

# PRODUCCIÓN DE ETANOL ABSOLUTO POR DESTILACIÓN EXTRACTIVA COMBINADA CON EFECTO SALINO

## PRODUCTION OF ANHYDROUS ETHANOL BY EXTRACTIVE DISTILLATION WITH SALT EFFECT

CÉSAR VÁSQUEZ

*Grupo Procesos Físicoquímicos Aplicados, Universidad de Antioquia, cvasquez545@gmail.com*

CRISTÓBAL RUIZ

*Grupo Procesos Físicoquímicos Aplicados, Universidad de Antioquia, tobalgro@gmail.com*

DIEGO ARANGO

*Grupo Procesos Físicoquímicos Aplicados, Universidad de Antioquia, darango42@gmail.com*

ROSARIO CAICEDO

*Grupo Procesos Físicoquímicos Aplicados, Universidad de Antioquia, rcaicedo@udea.edu.co*

MAURICIO SÁNCHEZ

*Grupo Procesos Físicoquímicos Aplicados, Universidad de Antioquia, msanchez@udea.edu.co*

LUIS RÍOS

*Grupo Procesos Físicoquímicos Aplicados, Universidad de Antioquia, larios@udea.edu.co*

GLORIA RESTREPO

*Grupo Procesos Físicoquímicos Aplicados, Universidad de Antioquia, gloma@udea.edu.co*

Recibido para revisar 6 de Octubre de 2005, aceptado 13 de Marzo de 2006, versión final 11 de Abril de 2006

**RESUMEN:** Se presentan los resultados sobre la destilación extractiva de mezclas etanol-agua con polialcohol PAW y las sales  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{KCOOCH}_3$  disueltas en él, utilizando una relación volumétrica 1:1 de etanol-agua a polialcohol y una concentración de 0.1 g/mL de sal en el polialcohol. Se encontró que el polialcohol PAW modificó el comportamiento azeotrópico de la mezcla etanol-agua según el tipo de sal usada y que presenta ventajas respecto a otros agentes de separación anteriormente reportados, desde el punto de vista de manipulación, costos y grado de modificación del azeótropo agua-etanol. Se propone un proceso industrial de destilación extractiva con sales disueltas en polialcohol PAW, que podría competir con los métodos tradicionales para producir etanol absoluto; el cual modificaría las volatilidades relativas de la mezcla, mejorando la eficiencia de separación, disminuyendo el consumo de energía, tamaño y costo de equipos, evitando problemas de corrosión y manejo de sólidos frecuentes en otros procesos.

**PALABRAS CLAVE:** Agua-etanol, Azeótropo, Destilación extractiva, Efecto salino, Polialcoholes.

**ABSTRACT:** The results about extractive distillation of water-ethanol mixtures with PAW polyalcohol containing  $\text{CaCl}_2$  and  $\text{KCOOCH}_3$  salts dissolved in the polyalcohol, using a unitary volumetric relation water-ethanol mixture to polyalcohol and a concentration of 0.1 g/mL of each salt in the polyalcohol are presented. It was found that the polyalcohol PAW modified the water-ethanol azeotropic behavior as a function of the salt used. The PAW polyalcohol showed advantages concerning other separation agents previously used from standpoint of costs and water-ethanol azeotrope modification. A new extractive distillation industrial process using PAW polyalcohol dissolved salts is proposed; it would modified the relative volatilities of the mixture, improving separation efficiency, diminishing energy requirements, size and equipment costs, avoiding solids handling and corrosion which are frequently found in conventional separation processes.

**KEY WORDS:** Water-ethanol, Azeotrope, Extractive distillation, Salt effect, Polyalcohols.

## 1. INTRODUCCIÓN

La separación de mezclas azeotrópicas en fracciones de elevada pureza constituye uno de los problemas técnicos y económicos más importantes y retadores de la industria de procesos químicos. Las políticas ambientales como la entrada en vigencia a partir del mes de Septiembre de 2005, de la Ley 693 de 2001 del Ministerio de Minas y Energía de Colombia, donde se reglamenta que la gasolina debe contener un 10% en volumen de etanol, el cual por limitaciones técnicas debe poseer un contenido muy bajo de agua, obligan a desarrollar procesos rentables para la producción de etanol anhidro.

