



## ESCUELA UNIVERSITARIA DE POSGRADO

DESTILACIÓN EXTRACTIVA CON GLICEROL-CaCl<sub>2</sub> PARA ESTIMAR EL GRADO  
ALCOHÓLICO DEL BIOETANOL ANHIDRO

**Línea de investigación:**

**Ecotoxicología y química ambiental**

Tesis para optar el Grado Académico de Doctor en Ingeniería Ambiental

**Autor:**

Caro Sánchez Benites, Víctor Augusto

**Asesor:**

Visitación Figueroa, Lizardo  
(ORCID: 0000-0001-9625-2066)

**Jurado:**

Jave Nakayo, Jorge Leornado

Ramos Vera, Juana

Coveñas Lalupú, José

**Lima - Perú**

**2021**

**Referencia:**

Caro, S. (2021). *Destilación extractiva con glicerol-CaCl<sub>2</sub> para estimar el grado alcohólico del bioetanol anhidro* [Tesis de doctorado, Universidad Nacional Federico Villarreal]. Repositorio Institucional UNFV. <http://repositorio.unfv.edu.pe/handle/UNFV/5769>



**Reconocimiento - No comercial - Sin obra derivada (CC BY-NC-ND)**

El autor sólo permite que se pueda descargar esta obra y compartirla con otras personas, siempre que se reconozca su autoría, pero no se puede generar obras derivadas ni se puede utilizar comercialmente.

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>



Universidad Nacional  
**Federico Villarreal**

**VRIN** | VICERRECTORADO  
DE INVESTIGACIÓN

ESCUELA UNIVERSITARIA DE POSGRADO

DESTILACIÓN EXTRACTIVA CON GLICEROL-CaCl<sub>2</sub>  
PARA ESTIMAR EL GRADO ALCOHÓLICO DEL BIOETANOL ANHIDRO

Línea de investigación:

Ecotoxicología y química ambiental

TESIS PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE DOCTOR EN INGENIERÍA  
AMBIENTAL

Autor:

Caro Sánchez Benites, Víctor Augusto

Asesor:

Visitación Figueroa, Lizardo  
(ORCID: 0000-0001-9625-2066)

Jurado:

Jave Nakayo, Jorge Leonardo

Ramos Vera, Juana Rosa

Coveñas Lalupú, José

Lima - Perú

2021

**Dedicatoria**

*A mi esposa, Gabriela, por su amor, su  
aliento y su apoyo incondicional.*

*A mis hijos, Jesús, Gabriela y Milagros,  
a quienes siempre amaré*

## **Agradecimientos**

Al Programa Nacional de Innovación Agraria (PNIA) instrumento del Instituto Nacional de Innovación Agraria (INIA), entidad que apoyó el desarrollo de la investigación en el marco del proyecto “Producción de etanol de segunda generación G2 a partir de residuos agroindustriales de caña, arroz y maíz”, liderado por el Ph. D. Lizardo visitación Figueroa.

## Índice general

	Pág
Resumen	10
Abstract	11
I. Introducción	12
1.1 Planteamiento del problema	12
1.2 Descripción del problema	13
1.3 Formulación del problema	17
1.4 Antecedentes	17
1.5 Justificación de la investigación	26
1.6 Limitaciones de la investigación	30
1.7 Objetivos	31
1.8 Hipótesis	31
II. Marco teórico	33
2.1 Marco conceptual	33
III. Método	45
3.1 Tipo de investigación	45
3.2 Población y muestra	46
3.3 Operacionalización de variables	47
3.4 Instrumentos	49
3.5 Procedimiento	49
3.6 Análisis de datos	53

IV.	Resultados	54
V.	Discusión de resultados	58
VI.	Conclusiones	79
VII.	Recomendaciones	81
VIII.	Referencias	82
IX.	Anexos	87

## Índice de figuras

	Pág.
Figura 1. Equilibrio líquido-vapor pseudobinario del sistema agua-etanol-glicerina. Diagrama x-y a 1 atm y S/F = 0.33	19
Figura 2. Equilibrio líquido-vapor a presión normal	23
Figura 3. Consumo mundial de energía primaria, en Exajoule (desde 1995 hasta 2020)	27
Figura 4. Consumo per cápita de energía primaria en el Perú, en Gigajoule	28
Figura 5. Emisión global de CO <sub>2</sub> relacionado con la energía.	28
Figura 6. Diagrama de punto de ebullición (sistema benceno-tolueno a 1 atm)	36
Figura 7. Diagrama de equilibrio (sistema benceno-tolueno a 1 atm)	37
Figura 8. Diagrama de equilibrio (sistema etanol-agua a 1 atm)	38
Figura 9. Diagrama de equilibrio (sistema etanol-agua-sal a 1 atm)	39
Figura 10. Diagrama de equilibrio (sistema etanol-agua-etilenglicol a 1 atm)	39
Figura 11. Diagrama de equilibrio (sistema etanol-agua-glicerol a 1 atm)	40
Figura 12. Diagrama de equilibrio (sistema etanol-agua-etilenglicol-cloruro de calcio a 1 atm)	41
Figura 13. Unidad experimental de destilación extractiva	51
Figura 14. Composición del destilado en función de la composición del alimento en la columna de 30 cm y 0.05 g CaCl <sub>2</sub> /mL glicerol	59



