

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERIA QUIMICA**



**OBTENCIÓN DE ETANOL ABSOLUTO POR DESTILACIÓN Y ADSORCIÓN**

**CON SUSTANCIAS HIDROSCOPICAS**

**TESIS**

**PRESENTADA POR:**

**JUAN CARLOS FLORES CAHUANA**

**PARA OPTAR AL TÍTULO PROFESIONAL DE:**

**INGENIERO QUIMICO**

**PROMOCION: 2010**

**PUNO-PERÚ**

**2017**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERIA QUIMICA**

**OBTENCIÓN DE ETANOL ABSOLUTO POR DESTILACIÓN Y ADSORCIÓN**

**CON SUSTANCIAS HIDROSCOPICAS**

**TESIS PRESENTADA POR:**

**JUAN CARLOS FLORES CAHUANA**

**PARA OPTAR AL TÍTULO PROFESIONAL DE: INGENIERO QUIMICO**

**FECHA DE SUSTENTACION: 13 DE ENERO 2017**

**APROBADA POR EL JURADO REVISOR CONFORMADO POR:**



**PRESIDENTE**

:

.....  
M.Sc. Norberto Sixto Miranda Zea

**PRIMER MIEMBRO**

:

.....  
Mg. Higinio Alberto Zúñiga Sánchez

**SEGUNDO MIEMBRO**

:

.....  
M.Sc. Moisés Pérez Capa

**DIRECTOR DE TESIS**

:

.....  
M.Sc. Salomón Tito León

**AREA: PROCESOS INDUSTRIALES**

**TEMA: TRANSFERENCIA DE MASA**

**LINEA: TECNOLOGIA INDUSTRIAL**

## DEDICATORIA

***A Dios.***

*Por haberme permitido llegar hasta este punto y haberme dado salud para lograr mis objetivos, además de su infinita bondad y amor.*

***A mi madre Felipa Cahuana Quispe***

*Por haberme apoyado en todo momento, por sus consejos, sus valores, por la motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien, pero más que nada, por su amor.*

***A mi padre Jesús E. Flores Palomino***

*Por los ejemplos de perseverancia y constancia que lo caracterizan y que me ha infundado siempre, por el valor mostrado para salir adelante y por su amor.*

## AGRADECIMIENTOS

A la universidad nacional dela Altiplano, a toda la plana docente y personal administrativo y técnico por ser el alma mater de todos los profesionales que pasaron por sus distintas aulas universitarias.

En especial a la Escuela Profesional de Ingeniería Química, por el tiempo y dedicación prestada para nuestra formación profesional.

A mis Asesores de tesis M.Sc.. Salomón Ttito león y Ph.D. Walther Benigno Aparicio Aragón por sus recomendaciones y apoyo incondicional.

A los Ingenieros de la Facultad por todo su apoyo y su amistad desde los inicios de nuestra carrera, gracias por su apoyo constante.

**Muchas gracias**

## INDICE

Pag.

**DEDICATORIA****AGRADECIMIENTOS****RESUMEN****INTRODUCCIÓN****CAPITULO I****1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA, ANTECEDENTES, JUSTIFICACION Y OBJETIVOS ..... 17****1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA ..... 17**

1.1.1 FORMULACION DEL PROBLEMA GENERAL ..... 19

1.1.2 FORMULACION DE PROBLEMAS ESPECIFICOS ..... 19

**1.2 ANTECEDENTES..... 19**

1.2.1 A NIVEL INTERNACIONAL ..... 19

1.2.2 A NIVEL REGIONAL ..... 22

**1.3 JUSTIFICACION..... 23**

1.3.1 JUSTIFICACIÓN TÉCNICA..... 23

1.3.2 JUSTIFICACIÓN AMBIENTAL Y SOCIAL ..... 23

**1.4 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN ..... 24**

1.4.1 OBJETIVO GENERAL..... 24

1.4.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS ..... 24

**CAPITULO II****2 MARCO TEORICO, MARCO CONCEPTUAL E HIPOTESIS ..... 25****2.1 MARCO TEORICO..... 25**

2.1.1 MATERIAL HIGROSCÓPICO ..... 25

2.1.1.1 Usos..... 25

2.1.2 DE LA MATERIA PRIMA..... 25

2.1.2.1 Alcohol..... 25

2.1.2.1.1 Propiedades Físicoquímicas..... 26

2.1.2.1.2 Peligros/estabilidad ..... 27

2.1.2.1.3	Origen/ Obtención.....	27
2.1.2.1.4	Grado Alcohólico.....	27
2.1.2.2	Chacko .....	29
2.1.2.2.1	Características físicas del Chacko.....	30
2.1.2.3	Cloruro de sodio.....	31
2.1.2.4	Propiedades físicas y químicas.....	31
2.1.2.4.1	Características físicas del cloruro de sodio .....	32
2.1.2.5	Arcilla roja .....	33
2.1.2.5.1	Características de la Arcilla Roja.....	34
2.1.2.5.2	Propiedades físicas de la arcilla roja .....	35
2.1.3	DEL PRODUCTO .....	37
2.1.3.1	Alcohol Absoluto .....	37
2.1.3.1.1	Propiedades Físicoquímicas.....	38
2.1.4	DE LOS COMBUSTIBLES .....	38
2.1.4.1	Etanol carburante .....	38
2.1.4.2	Combustibles más utilizados a nivel mundial .....	40
2.1.4.3	Características y propiedades de los combustibles.....	40
2.1.5	DESTILACIÓN .....	41
2.1.5.1	Componentes principales de una columna de destilación .....	42
2.1.5.1.1	Tipos de columnas de destilación .....	43
2.1.5.1.2	Columnas continuas .....	44
2.1.5.1.3	Columnas batch rectificación discontinua .....	44
2.1.6	PROCESOS PARA LA DESHIDRATACIÓN DE ETANOL.....	45
2.1.6.1	Destilación salina .....	46
2.1.6.2	Destilación con adición de electrolitos.....	47
2.1.6.3	Destilación al vacío .....	48
2.1.6.4	Destilación azeótropa .....	48
2.1.7	DETERMINACIÓN DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR DEL SISTEMA ETANOL-AGUA-SAL.....	49
2.1.7.1	Fuerzas intermoleculares.....	49
2.1.7.2	Modelo UNIFAC .....	51
2.1.7.2.1	Desarrollo termodinámico del ELV .....	52
<b>2.2</b>	<b>MARCO CONCEPTUAL.....</b>	<b>56</b>
2.2.1	AZEÓTROPO.....	56
2.2.2	DESTILACIÓN .....	56
2.2.3	DESTILACIÓN DIFERENCIAL.....	56

2.2.4	EFICIENCIA .....	56
2.2.5	FRACCIONAMIENTO.....	56
2.2.6	PRESIÓN DE VAPOR.....	56
2.2.7	VOLATILIDAD RELATIVA .....	56
2.2.8	EXTRACCIÓN SÓLIDO-LIQUIDO .....	56
2.2.9	EFEECTO SALINO.....	57
2.2.10	FILTRACIÓN.....	57
2.2.11	HIDRÓLISIS .....	57
2.2.12	pH.....	57
<b>2.3</b>	<b>HIPOTESIS.....</b>	<b>58</b>
2.3.1	HIPÓTESIS GENERAL.....	58
2.3.2	HIPÓTESIS ESPECIFICA .....	58
<b>CAPITULO III</b>		
<b>3</b>	<b>DISEÑO METODOLOGICO DE LA INVESTIGACION .....</b>	<b>59</b>
<b>3.1</b>	<b>TIPO Y DISEÑO DE INVESTIGACION.....</b>	<b>59</b>
<b>3.2</b>	<b>REACTIVOS.....</b>	<b>59</b>
3.2.1	SOLVENTES USADOS EN EL TRABAJO EXPERIMENTAL.....	59
3.2.2	REACTIVOS QUÍMICOS USADOS PARA EL TRABAJO EXPERIMENTAL.....	59
3.2.3	MATERIALES Y EQUIPOS .....	60
3.2.4	DESCRIPCIÓN DE EQUIPO EXPERIMENTAL.....	60
<b>3.3</b>	<b>CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LOS ADSORBENTES.....</b>	<b>61</b>
3.3.1	ESPECTROMETRÍA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS “X”.....	61
<b>3.4</b>	<b>PREPARACIÓN, LAVADO Y SECADO DE LOS ADSORBENTES.....</b>	<b>62</b>
<b>3.5</b>	<b>CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE LOS ADSORBENTES NATURALES PARA OBTENER ALCOHOL ABSOLUTO .....</b>	<b>62</b>
3.5.1	EVALUACIÓN DE DATOS.....	63
<b>3.6</b>	<b>DISEÑO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>64</b>
3.6.1	IDENTIFICACIÓN DE VARIABLES DEL PROCESO PARA EL DISEÑO EXPERIMENTAL .....	64
3.6.2	DISEÑO FACTORIAL 2 <sup>n</sup> .....	65

3.6.3	DESARROLLO DEL MODELO MATEMÁTICO POR EXPERIMENTACIÓN Y ESTADÍSTICA.....	66
<b>CAPITULO IV</b>		
<b>4</b>	<b>ANÁLISIS E INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS.....</b>	<b>68</b>
<b>4.1</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSION .....</b>	<b>68</b>
<b>4.2</b>	<b>CARACTERIZACIÓN DE LOS ADSORBENTES.....</b>	<b>68</b>
4.2.1	CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DE LA SAL .....	68
4.2.2	CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DEL CHACKO.....	69
4.2.2.1	Expresado como óxidos .....	69
4.2.2.2	Expresado como elementos.....	70
4.2.3	CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DE LA ARCILLA ROJA .....	70
4.2.3.1	Expresado como óxidos .....	70
4.2.3.2	Expresado como elementos.....	72
<b>4.3</b>	<b>ADSORCIÓN DE LA HUMEDAD DEL ALCOHOL MEDIANTE.... ABSORBENTES HIDROSCOPICOS.....</b>	<b>72</b>
<b>4.4</b>	<b>ANÁLISIS DE DATOS EXPERIMENTALES.....</b>	<b>73</b>
4.4.1	Adsorción de la humedad de la mezcla alcohol-agua mediante el adsorbente chacko.....	73
4.4.2	Adsorción de la humedad de la mezcla alcohol-agua mediante el adsorbente cloruro de sodio. ....	78
4.4.3	Adsorción de la humedad de la mezcla alcohol-agua mediante la adsorbente arcilla roja.....	81
<b>4.5</b>	<b>ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE ADSORCIÓN.....</b>	<b>85</b>
<b>4.6</b>	<b>ANÁLISIS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL. ....</b>	<b>88</b>
	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>93</b>
	<b>RECOMENDACIONES .....</b>	<b>95</b>
	<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>96</b>
	<b>ANEXOS .....</b>	<b>100</b>

## INDICE DE TABLAS

	<b>Pag.</b>
Tabla N° 1: Propiedades fisicoquímicas del Etanol.....	26
Tabla N° 2: Características físicas del Chacko .....	30
Tabla N° 3: Contenido coloidal por sedimentación rápida .....	31
Tabla N° 4: Características físicas del cloruro de sodio .....	33
Tabla N° 5: Superficies específicas de diferentes arcillas .....	35
Tabla N° 6: Características y propiedades de combustibles .....	41
Tabla N° 7: Variables naturales-datos del diseño experimental .....	66
Tabla N° 8: Codificación de variables .....	67
Tabla N° 9: Corridas experimentales para el diseño con dos puntos centrales.....	67
Tabla N° 10: Análisis químico de la sal (NaCl).....	68
Tabla N° 11: Análisis químico de la Arcilla Blanca (Chacko) .....	69
Tabla N° 12: Análisis químico del Chacko expresado como elementos .....	70
Tabla N° 13: Análisis Químico de la Arcilla Roja.....	71
Tabla N° 14: Análisis Químico de la Arcilla Roja expresado como elementos .....	72
Tabla N° 15: Adsorción de agua de la mezcla alcohol agua mediante el adsorbente Chacko de 0.156 pulgadas .....	74
Tabla N° 16: Adsorción de agua de la mezcla alcohol agua mediante el adsorbente Chacko de 0.065 pulgadas .....	75
Tabla N° 17: Adsorción de agua de la mezcla alcohol agua mediante el adsorbente Chacko de 0.0328 pulgadas. ....	76
Tabla N° 18: adsorción de agua de la mezcla alcohol agua mediante el adsorbente cloruro de sodio de 0.156 pulgadas .....	78
Tabla N° 19: Adsorción de agua de la mezcla alcohol agua mediante el adsorbente cloruro de sodio de 0.065 pulgadas. ....	79
Tabla N° 20: Adsorción de agua de la mezcla alcohol agua mediante el adsorbente cloruro de sodio de 0.0328 pulgadas. ....	80
Tabla N° 21: Adsorción de agua de la mezcla alcohol agua mediante el adsorbente Arcilla Roja de 0.156 pulgadas.....	82
Tabla N° 22: Adsorción de agua de la mezcla alcohol agua mediante el adsorbente Arcilla Roja de 0.065 pulgadas.....	83
Tabla N° 23: Adsorción de agua de la mezcla alcohol agua mediante el adsorbente Arcilla Roja de 0.0328 pulgadas.....	84

Tabla N° 24: % de pureza de alcohol obtenido, % de humedad removida y capacidad de adsorción de una mezcla alcohol–agua al 95% mediante partícula adsorbente de 0.065 pulgadas. ....	86
Tabla N° 25: Datos de diseño de algoritmo de yates .....	89
Tabla N° 26: Datos del diseño experimental.....	89
Tabla N° 27: Análisis de varianza para la superficie de respuesta de y (grado alcohólico) adsorbido versus tiempo, y tamaño de partícula.....	90
Tabla N° 28: coeficientes codificados para el modelo matemático de y (grado alcohólico) versus tiempo de ebullición a reflujo total y tamaño de partícula .....	92

## INDICE DE FIGURAS

	<b>Pag.</b>
Figura 1: Componentes principales de un destilador.....	43
Figura 2: Energía potencial entre dos moléculas en función de su distancia .....	51
Figura 3: El etanol (1)-agua (2) en presencia de $\text{CaCl}_2$ al 16.7 % en peso. $P=101.325$ kPa (-modelo UNIFAC-E, $\circ$ datos experimentales tomados de Llano y Aguilar).....	54
Figura 4: ELV 2-propanol (1)-agua (2) en presencia de $\text{LiCl}$ al 13.35 % en peso .....	54
Figura 5: Esquema de equipo experimental.....	61
Figura 6: Adsorción de agua de la mezcla alcohol agua mediante el adsorbente Chacko de 0.156 pulgadas .....	75
Figura 7: Adsorción de agua de la mezcla alcohol agua mediante el adsorbente Chacko de 0.065 pulgadas .....	76
Figura 8: Adsorción de agua de la mezcla alcohol agua mediante el adsorbente Chacko de 0.0328 pulgadas .....	77
Figura 9: Adsorción de agua de la mezcla alcohol agua mediante el adsorbente cloruro de sodio de 0.156 pulgadas. ....	79
Figura 10: Adsorción de agua de la mezcla alcohol agua mediante el adsorbente cloruro de sodio de 0.065 pulgadas .....	80
Figura 11: Adsorción de agua de la mezcla alcohol agua mediante el adsorbente cloruro de sodio de 0.0328 pulgadas. ....	81
Figura 12: Adsorción de agua de la mezcla alcohol agua mediante el adsorbente Arcilla Roja de 0.156 pulgadas .....	83
Figura 13: Adsorción de agua de la mezcla alcohol agua mediante la adsorbente Arcilla Roja de 0.065 pulgadas .....	84
Figura 14: Adsorción de agua de la mezcla alcohol agua mediante el adsorbente Arcilla Roja de 0.0328 pulgadas .....	85
Figura 15: % de pureza de alcohol obtenido, % de humedad removida y capacidad de adsorción de una mezcla alcohol–agua al 95% mediante partícula adsorbente de 0.065 pulgadas. ....	87
Figura 16: Efectos principales de los 2 factores en la adsorción de humedad mediante el adsorbente cloruro de sodio .....	91
Figura 17: Efectos principales de los 2 factores en la adsorción de humedad mediante la gráfica de Pareto .....	91

## INDICE DE FOTOS

	<b>Pag.</b>
Fotografía N° 1: Instalación de destilador .....	108
Fotografía N° 2: Prueba preliminar .....	108
Fotografía N° 3: Prueba de instalación de equipo .....	109
Fotografía N° 4: Prueba de destilado .....	109
Fotografía N° 5: Destilado con toma de datos .....	110
Fotografía N° 6: Destilado con toma de datos .....	110
Fotografía N° 7: Alcoholímetro .....	111
Fotografía N° 8: Medición de alcohol.....	111

## RESUMEN

El presente trabajo de investigación está orientado a proporcionar un alcance tecnológico adecuado y necesario para la obtención de etanol absoluto por destilación sucesiva utilizando como material de relleno absorbentes naturales, frente a ello se planteó como objetivo: evaluar la calidad de diferentes adsorbentes naturales, (Chacko, cloruro de sodio y arcilla roja) en su potencial de adsorbente hidrocópico como adsorbente y utilizar como relleno de equilibrio en una columna de destilación para obtener alcohol absoluto, en una operación combinada de adsorción destilación para romper el azeótropo de la mezcla alcohol agua. En la caracterización química de los adsorbentes se determinaron los componentes responsables de la afinidad química por el agua con los siguientes resultados: Sal; cloruro de sodio 99.99%, chacko; óxido de aluminio 38.047%, dióxido de silicio 37.5025, trióxido de hierro 10.634%, oxido de potasio 7.444%, oxido de magnesio 4.129%, arcilla roja; óxido de aluminio 48.497%, dióxido de silicio 32.837%, trióxido de hierro 9.340%, oxido de potasio 7.882%. Las pruebas de tratamiento de los adsorbentes han permitido establecer la naturaleza del uso de diferentes tipos de adsorbentes de carácter hidrocópico para separar el agua contenido en el alcohol comercial por adsorción y de esa manera obtener un carburante ecológico, el uso de cloruro de sodio (sal común), chacko y arcilla roja, permitieron remover el contenido de agua que tienen el alcohol comercial en diferentes proporciones, obteniéndose los siguientes resultados: del adsorbente chacko, malla 10, aproximadamente remueve o separa hasta 3.33 % del contenido de agua, cloruro de sodio, malla 10, 3.98 % del contenido de agua, arcilla roja, malla 10, 3.88%, siendo el más eficiente el adsorbente NaCl obteniendo alcohol de grado alcohólico de 98.98% en promedio, seguido de los adsorbentes chacko y arcilla roja, con los cuales se puede

obtener alcohol de grado alcohólico de 98.33 y 98.88% en promedio. La capacidad de adsorción para el NaCl, 0.02388 L./g, 0.01998 L./g para el Chacko, 0.02328 L./g para la arcilla roja.

Por lo que se puede concluir que la técnica propuesta para obtener alcohol absoluto utilizando adsorbentes naturales es viable.

**PALABRAS CLAVE:** Agua-etanol, azeótropo, adsorción, destilación extractiva, efecto salino.

## INTRODUCCION

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 hoy en día tienden a reglamentar 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, es decir para romper o desplazar el azeótropo también se puede aprovechar el efecto de sustancias hidrosκόpicas como la sal común, arcilla en sus diferentes variedades, el cual se presenta cuando la sustancia hidrosκόpica se disuelve en una solución de líquidos y altera el equilibrio termodinámico, e incluso puede afectar la solubilidad del sistema, (BARBA D et al 1985, LIGERO E, et al. 2003). Generalmente, dado que la sustancia hidrosκόpica 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 sustancia hidrosκόpica 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, (DELGADO A, 2004, GORHAN A. 1932, PEÑA M, 1979).

En este trabajo se logró desarrollar un proceso para remover el azeótropo etanol-agua a la presión atmosférica de Puno (480 mmHg) empleando el adsorbentes naturales, su disponibilidad y el excelente efecto mostrado en la ruptura del azeótropo agua-etanol.

## CAPITULO I

### PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA, ANTECEDENTES, JUSTIFICACION Y OBJETIVOS

#### 1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

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 reglamentan que la gasolina debe contener un 10% en volumen de etanol, el cual por limitaciones técnicas debe poseer un contenido muy bajo de agua, por lo que obligan a desarrollar procesos rentables para la producción de etanol anhidro.

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, (GIL I, et al. 2003). 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, (DELGADO A, 2004); además el etilenglicol es de difícil manejo por su toxicidad, ya que causa en el hombre 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 combustionar 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, (PINTO R, et al. 2000).

Actualmente, se conocen varios procesos que usan sales disueltas en etilenglicol (MACEDO E, et al. 1990), 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.

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.

### 1.1.1 FORMULACION DEL PROBLEMA GENERAL

¿En qué medida el análisis y evaluación de calidad de diferentes adsorbentes naturales, determinan el potencial de adsorbente hidroscópico, y utilizarlos como relleno de equilibrio en una columna de destilación para obtener alcohol absoluto?.

### 1.1.2 FORMULACION DE PROBLEMAS ESPECIFICOS

¿Cómo se obtiene etanol absoluto por destilación sucesiva utilizando como material de relleno adsorbentes naturales?

¿Se puede caracterizar los materiales adsorbentes: arcilla roja, chacko y cloruro de sodio, que existe en la región para evaluar su capacidad de adsorción de la humedad de mezclas azeotrópicas?.

¿Cuáles son las condiciones óptimas de destilación en una torre empacada con adsorbente natural?

## 1.2 ANTECEDENTES

### 1.2.1 A NIVEL INTERNACIONAL

VÁSQUEZ, *et.al.* En su trabajo Producción de etanol absoluto por destilación Extractiva combinada con efecto salino, 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.

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  $45^\circ$ , 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.

