

# Deshidratación del etanol

## Ethanol dehydration

A.M. Uyazán<sup>1</sup>, I.D. Gil<sup>2</sup>, J.L. Aguilar<sup>3</sup>, G. Rodríguez<sup>4</sup>, L.A. Caicedo<sup>5</sup>

### RESUMEN

El objetivo de esta revisión es presentar los procesos de deshidratación del etanol y sus características más importantes, además de las principales variables de operación y algunos criterios utilizados en el diseño del esquema de separación. Se ha hecho una diferenciación entre los procesos que involucran operaciones equilibrio líquido-vapor para la separación y aquellos que lo hacen a través de diferencias de tamaño molecular. Finalmente, se presenta una comparación de los tres principales procesos aplicados a nivel industrial, resaltando sus fortalezas y debilidades desde el punto de vista operativo, de consumo energético y de servicios industriales.

**PALABRAS CLAVE:** Deshidratación del etanol, destilación extractiva, destilación azeotrópica, tamices moleculares.

### ABSTRACT

This review outlines ethanol dehydration processes and their most important characteristics. It also deals with the main operating variables and some criteria used in designing the separation scheme. A differentiation is made between processes involving liquid-steam balance in separation operations and those doing it by screening the difference in molecule size. The last part presents a comparison between the three main industrial processes, stressing their strengths and weaknesses from the operational, energy consumption and industrial services points of view.

**KEY WORDS:** ethanol dehydration, extractive distillation, azeotropic distillation, molecular screening.

Recibido: Junio 15 de 2004

Aceptado: Noviembre 10 de 2004

## 1. Introducción

El desarrollo de tecnologías que permitan la producción de compuestos oxigenados con el fin de aumentar el octanaje de las gasolinas, reducir las emisiones contaminantes a la atmósfera y mejorar la eficiencia de la combustión, ha propiciado la aplicación de diferentes métodos de deshidratación del etanol, debido a que éste es uno de los compuestos más atractivos porque proviene de una materia prima biológica renovable, no es corrosivo ni tóxico y, además, mejora el desempeño de las gasolinas[1].

A través de los métodos convencionales de destilación es posible obtener etanol con concentraciones cercanas a la composición azeotrópica (96% en peso); sin embargo, para que el etanol pueda ser mezclado con la gasolina es necesario que su contenido de agua sea muy bajo, con el

fin de evitar la formación de dos fases líquidas en la mezcla[2]. La primera alternativa puesta en consideración para superar el punto azeotrópico consiste en modificar las condiciones de operación de la destilación, las cuales abarcan desde la aplicación de alto vacío hasta la adición de solvente; dichas modificaciones varían los coeficientes de actividad de la mezcla. Posteriores a las técnicas de destilación, que involucran operaciones líquido-vapor, se han introducido otras que utilizan los principios de adsorción y permeación: entre ellas se destacan la utilización de zeolitas y membranas de pervaporación, y como propuestas alternas se encuentran los procesos híbridos que combinan diferentes técnicas y procesos.

En la elección de la técnica más conveniente, se tienen en cuenta principalmente el consumo energético y demás costos de operación, además de los costos de inversión inicial.

1 Ingeniera Química, Estudiante de Maestría. Universidad Nacional de Colombia. Correo electrónico: amuyazanr@unal.edu.co

2 Ingeniera Química, Estudiante de Maestría. Universidad Nacional de Colombia. Correo electrónico: idgilc@unal.edu.co

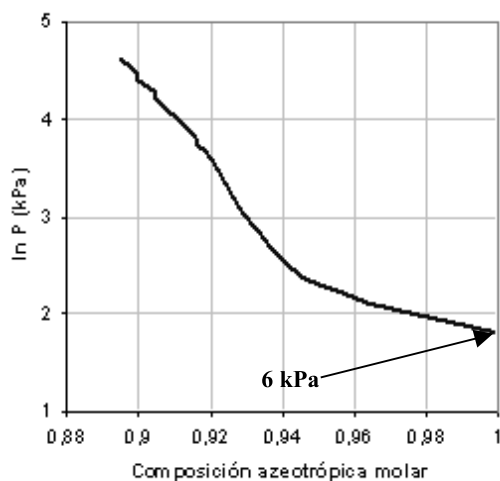
3 Ingeniero Químico, MSc. Profesor, Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de Colombia. Correo electrónico: jlaguilara@unal.edu.co

4 Ingeniero Químico, MSc, PhD. Profesor, Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de Colombia. Correo electrónico: grodriguezr@unal.edu.co

5 Ingeniero Químico, MSc, DSc. Profesor, Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de Colombia. Correo electrónico: lacacedom@unal.edu.co

## 2. Procesos de deshidratación por destilación

Los problemas de azeotropía de la mezcla etanol-agua han exigido la consideración de diferentes alternativas para eliminar o superar el azeótropo. Esta búsqueda ha generado opciones que se han encaminado fundamentalmente a la reducción del consumo energético demandado por la operación de deshidratación del alcohol. Las técnicas de destilación y sus modificaciones abarcan desde la operación al vacío hasta la adición de solventes de separación para modificar o eliminar la condición de azeotropía del sistema.



**Figura 1.** Efecto de la presión sobre la composición azeotrópica de la mezcla etanol-agua.

### 2.1 Destilación al vacío

Es una de las primeras técnicas utilizadas para eliminar el azeótropo etanol-agua, aprovechando el efecto conseguido al disminuir la presión del sistema y así obtener etanol anhidro. En la actualidad ha sido desplazada por técnicas de destilación que utilizan agentes de separación[1].

En la Figura 1 se observa el efecto de la presión sobre la composición azeotrópica del sistema etanol-agua. Por debajo de los 6 kPa el azeótropo desaparece y la separación de los componentes se hace teóricamente posible.

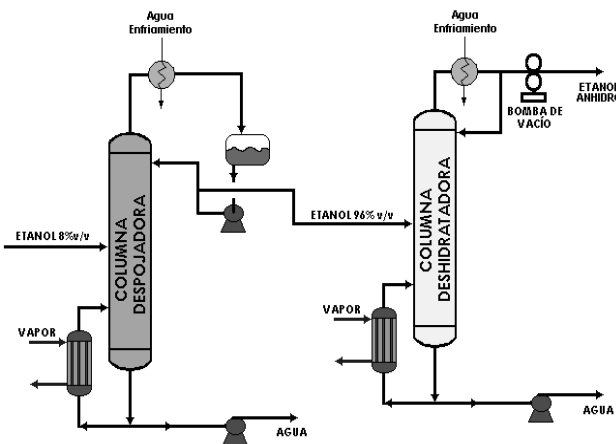
El sistema para obtener etanol anhidro consta de dos columnas consecutivas; en la primera se alimenta una solución diluida para llevarla hasta una composición cercana a la azeotrópica y luego ésta se lleva a la segunda columna, donde se hace vacío para deshidratar el etanol y obtener una composición por encima del 99% en volumen.