Las mezclas etanol-gasolina, poseen una baja tolerancia al agua, la cual disminuye al incrementar el porcentaje de etanol o la temperatura. Si la temperatura del motor de un vehículo baja y se sobrepasan los valores máximos permitidos de contenido de agua se forman dos fases se comienzan a generar problemas en el funcionamiento del motor. En este sentido, la producción de etanol anhidro se convierte en una prioridad a nivel ambiental, tecnológico y económico. En tal dirección, los resultados de la presente investigación se convierten en una contribución importante hacia el desarrollo de un proceso industrial tecnológicamente factible, sin embargo, es necesario realizar un estudio económico para determinar su viabilidad.

Tradicionalmente, la separación del sistema etanol-agua se hace con destilación azeotrópica, usando benceno, pentano o dietil éter como solventes, o mediante destilación extractiva empleando etilenglicol o gasolina; estas tecnologías, sin embargo, involucran altos costos de capital y de operación [1]. El uso del pentano, por ejemplo, es efectivo pero requiere altas presiones, mientras que con etilenglicol la proporción del solvente en el alimento es demasiado alta, normalmente 5:1, lo que incrementa el consumo energético [2]; además el etilenglicol es de difícil manejo por su toxicidad, ya que causa irritación de ojos, nariz y garganta y la exposición repetida puede

causar daños a los riñones y al cerebro; por otra parte, éste es un líquido combustible cuyo punto de inflamabilidad es 111°C y al incendiarse produce gases venenosos; además esta sustancia debe tratarse como un teratógeno, es decir, un agente ambiental que causa anomalías morfológicas cuando hay exposición entre la tercera y la novena semana de gestación [3].

Para romper o desplazar el azeótropo también se puede aprovechar el *efecto salino*, el cual se presenta cuando una sal se disuelve en una solución de líquidos y altera el equilibrio termodinámico, e incluso puede afectar la solubilidad del sistema [4,5]. Generalmente, dado que la sal es un componente no volátil, sólo está presente en la fase líquida mientras que el vapor en equilibrio tiene la mayor concentración del componente en el cual la sal es menos soluble. Los iones de la sal tienen tendencia a aglomerarse preferencialmente con moléculas de los componentes más polares, por eso la selectividad y la magnitud del efecto de la sal sobre la composición de la fase vapor depende de la diferencia de solubilidades individuales de la sal con los componentes líquidos [2,6,7].

En la década de los 30's, aparece como alternativa el proceso HIAG (licenciado por DEGUSSA en Alemania) que se implementó en cerca 100 plantas con capacidades de producción superiores a 43000 ton/año; este proceso utilizaba una mezcla 70/30 de  $\text{KCOOCH}_3$  y  $\text{NaCOOCH}_3$  como agente de separación para romper el azeótropo [8], pero el problema de corrosión en los equipos, generado por el manejo de las sales, lo han ido desplazando de la producción industrial. Con el tiempo, se han utilizado nuevas sales y solventes buscando hacer más factible el proceso desde el punto de vista técnico y económico. Black [1], comparó los costos energéticos de los diferentes métodos (destilación azeotrópica, destilación extractiva con solventes y destilación extractiva con sales) para obtener etanol anhidro y encontró que la destilación extractiva utilizando  $\text{CaCl}_2$  presentó los requerimientos de energía más bajos entre los sistemas comparados. El proceso para la producción de etanol absoluto usando  $\text{CaCl}_2$  fue desarrollado y patentado por Zeitsch [9] y

consiste en una columna, a presión atmosférica, de preconcentración y una columna de destilación extractiva con sal (columna de deshidratación) operada a 0.34 atm; el vapor que sale de la primera columna se alimenta a la columna de deshidratación, cuyo reflujo es etanol saturado con  $\text{CaCl}_2$ .