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.

**KIKIC, et al.** en su trabajo: Obtención de etanol anhidro a partir de un proceso de destilación con adición de electrolitos se llegó a las siguientes conclusiones: En la mayoría de los procesos de separación es de vital importancia las condiciones de

operación, donde la destilación salina no escapa a ello, debido a que la carga energética se ve fuertemente influenciado por la cantidad de sal alimentada, ya que altas cantidades, aumenta la volatilidad relativa del etanol, por ende, se requerirá una mayor energía.

En una operación de destilación, con el fin de lograr una alta pureza de producto, se requiere que la volatilidad de dicho producto esté siempre por encima de un valor mínimo ( $\alpha_{12} \geq 2$ ), hecho que se logra con la destilación extractiva por efecto salino de la mezcla etanol-agua en presencia de cloruro de calcio como agente salino; debido a que éste electrolito tiene la capacidad, debido a sus afinidades químicas con el agua, de absorberla y modificar satisfactoriamente la volatilidad relativa del etanol en la mezcla.

Técnicamente, la elección de una sal como agente extractivo en una operación de destilación debe hacerse de acuerdo a dos factores relevantes: grado de pureza que puede alcanzarse en el producto con la adición de dicha sal y la reducción de los costos de operación de la columna. En este trabajo se evaluaron tres electrolitos diferentes: cloruro de calcio, cloruro de sodio y yoduro de potasio; y se escogió al primero de éstos debido a que cumplía a cabalidad con las dos características antes mencionadas.

A nivel teórico se encontró que la cantidad mínima de cloruro de calcio necesario para el desplazamiento del equilibrio líquido-vapor de la mezcla etanol-agua, corresponde a un valor de 1% fracción másica. Teniendo en cuenta, que a esta concentración la curva de equilibrio se hace tangencial a la línea de  $45^\circ$ , lo que conlleva, a un alto número de etapas.

Durante el desarrollo experimental de la destilación extractiva por efecto salino en modo de operación discontinuo, se encontró que al cabo de cierto tiempo de operación existía una acumulación de materia en el calderín; sin esto afectar la pureza del etanol en el destilado, lo que pone a la columna de laboratorio, a manera de hipótesis, como

inadecuada para manejarse en este modo de operación, colocándose en ventaja la operación en modo continuo.

**GIL I, et al. 2003**, 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.

**SANDER, et al 1986**. El proceso para la producción de etanol absoluto usando  $\text{CaCl}_2$  fue desarrollado y patentado por Zeitsch, consiste en una columna, a presión atmosférica, de pre concentración 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  $\text{CaCl}_2$ .

**MACEDO, et al. 1990**. La destilación extractiva con una combinación de sustancia hidrosópica y solvente como agente de separación (estudio que se inició en los años sesenta) permite obtener productos de alta pureza; este proceso integra destilación extractiva tradicional con el principio del efecto de la sustancia hidrosópica, 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.

### 1.2.2 A NIVEL REGIONAL

**VASQUEZ W, 1996**. El proceso de obtención de alcohol anhidro por reacción química para optimizar la destilación, se consigue resultados aceptables al emplear como

proceso el de calentamiento a reflujo-distilación; sin embargo, con el objeto de minimizar el consumo de energía se optó por realizar el proceso de reposo-distilación, determinándose un tiempo óptimo de reposo de 72 horas. En los experimentos efectuados, se comprueba que con el proceso antes mencionado, al emplear 300 mL de alcohol etílico comercial de 96 °GL y 101 gramos de CaO de una pureza del 80.9%, se llega a obtener 260 mL de alcohol etílico absoluto de 99.9 °GL.

### **1.3 JUSTIFICACION**

#### **1.3.1 JUSTIFICACIÓN TÉCNICA**

Actualmente se extiende a la modificación y desarrollo de nuevos procesos industriales para la obtención de biocombustibles es demostrar una Tecnología que rompa la temperatura de ebullición de una mezcla azeotrópica para obtener alcohol con una concentración al 100%.

Generalmente y casi en el 95% de las industrias en el mundo, el etanol se obtiene por la vía fermentativa de azúcares, dando esto una mezcla de etanol-agua, la cual se deberá separar con la mayor eficiencia posible y con la clara intención de desplazar el punto azeotrópico de esta mezcla. Para ello se plantea una tecnología sencilla y eficiente basada en la separación por destilación salina de la mezcla, con el único fin de desplazar el azeótropo y obtener un alcohol etílico puro.

#### **1.3.2 JUSTIFICACIÓN AMBIENTAL Y SOCIAL**

Debido a los problemas ambientales, las pocas reservas de petróleo y la generación de empleo, se deberían utilizar combustibles con un 10% de etanol. Por lo que el presente trabajo de investigación está orientado principalmente al desarrollo del proceso de destilación salina para obtener alcohol absoluto, utilizando como agente de

separación una sal, por lo que se pretende mostrar las ventajas que trae este tipo de proceso de separación con respecto a los procesos convencionales, dentro de los cuales destacamos la baja toxicidad, evitando así el deterioro de nuestro ambiente al producir alcohol por los procesos convencionales, además estos nuevos procesos alternativos son de bajo consumo energético.

## **1.4 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN**

### **1.4.1 OBJETIVO GENERAL**

Analizar y evaluar la calidad de diferentes adsorbentes naturales, en su potencial de adsorbente hidroscópico, para utilizar como adsorbente y utilizar como relleno de equilibrio en una columna de destilación para obtener alcohol absoluto.

### **1.4.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS**

- Obtener alcohol absoluto por destilación sucesiva utilizando como relleno materiales adsorbentes naturales: arcilla roja, Chacko y cloruro de sodio.
- Caracterizar los materiales adsorbentes: arcilla roja, Chacko y cloruro de sodio, que existe en la región en su capacidad de adsorción de la humedad de mezclas azeotrópicas.
- Determinar las condiciones óptimas de destilación, en una torre empacada con adsorbente natural?

## CAPITULO II

### MARCO TEORICO, MARCO CONCEPTUAL E HIPOTESIS

#### 1.5 MARCO TEORICO

##### 1.5.1 MATERIAL HIGROSCÓPICO

Los compuestos higroscópicos son todas aquellas sustancias que atraen agua en forma de vapor o de líquido de su ambiente, de ello su principal aplicación como desecantes. Muchos de ellos reaccionan químicamente con el agua como los hidruros o los metales alcalinos. Otros lo atrapan como agua de hidratación en su estructura cristalina como es el caso del sulfato sódico. El agua también puede adsorberse físicamente. En estos dos últimos casos, la retención es reversible y el agua puede ser desorbida. En el primer caso, al haber reaccionado, no se puede recuperar de forma simple.

##### 1.5.1.1 Usos

El uso de los materiales higroscópicos abarca casi en la totalidad de los procesos químicos, así en: La industria textil, papelera, naval y marina, pinturas, deshumidificación de plásticos, plantas depuradoras o de tratamiento de aguas, etc.

#### 1.5.2 DE LA MATERIA PRIMA

##### 1.5.2.1 Alcohol

Alcohol es etanol que debe contener no menos de 92,3 por ciento y no más de 93,8 por ciento en peso, correspondiente a no menos de 94,9 por ciento y no más de

96,0 por ciento en volumen de  $C_2H_5OH$  a  $15\text{ }^{\circ}C$  y debe cumplir con las siguientes especificaciones:

Caracteres generales: Líquido incoloro, transparente, móvil; de sabor ardiente y olor agradable característico. Es inflamable y volátil. Miscible con el agua, sin producir turbiedad, en cualquier proporción, e igualmente miscible con éter, cloroformo, glicerina y acetona.

Posee un peso específico a  $15\text{ }^{\circ}C$  no mayor de 0,8168. Hierve alrededor de los  $78\text{ }^{\circ}C$ . El índice de refracción a  $20\text{ }^{\circ}C$  es de 1,3637 a 1,3639.

Conservación: En recipientes de cierre perfecto, en sitio fresco y lejos del fuego. (VÁSQUEZ C. et.al, 2011).

#### 1.5.2.1.1 Propiedades Físicoquímicas.

Las propiedades físicas y químicas del etanol que se usa como materia prima para obtener etanol absoluto se dan en la siguiente tabla 1

**Tabla N° 1: Propiedades físicoquímicas del Etanol**

Estado físico	líquido incoloro
Aspecto	Volátil
Olor	Olor agradable
Sabor	picante
Acidez (pKa)	15.9
Apariencia	Incoloro
Solubilidad en agua	Miscible
Densidad	$810\text{ kg/m}^3$ ; ( $0,810\text{ g/cm}^3$ )
$K_{ps}$	n/d
Masa molecular	46,07 uma
Momento dipolar	n/d
Punto de fusión	$158,9\text{ K}$ ( $-114,1\text{ }^{\circ}C$ )
Punto de ebullición	$351,6\text{ K}$ ( $78,6\text{ }^{\circ}C$ )
$\Delta_f H^0_{gas}$	$-235,3\text{ kJ/mol}$
Temperatura crítica	$514\text{ K}$ ( $241\text{ }^{\circ}C$ )
$\Delta_f H^0_{líquido}$	$-277,6\text{ kJ/mol}$

(VÁSQUEZ, 2011).

#### 1.5.2.1.2 Peligros/estabilidad

Nocivo por inhalación, ingestión, a través de la piel.

**Muy inflamable.** El vapor con el aire forma fácilmente mezclas explosivas.

**Punto de inflamación:** 12-13 °C; 12°C; 14.0°C-copa cerrada; 13 °C.

**Temperatura de autoignición:** 363-425 °C; 363 °C

**Materias que deben evitarse (Estabilidad química):** oxidantes fuertes, metales alcalinos, alcalinotérreos, hipoclorito cálcico,  $\text{AgO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  y otros compuestos químicos hidrosκόpico. (DELGADO, 2004).

#### 1.5.2.1.3 Origen/ Obtención

**Naturaleza:** Fermentación de carbohidratos (almidón, azúcar...)

**Industria:** A partir de etileno, acetileno, gas de síntesis ( $\text{CO}+\text{H}_2$ ).

**Alcohol, USP** 92.3-93.8 % (en peso) o 94.9-96.0% (volumen) de EtOH.

**Alcohol 95% o alcohol:** azeotropo: 95.57% EtOH:4.43%  $\text{H}_2\text{O}$ ; p.eb. 78.15°.

**Alcohol absoluto o anhidro** por destilación azeotrópica con benceno o por deshidratación.

**Etanol o alcohol desnaturalizado:** con metanol y/o piridina y es altamente tóxico. (DELGADO, 2004).

#### 1.5.2.1.4 Grado Alcohólico

Se define el grado alcohólico, como la cantidad de alcohol absoluto que existe en 100 partes de una mezcla alcohol-agua. Esta cantidad puede expresarse en P/P o V/V. La primera de las dos expresiones es la más conveniente, dado que elimina el

factor de temperatura y la contracción de volumen que ocurre cuando se mezclan el alcohol y el agua.

No obstante, esto, es más común la expresión V/V, o sea en ml de alcohol absoluto cada 100 ml de mezcla.

Cuando la determinación del grado alcohólico se realiza a 15 °C, recibe el nombre de fuerza real o grado alcohólico real; y en caso de realizarse a otras temperaturas, recibe el nombre de grado alcohólico aparente. En este caso, el valor obtenido debe corregirse ya que 15 °C es la temperatura de referencia.

Se pueden relacionar ambos grados alcohólicos mediante el uso de las Tablas de Gay Lussac o mediante una expresión matemática, aunque no tan exacta, la fórmula de Francoeur:

$$FR = FA \pm 0,04 DT$$

Dónde:

Fr: Fuerza real; Fa: Fuerza aparente a la temperatura T

Se emplea signo +: Cuando T es inferior a 15 °C

( - ) Cuando T es superior a 15 °C

Experimentalmente, la determinación del grado alcohólico de cualquier mezcla alcohol-agua puede realizarse mediante el uso de Alcohómetros, siendo el más conocido el de Gay Lussac.

El Alcohómetro de Gay Lussac o Centesimal es un instrumento de vidrio que tiene un contrapeso en el extremo inferior, lo que posibilita que flote verticalmente y

una varilla o tallo en el extremo superior donde se encuentra una escala. La escala está dividida en 100 partes que no son iguales entre sí y como mínimo entre divisiones debe de haber 3 mm de distancia, presentando el cero en el extremo inferior del tallo (que corresponde al punto de enrase con el agua destilada) y el cien en la parte superior de la escala correspondiente al enrase con alcohol absoluto. Las divisiones no son equidistantes dado que la contracción de volumen que se observa en las mezclas hidroalcohólicas varía según las proporciones utilizadas. La escala está confeccionada para una temperatura de 15 °C, y en caso de realizar la medición a otra temperatura deberán hacerse las correcciones correspondientes. (ASPEN, 2001).

Un inconveniente que presenta es que la escala es muy amplia y no permite discriminar bien el valor de lectura; para evitarlo se usan alcoholómetros fraccionados que permiten calcular hasta décimas de grado en un cierto rango.

Cuando se requiere una exactitud mayor, se determina la densidad del líquido por picnometría y luego, mediante tablas, se obtiene el grado alcohólico real.

Para otros tipos de mezclas conteniendo alcohol, se determina su riqueza mediante destilación o Cromatografía gaseosa.

### **1.5.2.2 Chacko**

En el Perú, tenemos la bendición de contar con la arcilla de hidralgirita (silicato de aluminio hidratado), llamada chaco por los nativos quechuas de Puno, del distrito de Asillo. Esta arcilla fue consumida históricamente por los locales, quienes hasta hoy aderezan las papas con una salsa de chaco y sal. No es solo una medicina incuestionable del altiplano, sino que también forma parte de la canasta diaria de alimentos. (BROWMAN, 2013).

ARANIBAR, et al, (2009), mencionan el chacko gris es una arcilla orgánica comestible, que ha sido encontrado en la sierra sur, mayormente en el departamento de Puno, en los distritos de Asillo, Acora, Azángaro y Tiquillaca, y la denomina 3A-T.

CHACÓN (2011), menciona, en el altiplano al chaco se le conoce con los siguientes nombres según el lugar donde se encuentre: chiquiche, chaqo, chacko, chachako, pasa, pasalla, ñeke, kollpa, lillu, llinqui, ñinki, etc.

#### 1.5.2.2.1 Características físicas del Chacko.

Las características físicas que denota el Chacko, son las siguientes:

**Tabla N° 2: Características físicas del Chacko**

Lustre	Mate
Raya	No
Sistema	Amorfo
Clivaje	Fractura coloidal
Cristales	No
Estructura	Terrosa a grano fino
Color	Gris claro parduzco
Peso específico	2.8 a 3.0
Dureza	2.0 a 2.5

Fuente: (GARCÍA, 1999).

Las muestras de chacko, han sido sometidas a pruebas experimentales, para la determinación del contenido coloidal, Los resultados obtenidos, permite apreciar el contenido alto de coloides, del 95.5 % de ella, dependen las propiedades del chacko considerado en su totalidad. En la tabla No. 3, se muestra los porcentajes de cada uno de los componentes.

**Tabla N° 3: Contenido coloidal por sedimentación rápida**

COMPONENTES	%
Arena	2.50
Limo	2.00
Coloides	95.50

Fuente: (GARCÍA, 1999).

La temperatura de sinterización, dio como resultado 1150 °C, donde adquiere el chacko una sinterización completa, a tamaño de partícula menor habrá más presencia de coloides, lo que aumenta la superficie de contacto durante la adsorción.

### 1.5.2.3 Cloruro de sodio

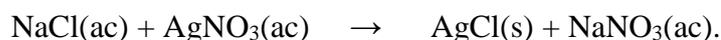
El **cloruro de sodio**, más comúnmente conocido como **sal de mesa**, o en su forma mineral halita, es un compuesto químico con la fórmula NaCl. El cloruro de sodio es una de las sales responsable de la salinidad del océano y del fluido extracelular de muchos organismos. También es el mayor componente de la sal comestible, es comúnmente usada como condimento y conservante de comida.

En la antigüedad, el cloruro de sodio era muy apetecido como un bien transable y como condimento, y se remuneraba en la época preclásica romana a los soldados que construían la *Vía Salaria* que empezaba en las canteras de Ostia hasta Roma con un generoso *salarium argentum*. También era el salario de un esclavo ya que se entregaba una pequeña bolsa con sal; por lo que la palabra *asalariado* tiene un significado etimológicamente peyorativo. (PINTO, et al 2000)

### 1.5.2.4 Propiedades físicas y químicas

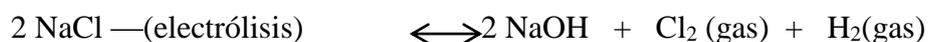
Es un compuesto iónico formado por un catión sodio (Na<sup>+</sup>) y un anión cloruro (Cl<sup>-</sup>), y, como tal, puede reaccionar para tener cualquiera de estos dos iones. Como

cualquier otro cloruro iónico soluble, precipita cloruros insolubles cuando es agregado a una solución de una sal metálica apropiada como nitrato de plata:



Otro método para separar ambos componentes es mediante la electrólisis.

Si se aplica electrólisis con un elevado potencial a una salmuera alcalina, el producto anódico es gas cloro ( $\text{Cl}_2$ ) y el catódico es hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) e hidrógeno ( $\text{H}_2$ ).



Como la mayoría de las sales iónicas confiere propiedades coligativas a sus disoluciones, es decir es capaz de variar la presión de vapor de la disolución, elevar el punto de ebullición y descender el punto de congelación según su concentración molar.

El cloruro de sodio químicamente puro no es higroscópico, el que la sal ordinaria se humedezca se debe a las impurezas de cloruro de magnesio, sustancia que sí absorbe la humedad atmosférica. La sal común posee la capacidad de absorber agua con el consiguiente aumento de volumen.

#### 1.5.2.4.1 Características físicas del cloruro de sodio

Las características físicas que denota el cloruro de sodio, son las siguientes:

**Tabla N° 4: Características físicas del cloruro de sodio**

Punto de fusión	801 °C
Punto de ebullición	1465 °C
Se disuelve fácilmente en agua	35,9 g/100 ml a 25 ° C
Solubilidad en metanol	1,49 g/100 ml
Solubilidad en amoniaco	2,15 g/100 ml
También soluble	en glicerol, etilenglicol, glicol y ácido fórmico
También soluble	en ácido clorhídrico
Masa molar	58.443 g / mol
pH	Neutro
Densidad	2,165 g/cm <sup>3</sup>

---

Fuente: PINTO, et al, 2000

### 1.5.2.5 Arcilla roja

La **arcilla** es una roca sedimentaria constituida por agregados de silicatos de aluminio hidratados, procedentes de la descomposición de rocas que contienen feldespato, como el granito. La arcilla proviene del deterioro por el paso del tiempo de las rocas, estas se descomponen debido a las inclemencias meteorológicas, del agua, frío y del viento. Presenta diversas coloraciones según las impurezas que contiene, desde el **rojo** anaranjado hasta el blanco cuando es pura. La arcilla roja es, posiblemente, la más conocida y más utilizada de todas las arcillas ya que es fácil de conseguir por su abundancia. Su composición es muy similar a la de la arcilla verde pero la roja tiene un mayor contenido de óxidos e hidróxidos de hierro, de ahí su color rojo. Contiene silicato de aluminio y silicato de magnesio; es así que se hace plástica cuando se humedece, dura y semejante a la roca cuando se cuece.

#### 1.5.2.5.1 Características de la Arcilla Roja

Las importantes aplicaciones industriales de este grupo de minerales radican en sus propiedades físico-químicas. Dichas propiedades derivan, principalmente, de:

- Su extremadamente pequeño tamaño de partícula (inferior a 2 mm)
- Su morfología laminar (filosilicatos)
- Las sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar.
- El poder de adsorción de la arcilla roja le permite la fijación y neutralización de toxinas, efectuando un drenaje e eliminación de las impurezas del organismo.

Como consecuencia de estos factores, presentan, por una parte, un valor elevado del área superficial y, a la vez, la presencia de una gran cantidad de superficie activa, con enlaces no saturados. Por ello pueden interaccionar con muy diversas sustancias, en especial compuestos polares, por lo que tienen comportamiento plástico en mezclas arcilla-agua con elevada proporción sólido/líquido y son capaces en algunos casos de hinchar, con el desarrollo de propiedades reológicas en suspensiones acuosas.

Por otra parte, la existencia de carga en las láminas se compensa, como ya se ha citado, con la entrada en el espacio interlaminar de cationes débilmente ligados y con estado variable de hidratación, que pueden ser intercambiados fácilmente mediante la puesta en contacto de la arcilla con una solución saturada en otros cationes, a esta propiedad se la conoce como capacidad de intercambio catiónico y es también la base de multitud de aplicaciones industriales.

### 1.5.2.5.2 Propiedades físicas de la arcilla roja

#### a) Superficie específica

La superficie específica o área superficial de una arcilla se define como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna (en el caso de que esta exista) de las partículas constituyentes, por unidad de masa, expresada en  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Las arcillas poseen una elevada superficie específica, muy importante para ciertos usos industriales en los que la interacción sólido-fluido depende directamente de esta propiedad.

A continuación, se muestran algunos ejemplos de superficies específicas de arcillas:

**Tabla N° 5: Superficies específicas de diferentes arcillas**

Caolinita de elevada cristalinidad hasta	15 $\text{m}^2/\text{g}$
Caolinita de baja cristalinidad hasta	50 $\text{m}^2/\text{g}$
Halloisita hasta	60 $\text{m}^2/\text{g}$
Illita hasta	50 $\text{m}^2/\text{g}$
Montmorillonita	80-300 $\text{m}^2/\text{g}$
Sepiolita	100-240 $\text{m}^2/\text{g}$
Paligorskita	100-200 $\text{m}^2/\text{g}$

Fuente: (RODENAS, 2008).