El incremento de la relación de reflujo y el número de etapas requerido para la separación no tiene influencia marcada sobre la eficacia de la misma, de tal manera que para obtener un producto de alta pureza es necesario utilizar columnas de deshidratación con un gran número

de etapas (por encima de 40) y con altas relaciones de reflujo, incurriendo en elevados consumos energéticos y altos costos de construcción de la torre (diámetros elevados)[1]. En la Figura 2 se presenta un diagrama esquemático del proceso.

### 2.2 Destilación azeotrópica

En los sistemas de destilación azeotrópica se aprovecha la adición de un agente de separación que modifique la condición de azeotropía de la mezcla a una más favorable. Los agentes de separación que inducen la formación de dos fases líquidas (mezclas heterogéneas) se utilizan para separar mezclas azeotrópicas. La efectividad de tales agentes está en el aprovechamiento de la separación de fases para lograr que la composición del alimento se encuentre en una región favorable para la operación de la columna[3].

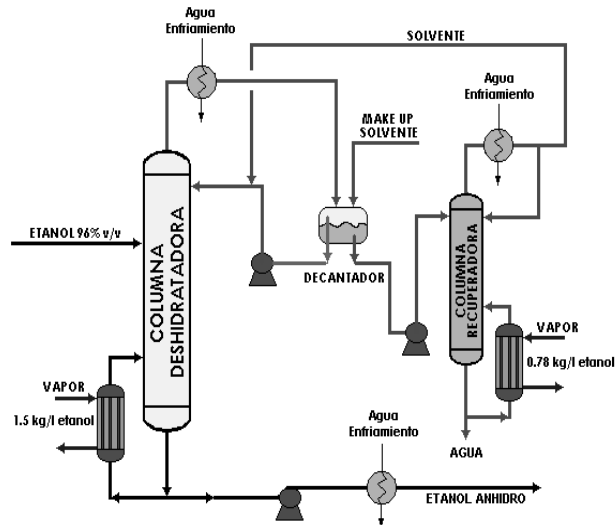


**Figura 2.** Diagrama esquemático de la deshidratación del etanol por destilación al vacío

El agente de separación se selecciona con criterios económicos, de baja toxicidad, de eficiencia en la separación y de conservación de energía. El pentano y el ciclohexano han demostrado tener los mejores rendimientos desde el punto de vista del consumo energético; sin embargo, industrialmente son muy utilizados el benceno y el dietil-éter[4]. El pentano es muy volátil y por lo tanto las pérdidas por evaporación son considerables, situándolo en desventaja con relación a otros agentes de separación. El benceno, que se utilizó durante muchos años, ha perdido aceptación por su toxicidad[5], impidiendo la aplicación del etanol obtenido con fines farmacéuticos y alimenticios[6], y obligando a que algunas de las plantas existentes cambiaran de tecnología para la producción de alcohol anhidro.

El sistema de deshidratación consta de tres columnas; al igual que en la destilación al vacío, la primera se utiliza para concentrar la solución alcohólica hasta un punto cercano al azeotrópico. La segunda, conocida como *deshidratadora* y en la que se alimenta un agente de se-

paración, permite obtener como producto de cima un azeótropo heterogéneo que arrastra el agua y que se condensa para llevarlo luego a un decantador, en el que se produce una separación de fases y se hace la reposición del agente de separación. La fase liviana constituye la mayor parte de la corriente de reflujo de la columna y la fase pesada se envía como corriente de destilado a una columna de recuperación de benceno; una parte de la fase pesada se utiliza como reflujo en algunas ocasiones para ajustar parámetros en la columna[7]. Como producto de fondos de la columna deshidratadora se obtiene etanol anhidro. En esta columna el consumo típico de vapor es de 1,5 kg por cada litro de etanol anhidro producido, con una presión entre 102 y 171 kPa (15 y 25 psig)[8]. La tercera columna, conocida como *recuperadora*, se alimenta con la fase acuosa del azeótropo formado para retirar el solvente remanente y devolverlo a la columna de deshidratación. En esta columna el consumo típico de vapor es de 0.78 kg por cada litro de etanol anhidro producido[8]. En la Figura 3 se presenta un diagrama esquemático del proceso.

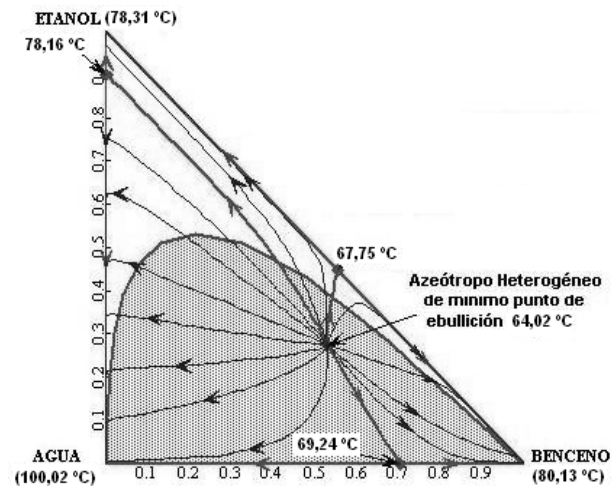


**Figura 3.** Diagrama esquemático de la deshidratación del etanol por destilación azeotrópica.

Para separar una mezcla binaria homogénea de etanol y agua, que forma un azeótropo de mínimo punto de ebullición, se puede utilizar benceno como agente de separación, el cual tiene miscibilidad parcial con el agua y conduce a la formación de tres azeótropos de mínimo punto de ebullición, dos binarios y uno ternario. El mapa de curvas residuales de este sistema se generó en el simulador Aspen Plus con el modelo Uniquac y se ilustra en la Figura 4, en el cual se distinguen tres regiones de destilación. Además, en la Figura 5 se observa que los dos componentes a separar (etanol y agua) se obtienen en regiones de destilación diferentes.

Para separar el etanol se requiere que la composición de alimento ( $x_F$ ) se encuentre en la región II (Figura 5). Esto

se consigue mezclando el alimento azeotrópico binario de composición  $x_{F1}$  con una corriente de agente de separación, que generalmente se obtiene de una columna de regeneración posterior. Las especificaciones de diseño de la columna son: la composición de fondos ( $x_B$ ), etanol básicamente puro y la composición del vapor de cima ( $y_N$ ), la cual se ubica dentro de la región de dos fases, cerca al azeótropo ternario y dentro de la región II de destilación. El diseño de la columna es tal que en estado estacionario el perfil de composición en la fase líquida va desde  $x_B$  hasta  $x_N$  y por lo tanto todas las etapas de la columna se encuentran en la fase homogénea, correspondiente a la región II de destilación.