La destilación extractiva con una combinación de sal y solvente como agente de separación (estudio que se inició en los años sesentas) permite obtener productos de alta pureza; este proceso integra destilación extractiva tradicional con el principio del efecto salino, en donde la disolución de la sal, la reutilización y el transporte son mejorados por el solvente, con la ventaja adicional de que la cantidad de agente de separación necesario se reduce en un 500%, lo cual disminuye los requerimientos energéticos de manera sustancial [10]. Actualmente, se conocen varios procesos que usan sales disueltas en etilenglicol [10,11], sin embargo, considerando las restricciones que se deben tener por seguridad industrial con relación al manejo del etilenglicol dada su alta toxicidad, se está investigando otro tipo de solventes como agentes de separación que permitan desarrollar procesos factibles técnicamente, menos riesgosos y más rentables.

En este trabajo se logró desarrollar un proceso para remover el azeótropo etanol-agua a la presión atmosférica de Medellín (646 mmHg) empleando el polialcohol PAW, mezclas polialcohol PAW- $\text{CaCl}_2$ , y mezclas polialcohol PAW- $\text{KCOOCH}_3$  como agentes mejoradores de la separación. La ventaja que ofrece esta sustancia comparativamente con otros solventes anteriormente usados, como el etilenglicol, son su baja peligrosidad, la disponibilidad de sus componentes en el mercado y el excelente efecto mostrado en la ruptura del azeótropo agua-etanol.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Materiales

En las pruebas experimentales se trabaja con etilenglicol, mezcla de polialcoholes,  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{KCOOCH}_3$  de grado comercial. El etanol que se usa para la preparación de las mezclas de diferente concentración es de grado analítico con una concentración del 99.5% v/v.

### 2.2 Equipos

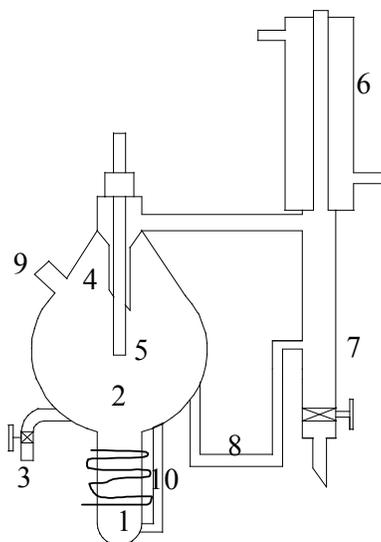
Para la destilación extractiva de la mezcla etanol-agua con sales disueltas en un polialcohol se utiliza un destilador OTHMER modificado, el cual se muestra en la figura 1. El equipo construido de vidrio borosilicato y que opera a la presión atmosférica de Medellín (646 mm Hg), se aísla térmicamente con una chaqueta de manta cerámica recubierta externamente de una capa de aluminio brillante para minimizar las pérdidas de calor hacia el ambiente y permitir el establecimiento del equilibrio del sistema. El sistema se calienta con una cinta de calentamiento THERMOLYNE BriskHeat recubierta de silicona, y la temperatura se mantiene constante con un controlador PID Maxtermo MC-2038 con una precisión de  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ . La temperatura se sensa continuamente sumergiendo un termopar tipo J en la fase líquida. Las muestras de vapor y líquido se recogen en sendos viales y se llevan a una cámara de refrigeración, para evitar pérdidas por evaporación de etanol. El sistema alcanza la estabilidad gracias al reflujo continuo que se genera con un condensador, el cual se enfría con una mezcla agua-polietilenglicol a  $-10^\circ\text{C}$ . La muestra de vapor se toma usando una jeringa de  $10\text{ cm}^3$ .

La determinación de la concentración de las fases se hace en un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 6890N equipado con una columna Carbowax de 30 m de longitud y  $0.25\ \mu\text{m}$  de diámetro interno, usando un flujo de 2 mL/min de hidrógeno como gas de arrastre. En el método cromatográfico que se usa, la temperatura del horno comienza a  $60^\circ\text{C}$  y se lleva hasta  $170^\circ\text{C}$  con una rapidez de calentamiento de  $40^\circ\text{C}/\text{min}$ , y se mantiene durante 2 minutos; la temperatura del

inyector y del detector de conductividad térmica es 180°C.