#### b) Capacidad de absorción

La capacidad de absorción está directamente relacionada con las características texturales (superficie específica y porosidad) y se puede hablar de dos tipos de procesos que difícilmente se dan de forma aislada: absorción (cuando se trata fundamentalmente de procesos físicos como la retención por capilaridad) y adsorción (cuando existe una

interacción de tipo químico entre el adsorbente, en este caso la arcilla, y el líquido o gas adsorbido, denominado adsorbato).

La capacidad de adsorción se expresa en porcentaje de adsorbato con respecto a la masa y depende, para una misma arcilla, de la sustancia de que se trate. La absorción de agua de arcillas absorbentes es mayor del 100% con respecto al peso.

### **c) Hidratación e hinchamiento**

La hidratación y deshidratación del espacio interlaminar son propiedades características de las esmectitas, y cuya importancia es crucial en los diferentes usos industriales. Aunque hidratación y deshidratación ocurren con independencia del tipo de catión de cambio presente, el grado de hidratación sí está ligado a la naturaleza del catión interlaminar y a la carga de la lámina.

La absorción de agua en el espacio interlaminar tiene como consecuencia la separación de las láminas dando lugar al hinchamiento. Este proceso depende del balance entre la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión. A medida que se intercalan capas de agua y la separación entre las láminas aumenta, las fuerzas que predominan son de repulsión electrostática entre láminas, lo que contribuye a que el proceso de hinchamiento pueda llegar a disociar completamente unas láminas de otras.

Cuando el catión interlaminar es el sodio, las esmectitas tienen una gran capacidad de hinchamiento, pudiendo llegar a producirse la completa disociación de cristales individuales de esmectita, teniendo como resultado un alto grado de dispersión y un máximo desarrollo de propiedades coloidales. Si por el contrario, tienen Ca o Mg como cationes de cambio su capacidad de hinchamiento será mucho más reducida. (RODENAS, 2008).

#### **d) Plasticidad**

Las arcillas son eminentemente plásticas. Esta propiedad se debe a que el agua forma una envuelta sobre las partículas laminares produciendo un efecto lubricante que facilita el deslizamiento de unas partículas sobre otras cuando se ejerce un esfuerzo sobre ellas. La elevada plasticidad de las arcillas es consecuencia, nuevamente, de su morfología laminar, tamaño de partícula extremadamente pequeño (elevada área superficial) y alta capacidad de hinchamiento.

Generalmente, esta plasticidad puede ser cuantificada mediante la determinación de los índices de Atterberg (Límite Líquido, Límite Plástico y Límite de Retracción). Estos límites marcan una separación arbitraria entre los cuatro estados o modos de comportamiento de un suelo sólido, semisólido, plástico y semilíquido o viscoso (RODENAS, 2008).

La relación existente entre el límite líquido y el índice de plasticidad ofrece una gran información sobre la composición granulométrica, comportamiento, naturaleza y calidad de la arcilla. Existe una gran variación entre los límites de Atterberg de diferentes minerales de la arcilla, e incluso para un mismo mineral arcilloso, en función del catión de cambio. En gran parte, esta variación se debe a la diferencia en el tamaño de partícula y al grado de perfección del cristal. En general, cuanto más pequeñas son las partículas y más imperfecta su estructura, más plástico es el material.

### **1.5.3 DEL PRODUCTO**

#### **1.5.3.1 Alcohol Absoluto**

Para obtener etanol libre de agua se aplica la destilación azeotrópica en una mezcla con benceno o ciclohexano. De estas mezclas se destila a temperaturas más bajas el azeótropo, formado por el disolvente auxiliar con el agua, mientras que el etanol

se queda retenido. Otro método de purificación muy utilizado actualmente es la absorción física mediante tamices moleculares.

A escala de laboratorio también se pueden utilizar desecantes como el magnesio, que reacciona con el agua formando hidrógeno y óxido de magnesio

#### **1.5.3.1.1 Propiedades Fisicoquímicas.**

Las propiedades físicas y químicas etanol absoluto son:

Características generales: Líquido incoloro, transparente, móvil, volátil; de sabor quemante y olor agradable característico.

Fórmula molecular:  $C_2H_5OH$  Peso molecular: 46,07

El alcohol absoluto es un líquido que contiene no menos de 99,2 por ciento en peso, de  $C_2H_5OH$ , correspondiendo a no menos de 99,5 por ciento en volumen, a 15 °C, de  $C_2H_5OH$ .

Es muy higroscópico e inflamable.

Posee un peso específico a 15 °C no mayor de 0,7973.

Índice de refracción a 20 °C es de 1,3614 a 1,3618.

Punto de ebullición: 78 °C. (VÁSQUEZ, et.al, 2011).

### **1.5.4 DE LOS COMBUSTIBLES**

#### **1.5.4.1 Etanol carburante**

El etanol es un líquido inflamable, incoloro, de olor característico y es el alcohol de menor toxicidad. Tiene aspecto similar al agua pero bastante más volátil que ésta.

El etanol, también conocido como alcohol etílico o de grano, se obtiene a partir de cuatro tipos de materia prima: los productos ricos en sacarosa, como la caña de azúcar y la remolacha; fuentes ricas en almidón, como cereales (maíz, trigo, cebada, etc.) y tubérculos (yuca, papa, etc); hidrólisis de los materiales ricos en celulosa, como la madera y los residuos agrícolas; y mediante origen petroquímico de la hidrólisis del etileno.

Se utiliza en la preparación de bebidas alcohólicas (vino, cerveza, aguardientes...), como combustible, desinfectante o disolvente de muchos compuestos orgánicos insolubles en agua y sirve como materia prima para fabricar cientos de productos químicos, como acetaldehído, acetato de etilo, ácido acético, dibromuro de etilo, los glicoles, el cloruro de etilo y todos los éteres etílicos. Por esta razón su importancia económica, histórica y social.

Debido a las pocas reservas de petróleo y a las problemáticas ambientales que trae consigo la utilización de éste combustible, los centros urbanos con más de 500 mil habitantes deberán utilizar gasolina con un 10 por ciento de componentes oxigenantes (gasohol), permitiendo una mejor oxidación de los hidrocarburos, ya que con el uso del etanol, biocombustible de fuente renovable, se espera reducir 20% de hidrocarburos sin quemar, un 30 por ciento de emisiones de monóxido de carbono (CO), dejando de producir 6 millones de toneladas de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), responsable de la contaminación ambiental y el efecto invernadero; asimismo habría una reducción en la formación de ozono, (DELGADO, 2004).

#### 1.5.4.2 Combustibles más utilizados a nivel mundial

Los siguientes combustibles son resultado de la mezcla de alcoholes (metanol y etanol), naftas o gasolinas y otros derivados del petróleo (queroseno), los cuales se utilizan con buenos resultados en países como Canadá, Estados Unidos y Brasil.

*E10*: mezcla que contiene 90% de gasolina súper sin plomo y 10% de etanol anhidro por volumen (Gasohol).

*E85*: contiene 85% de etanol anhidro y 15% de gasolina súper sin plomo por volumen.

*E93*: mezcla del 93% de etanol anhidro, 5% de metanol anhidro y 2% de queroseno por volumen.

*E95*: mezcla de 95% de etanol anhidro y 5% de nafta súper sin plomo por volumen.

*E100*: etanol anhidro al 100%.

*ETBE*: aditivo que oxigena la gasolina, lo cual contribuye a una combustión más limpia. Se puede añadir a la gasolina hasta un 17% del volumen (Etil terbutil éter).

*M85*: contiene 85% de metanol anhidro y 15% de gasolina súper sin plomo por volumen.

Se utiliza en motores diseñados originalmente para gasolina.

*M100*: metanol anhidro 100%, utilizado en motores originalmente diseñados para diesel.

*MTBE*: aditivo que oxigena la gasolina y reduce la emisión de monóxido de carbono. Es importante señalar que en Estados Unidos se ha prohibido su uso debido a su toxicidad (Metil terbutil éter).

#### 1.5.4.3 Características y propiedades de los combustibles

El etanol representa una importante alternativa como combustible automotor; reporta un índice de octano superior al de la gasolina y tiene una presión de vapor inferior,

resultando en menores emisiones evaporativas. Actualmente son varias las casas automotrices que han desarrollado motores que utilizan solo etanol (GM, FORD, VOLKSWAGEN, FIAT, CHRYSLER). Para 1997 CHRYSLER y FORD, anunciaron su intención de producir unos 450.000 vehículos con motor que ofrecen flexibilidad al uso de combustible. En la tabla 6. Se muestran algunas de las características y propiedades de este alcohol carburante.

**Tabla N° 6: Características y propiedades de combustibles**

Características	Unidad	Gasolina	Etanol al 99.5 %	Etanol hidratado	ETBE***
Densidad	Kg/L	0.75	0.79	0.81	0.74
Volatilidad	Kg/cm <sup>2</sup>	0.75	1.52	1.18	0.34
Relación estequiometrica	Aire/comb.	15.2	-	8.3	-
Calor latente de vaporización	kJ/kg	376	903	1.141	-
Índice de octano*	IOM	85	89	92	102
Índice de octano**	IOR	95	106	110	118
Auto ignición	°C	367	550	560	570
Poder calorífico Inferior PCI	kJ/kg	42900	26800	24900	36000

**Fuente: BARBA D. et al. 1985**

**\*IOM: Índice de octano motor**

**\*\* IOR: índice de octano research**

**\*\*\*ETBE: ethyl tertiary butil éter**

### 1.5.5 DESTILACIÓN

Es la más utilizada en ingeniería química y consiste en separar 2 o más componentes de una mezcla líquida aprovechando sus diferencias en cuanto a la presión de vapor. Supongo una sustancia líquida a una determinada temperatura. Parte de las

moléculas de esta sustancia debido a que no todas tienen la misma velocidad, rompen la atracción de las moléculas del líquido y pueden pasar a la fase gaseosa.

En la fase gas no todas las moléculas van a tener la misma energía. Aquellas moléculas de la fase gaseosa con menor energía podrán ser atrapadas por el líquido y tendremos una situación de equilibrio entre el líquido y el gas. El manómetro no va a variar e indica la cantidad máxima de moléculas del líquido que podemos tener en la fase de vapor. Existe la misma velocidad en las moléculas de líquido a vapor como de vapor a líquido.

La presión de vapor depende de la temperatura a que trabaje, de la naturaleza de la sustancia. Las sustancias con menor tendencia a pasar a gas son menos volátiles. La cantidad máxima de moléculas en fase gas viene dada por la presión de vapor. (GEANKOPLIS, 1998)

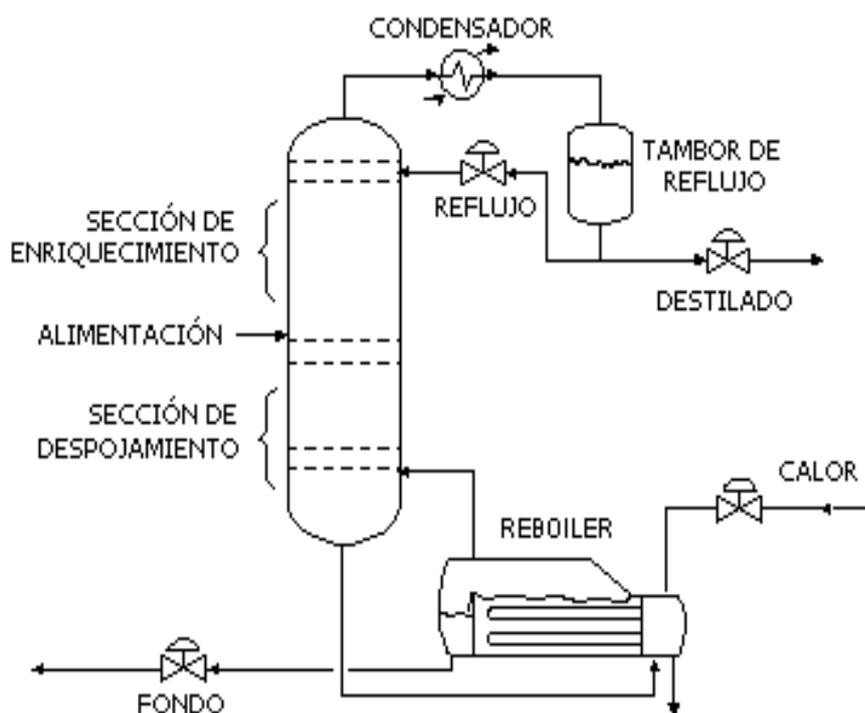
#### 1.5.5.1 Componentes principales de una columna de destilación

Las columnas de destilación están compuestas de varias partes, cada una de las cuales es usada para transferir calor o mejorar la transferencia de masa. Una columna típica tiene varios componentes principales:

- Un **recipiente** vertical donde tiene lugar la separación de los componentes líquidos
- Interiores de columna tales como **platos** o **relleno** que se utilizan para incrementar el contacto entre líquido y vapor
- Un **rehervidor** o **reboiler** para vaporizar el producto de fondo
- Un **condensador** para enfriar y condensar el vapor que sale por la parte superior de la columna
- Un tambor de **reflujo** para recibir el vapor condensado del tope de la columna para que el líquido (reflujo) pueda reciclarse a la columna

El recipiente vertical aloja los interiores de la columna y junto con el condensador y el rehervidor, constituyen una columna de destilación.

El esquema siguiente representa una unidad de destilación típica con una sola alimentación y dos corrientes de producto:



**Figura 1: Componentes principales de un destilador**

#### 1.5.5.1.1 Tipos de columnas de destilación

Existen muchos tipos de columnas de destilación, diseñadas para llevar a cabo tipos de separaciones específicas, y cada diseño difiere en términos de complejidad.

Una manera de clasificar las columnas de destilación es hacerlo de acuerdo a la forma en que son operadas. De este modo tenemos:

- Continuas. y
- Columnas batch (por lotes)

### 1.5.5.1.2 Columnas continuas

Las columnas continuas procesan una corriente de alimentación ininterrumpida. No existen interrupciones a menos que existan problemas con la columna o las unidades de proceso contiguas. Son capaces de manejar altas producciones y son el tipo más común. Nos concentraremos únicamente en esta clase de columna.

#### a) Tipos de columnas continuas

Las columnas continuas pueden clasificarse a su vez por:

##### La naturaleza de la alimentación que están procesando

- Columna **binaria** - la alimentación contiene solamente dos componentes
- Columna **multicomponente** - la alimentación contiene más de dos componentes.

##### La cantidad de corrientes de producto que tenga

- Columna **multi-producto** - la columna tiene más de dos corrientes de producto

##### El tipo de interiores de columna

- Columna de **platos** - cuando se utilizan platos de distintos diseños para retener el líquido y proveer un mejor contacto entre éste y el vapor, y por lo tanto mejor separación
- Columna **rellena** - cuando en lugar de platos, se utilizan rellenos de distinto tipo para mejorar el contacto entre líquido y vapor

##### Columnas batch rectificación discontinua

Un gran porcentaje de separaciones industriales se realiza en columnas de destilación tipo Batch. La razón de esta técnica de separación de la mezcla líquida es que la operación Batch es muy adecuado para tratar pequeñas cantidades de

alimentación o cuando en forma ocasional se requiere obtener un producto puro a partir de diferentes cargas de alimentación con composición variable. La destilación Batch generalmente se lleva a cabo en una columna de relleno por la facilidad de construcción y menor costo.

En la rectificación discontinua o por cargas, la mezcla a rectificar se carga una sola vez en el rehervidor, y a medida que transcurre el proceso de destilación la composición de la carga se modifica continuamente al ir separando del sistema un destilado más rico en componente más volátil que la carga inicial. la composición de todas las corrientes y la mezcla en el rehervidor en general cambia con el tiempo.

La rectificación puede llevarse a cabo por dos métodos diferentes:

- Rectificación a reflujo constante
- Rectificación a producto constante

a) Rectificación a reflujo constante

En este tipo de operación, al permanecer constante la relación de reflujo la composición del destilado varía a medida que se modifique la composición de la mezcla contenida en el rehervidor. Una vez fijada el reflujo y el número de etapas, se determina la composición del destilado en función de la composición del residuo. (TREYBAL, 1993).

### 1.5.6 PROCESOS PARA LA DESHIDRATACIÓN DE ETANOL

Una de las principales dificultades para mezclar alcohol en la gasolina es que el etanol común de 95% es inmisible en gasolina por su alto contenido de agua. Sólo el alcohol absoluto o de 98,9% molar se mezcla con gasolina; para esto, se requiere un procesamiento adicional que es costoso, porque mediante la destilación simple es imposible solucionar el problema de azeotropía que tiene la mezcla etanol-agua, por lo

cual, se han propuestos diferentes alternativas para eliminar o desplazar el azeótropo y de esta manera, producir etanol con más de 95% de concentración.

A continuación, se presenta algunas de estas alternativas:

#### **1.5.6.1 Destilación salina**

Los procesos de destilación convencionales para la obtención de etanol proveniente de un caldo de fermentación requieren normalmente de tres etapas, (1) destilación del etanol acuoso diluido hasta la composición azeotrópica, (2) destilación azeotrópica o extractiva usando un tercer componente que rompa el azeótropo para obtener alcohol etílico puro, y (3) columna de destilación para recuperar el solvente y poder recircularlo.

Es obvio que las industrias actuales buscan maximizar la rentabilidad disminuyendo los costos de operación, es por ello que han surgido nuevas tecnologías que cumplan con los requerimientos anteriores. Dentro de estas nuevas tecnologías se encuentra la destilación salina, la cual se han venido planteando en los últimos años como una tecnología propicia para la producción de etanol anhidro. Entre las ventajas de la destilación salina se encuentran las siguientes:

- Disminución del número de equipos requeridos para la destilación, ya que con una sola columna se puede reconcentrar el alcohol proveniente de la fermentación y obtenerlo totalmente puro (99,8-99,99% molar).
- La operación requiere de pequeñas cantidades de agente salino.
- El producto obtenido está totalmente libre del electrolito, debido a la baja volatilidad de éste.
- Se requieren bajos costos energéticos y de equipos.

Pero el proceso como tal, también tiene sus desventajas

- La recuperación de la sal sólida del agua, la cual esta disuelta.

- Corrosión en los equipos de recuperación de la sal para su posterior recirculación a la torre.

### 1.5.6.2 Destilación con adición de electrolitos

El factor de aprovechamiento en esta clase de destilación, es el hecho de que cuando se disuelve la sal en la solución líquida que contiene los solventes (agua y etanol), las actividades de estos componentes cambian como consecuencia de las modificaciones estructurales experimentadas por la fase líquida, (ASPEN T, 2001).

Las sales más comúnmente utilizadas para éste fin son: cloruro de sodio (NaCl), cloruro de potasio (KCl), yoduro de potasio (KI), cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2$ ) y acetato de potasio ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{K}$ ), las cuales, presentes en pequeñas concentraciones en la solución agua-etanol, pueden desplazar el azeótropo con relativa facilidad, (KEVIN W, et al. 1997).

Estudios teóricos y experimentales han demostrado que la mejor etapa de alimentación de la sal a la columna de destilación salina es lo más cercano posible a la cima de la misma, inclusive, algunos autores han reportado que el punto óptimo de alimentación es el vaso de reflujo de la columna, logrando con esto, que la sal arrastre el agua que sale con el etanol a condiciones azeotrópicas, (CESPEDES A, et al. 1995).

La dificultad que surge al trabajar con electrolitos, son los modelos termodinámicos que se deben utilizar; muchas investigaciones se han dedicado a la influencia de los electrolitos sobre el coeficiente de actividad de los componentes en la solución, pero se han dejado atrás algunos estudios sobre la influencia de los electrolitos sobre propiedades termodinámicas, tales como, la presión de saturación y el coeficiente de fugacidad, útiles a la hora del cálculo del equilibrio de fases.

Un aspecto importante a tener en cuenta en la destilación salina es el proceso de recuperación de la sal para su posterior recirculación a la columna, por lo cual, se desea hacer una revisión bibliográfica para posteriores trabajos de grado y a su vez generar

alternativas para un mejor rendimiento de la operación de separación, (GODINO M, et al. 1996).

El sistema para obtener etanol anhidro por este método consta de dos columnas consecutivas: la columna 1 se alimenta la solución diluida para llevarla hasta una composición cercana a la azeotrópica y luego ésta solución se lleva a la columna 2 en donde se hace vacío para deshidratar el etanol y obtener una composición por encima.

### **1.5.6.3 Destilación al vacío**

El sistema para obtener etanol anhidro por este método consta de dos columnas consecutivas: la columna 1 se alimenta la solución diluida para llevarla hasta una composición cercana a la azeotrópica y luego ésta solución se lleva a la columna 2 en donde se hace vacío para deshidratar el etanol y obtener una composición por encima del 99% en volumen. Debido a que el azeótropo desaparece a una presión por debajo de los 11,5 kPa surge la posibilidad de una destilación al vacío, pero no es económicamente factible, debido a que requiere una gran cantidad de etapas (por encima de 60) y un alto reflujo. Por esta razón, se requiere de elevados consumos energéticos y de columnas con diámetros excesivos, (BADGER W, et al. 1998).

### **1.5.6.4 Destilación azeótropa**

Un azeótropo o mezcla azeótropa es aquella que hierve o destila sin cambio en su composición, y en general tiene un punto de ebullición más alto o bajo que cualquiera de sus componentes puros. Una mezcla de punto de ebullición constante es una mezcla azeótropa, también se define como aquella cuyas composiciones de líquido y vapor en equilibrio son idénticas.