**Figura 4.** Mapa de curvas residuales para la mezcla etanol-agua-benceno.

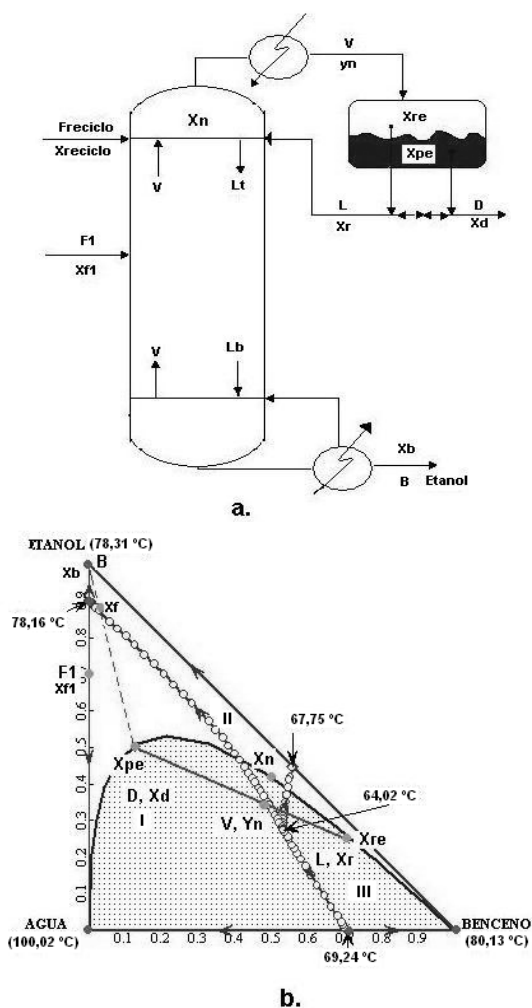
El vapor de cima, de composición  $y_N$  se condensa totalmente en dos fases líquidas en equilibrio: una fase liviana, rica en benceno de composición  $x_{re}$  y una fase pesada, pobre en benceno de composición  $x_{pe}$ . La separación de fases en el decantador permite cruzar de una región de destilación a otra, haciendo que la mezcla del reflujo y el solvente recirculado formen un líquido de composición  $x_N$  en la cima.

En un estudio realizado por Kosuge et al.[9], se evalúa el efecto de la velocidad de transferencia de masa sobre la destilación azeotrópica con benceno. Allí se encontró que la separación en la columna deshidratadora es más eficaz a medida que se cuenta con mayor área libre en el plato y cuanto mayor sea la altura del vertedero. Por otro lado, también se concluye que la separación es mejor cuando la concentración del vapor de cima se aproxima a la del azeótropo ternario y cuando aumenta la relación de reflujo y el flujo de agente recirculado. Sin embargo, esto último debe estar acompañado de un análisis económico que permita establecer los valores óptimos, sin acarrear altos consumos energéticos en la operación.

## 2.3 Destilación extractiva

### 2.3.1 Destilación extractiva con solventes

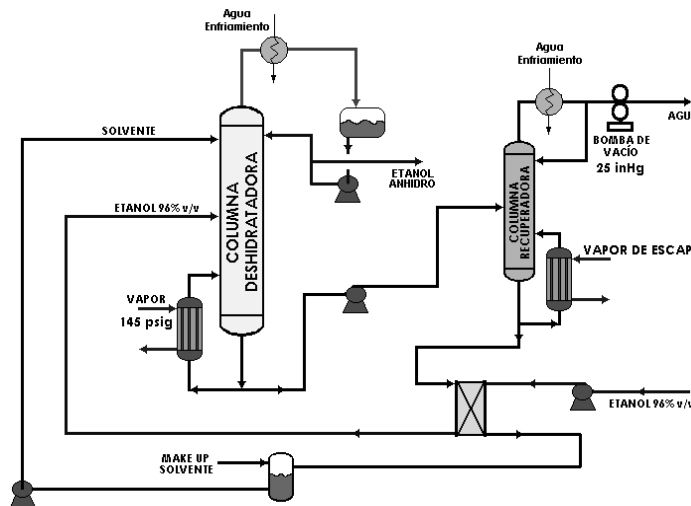
La destilación extractiva es un método de separación de azeótropos binarios de mínimo punto de ebullición, y ocurre en presencia de una sustancia de alto punto de ebullición, llamada solvente, la cual es completamente miscible con los componentes de la mezcla binaria en todas las proporciones y no forma azeótropos adicionales. El solvente se adiciona a la mezcla azeotrópica de alimentación para alterar las volatilidades relativas de los componentes de la mezcla; debido a su baja volatilidad éste tiende a permanecer en la fase líquida, razón por la cual se alimenta en una de las etapas superiores para que su efecto sea aprovechado a lo largo de toda la columna.



**Figura 5.** (a) Representación esquemática de la columna de destilación. (b) Líneas de balance de materia para la separación de la mezcla etanol-agua con benceno[7].

La destilación extractiva es ampliamente usada en las industrias de procesos químicos y petroquímicos para la separación de sistemas azeotrópicos, cuyos puntos de ebullición son muy cercanos. Así mismo, tiene aplicación

en la separación de componentes que contienen uno o más grupos funcionales, pero es costosa para la separación de estereoisómeros, series homólogas o isómeros estructurales[4].



**Figura 6.** Diagrama esquemático de la destilación extractiva con solvente.

Cuando el agente de separación es una sustancia líquida se denomina *solvente*. La selección de los solventes de destilación extractiva implica un estudio para determinar su efectividad, la cual está representada por las modificaciones que produce sobre las no idealidades de la fase líquida de los componentes a separar. El proceso se hace posible cuando el solvente altera de manera selectiva los coeficientes de actividad; para que esto ocurra es necesaria una alta concentración de solvente. Las características más importantes de un solvente son[4]:

- Debe afectar el comportamiento de la fase líquida de los componentes claves.
- Debe tener un punto de ebullición superior al de los componentes a separar y ser relativamente no volátil, para asegurar su permanencia en la fase líquida.
- No debe formar azeótropos con los componentes de la mezcla a separar.
- Debe tener baja viscosidad, baja toxicidad y bajo costo.

La deshidratación o recuperación completa del etanol a partir de soluciones acuosas por este método ha sido estudiada durante muchos años[10,11,8]. Una gran variedad de solventes que modifican la forma de la curva del equilibrio líquido-vapor y eliminan el azeótropo ha sido evaluada; entre dichos solventes se encuentran algunos glicoles[12,13], aminas[14], fenoles hidrofóbicos[15], parafinas[16], tiofenos y otros. La adición de glicoles como solvente extractivo no solo elimina el azeótropo etanol-agua sino que también cambia la forma de la curva de equilibrio líquido-vapor en la zona rica en etanol. Además, la efectividad del agente extractivo depende del

incremento que produzca en la volatilidad relativa del etanol o del agua. Dado que la presión de vapor del etanol es aproximadamente 2.5 veces mayor que la del agua, resulta conveniente utilizar un agente de extracción hidrofílico que reduzca el coeficiente de actividad del agua y, si es posible, incremente el coeficiente de actividad del etanol; y que además, tenga bajas viscosidad y toxicidad.

