

PRODUCCIÓN DEL ETANOL ANHIDRO COMO ADITIVO PARA LA GASOLINA A PARTIR DE LA CAÑA DE AZÚCAR DE LA REGIÓN DEL RÍO HUALLAGA

Manuel G. Cerpa
Universidad de Valladolid, Facultad de Ciencias,
Dpto. de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente
Prado de la Magdalena s/n, 47071 Valladolid, España. Tlf: 983-423166
E-mail: cercman@iq.uva.es

Palabras clave: Etanol anhidro, deshidratación, azúcar.

INTRODUCCIÓN

La búsqueda de nuevos combustibles, de origen biológico y renovable, biodegradables, capaces de aumentar el rendimiento de los motores de automóviles, y la necesidad de disminuir la emanación de los gases invernadero han contribuido a usar al etanol anhidro (EA) como combustible o aditivo para gasolinas comerciales, a nivel mundial.

Brasil y EE.UU. tienen experiencias reconocidas de éxito, merced a políticas gubernamentales que legislan a favor de una "combustión limpia", fomentando el consumo del EA en particular y priorizando las nuevas tecnologías para elaborarlo. En ambos países, la producción de EA es creciente, aunque aun no satisface a la totalidad de su parque automotor.

En nuestro país, la producción de EA es limitada y aislada, porque el mercado demanda etanol con diferentes proporciones de agua, de acuerdo al uso final dado: medicinal, en licores, en solventes industriales, etc. Sin embargo, la importación del metil ter-butil éter (MTBE), aditivo oxigenado para la gasolina, es alta (US\$ 2,7 Millones en 1998). La sustitución de este producto por el EA ha sido probada con éxito en Brasil y EE.UU., por ello, al implementarlo en el Perú, se podría disminuir el déficit en la balanza comercial, contribuir a descender los índices de contaminación ambiental en las ciudades y crear nuevas fuentes de trabajo para la población.

Dentro de este marco, PetroPerú, Coler & Colantonio, Naturel Corporation (EE.UU.) y Coimex Energy (Brasil) han firmado un contrato para la producción y exportación de EA, a partir de la caña de azúcar sembrada en el Valle del Sissa, en la zona afluente del río Huallaga, Región de San Martín, Perú. Este contrato se extiende por un periodo de 10 años y su objetivo es la producción inicial de 190 barriles por día (BD) desde julio del 2004 hasta lograr 4 500 BD hacia el 2005. (1,2)

El presente trabajo tiene como objetivo evaluar las tecnologías actuales más difundidas a nivel mundial, para el caso de la producción de EA como aditivo para la gasolina, a partir de la caña de azúcar en la zona del río Huallaga.

EL ETANOL

Llamado también alcohol etílico, es un compuesto orgánico de fórmula química C_2H_5OH . Se presenta como líquido a condiciones normales, incoloro, límpido, de olor agradable y fuertemente penetrante, de sabor cáustico y ardiente, además es miscible en agua a toda proporción (3), inflamable y volátil. Su temperatura de ebullición normal es 78,65 °C y su calor de vaporización es 38,56 KJ/mol (4).

Alcohol etílico deshidratado: es el que, mediante la acción de agentes químicos deshidratantes o de tecnologías de separación apropiadas, alcanza una graduación mínima de 99,5% de Alc. Vol. (3).

Etanol anhidro (EA): es aquel etanol con un contenido del 100,0% en volumen (3).

Alcohol combustible: este término se refiere al alcohol etílico para uso exclusivo de equipos o vehículos motorizados (3). Las combinaciones del EA, como aditivo para la gasolina, reciben los siguientes nombres: a) E5: Mezcla de la gasolina sin plomo tetraetílico (PTE) con 5% de EA, b) Gasohol (E10): Mezcla que contiene 90% de gasolina sin PTE y 10% de EA y c) Alconafta (E15): Mezcla que contiene 85% de gasolina sin PTE y 15% de EA.

En este trabajo, el alcohol etílico deshidratado es considerado como el EA y también es el usado como aditivo para la gasolina (alcohol combustible).