La destilación azeótropa, asimismo, está definida como aquella destilación en la cual unos de los productos obtenidos es un azeótropo. Un solvente es seleccionado (en

nuestro caso, vapor) forma un azeótropo con uno o más de los componentes en la alimentación. La aplicación de la destilación azeótropa usualmente está limitada a mezclas con puntos de ebullición muy cercanos, siendo difícilmente separables por una destilación fraccionada, (BADGER W, et al. 1998).

### **1.5.7 DETERMINACIÓN DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR DEL SISTEMA ETANOL-AGUA-SAL**

Para una correcta representación del comportamiento termodinámico de una mezcla solvente(s)-electrolito(s), se hace importante el tratar de entender las deducciones físicas y químicas de los modelos que representan dichas soluciones, por ello a continuación y de manera muy breve, se considerarán las fuerzas intermoleculares, las cuales juegan un papel muy importante en la deducción de los modelos termodinámicos para mezclas solvente(s)-electrolitos(s), (SANDER B, et al 1986).

#### **1.5.7.1 Fuerzas intermoleculares**

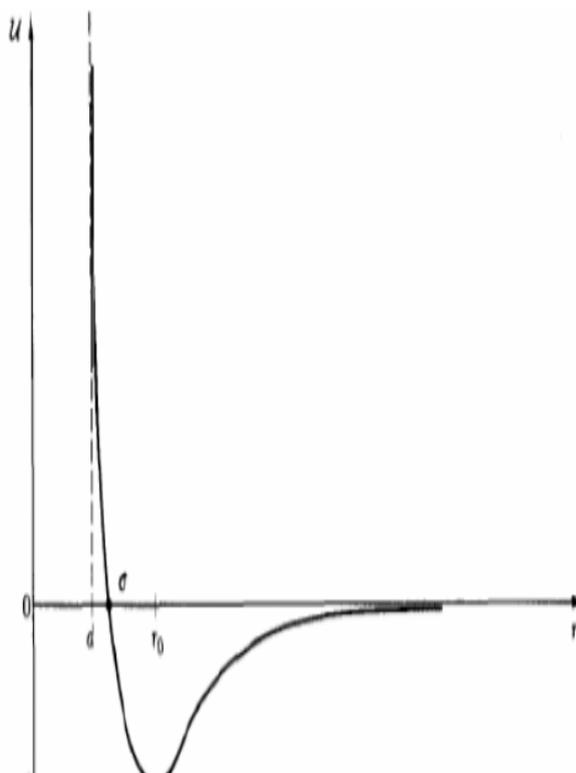
Es sumamente importante identificar la procedencia de los factores químicos y físicos de una molécula o de una mezcla de ellas en función de sus características estructurales (tipos de enlace, organización de los átomos dentro de la molécula, etc.), y las fuerzas intermoleculares son el correcto camino hacia ello. Las propiedades termodinámicas de una sustancia son una función directa de las fuerzas intermoleculares que están presentes entre las moléculas de ésta sustancia. Además, las propiedades termodinámicas de mezclas son también una función de las fuerzas intermoleculares que actúan entre las moléculas de la solución. Para ambos casos, un conocimiento de dichas fuerzas puede obtenerse a partir de observaciones generales. El hecho por el cual los vapores se condensan en líquidos, sugiere que las fuerzas entre las moléculas son atractivas a altas separaciones. Por otra parte, el que los líquidos son tan poco compresibles indica que, a pequeñas separaciones entre moléculas, las fuerzas entre ellas son repulsivas.

Las fuerzas intermoleculares se relacionan con la energía potencial de interacción de la siguiente manera:

$$F(r) = -\frac{dU}{dr}$$

Donde  $F$  es la fuerza entre las moléculas,  $U$  es la energía potencial compartida entre las moléculas y  $r$  es el vector distancia entre los centros de las moléculas.

Generalmente la energía potencial entre dos moléculas tiene la forma de la figura 2.1, ésta figura es un bosquejo de la energía potencial intermolecular para un par aislado de moléculas neutras con simetría esférica, para las cuales, dicha energía solo depende de la distancia entre los centros de las moléculas  $r$ ,  $\sigma$  representa el diámetro de colisión, el cual se define como la separación intermolecular para la cual  $U=0$ ,  $r_o$  es la separación de equilibrio donde  $U$  alcanza un mínimo igual a  $-\epsilon$ . En  $r=r_o$  la fuerza neta intermolecular es cero. En la literatura se encuentran muchas expresiones para  $U$  como función de  $\sigma$ ,  $\epsilon$  y  $r$ , todas esencialmente empíricas, aunque sus formas funcionales poseen alguna base teórica. La más utilizada es la función potencial par de Lennard-Jones. Abbott y Prausnitz



**Figura 2: Energía potencial entre dos moléculas en función de su distancia**

### 1.5.7.2 Modelo UNIFAC

Sander, Fredenslud y Rasmussen, 1986, presentaron un modelo para describir los efectos de una sal sobre el equilibrio líquido-vapor (ELV) de mezclas agua-solvente. El modelo combina el término de Debye-Hückel con el término de UNIQUAC modificado con parámetros dependientes de concentración de sal. Mostraron que el modelo puede representar cambios en la composición en la fase vapor al adicionar la sal a mezclas alcohol-agua con una buena exactitud.

(MACEDO E, et al, 1990), usaron un término de Debye-Hückel modificado para asegurar una representación más correcta de las fuerzas de largo alcance. Esta modificación requiere una reestimación de parámetros de interacción que fueron previamente publicados. Al mismo tiempo extendieron el rango de aplicabilidad del modelo de, (SANDER B, et al 1986) para incluir más iones y solventes. Las modificaciones fueron:

- El término de Debye-Hückel que es calculado de acuerdo a la teoría de iones disueltos.
- El término de UNIQUAC que fue sustituido por el término de UNIFAC.

Los parámetros de los grupos de interacción de UNIFAC entre los grupos iones y solvente fueron estimados por Sander, Fredenslud y Rasmussen, mientras que los valores de los parámetros de interacción entre los grupos de los solventes son los mismos que los publicados anteriormente para soluciones no-electrolíticas.

El coeficiente de actividad  $\gamma_n$  del solvente  $n$  en una mezcla líquida de solventes, es calculado como:

$$\ln \gamma_n = \ln \gamma_n^{D-H} + \ln \gamma_n^C + \ln \gamma_n^R$$

Donde  $\gamma_n^{D-H}$  es el coeficiente de actividad de Debye-Hückel y  $\gamma_n^C$  y  $\gamma_n^R$  representa las contribuciones combinatoria y residual de UNIFAC.

#### 1.5.7.2.1 Desarrollo termodinámico del ELV

Para el desarrollo de un equilibrio líquido vapor de un sistema pseudobinario alcohol-agua en presencia de electrolito, es recomendable partir desde el criterio fundamental de equilibrio de fases termodinámico:

$$K_i = \left( \frac{\gamma_i P_i^{sat}}{P} \right) * \left\{ \left( \frac{\varphi_i^{sat}}{\varphi_i} \right) * \exp \left[ \frac{v_i^{sat}}{RT} * (P - P_i^{sat}) \right] \right\}$$

Donde  $\gamma$ , representa el coeficiente de actividad del solvente  $i$ , calculado con el modelo de actividad UNIFAC,  $P^{sat}$  representa la presión de saturación del solvente  $i$ ,  $P$  es la presión total del sistema,  $\varphi^{sat}$  corresponde al coeficiente de fugacidad del solvente  $i$  a las condiciones de saturación,  $\varphi_i$  es el coeficiente de fugacidad,  $v_i^{sat}$  es el volumen de

líquido saturado,  $R$  es la constante universal de los gases y  $T$  es la temperatura absoluta del sistema.

El modelo UNIFAC puede ser aplicado para la mayoría de las soluciones acuosas, con una concentración máxima de electrolito de 20 % en fracción másica.

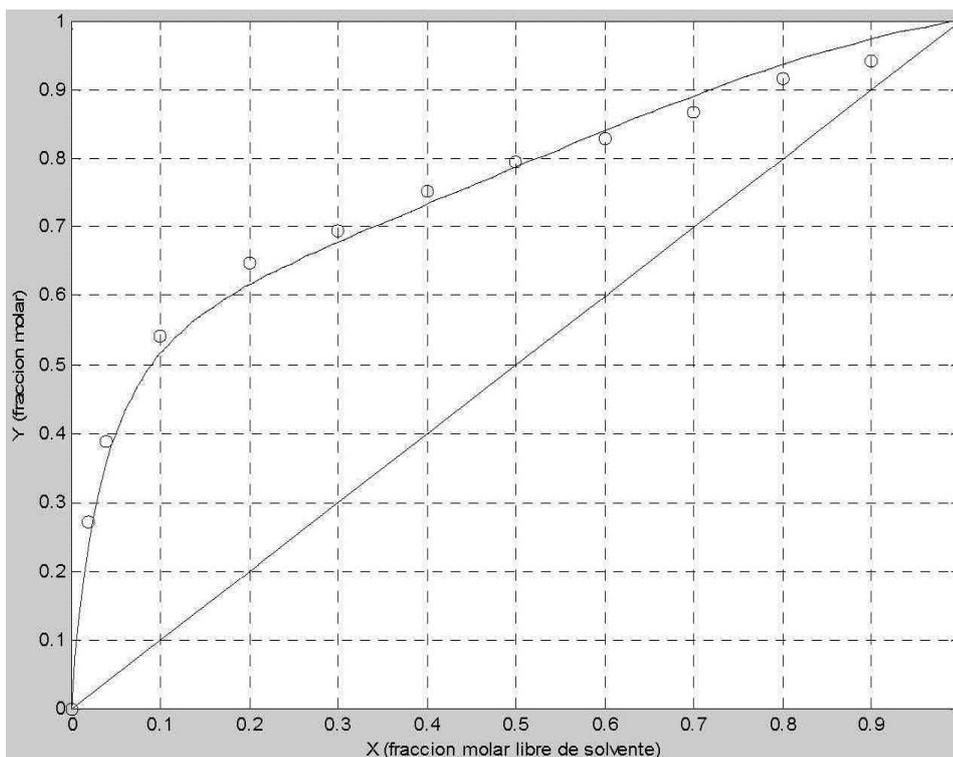
A bajas presiones y en los sistemas aquí tratados el factor de corrección de Poynting se acerca de manera considerable a 1, los coeficientes de fugacidad son calculados a partir de la ecuación de estado Peng-Robinson y se asume además que la sal no está presente en la fase vapor, por lo que la ecuación de Peng-Robinson no tiene ninguna modificación debida al electrolito presente en la fase líquida, el coeficiente de actividad es calculado a partir del modelo UNIFAC-E descrito anteriormente, éste coeficiente de actividad en sistemas solvente-sal modifica el coeficiente de distribución  $K$ , de cada componente en la solución, modificando de manera global la volatilidad relativa de los componentes y por ende, el equilibrio líquido vapor.

En el equilibrio, entonces, se deberá cumplir con:

$$y_i = K_i x_i$$

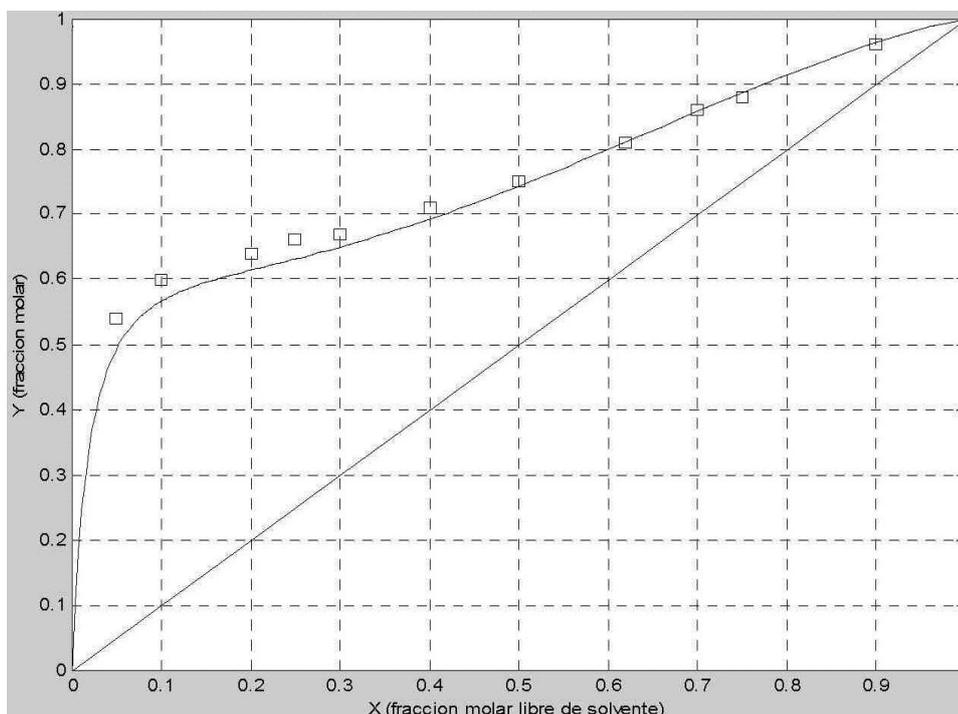
Bajo el anterior criterio de equilibrio, se desarrolló el ELV etanol (1)-agua (2) en presencia de electrolitos disueltos en la fase líquida, sabiendo que los electrolitos usados son llamados “electrolitos fuertes”, ya que su disolución en ésta fase es total.

Antes de determinar la mejor sal con respecto al desplazamiento del equilibrio, se comparará el ELV calculado con datos experimentales, con el objetivo de demostrar la confiabilidad del modelo empleado, tal como se muestra en la figura 3 y figura 4, donde se hace la comparación de los datos teóricos con los experimentales para el sistema etanol (1)-agua (2)-CaCl<sub>2</sub> y 2-propanol (1)-agua (2)-LiCl, respectivamente.



**Figura 3: El etanol (1)-agua (2) en presencia de  $\text{CaCl}_2$  al 16.7 % en peso.  $P=101.325$  kPa (-modelo UNIFAC-E,  $\circ$  datos experimentales tomados de Llano y Aguilar)**

Las fracciones molares de la fase líquida están expresadas en fracción libre de solvente. ( $y-x'$  para el etanol).



**Figura 4: ELV 2-propanol (1)-agua (2) en presencia de  $\text{LiCl}$  al 13.35 % en peso**

**P=101.325kPa (-modeloUNIFAC-E,  $\hat{1}$  datos experimentales tomados de Sander, Fredenslud y Rasmussen).**

Las fracciones molares de la fase líquida están expresadas en fracción libre de solvente. ( $y-x'$  para el etanol).

Aunque el sistema 2-propanol (1)-agua (2) no está involucrado en el desarrollo del presente trabajo, para éste sistema se desarrolló el ELV en presencia de cloruro de calcio, con el único fin de demostrar la precisión del modelo UNIFAC-E en cuanto a datos experimentales reportado en la literatura. En la figura 4 se muestra el diagrama  $y-x'$  para el sistema mencionado, a una concentración de sal de 13,35 % en peso, con lo que se puede observar y corroborar la veracidad del modelo UNIFAC-E en sistemas alcohol-agua en presencia de electrolitos.

Con las figura 3 y figura 4 se comprueba de manera gráfica que el modelo UNIFAC-E representa correctamente los datos de ELV en sistemas alcohol (1)- agua (2) en presencia de electrolitos completamente disueltos en la fase líquida.

El modelado matemático del ELV para el sistema deseado, se llevó a cabo con tres sales diferentes (cloruro de sodio, NaCl; yoduro de potasio, KI; y cloruro de calcio, CaCl<sub>2</sub>). Con el único fin de conocer la sal que mejor desplazara la línea de equilibrio de la línea de 45° en un plano  $y-x'$ , se desarrolló un análisis comparativo entre los diferentes sistemas a similares condiciones, para llegar a una correcta conclusión.

## **1.6 MARCO CONCEPTUAL**

### **1.6.1 AZEÓTROPO**

Mezcla de dos o más componentes líquidos que tienen punto de ebullición y composición constante.

### **1.6.2 DESTILACIÓN**

Separación de soluciones en que todos los componentes son apreciablemente volátiles.

### **1.6.3 DESTILACIÓN DIFERENCIAL**

Destilación en batch con reflujo igual a cero

### **1.6.4 EFICIENCIA**

Que tan alejado está el funcionamiento del plato real al plato teórico.

### **1.6.5 FRACCIONAMIENTO**

Destilación sencilla en continua o en batch con reflujo continuo

### **1.6.6 PRESIÓN DE VAPOR**

Presión que ejerce los vapores de una sustancia estando en equilibrio con la fase líquida a una cierta temperatura.

### **1.6.7 VOLATILIDAD RELATIVA**

Es la relación de la concentración de A y B en la fase vapor a la concentración de A y B en la fase líquida, es una medida de la posibilidad de separación de dos componentes.

### **1.6.8 EXTRACCIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO**

Operación unitaria en ingeniería química que consiste en remover un soluto soluble en un solvente lo cual es retenido en el seno de un soluto.

### **1.6.9 EFECTO SALINO**

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.

### **1.6.10 FILTRACIÓN**

Separación de las partículas sólidas de un líquido haciendo pasar la mezcla a través de un material que retiene partículas sólidas.

### **1.6.11 HIDRÓLISIS**

Es un proceso mediante el cual se descompone el agua en sus elementos constituyentes hidrógeno y oxígeno, por acción de la corriente eléctrica, o se rompe una molécula por la acción del agua.

### **1.6.12 pH**

Medida de la concentración de protones en una solución.

## **1.7 HIPOTESIS**

### **1.7.1 HIPÓTESIS GENERAL**

A una temperatura de operación adecuada se obtiene etanol absoluto utilizando técnicas de destilación combinada en una columna de adsorción que utilice sustancias hidroscópicas, como adsorbente de la humedad.

### **1.7.2 HIPÓTESIS ESPECIFICA**

- El etanol absoluto se obtiene por una operación combinada de destilación adsorción.
- Se determina la caracterización los materiales absorbentes: arcilla roja, Chacko y cloruro de sodio, que existe en la región en su capacidad de adsorción de la humedad de mezclas azeotrópicas.
- Se determina las condiciones optimas de destilación en una torre empacada con adsorbente natural

## CAPITULO III

### DISEÑO METODOLOGICO DE LA INVESTIGACION

#### 1.8 TIPO Y DISEÑO DE INVESTIGACION

Los trabajos experimentales se han realizado en la ciudad de Puno, a condiciones ambientales de 487 mm de Hg de presión, altitud de 3 832 msnm y una temperatura variable entre 10 y 20 °C registrados durante la ejecución de las pruebas experimentales, en el Laboratorio de Operaciones y Procesos Unitarios de la Facultad de Ingeniería Química, de la Universidad Nacional del Altiplano-Puno.

El trabajo experimental está compuesto de la caracterización de los materiales higroscópicos (Arcilla roja, Chacko y sal común) para ser utilizado como material adsorbente de la humedad en una operación de destilación combinada de alcohol utilizando un sistema combinado de destilación simple con torre empacada.

#### 1.9 REACTIVOS

##### 1.9.1 SOLVENTES USADOS EN EL TRABAJO EXPERIMENTAL

- Etanol,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  (95 % de pureza)
- Agua, destilada y desionizado.
- Acetona,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , (grado analítico, Aldrich).

##### 1.9.2 REACTIVOS QUÍMICOS USADOS PARA EL TRABAJO EXPERIMENTAL

- Cloruro de Sodio,  $\text{NaCl}$ , (Sal de mesa Marina-Quimpac S.A.)

- Arcilla Roja (Pucará).
- Chacko (Acora).

### 1.9.3 MATERIALES Y EQUIPOS

- Balón de vidrio pirex de 3 picos de 1000 ml. de capacidad
- Columna de vidrio pirex de una pulgada de diámetro para ser usado como soporte de relleno
- Destilador de vidrio pirex de dos pasos para usar como condensador de vapores
- Balanza de triple barra
- Tamiz.
- Termómetro de vidrio
- Alcoholímetro
- Cocinilla eléctrica

### 1.9.4 DESCRIPCIÓN DE EQUIPO EXPERIMENTAL

Para la destilación extractiva de la mezcla etanol-agua. Una columna de absorción lleno de material hidroscopio se utiliza un destilador OTHMER modificado, el cual se muestra en la Fig. 5. El equipo opera a la presión atmosférica. 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 vapor desprendido del balón de ebullición pasa a través de la columna empacada de absorbente para quitar la humedad, para luego ser condensado en un refrigerante. El sistema alcanza la estabilidad gracias al reflujo continuo que

se genera con un condensador, el cual se enfría con agua a temperatura ambiente.



**Figura 5: Esquema de equipo experimental**

La determinación de la concentración del producto obtenido se realiza con la ayuda de un alcoholímetro debidamente calibrado a 20 °C.

## **1.10 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LOS ADSORBENTES**

Se ha realizado utilizando el método de espectrometría de fluorescencia de rayos “X”

### **1.10.1 ESPECTROMETRÍA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS “X”**

La espectrometría de fluorescencia de rayos-X consiste en analizar la radiación X característica generada por una muestra al ser ésta irradiada con rayos-X emitidos desde un tubo de rayos X. Esta técnica permite obtener análisis químicos de manera rápida y no destructiva, pudiendo analizarse cualquier elemento químico entre el Na y el U.

### **1.11 PREPARACIÓN, LAVADO Y SECADO DE LOS ADSORBENTES**

Los materiales adsorbentes de humedad utilizados en el presente estudio son el cloruro de sodio (sal común), arcilla roja, y Chacko, los cuales fueron sometidos a trituración hasta malla 10, independientemente cada uno de estos materiales fueron lavados con agua destilada por 3 veces para quitar algunas impurezas solubles en agua que podrían tener, se filtra y se seca por 24 horas en una estufa a 100°C con el fin de eliminar el agua de lavado, el material seco tamizado a mallas 10, 20 y 30 es utilizado como relleno de la columna de adsorción, que equivale a una columna de torre rellena. Se utiliza una cantidad de 50 gramos de material de relleno de cada adsorbente para cada experimento.