Figura 15. Composición del destilado en función de la composición del alimento en la columna de 60 cm y 0.05 g CaCl <sub>2</sub> /mL glicerol	60
Figura 16. Composición del destilado en función de la composición del alimento en la columna de 90 cm y 0.05 g CaCl <sub>2</sub> /mL glicerol	60
Figura 17. Composición del destilado en función de S/F y de la composición del agente de arrastre para $x_{\text{etanol}} = 0.60$	61
Figura 18. Composición del destilado en función de S/F y de la composición del agente de arrastre para $x_{\text{etanol}} = 0.70$	62
Figura 19. Composición del destilado en función de S/F y de la composición del agente de arrastre para $x_{\text{etanol}} = 0.85$	62
Figura 20. Composición del destilado en función de S/F y de la composición del agente de arrastre para $x_{\text{etanol}} = 0.60$	64
Figura 21. Composición del destilado en función de S/F y de la composición del agente de arrastre para $x_{\text{etanol}} = 0.70$	65
Figura 22. Composición del destilado en función de S/F y de la composición del agente de arrastre para $x_{\text{etanol}} = 0.85$	65
Figura 23. Composición del destilado en función de S/F y de la composición del agente de arrastre para $x_{\text{etanol}} = 0.60$	66
Figura 24. Composición del destilado en función de S/F y de la composición del agente de arrastre para $x_{\text{etanol}} = 0.70$	67
Figura 25. Composición del destilado en función de S/F y de la composición del agente de arrastre para $x_{\text{etanol}} = 0.85$	67
Figura 26. Composición del destilado en función de S/F y de la altura de columna, H, para $x_{\text{etanol}} = 0.60$	68

Figura 27. Composición del destilado en función de S/F y de la altura de columna, H, para $x_{\text{etanol}} = 0.70$	69
Figura 28. Composición del destilado en función de S/F y de la altura de columna, H, para $x_{\text{etanol}} = 0.85$	69
Figura 29. Composición del destilado en función de S/F y de la altura de columna, H, para $x_{\text{etanol}} = 0.60$	71
Figura 30. Composición del destilado en función de S/F y de la altura de columna, H, para $x_{\text{etanol}} = 0.70$	72
Figura 31. Composición del destilado en función de S/F y de la altura de columna, H, para $x_{\text{etanol}} = 0.85$	72
Figura 32. Composición del destilado en función de S/F y de la altura de columna, H, para $x_{\text{etanol}} = 0.60$	73
Figura 33. Composición del destilado en función de S/F y de la altura de columna, H, para $x_{\text{etanol}} = 0.70$	74
Figura 34. Composición del destilado en función de S/F y de la altura de columna, H, para $x_{\text{etanol}} = 0.85$	74

## Índice de tablas

	Pág
Tabla 1. Factores y niveles	46
Tabla 2. Variables, dimensiones e indicadores	47
Tabla 3. Indicadores e instrumentos	49
Tabla 4. Pruebas control (sin agente de arrastre) para columna de 30 cm (H=30)	54
Tabla 5. Pruebas control (sin agente de arrastre) para columna de 60 cm (H=60)	54
Tabla 6. Pruebas control (sin agente de arrastre) para columna de 90 cm (H=90)	54
Tabla 7. Pruebas de destilación utilizando agente de arrastre para columna de 30 cm (H=30)	55
Tabla 8. Pruebas de destilación utilizando agente de arrastre para columna de 60 cm (H=60)	56
Tabla 9. Pruebas de destilación utilizando agente de arrastre para columna de 90 cm (H=90)	57

## Resumen

El objetivo de la presente investigación fue obtener bioetanol anhidro por destilación extractiva con glicerol- $\text{CaCl}_2$  para lo cual se trabajó con mezclas de etanol-agua que se sometieron a destilación en tres columnas de destilación empacadas con anillos Raschig; se evaluó la influencia de la composición de la mezcla de alimentación (0,60; 0,70 y 0,85 fracción molar de etanol), la altura de la columna de destilación (30, 60 y 90 cm), la relación agente de arrastre/alimentación ( $S/F=0,3$ ; 0,5 y 1,0) y la concentración de  $\text{CaCl}_2$  en el glicerol (0,05; 0,10 y 0,20 g  $\text{CaCl}_2/\text{mL}$  glicerol) y, en base a la información recogida se obtuvo un modelo de regresión lineal múltiple con ayuda del programa SPSS que permitió predecir la composición del bioetanol anhidro en función de las variables independientes mencionadas, dicho modelo reveló que la relación entre la composición del destilado y las variables independientes es positiva y que el mayor efecto de predicción está en la composición del alimento (85,9%), la relación agente de arrastre/alimentación (34,1%), la altura de la columna (14,8%) y finalmente la concentración de  $\text{CaCl}_2$  en el glicerol (13,5%). Para una concentración de alimento de 0,85 fracción molar en etanol se observó que la altura de la columna no influyó en la composición del destilado. El mayor grado de separación se obtuvo en la columna de 30 cm con alimento de fracción molar 0,85,  $S/F=1,0$  y 0,20 g  $\text{CaCl}_2/\text{mL}$  de glicerol, dicha composición de destilado fue de 0,959 fracción molar, valor muy superior al del punto azeotrópico.