DESCRIPCIÓN DE LAS OPERACIONES DE DESHIDRATACIÓN

Actualmente, existen diversas tecnologías para deshidratar mezclas de compuestos orgánicos

valiosos a nivel industrial. Algunas de ellas presentan limitaciones o restricciones técnicas y económicas que dificultan su aplicación en el Perú. Mediante una revisión bibliográfica, hemos escogido aquellas operaciones comerciales más importantes y factibles de implementar para el caso del EA. A continuación, procedemos a describirlas.

Destilación azeotrópica

Consiste en adicionar un compuesto químico, llamado "modificador", a una mezcla de alimentación azeotrópica en una columna de destilación fraccionada, para formar un nuevo azeótropo ternario heterogéneo (ATH) con uno de los componentes de la alimentación. Luego, este ATH es removido como destilado en la columna (5).

La corriente de solución alcohólica de 1 a 6% molar de etanol se rectifica en una columna de destilación fraccionada para obtener agua (fondo) y una solución alcohólica concentrada de 86% molar (cabeza). Parte de esta segunda corriente regresa a la columna como reflujo, mientras el resto es enviada a otra columna de destilación llamada azeotrópica, donde se mezcla con el modificador (benceno o ciclohexano), produciendo el ATH y liberando al EA de la alimentación, obteniéndose como producto de fondo. El ATH es condensado como producto de cabeza y se le decanta para obtener dos fases inmiscibles. La fase orgánica, rica en el modificador, regresa a la columna azeotrópica como reflujo, mientras la fase acuosa es bombeada a una tercera columna de destilación fraccionada llamada recuperadora, donde se separa el modificador alcohólico del agua. El primero es obtenido como producto de cabeza y es reciclado a la alimentación de la columna azeotrópica, mientras que el agua es utilizado junto con la corriente obtenida en la columna rectificadora, como alimentación para otras etapas del proceso (8,9,19). La figura 1 describe el diagrama de flujo de toda esta operación.

Destilación extractiva

Consiste en adicionar un solvente no volátil, de alto punto de ebullición y miscible a una mezcla de alimentación azeotrópica, en una columna de destilación fraccionada, para alterar las volatilidades de los componentes claves sin la formación de un nuevo azeótropo (6).

Consta de tres columnas de destilación fraccionada. La primera columna es la rectificadora y es similar a la descrita para la destilación azeotrópica. La segunda columna, llamada extractiva, recibe la solución alcohólica rectificada y

al solvente, usualmente etilenglicol, en contracorriente. En el tope de la columna, el EA es condensado y obtenido como producto principal. En la región entre la alimentación del solvente y la de la solución, el agua es absorbida por el solvente, que desciende a la base de la columna. Una corriente de fondo de la columna, constituida de agua y solvente, se alimenta a una tercera columna, llamada recuperadora; donde el agua es separada del solvente como producto de cabeza y es enviada como alimentación de otras etapas del proceso. El solvente agotado sale de la columna, como producto de fondo y es reciclado a la columna extractiva, junto con la corriente de alimentación (6,7,10,19). Algunas modificaciones aplicadas a este proceso se basan en un análisis energético del mismo y han sugerido circuitos adicionales para los subproductos, logrando aumentar la eficiencia y el rendimiento del proceso (11). La figura 2 describe el diagrama de flujo de esta operación.

Destilación extractiva salina

Es un proceso análogo a la destilación extractiva, con la diferencia de que el agente es una sal iónica, no volátil y soluble en la mezcla de alimentación (6).

Una corriente de solución alcohólica rectificada (86% molar de etanol) alimenta a una columna de destilación fraccionada, llamada destiladora salina, donde se mezcla con la sal iónica (acetato de potasio). Se obtiene una solución concentrada de la sal como producto de fondos, la cual es enviada a una etapa de recuperación. Como destilado se obtiene etanol anhidro. La etapa de recuperación, consta de un secador por atomización, que permite obtener la sal en estado sólido y reciclarla a la columna destiladora salina (12). La figura 3 describe el diagrama de flujo de toda esta operación.

Pervaporación

Es un proceso de separación en el cual una mezcla líquida se pone en contacto con una membrana polimérica permeable microporosa y selectiva. Uno de los componentes de la mezcla es transportado preferentemente a través de la membrana, en estado vapor (permeado), siendo condensado y recuperado (13,15). El término pervaporación es una contracción de permeación y evaporación. La permeación es inducida por una disminución de la presión parcial del componente permeable, mediante vacío o por una corriente de un gas inerte. Es sabido, que la pervaporación puede ser usada solamente cuando la selectividad del

permeado es muy superior a la detectada en una vaporización ordinaria.

