

# EVALUACIÓN DE LA DESHIDRATACIÓN DE ALCOHOL CARBURANTE MEDIANTE SIMULACIÓN DE PROCESOS

## EVALUATION OF FUEL ETHANOL DEHYDRATION THROUGH PROCESS SIMULATION

JULIÁN ANDRÉS QUINTERO<sup>1\*</sup>, MARÍA ISABEL MONTOYA<sup>1\*</sup>, ÓSCAR JULIÁN SÁNCHEZ<sup>2†\*</sup>  
CARLOS ARIEL CARDONA<sup>3\*</sup>

### PALABRAS CLAVE:

Evaluación energética, alcohol carburante, deshidratación, destilación.

### KEY WORDS:

Energetic evaluation, capital costs, fuel ethanol, dehydration, distillation

### RESUMEN

*La deshidratación de etanol juega un papel crucial en el proceso de obtención de alcohol carburante en especial cuando se consideran los costos del proceso global. Para la etapa de recuperación del producto proveniente de caldos de fermentación se han propuesto varias tecnologías las cuales comprenden generalmente una destilación convencional seguida de una etapa de deshidratación que se realiza por métodos como la destilación azeotrópica, la destilación extractiva, la destilación al vacío y la adsorción con tamices moleculares. En este trabajo se evaluó el efecto que tiene el tipo de sistema de separación sobre los costos de producción de etanol mediante el uso de simuladores de procesos. Entre las configuraciones estudiadas se encontró que el esquema de deshidratación con mejor desempeño correspondió a la adsorción con tamices moleculares que aunque exhibe altos costos de capital (US\$ 12.809.706) en comparación con la destilación azeotrópica y la destilación extractiva (US\$ 9.547.963 y 9.525.920 respectivamente), es el más eficiente energéticamente consumiendo 2.325,5 kcal/kg de producto, frente a 2.555,3, 2.958,6 y 3.682,7 kcal/kg para la destilación extractiva, destilación azeotrópica y destilación a vacío, respectivamente. Además, la deshidratación con tamices moleculares no involucra el uso de sustancias como solventes o arrastradores (benceno, ciclohexano, etilenglicol) que permanecen en las corrientes de residuo o quedan como trazas en el producto obtenido, siendo un proceso más limpio y amigable con el medio ambiente.*

Recibido para evaluación: Abril 18 de 2007. Aprobado para publicación: Junio 20 de 2007

1 Ingenieros Químicos, Estudiantes de Maestría en Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales.

2 Ingeniero Químico, M.Sc. en Biotecnología, Candidato a Doctor en Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales; Profesor Asociado Departamento de Ingeniería, Universidad de Caldas.

3 Ingeniero Químico, M.Sc. en Ingeniería Química de la Síntesis Orgánica, Doctor en Ingeniería Química, Profesor Asociado Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales.

\* Grupo de Investigación en Procesos Químicos, Catalíticos y Biotecnológicos. Universidad Nacional de Colombia sede Manizales

† Grupo de Investigación en Alimentos y Agroindustria, Departamento de Ingeniería, Universidad de Caldas

## ABSTRACT

*Ethanol dehydration plays a crucial role during fuel ethanol production process, especially when costs of the overall process are considered. For product recovery step from fermentation broth, several technologies have been proposed. These technologies include conventional distillation followed by dehydration methods like azeotropic distillation, extractive distillation vacuum distillation, and adsorption with molecular sieves. In this work, the effect that the type of separation system has on ethanol production costs was evaluated using process simulators. Among the studied configurations, adsorption with molecular sieves was the dehydration scheme with the best performance despite its higher capital costs (US\$ 12.809.706) compared to azeotropic and extractive distillation (US\$ 9.547.963 and 9.525.920, respectively). From energy viewpoint, adsorption using molecular sieves requires 2,325.5 kcal/kg of product, while 2,555.3, 2,958.6, and 3,682.7 kcal/kg are required for extractive, azeotropic and vacuum distillation, respectively. Additionally, dehydration with molecular sieves do not involve solvents or entrainers (i.e. benzene, cyclohexane, ethylenglycol), which finally remain in wastewater and in product stream as traces; thus, this technology is cleaner and more environmentally friendly.*

## INTRODUCCIÓN

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

Para la producción de etanol a partir de almidón es necesario llevar a cabo la hidrólisis de este polisacárido para convertirlo en azúcares fermentables, los cuales son transformados en alcohol mediante levaduras [1,2]. El almidón representa junto con la caña de azúcar, una de las materias primas que puede impactar el desarrollo agroindustrial del campo colombiano al fomentar el cultivo de especies de gran importancia económica y social como la yuca, el maíz, la papa, y aún de especies tropicales autóctonas con alto contenido de almidón como el bore.

El principal problema de la producción de bioetanol anhidro es el alto costo energético que conlleva su separación, ya que durante la etapa de fermentación se obtienen grandes cantidades de caldo de fermentación con bajas concentraciones de alcohol (entre 5-12% en peso) por lo que es necesario eliminar el exceso de agua.

El primer esquema que históricamente se propuso para la deshidratación de alcohol corresponde a la utilización de vacío para modificar el equilibrio líquido-vapor de las soluciones acuosas de etanol desplazando el

punto azeotrópico de tal forma que permita obtener un destilado con contenidos mínimos de agua.

Los métodos convencionales para la recuperación de etanol anhidro a partir del caldo de fermentación comprenden al menos tres etapas: (1) Destilación convencional del etanol diluido hasta una concentración cercana a su punto azeotrópico (95,57% en peso), (2) destilación extractiva o azeotrópica usando un tercer componente para romper el azeótropo y remover el agua restante, y (3) destilación para recuperar el tercer componente y reutilizarlo en el proceso. La recuperación del etanol por estos métodos implica el consumo de entre 50 y 80% de la energía total requerida en el proceso de fabricación de etanol vía fermentativa [3,4]. Entre los arrastradores que se utilizan más comúnmente para la destilación azeotrópica del alcohol se encuentran el benceno, el tolueno y el ciclohexano [5,6]. Para el caso de la destilación extractiva, los agentes extractores más utilizados son los glicoles como el etilenglicol y el butilenglicol.