*Palabras clave:* destilación extractiva, agente de arrastre, deshidratación de etanol, etanol anhidro.

### Abstract

The objective of this work was to obtain anhydrous bioethanol by extractive distillation with glycerol-CaCl<sub>2</sub> as entrainer for which we worked with ethanol-water mixtures that were subjected to distillation in three distillation columns packed with Raschig rings; It was evaluated the influence of the composition of the feed mixture (0,60; 0,70 and 0,85 mole fraction of ethanol), the height of the distillation column (30; 60 and 90 cm), the ratio entrainer/feed (S/F=0,3; 0,5 and 1,0) and the concentration of CaCl<sub>2</sub> in the glycerol (0,05; 0,10 and 0,20 g CaCl<sub>2</sub>/mL glycerol) and, with the information obtained, a multiple linear regression model was obtained with the help of the SPSS program that predicts the composition of anhydrous bioethanol based on the independent variables. The multiple regression model obtained revealed that the relationship between the composition of the distillate and the independent variables is positive and that the greatest predictive effect is in the composition of the feed (85,9%), entrainer/feed (34,1%), the height of the column (14,8%) and finally the concentration of CaCl<sub>2</sub> in the glycerol (13,5%). For a feed concentration of 0,85 molar fraction in ethanol, the height of the column does not influence the composition of the distillate. The highest degree of separation was obtained in the 30 cm column with feed with a 0,85 mole fraction, S/F=1,0 and 0,20 g CaCl<sub>2</sub>/mL glycerol, said distillate composition was 0,959 mole fraction and was well above the azeotropic point.

*Keywords:* extractive distillation, entrainer, ethanol dehydration, anhydrous ethanol

## I. Introducción

Este trabajo de investigación aborda el proceso de destilación extractiva con el fin de producir bioetanol anhidro de alto grado alcohólico para que sea utilizado como biocombustible en forma pura o mezclado con gasolina en el gasohol. El etanol tiene el atributo de ser un combustible limpio y renovable, su uso reduce los niveles de emisión de gases de efecto invernadero y de otras emisiones nocivas ya que es menos contaminante que la gasolina; la mezcla con gasolina mejora su octanaje lo que trae como ventaja una mejor combustión y mayor poder de los motores.

El bioetanol carburante tiene que ser anhidro y debe contener como máximo 0,5% de agua, esto obliga a centrar nuestra atención en las formas de deshidratación más adecuadas. La propuesta planteada en este trabajo es utilizar glicerol y cloruro de calcio como agentes extractores, sustancias que debido a su afinidad química con el agua mejoran el grado de separación del sistema logrando obtener etanol prácticamente anhidro. Es sabido que en los procesos de destilación tradicionales sólo es posible obtener etanol con 96% de pureza en volumen, a partir de allí hay que entrar a un proceso de eliminación de agua.

### 1.1. Planteamiento del problema

En el marco de las energías renovables, desde hace varios años y de manera sostenida ha ido creciendo el interés en la investigación básica y aplicada acerca de la obtención de etanol anhidro, el que mezclado con gasolina da lugar al combustible llamado gasohol, un producto industrial muy importante en diversas áreas de la actividad industrial especialmente en el parque automotor. El etanol que se mezcla con gasolina debe ser anhidro y su contenido de

agua no debe pasar de 0,5% en volumen. El problema de la obtención de etanol anhidro radica en la última etapa del procesamiento que se denomina deshidratación ya que, por limitaciones termodinámicas, por destilación fraccionada, solo es posible obtener etanol de 96% de pureza en volumen. Para ser mezclado con gasolina, este etanol debe ser deshidratado y para ello se han planteado diversas alternativas tecnológicas siendo una de ellas la destilación extractiva utilizando un agente de arrastre. Se han probado diversos agentes extractores líquidos (etilenglicol, glicerol, polialcoholes, etc.) y agentes sólidos (cloruro de sodio, cloruro de calcio, acetato de potasio, etc.). En este trabajo de investigación se va a ensayar un proceso híbrido en el que el agente de arrastre está constituido por una mezcla glicerol-cloruro de calcio ya que existe evidencia que al mezclar un líquido y una sal se desarrolla un efecto sinérgico que provoca un mejor grado de separación del sistema agua-etanol.