Un estudio de Black[10] reporta que la operación con etilenglicol acarrea altos consumos energéticos; sin embargo, estudios posteriores realizados por Lee[14], Hanson[17], Meirelles[11] y Uyzán[18] han demostrado que los consumos energéticos son menores (1760 kJ/kg de etanol) y competitivos, comparado con otros procesos existentes de deshidratación del etanol. Los resultados obtenidos por Meirelles concuerdan con los estudios experimentales reportados por Lee[14] y Hanson[17]. Como aplicación de estos estudios, en Brasil se montaron algunas plantas que trabajan con la tecnología de destilación extractiva utilizando etilenglicol como agente de separación[8].

En un esquema típico de un proceso de destilación extractiva (Figura 6), que utiliza solvente como agente de separación, el equipo consta de una columna extractiva con doble alimentación y una columna de recuperación de solvente, a la que se adecúa un sistema de vacío debido al alto punto de ebullición del solvente a recuperar. El alimento es una mezcla de los componentes A y B a separar, los cuales pueden formar un azeótropo de mínimo punto de ebullición o tener una baja volatilidad relativa. El solvente se adiciona a la columna de destilación extractiva en las etapas superiores, cerca del condensador y por encima de la etapa de entrada del alimento. Uno de los componentes, B (que no necesariamente es el más volátil), se recoge en la corriente de destilado con alta pureza. El producto de fondos de la columna, el componente A y el solvente, se envía a la columna de recuperación, cuyo destilado es el componente A puro, y por el fondo se obtiene el solvente, que se recircula a la columna extractiva.

### 2.3.2 Destilación con sal

Con la adición de una sal iónica, soluble y no volátil, se modifica el comportamiento de la fase líquida de la mezcla a separar. En este caso, la sal se alimenta por disolución en la corriente de reflujo caliente de la columna. Con el fin de que sea efectiva la separación, la sal debe ser soluble en ambos componentes de la mezcla a separar dentro de todo el intervalo de composición que se presenta a lo largo de la columna. Por no ser volátil, permanece en la fase líquida, alterando la volatilidad relativa del sistema. No es necesaria una sección de rectificación por encima del plato en el que se alimenta la sal; ésta se recupera del producto de fondos, que se encuentra en su punto de burbuja, con un suministro adicional de calor

para evaporar la mayor parte del líquido. La eliminación de la humedad ligada se consigue fundiendo o calentando la sal hasta una temperatura que permita asegurar que la sal está libre de líquido. Generalmente, por facilidad en la manipulación, se prefiere fundir la sal aunque no siempre es posible por problemas de descomposición; cuando esto último ocurre, se opta entonces por un secado por aspersión[19,20]. Un estudio reciente[21] propone dos esquemas para la recuperación de la sal. En un primer esquema, se alimenta una solución alcohólica diluida a la columna salina cuya corriente de fondos es una solución diluida acuosa de la sal, que se lleva a una etapa de evaporación para retirar la mayor parte del agua y luego se somete a un secado por aspersión. El segundo utiliza una columna de destilación convencional para llevar la solución alcohólica hasta una concentración cercana al 80% y, posteriormente, se alimenta dicha solución a una columna salina en la que por los fondos se retira una solución mucho más concentrada que la obtenida en el primer esquema y que puede ser sometida directamente al proceso de secado por aspersión. En dicho estudio se concluye que el esquema más competitivo desde el punto de vista energético es el que utiliza la etapa de preconcentración del alcohol.

Los iones de la sal son generalmente capaces de causar efectos superiores y más selectivos que los causados por las moléculas de un solvente líquido, por lo que se utilizan relaciones en peso sal/alimento de 0.1 como máximo[20].

A diferencia del solvente líquido, el agente salino presenta problemas de transporte, disolución y posterior recristalización, bajas velocidades de disolución, solubilidad limitada en los componentes de la mezcla alimentada y la necesidad de utilizar materiales especiales para prever la corrosión[19]. Otro problema que limita la utilización de esta técnica es la dificultad para predecir el desempeño y la solubilidad de la sal en un sistema en particular, cuando no se cuenta con datos experimentales.

En la deshidratación del etanol se han utilizado las siguientes sales: cloruro de calcio, cloruro de potasio, cloruro de cobalto (II), cloruro cúprico, cloruro de níquel (II), bromuro de estroncio, acetato de sodio, acetato de potasio, nitrato de calcio, yoduro de sodio y yoduro de potasio[19]. Se ha reportado que las sales con catión divalente son preferibles debido a que su esfera de hidratación es superior a la de las sales monovalentes[5]. Entre los criterios que se tienen en cuenta para elegir la sal están: bajo costo, estabilidad química, alta solubilidad, poca corrosión sobre los materiales, bajo envenenamiento, baja toxicidad y fácil manejo[20,22]; la literatura reporta que los cloruros, y en especial el cloruro de calcio, presentan el mejor comportamiento y balance a nivel técnico y económico[22]. Además de satisfacer los requisitos mencionados, incrementa fuertemente la volatilidad relativa.

Un proceso típico de destilación extractiva salina para obtener etanol anhidro se muestra en la Figura 7. La co-

lumna consta de dos secciones de destilación que operan a diferentes presiones. Después de ser sometida a un precalentamiento, una solución diluida proveniente de un fermentador, entra a la sección baja de la columna que se utiliza como sección de despojamiento y opera sin sal; esta sección está limitada a la preconcentración del alimento hasta un grado requerido (cerca del 50% en peso de etanol); en este caso, este sistema está operando en una región de alta volatilidad relativa y por tanto las cargas requeridas son bajas, comparadas con las cargas de una columna diseñada para obtener etanol con una composición cercana a la azeotrópica.

El contenido calorífico del vapor de cima, que abandona la sección inferior, se utiliza para el calentamiento de la sal, que abandona los fondos de la sección superior de la columna. La corriente de cima de la sección inferior se alimenta luego a la sección superior de la columna, la cual opera a una presión inferior. En la sección superior de la torre la sal ingresa disuelta en la corriente de reflujo y se retira en la solución salina de fondos, en la que una porción se envía al fermentador mientras que la otra se alimenta a un cristizador evaporativo y después de un secado final la sal se recircula al sistema[19].