El reciente interés en la búsqueda de procesos limpios y económicos, y el fortalecimiento de la legislación ambiental que restringe el uso de solventes tales como los utilizados en los procesos azeotrópicos y extractivos [4], ha llevado a la industria a enfocarse en la búsqueda de otro tipo de tecnologías tales como la destilación extractiva salina, la pervaporación y la deshidratación mediante adsorción con tamices moleculares. El uso de sales en algunos sistemas tales como etanol-agua puede mejorar la separación de los componentes y por tanto reducir el consumo energético en comparación con los métodos convencionales [7,8,9]. Sin embargo, la

destilación salina no ha sido del todo exitosa ya que se presentan problemas técnicos en la disolución y en la subsiguiente recristalización de la sal; además, se requiere de equipos construidos con materiales resistentes a la corrosión.

La combinación de procesos tiene como fin mejorar la eficiencia del proceso y reducir los costos. Para la deshidratación de etanol los procesos híbridos son las tecnologías más prometedoras, especialmente el sistema destilación-pervaporación [10], sin embargo, su uso a nivel industrial no se ha extendido ampliamente dado sus altos costos de capital y los problemas relacionados con la operación y durabilidad de las membranas.

Se ha propuesto destilar el caldo de fermentación hasta un 75-90% en peso de etanol, seguido por una adsorción del agua restante sobre adsorbentes como la sílica gel, óxidos de bario y materiales originados a partir de la biomasa como el maíz, el almidón de maíz y la celulosa [11].

La adsorción como un proceso de bajo consumo energético se ha convertido en una opción bastante atractiva en los últimos años. El equilibrio de adsorción y la cinética de la mezcla etanol-agua sobre tamices moleculares de tipo 3A, 4A, NaX o NaY se ha estudiado tanto en la fase líquida como en la fase de vapor. En la literatura se encuentran pocos reportes sobre la deshidratación de alcohol con tamices moleculares por variación de presión (Pressure Swing Adsorption) [12]. Esta técnica es ampliamente utilizada en la separación y purificación de mezclas gaseosas debido a la fácil y rápida desorción de la sustancia adsorbida (adsorbato) mediante la despresurización. En contraste, para la separación y purificación en fase líquida, el adsorbato usualmente es desorbido por medio de un solvente o por calentamiento. El uso de solventes implica su posterior recuperación, mientras el calentamiento requiere largos periodos para la desorción y un enfriamiento posterior para reiniciar la adsorción, lo cual baja la productividad de los lechos de adsorción y acelera su deterioro.

En este trabajo se compararon diferentes esquemas de separación para la obtención de alcohol carburante, evaluando desde el punto de vista de consumo energético, costos de capital y de fluidos de servicio la destilación a vacío, la destilación azeotrópica, la destilación extractiva y la deshidratación con tamices moleculares.

## PROCEDIMIENTO DE SIMULACIÓN

La simulación del esquema tecnológico de las etapas de fermentación y separación fue realizada usando el simulador de procesos Aspen Plus versión 11.1 (Aspen Technologies, Inc., EUA), empleando para el cálculo de los coeficientes de actividad de la fase líquida el modelo termodinámico Non-Random Two-Liquid (NRTL) y para la descripción del comportamiento de la fase de vapor la ecuación de estado de Hayden-O'Connell. Para el diseño conceptual de los esquemas de destilación se hizo uso de los mapas de curvas residuales aplicando los principios de la termodinámica topológica (análisis de la estática) [13].

Para la simulación de las diferentes tecnologías de deshidratación planteadas se aplicó el método aproximado DSTWU incorporado al Aspen Plus, el cual utiliza las ecuaciones y correlaciones de Winn-Underwood-Gilliland proporcionando una estimación inicial del número mínimo de etapas teóricas, de la relación mínima de reflujo, de la localización de la etapa de alimentación y de la distribución de los componentes. El cálculo riguroso de las condiciones de operación en las columnas de destilación se desarrolla con el módulo RadFrac basado en el método de equilibrio *inside-out* que utiliza las ecuaciones MESH (la ecuación de balance de masa, la ecuación de equilibrio de fases, la sumatoria de composiciones y la ecuación de balance de energía).

Se realizó el análisis de sensibilidad para estudiar el efecto de las principales variables de operación (relación de reflujo, temperatura de la corriente de alimentación, relación entre el solvente y la alimentación, etc.) sobre la pureza del etanol obtenido y el consumo energético de la operación. El resultado final es el establecimiento de las condiciones de operación que permiten desarrollar procesos de deshidratación eficientes energéticamente.

La estimación del consumo energético fue llevada a cabo con base en los resultados de la simulación teniendo en cuenta la energía térmica requerida en los intercambiadores y rehedidores; los costos de capital y fluidos de servicio se calcularon mediante el software Aspen Icarus Process Evaluator (Aspen Technologies, Inc., EUA).

Se simuló cuatro tecnologías para la deshidratación de etanol: destilación a vacío, destilación azeotrópica, destilación extractiva y adsorción con tamices

moleculares. Como corriente de alimentación del sistema se consideró el caldo de fermentación correspondiente a un proceso de obtención de etanol a partir de almidón de maíz. Este proceso comprende la molienda del grano; la licuefacción del almidón, es decir, el rompimiento de las cadenas de amilosa y amilopectina del almidón en oligosacáridos de menor peso molecular (dextrinas); la sacarificación y fermentación simultáneas (SSF), que conlleva la sacarificación de las dextrinas a glucosa y la fermentación de la glucosa a etanol, y finalmente la separación del caldo de fermentación, en donde se concentra y deshidrata el etanol.

La corriente de alimentación utilizada en este trabajo proviene de la simulación del proceso de sacarificación y fermentación simultáneas (SSF) reportada en un trabajo anterior [14]. En este trabajo se mostraron las tecnologías existentes para la obtención de etanol carburante a partir de dos materias primas, la caña de azúcar y el maíz; se realizó la selección del proceso más adecuado para ambas materias primas teniendo en cuenta factores económicos y ambientales y se simularon los procesos escogidos obteniendo resultados semejantes a los de los procesos reales correspondientes. La composición de esta corriente (con un flujo total de 152.153 kg/h igual para cada una de los esquemas de separación) se relaciona en la tabla 1. Algunos de los datos de las propiedades físicas de los componentes requeridos para la simulación fueron obtenidos del trabajo de Wooley y Putsche [15].

Cada esquema de separación incluyó dos tanques de desgasificación, en los que se elimina la mayor cantidad de dióxido de carbono proveniente de la fermentación; un lavador de gases (columna de absorción), en el que se recupera el 98% del etanol arrastrado en la

corriente de gases de fermentación y que es enviado a la primera columna de destilación; y un precalentador que lleva la corriente de alimentación de la primera columna de destilación a su punto de saturación. Es de anotar que estos esquemas de separación propuestos para la separación de etanol son aplicables a caldos de fermentación provenientes de otras materias primas diferentes a las amiláceas, como materiales con alto contenido en azúcares ó biomasa lignocelulósica.