En el Perú hay muchos residuos forestales y agroindustriales de manera que se puede hacer una apuesta por la obtención de etanol de segunda generación y este etanol ser sometido a deshidratación para la obtención de bioetanol anhidro.

En este estudio nos planteamos la pregunta ¿Cómo obtener bioetanol anhidro por destilación extractiva utilizando glicerol- $\text{CaCl}_2$  como agente de arrastre? Y en base a esta pregunta como hilo conductor estudiamos como influye en el grado alcohólico de bioetanol anhidro, la altura de empaque de la columna de destilación, la composición de la mezcla de alimentación, la composición del agente de arrastre y la relación Agente de arrastre/Alimentación, para finalmente obtener un modelo de regresión lineal múltiple que prediga el grado alcohólico del bioetanol anhidro en función de las variables independientes.

## **1.2. Descripción del problema**

La industrialización mundial y el crecimiento poblacional incrementa la demanda de combustibles no renovables y conlleva a la búsqueda de alternativas limpias para disminuir el

cambio climático; por otro lado la alta volatilidad del precio del petróleo crudo motiva a plantear estrategias de desarrollo de cultivos orientados a la obtención de etanol y/o biocombustibles, con el fin de garantizar la seguridad energética y reducir la dependencia por combustibles no renovables buscando la sustentabilidad ambiental (MINAGRI, 2009).

Según De Souza (2012) además de los problemas ambientales causados por el creciente uso de los combustibles fósiles, existe poca certeza acerca de su disponibilidad a futuro, por ello se buscan alternativas renovables como el etanol el cual se presenta como una buena opción pues además de ser de origen renovable, es de combustión más limpia y ayuda a reducir notablemente las emisiones de gases de efecto invernadero cuando es comparado con la gasolina.

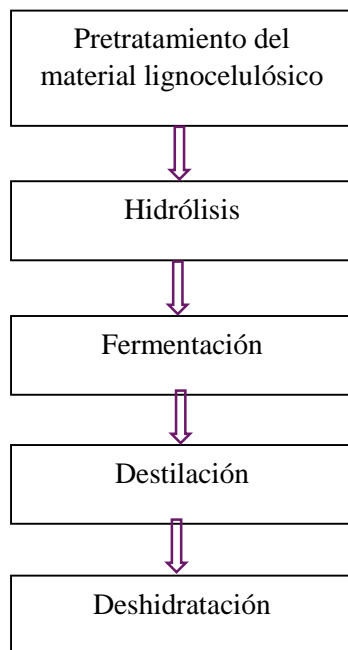
De acuerdo con Medina et al. (2011) actualmente las investigaciones están centradas en la obtención de etanol a partir de la biomasa procedente de subproductos agroindustriales como cascarilla de arroz, residuos de caña de azúcar, residuos del maíz, entre otros; esta biomasa es básicamente material lignocelulósico y químicamente está conformada por celulosa, hemicelulosa y lignina, de ellas la celulosa es apta para ser convertida en etanol. La importancia de la obtención de etanol a partir de biomasa lignocelulosa (etanol de segunda generación) es particularmente importante porque resuelve dos problemas a la vez: la obtención de energía limpia y renovable y la utilización de residuos agroindustriales como materia prima para producir el biocombustible.

En el Perú se incentiva el desarrollo del mercado de biocombustibles sobre la base de la libre competencia y el libre acceso a la actividad económica (Ley 28054, 2003), cuyo reglamento indica que la gasolina debe mezclarse con etanol anhidro en un porcentaje de 7,8% en volumen denominándose a este combustible gasohol (Decreto Supremo No 021-2007-EM, 2007); este etanol debe ser anhidro lo que evita que se forme dos fases líquidas en el gasohol. Según la Dirección de Normalización – INACAL (2017) el etanol anhidro está definido como



alcohol etílico que presenta impurezas inherentes a su producción (incluye como máximo 0,5 % volumen de humedad) de conformidad a la normatividad legal peruana.

La obtención de bioetanol anhidro de segunda generación sigue el siguiente proceso:



donde uno de los puntos críticos es la deshidratación pues la destilación solo permite obtener bioetanol de 96%(v/v) como máximo, lo cual lo hace inapropiado para ser mezclado con la gasolina (Arellano, 2015). El presente trabajo aborda el tema de la deshidratación de etanol y plantea una alternativa tecnológica para obtener etanol anhidro.

Mendoza (2015) señala que “una de las técnicas de deshidratación más utilizadas en la industria a nivel mundial es la destilación extractiva con solventes o con sales como agentes de arrastre; esto se debe a los bajos consumos energéticos que conllevan estas operaciones comparadas con otras formas de deshidratación”

Gil et al. (2014) ajustan datos experimentales en el equilibrio pseudobinario de la mezcla etanol-agua-etilenglicol y etanol-agua-glicerol con el simulador Aspen Split a 1 atm de presión y demuestra que el glicerol tiene mayor capacidad que el etilenglicol para aumentar la volatilidad relativa del etanol en el sistema etanol-agua.