### 2.3.3 Destilación extractiva con sal y solvente

La destilación extractiva con sal y solvente como agente de separación surge como una nueva alternativa para obtener productos de alta pureza. Este proceso combina la destilación extractiva convencional con el principio del efecto sal. Con esta combinación se superan los problemas de transporte, disolución, corrosión y taponamiento que se puedan presentar cuando se utiliza únicamente la sal como agente de separación; sumado a esto tiene las siguientes características[22]:

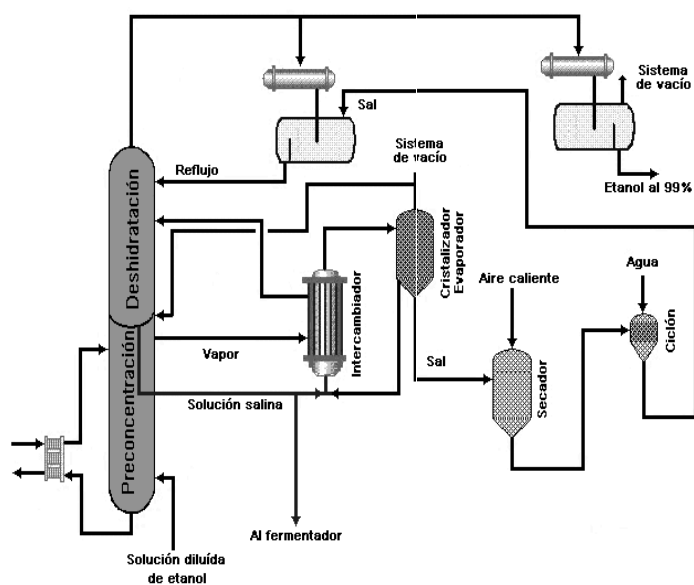
- Mejora el desempeño del solvente; comparada con la destilación extractiva, la cantidad de solvente a recircular se reduce a una cuarta o quinta parte, el número de etapas teóricas requerido se reduce en una tercera parte, así como el consumo energético y el costo de los equipos también descienden de manera importante.
- Permite la operación continua dada la alta eficiencia y el bajo desperdicio de solvente.
- Se obtiene un producto de alta pureza.
- Se incrementa la volatilidad relativa del sistema etanol-agua, comparada con el efecto producido por cada uno de los agentes de manera independiente.

No se tienen reportes acerca de la implementación del proceso de destilación extractiva con sal y solvente a nivel piloto o industrial, pero se han realizado estudios en laboratorio para la separación de sistemas no polares, como mezclas de hidrocarburos de cuatro carbonos, y sistemas polares, como la mezcla etanol-agua, que han permitido concluir acerca de la eficiencia de los agentes de separación en el proceso[23]. El análisis para el sistema etanol-agua se ha enfocado en la obtención de datos experimentales del equilibrio líquido-vapor para el sistema etanol-agua-etilenglicol-cloruro de calcio, así como en la realización de corridas experimentales a nivel laboratorio que han permitido establecer algunos parámetros de operación, reportados en el estudio de Rongqi[22]. Uno de los resultados que se destaca en este estudio es que el agente de separación (mezcla sal-solvente) fue recuperado en una etapa posterior de separación y recirculado al proceso, sin necesidad de separar la sal y el solvente. También se han realizado estudios de simulación para el sistema etanol-agua-etilenglicol-cloruro de calcio, en los que se concluye utilizar concentraciones de cloruro de calcio en etilenglicol inferiores a 0.1 g/ml de solvente y se encuentra que la cantidad de solvente a utilizar es inferior en casi un 50% respecto de la operación que utiliza solvente como único agente de separación[18].

## 3. Procesos de deshidratación por diferencia de tamaño molecular

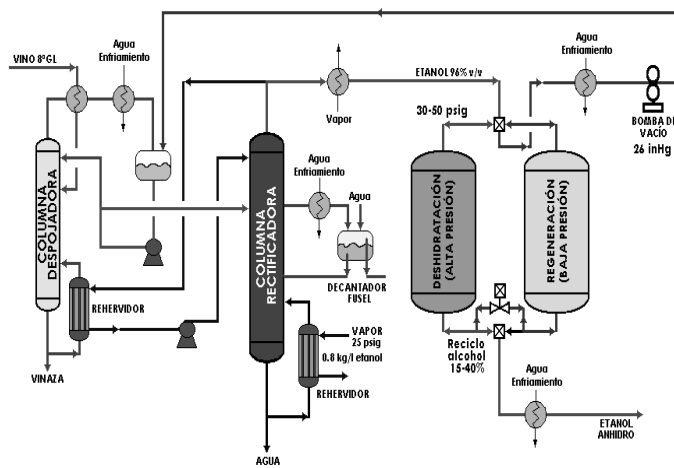
### 3.1 Adsorción con tamices moleculares

Los tamices moleculares son sustancias granulares de forma cilíndrica o esférica denominados zeolitas, que pueden ser naturales o fabricados a partir de aluminosilicatos de potasio[6,24,25]. Son identificados de acuerdo con el tamaño nominal de los poros internos, cuyo diámetro generalmente es medido en angstroms (?). Los tamices moleculares son materiales que se caracterizan por su excelente capacidad para retener sobre su superficie tipos definidos de especies químicas. Estas especies son por lo general solventes (agua la mayoría de las veces), que se



**Figura 7.** Diagrama esquemático de la deshidratación del etanol por destilación extractiva salina.

desean retirar de una mezcla para la obtención de un producto final con unas especificaciones dadas. Una de las características esenciales en las operaciones que involucran la acción de tamices moleculares es que la cantidad de la sustancia a remover por medio del tamiz debe ser baja[24]. Una zeolita sintética del tipo 3 $\text{?}$  se utiliza en la gran mayoría de los deshidratadores de etanol, debido a que sus poros tienen un diámetro de 3 $\text{?}$ , mientras que las moléculas de agua tienen un diámetro de 2,8 $\text{?}$  y las moléculas de etanol un diámetro de 4,4 $\text{?}$ . De esta manera, las moléculas de agua son atraídas fuertemente dentro de los poros y las moléculas de etanol pasan a través del lecho sin experimentar atracción alguna[25].



**Figura 8.** Diagrama esquemático de la deshidratación del etanol con tamices moleculares.

El proceso de separación por tamices moleculares puede operar en fase líquida o vapor. En la operación en fase líquida se utiliza gas caliente para la regeneración del lecho de tamiz, lo que conduce a un deterioro acelerado del tamiz a causa del choque térmico[25].

La regeneración (que no es otra cosa que la remoción del agua adsorbida sobre la matriz) se lleva a cabo haciendo pasar una corriente de gas caliente ( $N_2$  o  $CO_2$ ) a través del lecho de tamiz molecular. Este gas debe ser químicamente inerte, de alta pureza, con una presión cercana a 1.378 kPa (200 psig) y no debe contener oxígeno o aire. La operación en fase vapor permite alargar la vida promedio del tamiz hasta por 10 años[25], ya que la regeneración se hace recirculando parte de los vapores de etanol anhidro sobrecalentado al lecho, con el fin de retirar la humedad acumulada.

Un sistema en fase vapor utiliza típicamente dos lechos de tamiz molecular. En un primer lecho se lleva a cabo la deshidratación haciendo pasar vapores de etanol azeotrópico, provenientes de una columna de rectificación y un vaporizador, para aumentar su presión entre 205 y 345 kPa (30 y 50 psig) con temperaturas de aproximadamente 423 K (315  $^{\circ}F$ ), desde la parte superior del

lecho. La presurización maximiza la capacidad de adsorción del sistema[24]. El paso de los vapores a través del lecho permite que el agua se adsorba liberando 4.185 kJ/kg (1.800 Btu/lb) de agua, de tal manera que el lecho alcanza una temperatura de 466 K (380 $^{\circ}F$ ), y esto sirve para almacenar energía como calor sensible que luego será utilizado en el proceso de regeneración. Finalmente, el etanol deshidratado pasa a través de una válvula cheque, una válvula de contrapresión, y luego se condensa hasta saturación para posteriormente subenfriarlo.