Considerando que los simuladores de procesos empleados (Aspen Plus y Aspen Icarus Process Evaluator) son de tipo determinístico, es decir, para un mismo conjunto de datos de entrada se obtiene un solo conjunto de datos de salida (no tiene en cuenta la incertidumbre ni distribuciones probabilísticas de los resultados), y que además los esquemas simulados fueron sintetizados con base en diseño conceptual y datos bibliográficos, no se empleó un enfoque estadístico para el tratamiento de los resultados.

## DESCRIPCIÓN DE LOS PROCESOS DE DESHIDRATACIÓN DE ETANOL

### Concentración del caldo

Para la concentración del caldo se dispone de dos columnas de destilación. En la primera denominada columna de concentración, se concentra el etanol en el destilado hasta un valor de 50% en peso, obteniéndose en los fondos un gran volumen de agua que contiene tanto sólidos solubles como insolubles. Normalmente en los procesos industriales de obtención de etanol a partir de cereales, estos sólidos son posteriormente concentrados en un tren de evaporación para obtener

**Tabla 1.** Composición de la corriente de alimentación a la etapa de separación.

Componente	% en peso	Componente	% en peso	Componente	% en peso
Acetaldehído	trazas	Etanol	11,4000	Ác. linoleico	1,7100
Amoniaco	0,0326	Glucosa	0,2170	O <sub>2</sub>	trazas
CO <sub>2</sub>	10,8000	Glicerol	0,0015	Ac. Oleico	1,4000
Dextrinas	0,1960	A. Isoamílico	0,0032	Proteína	7,4400
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	trazas	Celulosa	1,1200	Lignina	0,0468
Agua	63,7000	Hemicelulosa	1,5000	Almidón	0,0137
Ceniza	0,3780				
Flujo total (kg/hr)	152,153,476*				

\* Flujo total de la corriente de alimentación a la etapa de separación

los llamados Granos Secos de Destilería y luego secados y adicionados al jarabe procedente de la evaporación para obtener los Granos Secos de Destilería con Solubles (DDGS, por sus siglas en inglés), los cuales son vendidos como alimento animal gracias a su alto contenido proteínico.

En la segunda torre (columna de rectificación) se obtiene un destilado con un contenido de 91% en peso de etanol. Ambas columnas de concentración hacen parte de todos los esquemas de separación simulados. Para el caso de la adsorción con tamices moleculares, existe una corriente de recirculación del regenerado hacia la columna de rectificación.

### Destilación a vacío

La destilación a bajas presiones o a vacío hace uso del cambio en el equilibrio de fases vapor-líquido a presiones inferiores a la atmosférica que conlleva a la desaparición del azeótropo por debajo de los 6 kPa. Para obtener un producto de alta pureza es necesario utilizar torres de deshidratación con un elevado número de etapas (por encima de 40), además de altas relaciones de reflujo. Estas condiciones implican costos de capital importantes (diámetros grandes de la columna) y altos costos energéticos debido al mantenimiento de condiciones de vacío en torres de destilación con gran cantidad de platos [16].

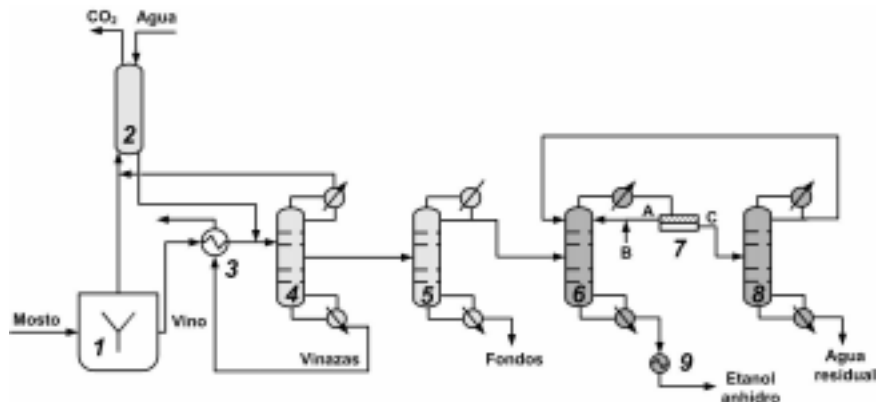
El destilado obtenido de la columna de rectificación es enviado a una columna que opera a presiones inferiores a 6 kPa, el destilado de esta columna consiste de etanol al 99,3% en peso.

### Destilación azeotrópica

Esta tecnología consiste en la adición de un arrastrador a la mezcla etanol-agua para que forme un nuevo azeótropo. El azeótropo que se forma es ternario (involucra tres componentes) y permite una separación más fácil en esquemas tecnológicos que involucran dos o tres columnas de destilación. Entre las sustancias más utilizadas como arrastradores para agregar a las mezclas de etanol-agua resultantes del proceso de fermentación se cuentan el benceno, el tolueno, el *n*-pentano y el ciclohexano.

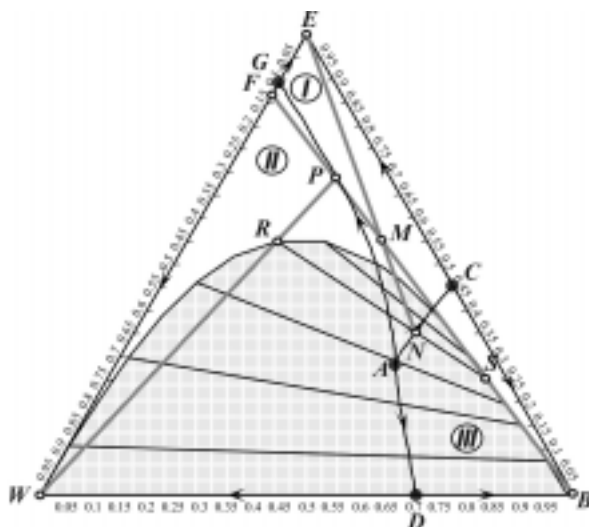
En el caso del benceno, el proceso consiste de una columna de deshidratación (la columna de destilación azeotrópica propiamente dicha) que es alimentada con la mezcla que contiene 90-92% de etanol procedente de la columna de rectificación (ver Figura 1). A esta columna se le agrega en el plato superior el benceno. De la parte inferior de la columna azeotrópica se retira etanol con una concentración de agua menor al 1% mientras que los vapores de salida de la parte superior de la columna, que corresponden a una mezcla con la composición igual o cercana a la del azeótropo ternario, se condensan y se envían a un separador líquido-líquido. Debido a las propiedades de la mezcla, el azeótropo ternario se encuentra en la región de inmiscibilidad del sistema etanol-agua-benceno (ver Figura 2), por lo que una vez condensado se separa en dos fases líquidas: una fase con un alto contenido de benceno que se recircula como reflujo a la columna azeotrópica, y la otra fase con un mayor contenido de agua que se alimenta a una columna más pequeña para la recuperación del arrastrador (columna

**Figura 1.** Esquema tecnológico para la separación y deshidratación de etanol por destilación azeotrópica usando benceno como arrastrador.



