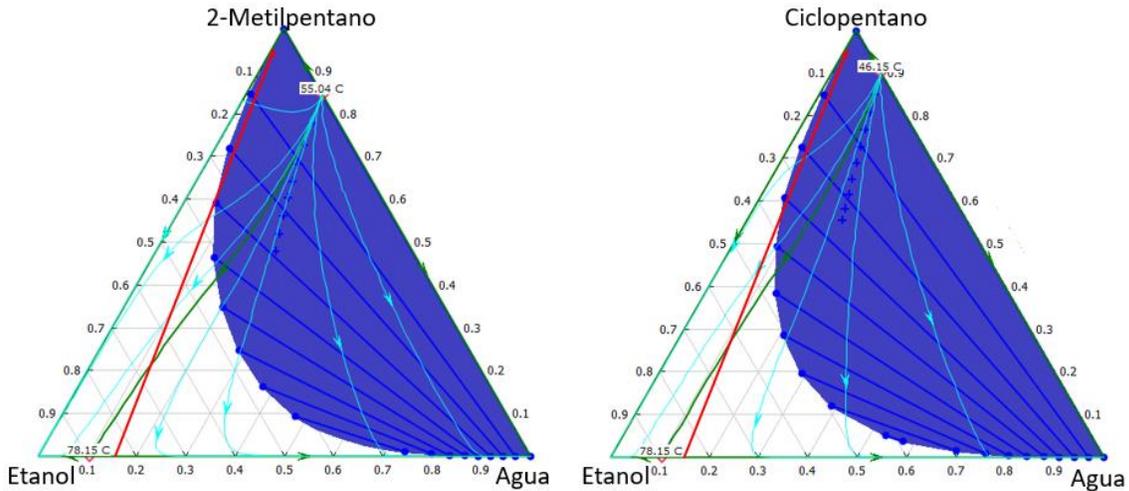
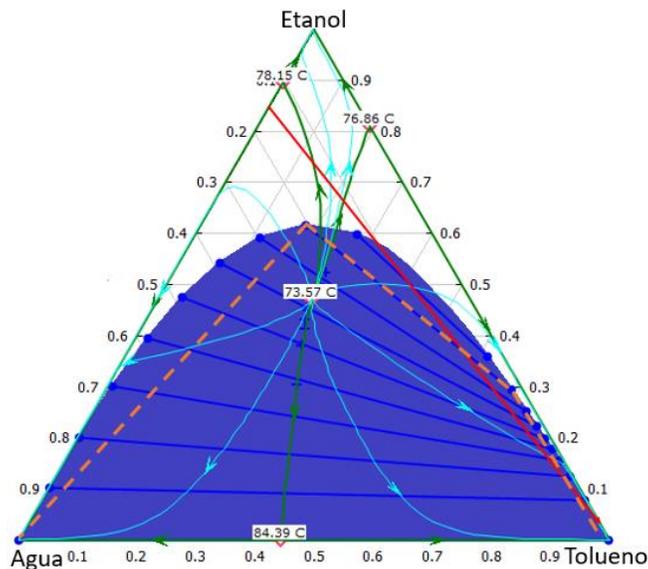


Figura 3.3 Diagrama de curvas residuales del tolueno, las líneas rojas (recta sólida) representan la separación en la primera torre y las líneas naranja en la segunda torre. Obtenido de Aspen.



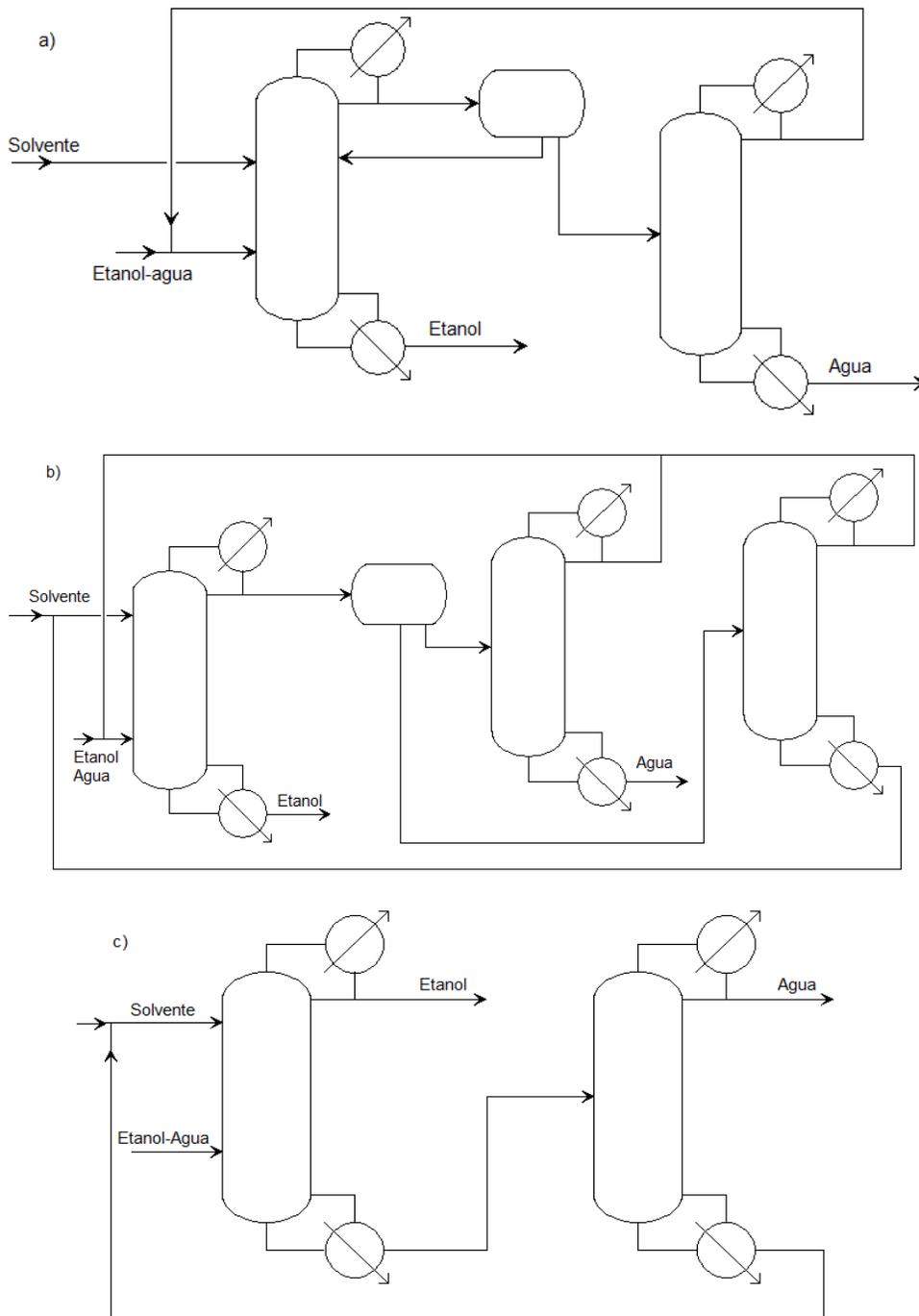
En el caso del tolueno al operar en la región donde se encuentra el etanol, por el domo se produce una mezcla heterogénea (Figura 3.3), la cual a través de un separador líquido-líquido se obtendrán la corriente acuosa y orgánica, no obstante, éstas no serán completamente puras, por lo que se requerirán otras destilaciones para obtener el agua y el solvente. En la Figura 3.4a se muestra la separación más

sencilla para este caso, pero resta evaluar si es factible recircular la corriente orgánica que sale del separador líquido-líquido o si es necesario situar otra columna (Figura 3.4b). Lo mismo ocurre para el ciclohexano, benceno y heptano, la diferencia radicará en las etapas requeridas para cada separación.

El pentano posee una amplia región del etanol donde la curva de residuo se puede mover, permitiendo con ello producir una corriente en el domo que al ingresar al separador líquido-líquido producirá dos corrientes con una alta concentración en agua y solvente correspondientemente (Anexo 2), ésta última se podría recircular directamente, mientras que la del agua entraría a otra torre para recuperar el etanol remanente y retirar el agua del sistema (Figura 3.4a). A pesar de que el ciclopentano y el 2-metilpentano poseen dos regiones de destilación el análisis para la síntesis del proceso de destilación es el mismo que en el caso del pentano, ya que se aprovecha la región de separación para separar la corriente acuosa de la orgánica y mediante separaciones subsecuentes recuperar el etanol o bien procurar recuperar todo el etanol por el fondo de la primera torre. En el caso de los solventes pesados como etilenglicol, etanolamina, etc., a través del método directo (Figura 3.4c) se obtendría en la primera torre todo el etanol mientras que en la segunda columna se recuperaría el solvente y se retiraría el agua del sistema.

Como se observa en la Figura 3.4 la secuencia de separación de los solventes que poseen más de una región de destilación se torna compleja, por lo que se espera que dichos procesos sean menos rentables a comparación de los solventes que no introducen más regiones de destilación. Evaluar cada uno de los solventes es una tarea laboriosa debido a que se pueden sintetizar distintos procesos para cada solvente, por ejemplo: Ramos, Figueiredo y Brito (2014) y Li y Bay (2012), presentan dos diseños para la destilación extractiva de etanol utilizando etilenglicol donde sugieren 1 y 3 columnas, para efectuar el proceso, como resultado presentan una reducción energética de 18.5% y 50% respectivamente, comparado al proceso comúnmente usado (Figura 3.4C); por otro lado Vasconcelos y Wolf-Maciel (2002), estudian 3 procesos diferentes para la destilación de etanol usando ciclohexano. El principal costo de la destilación extractiva recae en la primera columna porque es donde se supera el azeótropo y es la que opera con mayor cantidad de materia, además como la etapa de recuperación del solvente generalmente es más sencilla que la extracción (Ramos, Figueiredo y Brito, 2014), es que se propone comparar los diseños de la torre extractiva para distintos solventes.

Figura 3.4 *Secuencias de separación propuesta para los solventes.*



En la Tabla 3.2 se muestran los resultados de la torre extractiva considerando una alimentación de 100 kmol/h de etanol con composición de 85 %mol de etanol (composición más recurrente en diversos artículos de destilación extractiva de etanol), teniendo por objetivo la producción de etanol con una composición mínima de 98.73 %mol (99.5%masa). Las etapas que se siguieron fueron las siguientes:

- 1) Seleccionar en un diagrama de curvas residuales el punto que debe cumplir la alimentación (Figura 3.2), a partir de dicho punto obtener el flujo de solvente para cumplir con dicha composición.
- 2) Introducir las condiciones de entrada de las corrientes y las condiciones de la columna extractiva.
- 3) Optimizar el número de etapas, la relación de reflujo, la etapa de alimentación y el flujo de solvente.

En el anexo 5 se presentan las gráficas del costo anual total correspondientes a la optimización de cada solvente de la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Resultados obtenidos del diseño de la torre extractiva.

Solvente	No. de etapas	Carga rehervidor (MJ/h)	S/F	Fracción etanol (% mol)	% Etanol recuperado	TAC (\$)
Ciclohexano	31	12 814	0.730	98.75	43.40	7 667 835
Ciclopentano	33	5 625	0.829	98.75	88.30	4 727 135
Etanolamina	26	8 417	1.071	98.75	99.99	5 517 979
Etilenglicol	21	6 247	0.482	98.75	99.99	3 633 106
2-Metilpentano	27	9 559	0.512	98.75	86.66	6 338 741
Pentano	15	18 020	2.744	98.75	98.65	12 309 411
Tolueno	63	7 618	0.149	98.75	66.64	5 483 691