### 2.3 Procedimiento experimental

Inicialmente se mezcla etanol al 99.5% con el agente de separación, luego se carga en el destilador, y se comienza el calentamiento en la celda y la refrigeración en el condensador.



1. Resistencia eléctrica
2. Celda contenedora de la mezcla
3. Válvula toma muestra de fase líquida
4. Salida de vapor
5. Termopar conectado a controlador PID
6. Condensador
7. Acumulador de condensado
8. Ducto para recirculación
9. Válvula toma muestra de fase vapor
10. Tubo de agitación

**Figura 1.** Destilador Othmer modificado  
**Figure 1.** Modified Othmer's still

Cuando el acumulador del condensado se rebosa se genera un sobreflujo que permite que el destilador trabaje a reflujo total, después de 1 hora, cuando la temperatura se estabiliza, se toman las muestras de las dos fases y se inyectan al cromatógrafo.

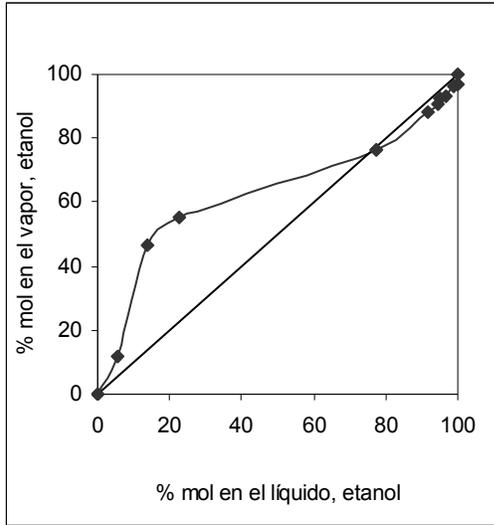
Para mantener constante el volumen de la mezcla y para variar su composición se adiciona agua y agente de separación, nuevamente, después de 1 hora se toman muestras y se continúa con este procedimiento hasta recorrer todas las composiciones requeridas.

### 3. RESULTADOS

Las pruebas experimentales se llevan a cabo utilizando como agentes de separación: etilenglicol,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{KCOOCH}_3$ , polialcohol PAW, polialcohol PAW- $\text{CaCl}_2$  y polialcohol PAW- $\text{KCOOCH}_3$ . Los tres primeros agentes han sido reportados en la literatura [10,11] y son la base de procesos industriales actuales de deshidratación de etanol. El aporte de este trabajo consiste en la evaluación individual del polialcohol PAW y de las mezclas del polialcohol PAW con sales disueltas, como agentes de separación del azeótropo etanol-agua.

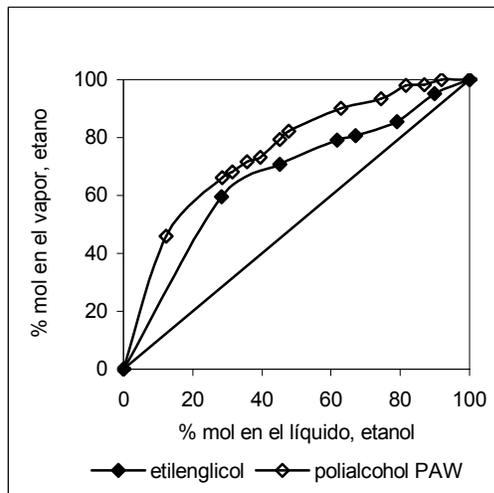
La figura 2 muestra la curva de equilibrio a la presión local de la ciudad de Medellín (646 mm Hg) en la cual se observa que el azeótropo se presenta en el 78% mol de etanol.