De Souza (2012) realiza la evaluación técnica del uso del glicerol como agente separador para producción de etanol anhidro y encuentra que la columna de destilación empacada proporciona un desempeño satisfactorio en la destilación extractiva y que es una buena alternativa para la producción de etanol; propone, además, el uso de la glicerina bruta obtenida como subproducto en la producción del biodiesel.

Pandya y Nair (2017) encuentran que, al agregar sal al sistema etanol-agua, aumenta la volatilidad relativa que facilita la separación de los componentes y que la sal cloruro de calcio proporciona el mayor efecto salino sobre el etanol comparado con NaCl, KI y KCl.

En el presente trabajo se plantea un proceso híbrido que consiste en combinar la destilación extractiva por arrastre con glicerol con el principio del efecto salino de  $\text{CaCl}_2$ , esto implica utilizar como agente de separación una mezcla glicerol- $\text{CaCl}_2$ , método combinado que incrementa las ventajas de cada uno de los agentes por separado, estableciendo un efecto sinérgico; por un lado, se aumenta la volatilidad relativa de la mezcla etanol agua comparado con el proceso cuando se usa glicerol solo o  $\text{CaCl}_2$  solo, como agente de arrastre; y por otro lado, se resuelven varios problemas de transporte, disolución y corrosión encontrados cuando se usa solamente sal como agente de separación.

El grado alcohólico del bioetanol obtenido por destilación extractiva con glicerol- $\text{CaCl}_2$  como agente de arrastre depende de muchas variables explicativas: composición del alimento que entra a la columna de destilación, composición del agente de arrastre, flujo del agente de arrastre, altura del empaque de la columna, temperatura de entrada del agente de arrastre, presión, etc.; todo ello configura un sistema complejo justificándose la necesidad de obtener un modelo que por un lado, determine cuáles son las variables explicativas que tienen mayor importancia relativa y por otro lado, exprese la relación entre el grado alcohólico del bioetanol anhidro y las variables predictoras. De acuerdo con lo anterior, el objetivo de esta investigación es obtener bioetanol anhidro por destilación extractiva con glicerol- $\text{CaCl}_2$  y evaluar cómo

influyen la altura del empaque en la columna de destilación, la composición de la mezcla de alimentación, la relación Agente de arrastre/Alimentación, (S/F) y la composición del agente de arrastre (g  $\text{CaCl}_2$ /mL glicerol)

### 1.3. Formulación del problema

#### Problema general

¿Cómo obtener bioetanol anhidro por destilación extractiva utilizando glicerol- $\text{CaCl}_2$  como agente de arrastre?

#### Problemas específicos

- a) ¿Cómo influye la altura de empaque de la columna de destilación en el grado alcohólico del bioetanol anhidro?
- b) ¿Cómo influye la composición de la mezcla de alimentación en el grado alcohólico del bioetanol anhidro?
- c) ¿Cómo influye la relación Agente de arrastre/Alimentación, (S/F), en el grado alcohólico del bioetanol anhidro?
- d) ¿Cómo influye la composición del agente de arrastre en el grado alcohólico del bioetanol anhidro?
- e) ¿Es posible obtener un modelo que prediga el grado alcohólico del bioetanol anhidro en función de las variables independientes?

### 1.4. Antecedentes

#### 1.4.1. Antecedentes internacionales

Souza et al. (2016) investigan el desempeño de una columna de destilación empacada en la producción de etanol anhidro utilizando glicerol como agente extractor, para ello se