La corriente del tope de una columna rectificadora de la solución alcohólica, considerada en los procesos previos, es enviada a una unidad de pervaporación, donde el permeado (solución alcohólica diluida) es obtenido al reducir la presión del otro lado de la membrana hidrofílica. El EA es deshidratado y obtenido como producto de la unidad. El permeado es condensado y enviado a un tanque almacenador, de donde es reciclado a la columna rectificadora. La generación del vacío para este proceso se realiza después del condensador, ya que se usa una corriente de vapor (16), en vez de una de líquido, como es usual en otros procesos de pervaporación (14). Según este caso, se obtiene mejoras en el desempeño de la separación y manejo de los subproductos. La figura 4 describe el diagrama de flujo de toda esta operación.

DISCUSIÓN DE LAS OPERACIONES CONSIDERADAS

A continuación, enumeramos las ventajas y limitaciones de cada una de las operaciones tratadas en este trabajo, de acuerdo a diversas opiniones profesionales y resultados operacionales, publicados en los últimos años. A partir de esta lista, podremos sugerir las tecnologías más apropiadas para el Proyecto del EA.

Ventajas

1. Destilación azeotrópica:
 - a. Es una tecnología madura, disponible comercialmente para cualquier escala y con suficiente información para ser fácilmente modelada y simulada (6-9).
 - b. Permite la separación parcial del "entrainer" en el tope de la columna azeotrópica, con lo cual se disminuye el costo operativo, ya que usamos una nueva mezcla azeotrópica con un punto de ebullición menor a la obtenida por una destilación extractiva.
 - c. Existe una amplia gama de entrainers disponibles: Hidrocarburos alifáticos, aromáticos y cíclicos. El requisito principal es la inmiscibilidad con el agua.
2. Destilación extractiva:
 - a. Se evita la formación de un ATH, puesto que el solvente interactúa más fuertemente con uno de los componentes de la mezcla

que con los demás, permitiendo la separación (17).

- b. El sistema de recuperación del solvente trabaja independientemente de la operación de la columna extractiva, por ello puede servir a varias columnas extractivas simultáneamente (10,11).
 - c. El solvente no es inflamable en condiciones ambientales, es poco tóxico, no es corrosivo ni cancerígeno. Es biodegradable en bajas concentraciones y puede ser disperso en agua sin causar daños ambientales.
3. Destilación extractiva salina:
 - a. Producción de un destilado (EA) libre completamente del agente de separación. Gracias a la bajísima solubilidad que presenta la sal iónica en el destilado.
 - b. Las sales iónicas comúnmente usadas son degradables en medios acuosos (20), lo cual minimiza el impacto ambiental de los efluentes.
 - c. Presenta un alto ahorro de energía, debido a la ausencia del ciclo evaporación-condensación del agente de separación (12).
 4. Pervaporación:
 - a. La selectividad en la separación del EA es alta e independiente del equilibrio de fases termodinámico, restricción física presente en las otras operaciones, lo cual permite variar los parámetros de operación según las necesidades del proceso.
 - b. Mayor ahorro energético que los anteriores procesos, ya que no se necesita de procesos auxiliares para la recuperación del agente de separación.
 - c. Mínimo impacto ambiental, puesto que no usa solventes ni sales orgánicas, y las membranas pueden ser recicladas, después de su tiempo de servicio.

Limitaciones

1. Destilación azeotrópica:
 - 1.1. Cualquier pérdida del modificador en las corrientes acuosas puede crear problemas ambientales.
 - 1.2. El proceso es difícil de operar y controlar, ya que las columnas azeotrópicas frecuentemente se comportan erráticamente dentro de ciertos rangos de operación en sus parámetros de control.

Estas columnas pueden exhibir múltiples estados estables.

1.3. El uso del solventes orgánicos tóxicos o cancerígenos, como "entrainers" genera fuertes restricciones sanitarias.

2. Destilación extractiva:

2.1. Es complicada la selección del solvente para una determinada mezcla, ya que hallar un compuesto con una estructura química afín, con una alta solubilidad en la mezcla, con una alta selectividad en la solvencia con respecto al componente clave y otros factores adicionales, limitan el uso de muchos solventes comerciales (6).