Dado que uno de los sistemas de separación reportados más eficiente en cuanto al grado de separación es el que usa etilenglicol [10,11], se realiza una prueba de separación de un 1.a mezcla 1:1 en volumen de etanol-agua a etilenglicol en la celda de destilación, encontrándose que efectivamente se rompe el azeótropo formado a 646 mm Hg, según se puede apreciar en la figura 3. Al comparar este comportamiento con el del polialcohol PAW, se observa que este último rompe el azeótropo de manera más efectiva, es decir, que genera una mayor separación de la curva de equilibrio respecto a la línea de referencia.



**Figura 2.** Equilibrio líquido-vapor del sistema agua-etanol

**Figure 2.** Liquid-vapor equilibrium of water-ethanol system

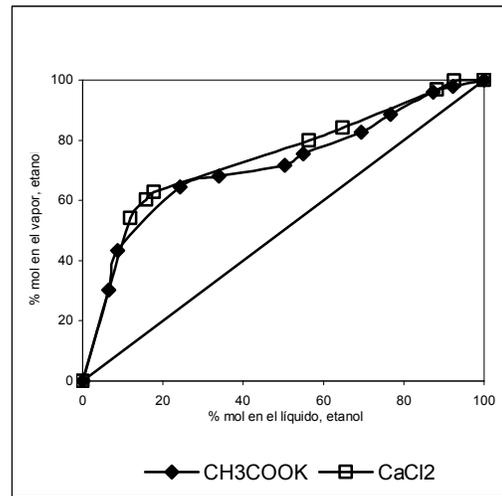


**Figura 3.** Equilibrio líquido-vapor para el sistema agua-etanol con los polialcoholes

**Figure 3.** Liquid-vapor equilibria of water-ethanol system with polyalcohols

El efecto salino sobre el comportamiento azeotrópico de la mezcla agua-etanol se estudia con la adición de  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{KCOOCH}_3$ , de manera separada, en concentraciones que varían desde el 2% hasta el 10%, en peso volumen (g sal / mL de mezcla agua-etanol). En la figura 4 se muestran las curvas de equilibrio que se obtienen para las concentraciones de sal

que presentan el mayor efecto sobre el azeótropo, las cuales corresponden a las mayores concentraciones de sal estudiadas, 0.1 g sal / mL agua-etanol. La concentración de  $\text{CaCl}_2$  que se usa en el presente trabajo, la cual es menor de 16.7% p/p, en base libre de sal, que utilizó Nishi [12], muestra resultados similares a los anteriormente reportados en cuanto se logra romper completamente el azeótropo, permitiendo obtener etanol anhidro. Los resultados experimentales del presente trabajo concuerdan con los resultados de la simulación realizada por Llano y Aguilar [13], quienes empleando un modelo riguroso para columnas de destilación extractiva con efecto salino demostraron, desde el punto de vista teórico, la posibilidad de obtener alcohol absoluto mediante la destilación extractiva con  $\text{CaCl}_2$ .

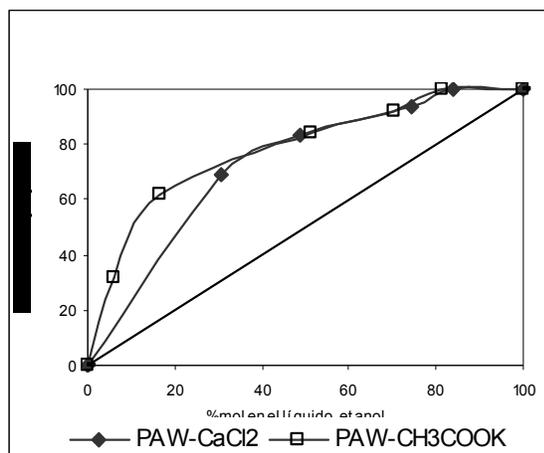


**Figura 4.** Equilibrio líquido-vapor para el sistema agua-etanol con las sales

**Figure 4.** Liquid-vapor equilibria of water-ethanol system with salts

El  $\text{KCOOCH}_3$  es más eficiente en la remoción del azeótropo que el  $\text{CaCl}_2$ , ya que la curva de equilibrio está más distanciada de la línea de 45°, adicionalmente el  $\text{KCOOCH}_3$  es más soluble y menos corrosivo que el  $\text{CaCl}_2$ , sin embargo, el acetato es más costoso e higroscópico. Los datos obtenidos confirman lo reportado por Zhou y Duan [11], quienes encontraron que el  $\text{KCOOCH}_3$  aumenta la volatilidad relativa del etanol respecto al agua, en comparación con el  $\text{CaCl}_2$ .