Los lechos empacados con zeolitas 3 $\text{?}$  son capaces de retener hasta un 22% de su peso en agua[25], sin embargo, ellos se operan hasta que se saturan en un 70% con agua, en un proceso que tarda alrededor de 16 minutos[6]. En este punto cambian su función y son colocados en la etapa de regeneración.

En forma paralela, en un segundo tamiz se lleva a cabo la operación de regeneración a una presión reducida de 26 pulgadas de mercurio, que se logra por la combinación de un condensador y una bomba de vacío de anillo líquido[6]. Al disminuir la presión se modifica el equilibrio de adsorción y es posible retirar el agua que ha sido adsorbida previamente; esto se hace recirculando entre 15 y 40% del etanol anhidro obtenido en el primer lecho, de tal manera que se obtienen soluciones alcohólicas con una concentración promedio del 65%, que son recirculadas a una etapa de destilación anterior. Es importante contabilizar la energía adicional requerida para redestilar este líquido, así como electricidad para operar la torre de enfriamiento y el compresor de aire. La regeneración tarda entre tres y diez minutos. Cuando el ciclo deshidratación/regeneración se completa, el primer lecho pasa a la operación de regeneración mientras que el segundo se utiliza en la deshidratación. En la Figura 8 se presenta un diagrama esquemático del sistema de tamices moleculares.

### 3.2 Pervaporación

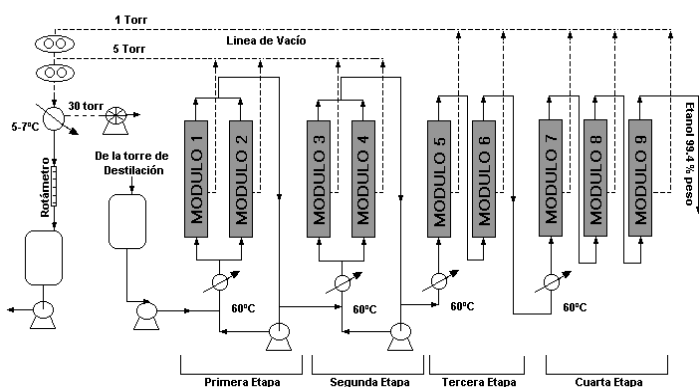
La pervaporación es un proceso de separación relativamente nuevo en el que se remueven compuestos orgánicos volátiles de mezclas acuosas por evaporación, a través de una membrana que tiene elementos en común con la ósmosis inversa y la separación de gases. El principio de la pervaporación se basa en que la fuerza impulsora que permite el transporte de masa a través de la membrana se mantiene por vacío en el lado permeado; esta fuerza impulsora se presenta por la diferencia de presiones parciales o las actividades entre el alimento líquido y el vapor permeado, que se encuentra al lado de la membrana al que se aplica vacío. La presión parcial del vapor de agua es una función de la concentración y la temperatura. La presión y la temperatura del alimento se deben manipular de tal manera que no se presente la ebullición del mismo. El vacío del lado permeado debe ser el adecuado para asegurar que no ocurra condensación del otro lado de la membrana, debido a que cualquier película de

condensado en los poros de la membrana puede inhibir la fuerza impulsora [26].

La necesidad de un equipo de vacío y, en general, el montaje de los módulos del sistema de preevaporación, hacen de ésta y de los sistemas de permeación de vapor procesos costosos en comparación con otras técnicas que utilizan membranas[27]. Debido a los bajos flujos de permeado alcanzables y a que dichos flujos disminuyen con el descenso de la concentración del alimento, es necesario que la cantidad de compuesto a retirar por la membrana sea la menor posible. La velocidad de permeación, los factores de separación y la selectividad son características importantes que determinan el desempeño de las membranas; por tal razón, muchas investigaciones se han dirigido a mejorar el desempeño de la membrana utilizando materiales entre los que sobresalen mezclas de polímeros, injertos químicos y de plasma, y cobalto irradiado con rayos gamma[28].

La deshidratación del etanol es el proceso más representativo de los sistemas de pervaporación y separación por membranas hasta ahora estudiados[26,27]. En este proceso se parte de una solución de etanol en agua con una concentración cercana al 96% en peso y se lleva a una concentración de 99.7% aproximadamente. Junto al proceso de deshidratación se encuentran otras aplicaciones de la pervaporación, por ejemplo, la separación de mezclas de solventes orgánicos con problemas de azeotropía tales como la mezcla propano-propileno e isopropanol-agua, entre otros.

En el proceso se alimenta una mezcla líquida a un lado de la membrana y el producto permeado se remueve al otro lado, como un vapor a baja presión. Inicialmente se alimenta etanol del 94% en peso obtenido de una torre de destilación anterior y que se encuentra almacenado en un tanque, al primer módulo de pervaporación. El etanol alimentado se precalienta por medio de un intercambiador de calor que permite recuperar el calor de la corriente que abandona la última etapa del proceso, la cual se encuentra a una temperatura cercana a 368 K.



**Figura 9.** Diagrama esquemático del proceso de deshidratación por pervaporación.

El sistema mostrado en la Figura 9 cuenta con nueve módulos que están agrupados en cuatro etapas, cada una de las cuales tiene un intercambiador de calor que lleva la solución de etanol a una temperatura de 333 K (60°C) antes de entrar a los módulos. En general, este arreglo varía en cuanto al número de etapas y de módulos; no obstante, el principio de operación es el mismo. Las primeras dos etapas están constituidas por dos módulos cada una; allí se recircula una buena parte del etanol con el fin de evitar el enfriamiento de la solución de alimento, a causa del calor de la vaporización del agua, lo que provoca una baja eficiencia de permeación. La recirculación obliga a que las dos primeras etapas operen sus módulos en paralelo para poder recibir los elevados flujos que se generan. Las etapas tres y cuatro tienen módulos operando en serie, debido a que los flujos son más bajos y se aproximan al flujo de alimentación. El sistema tiene además dos líneas de vacío (de cinco torr y una torr) para aumentar la eficiencia de la permeación; estas líneas permiten la remoción de los gases inertes únicamente, en este caso el agua.

La concentración del producto se controla por medio del flujo de alcohol, mientras que la temperatura del alimento se mantiene constante por medio de un sistema de control automático.

El agua en fase gaseosa se retira a través de un condensador que opera entre 278 K y 280 K (5°C y 7°C). La cantidad de calor removida en esta parte del proceso es prácticamente equivalente a la cantidad de calor requerida para evaporar el agua en la sección de pervaporación. La presión de vacío se regula con una bomba de succión de agua a 30 torr.