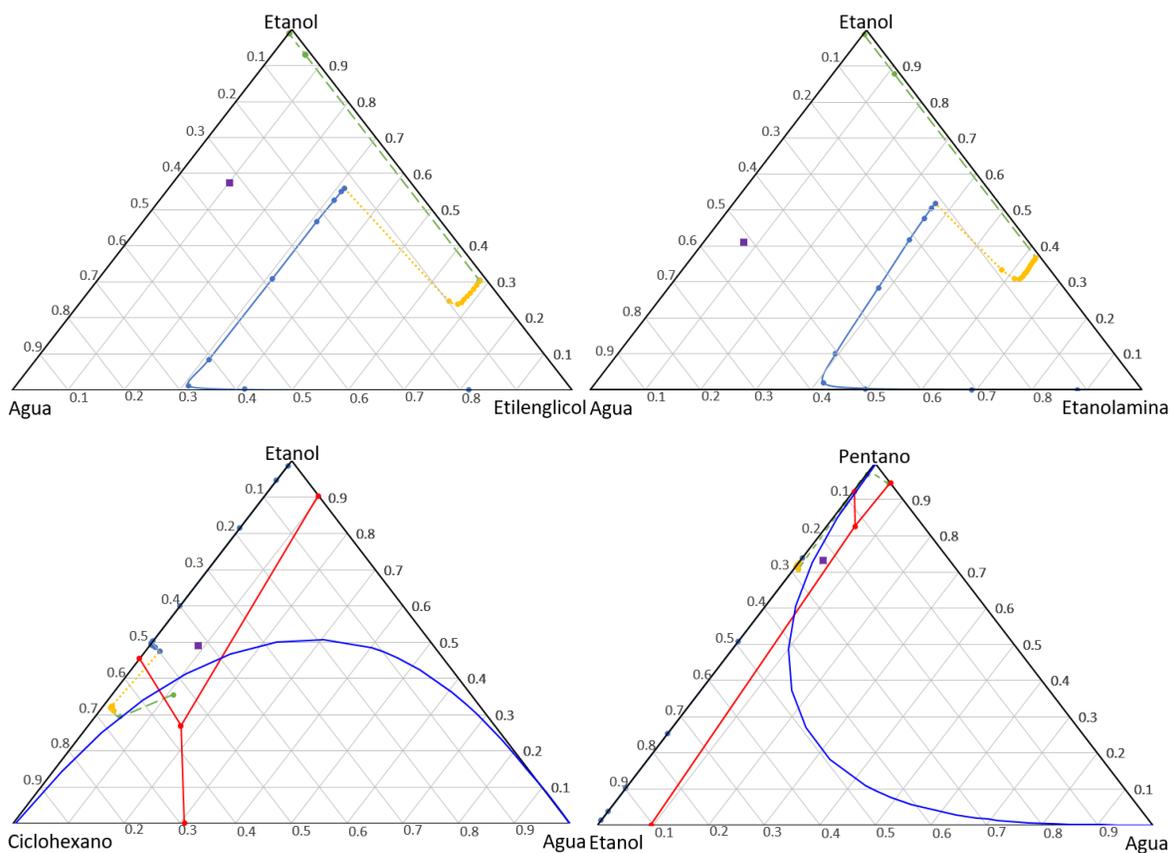
El flujo de solvente inicial se puede determinar a partir de los diagramas del Anexo 2, o de la Figura 3.1, para el caso de los solventes pesados se trazaron las líneas de la separación directa e indirecta y se aplicó el criterio de viabilidad. Debido a las regiones de destilación que presentan los solventes de la Tabla 3.2 se esperaba que los solventes que requirieran mayor cantidad sería el pentano mientras que los que requerirían menos serían el etilenglicol, etanolamina y tolueno, lo cual resultó cierto a excepción de la etanolamina, ya que es el segundo solvente con mayor S/F. Este comportamiento muestra que, para analizar los solventes pesados por separado, además de las curvas residuales hace falta recurrir a un método que considere las interacciones entre moléculas, como el diagrama de equilibrio y vs x (Gráfica 1.6), evitando con ello hacer los cálculos de costos para estos solventes, ya que consume tiempo.

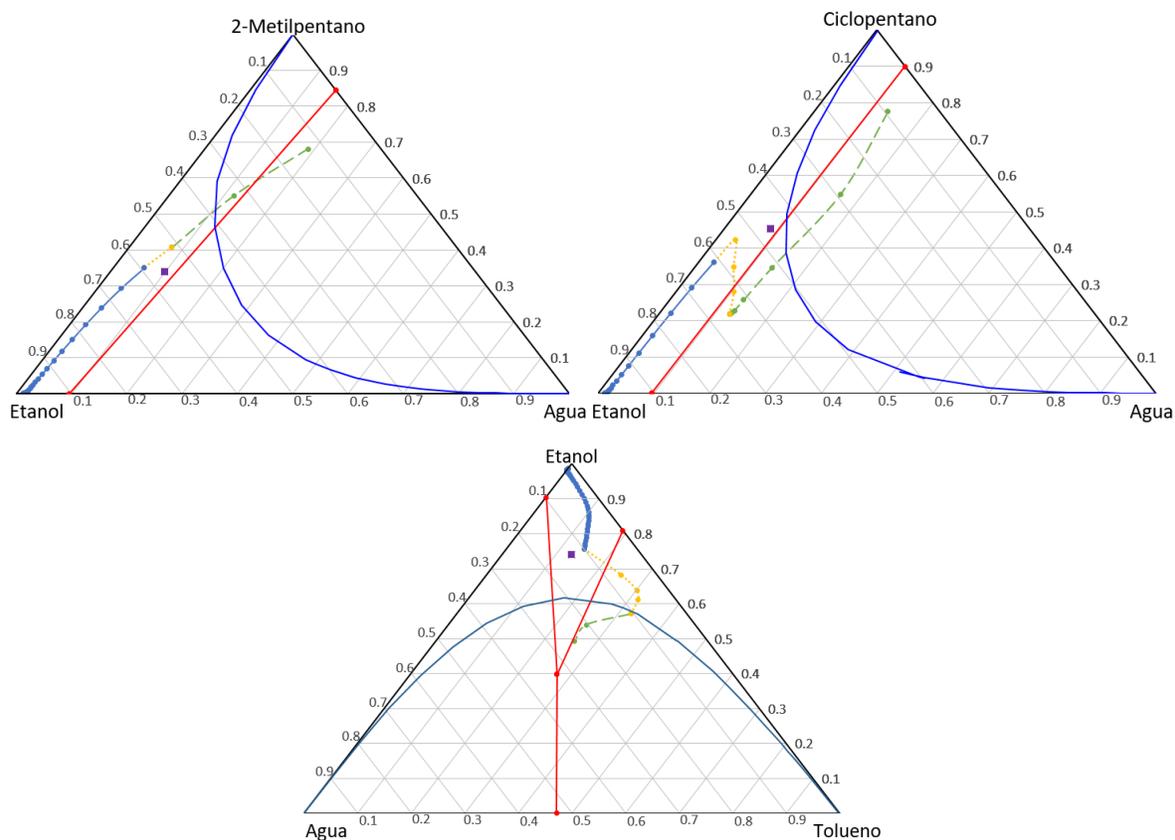
La recuperación de etanol en la torre extractiva es distinta debido a la presencia de regiones de destilación (Figura 3.1), en el caso de los solventes pesados casi todo el etanol alimentado se recuperaba como etanol anhidro,

mientras que para los solventes que forman azeótropos con el etanol no era posible recuperar todo el etanol en una torre.

Los solventes que requieren generalmente menor número de etapas son aquellos que no forman azeótropos adicionales (etilenglicol y etanolamina). Los solventes que presentan mayor consumo energético se debe al alto valor de la relación S/F y a que el etanol sale por el fondo (pentano), en el caso del ciclohexano dicho comportamiento se atribuye a que, a excepción de los solventes pesados, es la segunda especie con mayor entalpia de vaporización por lo que al retirarlo por el domo se consume mayor energía. En el caso del tolueno al introducir menor cantidad de solvente el consumo energético es menor a pesar de que este solvente tiene la mayor entalpia de vaporización de los solventes que salen por el domo. Como se mencionó anteriormente debido a la diferencia entre el azeótropo del 2-metilpentano y del ciclopentano, este último solvente requiere de mayor flujo para efectuar la separación.

Figura 3.5 Perfiles de composición dentro de la columna extractiva, las líneas representan la sección de rectificación (verde, - - -), extractiva (amarilla, ----) y de agotamiento (azul, —), el cuadro morado representa la alimentación.





En la Figura 3.5 (líneas azules) se observa que para los solventes ligeros o intermedios la obtención del etanol anhidro es la parte más compleja de la separación, ya que es donde se destina un mayor número de etapas.

El perfil de la zona de rectificación para el ciclopentano, 2-metilpentano y tolueno parece que cae en otra región de destilación, lo cual se debe a que las líneas rojas de la Figura 3.5 son sólo la unión de los puntos de los azeótropos y no son la línea exacta que separa una región de otra. En la literatura no se señala un método para obtener las separatrices de cada región, por lo que si se desean conocer sería necesario calcular varias curvas residuales cercanas a la composición de los azeótropos para un mismo sistema y con ello delimitar cada región de destilación.

Para conocer el mínimo flujo de solvente a ingresar en la torre a través de las curvas residuales se calculó el mapa de curvas residuales del sistema. Para calcular el equilibrio líquido vapor se consideró el modelo NRTL (ecuación 3.33) y en la fase vapor se consideró la fugacidad como uno debido a que a las condiciones trabajadas (bajas presiones y altas temperaturas) el vapor se comporta como un gas ideal, ya que al realizar el cálculo de fugacidad para una curva residual se obtuvo que en la mayoría de los casos el valor era cercano a 1 (Tabla 3.3) usando el modelo Virial.

Tabla 3.3 Fugacidad obtenida para el sistema agua (1)- etanol (2)- etilenglicol (3) utilizando la ecuación Virial. Datos obtenidos de Aspen.

T (°C)	x ₁	x ₂	x ₃	y ₁	y ₂	y ₃	Φ ₁	Φ ₂	Φ ₃
77.8	0.0438	0.9212	0.0350	0.0428	0.9563	0.0009	0.9822	0.9673	0.9875
78.2	0.0455	0.8994	0.0551	0.0427	0.9560	0.0013	0.9824	0.9675	0.9874
81.8	0.0679	0.5824	0.3497	0.0454	0.9506	0.0040	0.9836	0.9692	0.9870
85.5	0.0769	0.3836	0.5395	0.0517	0.9424	0.0059	0.9848	0.9708	0.9867
89.7	0.0803	0.2771	0.6426	0.0601	0.9317	0.0083	0.9860	0.9726	0.9865
93.5	0.0810	0.2189	0.7001	0.0682	0.9210	0.0108	0.9869	0.9740	0.9862
96.2	0.0807	0.1893	0.7300	0.0741	0.9129	0.0129	0.9875	0.9750	0.9861
99.6	0.0801	0.1597	0.7603	0.0823	0.9016	0.0161	0.9882	0.9761	0.9860
104.1	0.0789	0.1302	0.7909	0.0940	0.8850	0.0210	0.9891	0.9776	0.9858
110.2	0.0769	0.1011	0.8220	0.1119	0.8586	0.0295	0.9900	0.9793	0.9856
114.1	0.0756	0.0867	0.8378	0.1246	0.8390	0.0364	0.9905	0.9803	0.9854
118.8	0.0739	0.0725	0.8537	0.1413	0.8123	0.0463	0.9911	0.9815	0.9853
124.5	0.0717	0.0584	0.8698	0.1640	0.7745	0.0615	0.9917	0.9829	0.9851
131.7	0.0690	0.0447	0.8863	0.1956	0.7182	0.0862	0.9923	0.9844	0.9848
140.8	0.0655	0.0314	0.9031	0.2406	0.6306	0.1287	0.9930	0.9863	0.9845
152.0	0.0607	0.0190	0.9203	0.3034	0.4912	0.2054	0.9937	0.9885	0.9840
165.0	0.0541	0.0085	0.9374	0.3767	0.2853	0.3381	0.9949	0.9912	0.9836

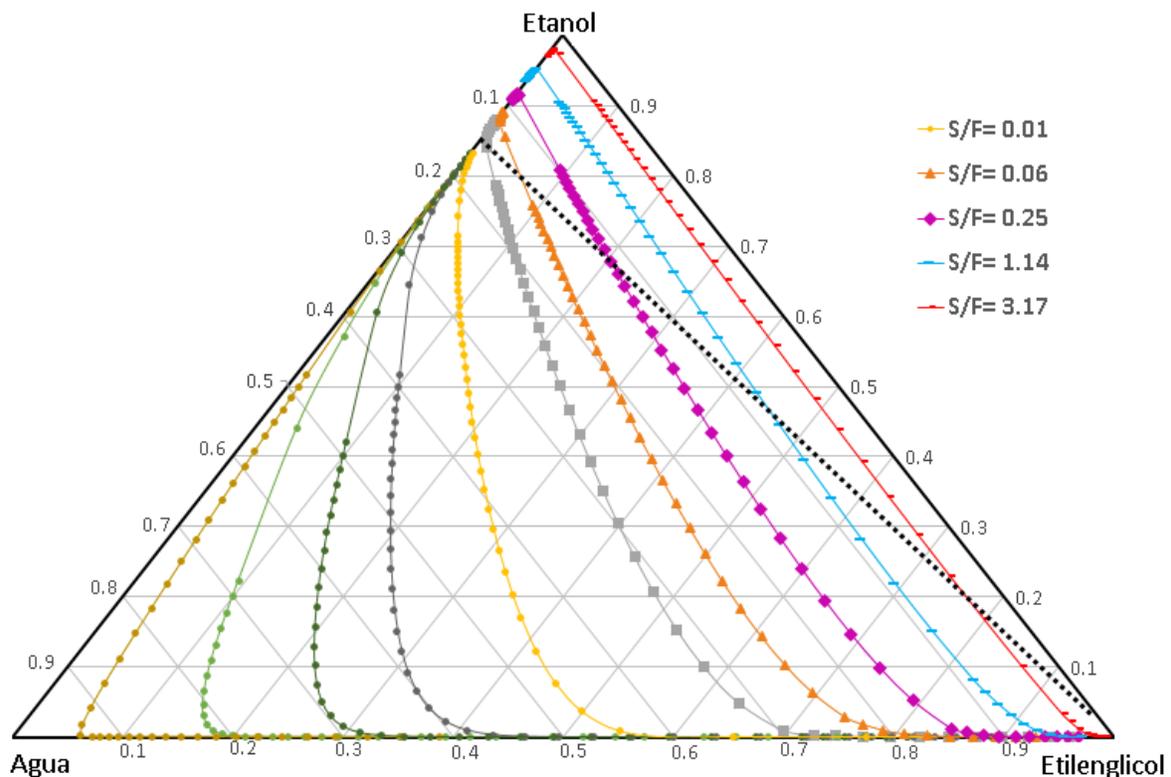
La ecuación 3.1 es una forma resumida de la ecuación desarrollada, los términos a los que hacen referencia las Δ , β y θ se encuentran en el Anexo 3, la i representa a cada componente en la mezcla. Las constantes requeridas para los cálculos se encuentran en el anexo 4.

$$\ln Y_i = \Delta_i + \frac{x_1 G_{i1}}{\theta_1} \left(\tau_{i1} - \frac{\beta_1}{\theta_1} \right) + \frac{x_2 G_{i2}}{\theta_2} \left(\tau_{i2} - \frac{\beta_2}{\theta_2} \right) + \frac{x_3 G_{i3}}{\theta_3} \left(\tau_{i3} - \frac{\beta_3}{\theta_3} \right) \quad (3.1)$$

Las curvas residuales del etilenglicol se muestran en la Gráfica 3.1, todas ellas inician en el punto del azeótropo etanol-agua lo que indica que se trata de un nodo inestable y tienden al componente de mayor temperatura de ebullición (etilenglicol), desviándose poco hacia el agua (punto de silla), el cual posee un punto de ebullición intermedio entre el azeótropo y el etilenglicol. Al trazar las líneas de la separación directa e indirecta en la Gráfica 3.1 se obtiene que solamente las líneas

a la derecha de la curva gris (línea con marcadores cuadrados) son las que cumplen con el criterio de viabilidad.