2.2. La mezcla acuosa del solvente suele tener un alto calor de vaporización, mayor al entrainer acuoso, usado en la destilación azeotrópica, lo cual constituye un mayor consumo de energía para la columna de recuperación.

2.3. La relación de reflujo del destilado en la columna extractiva puede presentar límites mínimos o máximos, los cuales disminuyen el grado de separación del compuesto clave de la mezcla alimentada y conlleva a establecer un rango fijo para esta relación (18).

3. Destilación extractiva salina:

3.1. Se necesitan nuevos modelos termodinámicos para establecer o predecir el equilibrio de fases involucrado (solución iónica-vapor). Ya que los existentes pierden precisión cuando se consideran sales iónicas en un medio acuoso. Esta limitación conduce a carecer de la información clave para el diseño y simulación de esta operación (12).

3.2. Es complicado seleccionar la sal iónica para una mezcla alimentada, ya que la necesidad de realizar pruebas experimentales previas de solubilidad y de determinación de sus propiedades físicas, al estar disueltas en agua o en la mezcla, conlleva a elevar los costos pre-operativos y a necesitar de investigaciones científicas (12).

3.3. Existe la posibilidad de aumentar la corrosión interna de los equipos y tuberías del circuito de la solución salina. El uso del acero inoxidable o materiales similares disminuye esta limitación pero aumenta el capital requerido para invertir en esta operación.

4. Pervaporación:

4.1. Se necesitan membranas de alta selectividad, lo cual eleva el costo de las unidades de pervaporación o conlleva a buscar constantemente nuevos tipos de membranas (14).

4.2. Se necesitan nuevos modelos fenomenológicos para simular y diseñar estas unidades, ya que esta operación esta regida por la transferencia de masa y la adsorción, en vez del equilibrio de fases termodinámico, como es el caso de las destilaciones azeotrópica y extractiva (14). Esto restringe las posibilidades de diseñar y simular las unidades a medida de las necesidades del proceso.

4.3. Sus costos operativos son mayores a las demás operaciones, ya que se necesita alcanzar bajas temperaturas para lograr la condensación del permeado y los flujos efluentes de la unidad suelen ser bajos, limitando la producción del EA.

CONCLUSIONES

Este trabajo concluye que la destilación extractiva salina (DES) es la operación más recomendable para obtener el etanol anhidro, como aditivo para la gasolina a partir de la caña de azúcar de la región del río Huallaga, debido a su bajo costo operativo (12,14), al bajo impacto medio-ambiental (no usa solventes orgánicos, ni hidrocarburos), al no necesitar la importación de materiales patentados (como las membranas) y a la mejor eficiencia energética comparada con las otras operaciones consideradas.

El EA puede ser utilizado para generar nuevos productos de mayor valor agregado, como es el etileno, precursor del HDPE; el ETBE, otro aditivo ecológico de la gasolina y los solventes orgánicos amigos del medio-ambiente (glicoles, éteres y sus derivados). Para generar todos estos productos, se necesita un nuevo conjunto de procesos químicos, lo que daría origen a una Industria Alcoquímica, muy similar a la Petroquímica actual. También se le puede destinar como insumo a otros mercados, como el farmacéutico o el de higiene personal. La necesidad de usar sales orgánicas iónicas para la DES crearía nuevas empresas encargadas de su producción. El Perú posee materias primas disponibles para esta misión.

La necesidad de disponer de nuevos modelos termodinámicos y de datos experimentales de las propiedades físicas de las materias primas sería satisfecha a través de acuerdos científico-

tecnológicos con las Facultades de Ing. Química del Perú. Lo cual permitiría desarrollar nuevas investigaciones en este campo y una mayor integración entre las universidades y la industria.