Una de las principales ventajas de este proceso se refiere a que el alcohol deshidratado obtenido está exento de trazas de agentes de separación, en contraste con las técnicas de destilación azeotrópica y extractiva, lo que amplía su aplicación a productos alimenticios y farmacéuticos. Comparada con técnicas que utilizan agentes de separación, la pervaporación presenta otras ventajas prácticas, como la flexibilidad en el uso de diferentes concentraciones de alimento y la facilidad en la puesta en marcha y operabilidad de los equipos, debido a que requiere una mínima supervisión.

#### 4. Procesos híbridos

La combinación de procesos y técnicas tiene como objetivo mejorar la eficiencia de separación al menor costo posible. Los procesos híbridos son las tecnologías más prometedoras para la deshidratación del etanol, en especial el sistema destilación-pervaporación[29]. En un proceso híbrido que integra la destilación con la pervaporación se produce etanol al 99,5% en peso a partir de un alimento del 60% en peso (Figura 10). El alimento se envía a la



columna de destilación que opera a presión atmosférica, donde se produce por el fondo agua casi pura y un destilado rico en etanol. Luego, éste se envía a una etapa de pervaporación donde se produce un permeado y un retenido con un alcohol del 25% y 99,5% en peso, respectivamente. El vapor permeado se condensa bajo condiciones de vacío y se recircula a la columna de destilación. Los procesos híbridos disminuyen considerablemente los costos de inversión y operación del proceso, si éstos se comparan con los requerimientos de cada proceso por separado (destilación y pervaporación).

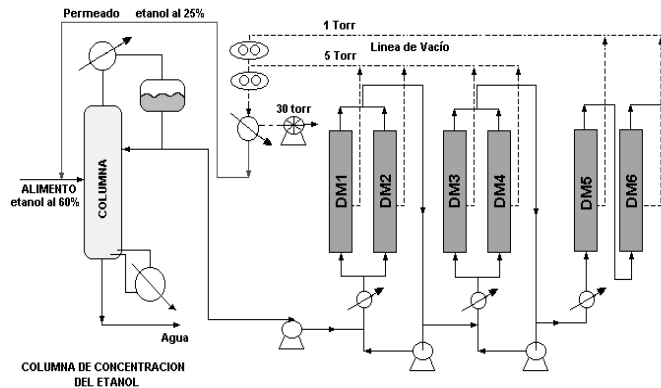


Figura 10. Diagrama esquemático para los procesos híbridos.

## 5. Comparación de las técnicas de deshidratación

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 del 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 en la aplicación de una tecnología. La Tabla 1 presenta los consumos energéticos típicos de las tecnologías de deshidratación mencionadas en las secciones anteriores y que han sido estudiadas por numerosos autores desde hace varios años. Todos estos reportes, excepto la destilación extractiva con cloruro de calcio, cuantifican la energía requerida para obtener etanol anhidro, partiendo de una mezcla de composición azeotrópica.

Además del consumo energético, otro parámetro importante en la selección de la mejor alternativa tecnológica de deshidratación del etanol, es el consumo de servicios industriales requerido, así como los costos de inversión inicial que acarrea la implementación de la tecnología. La experiencia de algunas industrias brasileñas y americanas ha permitido obtener algunos datos importantes acerca de los costos variables implicados en la elaboración de etanol anhidro con las tres principales tecnologías predominantes en la actualidad: la destilación azeotrópica con

ciclohexano, la destilación extractiva con etilenglicol y la adsorción con tamices moleculares. En las tablas 2 y 3 se presenta la información respectiva de estas tres tecnologías.

Al comparar los consumos energéticos se concluye que las tecnologías de tamices moleculares y destilación extractiva con etilenglicol reportan los valores más bajos, lo que las hace competitivas y de interés para su estudio e implementación. Como se mencionó anteriormente, la tecnología que utiliza tamices moleculares presenta consumos de energía bajos, pero no puede perderse de vista la energía adicional requerida para redestilar el reciclo de alcohol generado por la operación.

Por otro lado, al tener en cuenta el consumo de los servicios industriales, se encuentra que la destilación extractiva con etilenglicol aventaja a las otras dos alternativas en cuanto a las cantidades requeridas de vapor, agua, energía eléctrica y agente de separación. En segundo lugar están los tamices moleculares, lo que significa que los costos de operación más elevados comparativamente se generan en la destilación azeotrópica. Sin embargo, aquí es importante anotar que la calidad del vapor requerido en cada una de los procesos no es la misma; mientras que la destilación extractiva utiliza de 0,4 a 0,75 kg de vapor de 145 psig, la destilación azeotrópica utiliza aproximadamente 1,5 kg de vapor de 25 psig. Por tal razón es necesario tener en cuenta la diferencia del costo de producir vapor a diferentes presiones y la dificultad que pueden tener los ingenios azucareros con el suministro de vapor de alta presión.

Finalmente, los costos de inversión inicial resultan ser elevados para los tamices moleculares, casi cuatro veces con respecto a la destilación azeotrópica y dos veces con respecto a la destilación extractiva. Estos costos altos tienen su justificación en el nivel de automatización requerido para poder controlar los ciclos de deshidratación/regeneración de los lechos que permitan hacer una operación continua.

## 6. Conclusiones

Dada la importancia que tiene producir alcohol para adicionarlo a las gasolinas, es necesario tener un conocimiento lo más completo posible de las diferentes tecnologías de deshidratación del etanol. En este trabajo se ha hecho una revisión de los aspectos teóricos y prácticos de los procesos de deshidratación en la que se lograron identificar las principales ventajas y desventajas de cada uno de ellos. Esta información sirve como base para establecer criterios de selección en el momento de implementar un sistema para la obtención de alcohol anhidro.

Por otra parte, también se mostró la importancia de considerar los aspectos operativos de consumo de servicios

industriales de cada técnica, ya que éstos constituyen la mayor parte de los costos variables y pueden llegar a ser el factor decisivo para la rentabilidad de un proyecto de una planta de producción de alcohol anhidro.

## 7. Agradecimientos

Este trabajo fue posible gracias a la colaboración de la División de Investigaciones de la Universidad Nacional de Colombia (DIB) con el proyecto 1064 de agosto de 2003, y a Colciencias, que junto con la Universidad Nacional de Colombia financiaron el proyecto de investigación, código: 1101-06-14844.

## Bibliografía

[1] Black, C., "Distillation Modeling of Ethanol Recovery and Dehydration Processes for Ethanol and Gasohol", *Chemical Engineering Progress*, Vol. 76, pp. 78-85, 1980.

[2] Powers, et al., "The Transport and Fate of Ethanol and BTEX in Groundwater Contaminated by Gasohol", *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, Vol. 31, No. 1, pp. 79-86, 2001.

[3] Pham, H. and Doherty, M. "Design and Synthesis of Heterogeneous Azeotropic Distillations – II. Residue Curve Maps", *Chemical Engineering Science*, Vol. 45, No. 7, pp. 1837-1843, 1990.

[4] Perry, R., "Perry's Chemical Engineering", 7ed, United States of America, Mc Graw-Hill, pp.13-56 – 13-81, 1992.