### **1.12 CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE LOS ADSORBENTES NATURALES PARA OBTENER ALCOHOL ABSOLUTO**

La capacidad de adsorción de los tres adsorbentes como Chacko, sal común y arcilla roja, la humedad de la mezcla alcohol-agua al estado gaseoso se realizó como se describe a continuación.

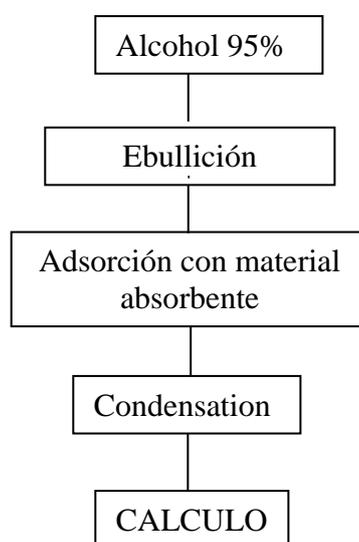
- (1) Alcohol de 95 % de pureza se carga en un balón de vidrio pírex de tres picos con 500 ml de capacidad se carga con un volumen de 400 ml para cada experimentación, el balón está equipado con un termómetro, para controlar la temperatura de ebullición de la mezcla alcohol-agua que forma un azeótropo en una proporción de 95% de alcohol y 5 % de agua.
- (2) Al pico central del balón de tres bocas se conecta una columna de vidrio pirex, a donde se carga 50 gramos de material adsorbente granular seco clasificado por tamaños mediante un tamiz, que sirve como una torre rellena por donde pasa los vapores de la mezcla alcohol-agua que provienen del balón de ebullición de ítem 1.

- (3) El vapor que atraviesa la columna de adsorción rellena de material adsorbente se condensa en un refrigerante de vidrio pirex 2:1 con agua y enfriada a temperatura ambiente.
- (4) El condensado se recolecta en un balón de 500 ml de capacidad conectado herméticamente al condensador para evitar la entrada de humedad del ambiente, al producto obtenido al término de la destilación diferencial se mide el grado alcohólico obtenido mediante un alcoholímetro.

### DIAGRAMA D-1

#### DIAGRAMA CUALITATIVO PARA LA OBTENCIÓN DE ALCOHOL

##### ABSOLUTO



#### 1.12.1 EVALUACIÓN DE DATOS

La capacidad de adsorción ( $q$ ) se ha obtenido mediante el balance de masa, que indica la cantidad de agua (%) que se ha adsorbido por el adsorbente natural, tomando como referencia la ecuación (CHU Y HASHIM, 2001).

$$q = \frac{V * (C_i - C_f)}{W} \quad (3-1)$$

Donde:

q : capacidad de adsorción (L.%/g).

C<sub>i</sub>: concentración inicial del alcohol (%).

C<sub>f</sub>: concentración final del alcohol (%).

V : volumen de alcohol (L).

W : cantidad de adsorbente utilizada (g).

Asimismo, se ha calculado el porcentaje de adsorción de agua por el adsorbente natural, con la siguiente ecuación:

$$\%A = C_i - C_f \quad (3-2)$$

Donde:

%A : porcentaje de adsorción (%).

C<sub>i</sub> : concentración inicial del alcohol (%).

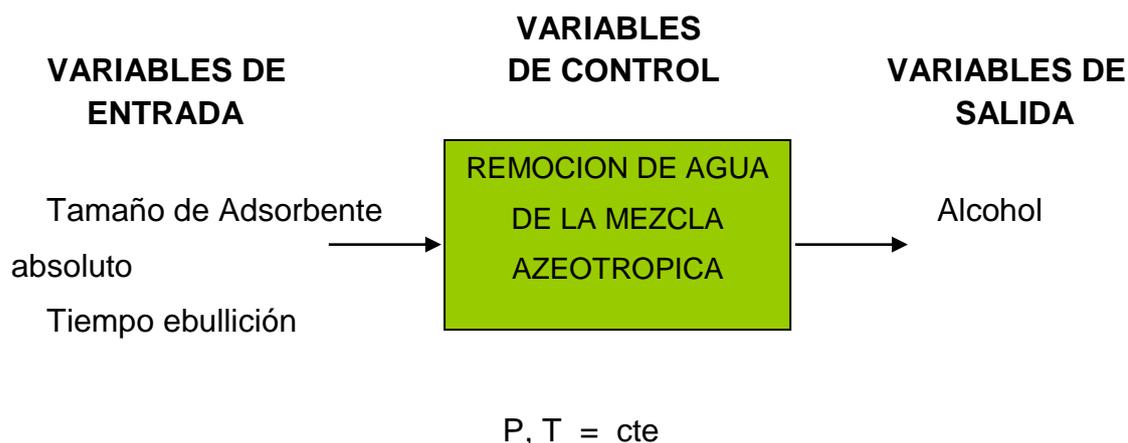
C<sub>f</sub> : concentración final del alcohol (%).

### 1.13 DISEÑO EXPERIMENTAL

#### 1.13.1 IDENTIFICACIÓN DE VARIABLES DEL PROCESO PARA EL DISEÑO EXPERIMENTAL

Existen dos tipos de variables de los que depende el control de un sistema

Las variables de entrada y salida en el proceso de obtención de alcohol absoluto como se muestra en la figura siguiente:



La Ecuación del modelo matemático propuesto es un modelo lineal de la forma:

$$Y_1 = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 \quad (3-3)$$

### 1.13.2 DISEÑO FACTORIAL 2<sup>n</sup>

Para el desarrollo del trabajo experimental, se definen como variables independientes el tamaño de adsorbente y el tiempo de ebullición a reflujo total partir del cual se empieza a recolectar el destilado.

El diseño factorial es el algoritmo de Yates de la forma:

$$N = 2^n \quad (3-4)$$

Donde;

N = Número de pruebas que comprende un programa experimental y depende de "n".

n = Numero de variables independientes o de entrada.

En el presente trabajo el número de variables independientes es 2 entonces reemplazando en la ecuación (3-4) se tiene:

$$N = 2^2 = 4$$

### 1.13.3 DESARROLLO DEL MODELO MATEMÁTICO POR EXPERIMENTACIÓN Y ESTADÍSTICA

#### (1) Influencia de las variables independientes: tamaño de adsorbente y tiempo de ebullición con reflujo total.

El modelo factorial asume cierta linealidad y debe predecir adecuadamente todos los puntos de diseño, incluyendo el central. Por lo que elegimos 2 variables que según muestras pruebas exploratorias intervienen y mejoran la obtención de alcohol absoluto. Estas variables son: tamaño de partícula adsorbente y tiempo de ebullición a reflujo total.

Puesto que se desea determinar el efecto de las dos variables sobre la obtención de alcohol absoluto (Y), para ello experimentalmente se realizaron pruebas preliminares para determinar los niveles de cada variable, las que se indican en la siguiente tabla.

**Tabla N° 7: Variables naturales-datos del diseño experimental**

SIMBOLO	NOMBRE DE LOS FACTORES	UNIDAD	X mín. ( - )	X máx. ( + )
X1	Tamaño de adsorbente	malla	5	20
X2	Tiempo de ebullición a reflujo total	minutos	10	60

Fuente: Elaboración propia.

La variable respuesta del diseño factorial se cuantifica por el grado alcohólico del producto obtenido, el cual se determinó de la siguiente manera:

#### ➤ **Matriz de diseño**

Determinamos con lo anterior el número de pruebas experimentales a realizar (combinando los valores máximo y mínimo de dos factores establecidos).

Para un diseño  $2^2$  se tiene 4 pruebas experimentales por cada adsorbente.

Además de acuerdo al principio de adición de Puntos Centrales (que proporciona protección contra el efecto curvatura y permite una estimación independiente del error que ha de obtenerse (MONTGOMERY, 1996). Así se tiene las siguientes combinaciones en la siguiente tabla.

Si agregamos una variable ficticia  $X_0 = 1$ , en la que todos sus elementos son “+1”, resulta la siguiente tabla.

**Tabla N° 8: Codificación de variables**

Relación de variables	$X_0$	$X_1$	$X_2$	Y
$X_0$	+1	-1	-1	$Y_1$
$X_1$	+1	+1	-1	$Y_2$
$X_2$	+1	-1	+1	$Y_3$
$X_1X_2$	+1	+1	+1	$Y_4$

Diseño que cumple la condición de ortogonalidad en tanto la sumatoria de sus vectores  $X_1$ ,  $X_2$ , de su producto es cero. (MONTGOMERY, 1996).

Efectuando la matriz de diseño incluyendo los 2 puntos centrales, este diseño puede expresarse de acuerdo a la siguiente tabla:

**Tabla N° 9: Corridas experimentales para el diseño con dos puntos centrales**

N° DE PRUEBAS	Tamaño de partícula adsorbente (malla)		Tiempo de ebullición a reflujo total (minutos)	
1	-	<b>5</b>	-	<b>10</b>
2	+	<b>20</b>	+	<b>10</b>
3	-	<b>5</b>	-	<b>20</b>
4	+	<b>20</b>	+	<b>20</b>
5	-	<b>5</b>	-	<b>30</b>
6	+	<b>20</b>	+	<b>30</b>

Fuente: elaboración propia

## CAPITULO IV

### ANALISIS E INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS

#### 1.14 RESULTADOS Y DISCUSION

En este capítulo se dan a conocer los resultados obtenidos del capítulo anterior, a través de tablas y figuras, la interpretación de los mismos y la discusión basada en el marco teórico, marco conceptual y en los antecedentes de este trabajo.

#### 1.15 CARACTERIZACIÓN DE LOS ADSORBENTES

##### 1.15.1 CARACTERÍSTICAS QUIMICAS DE LA SAL

En la tabla 10 se reportan los resultados del análisis fisicoquímico de la sal.

**Tabla N° 10: Análisis químico de la sal (NaCl)**

Composición	Unidades	Valores promedios
NaCl	%	99.90
KF	mg/kg	200-250
KIO <sub>3</sub>	mg/kg	30-40
SiO <sub>2</sub>	%	Max 1

Fuente: QUIMPAC S.A.

Los resultados del análisis químico de la sal muestran un contenido de cloruro de sodio del 99.90%, principal compuesto responsable de la afinidad química por el agua. La

empresa MOLINOS SUPREMA muestra un contenido de cloruro de sodio mínimo 99%. (anexo 1)

### 1.15.2 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DEL ARCILLA BLANCA (Chacko)

#### 1.15.2.1 Expresado como óxidos

En la tabla 11 se reportan los resultados del análisis químico del Chacko expresado como óxidos.

**Tabla N° 11: Análisis químico de la Arcilla Blanca (Chacko)**

Composición	Unidades	Resultado
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	38.047
SiO <sub>2</sub>	%	37.592
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	10.634
K <sub>2</sub> O	%	7.444
MgO	%	4.129
CaO	%	0.891
TiO <sub>2</sub>	%	0.693
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%	0.415
SrO	%	0.070
SO <sub>3</sub>	%	0.063
Rb <sub>2</sub> O	%	0.012
ZnO	%	0.011

Fuente: LABICER (anexo 02).

Los resultados del análisis químico del chacko muestran un contenido de óxido de aluminio 38.047%, dióxido de silicio 37.5025, trióxido de hierro 10.634%, oxido de potasio 7.444%, oxido de magnesio 4.129%, principales compuestos responsables de la afinidad química por el agua.

En el estudio realizado por ARANIBAR (2009), determino la composición química del chacko gris con los siguientes resultados: óxido de aluminio 12.94%,

dióxido de silicio 77.38%, trióxido de hierro 3.32%, óxido de potasio 0.60%, óxido de magnesio 2.27%.

### 1.15.2.2 Expresado como elementos

En la tabla 12 se reportan los resultados del análisis químico del chacko expresado como elementos.

**Tabla N° 12: Análisis químico del Chacko expresado como elementos**

Composición	Unidades	Resultado
Si	%	50.385
Al	%	24.413
Fe	%	13.815
K	%	3.967
Mg	%	2.508
Ca	%	2.177
Ti	%	1.266
S	%	0.771
P	%	0.406
Sr	%	0.209
Zn	%	0.043
Rb	%	0.040

Fuente: LABICER (anexo 01)

### 1.15.3 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DE LA ARCILLA ROJA

#### 1.15.3.1 Expresado como óxidos

En la tabla 13 se reportan los resultados del análisis químico de la arcilla roja expresado como óxidos.

Tabla N° 13: Análisis Químico de la Arcilla Roja

Composición	Unidades	Resultado
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	48.497
SiO <sub>2</sub>	%	32.837
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	9.340
K <sub>2</sub> O	%	7.882
TiO <sub>2</sub>	%	0.598
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%	0.413
CaO	%	0.254
MnO	%	0.104
SO <sub>3</sub>	%	0.041
SrO	%	0.015
Rb <sub>2</sub> O	%	0.012
ZnO	%	0.008

Fuente: LABICER (anexo 03).

Los resultados del análisis químico de la arcilla roja muestran un contenido de óxido de aluminio 48.497%, dióxido de silicio 32.837%, trióxido de hierro 9.340%, óxido de potasio 7.882%, principales compuestos responsables de la afinidad química por el agua.

En el estudio realizado por CHIPANA (2001), determino la composición química de la arcilla con los siguientes resultados: óxido de aluminio 14.00%, dióxido de silicio 66.03%, trióxido de hierro 2.16%, óxido de potasio 0.55%, óxido de magnesio 12.16%.

### 1.15.3.2 Expresado como elementos

En la tabla 14 se reportan los resultados del análisis químico de la arcilla roja expresado como elementos.

**Tabla N° 14: Análisis Químico de la Arcilla Roja expresado como elementos**

Composición	Unidades	Resultado
Si	%	47.439
Al	%	32.490
Fe	%	12.604
K	%	4.436
Ti	%	1.132
Ca	%	0.652
S	%	0.535
P	%	0.429
Mn	%	0.162
Sr	%	0.047
Rb	%	0.041
Zn	%	0.033

Fuente: LABICER (anexo 03).

### 1.16 ADSORCIÓN DE LA HUMEDAD DEL ALCOHOL MEDIANTE ABSORBENTES HIDROSCÓPICOS.

La capacidad de adsorción de la humedad contenido en la mezcla alcohol-agua se evaluó con adsorbentes higroscópicos, los experimentos se realizaron a la temperatura de ebullición de la mezcla alcohol-agua que forman una mezcla azeotrópica de 78 °C y 487 mm de Hg de presión, la temperatura de ebullición se mantuvo constante

mediante un baño de maría debidamente programado con un controlador de temperatura como se describe en la parte experimental.

Los adsorbentes con tamaño que vario de tamaño de malla 5 (0.156 pulgadas) hasta malla 20 (0.0328 pulgadas) de tamaño de partícula, se utilizaron como relleno de una columna de adsorción por donde se difunde la mezcla alcohol-agua al estado gaseoso, para luego el vapor emergente ser condensado en un refrigerante enfriado con agua, recogiendo el destilado después de 10 minutos de tiempo de ebullición a reflujo total hasta 60 minutos de ebullición a reflujo total para las diferentes pruebas de destilación

## **1.17 ANÁLISIS DE DATOS EXPERIMENTALES**

Los resultados de la adsorción de la humedad de la mezcla alcohol agua mediante adsorbentes higroscópicos, se evalúa midiendo el contenido de agua en el destilado con la ayuda de un alcoholímetro que determina el grado o pureza de alcohol. Cuyos resultados discutimos a continuación.

### **1.17.1 Adsorción de la humedad de la mezcla alcohol-agua mediante el adsorbente chacko.**

De los resultados que se muestran en las siguientes tablas, donde se muestran la medición del grado alcohólico del destilado a alícuotas de 50 ml de producto obtenido hasta alcanzar un volumen total de aproximadamente de 300 ml para cada lote de destilación por lotes (batch), los valores de la concentración inicial y final de la mezcla alcohol-agua se determinada mediante un alcoholímetro, y por diferencia de grado alcohólico obtenido de lo cargado inicialmente se determina la cantidad de agua separada por el adsorbente.

Datos:

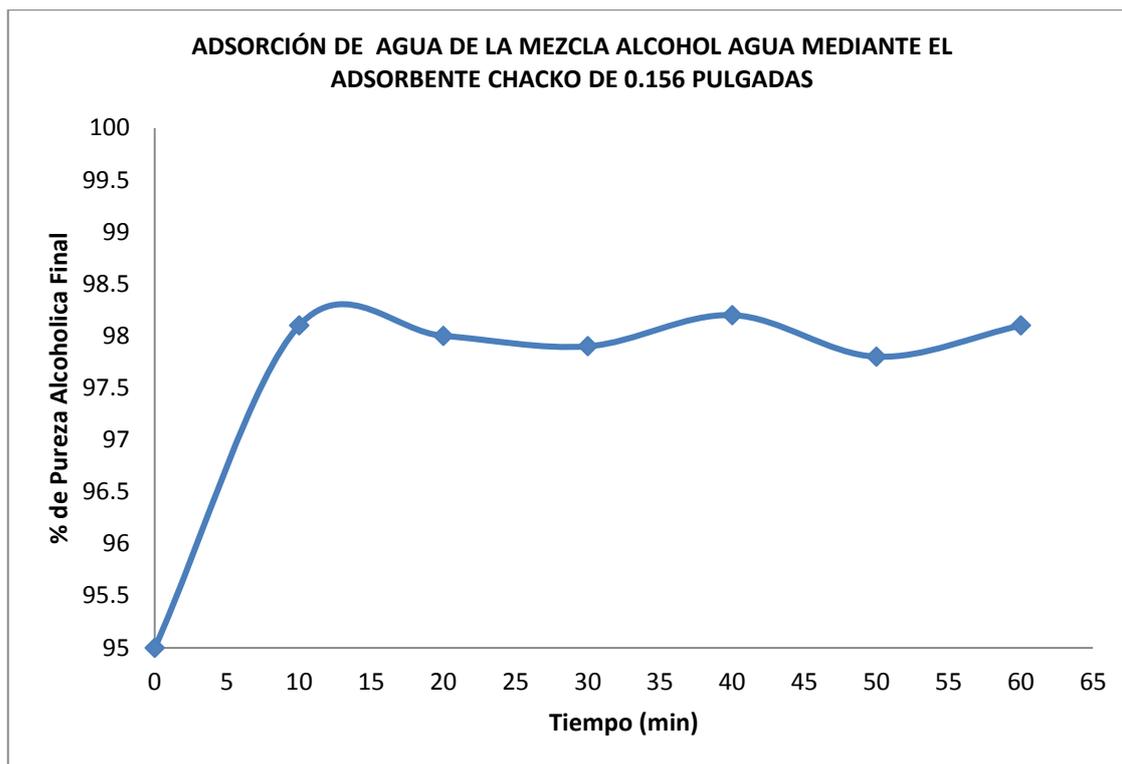
Volumen inicial de alcohol al 95% 400 ml, cargado en el balón de destilación 500 ml

Cantidad de adsorbente: 50 gramos de tamaño promedio malla 5 (0.156 pulgadas)

**Tabla N° 15: Adsorción de agua de la mezcla alcohol agua mediante el adsorbente Chacko de 0.156 pulgadas**

<b>Volumen de Destilado, MI</b>	<b>Tiempo de ebullición Minutos</b>	<b>% de Pureza alcohólica inicial</b>	<b>% de Pureza Alcohólica Final</b>	<b>% de Cantidad De agua Adsorbida</b>
50.00	10	95	98.1	3.1
50.00	20	95	98.0	3.0
50.00	30	95	97.9	2.9
50.00	40	95	98.2	3.2
50.00	50	95	97.8	2.8
50.00	60	95	98.1	3.1
		PROMEDIO	98.01	3.02

FUENTE: Elaboración propia.



**Figura 6: Adsorción de agua de la mezcla alcohol agua mediante el adsorbente Chacko de 0.156 pulgadas**

FUENTE: Elaboración propia.

Datos:

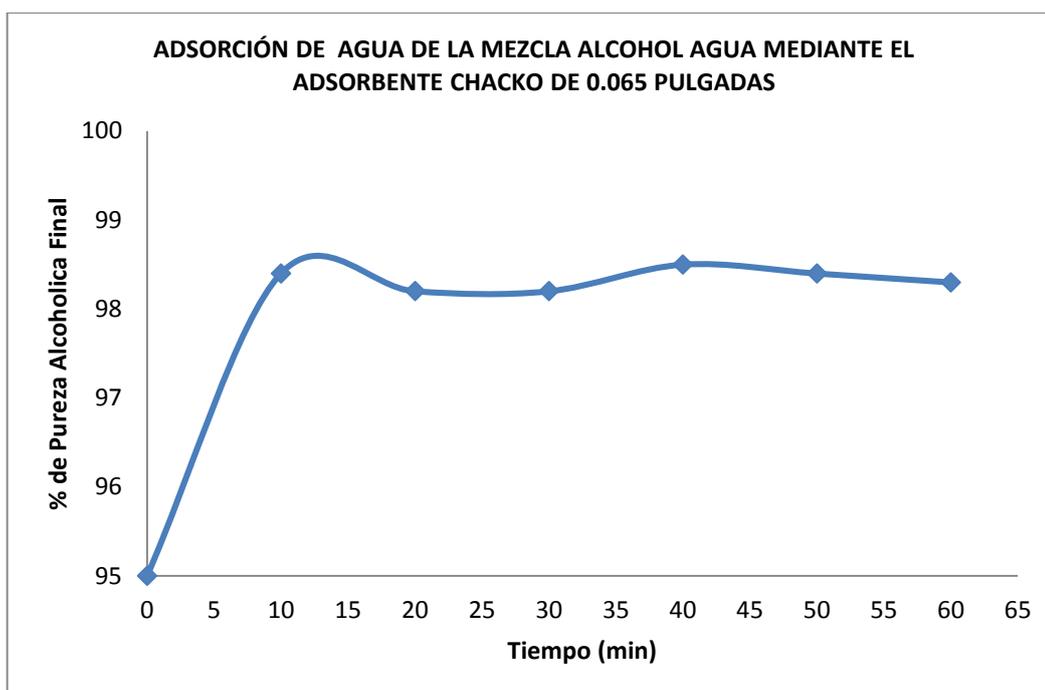
Volumen inicial de alcohol al 95% 400 ml, cargado en el balón de destilación 500 ml

Cantidad de adsorbente: 50 gramos de tamaño promedio malla 10 (0.065 pulgadas).