BIBLIOGRAFIA

1. Zavaleta, N. (2003). "El Perú exportará etanol a EE.UU. y Japón en el 2005". Diario El Comercio, Sección Economía y Negocios, B-1, (Jueves, 03 de Abril), Lima, Perú.
2. Zavaleta, N. (2003). "PetroPerú acuerda exportar etanol a EE.UU.". Diario El Comercio, Sección Economía y Negocios, B-1, (Lunes, 03 de Marzo), Lima, Perú.
3. INDECOPI. (2003). *Alcohol etílico, Norma Técnica Peruana 211.020:2003: Bebidas alcohólicas*. Lima, Perú. Págs.: 6-8.
4. Poling, B.E. Prausnitz, J.M. and O'Connell, J.P. (2001). "The Properties of Gases and Liquids". 5th Edition. McGraw-Hill, USA. Appendix A, Págs.: 7-22.
5. Wasylkiewicz, S.K. Kobyłka, L.C. and Satyro, M.A. (1999). *Designing azeotropic distillation columns*. Chem. Eng. 106, 8, 80-85.
6. Seader, J.D. Sirola, J.J. Barnicki, S.D. (1997). Distillation, en: Perry, R.H. Green, D.W. Maloney, J.O. *Perry's Chemical Engineers Handbook*. McGraw-Hill. USA. Section 13, Págs.: 68-76.
7. McKetta, J.J. and Cunningham, W.A. (1982). *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*. Marcel Dekker, Inc. USA. Vol. 16, Págs.: 66-73.
8. Akabame, T. and Satoh, A. (1987). US Patent 4645569. *Process for producing anhydrous ethanol*.
9. Muller, W.C. and Miller, F.D. (1982). US Patent 4372822. *Production of anhydrous alcohol*.
10. Lee, F.M. Pahl, R.H. (1985). US Patent 4559109. *Dehydration of alcohol with extractive distillation*.
11. Knapp, J.P. (1991). US Patent 5035776. *Low energy extractive distillation process for producing anhydrous ethanol*.
12. Ligeró, E.L. and Ravagnani, T.M.K. (2003) Dehydration of ethanol with salt extractive distillation. A comparative analysis between processes with salt recovery. *Chem. Eng. and Processing*, 42, 7, 543-552.
13. Henry, J.D. Prudich, M.E. Eykamp, W. Hatton, T.A. Johnston, K.P. Lemert, R.M. Lemlich, R. Moyers, C.G. Newman, J. Pohl, H.A. Pollock, K. Thien, M.P. (1997) Alternative Separation Processes. Perry, R.H. Green, D.W. Maloney, J.O. Eds. *Perry's Chemical Engineers Handbook*. McGraw-Hill. USA. Section 22, Págs.: 67.
14. Goldblatt, M.E. and Gooding, C.H. (1986) An engineering analysis of membrane-aided distillation. In *Industrial membrane processes*. White, R.E. and Pintauro, P.N. Eds. *AIChE Symposium Series*, AIChE, Vol. 82, 248, Págs.: 51-69.
15. Nguyen, T.Q. (1986). An engineering analysis of membrane-aided distillation. In *Industrial membrane processes*. White, R.E. and Pintauro, P.N. Eds. *AIChE Symposium Series*, AIChE, Vol. 82, Pág.: 248.
16. Nakagawa, K. Asakura, Yamamoto, S. Ninomiya, K. Kinouchi, M. (1990) US Patent 4978430. *Method for dehydration and concentration of aqueous solution containing organic compound*.
17. Smith, D. (1995) *Chemical Process Design*. 1st Edition. McGraw-Hill, Pág.: 82.
18. Hilmen, E. (2000) *Separation of azeotropic mixtures: Tools for analysis and studies on batch distillation operation*. Thesis for the degree Doktor Ingenior. Norwegian University of Science and Technology, Dep. of Chemical Engineering. Págs.: 22, 38.
19. Salinas, J. y Vélez, R. (1977) Ampliación de una planta de alcohol etílico para obtener alcohol anhidro. Tesis para obtener el título de Ing. Químico. Facultad de Ing. Química y Manufacturera, Universidad Nacional de Ingeniería. Págs.: 30-97.
20. American Chemistry Council Acetic Acid and Salts Panel. U.S. Environmental Protection Agency. (2001). Assessment Plan for Acetic Acid and Salts Category.