[5] Pinto, R.T.P.; Wolf-Maciel, M.R. y Lintomen, L., "Saline Extractive Distillation Process for Ethanol Purification", *Computers & Chemical Engineering*, Vol. 24, pp. 1689-1694, 2000.

[6] K-Engineering, Inc., "Dehydrate Ethanol Without Distillation" *Chemical Engineering*, p. 155, (Oct. 1993),

[7] Doherty, M. F. y Malone, M. F., "Conceptual Design of Distillation Systems", McGraw-Hill, pp. 186-210 y 359-380, 1995.

[8] Stupiello, J., "Aspectos técnicos para tener en cuenta en las etapas de fermentación y destilación en la producción de alcohol", Memorias Seminario Internacional de Alcohol Carburante, Cali, Colombia. junio de 2003.

[9] Kosuge, H. y Mortaheb, H., "Simulation and Optimization of Heterogeneous Azeotropic Distillation Process with a Rate-Based Model", *Chemical Engineering and Processing*, Vol. 43, pp. 317-326, 2004.

[10] Black, C. y Distler, D., "Dehydration of Aqueous Ethanol Mixtures by Extractive Distillation", *Extractive and azeotropic distillation*, Advances in chemistry series, Vol. 115, pp. 1-15, 1972.

[11] Meirelles, A., "Ethanol Dehydration by Extractive Distillation", *Journal Chemistry and Tech Biotechnology*, Vol. 53, pp.181-188, 1992.

[12] Gavlin, G. et al., "Glycol solvents and method thereof", United States Patent, 5,853,458, Dec. 1998.

[13] Gavlin, G. et al., "Glycol solvents and process", United States Patent, 6,177,597, Jan. 2001

[14] Lee, F. y Pahl, Robert H., "Solvent Screening Study and Conceptual Extractive Distillation Process to Produce Anhydrous Ethanol from Fermentation Broth", *Industrial*

*Engineering Process Des. Dev*, Vol. 24, pp. 168-172, 1985.

[15] Zudkevitch, et al., "Extraction and/or extractive distillation of low molecular weight alcohols from aqueous solutions", United States Patent, (Jan. 1984), 4.428.798.

[16] Nieuwoudt, et al., "Separation of ethanol mixtures by extractive distillation", United States Patent, 6.375.807, Apr. 2002.

[17] Hanson, N, Lynn y Scott, D., "Multieffect Extractive Distillation for Separating Aqueous Azeotropes", *Industrial Engineering Chemical Process Des. Dev.*, Vol. 25, pp. 936-941, 1988.

[18] Uyazan, A., y Gil, I., "Simulación de la deshidratación de etanol azeotrópico por destilación extractiva", Tesis presentada a la Universidad Nacional de Colombia, para optar al título de "ingeniero químico", 2003.

[19] Barba, D., Brandani, V. y Di Giacomo, G., "Hyperazeotropic Ethanol Salted-Out by Extractive Distillation. Theoretical Evaluation and Experimental Check", *Chemical Engineering Science*, Vol. 40, No. 12, pp. 2287-2292, 1985

[20] Ligeró, E.L., y Ravagnani, T.M.K., "Dehydration of Ethanol with Salt Extractive Distillation – A Comparative Analysis Between Processes with Salt Recovery", *Chemical Engineering and Processing*, Vol. 42, pp. 543-552, 2003.

[21] Llano, M., y Aguilar, J., "Modeling and Simulation of Saline Extractive Distillation Columns for the Production of Absolute Ethanol", *Computers and Chemical Engineering*, Vol. 27, No. 4, pp. 527-549, 2003.

[22] Rongqi, Z. y Zhanting, D., "Extractive Distillation with Salt in Solvent", Tsinghua University, *Science and Technology*, 1999.

[23] Zhigang, L., Hongyou, W., Rongqi, Z. y Zhanting, D., "Influence of Salt Added to Solvent on Extractive Distillation", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 87, pp. 149-156, 2002.

[24] Carmo, M. J. y Gubulin, J. C., "Ethanol-Water Adsorption on Commercial 3A Zeolites: Kinetic and Thermodynamic data", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 14, No. 3, 1997

[25] Jacques, K. Lyons, T. and Kelsall, D. "The Alcohol Textbook", 3rd edition, Nottingham University Press, Chapters 17 and 19, 1999.

[26] Ulrich, S. Pavel, S. "Design and Operation of a Pervaporation Plant for Ethanol Dehydration". *Journal of Membrane Science*. Vol. 36, pp. 463-475, 1988.

[27] Hömmerich, U. y Rautenbach, R., "Design and Optimization of Combined Pervaporation/Distillation Processes for The Production of MTBE", *Journal of Membrane Science*, Vol. 146, pp. 53-64, 1998.

[28] Lee, K. et al., "Dehydration of Ethanol/Water Mixtures by Pervaporation with Composite Membranes of Polyacrylic Acid and Plasma-Treated Polycarbonate", *Journal of Membrane Science*, Vol. 164, pp. 13-23, 2000.

[29] Szitkai, Z.; Lelkes, Z.; Rev, E. y Fonyo, Z., "Optimization of Hybrid Ethanol Dehydration Systems", *Chemical Engineering and Processing*, Vol. 41, pp. 631-646, 2002.

[30] Chianese, A. y Zinamosca, F. "Ethanol Dehydration by Azeotropic Distillation with Mixed Solvent Entrainer", *The Chemical Engineering Journal*, Vol. 43, pp. 59-65, 1990.

[31] Brusis, D. y Stichlmair, J, "Determination of the Optimal Entrainer for Azeotropic Distillation by Rigorous MINLP-Optimization", 6th World Congress of Chemical Engineering, Melbourne, Australia, 23-27 September 2001.

#### Bibliografía Complementaria

[32] Tsuyumoto, M., Teramoto, A. y Meares, P, "Dehydration of Ethanol on a Pilot Plant Scale, Using a New Type of Hollow-Fiber Membrane", *Journal of Membrane Science*, Vol. 133, pp. 83-94, 1997.

[33] Changluo, Z., Moe y L and Wei, X., "Separation of Ethanol-Water Mixtures by Pervaporation-Membrane Separation Process", *Desalination*, Vol. 62, pp. 299-313, 1987.

[34] Kraetz, L., "Dehydration of Alcohol Fuels by Pervaporation", *Desalination*, Vol. 70, pp. 481-485, 1988.

[35] Furter, W., "Extractive Distillation by Salt Effect", *Chemical Engineering Communications*, Vol. 116, pp. 35-40, 1992.

[36] Gurmukh, D., "Comparison of Membrane Processes with Distillation for Alcohol/Water Separation", *Journal of membrane science*, Vol. 12, pp. 1-26, 1982.

[37] Lee, et al., "Dehydration of Alcohol with Extractive Distillation", United States Patent, 4,559,109, Dec. 1985

[38] Schmit, D. y Vogelpohl, A., "Distillation of Ethanol-Water Solutions in the Presence of Potassium Acetate", *Separation science and technology*, Vol. 18, No. 6, pp. 547-554, 1983.