Fermentador. 2. Lavador de gases. 3. Precalentador. 4. Columna de concentración. 5. Columna de rectificación. 6. Columna azeotrópica. 7. Separador de líquidos. 8. Columna de recuperación del arrastrador. 9. Enfriador del producto. A – corriente rica en benceno, B – corriente de reposición de benceno, C – corriente rica en agua.

**Figura 2.** Diagrama ternario del equilibrio vapor-líquido-líquido para el sistema etanol-agua-benceno a 1 atm de presión.



Las composiciones están dadas en fracción molar.  $E$  – etanol ( $T_{eb} = 78,3^{\circ}\text{C}$ ),  $W$  – agua ( $T_{eb} = 100,0^{\circ}\text{C}$ ),  $B$  – benceno ( $T_{eb} = 80,13^{\circ}\text{C}$ ),  $A$  – azeótropo ternario ( $T_{eb} = 63,9^{\circ}\text{C}$ ),  $G$  – azeótropo binario etanol-agua ( $T_{eb} = 78,1^{\circ}\text{C}$ ),  $C$  – azeótropo binario etanol-benceno ( $T_{eb} = 67,8^{\circ}\text{C}$ ),  $D$  – azeótropo binario agua-benceno ( $T_{eb} = 69,2^{\circ}\text{C}$ ). Los números romanos indican las regiones de destilación.

despojadora). El destilado de la columna despojadora tiene una concentración importante de benceno, por lo tanto esta corriente se recircula a la columna azeotrópica o al separador. De los fondos de la columna despojadora se obtiene agua. Si estos fondos tienen una cantidad importante de etanol, se recirculan a la columna de concentración. De esta manera se logra la separación del etanol y el agua y se recupera el arrastrador. Al ser el proceso continuo, el benceno se está recirculando constantemente dentro del sistema; sin embargo pequeñas cantidades de este compuesto abandonan el esquema con la corriente de etanol o en la corriente de agua, por lo que se implementa una corriente de reposición de benceno que se alimenta en el primer plato de la columna azeotrópica como se indicó más arriba, o se mezcla con la corriente de reflujo proveniente del separador y que ingresa a esta misma columna. El benceno requerido es de 17.980 kg/h, sin embargo sólo es necesario reponer 17 kg/h gracias a la recirculación proveniente de la columna de recuperación.

Las propiedades de equilibrio de fases son cruciales para el diseño de un esquema de destilación azeotrópica, el cual se puede representar en el diagrama ternario de la Figura 2 para el caso del benceno utilizando los principios de la termodinámica topológica (análisis de la estática) [13]. Para efectos de claridad en el diagrama se em-

plean unidades de fracción molar, aunque el análisis es idéntico cuando se emplean unidades de fracción másica. La alimentación de la mezcla inicial etanol-agua se indica en el diagrama con el punto  $F$ . La adición de benceno a esta mezcla binaria se indica por la línea recta  $FB$  y se hace de tal forma que el punto  $M$  que representa el estado pseudo inicial del sistema dentro de la columna azeotrópica esté dentro de la región de destilación I. Esta región está delimitada por las dos separatrices del sistema las cuales coinciden en el azeótropo ternario de mínimo punto de ebullición. Las fronteras de destilación definen las restricciones del proceso por cuanto ninguna operación de destilación (indicada por líneas rectas de balance) puede tener destilados y fondos cuyas composiciones estén en regiones diferentes. Al trazar una línea de balance correspondiente a la destilación a fondo formulado para el punto  $M$  (la prolongación de la recta  $EM$  hasta la frontera de destilación indicada por la curva  $AC$ ) se obtienen unos fondos con una composición correspondiente al etanol puro  $E$  y un destilado con una composición cercana al azeótropo ternario y que se representa por el punto  $N$ . La composición de este destilado corresponde a la zona de inmiscibilidad del sistema, por lo que el destilado se separa en dos fases líquidas indicadas por los puntos  $R$  y  $S$  que se determinan siguiendo las líneas de reparto del equilibrio líquido-líquido. El punto  $R$  representa la fase líquida con mayor contenido de agua (el refinado). Por su parte el punto  $S$  representa la fase líquida con mayor contenido de benceno (el extracto) lo que se evidencia por su mayor proximidad al vértice  $B$  del diagrama en comparación con el punto  $R$ ; la corriente con la composición del punto  $S$  es la que se recircula como reflujo a la columna azeotrópica. Por su parte, la corriente del refinado se somete a destilación en la columna despojadora lo que se representa por la línea de balance  $WRP$  que está situada en la región de destilación II. La composición del punto  $P$  corresponde a la composición de la corriente del destilado de la columna despojadora y que se recircula ya sea a la columna azeotrópica o al separador. Este tipo de análisis permite predecir el comportamiento del sistema sin llevar a cabo un estudio riguroso del mismo, lo que se conoce como un método aproximado o método corto (conocido en inglés como *short-cut method*). Estos métodos aproximados permiten obtener información valiosa para el modelamiento riguroso del sistema. En particular, la aplicación de este tipo de métodos cortos facilita la especificación de las condiciones de operación de las columnas en los simuladores comerciales que emplean modelos rigurosos.