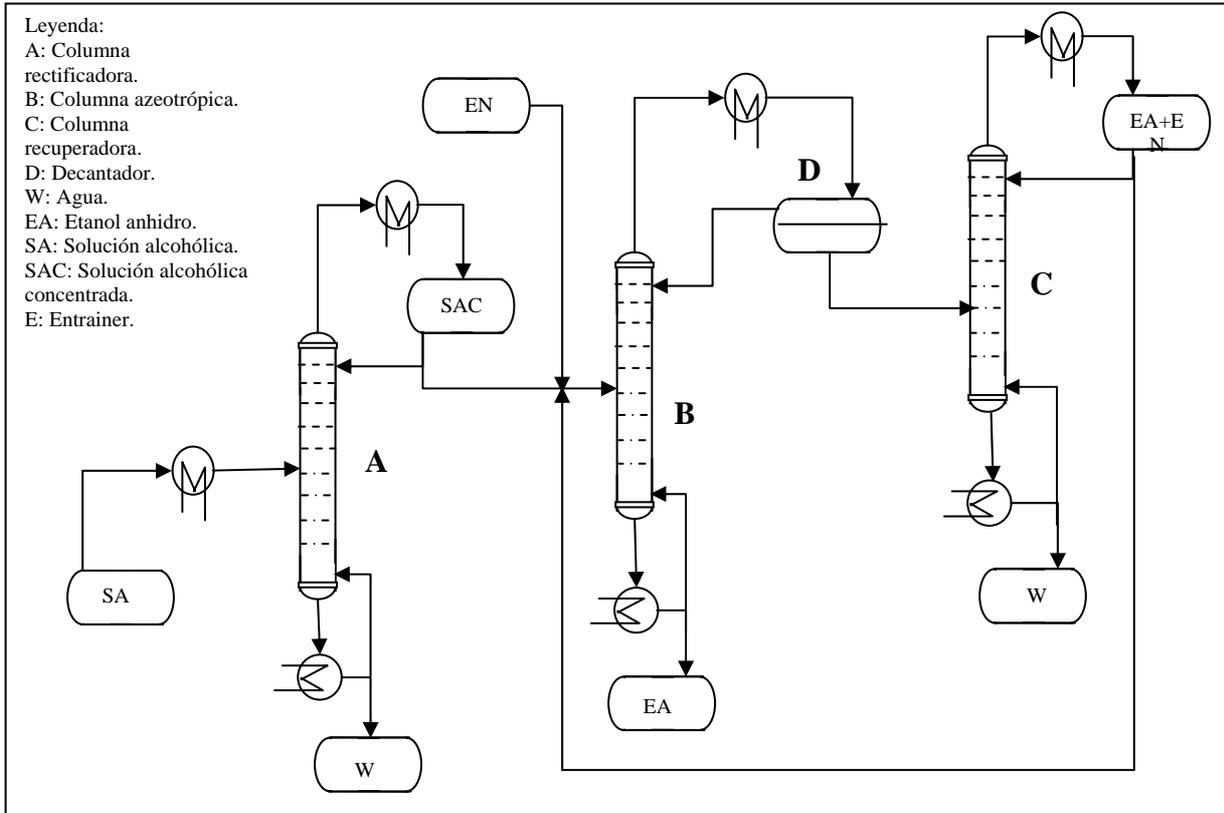


Fig. 1: Diagrama de flujo de la destilación azeotrópica del EA.