Gráfica 3.1 Mapa de curvas residuales del sistema etanol-etilenglicol-agua, composiciones en mol. La línea punteada indica las composiciones accesibles al variar el flujo de solvente.

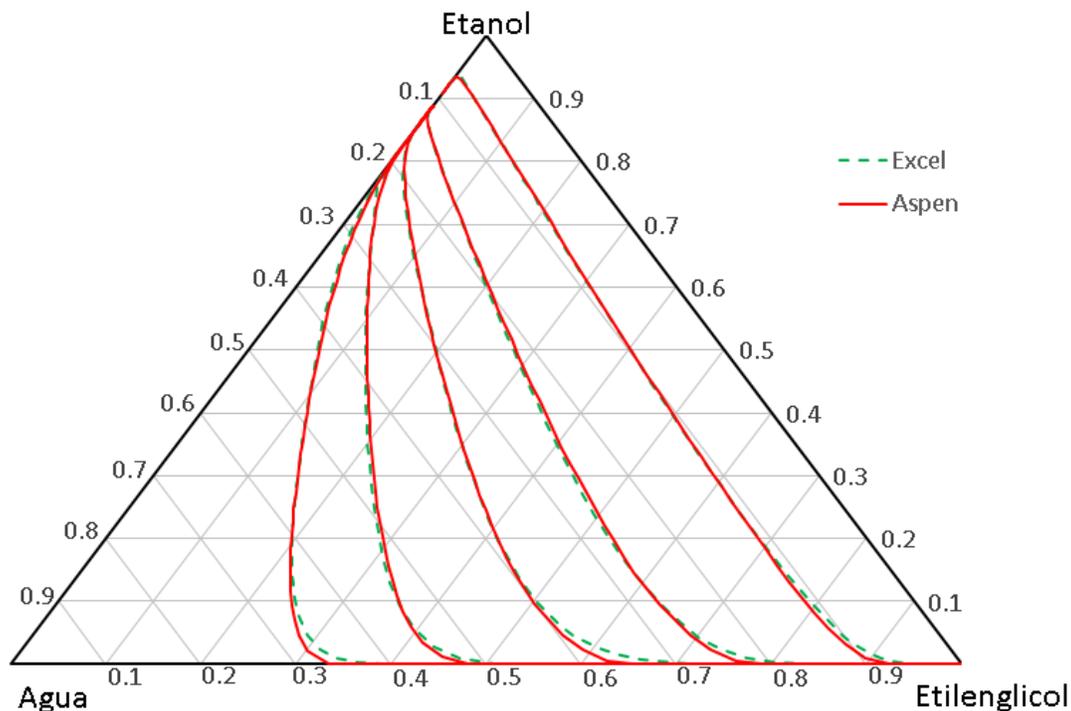


Cuando el solvente tiene una alta afinidad por el agua se la lleva consigo al fondo de la torre, esto se observa en la figura 3.5 en el diagrama del Etilenglicol donde conforme se avanza por la zona extractiva disminuye la cantidad de agua, lo que da lugar a que el perfil en la zona de rectificación se encuentre muy cercano al borde que une al etanol con el etilenglicol y termine en el vértice del etanol, ya que al no haber azeótropo, el etanol será la especie con menor temperatura de ebullición de la mezcla. Debido a lo anterior es que se pueda deber la preferencia por utilizar las relaciones solvente-alimentación entre 2 y 5, ya que, de este modo la composición de entrada a la torre producirá una curva residual que salga entre el espacio comprendido entre el azeótropo y el etanol y si el solvente es capaz de desplazar el azeótropo se llegará al etanol puro. De hecho, en la Figura 3.5 se observa que la trayectoria que sigue la curva residual se asemeja al patrón obtenido si se utiliza una alta relación S/F (Gráfica 3.1).

En la Gráfica 3.2 se presentan los resultados obtenidos tras comparar las curvas residuales calculadas con las obtenidas en Aspen, ambas mantienen un gran

parentesco entre sí, a pesar de las diferencias existentes entre las constantes α del modelo NRTL de Aspen con las encontradas en la literatura. Las principales diferencias en la Gráfica 3.2 aparecen casi al final de las curvas residuales, lo cual se debe al método utilizado para resolver la ecuación diferencial.

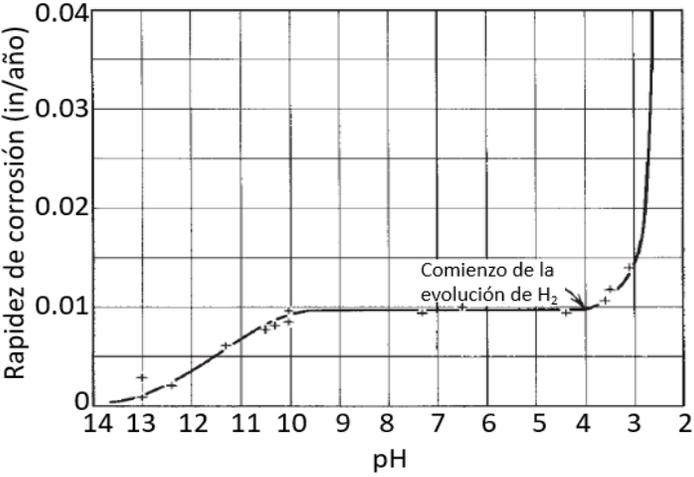
Gráfica 3.2 Comparación de las curvas residuales (- -) calculadas y de Aspen (—) para el sistema etanol-agua-etilenglicol.



El etilenglicol y glicerol han tenido amplia investigación como solventes para efectuar la separación del sistema etanol-agua, el primero es el solvente que muestra la separación menos complicada (Tabla 3.2), ya que es de los que requiere menor número de etapas y cantidad de solvente. El glicerol puede presentar problemas en el proceso debido a su alta viscosidad, por lo que puede aumentar el consumo energético. Por otro lado, el etilenglicol a medida que aumenta su temperatura se degrada provocando la disminución del pH (Clifton, Rossiter y Brown, 1985) debido a la formación de ácidos orgánicos.

Un análisis más riguroso acerca del pH esperado en el interior de la torre se encuentra en el anexo 8, esto debido a que detallar sobre este tema se sale fuera del alcance del presente trabajo, no obstante, es importante conocer el pH al que opera la torre de extracción, ya que se debe considerar para el diseño del equipo. De acuerdo a los cálculos realizados y a la información encontrada en la literatura el pH interno de la torre no representa un problema de corrosión serio para el equipo.

Figura 3.6 Efecto del pH en la corrosión del acero. Fuente: Winston, Revie y Uhlig, (2008).



3.2 Conclusión

En este trabajo se presentó la utilidad de las curvas residuales durante el diseño de un proceso de destilación extractiva al analizar distintos solventes como posibles candidatos. Dicha herramienta permitió diferenciar los solventes que producen la separación deseada, la secuencia de separación preliminar y la composición de los productos finales, al igual que fue posible obtener un estimado de la cantidad de solvente requerido. Por otro lado, se explicó el comportamiento contraintuitivo que presentan los diagramas de los solventes pesados.

El análisis de cada solvente se llevó a cabo en mayor parte utilizando el método corto o aproximado, lo cual implicó una reducción de tiempo al no haber calculado las curvas para cada solvente. Lo anterior convierte a la herramienta en un método atractivo para diferenciar entre solventes, no obstante, cuando se forman regiones de inmiscibilidad es necesario reunir los datos de equilibrio L-L o bien recurrir al cálculo utilizando el modelo NRTL. La limitante de éste método reside en que no permite diferenciar entre aquellos solventes que presentan curvas residuales similares, lo cual se presentó con los solventes pesados (etilenglicol, glicerol, etanolamina, etc.), por lo que hace falta recurrir a una herramienta complementaria, en este trabajo se sugirió el uso del diagrama xy. Si entre solventes presentan diagramas de curvas residuales similares el espaciamiento de la región de interés permite diferenciar entre ellos.

Las suposiciones a partir de las cuales se calculan las curvas residuales imposibilitan que se obtenga el número de etapas requeridas en la torre de destilación, a partir de los diagramas, ya que los perfiles internos de la torre no siguen la curva residual.

El etilenglicol presenta un diagrama sencillo y resulta ser un proceso viable, no obstante, a altas temperaturas la producción de especies que pueden afectar la torre de destilación, debido a la corrosión, se vuelve más significativa, razón por la cual se debe considerar este tema durante el diseño de la torre.

Los diagramas de curvas residuales proveen de información importante durante las primeras etapas en el diseño de un proceso de destilación. De hecho, actualmente su utilidad ha incentivado a que se continúe desarrollando la herramienta para abordar otros procesos como la destilación reactiva, los procesos de membrana, sistemas multicomponente, etc.

4. Referencias

- Agencia Andaluza de la Energía. (2014). *Los biocarburantes en Andalucía*. <https://ingemecanica.com/tutoriales/objetos/publicaciones/doc40509.pdf>
- Agencia Nacional de Petróleo, Gas natural y Biocombustibles. (2015). *Biocombustibles en Brasil*. <http://www.anp.gov.br/wwwanp/?dw=42608>
- Agnew, R. J., Truitt, J. K. y Robertson, W. D. (1958). Corrosion of metals in ethylene glycol solutions. *Ind. Eng. Chem*, 4, 649-656.
- Alharooni, K. M., Pack, D. J., Iglauer, S., Gubner, R., Ghodkay, V., Barifcani, A. (2016). Analytical techniques for analysing thermally degraded mono ethylene glycol with methyl di-ethanolamine and film formation corrosion inhibitor. *Energy and fuels*, 2-38, 30(12), 10937–10949
- Alonso Gómez, A. y Bello Pérez, A. (2018). Four generations of raw materials used for ethanol production: challenges and opportunities. *Agrociencia*, 52 (7), 967-990.
- Atkins, P. W. (1999). *Química Física*. (6ta. Ed.). Ediciones Omega.
- Bajpai, P. (2013). *Advances in Bioethanol*. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-81-322-1584-4>
- Banco Mundial. (2019). *Consumo de energía procedente de combustibles fósiles (% del total)*. Recuperado el 10 de julio del 2020: <https://datos.bancomundial.org/indicador/EG.USE.COMM.FO.ZS?end=2015&start=1990>
- Banco Mundial. (2019a). *Consumo de energía renovable (% del consumo total de energía final)*. Recuperado el 10 de julio del 2020: <https://datos.bancomundial.org/indicador/EG.USE.COMM.FO.ZS?end=2015&start=1990>
- Barroso Castillo, J. (2013). *¿Qué es octanaje?* http://sgpwe.izt.uam.mx/files/users/uami/rmro/2906019/sem06/QUE_ES_OCTANA_JE.pdf
- Beneke, D., Peters, M., Glasser, D. y Hildebrandt, D. (2013). *Understanding distillation using column profile maps*. Wiley.
- Binous, H. (2007). Residue curve map for homogeneous reactive quaternary mixtures. *Computer Applications in Engineering Education*, 15(1), 73-77.
- Biopact. (8 de octubre 2007). *A quick look at “fourth generation” biofuels*. Biopact. <https://global.mongabay.com/news/bioenergy/2007/10/quick-look-at-fourth-generation.html>