## Destilación extractiva

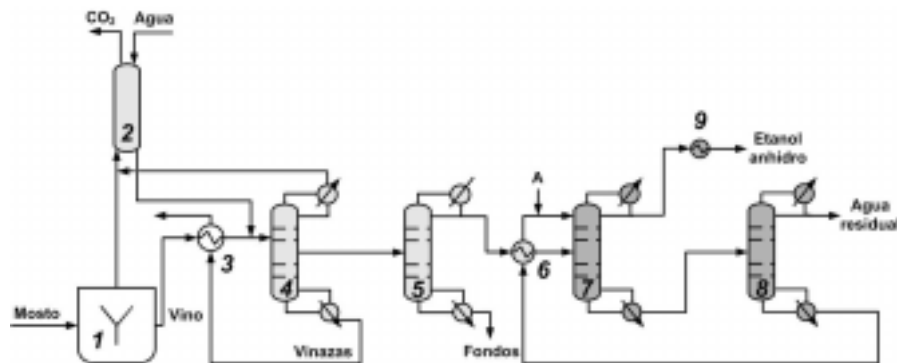
En este tipo de destilación se agrega una tercera sustancia denominada agente extractivo o disolvente, la cual modifica la volatilidad relativa de los componentes de la mezcla etanol-agua sin formar nuevos azeótropos, permitiendo de esta forma la separación. El disolvente agregado debe ser de baja volatilidad para que su separación en la segunda torre de destilación en donde se recupera, sea mucho más fácil, así como tener un punto de ebullición alto. No obstante se ha sugerido que la alta viscosidad relativa de los disolventes empleados en la destilación extractiva podría disminuir la eficiencia de la transferencia de masas [17]. En calidad de disolvente se ha utilizado tradicionalmente el etilenglicol, pero los costos energéticos son mayores comparados con la destilación azeotrópica con benceno. Sin embargo se ha indicado que bajo condiciones de operación específicas, la destilación extractiva puede ser competitiva energéticamente [18]. De hecho en un trabajo previo que implicó la simulación de la deshidratación de las mezclas de etanol-agua procedentes de caldos de fermentación por destilación extractiva y azeotrópica [19], se comprobó la posibilidad de tener menores costos energéticos en la destilación extractiva con etilenglicol.

El esquema de deshidratación de etanol mediante destilación extractiva se ilustra en la Figura 3 para el caso del etilenglicol. El disolvente se alimenta unos platos más arriba que la corriente de etanol que proviene de la columna de rectificación. A diferencia de la destilación azeotrópica, en la columna extractiva se recupera el etanol deshidratado por el destilado mientras que de los fondos se retira una corriente con composición ternaria en

donde se concentra la casi totalidad del etilenglicol. Esta corriente se envía a la columna de recuperación del disolvente donde merced a su baja volatilidad se recupera el etilenglicol en los fondos, los cuales se recirculan a la columna extractiva. En el destilado de la columna de recuperación se recupera el agua de la mezcla inicial. Cuando se recircula el etilenglicol es necesario disminuir su temperatura a un valor de 80°C para poder alimentarlo a la columna extractiva y así garantizar una mejor separación. Lo anterior se logra intercambiando calor con la corriente de alimentación de esta columna [19]. Para evitar la posible descomposición del etilenglicol debido a su alta temperatura de ebullición, la columna de recuperación se opera a 0,2 atm de tal manera que la temperatura de los fondos no alcance los 150°C, temperatura a la cual se puede degradar.

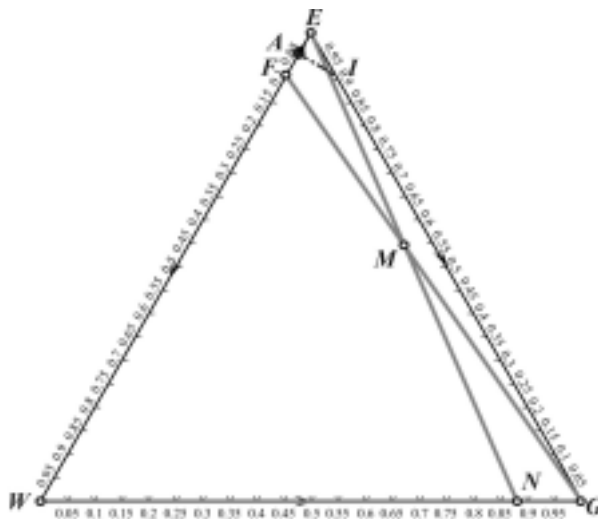
El efecto del disolvente en este caso se puede considerar como de "ruptura" del azeótropo binario etanol-agua. El etilenglicol modifica de tal manera la volatilidad relativa del componente clave, el etanol, que éste se puede retirar mediante separación directa. En la Figura 4 se ilustra el esquema de la destilación extractiva en este caso. A la mezcla inicial  $F$  se le adiciona el disolvente lo que se representa por la recta  $FG$ . El punto  $M$  indica el estado inicial del sistema dentro de la columna extractiva. La curva a trazos  $AI'$  representa aquellas composiciones con una volatilidad relativa igual a la unidad (curva de isovolatilidad). Como el punto  $M$  se encuentra en la región donde la volatilidad relativa de las mezclas ternarias son mayores a la unidad, su destilación a destilado formulado es posible, lo cual se representa por la línea de balance  $EM$  que se prolonga hasta el punto  $N$  en la base del diagrama correspondiente a las mezclas binarias

**Figura 3.** Esquema tecnológico para la separación y deshidratación de etanol por destilación extractiva usando etilenglicol como disolvente.



1. Fermentador. 2. Lavador de gases. 3. Precalentador. 4. Columna de concentración. 5. Columna de rectificación. 6. Intercambiador de calor. 7. Columna extractiva. 8. Columna de recuperación del disolvente. 9. Enfriador del producto. A – corriente de reposición de etilenglicol.

**Figura 4.** Diagrama ternario del equilibrio vapor-líquido para el sistema etanol-agua-etilenglicol a 1 atm de presión.



Las composiciones están dadas en fracción másica. E – etanol ( $T_{eb} = 78,3^{\circ}\text{C}$ ), W – agua ( $T_{eb} = 100,0^{\circ}\text{C}$ ), G – etilenglicol ( $T_{eb} = 197,1^{\circ}\text{C}$ ), A – azeótropo binaria etanol-agua ( $T_{eb} = 78,1^{\circ}\text{C}$ ).

agua-etilenglicol. De esta manera se obtiene un destilado de etanol puro y unos fondos que contienen agua y etilenglicol y que corresponden a la corriente que se alimenta a la columna de recuperación. La destilación en esta columna a partir del punto de composición N implica la obtención de un destilado de agua pura (punto W) y unos fondos con etilenglicol puro (punto G) los cuales se recirculan a la columna extractiva.

El etilenglicol requerido para lograr la deshidratación es de 17900 kg/hr, sin embargo, sólo es necesario reponer 50 kg/hr gracias a la recirculación proveniente de la columna de recuperación.

### Adsorción con tamices moleculares

La adsorción es otra de las operaciones unitarias ampliamente usadas en la industria para la deshidratación del etanol. En esta operación, la mezcla etanol-agua pasa a través de un equipo generalmente cilíndrico que contiene un lecho de material adsorbente. Debido a la diferencia de afinidad de las moléculas del etanol y del agua con respecto al adsorbente, esta última queda atrapada en el lecho a través de fenómenos de transporte superficial, mientras el etanol pasa a través del mismo aumentando su concentración en la corriente de salida del aparato.