**Tabla N° 16: Adsorción de agua de la mezcla alcohol agua mediante el adsorbente Chacko de 0.065 pulgadas**

Volumen de Destilado, ml	Tiempo ebullición, minutos	% de Pureza alcohólica inicial	% de Pureza Alcohólica Final	% de Cantidad De agua Adsorbida
50.00	10	95	98.4	3.4
50.00	20	95	98.2	3.2
50.00	30	95	98.2	3.2
50.00	40	95	98.5	3.5
50.00	50	95	98.4	3.4
50.00	60	95	98.3	3.3
		PROMEDIO	98.33	3.33

FUENTE: Elaboración propia.



**Figura 7: Adsorción de agua de la mezcla alcohol agua mediante el adsorbente Chacko de 0.065 pulgadas**

FUENTE: Elaboración propia.

Datos:

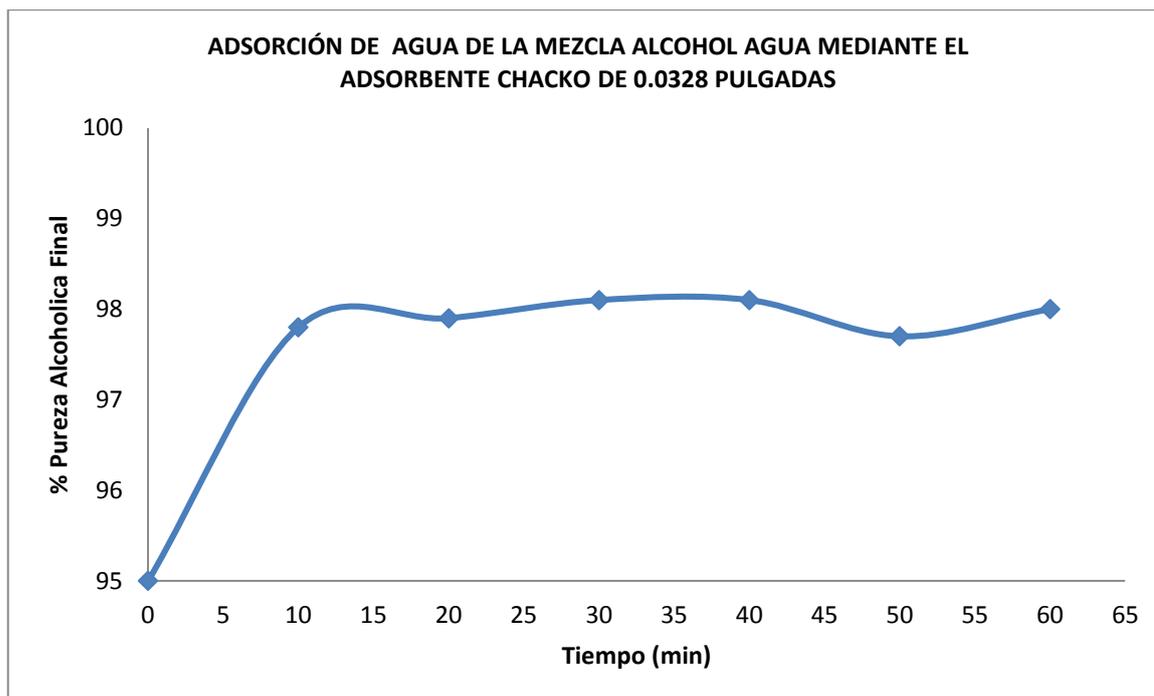
Volumen inicial de alcohol al 95% 400 ml, cargado en el balón de destilación 500 ml

Cantidad de adsorbente: 50 gramos de tamaño promedio malla 20 (0.0328 pulgadas).

**Tabla N° 17: Adsorción de agua de la mezcla alcohol agua mediante el adsorbente Chacko de 0.0328 pulgadas.**

Volumen de Destilado, ml	Tiempo de ebullición, Minutos	% de Pureza alcohólica inicial	% de Pureza Alcohólica Final	% de Cantidad De agua adsorbida
50.00	10	95	97.8	2.8
50.00	20	95	97.9	2.9
50.00	30	95	98.1	3.1
50.00	40	95	98.1	3.1
50.00	50	95	97.7	2.7
50.00	60	95	98.0	3.0
		PROMEDIO	97.93	2.93

FUENTE: Elaboración propia.



**Figura 8: Adsorción de agua de la mezcla alcohol agua mediante el adsorbente Chacko de 0.0328 pulgadas**

FUENTE: Elaboración propia.

De los valores de las Tabla 15, 16 y 17 se puede observar que las alícuotas destiladas tienen aproximadamente el mismo contenido en grado alcohólico por lo podemos concluir que el tiempo de ebullición a reflujo total no es determinante para aumentar el grado de producto obtenido, de las figuras 6, 7 y 8 se puede observar una variación ligera en el comportamiento de adsorción de agua a partir de los 10 minutos, por lo que podemos concluir que el chacko es una variedad de arcilla que tiene propiedades higroscópicas absorbe el solvente inorgánico y deja pasar el alcohol que es un solvente orgánico.

La capacidad de retención de vapores de agua es tamaño de adsorbente dependiente, cuando el tamaño de partícula es aproximadamente del tamaño de 1/16 de pulgada de tamaño de partícula la remoción de agua de la mezcla es más óptima en comparación con los otros tamaños

El Chacko retiene aproximadamente el ~3.5 % del agua contenido en la mezcla alcohol agua a las condiciones experimentales descritas.

### 1.17.2 Adsorción de la humedad de la mezcla alcohol-agua mediante el adsorbente cloruro de sodio.

Datos:

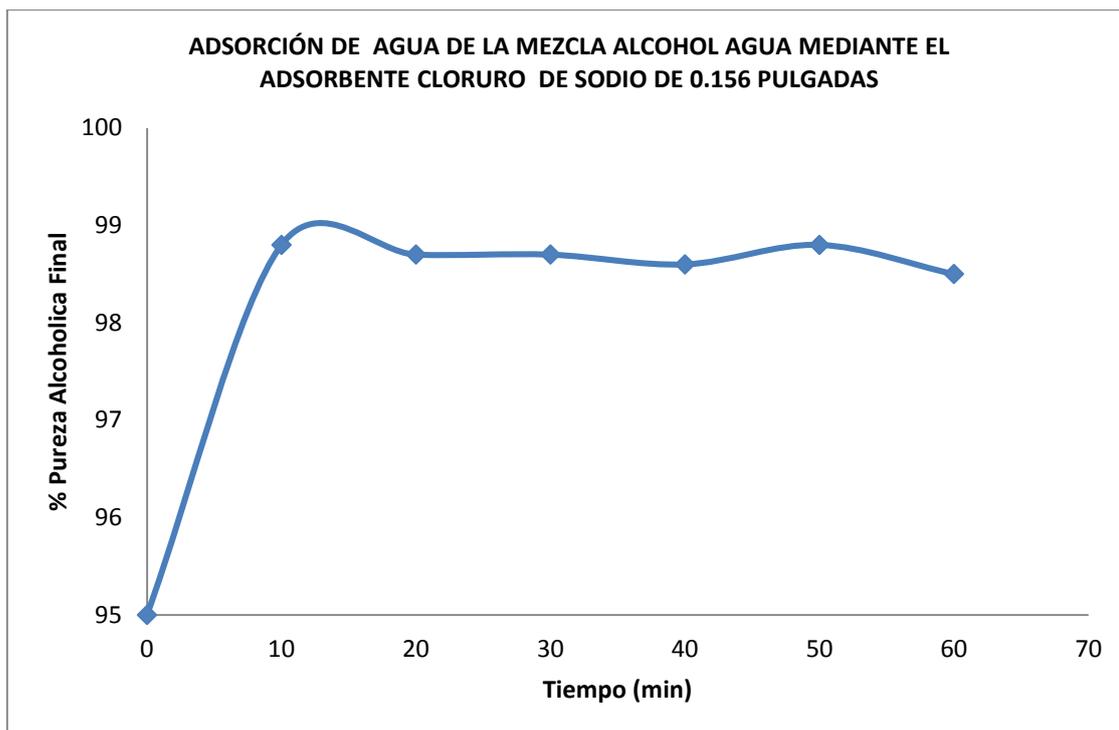
Volumen inicial de alcohol al 95% 400 ml, cargado en el balón de destilación 500 ml

Cantidad de adsorbente: 50 gramos de tamaño promedio malla 5 (0.156 pulgadas).

**Tabla N° 18: adsorción de agua de la mezcla alcohol agua mediante el adsorbente cloruro de sodio de 0.156 pulgadas**

Volumen de Destilado, MI	Tiempo de ebullición, Minutos	% de Pureza alcohólica inicial	% de Pureza Alcohólica Final	% de Cantidad De agua Adsorbida
50.00	10	95	98.8	3.8
50.00	20	95	98.7	3.7
50.00	30	95	98.7	3.7
50.00	40	95	98.6	3.6
50.00	50	95	98.8	3.8
50.00	60	95	98.5	3.5
		PROMEDIO	98.68	3.68

FUENTE: Elaboración propia.



**Figura 9: Adsorción de agua de la mezcla alcohol agua mediante el adsorbente cloruro de sodio de 0.156 pulgadas.**

FUENTE: Elaboración propia.

Datos:

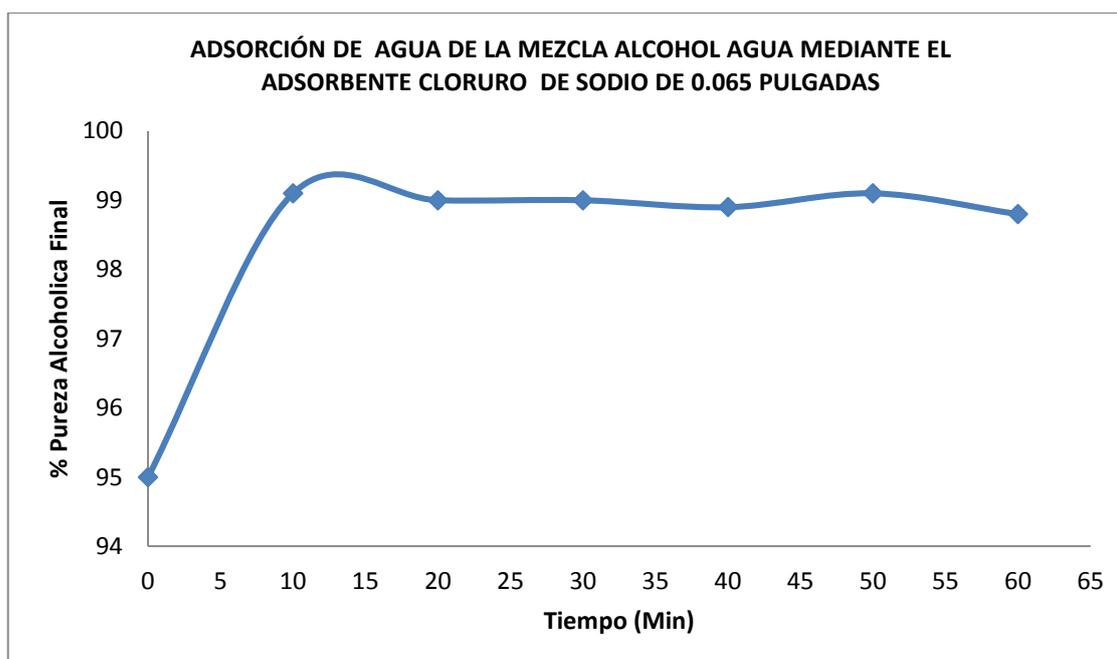
Volumen inicial de alcohol al 95% 400 ml, cargado en el balón de destilación 500 ml

Cantidad de adsorbente: 50 gramos de tamaño promedio malla 10 (0.065 pulgadas)

**Tabla N° 19: Adsorción de agua de la mezcla alcohol agua mediante el adsorbente cloruro de sodio de 0.065 pulgadas.**

Volumen de Destilado, ml	Tiempo de ebullición, Minutos	% de Pureza alcohólica inicial	% de Pureza Alcohólica Final	% de Cantidad De agua Adsorbida
50.00	10	95	99.1	4.1
50.00	20	95	99.0	4.0
50.00	30	95	99.0	4.0
50.00	40	95	98.9	3.9
50.00	50	95	99.1	4.1
50.00	60	95	98.8	3.8
		PROMEDIO	98.98	3.98

FUENTE: Elaboración propia.



**Figura 10: Adsorción de agua de la mezcla alcohol agua mediante el adsorbente cloruro de sodio de 0.065 pulgadas**

FUENTE: Elaboración propia.

Datos:

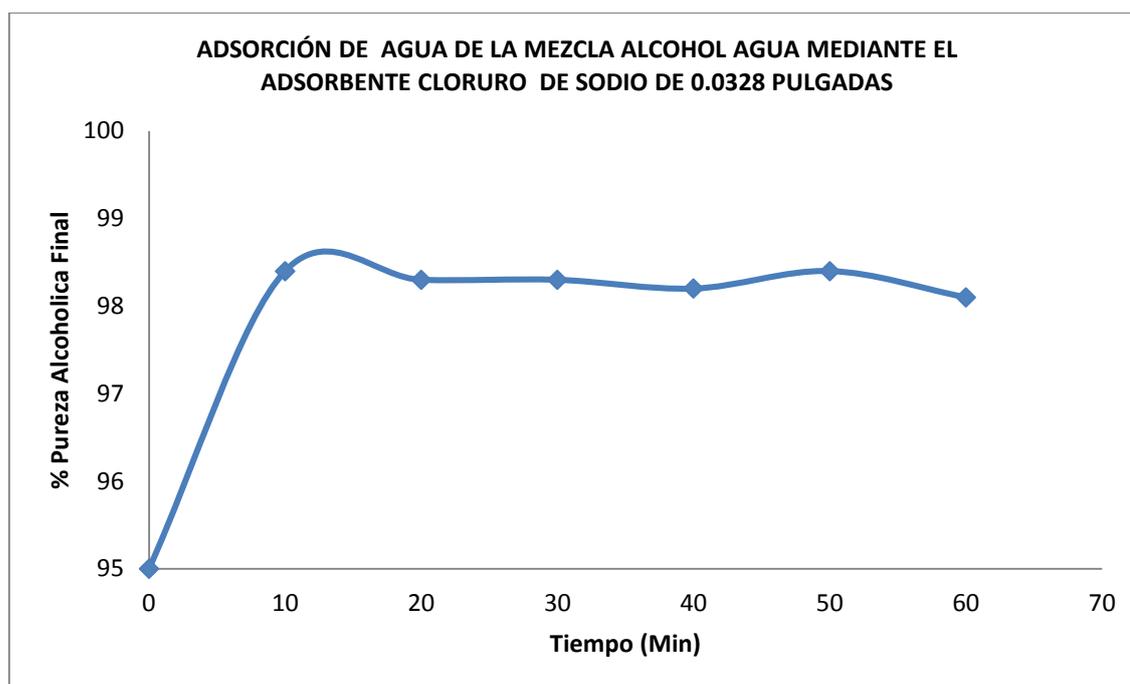
Volumen inicial de alcohol al 95% 400 ml, cargado en el balón de destilación 500 ml

Cantidad de adsorbente: 50 gramos de tamaño promedio malla 20 (0.0328 pulgadas)

**Tabla N° 20: Adsorción de agua de la mezcla alcohol agua mediante el adsorbente cloruro de sodio de 0.0328 pulgadas.**

Volumen de Destilado, ml	Tiempo ebullición, Minutos	% de Pureza alcohólica inicial	% de Pureza Alcohólica Final	% de Cantidad De agua Adsorbida
50.00	10	95	98.4	3.4
50.00	20	95	98.3	3.3
50.00	30	95	98.3	3.3
50.00	40	95	98.2	3.2
50.00	50	95	98.4	3.4
50.00	60	95	98.1	3.1
		PROMEDIO	98.28	3.28

FUENTE: Elaboración propia.



**Figura 11: Adsorción de agua de la mezcla alcohol agua mediante el adsorbente cloruro de sodio de 0.0328 pulgadas.**

FUENTE: Elaboración propia.

De los resultados que se muestran en las Tabla 18, 19 y 20, se puede observar claramente que como en el caso anterior el tiempo de ebullición a reflujo total no es un parámetro determinante para la separación del agua contenido en la mezcla azeotrópica, de las figuras 9, 10 y 11 se puede observar una ligera variación en el comportamiento de adsorción de agua a partir de los 10 minutos, pero en concordancia con lo anterior se observa que el tamaño de partícula óptimo para remover la humedad de la mezcla azeotrópica es el de malla 10 que retiene hasta casi el 4 % del agua contenido en la mezcla y se obtiene un producto aproximadamente al 99 %.

### **1.17.3 Adsorción de la humedad de la mezcla alcohol-agua mediante la adsorbente arcilla roja.**

En las Tablas 21 a 23, se muestran la medición del grado alcohólico del destilado para alícuotas de 50 ml de producto obtenido cada 10 minutos de tiempo de

ebullición, los valores de la concentración inicial y final de la mezcla alcohol-agua se determinada mediante un alcoholímetro, y por diferencia de estas dos determinaciones el contenido de agua retirado de la mezcla azeotrópica.

Datos:

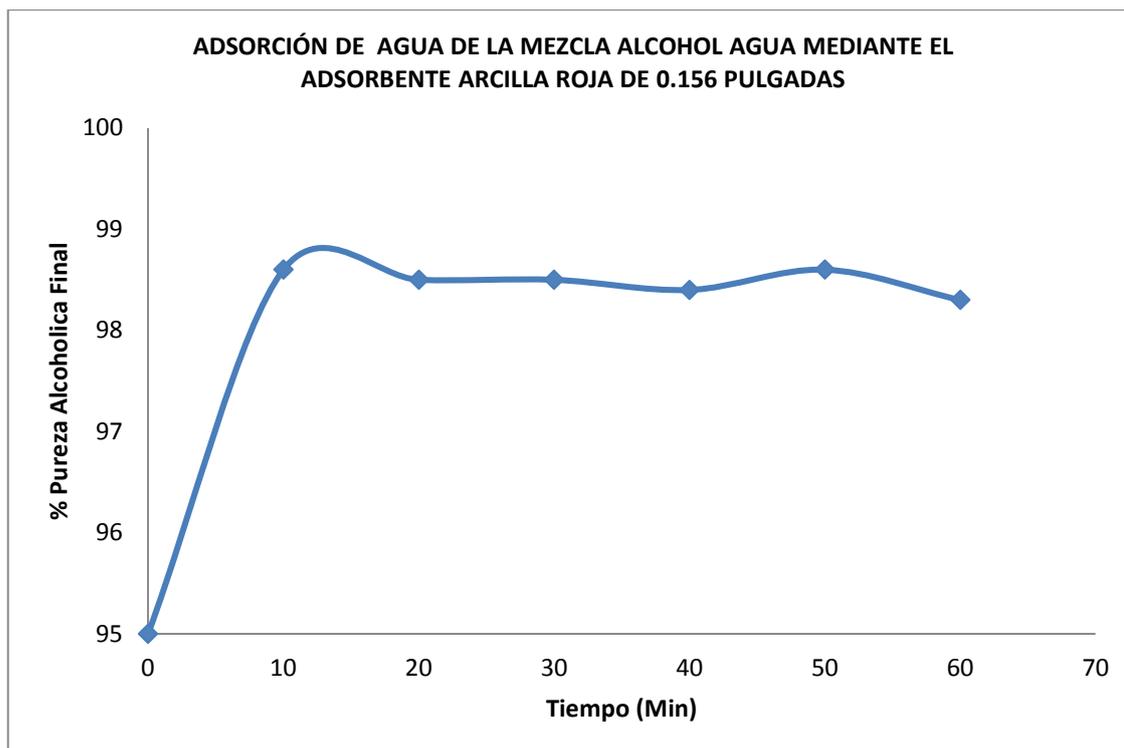
Volumen inicial de alcohol al 95% 400 ml, cargado en el balón de destilación 500 ml

Cantidad de adsorbente: 50 gramos de tamaño promedio malla 5 (0.156 pulgadas)

**Tabla N° 21: Adsorción de agua de la mezcla alcohol agua mediante el adsorbente Arcilla Roja de 0.156 pulgadas**

Volumen de Destilado, MI	Tiempo ebullición, Minutos	% de Pureza alcohólica inicial	% de Pureza Alcohólica Final	% de Cantidad De agua Adsorbida
50.00	10	95	98.6	3.6
50.00	20	95	98.5	3.5
50.00	30	95	98.5	3.5
50.00	40	95	98.4	3.4
50.00	50	95	98.6	3.6
50.00	60	95	98.3	3.3
		PROMEDIO	98.48	3.48

FUENTE: Elaboración propia.



**Figura 12: Adsorción de agua de la mezcla alcohol agua mediante el adsorbente Arcilla Roja de 0.156 pulgadas**

FUENTE: Elaboración propia.