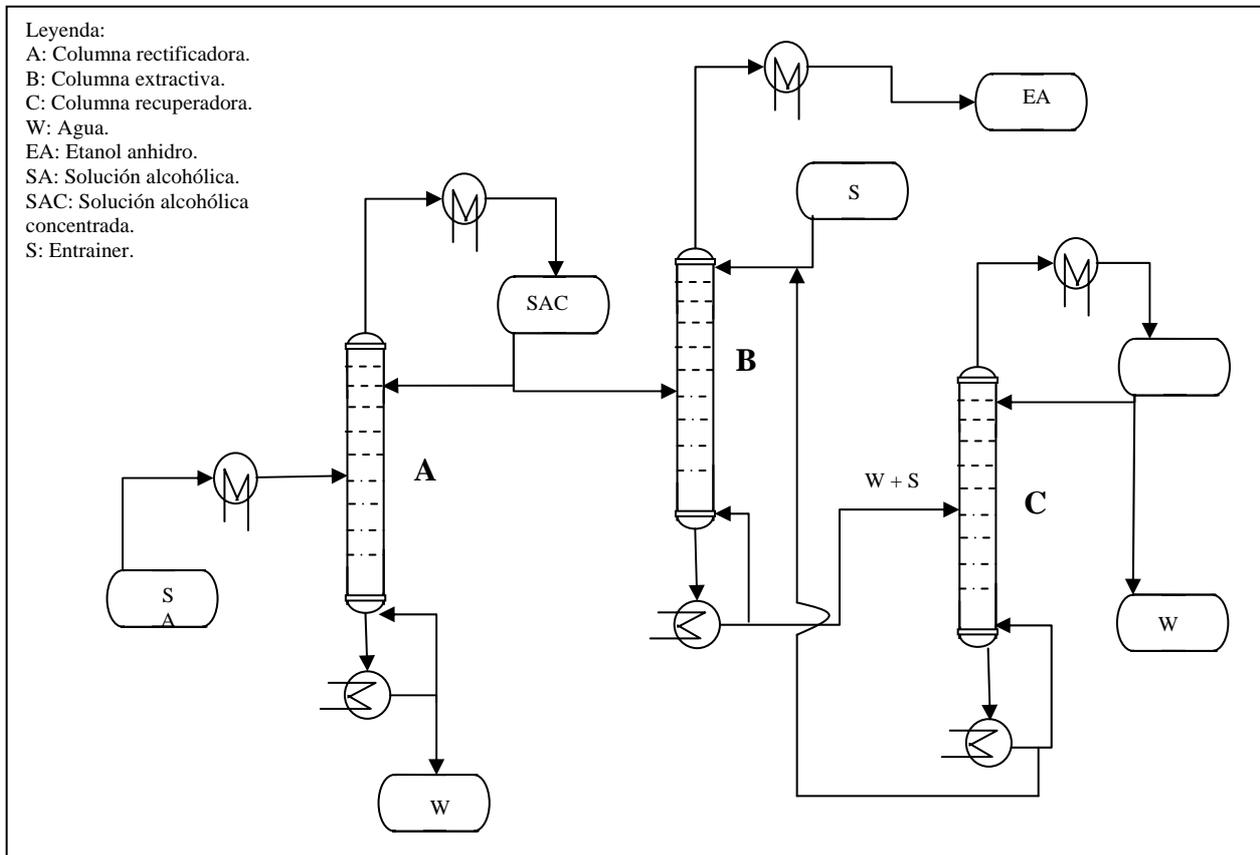


Fig. 2: Diagrama de flujo de la destilación extractiva del EA.