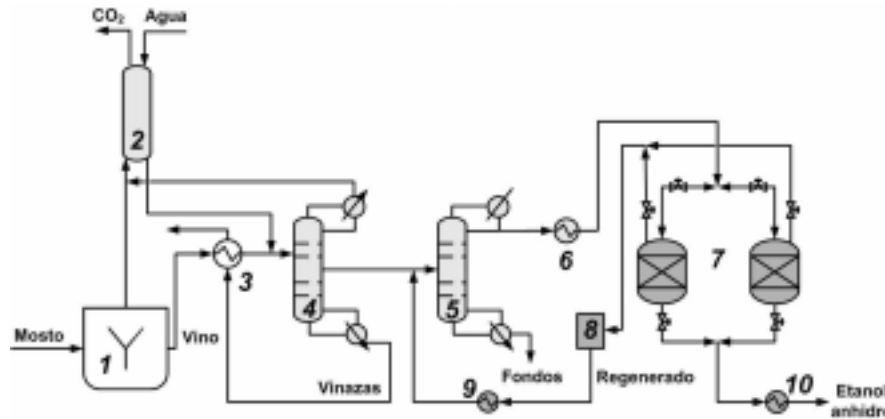
La adsorción de agua empleando tamices moleculares ha sido la tecnología que más se ha desarrollado en los

últimos años en la industria del alcohol carburante para deshidratar el etanol y que ha venido reemplazando a la destilación azeotrópica. Los tamices moleculares son materiales granulares rígidos de forma esférica o cilíndrica elaborados a partir de aluminosilicatos de potasio. Se clasifican de acuerdo al diámetro nominal de la gran cantidad de poros internos que poseen y que dan acceso al volumen libre intersticial que se encuentra en la estructura microcristalina de estos materiales. Para la deshidratación de etanol se emplean tamices con un diámetro promedio de los caminos intersticiales de 3 Angstroms (tamices Tipo 3?). La molécula de agua tiene un diámetro menor que el de los caminos intersticiales de este tipo de tamices, mientras que la de etanol no; además, el agua puede adsorberse en la superficie interna de los caminos de la estructura del tamiz molecular. Las moléculas de agua pueden invadir la estructura interior de los tamices a diferencia de las moléculas de etanol que, debido a su mayor tamaño, pasan a través del espacio entre las partículas de los tamices y abandonan el lecho sin adsorberse. Estas características los hacen muy adecuados para la separación de las mezclas etanol-agua resultantes de la destilación convencional [3].

La operación de adsorción requiere que una vez saturado el lecho del adsorbente con la sustancia a separar, se debe realizar la liberación de la misma (desorción) para permitir la reutilización del material adsorbente (ciclo de regeneración). Para la regeneración de los tamices se requiere de gas caliente, lo cual los deteriora rápidamente en especial si el lecho se alimenta en fase líquida durante el ciclo anterior de adsorción de agua. Para contrarrestar este deterioro se desarrolló la tecnología de adsorción por vaivén de presión (Pressure Swing Adsorption, PSA) que implica el uso de dos lechos de adsorción. Mientras uno de los lechos produce vapores de etanol anhidro supercalentados bajo presión, el otro se regenera en condiciones de vacío recirculando una pequeña porción de los vapores supercalentados de etanol a través de los tamices saturados (ver Figura 5). La alimentación del sistema se lleva a cabo con los vapores de la columna de rectificación; por su parte los vapores alcohólicos obtenidos en el ciclo de regeneración y que pueden contener un 28% de agua, se recirculan a la columna de rectificación [19,20]. De esta manera se prolonga la vida útil de los tamices por varios años, lo que a su vez representa costos bajísimos relacionados con el reemplazo del material adsorbente y por ende costos de operación reducidos [3, 12].



**Figura 5.** Esquema tecnológico para la separación y deshidratación de etanol por adsorción usando tamices moleculares.



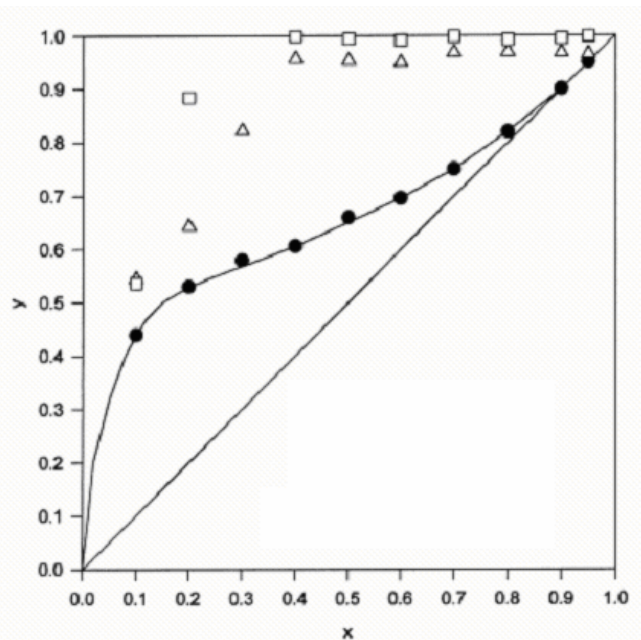
1. Fermentador. 2. Lavador de gases. 3. Precalentador. 4. Columna de concentración. 5. Columna de rectificación. 6,9. Intercambiadores de calor. 7. Tamices moleculares. 8. Tanque de regenerado. 10. Enfriador del producto.

En la Figura 6 se presentan datos experimentales del equilibrio líquido-vapor (ELV) del sistema etanol-agua en presencia de tamices moleculares a 70°C. Como se puede observar el ELV es alterado como resultado de la presencia de los tamices lo que permite superar el punto azeotrópico. La alteración del ELV debido a los tamices moleculares se debe al efecto del campo de fuerza ejercido por el tamiz sobre los componentes de la mezcla. Este efecto es una función de la polaridad de cada componente, de tal forma que las interacciones intermoleculares entre el tamiz molecular y el componente más polar serán más grandes que aquellas entre el tamiz y el componente de menor polaridad. Así, la composición en la fase vapor del componente más polar será menor en la ausencia de tamiz bajo las mismas condiciones. De acuerdo a lo anterior, y teniendo en cuenta que el agua es más polar que el etanol en la fase líquida, su concentración en la fase vapor bajo la presencia de tamiz molecular se espera sea menor que en el caso contrario.