Datos:

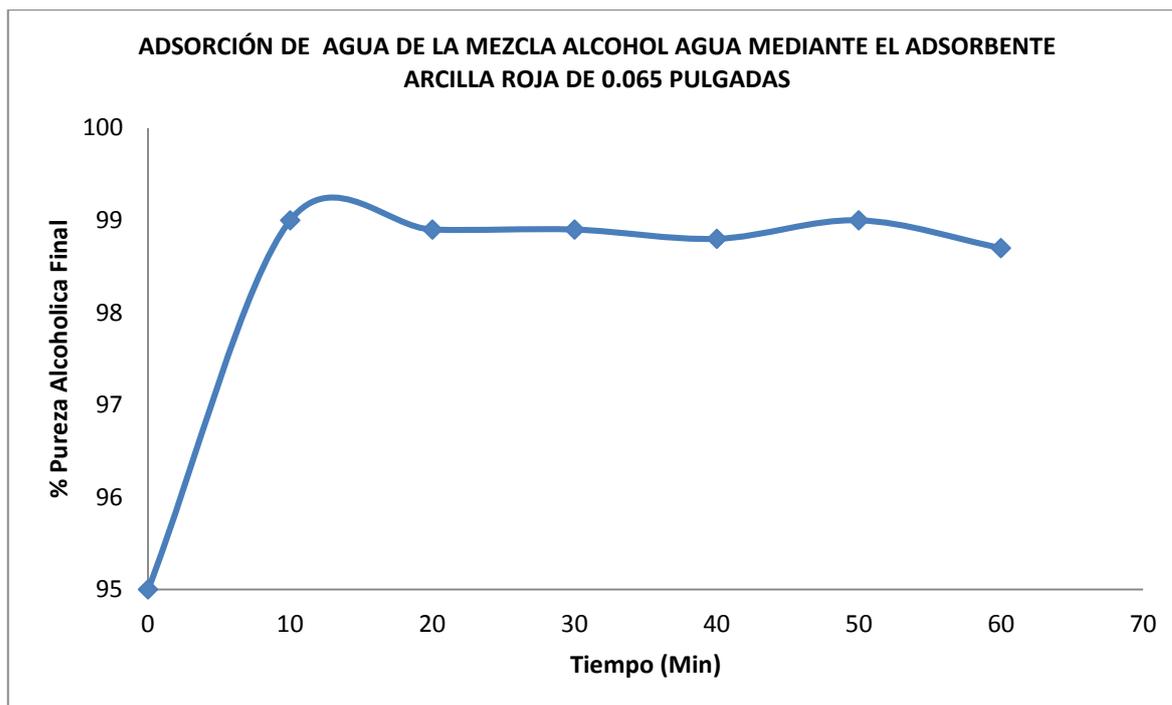
Volumen inicial de alcohol al 95% 400 ml, cargado en el balón de destilación 500 ml

Cantidad de adsorbente: 50 gramos de tamaño promedio malla 10 (0.065 pulgadas)

**Tabla N° 22: Adsorción de agua de la mezcla alcohol agua mediante el adsorbente Arcilla Roja de 0.065 pulgadas.**

Volumen de Destilado, ml	Tiempo de ebullición, Minutos	% de Pureza alcohólica inicial	% de Pureza Alcohólica Final	% de Cantidad De agua Adsorbida
50.00	10	95	99.0	4.0
50.00	20	95	98.9	3.9
50.00	30	95	98.9	3.9
50.00	40	95	98.8	3.8
50.00	50	95	99.0	4.0
50.00	60	95	98.7	3.7
		PROMEDIO	98.88	3.88

FUENTE: Elaboración propia.



**Figura 13: Adsorción de agua de la mezcla alcohol agua mediante la adsorbente Arcilla Roja de 0.065 pulgadas**

FUENTE: Elaboración propia.

Datos:

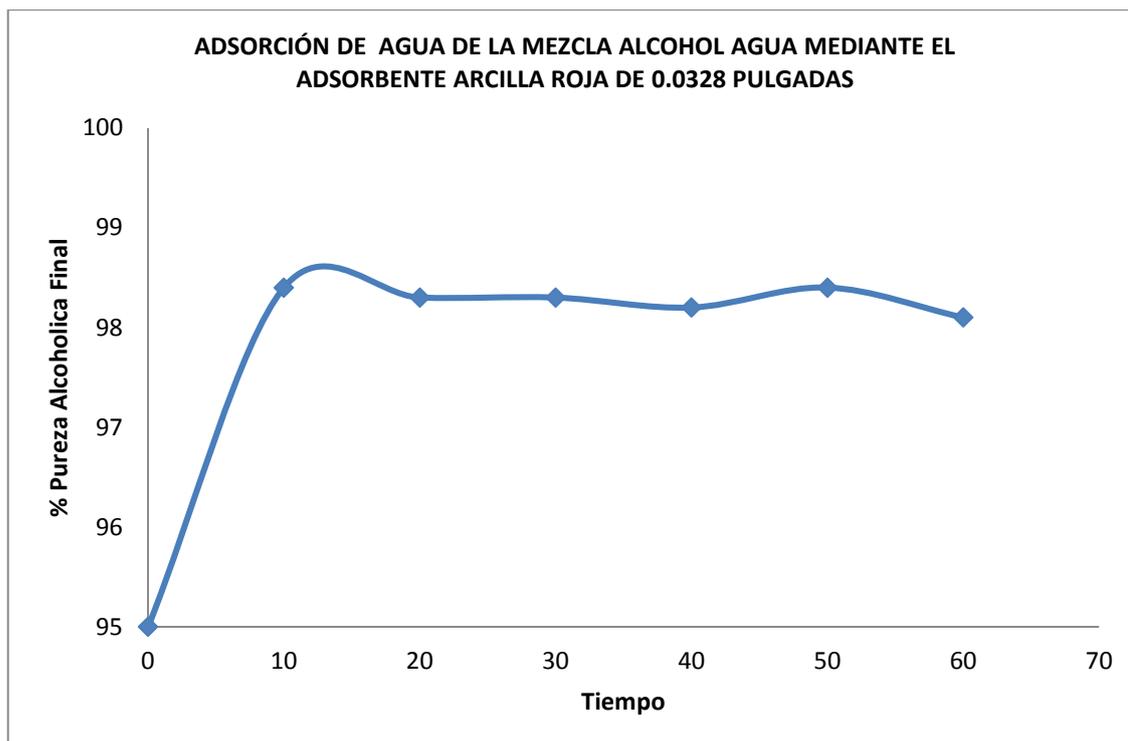
Volumen inicial de alcohol al 95% cargado en el balón de destilación 500 ml

Cantidad de adsorbente: 50 gramos de tamaño promedio malla 20 (0.0328 pulgadas)

**Tabla N° 23: Adsorción de agua de la mezcla alcohol agua mediante el adsorbente Arcilla Roja de 0.0328 pulgadas**

Volumen de Destilado, MI	Tiempo de ebullición, Minutos	% de Pureza alcohólica inicial	% de Pureza Alcohólica Final	% de Cantidad De agua adsorbida
50.00	10	95	98.4	3.4
50.00	20	95	98.3	3.3
50.00	30	95	98.3	3.3
50.00	40	95	98.2	3.2
50.00	50	95	98.4	3.4
50.00	60	95	98.1	3.1
		PROMEDIO	98.28	3.28

FUENTE: Elaboración propia.



**Figura 14: Adsorción de agua de la mezcla alcohol agua mediante el adsorbente Arcilla Roja de 0.0328 pulgadas**

FUENTE: Elaboración propia.

De los valores que se muestran en las tablas 21, 22 y 23 se encuentra el mismo comportamiento que los adsorbentes antes discutidos, presentado una mayor adsorción de la humedad para un tamaño de partícula adsorbente de aproximadamente 1/16 de pulgada. Separando aproximadamente el 3.98% de la humedad contenida en la mezcla azeotrópica alcohol –agua, de las figuras 12, 13 y 14 se puede observar una ligera variación en el comportamiento de adsorción de agua a partir de los 10 minutos

### 1.18 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE ADSORCIÓN

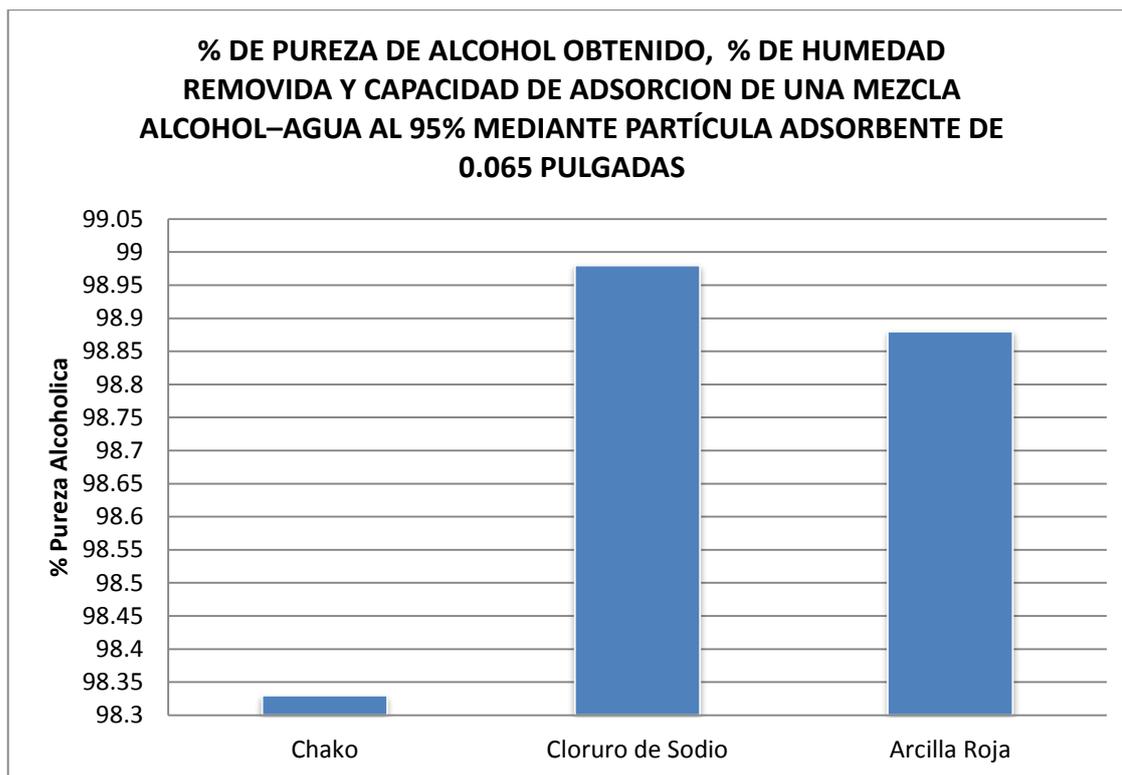
De los resultados obtenidos de las tres pruebas experimentales podemos concluir mediante la técnica propuesta es posible obtener alcohol absoluto, mejorando la técnica de destilación adsorción, el mejor adsorbente que remueve hasta 3.98 % de contenido de agua de la mezcla azeotrópica que es imposible separar mediante la técnica de destilación normal, es el cloruro de sodio (sal común) que es un compuesto binario

altamente higroscópico por su afinidad con el agua en cualquier proporción con relación a los otros adsorbentes, seguido de la arcilla roja que tiene la misma capacidad de adsorción, casi al igual que el chacko, como se muestran los resultados de la Tabla 22, esto es explicable desde el punto de vista que la arcilla roja y el cloruro de sodio son adsorbentes de la humedad que ampliamente se usan en la industria petrolera como filtro primario la arcilla y filtro secundario el cloruro de sodio para reducir la humedad del kerosene a niveles del 0.2 % para ser usado como combustible de aviones militares.

**Tabla N° 24: % de pureza de alcohol obtenido, % de humedad removida y capacidad de adsorción de una mezcla alcohol-agua al 95% mediante partícula adsorbente de 0.065 pulgadas.**

<b>Adsorbente</b>	<b>% de Pureza Alcohólica</b>	<b>% de agua separado</b>	<b>Capacidad de adsorción</b>
CHACKO	98.33	3.33	0.01998
CLORURO DE SODIO	98.98	3.98	0.02388
ARCILLA ROJA	98.88	3.88	0.02328

FUENTE: Elaboración propia.



**Figura 15: % de pureza de alcohol obtenido, % de humedad removida y capacidad de adsorción de una mezcla alcohol-agua al 95% mediante partícula adsorbente de 0.065 pulgadas.**

FUENTE: Elaboración propia.

Los resultados mostrados en la Tabla 24 y figura 15 muestran que no se puede obtener alcohol al 100% a las condiciones experimentales propuestas en este trabajo esto debido a que afecta considerablemente a la temperatura de ebullición de la mezcla azeotrópica la presión de la ciudad de Puno, a condiciones normales esta mezcla azeotrópica hierve a 78.6 °C, a las condiciones de nuestra ciudad a 74.5 °C, lo cual hace imposible una separación total, puesto que el azeótropo no se rompe totalmente.

La capacidad de adsorción se calculó según la ecuación (3-1), de los resultados se aprecia que el adsorbente natural cloruro de sodio presenta mayor capacidad de adsorción.

### 1.19 ANÁLISIS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL.

El diseño experimental en el presente trabajo se realiza con el fin de encontrar los parámetros óptimos a los cuales se debe trabajar la experimentación o las pruebas de adsorción de humedad de una mezcla azeotrópica alcohol-agua

El diseño experimental es el conjunto de experiencias a ser realizadas para las condiciones de operación de las variables independientes que influyen en la experimentación en la variable respuesta, esta influencia sólo puede ser decidida en forma estadística a través del test y análisis de varianza.

El diseño de algoritmo de yates nos permitirá, postular un modelo matemático lineal que describe el experimento y por lo tanto nos da la información para optimizar la respuesta, por medio de las experiencias que nos lleva a una zona en donde finalmente podemos ajustar el modelo matemático que nos da la información total.

El análisis del diseño utilizado establece las variables que determinan el proceso de adsorción de agua mediante el adsorbente higroscópico. Las variables elegidas son el tamaño de partícula adsorbente y el tiempo de ebullición a reflujo total.

Las variables codificadas  $X_1$ , y  $X_2$  como se describe en la sección experimental, los resultados del vector respuesta se muestran en la Tabla N° 25. Y los pasos subsecuentes que han de darse son la suma de productos de las columnas de la matriz de diseño con la columna de los valores y como hallar los coeficientes de regresión y estimar el modelo matemático.

El problema general que consiste en ajustar el modelo matemático de la forma,

$$Y_1 = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 \quad (4.1)$$

Donde:

$Y$  : Variable respuesta.

$X_1, X_2,$  : Variables codificadas.

$b_0, b_1, \dots, b_9$ : Coeficientes a determinar por diseño experimental.

**Tabla N° 25: Datos de diseño de algoritmo de yates**

N°	X <sub>0</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Y
1	1	-1	-1	97.5
2	1	1	-1	97.3
3	1	-1	1	98.9
4	1	1	1	98.8
5	1	-1	-1	98.3
6	1	1	-1	98.3

FUENTE: Elaboración propia.

Los datos de la tabla 25 para las siguientes condiciones de operación en función de variables reales: representadas en la Tabla 26 se aplican a análisis de diseño experimental, aplicando el programa estadístico MINITAB 17

**Tabla N° 26: Datos del diseño experimental**

SIMBOLO	NOMBRE DE LOS FACTORES	UNIDADES	X <sub>min</sub>	X <sub>máx</sub>
X1	Tamaño de adsorbente	Malla	5	20
X2	Tiempo de ebullición a reflujo total	Minutos	10	60

FUENTE: Elaboración propia.

El análisis de regresión y correlación, para un modelo de diseño experimental hexagonal compacto que nos da utilizando el programa estadístico MINITAB 17 para un modelo matemático lineal de interacción es la siguiente:

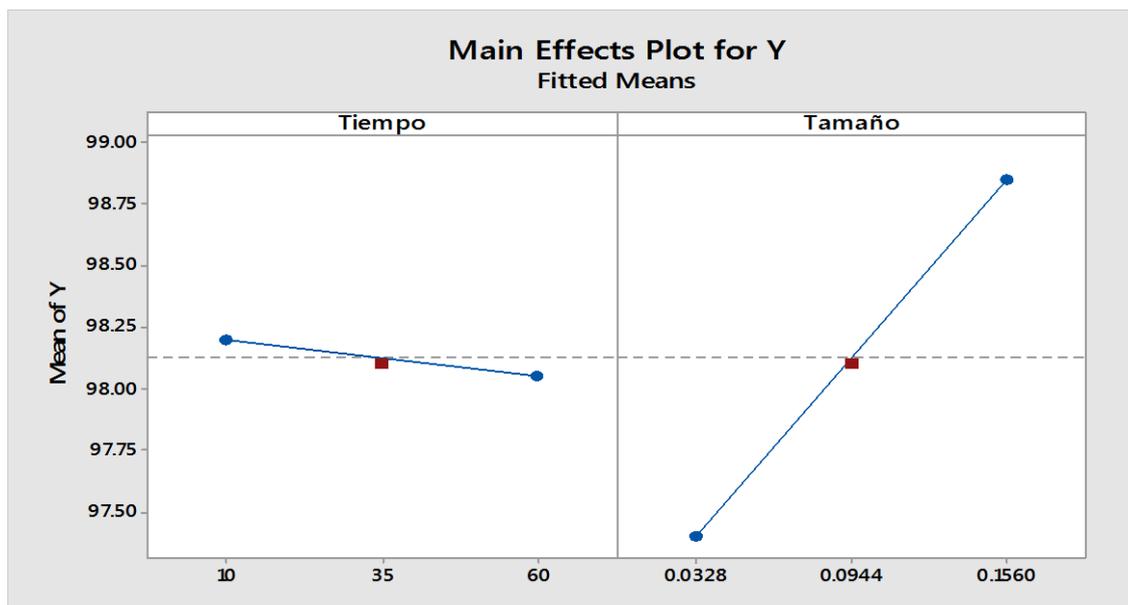
**Tabla N° 27: Análisis de varianza para la superficie de respuesta de y (grado alcohólico) adsorbido versus tiempo, y tamaño de partícula**

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	4	2.12833	0.53208	*	*
Linear	2	2.12500	1.06250	*	*
Tiempo	1	0.02250	0.02250	*	*
Tamaño	1	2.10250	2.10250	*	*
2-Way Interactions	1	0.00250	0.00250	*	*
Tiempo*Tamaño	1	0.00250	0.00250	*	*
Curvature	1	0.00083	0.00083	*	*
Error	1	0.00000	0.00000		
Total	5	2.12833			

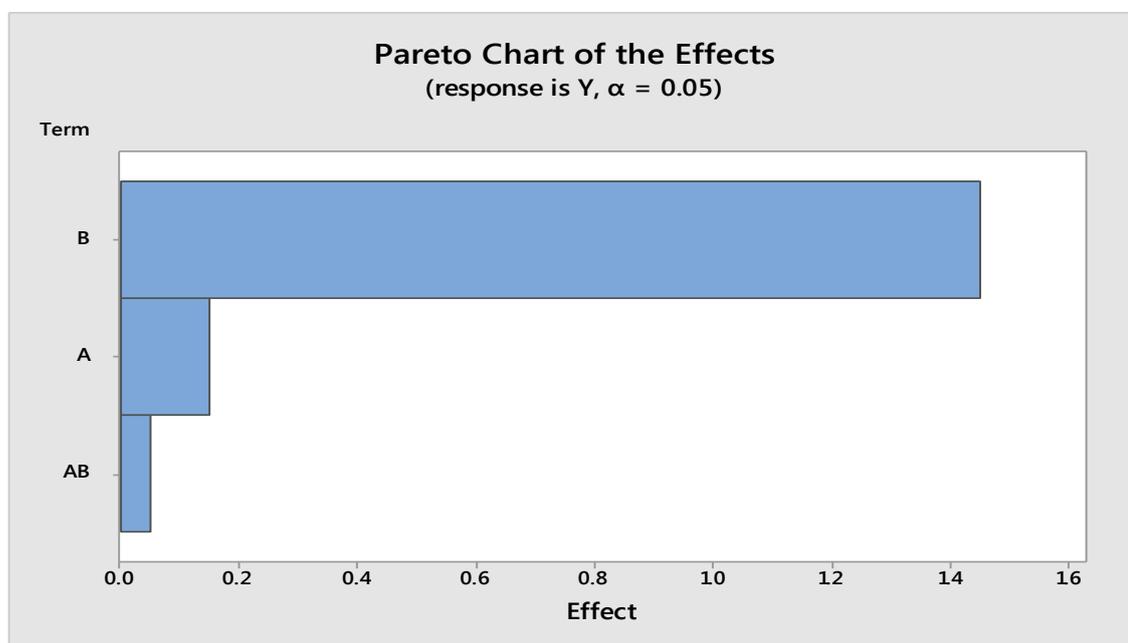
Model Summary			
S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
0	100.00%	100.00%	*

El análisis de varianza (ANOVA) se muestra en la Tabla 27, indica los parámetros más influyentes en el proceso de adsorción de agua de una mezcla azeotrópica alcohol –agua con un intervalo de confianza del 100 %, donde un valor  $P < 0.01$  será considerado como relevante en el proceso para obtener la mayor concentración en la obtención de alcohol absoluto, los efectos del tiempo de ebullición a reflujo constante y tamaño de partícula adsorbente solución tienen los p-valores inferiores a 0.001. Con un ajuste adecuado da una correlación R-cuadrado de 100% lo cual indica que el modelo explica que el modelo lineal se ajusta a las condiciones experimentales.