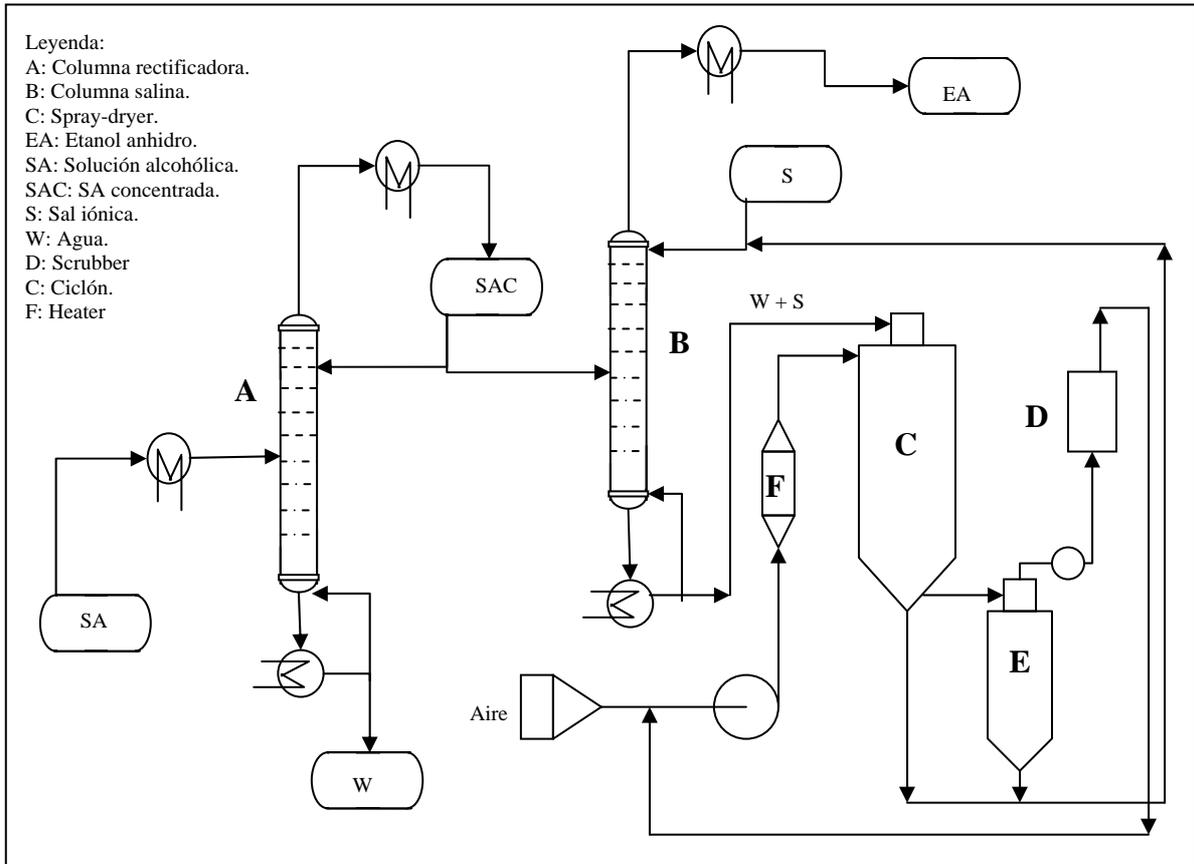


Fig. 3: Diagrama de flujo de la destilación extractiva salina del EA.

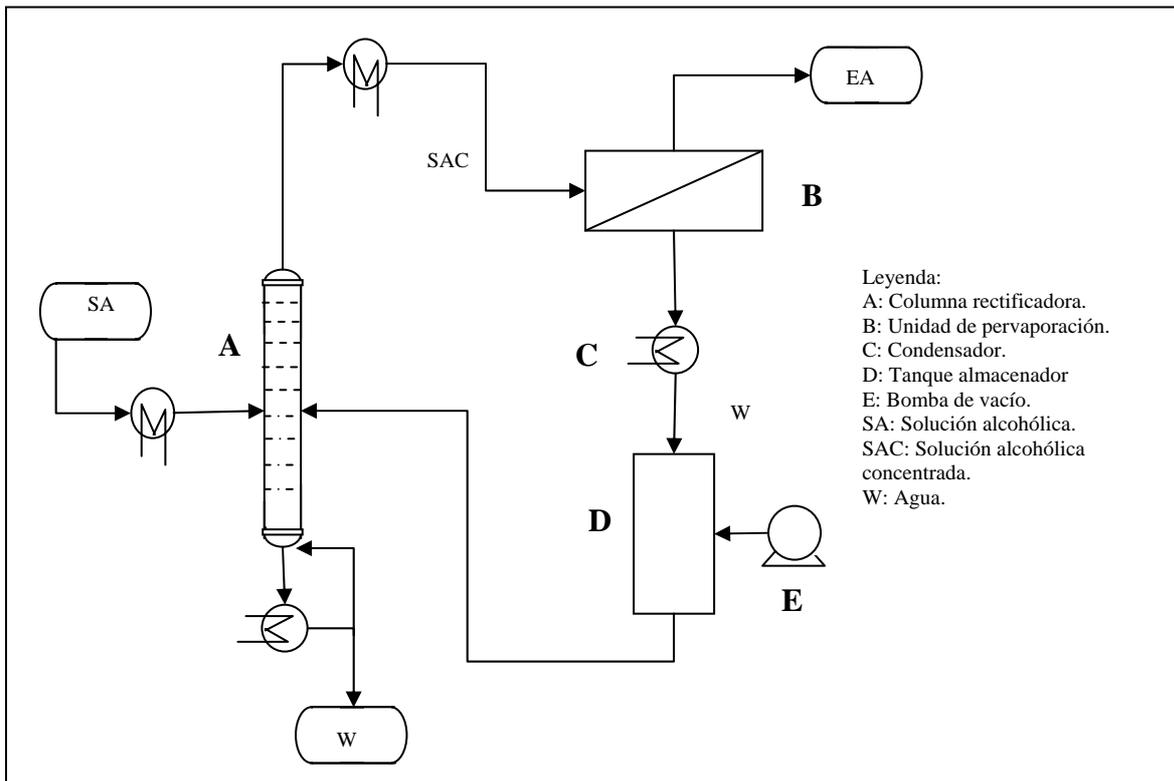


Fig. 4: Diagrama de flujo de la pervaporación del EA.