Para este trabajo se consideró que la adsorción se lleva a cabo en fase de vapor, por lo que el destilado de la columna de rectificación no se condensa y además es sobrecalentado a 116°C para ingresarlo a la columna de adsorción. El ciclo de operación de las columnas de adsorción consta de presurización de la columna (se efectúa con los vapores provenientes de la rectificación), adsorción de agua (tiempo en el que se retira producto) y desorción de agua (se efectúa con una porción de los vapores del producto). La desorción se simula mediante la tecnología PSA a una presión de vacío de 0,14 atm.

Los vapores provenientes de la desorción son recirculados a la torre de rectificación donde se recupera el etanol utilizado. Mientras una de las columna opera obteniendo etanol al 99,5 % en peso, la otra se regenera. El ciclo completo dura alrededor de 10 min.

**Figura 6.** Diagrama x-y de la mezcla etanol-agua con tamices moleculares de 3 y 4.



"x" y "y" son las fracciones másicas en la fase líquida y vapor, respectivamente. • datos obtenidos sin tamiz molecular, □ datos obtenidos con tamiz molecular de 3Å, △ datos obtenidos con tamiz molecular de 4 Å. Fuente: [21].

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La tendencia actual en la aplicación y diseño de procesos tiene como uno de los requisitos fundamentales la eficiencia energética de las operaciones de transformación y separación. Los procesos de deshidratación de etanol no escapan a esta tendencia y por lo tanto el consumo de energía demandado en la producción de un kilogramo de etanol anhidro es uno de los principales parámetros para la evaluación de una tecnología en particular.

La tabla 2 presenta los consumos energéticos de las tecnologías de deshidratación estudiadas, calculados mediante simulación. Estos resultados corresponden a la energía térmica necesaria para llevar a cabo estos procesos.

Al comparar los consumos energéticos se encuentra que la tecnología de tamices moleculares presenta el valor más bajo, lo que la hace más competitiva y de mayor interés para su estudio e implementación. Lo anterior coincide con lo expresado por Madson y Monceaux [3] sobre las ventajas de esta tecnología. Los altos consumos de la destilación a bajas presiones se encuentran directamente relacionados con elevados números de reflujo y la generación de condiciones de vacío.

En la destilación azeotrópica y la destilación extractiva el uso de dos torres adicionales para la deshidratación y recuperación del arrastrador o del disolvente, respectivamente, incrementa igualmente el consumo energético. Adicionalmente, la convergencia de la simulación para el proceso de deshidratación mediante destilación azeotrópica empleando benceno fue difícil y requirió la realización de varias corridas de simulación sucesivas a fin de lograr una correcta aproximación a los resultados reportados en diferentes fuentes [6,22]. Este comportamiento se puede explicar por la aparición de múltiples estados estables y la presencia de una sensibilidad paramétrica respecto a pequeños cambios en la presión de la columna azeotrópica cuando el arrastrador es benceno [23]. Los resultados de la simulación indican que la destilación extractiva puede ser competitiva energéticamente en comparación con la destilación azeotrópica (ver tabla 2), lo cual fue sugerido previamente por Meirelles et al., [18].

Además del consumo energético, otro parámetro importante en la selección de la mejor alternativa tecnológica son los costos de inversión inicial y de operación que conlleva la implementación de las tecnologías para

Tabla 2. Consumo energético para la deshidratación de etanol.

<i>Tecnología</i>	<i>kcal/kg de etanol</i>
<b>Destilación a vacío</b>	3 682,7
<b>Destilación azeotrópica</b>	2 958,6
<b>Destilación extractiva</b>	2 555,3
<b>Tamices moleculares</b>	2 325,5

la etapa de separación. Para ello, en la tabla 3 se presentan los resultados obtenidos mediante simulación de los costos de capital y de operación correspondientes a las cuatro tecnologías estudiadas.

En cuanto a los costos de capital la mayor inversión requerida corresponde a la destilación a vacío, los cuales están asociados tanto a la altura y número de platos de la columna como a su diámetro. La deshidratación por tamices moleculares, también incurre en elevados costos de capital como consecuencia de la complejidad del sistema de automatización y control que implica el manejo alternado de diferentes regímenes de presión durante la operación del sistema de tamices, característico de la tecnología PSA. Finalmente los costos de la destilación extractiva y la destilación azeotrópica son los menores, notándose una diferencia muy pequeña entre ellos, siendo más económica la destilación azeotrópica si se mira desde el punto de vista de costos por kilogramo de producto (ver tabla 3).

En la tabla 4 se muestra la composición de la corriente de producto obtenida para cada una de las tecnologías estudiadas. El uso de sustancias ajenas al proceso como solventes o arrastradores implica la presencia de estos componentes (aunque en bajas concentraciones) no sólo en la corriente de producto (como se observa en la tabla 4) sino también en las corrientes residuales del sistema, lo que genera una carga contaminante adicional que debe ser tratada y que en el caso de sustancias tóxicas como el benceno representa un gran riesgo para la salud humana y los ecosistemas cercanos a los sitios de vertimiento de estas corrientes. Además la presencia de dichas sustancias también puede ocasionar altos niveles de riesgo en la operación de la planta, como en el caso del etilenglicol donde la torre de recuperación debe operar a vacío para evitar explosiones.

## CONCLUSIONES

La destilación a vacío tiene consumos energéticos y costos de capital tan altos que actualmente no es atrac-

**Tabla 3.** Costos de capital y costos de operación (en US\$) para las diferentes tecnologías de separación.

Resultados	Unidades	Destilación a vacío	Destilación azeotrópica	Destilación extractiva	Tamices moleculares
Producción	kg/año	141.560.084	142.609.349	141.897.940	142.726.998
Costos totales de capital	US\$	14.156.063	9.547.963	9.525.920	12.809.706
Costos totales de operación	US\$/año	11.539.808	8.943.642	8.023.714	7.730.563
Fluidos de servicios	US\$/año	9.063.508	7.113.850	6.266.715	5.821.429
Mano de obra	US\$/año	600.000	600.000	600.000	600.000
Costos de	US\$/año	381.000	78.200	75.100	191.000
Otros	US\$/año	1.495.300	1.151.592	1.081.899	1.118.134
Costos unitarios de capital	US\$/kg	0,1000	0,0670	0,0671	0,0897
Costos unitarios de operación	US\$/kg	0,0815	0,0627	0,0565	0,0542