- Brüggemann, S. y Marquardt, W. (2004). Shortcut methods for nonideal multicomponent distillation: 3 Extractive distillation columns. *AIChE Journal*, 50 (6), 1129-1149. <https://doi.org/10.1002/aic.10108>
- Carlson, E. (1996). Don't gamble with physical properties for simulations. *Chem. Eng. Prog.*, 35-46. <https://pdfs.semanticscholar.org/2fd4/2d66fb3a658a01d7bcd4c4c025a72c6f5e88.pdf>
- Chasoy Rojas, W. A. (2012). *Determinación experimental del equilibrio líquido-vapor del Sistema etanol-agua-glicerina* (Tesis de licenciatura). Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia. <http://bdigital.unal.edu.co/50352/1/Williamandreschasoyrojas.2012.pdf>
- Chaudhary, L., Pradhan, P., Soni, N., Singh P. y Tiwari A. (2014). Algae as a feedstock for bioethanol production: new entrance in biofuel world. *International journal of ChemTech research*, 6(2), pp 1381-1389. [http://sphinxesai.com/2014/CTVOL6/CT=62\(1381-1389\)AJ14.pdf](http://sphinxesai.com/2014/CTVOL6/CT=62(1381-1389)AJ14.pdf)
- Clark, J. (2014). *Non-ideal mixtures of liquids*. Chemguide. <http://www.chemguide.co.uk/physical/phaseeqia/nonideal.html>
- Clifton, J. R., Rossiter, W., y Brown, P. W. (1985). Degraded aqueous glycol solutions: pH values and the effects of common ions on suppressing ph decreases. *Solar Energy Materials*, 12, 77–86.
- Danaee, I., Niknejad Khomami, M. y Attar, A. A. (2012). Corrosion behavior of AISI 4130 steel alloy in ethylene glycol–water mixture in presence of molybdate. *Materials Chemistry and Physics*, 135, 658-667.
- Daroch, M., Geng S., Wang, G. (2013). Recent advances in liquid biofuel production from algae feedstocks. *Applied energy*, 102, 1371-1381. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.07.031>
- Dimian, A.C. (2003). *Integrated design and simulation of chemical processes* (1ra ed.). Elsevier.
- DOF (2018). *Diario Oficial de la Federación Lineamientos por los que se establecen las especificaciones de calidad y características para etanol anhidro (bioetanol), biodiesel y bioturbosina puros.*, México, 22 de octubre del 2018. https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5541659&fecha=22/10/2018
- Doherty, M. F. y Caldarola G. A. (1985). Design and synthesis of homogeneous azeotropic distillations. 3. The sequencing of columns for azeotropic and extractive distillations. *Ind. Eng. Chem Fundam*, 24(4), 474-485.

EIA, U. S. Energy Information Administration. (2020). Biofuels explained: Use of ethanol. Washington DC, EU. Recuperado el 15 de agosto del 2020: <https://www.eia.gov/energyexplained/biofuels/use-of-ethanol-in-depth.php>

Enérgya VM. (agosto 30 del 2019). Los países del mundo que encabezan el uso de energías renovables. *Enérgya VM*. <https://www.energyavm.es/los-paises-del-mundo-que-encabezan-el-uso-de-energias-renovables/>

Engel, T. y Reid, P. (2007). *Introducción a la Fisicoquímica: Termodinámica*. (1ra. Ed.). Editorial Pearson Education.

Estupiñan Pérez, L. (2012). *Tools development for analysis and conceptual design of extractive and azeotropic distillation columns at finite reflux* (Tesis de maestría). Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia. <http://bdigital.unal.edu.co/10217/1/300434.2012.pdf>

Evangelista, J. W., Avedisian, C. T. y Tsang, W. (2012). Thermal and catalytic decomposition of aqueous ethylene glycol mixtures. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 55, 6425- 6434.

Exxon Mobile. (17 de septiembre del 2018). *Advanced biofuels and algae research: targeting the technical capability to produce 10,000 barrels per day by 2025*. <https://corporate.exxonmobil.com/Research-and-innovation/Advanced-biofuels/Advanced-biofuels-and-algae-research#Biofuelsresearchportfolio>

FAO (2020). *The state of food and agricultura 2008, Biofuels: prospects, risks and opportunities*. Italia, Roma. <http://www.fao.org/3/i0100e/i0100e00.htm>

Fien, G. J. A. F. y Liu, Y. A. (1994). Heuristic synthesis and shortcut design of separation processes using residue curve maps: A review. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 2505-2522.

Forbes (20 de octubre del 2015). *Los 5 países que generan más energías renovables*. *Forbes*. <https://www.forbes.com.mx/los-5-paises-que-generan-mas-energias-renovables/>

Foro nuclear. (2019). *Cuadro 9.1 El protocolo de Kioto*. https://www.foronuclear.org/en_2010/indice_9.htm

Foucher, E. R., Doherty M. F. y Malone M. F. (1991). Automatic screening of entrainers for homogeneous azeotropic distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30(4), 760-772.

Franke, M. B. (2016). MINLP optimization of a heterogeneous azeotropic distillation process: separation of etanol and water with cyclohexane as an entrainer. *Computers and chemical engineering*, 1-55. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2016.03.027>.

García, K. (15 de enero del 2020). Suprema corte suspende uso de etanol a 10% en gasolinas para todo el país. *El economista*. <https://www.eleconomista.com.mx/empresas/Suprema-Corte-suspende-uso-de-etanol-a-10-en-gasolinas-para-todo-el-pais-20200115-0039.html>

García Pérez, V. (2016). *Modelado y simulación del sistema de destilación de la planta piloto de alcohol de la UNAP-FIQ para la obtención de bioetanol carburante* (Tesis de maestría). Universidad Nacional de Trujillo, Trujillo, Perú.

Gil, I. D., Garcia, L. C. y Rodríguez, G. (2014). Simulation of ethanol extractive distillation with mixed glycols as separating agent. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 25(1), 207-215.

Globe. (2005). *Protocolo de oxígeno disuelto*. http://www.globeargentina.org/guia_del_maestro_web/hidrologia/protoxigenodisuelto.pdf

Gmehlig, J., Onken U. y Arlt W. (1988). Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection 2c: Organic Hidroxy Compounds: Alcohols (Supplement 1). *Dechema*.

Gmehlig, J., Onken U. y Rarey Nieves, J. R. (1988). Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection 1b: Aqueous systems (Supplement 2). *Dechema*.

Gnaneswar Gude, V. (Ed.). (2018). *Green chemistry for sustainable biofuel production*. Taylor & Francis group.

Górak, A. y Sorensen E. (Ed.). (2014). *Distillation: Fundamentals and Principles*. Elsevier.

Górak, A. y Olujic, Z. (Ed.). (2014). *Distillation: Equipment and processes*. Elsevier.

Gutiérrez Antonio, C., Vaca, M. y Jiménez, A. (2006). A fast method to calculate residue curve maps. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45(12), 4429-4432. <https://doi.org/10.1021/ie051132+>

Henley, E. J. y Seader, J. D. (2000). *Operaciones de separación por etapas de equilibrio en ingeniería química*. Reverte.

Horsley, L. H. (1973). Azeotropic Data-III. *American Chemical Society*.

Huang, Y. S., Sundmacher, K., Zhiwen, Q., Schlünder, E. U. (2004). Residue curve maps of reactive membrane separation. *Chemical Engineering Sciences*, 59, 2863-2879. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.04.018>

IPCC. (2014). *Climate Change 2014: Synthesis Report* https://archive.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/syr/AR5_SYR_FINAL_All_Topics.pdf

Johnson, A. I. y Furter, W. F. (1960). Salt effect in vapor-liquid equilibrium, Part II. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 78-87.

Julka V., Chiplunkar M., O'Young L. (2009). Selecting entrainers for azeotropic distillation. *AIChE*, 47-53.

Kettler, R. M., Palmer, D. A. y Wesolowski, D. J. (1991). Dissociation quotients of oxalic acid in aqueous sodium chloride media to 175°C. *Journal of solution chemistry*, 20(9), 905-927.

Knapp, J.P. y Doherty, M.F. (1994). Minimum entrainer flows for extractive distillation: A bifurcation theoretic approach. *AIChE Journal*, 40:2. <https://doi.org/10.1002/aic.690400206>.

Koizumi, T. (2014). *Biofuels and food security: Biofuel impact on food security in Brasil, Asia and major producing countries*. Springer.

Kumar, S., Singh, N., Prasad, R. (2010). Anhydrous ethanol: A renewable source of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 1830-1844. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.03.015>

Kyle, B. G. y Leng D. E. (1965). Solvent selection for Extractive distillation. *Industrial and Engineering Chemistry*, 57(2), 43-48. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie50662a007>

Kyriakides, A., Dimas, V., Llymperopoulou, E., Karonis, D., Lois, E. (2013). Evaluation of gasoline-ethanol-water ternary mixture used as a fuel for an Otto engine. *Fuel*, 108, 208-215.

INECC. (2015). *Inventario nacional de emisiones de gases y compuestos de efecto invernadero: Análisis de resultados*. Recuperado el 11 de octubre de 2019: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/312045/INEGYCEI6CN_26_marzo_2018.pdf

INECC y SEMARNAT. (2015). *Primer Informe Bienal de Actualización ante la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático*. INECC/Semarnat, México. <https://www.gob.mx/inecc/acciones-y-programas/inventario-nacional-de-emisiones-de-gases-y-compuestos-de-efecto-invernadero>

Jackson, J. D., Miller, P. D., Fink, F. W., y Boyd, W. K. (1965). *Corrosion of materials by Ethylene glycol-Water* (Informe no. 216). <https://apps.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/466284.pdf>

Jiménez, L., Wanhschafft, O. M., y Julka, V. (2001). Analysis of residue curve maps of reactive and extractive distillation units. *Computers and Chemical Engineering*, 25, 635– 642.

- Laroche, L., Bekiaris, N., Andersen H. W. y Morari, M. (1992). Homogeneous azeotropic distillation: Comparing entrainers. *The Canadian journal of chemical engineering*, 69, 1302-1319.
- Laroche, L., Bekiaris, N., Andersen H. W. y Morari, M. (1992a). Homogeneous azeotropic distillation: Separability and Flowsheet synthesis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 2190-2209.
- Lauzurique Guerra, Y., Zumalacárregui-de Cárdenas, L., Pérez-Ones, O. y Curbelo Rodríguez, A. (2016). Simulación de la destilación extractiva para la obtención de etanol anhidro empleando glicoles. *Ciencia, docencia y tecnología*, 27(53), 362-383.
- Lauzurique Guerra, Y., Zumalacárregui-de Cárdenas, L., Pérez-Ones, O. y Molina-Rivero, G. (2017). Evaluación de técnicas de deshidratación de etanol aplicando la simulación. *DYNA*, 84(200), 185-192. <https://doi.org/10.15446/dyna.v84n200.54230>
- Lee, F. M. y Pahl R. H. (1985). Solvent screening study and conceptual extractive distillation process to produce anhydrous ethanol from fermentation broth. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev*, 24(1), 168-172.
- Lei, Z., Wang, H., Zhou, R. y Duan, Z. (2002). Influence of salt added to solvent on extractive distillation. *Chemical Engineering Journal*, 87, 149-156
- Li, G. y Bai, P. (2012). New operation strategy for separation of ethanol-water by extractive distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, 2723-2729. <https://doi.org/10.1021/ie2026579>
- Livshits, V., Philosoph, M. y Peled, E. (2007). Direct ethylene glycol fuel cell stack study of oxidation intermediate products. *Journal of Power Sources*, 178, 687-691
- Mack, J. H., Aceves, S. M. y Dibble, R. W. (2009). Demonstrating direct use of wet ethanol in a homogeneous charge compression ignition (HCCI) engine. *Energy*, 34, 782-787
- Matsumoto, T., Sadakiyo, M., Ooi, M. L., Kitano, S., Yamamoto, T., Matsumara, S., Kato, K., Takeguchi, T. y Yamauchi, M. (2014). CO₂-Free power generation on an iron group nanoalloy catalyst via selective oxidation of Ethylene glycol to Oxalic acid in alkaline media. *Scientific reports*, 4(5220), 1-6. <https://doi.org/10.1038/srep05620>
- Matsuyama, H. y Nishimura, H. (1977). Topological and thermodynamic classification of ternary vapor-liquid equilibria. *Journal of chemical engineering of Japan*, 10(3), 181-187.
- McAloon, A., Taylor F., Yyee, W., Ibsen, K., Wooley, R. (2000). *Determining the cost of producing ethanol from corn starch and lignocellulosic feedstocks*. National

Renewable Energy Laboratory. Estados Unidos, Colorado.
<https://www.nrel.gov/docs/fy01osti/28893.pdf>

Mercer, A. D. y Wormwell, F. (1959). Corrosion inhibitors for cast iron and other metals in ethylene glycol solutions and in mains water. *J. appl. Chem*, 577- 588.

Muñoz Gil, H. D. (2018). *Comparative evaluation of two non-conventional distillation technologies for separation of ethanol water mixtures by extractive distillation* (tesis de maestría). Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.
http://bdigital.unal.edu.co/69692/1/Munoz_Hernan_MasterThesis_2018_R5.pdf

Naciones Unidas. (2020). *Población*. <https://www.un.org/es/sections/issues-depth/population/index.html>

Nangare, D. y Mayadevi, S. (2019). Energy efficient hybrid pervaporation/Distillation process for ethanol-water separation. *International journal of scientific research and reviews*, 8(1), 405-412.

Nguyen, H. H., Jang, N. y Choi, S. H. (2009). Multiresponse optimization based on the desirability function for a pervaporation process for producing anhydrous ethanol. *Korean J. Chem. Eng*, 26(1), 1-6.