El efecto salino combinado con la destilación extractiva con solventes sobre el azeótropo de la mezcla agua-etanol se estudia con la adición separada de  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{KCOOCH}_3$  al polialcohol PAW. Los agentes de separación son mezclas con concentraciones de sales que varían desde el 2% hasta el 10% p/v (0.02 a 0.1 g sal / mL de polialcohol PAW) y con una relación volumétrica unitaria de polialcohol-sal a mezcla etanol-agua. En el estudio del efecto combinado de las sales disueltas en el polialcohol PAW se reportan los equilibrios para mezclas con una relación volumétrica 1:1 de etanol-agua y polialcohol PAW con una concentración de 0.1g sal / mL de solvente. La figura 5 muestra el efecto de las sales sobre el azeótropo para las mayores concentraciones de sal; los resultados encontrados indican que en ambos casos se rompe el azeótropo, pero el sistema con  $\text{KCOOCH}_3$  presenta el mayor efecto.



**Figura 5.** Equilibrio líquido-vapor del sistema agua-etanol con el las sales disueltas en el polialcohol PAW

**Figure 5.** Liquid-vapor equilibria of water-ethanol system with salts dissolved in PAW polyalcohol

La modificación debida a la adición de sales y solventes a la mezcla agua-etanol se verifica con la volatilidad relativa,  $\alpha_{rel} = k_{etanol}/k_{agua}$  ( $k=y/x$ ), de los diferentes sistemas, como se muestra en la tabla 1.

**Tabla 1.** Volatilidades relativas del etanol en los sistemas estudiados

**Table 1.** Relatives volatilities of ethanol in studied systems

Mezcla	Volatilidad relativa, $\alpha_{rel}$
Etanolo-agua	1.00
Etanol-agua-etilenglicol	1.57
Etanol-agua- $\text{CaCl}_2$	2.90
Etanol-agua- $\text{KCOOCH}_3$	2.36
Etanol-agua-polialcohol PAW	4.93
Etanol-agua-polialcohol PAW- $\text{CaCl}_2$	5.35
Etanol-agua-polialcohol PAW- $\text{KCOOCH}_3$	4.82

Para concentraciones globales alrededor de la composición azeotrópica de la mezcla agua-etanol, se observó que tanto el etilenglicol, como el acetato de potasio y el cloruro de calcio rompen el azeótropo y aumentan la volatilidad relativa; sin embargo, el polialcohol PAW hace que  $\alpha_{rel}$  sea prácticamente el doble de la obtenida con la adición de etilenglicol.

La adición de  $\text{KCOOCH}_3$  al polialcohol PAW, en las concentraciones empleadas en este trabajo, no muestra efectos significativos sobre el comportamiento de éste, a diferencia del etilenglicol donde la volatilidad relativa presenta un aumento del 30% cuando se le adiciona esta sal [11]. Cuando se adiciona  $\text{CaCl}_2$  al polialcohol PAW la volatilidad relativa ( $\alpha_{rel}=5.35$ ) aumenta considerablemente con respecto al polialcohol PAW ( $\alpha_{rel}=4.93$ ).