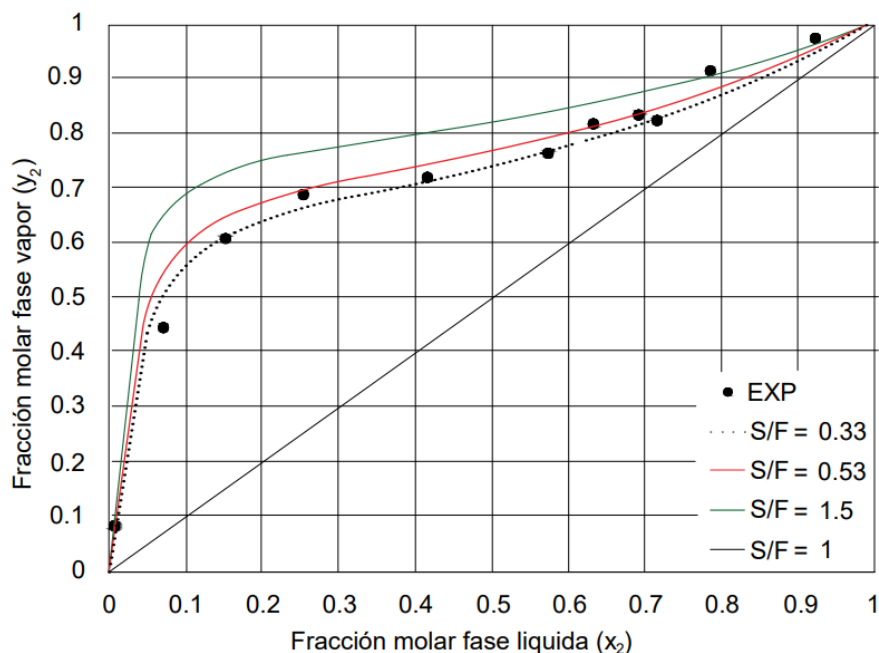
realizan ensayos experimentales con mezclas de etanol-agua de composición 0,20; 0,40; 0,60 y 0,85 fracción molar de etanol, con tres relaciones diferentes de agente de arrastre a alimentación (S/F): 0,5, 0,7 y 0,9, medidas en fracción en masa. Se demuestra que el glicerol es capaz de aumentar la volatilidad relativa del sistema etanol-agua y por lo tanto es eficaz para promover la deshidratación del etanol. Se encuentra ruptura del azeótropo en una solución de etanol-agua con 85% en moles de etanol y una relación de disolvente a alimentación (S/F) igual a 0,9.

Chasoy (2012) obtiene experimentalmente datos de equilibrio líquido-vapor del sistema etanol-agua-glicerina, composición y temperatura de equilibrio a diferentes presiones, y se concluye que la presencia de glicerol permite desarrollar un equilibrio pseudobinario con desplazamiento del azeótropo cuando la cantidad de glicerol es la adecuada; un resultado de mucho interés se describe en la figura 1 donde se aprecia el incremento de la volatilidad relativa del sistema etanol agua.

Gil et al. (2014) simulan la destilación extractiva de etanol en una columna extractiva de destilación utilizando mezclas de etilenglicol y glicerol como agentes de arrastre, para lo cual se utiliza la plataforma de software Aspen Plus y se evalúa la influencia de la concentración de agente de arrastre, las etapas de alimentación del agente separador y la temperatura de alimentación azeotrópica. Con el modelo Non Random Two Liquid (NRTL) se calcula el equilibrio de fase de estas mezclas fuertemente polares y se realiza una rigurosa simulación del equipo en cuestión que incluye una columna de recuperación secundaria para la mezcla de solventes y un circuito de reciclaje, simulándose de esa manera una situación industrialmente relevante. Se establece los parámetros adecuados para deshidratar etanol: la etapa óptima para separar la alimentación del agente es la etapa 4; la composición más adecuada para la mezcla de glicoles es 60% en moles de etilenglicol y 40% en moles de glicerol.

**Figura 1.**

Equilibrio líquido-vapor pseudobinario del sistema agua-etanol-glicerina. Diagrama  $x$ - $y$  a 1 atm y  $S/F = 0.33$



*Nota.* Tomado de “Determinación experimental del equilibrio líquido-vapor del sistema etanol-agua-glicerina”, por Chasoy, 2012, *Tesis doctoral. Universidad Nacional de Colombia.*

Lauzurique et al. (2016) hacen un estudio:

“Se evaluó la técnica de destilación extractiva empleando propilenglicol, etilenglicol, glicerol y una mezcla de etilenglicol y glicerol, por ser los solventes más empleados a nivel mundial. Para la simulación de las técnicas se utilizó el simulador de procesos HYSYS v3.2 y para la comparación se estableció un mismo flujo molar de etanol en la mezcla etanol-agua de 216,5 kmol/h. En todos los casos se obtuvo una composición molar de etanol anhidro mayor de 97%” (Lauzurique, 2016, p.362)

Navarrete et al. (2014) estudian la deshidratación de bioetanol vía destilación batch extractiva utilizando glicerol como agente de arrastre. Se llevan a cabo simulaciones y ensayos experimentales para evaluar el efecto del glicerol en el desplazamiento del punto azeotrópico

del sistema etanol-agua; se trabaja experimentalmente con mezclas en proporción 2,0:1,0 (2,0 de glicerol puro y 1,0 de etanol-agua de 94% de pureza) en una columna de destilación batch que alcanza el régimen de estado estacionario a reflujo total y se logra altas composiciones en el bioetanol destilado, siendo superior al 98% en masa de etanol. Los resultados se comparan a otros reportados usando etilenglicol y líquidos iónicos como agentes de separación y se concluye que es posible obtener bioetanol de alta pureza para ser usado como combustible oxigenado. Entre los agentes de arrastre utilizados en diversas pruebas experimentales, el glicerol presenta el mejor rendimiento en términos de pureza del destilado y se destaca que el glicerol, considerado un subproducto en el proceso de producción de biodiesel, tiene un menor costo en comparación con etilenglicol y líquidos iónicos.