Niknejad Khomami, M., Danee, I., Attar, A. A. y Peykari, M. (2013). Kinetic and thermodynamic studies of AISI 4130 steel alloy corrosion in ethylene glycol-water mixture in presence of inhibitors. *Met. Mater. Int.*, 19(3), 453-464.
<https://doi.org/10.1007/s12540-013-3011-0>

Njenga, H. N. (2004). Estimation of azeotropic composition of the ethanol water system below 760 mmHg pressure. *International Journal of BioChemiPhysics*, 13(2), 43-46.

Pandey, A., Larroche C., Dussap, C. G., Gnansounou, E., Khanal, S. K., Ricke, S. (Ed.). (2019). *Biofuels: Alternative feedstocks and conversion processes for the production of liquid and gaseous biofuels*. Ashok Pandey.

Pereiro, A. B. Araújo, J. M. M., Esperanca, J. M. S. S., Marrucho I. M. y Rebelo, L. P. N. (2012). Ionic liquids in separations of azeotropic systems- A review. *J Chem thermodynamics*, 46, 2-28. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2011.05.026>

Perry, R. H. (Ed). (1997). *Perry's Chemical Engineers handbook*. McGraw Hill.

Pinto, R. T. P., Wolf Maciel, M. R. y Lintomen, L. (2000). Saline extractive distillation process for ethanol purification. *Computers and Chemical Engineering*, 24, 1689-1694.

Pla Franco, J., Lladosa, E., Loras, S., Montón J. B. (2013). Phase equilibria for the ternary systems ethanol, water + ethylene glycol or + glycerol at 101.3kPa. *Fluid Phase Equilibria*, 341,54-60. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2012.12.022>

- Plumer, B. (1 de junio del 2017). *¿Qué es el Acuerdo de París?* The New York Times. <https://www.nytimes.com/es/2017/06/01/que-es-el-acuerdo-de-paris/>
- Ramos, W. R., Figueiredo, M. F., Brito, R. P. (2014). Optimization of extractive distillation process with a single column for anhydrous ethanol production. *Computer Aided Chemical Engineering*, 33, 1411-1416.
- Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R., Gomes de azevedo, E. (2000). Termodinámica molecular de los equilibrios de fases. Prentice Hall Iberia-
- Ravagnani, M. A. S. S., Reis, M. H. M., Maciel Filho, R. y Wolf Maciel, M. R. (2010). Anhydrous ethanol production by extractive distillation: A solvent case study. *Process safety and environmental protection*, 88, 67-73.
- Ray, R. C., Ramachandran, S., Mohapatra, S., Buckeridge, M. S., Grandis, A., Tavares E. Q. P., ..., de Farias Silva, C. E. (2019). *Bioethanol production from food crops, sustainable sources, interventions and challenges*. Academic Press.
- REN 21. (2019). *Renewables 2019: Global Status Report*. <https://www.ren21.net/gsr-2019/>
- Rongqi, Z. y Zhanting, D. (1999). Extractive distillation with salt in solvent. *Tsinghua science and technology*, 4(2), 1477- 1479.
- SAGARPA. (2017). *Planeación agrícola nacional 2017-2030*. <https://www.gob.mx/agricultura/documentos/planeacion-agricola-nacional-2017-2030?state=published>
- SAGARPA. (2017a). *Planeación agrícola nacional 2017-2030. Sorgo grano mexicano*. https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/256433/B_sico-Sorgo_Grano.pdf
- Sandengen, K., Kaasa, B. y Ostvold, T. (2007). pH measurements in monoethylene glicol (MEG) + water solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 4734-4739.
- Santambrogio, M., Perrucci, G., Trueba, M., Trasatti, S. P., Casaletto, M. P. (2015). Effect of major degradation products of ethylene glicol aqueous solutions on steel corrosion. *Electrochimica Acta*, 203, 439-450. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.03.144>
- Shcherbakov, N., Rodriguez-Donis, I., Abildskov, J., y Gerbaud, V. (2017). A novel method for detecting and computing univolatility curves in ternary mixtures. *Chemical Engineering Science*, 173, 21-36. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2017.07.007>
- SIE-SENER. (2020). *Balance Nacional de diesel*. Consultado el 26 de enero del 2020. <http://sie.energia.gob.mx/>

SIE-SENER. (2020a). *Balance Nacional de gasolinas automotrices*. Consultado el 26 de enero del 2020. <http://sie.energia.gob.mx/>

SIE-SENER. (2020b). *Volumen de las importaciones de petrolíferos, gas y petroquímicos de PEMEX como proporción de su producción (porcentajes)*. Consultado el 30 de enero del 2020. <http://sie.energia.gob.mx/>

Statista, 2018. *Ranking mundial de los principales países productores de biocombustibles en 2018 (en miles de toneladas equivalentes de petróleo)*. Recuperado el 12 de enero del 2020. <https://es.statista.com/estadisticas/635730/paises-lideres-en-la-produccion-de-biocarburante/>

Soames, A., Iglauer, S., Barifcan, A. y Gubner, R. (2018). Acid dissociation constant (pKa) of common monoethylene glycol (MEG) regeneration organic acids and methyldiethanolamine at varying MEG concentration, temperature, and ionic strength. *J. Chem. Eng.*, 63(8), 2904–2913

Thakore, S. B. y Bhatt, B. I. (2007). *Introduction to process engineering and design*. McGraw Hill.

Udeye, V., Mopoung, A., Vorasingha, A. y Amornsakchai, P. (2009). Ethanol heterogeneous azeotropic distillation design and construction. *Int. J. Phys. Sci.*, 4(3), 101-106.

Unión europea. (2019). *Acuerdo de París. Bruselas, Bélgica: Web Oficial de la Unión europea*. https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris_es

Uyazán, A. M., Gil, I. D., Aguilar, J. L., Rodríguez, G., Caicedo, L. A. (2004). Deshidratación del etanol. *Ingeniería e investigación*, 56, 49-59.

Vasconcelos, C. J. G. y Wolf-Maciel, M. R. (2002). Optimisation, dynamics and control of a complete azeotropic distillation: New strategies and stability considerations. *Computer science*.

Vassilev, S. V. y Vassileva C. G. (2016). Composition, properties and challenges of algae biomass for biofuel application: An overview. *Fuel*, 181, 1-33. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.106>

Villiers, W. E., French, R. N. y Koplos, G. J. 2002. Navigate phase equilibria via residue curve maps. *CEP magazine*, 66-71.

Widagdo, S. y Seider, W. D. (1996). Azeotropic distillation. *AIChE Journal*, 42(1), 96-130.

Widyanto, B., y Suputra Wiguna, I. G. B. E. (2019). The effect of mono ethylene glycol on the top of line corrosion rate of low carbon steel in acetic acid and elevated temperature environment. *Heliyon*, 5(6), 1-6. <http://dx.doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02006>

Winston Revie, R. y Uhlig, H. H. (2008). Corrosion and corrosion control: An introduction to corrosion science and engineering. *Wiley interscience*.

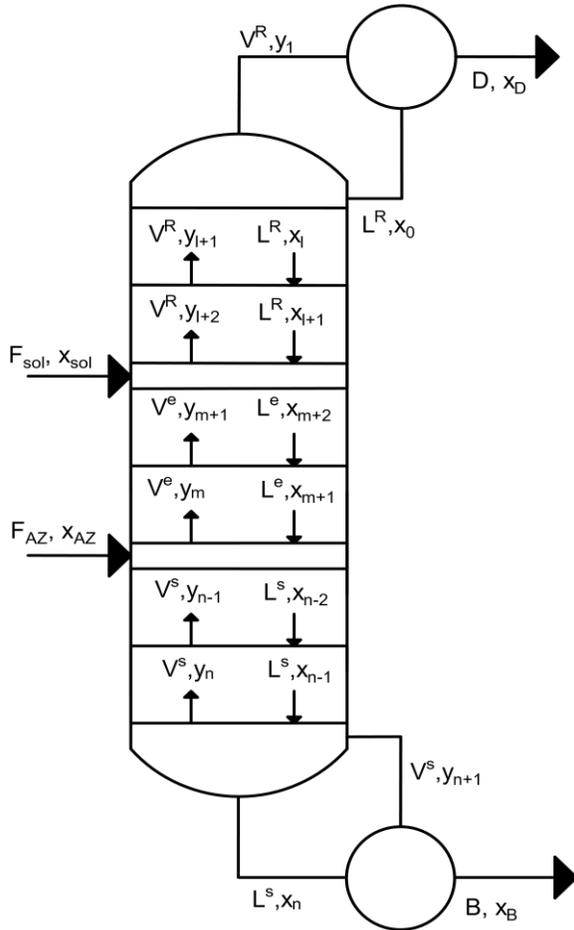
Zhao, J., Dong, C. C., Li, C. X., Meng, H., Wang, Z. H. (2006). Isobaric vapor-liquid equilibria for ethanol-water system containing different ionic liquids at atmospheric pressure. *Fluid Phase Equilibria*, 242, 147-153.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2006.01.023>

Zhao, L., Lyu, X., Wang, W., Shan, J., Qiu, T. (2017). Comparison of heterogeneous azeotropic distillation and extractive distillation methods for ternary azeotrope ethanol/toluene/water separation. *Computers and chemical engineering*, 100, 27-37.

5. Anexos

Anexo 1

Ecuaciones de equilibrio dentro de la torre extractiva



- Flujos internos

$$L^R = R * D; \quad V^R = D + L^R \quad (A1.1)$$

$$L^e = L^R + q_{sol}F_{sol}; \quad V^e = V^R + (1 - q_{sol})F_{sol} \quad (A1.2)$$

$$L^s = L^e + q_{aze}F_{aze}; \quad V^s = V^e + (1 - q_{aze})F_{aze} \quad (A1.3)$$

- Balance en la zona de rectificación

$$V^R y_{l+1}^R + L^R x_{l+1}^R = V^R y_{l+2}^R + L^R x_l^R \quad (A1.4)$$

$$\alpha_{13} = \frac{y_{l+1,1}/x_{l+1,1}}{y_{l+1,3}/x_{l+1,3}}; \quad \alpha_{23} = \frac{y_{l+1,2}/x_{l+1,2}}{y_{l+1,3}/x_{l+1,3}} \quad (A1.5)$$

- Balance en el rehervidor

$$L^s x_n^s = V^s y_{n+1}^s + B x_B^s \quad (\text{A1.6})$$

$$\alpha_{13} = \frac{y_{n-1,1}/x_{n-1,1}}{y_{n-1,3}/x_{n-1,3}}; \quad \alpha_{23} = \frac{y_{n-1,2}/x_{n-1,2}}{y_{n-1,3}/x_{n-1,3}} \quad (\text{A1.7})$$

- Balance en la zona de agotamiento

$$V^s y_{n-1}^s + L^s x_{n-1}^s = V^s y_n^s + L^s x_{n-2}^s \quad (\text{A1.8})$$

$$\alpha_{13} = \frac{y_{n-1,1}/x_{n-1,1}}{y_{n-1,3}/x_{n-1,3}}; \quad \alpha_{23} = \frac{y_{n-1,2}/x_{n-1,2}}{y_{n-1,3}/x_{n-1,3}} \quad (\text{A1.9})$$

- Balance en la etapa de alimentación del azeótropo

$$V^e y_m^e + L^s x_{n-2}^s = V^s y_{n-1}^s + L^e x_{m+1}^e + F_{aze} x_{aze} \quad (\text{A1.10})$$

$$\alpha_{13} = \frac{y_{m,1}/x_{n-2,1}}{y_{m,3}/x_{n-2,3}}; \quad \alpha_{23} = \frac{y_{m,2}/x_{n-2,2}}{y_{m,3}/x_{n-2,3}} \quad (\text{A1.11})$$