#### 4. CONCLUSIONES

El polialcohol PAW muestra ser un mejor agente de modificación del azeótropo agua-etanol que el etilenglicol; el  $\text{KCOOCH}_3$  modifica el azeótropo agua-etanol de manera menos efectiva que el  $\text{CaCl}_2$ . En ambos casos se hace referencia al

mejor desempeño del agente de separación en cuanto se logra una mayor separación de la curva de equilibrio con respecto a la línea de 45°, lo que implica desde el punto de vista del diseño de las columnas de destilación, que se alcance la separación deseada con un número menor de etapas para el fraccionamiento. Adicionalmente, esto implica un equipo de menor diámetro ya que se manejarían menores flujos para la obtención de un alcohol de alta pureza, y posiblemente bajos costos representados en el consumo del polialcohol PAW, ya que es más económico que el etilenglicol. Los requerimientos energéticos y los costos de los equipos posiblemente también bajarían.

La adición de  $\text{CaCl}_2$  al polialcohol PAW, en las concentraciones utilizadas, mejora el efecto del polialcohol PAW como agente de separación solamente en un 8%. Es necesario realizar un estudio de factibilidad económica para determinar si se justifica el uso de esta sal.

En un trabajo futuro, los datos de equilibrio obtenidos para los diferentes sistemas estudiados en este trabajo, se correlacionarán con diferentes modelos termodinámicos para determinar el que mejor se ajuste, esto permitirá diseñar una columna de destilación empacada para evaluar el comportamiento del polialcohol PAW a escala piloto, con miras a desarrollar un proceso industrial rentable para la obtención de etanol anhidro.

**NOTA:** Por el momento la naturaleza del polialcohol PAW se mantiene en reserva mientras se adelanta el proceso de registro de la patente.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero del Comité para el Desarrollo de la Investigación (CODI) y al grupo de investigación en Procesos Físicoquímicos Aplicados (PFA) de la Universidad de Antioquia por el apoyo económico y asistencia técnica brindada.

### REFERENCIAS

- [1] BLACK, C. Distillation modeling of ethanol recovery and dehydration processes for ethanol and gacohol, *Chem. Eng. Prog.*, 9, 78-85, 1980.
- [2] BARBA, DIEGO, BRANDANI, VINCENZO, DI GIACOMO, GABRIELE. Hyperazeotropic ethanol salted-out by extractive distillation. Theoretical evaluation and experimental check, *Chem. Eng. Sci.*, 40, 2287-2292, 1985.
- [3] The Merk Chemical Databases, En: <http://chemdat.merck.de> [consultado 5 de abril de 2005].
- [4] ILIUTA, MARÍA, THYRION, FERNAND. Effect of calcium chloride on the isobaric vapor-liquid equilibrium of 1-propanol + water. *J. Chem. Eng. Data.*, 41, 402-408, 1996.
- [5] SUN, TONGFAN., BULLOCK, KERRY, TEJA, AMYN. Correlation and prediction of salt effect on vapor liquid equilibrium in alcohol-water-salt system, *Fluid Phase Equilib.*, 219, 257-264, 2004.
- [6] FURTER, W. F. Extractive distillation by salt effect, *Adv. Chem. Series*, 115, 35-45, 1972.
- [7] MERANDA, D., FURTER W. F. Salt effect on vapor liquid equilibrium: some anomalies", *AIChE J.*, 1, 103-108, 1974.
- [8] FURTER, W. F., Extractive distillation by salt effect, *Chem. Eng. Commun.*, 116, 35-40, 1992.
- [9] ZEITSCH, K. J., German Patent DE 37 27 171, 1989.
- [10] LEI, ZHINGANG, WANG, HONGYOU, ZHOU, RONGQI, DUAN, Zhanting. Influence of salt added to solvent on extractive distillation. *Chem. Eng. J.*, 87, 149-156, 2002.
- [11] ZHOU, RONGQI, DUAN, ZHANTING. Extractive distillation with salt in solvent. Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing (China), 1-6, 2004.
- [12] NISHI Y. Vapor-Liquid equilibrium relations for the system accompanied by hypothetical chemical reaction containing salt. *J. Chem. Eng. Japan*, 8, 187-191, 1975.
- [13] LLANO MARIO, AGUILAR, JAIME. Modelling and simulation of saline extractive distillation columns for the production of absolute ethanol. *Computers Chem. Eng.*, 27, 527-549, 2003.