**Tabla 4.** Composición de la corriente de producto obtenida para cada tecnología (porcentaje en peso).

	Destilación a vacío	Destilación azeotrópica	Destilación extractiva	Tamices moleculares
Flujo másico (kg/h)	17826,2	17737,2	17840,9	17695,0
Etanol, %	99,294	99,558	99,529	99,480
Agua, %	0,705	0,341	0,391	0,520
Benceno, %	-	0,101	-	-
Etilenglicol, %	-	-	0,080	-

tiva para su implementación. La poca amigabilidad ambiental de la destilación azeotrópica con benceno y la existencia de tecnologías con menores costos operativos como los tamices moleculares y la destilación extractiva, hacen de esta tecnología un proceso utilizado cada vez menos. Igualmente el uso de agentes de separación que estarán presentes tanto en la corriente de producto (en pequeñas cantidades) como en las corrientes que son enviadas a la etapa de tratamiento de aguas residuales, y el costo adicional de dichas sustancias, hacen a la deshidratación con tamices moleculares la mejor alternativa para la deshidratación de etanol a pesar de tener unos costos de capital altos. Finalmente, la simulación de procesos se constituye en una potente herramienta para el diseño de las etapas de separación y purificación en procesos biotecnológicos. Así mismo, se demuestra la importancia de utilizar un adecuado enfoque termodinámico para el estudio de las separaciones en procesos biológicos.

## REFERENCIAS

- [1] WOOLEY, R. et al. Process design and costing of bioethanol technology: a tool for determining the status and direction of research and development. *Biotechnol. Prog.*, 1999. Vol. 15 p. 794-803.
- [2] MIELENZ, J. Ethanol production from biomass: technology and commercialization status. *Current Opinion in Microbiology*, 2001. Vol. 4 p. 324–329.
- [3] MADSON, P. y MONCEAUX D. Fuel ethanol production. Kelsall D.R., Murtagh J.E. *The Alcohol Textbook*. Nottingham: University Press, Lyons T.P., 1995. p. 257-268.
- [4] SZITKAI, Z. et al. Optimization of hybrid ethanol dehydration systems. *Chemical Engineering and Processing*, 2002. Vol. 41 p. 631–646.
- [5] MORTAHEB, H. y KOSUGE, H. Simulation and optimization of heterogeneous azeotropic distillation process with a rate-based model. *Chemical Engineering and Processing*, 2004. Vol. 43 p. 317–326.
- [6] CHIANESE, A. y ZINNAMOSCA, F. Ethanol dehydration by azeotropic distillation with a mixed-solvent entrainer. *The Chemical Engineering Journal*, 1990. Vol. 43 p. 59 – 65.
- [7] SÁNCHEZ, Oscar y CARDONA, Carlos. Producción biotecnológica de alcohol carburante II: Integración de procesos. *INTERCIENCIA*. Caracas, Venezuela, 2005. Vol. 30 no. 11 p. 679-686.
- [8] PINTO, R.; WOLF-MACIEL, M. y LINTOMEN L. Saline extractive distillation process for ethanol purification. *Computers and Chemical Engineering*, 2000. Vol. 24 p. 1689-1694.

- [9] LIGERO E., y RAVAGNANI, T. Dehydration of ethanol with salt extractive distillation: a comparative analysis between processes with salt recovery. *Chemical Engineering and Processing*, 2003. Vol. 42 p. 543-552.
- [10] SZITKAI, Z. et al. Optimization of hybrid ethanol dehydration systems. *Chemical Engineering and Processing*, 2002. Vol. 41 p. 631-646.
- [11] VARELI, G.; DEMERTZIS, P. y AKRIDA-DEMERTZI, K. Effect of regeneration thermal treatment of cellulosic and starchy materials on their capacity to separate water and ethanol. *Journal of Cereal Science*, 2000. Vol. 31 p. 147-154.
- [12] GUAN, Jianyu. y HU, Xijun. Simulation and analysis of pressure swing adsorption: ethanol drying process by the electrical analogue. *Separation and Purification Technology*, 2003. Vol. 31 p. 31-35.
- [13] PISARENKO, Y. et al. Reactive distillation design: analysis of the process statics. *Reviews in Chemical Engineering*, 2001. Vol. 17 no. 4 p. 253-325.
- [14] CARDONA, Carlos et al. Simulación de procesos para la obtención de etanol a partir de caña de azúcar y maíz. *Scientia et Technica*, 2005. Vol. XI no. 28 p. 87-192.
- [15] WOOLEY, R. y PUTSCHE, V. Development of an ASPEN PLUS physical property database for biofuels components. Golden, Colorado: National Renewable Energy Laboratory, Technical Report NREL/MP-425-20685, 1996.
- [16] SÁNCHEZ, Oscar y CARDONA, Carlos. Producción biotecnológica de alcohol carburante II: integración de procesos. *Interciencia*, 2005. Vol. 30 no. 11 p. 679-686.
- [17] MEIRELLES, A. y TELIS, V. Mass transfer in extractive distillation of ethanol/water by packed columns. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1994. Vol. 27 no. 6 p. 824-827.
- [18] MEIRELLES, A.; WEISS, S. y HERFURTH, H. Ethanol dehydration by extractive distillation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1992. Vol. 53 p. 181-188.
- [19] MONTOYA, Maria et al. Efecto del esquema de separación de producto en la producción biotecnológica de alcohol carburante. En: *II SIMPOSIO SOBRE BIOFÁBRICAS. (2º.: 2005 : Medellín)* Ponencia del II seminario sobre biofábricas. Medellín : UNAL Medellín, 2005.
- [20] WOOLEY, R. et al. Lignocellulosic biomass to ethanol process design and economics utilizing co-current dilute acid prehydrolysis and enzymatic hydrolysis : current and futuristic scenarios. Golden, CO, USA: National Renewable Energy Laboratory. Technical Report NREL/TP-580-26157, 1999. 123 p.
- [21] BANAT, Fawzi; ABU AL-RUB, Fahmi y SIMANDL, Jana. Analysis of vapor-liquid equilibrium of ethanol-water system via headspace gas chromatography : effect of molecular sieves. *Separation and Purification Technology*, 2000. Vol. 18 p. 111-118.
- [22] LUYBEN, William. Control of a multiunit heterogeneous azeotropic distillation process. *AIChE Journal*, 2006. Vol. 52 no. 2 p. 623-637.
- [23] WOLF MACIEL, M. y BRITO, R. Evaluation of the dynamic behavior of an extractive distillation column for dehydration of aqueous ethanol mixtures. *Computers and Chemical Engineering*, 1995. Vol. 19 no. suppl. p. S405-S408.