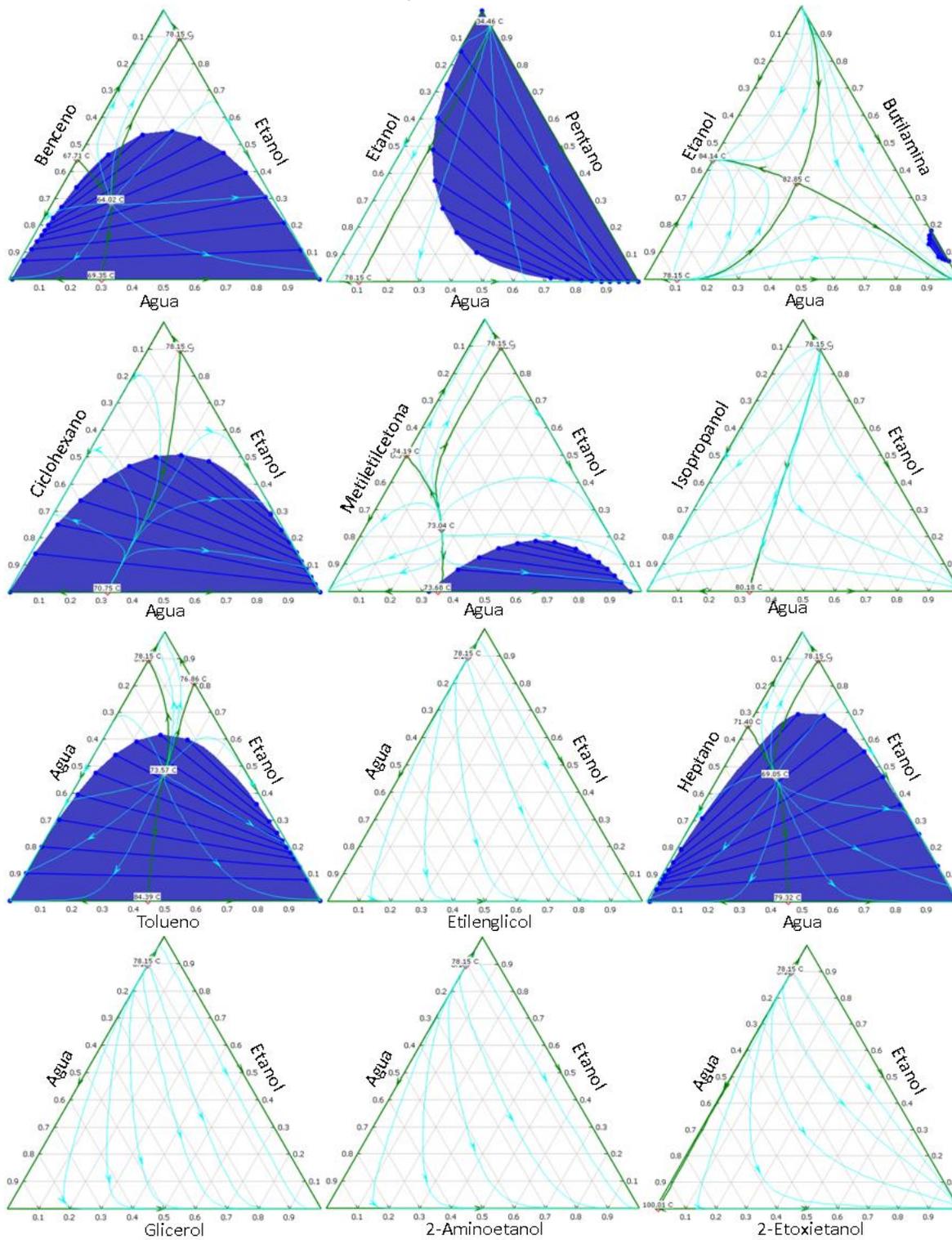
- Balance en la zona extractiva

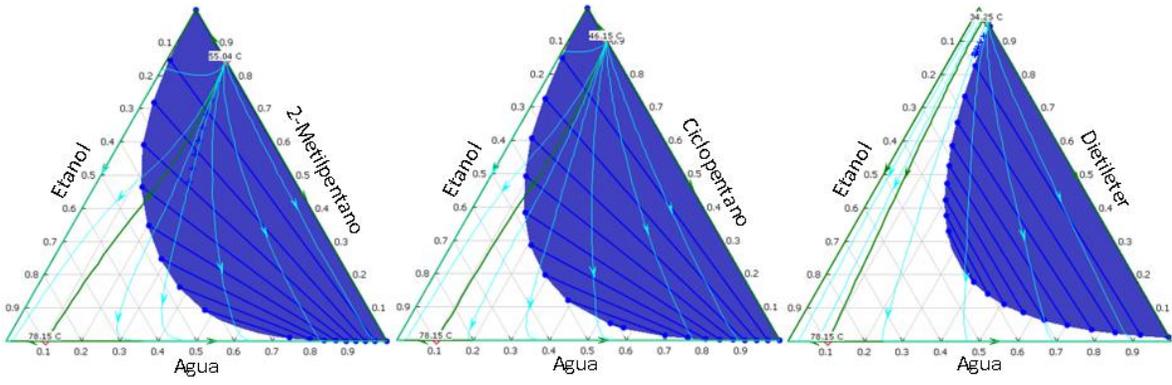
$$V^e y_{m+1}^e + L^e x_{m+1}^e = V^e y_m^e + L^e x_{m+2}^e \quad (\text{A1.12})$$

$$\alpha_{13} = \frac{y_{m+1,1}/x_{m+1,1}}{y_{m+1,3}/x_{m+1,3}}; \quad \alpha_{23} = \frac{y_{m+1,2}/x_{m+1,2}}{y_{m+1,3}/x_{m+1,3}} \quad (\text{A1.13})$$

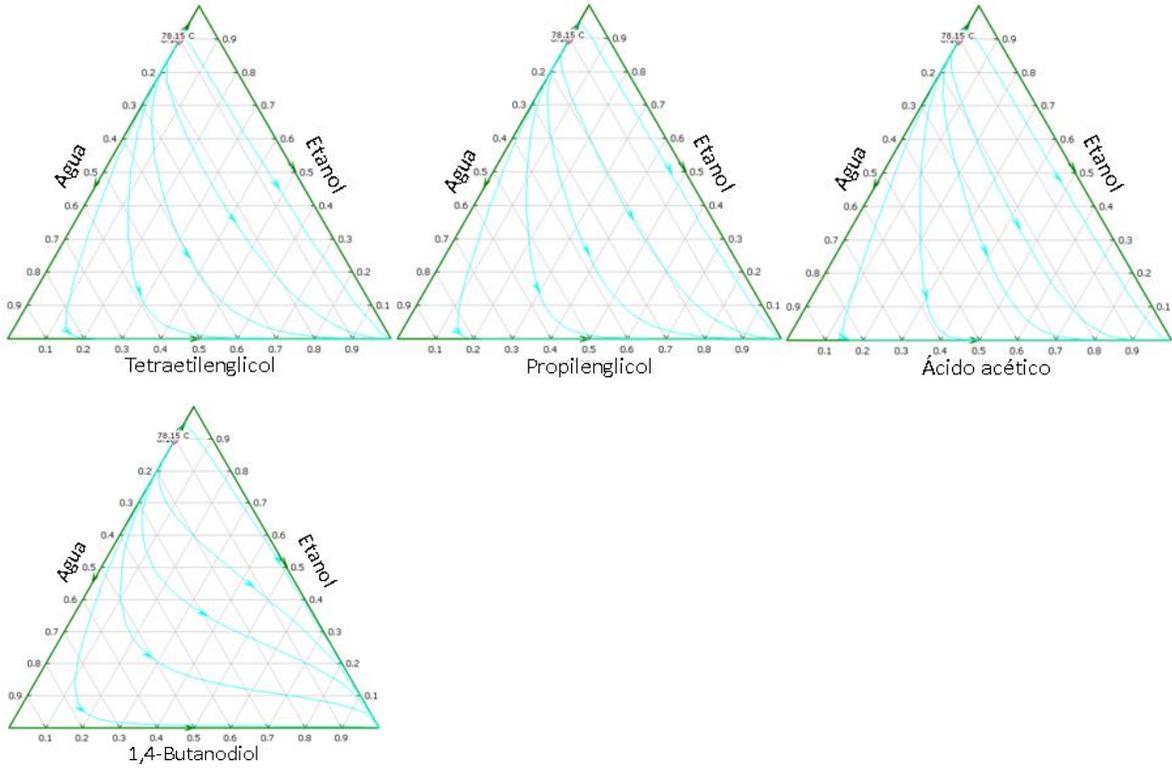
Anexo 2

Curvas residuales obtenidas de Aspen





Otros solventes:



Anexo 3

Cálculo del coeficiente de actividad (Y) y de la fugacidad del vapor

- Coeficiente de actividad

El modelo general de la ecuación de NRTL es el siguiente:

$$\ln Y_i = \frac{\sum_{j=1}^c \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^c G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^c \left[\frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^c G_{ki} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^c \tau_{kj} G_{kj} x_k}{\sum_{k=1}^c G_{kj} x_k} \right) \right] \quad (\text{A3.1})$$

Desarrollando para 3 componentes se obtiene la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \ln Y_i = & \frac{\tau_{1i} G_{1i} x_1 + \tau_{2i} G_{2i} x_2 + \tau_{3i} G_{3i} x_3}{G_{1i} x_1 + G_{2i} x_2 + G_{3i} x_3} \\ & + \frac{x_1 G_{i1}}{x_1 + G_{21} x_2 + G_{31} x_3} \left(\tau_{i1} - \frac{x_2 \tau_{21} G_{21} + x_3 \tau_{31} G_{31}}{x_1 + G_{21} x_2 + G_{31} x_3} \right) \\ & + \frac{x_2 G_{i2}}{G_{12} x_1 + x_2 + G_{32} x_3} \left(\tau_{i2} - \frac{x_1 \tau_{12} G_{12} + x_3 \tau_{32} G_{32}}{x_1 G_{12} + x_2 + x_3 G_{32}} \right) \\ & + \frac{x_3 G_{i3}}{G_{13} x_1 + G_{23} x_2 + x_3} \left(\tau_{i3} - \frac{x_1 \tau_{13} G_{13} + x_2 \tau_{23} G_{23}}{G_{13} x_1 + G_{23} x_2 + x_3} \right) \end{aligned} \quad (\text{A3.2})$$

Donde i representa a cada componente en la mezcla, la expresión A3.2 contiene términos constantes que al sustituirlos por los de la Tabla A3.1 se obtiene la ecuación A3.3.

Tabla A3.1 Constantes utilizadas para sustituir en la ecuación NRTL.

Cons.	1	2	3
θ	$x_1 + G_{21} x_2 + G_{31} x_3$	$G_{12} x_1 + x_2 + G_{32} x_3$	$G_{13} x_1 + G_{23} x_2 + x_3$
β	$x_2 \tau_{21} G_{21} + x_3 \tau_{31} G_{31}$	$x_1 \tau_{12} G_{12} + x_3 \tau_{32} G_{32}$	$x_1 \tau_{13} G_{13} + x_2 \tau_{23} G_{23}$
Δ	$\frac{\tau_{21} G_{21} x_2 + \tau_{31} G_{31} x_3}{x_1 + G_{21} x_2 + G_{31} x_3} = \frac{\beta_1}{\theta_1}$	$\frac{\tau_{12} G_{12} x_1 + \tau_{32} G_{32} x_3}{G_{12} x_1 + x_2 + G_{32} x_3} = \frac{\beta_2}{\theta_2}$	$\frac{\tau_{13} G_{13} x_1 + \tau_{23} G_{23} x_2}{G_{13} x_1 + G_{23} x_2 + x_3} = \frac{\beta_3}{\theta_3}$
	para i=1	para i=2	para i=3

$$\ln Y_i = \Delta_i + \frac{x_1 G_{i1}}{\theta_1} \left(\tau_{i1} - \frac{\beta_1}{\theta_1} \right) + \frac{x_2 G_{i2}}{\theta_2} \left(\tau_{i2} - \frac{\beta_2}{\theta_2} \right) + \frac{x_3 G_{i3}}{\theta_3} \left(\tau_{i3} - \frac{\beta_3}{\theta_3} \right) \quad (\text{A3.3})$$

- Fugacidad del vapor

Tabla A3.2 Datos para el cálculo del coeficiente virial.

Component e	T _c (K)	P _c (bar)	V _c (cm ³ /mol)	ω	Z _c
Agua ^a	647.14	220.64	55.95	0.344	0.2294
Etanol ^a	513.92	61.48	167.00	0.649	0.2403
Etilenglicol ^b	719.70	77.00	191.00	0.487	0.2458

^a Datos obtenidos de Poling, Prausnitz y O'Connell. (1987, apéndice A)

^a Datos obtenidos de Smith, Van Ness y Abbott. (1997, apéndice B)

La ecuación A3.5 muestra el desarrollo del segundo coeficiente virial para una mezcla de tres componentes.

$$B_{mez} = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c y_i y_j B_{ij} \quad (A3.4)$$

$$B_{mez} = y_1^2 B_{11} + y_2^2 B_{22} + y_3^2 B_{33} + 2y_1 y_2 B_{12} + 2y_1 y_3 B_{13} + 2y_2 y_3 B_{23} \quad (A3.5)$$

Los datos de B_{ij} se obtienen con las ecuaciones A3.6- A3.8, las propiedades necesarias se calculan a través de las reglas de combinación de Prausnitz A3.10- A3.14.

$$B_{ij} = \frac{RT_{cij}}{P_{cij}} (f^0 + \omega_{ij} f^1 + f^2) \quad (A3.6)$$

$$f^0 = 0.1445 - \frac{0.33}{T_r} - \frac{0.1385}{T_r^2} - \frac{0.0121}{T_r^3} - \frac{0.000607}{T_r^8} \quad (A3.7)$$

$$f^1 = 0.0637 + \frac{0.331}{T_r^2} - \frac{0.423}{T_r^3} - \frac{0.008}{T_r^8} \quad (A3.8)$$

$$f^2 = \frac{a}{T_r^6} - \frac{b}{T_r^8} \quad (A3.9)$$

$$T_{cij} = \sqrt{T_{ci} T_{cj}} (1 - k_{ij}) \quad (A3.10)$$

$$V_{cij} = \left(\frac{V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3}}{2} \right)^3 \quad (\text{A3.11})$$

$$Z_{cij} = \frac{Z_{ci} + Z_{cj}}{2} \quad (\text{A3.12})$$

$$P_{cij} = \frac{Z_{cij}RT_{cij}}{V_{cij}} \quad (\text{A3.13})$$

$$\omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2} \quad (\text{A3.14})$$

Anexo 4

Constantes utilizadas para el cálculo del equilibrio.