**Figura 16: Efectos principales de los 2 factores en la adsorción de humedad mediante el adsorbente cloruro de sodio**

En la Fig. 16 se ilustra el efecto principal de las dos variables independientes frente a la adsorción de humedad, en donde se muestra que el efecto más importante es el tamaño de partícula mientras que el tiempo de ebullición es constante.



**Figura 17: Efectos principales de los 2 factores en la adsorción de humedad mediante la gráfica de Pareto**

En la Fig. 17 se muestra los efectos en la gráfica de Pareto, donde el efecto de tamaño de partícula adsorbente (B) es muy significativo sobre la adsorción de la humedad de una mezcla azeotrópica alcohol – agua, el otro efecto tiempo de ebullición a reflujo total es despreciable ya que su efecto no es considerable.

**Tabla N° 28: coeficientes codificados para el modelo matemático de y (grado alcohólico) versus tiempo de ebullición a reflujo total y tamaño de partícula**

Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant		98.13	0.00	*	*	
Tiempo	-0.15000	-0.07500	0.00000	*	*	1.00
Tamaño	1.4500	0.7250	0.0000	*	*	1.00
Tiempo*Tamaño	0.05000	0.02500	0.00000	*	*	1.00
Ct Pt		-0.02500	0.00000	*	*	1.00

En base a los datos de los coeficientes codificados de la Tabla 28 como consecuencia de la variación de los factores tiempo, y tamaño de partícula, mediante el uso del Software estadístico MINITAB 17 se obtiene la ecuación del modelo en función de variables reales, dado por:

$$Y = 97.17 - 0.004532 \text{ Tiempo} + 11.20 \text{ Tamaño} + 0.01623 \text{ Tiempo*Tamaño}$$

Donde:

- Y : Grado alcohólico obtenido
- Tiempo: tiempo de ebullición a reflujo total
- Tamaño: Tamaño de Partícula Adsorbente

## CONCLUSIONES

1. Los resultados en el presente trabajo se han logrado de acuerdo con los antecedentes bibliográficos y teóricos que nos ha permitido definir el problema a estudiar, como es el uso de una técnica de adsorción combinada con destilación para obtener alcohol absoluto.
2. Las pruebas de tratamiento de los adsorbentes han permitido establecer la naturaleza del uso de diferentes tipos de adsorbentes de carácter higroscópico para separar el agua contenido en el alcohol comercial por adsorción y de esa manera obtener un carburante ecológico.
3. En la caracterización química de los adsorbentes se determinaron los componentes responsables de la afinidad química por el agua con los siguientes resultados: Sal; cloruro de sodio 99.99%, Chacko; óxido de aluminio 38.047%, dióxido de silicio 37.5025, trióxido de hierro 10.634%, oxido de potasio 7.444%, oxido de magnesio 4.129%, arcilla roja; óxido de aluminio 48.497%, dióxido de silicio 32.837%, trióxido de hierro 9.340%, oxido de potasio 7.882%.
4. El uso de cloruro de sodio (sal común), Chacko y arcilla roja, permitieron remover el contenido de agua que tienen el alcohol comercial en diferentes proporciones siendo el más eficiente el adsorbente NaCl, 3.98% seguido de los adsorbentes Chacko y arcilla roja, 3.33% y 3.88%, con los cuales se puede obtener alcohol de grado alcohólico de 98.98 % para el NaCl, 98.33% y 98.88% para el Chacko y la arcilla roja.
5. En una operación combinada de adsorción destilación para romper el azeótropo de la mezcla alcohol agua, con un resultado expectante del adsorbente cloruro de sodio

que aproximadamente remueve o separa hasta aproximadamente del 3.98 % del contenido de agua, por lo que se puede concluir que la técnica propuesta es una técnica viable. La capacidad de adsorción para el NaCl, 0.02388 L./g, 0.01998 L./g para el Chacko, 0.02328 L./g para la arcilla roja.

6. Los parámetros óptimos determinados para el adsorbente cloruro de sodio, de acuerdo a la figura 6, son: tiempo de 35 minutos y un tamaño de adsorbente malla 10.

### RECOMENDACIONES

1. se recomienda profundizar este estudio utilizando otros adsorbentes como el caolín, piedra pómez y otros para buscar la sustancia más hidrofóbica a utilizar en este tipo de proceso.
2. Adicionalmente se recomienda combinar este método con una destilación al vacío, para ayudar a romper el punto azeotrópico, y mejorar la separación de la mezcla alcohol-agua.

**BIBLIOGRAFIA**

ARANIBAR, M.J., GARCÍA, E. Y SUAREZ, M. (2009). Arcilla Chacko en la Alimentación Animal. Trabajo de Investigación Escuela de Post Grado Universidad Nacional del Altiplano – Perú, Universidad Complutense – España y Universidad de Salamanca – España. (p. 120).

ASPEN TECHNOLOGY. Aspen Plus® 11.1. User Guide. September 2001. Aspen Technology, Inc., Cambridge, MA 2001.

BADGER. L.W., BANCHERO. J.T. (1998) Introducción a la Ingeniería Química, Editorial: McGraw-Hill-México.

BARBA. D, BRANDANI. V, GIACOMO. G. Hyperazeotropic ethanol salted-out by extractive distillation. Theoretical evaluation and experimental check. Chemical Engineering Science 1985, 40:2287-2292.

BROWMAN, D. (2013). Tierras Comestibles de la Cuenca del Titicaca. Estudios Ataqueños.

CESPEDES. A. P, RAVAGNANI. S. P. Modelado y simulación del proceso de destilación extractiva salina de etanol. Información Tecnológica de Chile (CIT) 1995, 6: 17-20.

CHACÓN, M. (2011). Chaco Arcilla Orgánica Comestible.

CHIPANA, W.P. (2001) caracterización de la capacidad de adsorción de la arcilla en el intercambio iónico del agua. Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico. Universidad Nacional del Altiplano.

CHU, K. AND HASHIM, M. (2001). Adsorption of Cooper from polyvinyl alcohol immobilized seaweed biomass. *Acta Biotechnol.* 21: 295-306.

DELGADO, A. El alcohol carburante y su impacto en el desarrollo regional. En: Diario de Occidente. Cali (4 Nov. 2004).

GARCÍA, R. (1999). Capacidad de Intercambio Iónico de las Arcillas. Tesis de post grado. Universidad Nacional del Altiplano Puno – Perú.

GEANKOPLIS C. J. Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias. México, compañía editorial continental, 1998. p. 836.

GIL. I. D., UYAZAN. A. M. Simulación de la deshidratación de etanol azeotrópico por destilación extractivo. Trabajo de grado para optar al título de ingeniero químico. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, 2003.

GODINO. M. P, PEÑA. C, RINCON & MENGUAL J. I. Water production from brines by membrane distillation. Desalination 1996, 108:91-97.

GORHAN, A. Apparatus for the manufacture of waterfree ethyl alcohol. US Patent 1'891.593. 1932b.

KEVIN. W. L, DOUGLAS. R. L. Membrane distillation, review. Journal of Membrana Science 1997, 124:1-25.

KIKIC. I., FERMEGLIA. M, RASMUSSEN, P. Unifac prediction of vapor-liquid equilibria in mixed solvent-salt systems. Chemical Engineering Science 1991, 46:2775-2780.

KOIDE. S. & SATTA. N. Separation Performance of Ion-exchange Membranes for Electrolytes in Drainage Nutrient Solutions subjected to Electrodialysis. Biosystems Engiennering, 2004, 87:89-97.

LEI. Z, ZHOU. R, DUAN. Z. Application of scaled particle theory in extractive distillation with salt. Fluid Phase Equilibria 2002, 200:187-201.

LIGERO. E.L, RAVAGNANI. T. M. K. Dehydration of ethanol with salt extractive distillation – a comparative analysis between processes with salt recovery. Chemical Engineering and Processing 2003, 42:543-552.

LIU. Y, GRÉN. U. Simultaneous correlations of activity coefficients for 55 aqueous electrolytes using a model with ion specific parameters, *Chemical Engineering Science* 1991, 46:1815-1821.

MACEDO. E. A., SKOVBOG, P, RASMUSSEN. P. Calculation of phase equilibria for solutions of strong electrolytes in solvent-water mixtures. *Chemical Engineering Science* 1990, 45:875-882.

MASOUDI. R, ARJMANDI. M, TOHIDI. B. Extensión of Valderrama-Patel-Teja equation of state to modelling single and mixed electrolyte solutions. *Chemical Engineering Science* 2003, 58:1743-1749.

MONTGOMERY, D. C. (1996). *Diseño y Análisis de Experimentos*. Editorial Limusa S.A: México. Ed. 1da.

PEÑA. M. D., *Fuerzas intermoleculares*. Secretaría general de la organización de los estados americanos. Washington 1979.

PINTO. R. T. P, WOLF-MACIEL. M. R, LINTOMEN. L. Saline extractive distillation process for ethanol purification. *Computers and Chemical Engineering* 2000, 24:1689-1694.

RODENAS, P. (2008). *Composición y Propiedades de la Arcilla*. (1era edición). Zaragoza, España: Editorial Technique et Documentation-Laviosier.

SANDER. B, FREDENSLUND. A, RASMUSSEN. P. Calculation of vapor liquid equilibria in mixed solvent/salt systems using and extended UNIQUAC equation, *Chemical Engineering Science* 1986, 41:1171-1183.

TAKANO. K., GANI. R., ISHIKAWA. T. & KOLAR. P. Computer aided design and analysis of separation processes with electrolyte systems. *Computers and Chemical Engineering*, 2000, 24: 645-651.

THOMSEN. K., RAFIQU. G. & RASMUSSEN. P. Synthesis and analysis of processes with electrolyte mixtures. *Computers and Chemical Engineering*, 1995, 19: S27-S32.

TREYBAL, R. (1993). *Operaciones de Transferencia de Masa*. (2da edición). México: Editorial McGraw-Hill.

VAN DER BRUGGEN. B., KONINCKX. A. & VANDECASTEELE. C. Separation of monovalent and divalent ions from aqueous solution by electrodialysis and nanofiltration. *Water Research*, 2004, 38:1347-1353.

VÁSQUEZ C. et.al (2011) En su trabajo *Producción de etanol absoluto por destilación Extractiva combinada con efecto salino*. Universidad de Antioquia. Colombia.

VÁSQUEZ C. W. (1996) *Obtención de alcohol etílico anhidro por reacción química para optimizar la destilación*. Trabajo de grado para optar al título de ingeniero químico. Universidad Nacional del Altiplano.

**ANEXOS**

ANEXO 1: DATOS REFERENCIALES DE LA MUESTRA DE CLORURO DE  
SODIO

ANEXO 2: INFORME TÉCNICO N° 1690-16-LAB.12

ANEXO 3: INFORME TÉCNICO N° 1691-16-LAB.12

ANEXO 4: PANEL FOTOGRAFICO

Foto 01: Instalación de destilador

Foto 02: Prueba preliminar

Foto 03: Prueba de instalación de equipo

Foto 04: prueba de destilado

Foto 05: Destilado con toma de datos

Foto 06: Destilado con toma de datos

Foto 07: Alcoholímetro

Foto 08: Medición de alcohol

## ANEXO 1

## DATOS REFERENCIALES DE LA MUESTRA DE CLORURO DE SODIO

**Empresa: QUIMPAC S.A.**

Av. Nestor Gambetta 8583 Callao

Producto peruano

RSA M00002209N NKQISA

RUC 20330791501

**Empresa: MOLINOS SUPREMA**

Jr. Emancipación 868 Urb. Mariano Melgar-Juliaca

Producto peruano

RSA M000101NTKCNA

RUC L910002307

ANEXO 2

INFORME TÉCNICO N° 1690-16-LAB.12



UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA  
 FACULTAD DE CIENCIAS  
 LABICER (Laboratorio N° 12)  
 ANÁLISIS QUÍMICO, CONSULTORÍA E INVESTIGACIÓN



**INFORME TÉCNICO N° 1690 – 16 – LAB. 12**

- 1. DATOS DEL SOLICITANTE
  - 1.1 NOMBRE DEL SOLICITANTE : JUAN CARLOS FLORES CAHUANA
  - 1.2 RUC : 41783442
- 2. CRONOGRAMA DE FECHAS
  - 2.1 FECHA DE RECEPCIÓN : 31 / 10 / 2016
  - 2.2 FECHA DE ENSAYO : 04 / 11 / 2016
  - 2.3 FECHA DE EMISIÓN : 04 / 11 / 2016
- 3. ANÁLISIS SOLICITADO : ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN QUÍMICA
- 4. DATOS REFERENCIALES DE LA MUESTRA
  - 4.1 DESCRIPCIÓN DE LA MUESTRA : 01 MUESTRA DE CHACKO
  - 4.2 CODIFICACIÓN : M1
- 5. LUGAR DE RECEPCIÓN : LABORATORIO N°12 - FACULTAD DE CIENCIAS
- 6. CONDICIONES AMBIENTALES : Temperatura: 21.1 °C; Humedad relativa: 63%
- 7. EQUIPO UTILIZADO : Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X, SHIMADZU, EDX 800-HS.
- 8. RESULTADOS
  - 8.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA EXPRESADA COMO ÓXIDOS

COMPOSICIÓN QUÍMICA	RESULTADO (%)	MÉTODO UTILIZADO
Trióxido de Aluminio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	38.047	ESPECTROMETRÍA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X
Dióxido de Silicio (SiO <sub>2</sub> )	37.592	
Trióxido de Hierro (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	10.634	
Óxido de Potasio (K <sub>2</sub> O)	7.444	
Óxido de Magnesio (MgO)	4.129	
Óxido de Calcio (CaO)	0.891	
Dióxido de Titanio (TiO <sub>2</sub> )	0.693	
Pentóxido de Fósforo (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	0.415	
Óxido de Estroncio (SrO)	0.070	
Trióxido de Azufre (SO <sub>3</sub> )	0.063	
Óxido de Rubidio (Rb <sub>2</sub> O)	0.012	
Óxido de Zinc (ZnO)	0.011	

\*El porcentaje de error del equipo es de ±0.02

## 8.2 COMPOSICIÓN QUÍMICA EXPRESADA COMO ELEMENTOS

COMPOSICIÓN QUÍMICA	RESULTADO (%)	MÉTODO UTILIZADO
Silicio (Si)	50.385	ESPECTROMETRÍA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X
Aluminio (Al)	24.413	
Hierro (Fe)	13.815	
Potasio (K)	3.967	
Magnesio (Mg)	2.508	
Calcio (Ca)	2.177	
Titanio (Ti)	1.266	
Asufre (S)	0.771	
Fosforo (P)	0.406	
Estroncio (Sr)	0.209	
Zinc (Zn)	0.043	
Rubidio (Rb)	0.040	

\*El porcentaje de error del equipo es de  $\pm 0.02\%$

## 9 VALIDEZ DEL INFORME TÉCNICO

Los resultados de este Informe técnico son válido solo para la muestra proporcionada por el solicitante del servicio en las condiciones indicadas del presente informe técnico.



Bach. Jesús Utano Reyes  
Analista Químico  
LABICER – UNI




M.Sc. Otilia Acha de la Cruz  
Jefa de Laboratorio  
Responsable del análisis  
CQP 202

(\*) El Laboratorio no se responsabiliza del muestreo ni de la procedencia de la muestra.

ANEXO



Figura 1. Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X



Figura 2. Fotografía de la Muestra de Chacko



Figura 3. Muestra colocada en el Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X



Figura 4. Muestra observada desde la cámara interna del Equipo de Fluorescencia de Rayos X

ANEXO 3

INFORME TÉCNICO N° 1691-16-LAB.12



UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA  
 FACULTAD DE CIENCIAS  
 LABICER (Laboratorio N° 12)  
 ANÁLISIS QUÍMICO, CONSULTORÍA E INVESTIGACIÓN



**INFORME TÉCNICO N° 1691 – 16 – LAB. 12**

- 1. DATOS DEL SOLICITANTE
  - 1.1 NOMBRE DEL SOLICITANTE : JUAN CARLOS FLORES CAHUANA
  - 1.2 RUC : 41783442
- 2. CRONOGRAMA DE FECHAS
  - 2.1 FECHA DE RECEPCIÓN : 31 / 10 / 2016
  - 2.2 FECHA DE ENSAYO : 04 / 11 / 2016
  - 2.3 FECHA DE EMISIÓN : 04 / 11 / 2016
- 3. ANÁLISIS SOLICITADO : ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN QUÍMICA
- 4. DATOS REFERENCIALES DE LA MUESTRA
  - 4.1 DESCRIPCIÓN DE LA MUESTRA : 01 MUESTRA DE ARCILLA ROJA
  - 4.2 CODIFICACIÓN : M2
- 5. LUGAR DE RECEPCIÓN : LABORATORIO N°12 - FACULTAD DE CIENCIAS
- 6. CONDICIONES AMBIENTALES : Temperatura: 21.1 °C; Humedad relativa: 63%
- 7. EQUIPO UTILIZADO : Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X. SHIMADZU, EDX 800-HS.
- 8. RESULTADOS
  - 8.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA EXPRESADA COMO ÓXIDOS

COMPOSICIÓN QUÍMICA	RESULTADO (%)	MÉTODO UTILIZADO
Trióxido de Aluminio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	48.497	ESPECTROMETRÍA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X
Dióxido de Silicio (SiO <sub>2</sub> )	32.837	
Trióxido de Hierro (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	9.340	
Óxido de Potasio (K <sub>2</sub> O)	7.882	
Dióxido de Titanio (TiO <sub>2</sub> )	0.598	
Pentóxido de Fósforo (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	0.413	
Óxido de Calcio (CaO)	0.254	
Óxido de Manganeso (MnO)	0.104	
Trióxido de Azufre (SO <sub>3</sub> )	0.041	
Óxido de Estroncio (SrO)	0.015	
Óxido de Rubidio (Rb <sub>2</sub> O)	0.012	
Óxido de Zinc (ZnO)	0.008	

\*El porcentaje de error del equipo es de ±0.02



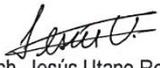
8.2 COMPOSICIÓN QUÍMICA EXPRESADA COMO ELEMENTOS

COMPOSICIÓN QUÍMICA	RESULTADO (%)	MÉTODO UTILIZADO
Silicio (Si)	47.439	ESPECTROMETRÍA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X
Aluminio (Al)	32.490	
Hierro (Fe)	12.604	
Potasio (K)	4.436	
Titanio (Ti)	1.132	
Calcio (Ca)	0.652	
Asufre (S)	0.535	
Fosforo (P)	0.429	
Manganeso (Mn)	0.162	
Estroncio (Sr)	0.047	
Rubidio (Rb)	0.041	
Zinc (Zn)	0.033	

\*El porcentaje de error del equipo es de  $\pm 0.02\%$

9 VALIDEZ DEL INFORME TÉCNICO

Los resultados de este Informe técnico son válido solo para la muestra proporcionada por el solicitante del servicio en las condiciones indicadas del presente informe técnico.

  
Bach. Jesús Utano Reyes  
Analista Químico  
LABICER – UNI

   
M.Sc. Otilia Acha de la Cruz  
Jefa de Laboratorio  
Responsable del análisis  
CQP 202

(\*) El Laboratorio no se responsabiliza del muestreo ni de la procedencia de la muestra.

ANEXO



Figura 1. Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X



Figura 2. Fotografía de la Muestra de Arcilla roja



Figura 3. Muestra colocada en el Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X



Figura 4. Muestra observada desde la cámara interna del Equipo de Fluorescencia de Rayos X



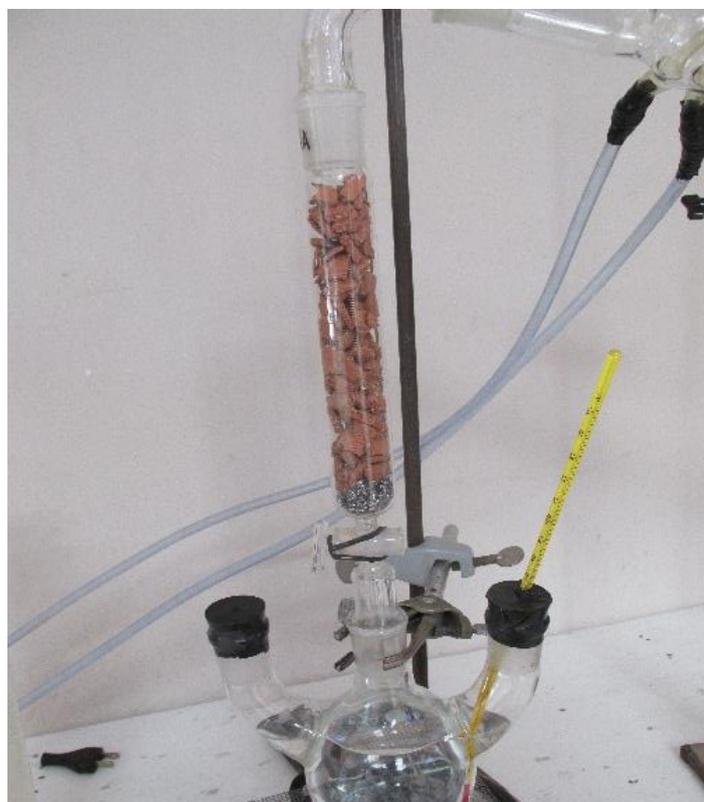
ANEXO 4

PANEL FOTOGRAFICO

**Fotografía N° 1: Instalación de destilador**



**Fotografía N° 2: Prueba preliminar**



**Fotografía N° 3: Prueba de instalación de equipo**



**Fotografía N° 4: Prueba de destilado**



**Fotografía N° 5: Destilado con toma de datos**



**Fotografía N° 6: Destilado con toma de datos**



Fotografía N° 7: Alcoholímetro



Fotografía N° 8: Medición de alcohol