Jardim (2014) lleva a cabo un trabajo de investigación relacionado con la construcción y operación de un equipo de destilación a escala de banco con el objetivo de evaluar la destilación extractiva de soluciones hidroalcohólicas empleando glicerol como agente de arrastre en sustitución del monoetilenglicol, sustitución motivada por diversos factores: a) crecimiento de la producción de biodiesel, que posee como subproducto al glicerol; b) la menor toxicidad del glicerol en relación con el monoetilenglicol; c) la mayor capacidad del glicerol en promover el aumento de volatilidad relativa del sistema etanol-agua; y d) el menor consumo energético cuando se usa glicerol. La velocidad de ingreso de agente de arrastre es de 0,341 L/h y la de alimento de 0,599 L/h y los resultados experimentales confirman que el uso de glicerina promueve una mejora en la separación, obteniendo un destilado con pureza másica de etanol superior a 99%.

Silva (2009) estudia la valorización de la glicerina en la torta de oleaginosas originado en el proceso de obtención de biodiesel y cómo se ha convertido en la más importante alternativa para tornar competitivo ese biocombustible en relación al diésel de petróleo. Destaca la integración de procesos y plantea la utilización del glicerol como solvente para la

separación de mezclas etanol-agua ya que desplaza el punto azeotrópico, modifica el equilibrio líquido-vapor del sistema etanol-agua y aumenta la volatilidad relativa de esos componentes. Para verificar las mejores condiciones de proceso se realizan experimentos y se demuestra que la fracción molar glicerina/etanol es adecuada arriba de 0,4 y la presión absoluta adecuada bordea los 380 mm Hg.

Mezzomo (2014) investiga la optimización del proceso de destilación extractiva de etanol utilizando glicerol como agente extractor. Se determina su viabilidad como sustituto de solventes derivados de fuentes naturales no renovables como el etilenglicol para lo cual se utiliza el modelo de predicción de propiedades Functional–Segment Activity Coefficient (F-SAC) y se simula su comportamiento; se halla que dicho modelo tiene mayor capacidad predictiva comparado con otros modelos de actividad.

Lauzurique et al. (2017) desarrollan un estudio con sales:

“Se evaluó la técnica de destilación extractiva empleando sales ( $\text{CaCl}_2$  y  $\text{NaCl}$ ) y una mezcla de etilenglicol y cloruro de calcio. Para la simulación de las técnicas se utilizó el simulador de procesos ASPEN-PLUS v7.0 y para su comparación se estableció un mismo flujo molar de etanol en la mezcla etanol-agua de 89 kmol/h. En todos los casos se obtuvo una composición molar de etanol deshidratado mayor de 97%” (Lauzurique, 2017, p.1055).

Soares et al. (2015) evalúan la destilación extractiva salina para la producción de etanol. Se utiliza un modelo termodinámico para predecir el efecto de las sales en el ELV del sistema agua-etanol y dentro de la columna empacada en proceso batch y se realizan los experimentos en una unidad de destilación, con un diámetro interno de 5,9 cm y una sección de empaquetamiento con 37 cm de altura, empacada con anillos de vidrio raschig de 0,73 cm. Todas las muestras de fondo y de tope, inferior y superior, se analizan por índice de refracción al igual que las cargas sintéticas con la misma composición de etanol que se producen en la refinería (0,02 y 0,25 mol.L-1). Se añade  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y una mezcla de

acetatos de sodio y potasio a las cargas sintéticas y los resultados se comparan con los experimentos sin sales; se revela el enriquecimiento de etanol en el producto superior de la unidad de destilación, para todos los sistemas analizados. Finalmente se evalúa otra carga de la refinería, conocida como carga de vino sin levadura, y los resultados indican el mismo comportamiento, enriqueciendo el etanol con la destilación vía agente salino.

López y Lozada (2005) estudian la deshidratación de etanol:

“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 éste trabajo se evaluaron tres electrolitos diferentes: cloruro de calcio, cloruro de sodio y yoduro de potasio; y se escogió al primero de estos debido a que cumplía a cabalidad con las dos características antes mencionadas” (López y Lozada, 2005, p.71)

Lei et al. (2002) miden los equilibrios líquido-vapor (ELV) de los sistemas, etanol-agua, etanol-agua-etilenglicol y etanol-agua-etilenglicol- $\text{CaCl}_2$ , a concentración finita y presión normal. Se demuestra que el etilenglicol con sal añadida es más eficaz que el etilenglicol sin sal para separar el etanol y el agua cuando se hace destilación extractiva (Figura 2)