Tabla A4.1 *Parámetros para el cálculo de la presión de vapor.*

Componente	A	B	C	D	P _c (bar)	T _c (K)
Agua ^a	-7.77224	1.45684	-2.71942	-1.41336	220.64	647.14
Etanol ^a	-8.68587	1.17831	-4.87620	1.58800	61.32	513.92
Etilenglicol ^b	4.97012	1914.951	-84.9960	-	77.00	719.70

^a Datos obtenidos de Poling, Prausnitz y O'Connell, (1987, p. A59). La ecuación que se utiliza para el cálculo de la presión de vapor es: $\ln P^{\text{sat}}/P_c = A\tau - B\tau^{1.5} + C\tau^{2.5} + D\tau^5/T_r$, donde $\tau = 1 - T_r$, en el caso del agua los exponentes 2.5 y 5 cambian a 3 y 6 respectivamente. La P se encuentra en bar y T en K.

^b Datos obtenidos del NIST (<https://webbook.nist.gov/>), la ecuación que se utiliza para el cálculo de la presión de vapor es: $\log P = A - B/(T + C)$, donde P se encuentra en bar y T en K.

Tabla A4.2 *Parámetros binarios para la ecuación de NRTL del sistema agua (1), etanol (2), etilenglicol (3) a 1.013 bar.*

Constante	Valor	Unidades
$g_{12} - g_{22}^a$	1376.3536	cal mol ⁻¹
$g_{21} - g_{11}^a$	-114.8438	cal mol ⁻¹
$g_{13} - g_{33}^b$	1007.7600	cal mol ⁻¹
$g_{31} - g_{11}^b$	-793.4000	cal mol ⁻¹
$g_{23} - g_{33}^c$	1644.0484	cal mol ⁻¹
$g_{32} - g_{22}^c$	203.7691	cal mol ⁻¹
$\alpha_{12} = \alpha_{21}^a$	0.2983	
$\alpha_{13} = \alpha_{31}^b$	0.3000	
$\alpha_{23} = \alpha_{32}^c$	0.3704	

^a Datos obtenidos Gmehlig, Onken y Rarey Nieves. (1988). Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection 1b: Aqueous systems (Supplement 2). Alemania: Dechema.

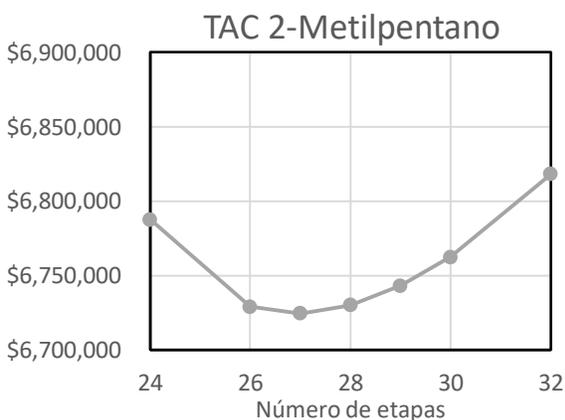
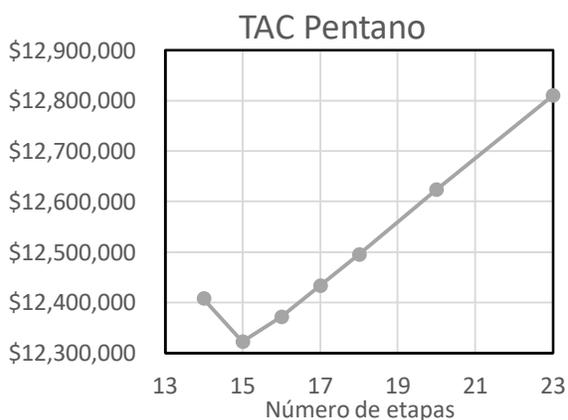
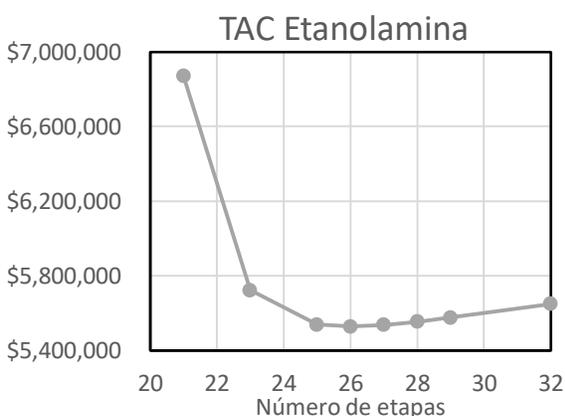
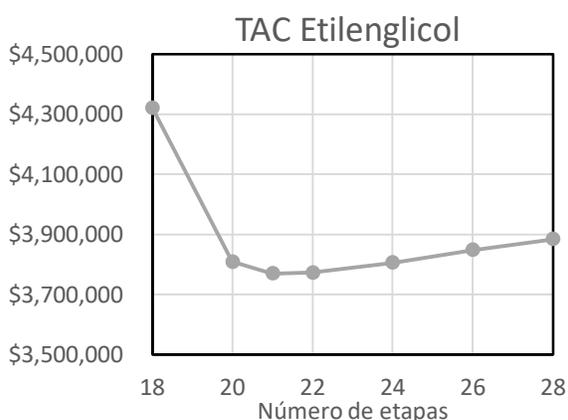
^b Datos obtenidos de Pla franco et al., (2013). Phase equilibria for the ternary systems ethanol, water + ethylene glycol or + glycerol at 101.3kPa. Fluid Phase Equilibria, 341,54-60. Los datos que se tomaron fueron los de la tabla 6. Parameters and deviations for different excess Gibbs free energy models for the two ternary systems at 101.3 kPa. Los autores presentaron después otro artículo mostrando unas correcciones a dicha tabla, no obstante, no cambiaron los valores para el modelo de NRTL.

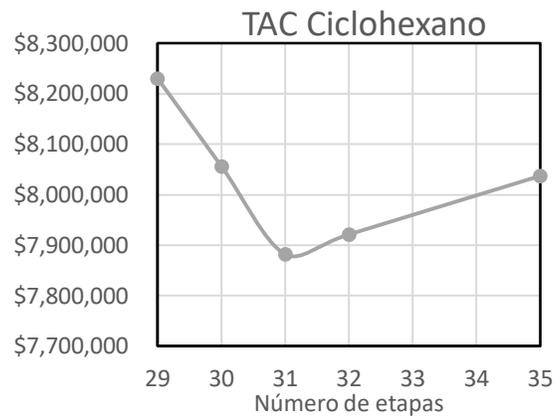
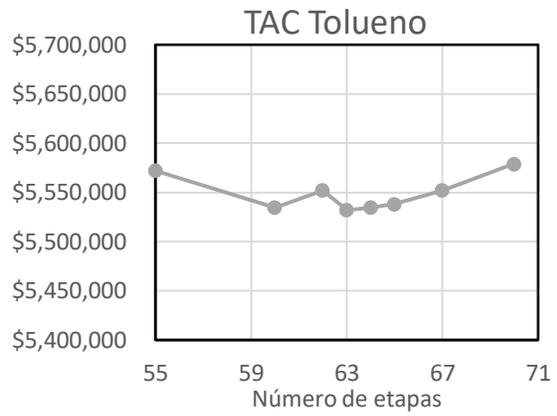
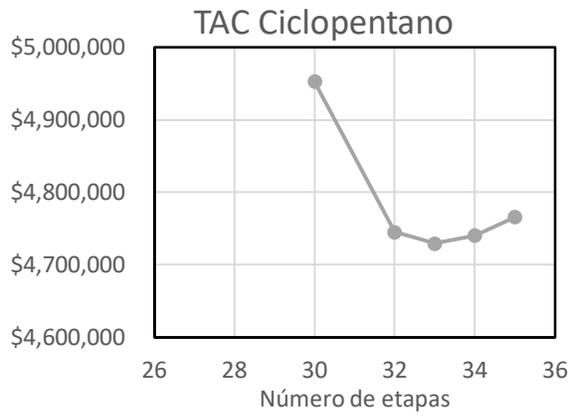
^c Datos obtenidos de Gmehlig, Onken y Art. (1988). Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection 2c: Organic Hidroxy Compounds: Alcohols (Supplement 1). Alemania: Dechema.

Anexo 5

Gráficas del diseño óptimo para cada solvente

Debido a que sólo se consideró el diseño de la torre extractiva de cada sistema, para incorporar el costo del solvente, se calculó su volumen a través del porcentaje de solvente ($\%S = S/F / (1 + S/F)$) y con el área activa del plato, ésta última se calculó a través de la geometría de los platos y del vertedero (datos tomados de Aspen). Se procedió de esta manera porque los diseños del proceso de destilación quedan fuera del alcance de la presente tesis, además que la información que se puede extraer de las curvas residuales concerniente a la síntesis del proceso se discutió con anterioridad.





Anexo 6

Parámetros de Aspen para el cálculo del coeficiente de fugacidad.

El modelo NRTL y variables que Aspen usa es el siguiente:

$$\ln Y_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{ki}} \right) \text{ for } T_{lower} \leq T \leq T_{upper}$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad G_{ii} = 1$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij} \ln T + f_{ij} T \quad \tau_{ii} = 0$$

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

Tabla A6.1 Parámetros de Aspen para el cálculo de las τ_{ij} y G_{ij} .

Componente i	Agua	Agua	Etanol
Componente j	Etanol	Etilenglicol	Etilenglicol
A_{ij}	3.4578	0.3479	14.8422
A_{ji}	-0.8009	-0.0567	-0.1115
B_{ij}	-586.0810	34.8234	-4664.4100
B_{ji}	246.1800	-147.1370	157.5940
C_{ij}	0.3000	0.3000	0.4700
D_{ij}	0.0000	0.0000	0.0000
E_{ij}	0.0000	0.0000	0.0000
E_{ji}	0.0000	0.0000	0.0000
F_{ij}	0.0000	0.0000	0.0000
F_{ji}	0.0000	0.0000	0.0000
T_{\min} (°C)	24.99	30.40	50.00
T_{\max} (°C)	100.00	196.70	190.00

Anexo 7

Obtención de los datos de los azeótropos formados con cada solvente y de las curvas residuales.

A parte de la literatura usada en este trabajo las temperaturas y composiciones de los azeótropos formados entre el agua y etanol con cada solvente se pueden obtener a través de Aspen. Para ello se siguen los siguientes pasos:

1.- Se seleccionan los componentes y el método termodinámico deseado.

The screenshot displays two panels from the Aspen Plus software interface. The top panel, titled "Components - Specifications", shows a table of selected components. The bottom panel, titled "Methods - Specifications", shows the configuration for the NRTL method.

Components - Specifications

Component ID	Type	Component name	Alias
WATER	Conventional	WATER	H2O
ETHANOL	Conventional	ETHANOL	C2H6O-2
MEK	Conventional	METHYL-ETHYL-KETONE	C4H8O-3

Methods - Specifications

Method name: **NRTL**

Property methods & options:

- Method filter: COMMON
- Base method: NRTL
- Henry components: [Empty]

Petroleum calculation options:

- Free-water method: STEAM-TA
- Water solubility: 3

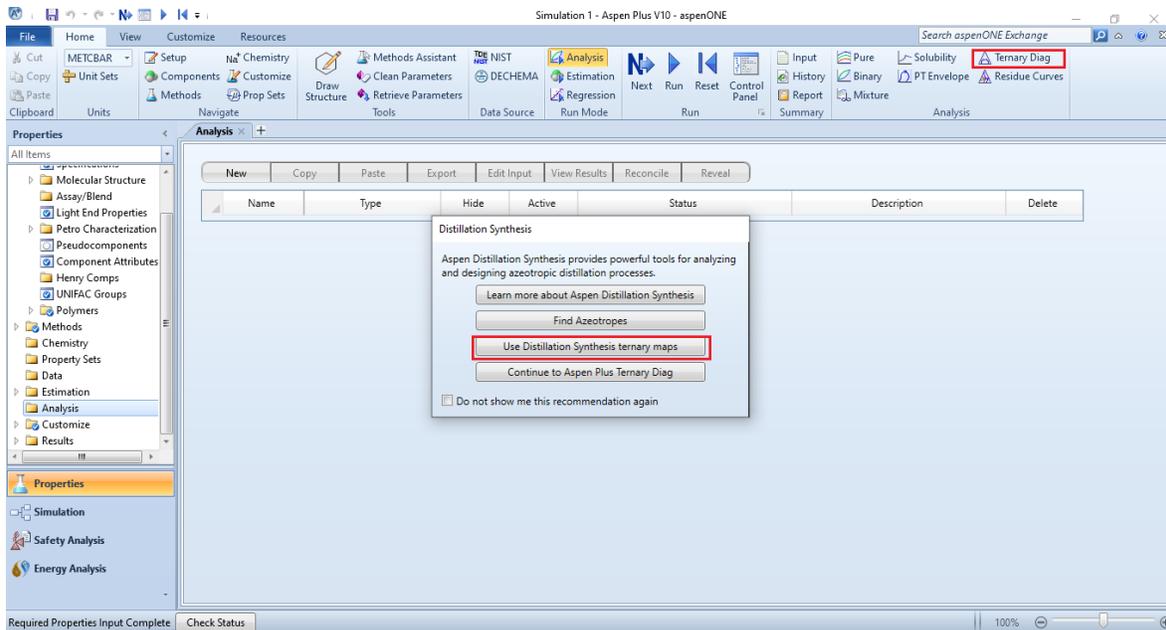
Electrolyte calculation options:

- Chemistry ID: [Empty]
- Use true components

Method configuration (Modify):

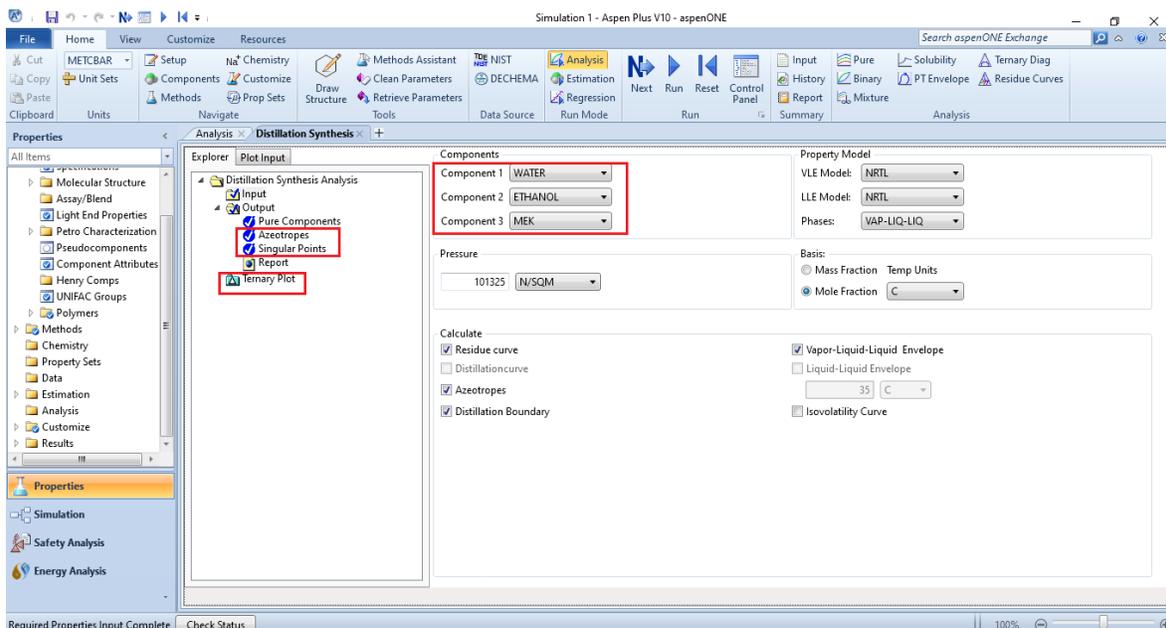
- Vapor EOS: ESIG
- Data set: 1
- Liquid gamma: GMRENON
- Data set: 1
- Liquid molar enthalpy: HLMX86
- Liquid molar volume: VLMX01
- Heat of mixing
- Poynting correction
- Use liquid reference state enthalpy

2.- Se selecciona del panel superior la opción "diagrama ternario", en la pantalla emergente se selecciona la opción "Usar síntesis de destilación de diagramas ternarios".



En la nueva pestaña se seleccionan los componentes de los cuales se quieren conocer los azeótropos y después se selecciona “azeótropos”, “puntos singulares” o “reporte” después de esto aparecerán los datos de los azeótropos existentes en el sistema. De esta forma es posible cambiar la presión del sistema que se encuentra a la derecha.

Si se desea trazar el patrón de las curvas residuales se selecciona la opción “Gráfico ternario”. Y en la nueva ventana se selecciona la opción “añadir curva”.



Anexo 8

Análisis del pH interno de la torre de extracción.

Se ha observado en la literatura que a bajas temperaturas (alrededor de 100 °C), los principales productos de descomposición del etilenglicol son los ácidos: glicólico, fórmico, acético y oxálico, no obstante, como intermediarios o productos finales se producen muchos otros (Matsumoto et al., 2014). Cabe mencionar que en presencia de catalizadores que completen la oxidación del etilenglicol (Evangelista, Avedisian y Tsang, 2012) o a temperaturas altas como 700 ó 1500 K (Kathrotia et al., 2017), la producción de CO y CO₂ son las más importantes. Las reacciones de disociación de los principales productos de degradación al igual que sus pKa se muestran en la Tabla A9.1, a partir de estos datos se observa que el ácido oxálico es la especie que impondrá el pH.

Santambrogio et al., (2015) realizó mediciones de pH de estos ácidos a 85 °C obteniendo como resultado un rango entre 1.7 a 3.5, sin embargo, las concentraciones de dicho artículo son mayores a las del sistema estudiado en el presente trabajo, no obstante, es importante a considerar, porque por un lado a esos niveles de pH la corrosión comienza a aumentar de manera abrupta y por otro, en el fondo de la torre se obtiene una corriente con una temperatura mayor a los 85 °C, por lo que si disminuye el pH por debajo de 3 se esperaría una corrosión interna elevada (Figura 3.6), sin embargo, en su trabajo no reporta que la acidez del medio y la corrosión estén relacionados.

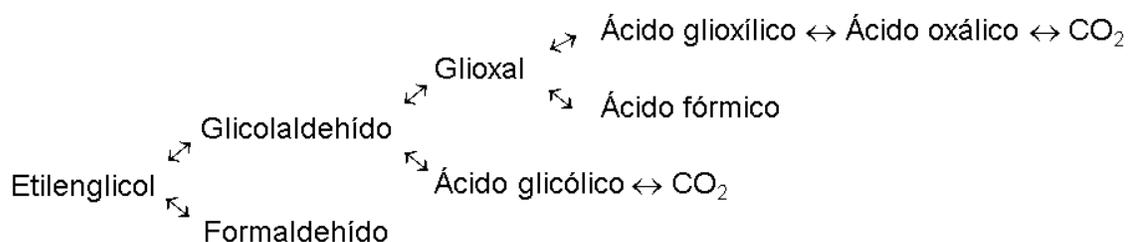
El mecanismo que sigue la descomposición del etilenglicol y la formación de los ácidos se encuentra en la Figura 3.7, la cual se obtuvo a partir de los trabajos de Matsumoto et al., (2014) y Livshits, Philosoph y Peled, 2007.

Tabla A9.1 Datos de pKa de los principales ácidos formados.

Compuesto	Reacción de disociación	pK _a ^a
Ácido oxálico	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \leftrightarrow \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}^+$	1.25
	$\text{HC}_2\text{O}_4^- \leftrightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}^+$	3.81
Ácido glicólico	$\text{HOCH}_2\text{COOH} \leftrightarrow \text{HOCH}_2\text{COO}^- + \text{H}^+$	3.83
Ácido fórmico	$\text{HCOOH} \leftrightarrow \text{HCOO}^- + \text{H}^+$	3.75
Ácido acético	$\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$	4.76

^a Santambrogio et al., (2015)

Figura A9.1 Mecanismo de descomposición del etilenglicol.



Al conocer la cantidad de las especies reactantes (etilenglicol y oxígeno) se calculó la concentración de ácido oxálico, posteriormente se determinó el grado de disociación del ácido y con ello se obtuvo el pH. Para obtener la constante de equilibrio y de disociación a 148.2 °C se utilizó la ecuación de Van't Hoff, los datos utilizados para ajustar el modelo del cálculo de la entalpía de reacción se encuentran en el anexo 9. En el caso de la entalpía de disociación del ácido oxálico se ajustó un modelo lineal, puesto que en el rango de 25 a 125 °C modela muy bien la tendencia de los datos ($R^2= 0.997$). Kettler, Palmer y Wesolowski, (1991), presentan un modelo para obtener el pKa de las disociaciones del ácido oxálico, no obstante, el pH obtenido con dicho modelo no cambia significativamente con el obtenido a través de la ecuación de Van't Hoff.

En el caso límite, es decir, al considerar que el total del oxígeno reacciona con el etilenglicol para formar el ácido oxálico, se obtuvo un pH de 3.9 debido al aumento de la temperatura en el fondo. De acuerdo a lo encontrado en la literatura el ácido oxálico se encuentra en bajas cantidades, mientras que los ácidos que se encuentran en mayor cantidad son el glicólico, seguido del acético y fórmico, por lo que el pH al fondo de la torre será mayor que el obtenido anteriormente. Esta posición se confirma de acuerdo a los datos reportados por Sandengen, Kaasa y Ostvold, (2007), ya que a partir de sus datos se puede obtener un pH representativo de las condiciones del fondo de la torre (148.2 °C y 90 % etilenglicol) el cual es de 6. Por otro lado, al utilizar los datos de Alharooni et al., (2016), los cuales realizaron experimentos a altas temperaturas (135-200 °C) con soluciones de etilenglicol al 67% mol, se obtiene un pH esperado de 5.9, lo cual es un valor muy cercano al anterior descrito. El rango de 3.9 a 6 no posicionan el pH como un problema para el proceso tratado, ya que de acuerdo a la figura 3.6 en dichos valores la corrosión se sitúa en lo normal. La corrosión esperada es de 0.01 in/año, no obstante, a partir de los datos de Widyanto y Suputra Wiguna, (2019) se estimó que para una solución 70 % etilenglicol le corresponde una corrosión de 0.03 in/año, lo cual es una corrosión tres veces mayor. Un estudio más extenso realizado por Agnew, Truitt y

Robertson, (1958) permiten estimar que para un rango de pH de 3.9 a 5.9 la corrosión esperada es de 3.1 a 4 mg/ (dm² h).

Cabe mencionar que al aumentar la concentración del etilenglicol la corrosión en el acero disminuye, esto se debe a que éste se adsorbe en el acero y protege al material de la corrosión causada por el agua (Danaee, Niknejad Khomami y Attar, 2012), esto a condiciones de pH entre 7 y 9 (Mercer y Wormwell, 1959), no obstante, a pH menores de 7 y a concentraciones mayores de 40 % de etilenglicol, la corrosión del acero aumenta (Agnew, Truitt y Robertson, 1958; Widyanto y Suputra Wiguna, 2019).

Debido a la corrosión el costo de mantenimiento aumenta, además que se producen iones contaminantes, para evitarlo se puede tomar medidas como: utilizar un enchapado interno en el equipo; utilizar un material especial (aleaciones con manganeso o molibdeno) y/o con un tratamiento especial; el uso de inhibidores; considerar una corrosión permisible en el diseño; o utilizar una sección con un empaque plástico. Entre los inhibidores que han mostrado ser exitosos contra el etilenglicol se encuentran el bórax, benzoato de sodio-nitrato de sodio y fosfato de trietanolamina- mercaptobenzotiazol de sodio (Jackson et al., 1965), cromato (Niknejad Khomami et al., 2013) o molibdato (Danaee, Niknejad Khomami y Attar, 2012). La pasivación no se sugiere debido a que al utilizar el etilenglicol se forma el CO₃²⁻, el cual puede reaccionar con algunos productos oxidados del material base dejando al descubierto la superficie activa del metal. Otras alternativas para evitar la corrosión es reducir la presión del sistema para que la temperatura en el fondo no sea tan alta o combinar el etilenglicol con otro solvente como glicerol o CaCl₂ (Gil et al., 2008).

El anterior análisis se restringió a la zona interna de la torre, no obstante, de igual modo en los rehervidores se debe considerar los cambios de pH debido a que la presencia de metales como cobre, soldadura, etc., pueden influir en operar a pH inferiores a 3, de acuerdo a lo reportado por Clifton, Rossiter y Brown, (1985), además obtuvieron experimentalmente que a 101 °C con una atmósfera carente de O₂ el pH no desciende tanto (pH= 6) como en el caso de cuando existe la presencia de este compuesto (pH= 2.4-3.9).

Anexo 9

Datos para el cálculo del pH



Tabla A8.1 Entalpía y energía de Gibbs en la reacción de oxidación del etilenglicol.

ΔG_r (kJ/mol) ^a	ΔH_r (kJ/mol) ^a
-845	-941

^a Takeguchi et al., (2011)

La concentración del O₂ en agua es de 8.3 mg/L (2.59x10⁻⁴ mol/L) a 25 °C (Globe, 2005)

Tabla A8.2 Masa molecular de los principales ácidos formados.

	Ácido			
	Oxálico	Glicólico	Fórmico	Acético
Masa molecular (g/mol)	90.03	76.05	46.03	60.05

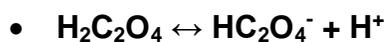


Tabla A8.3 Cambio en la entalpía de reacción para la reacción de disociación del ácido oxálico.

T(°C)	T(K)	ΔH_r (kJ/mol) ^a
0	273.15	1.1
25	298.15	-4.1
50	323.15	-7.7
75	348.15	-10.5
100	373.15	-13.1
125	398.15	-16.2

^a Kettler, Palmer y Wesolowski, (1991)

Se utilizó un modelo lineal para ajustar los datos anteriores, ya que se obtuvo que la ecuación lineal modela con una precisión similar a un modelo de segundo grado ($R_{\text{lineal}}=0.99691$ y $R_{\text{cuadrático}}=0.99808$).