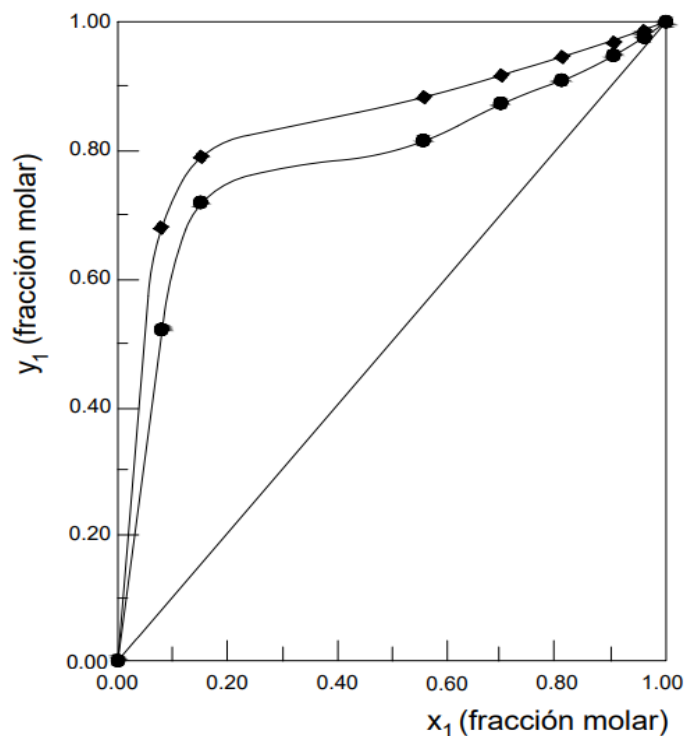
Vásquez et al. (2007) trabajan la destilación extractiva:

“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” (Vásquez et al., 2007, p.53)



**Figura 2**

*Equilibrio líquido-vapor a presión normal.*



*Nota.* Los círculos corresponden al sistema etanol-agua-etilenglicol y los rombos al sistema Etanol-agua-etilenglicol-CaCl<sub>2</sub>. Tomado de “Influence of salt added to solvent on extractive distillation”, por Lei, 2002, *Chemical Engineering Journal*, 87(2).

Matugi (2013) evalúa la deshidratación de etanol por destilación extractiva con glicerol y sales CH<sub>3</sub>COOK y CaCl<sub>2</sub>. Se determina que dichos agentes logran quebrar la barrera de la azeotropía y poseen ventajas como el bajo gasto energético. La columna de rectificación más la columna deshidratadora convencional son sustituidos por una única columna de destilación extractiva que es la propia columna de rectificación con adición de los solventes extractores en el lado del reflujo. La simulación es realizada en el estado estacionario utilizando el modelo UNIFAC para sistemas no electrolíticos y el modelo UNIFAC con término de Debye-Huckel y UNIFAC-Dortmund para sistemas electrolíticos.

Se obtiene que la destilación con glicerol como agente de arrastre genera etanol anhidro conforme a las especificaciones.

Ríos y Marín (2011) abordan el tema de equilibrio de fases:

“Se determinaron los parámetros empíricos de ajuste para los sistemas etanol-agua-polialcohol-cloruro de calcio y acetato de potasio; estos sistemas son de interés industrial debido a que la adición de polialcohol y sal mejora la eficiencia de la separación” (Ríos y Marín, 2011, p.150)

García-Herreros y Gómez (2011) estudian la destilación extractiva de etanol utilizando glicerol como agente de arrastre para encontrar su diseño y condiciones de funcionamiento óptimos. Se formula la optimización como un problema de programación no lineal de enteros mixtos (MINLP); las variables discretas determinan el número de etapas de las columnas y sus ubicaciones de etapa de alimentación; las variables continuas incluyen las variables del equilibrio de las variables operativas pendientes; la solución se obtiene vía una estrategia de dos niveles que combina algoritmos estocásticos y deterministas; y finalmente el resultado establece el proceso que maximiza un criterio económico para la producción industrial de bioetanol que satisface las limitaciones del problema. Los resultados obtenidos proponen un resultado para una proyección económica muy buena para la producción industrial de etanol de calidad combustible utilizando glicerol como solvente.

Gil et al. (2008) “simulan y analizan un proceso de destilación extractiva para la deshidratación del etanol azeotrópico con mezcla de etilenglicol y cloruro de calcio como agente de arrastre. Se utiliza el simulador Aspen Plus® versión 11.1; el cálculo de los coeficientes de actividad empleados para describir el equilibrio líquido-vapor del sistema etanol - agua - etilenglicol - cloruro de calcio se realiza con la ecuación NRTL-E y se validan con datos experimentales; el proceso de deshidratación utiliza dos columnas: la columna extractiva principal y la columna de recuperación con la relación molar solvente/alimentación,  $S/F=0,3$ ; relación de reflujo molar  $RR=0,35$ , número de etapas teóricas  $N_s=18$ , etapa de

alimentación  $S_f=12$ , etapa de solvente de alimentación  $SS=3$ , y temperatura del solvente de alimentación  $TS=80$  °C, determinado para obtener un destilado con al menos 99,5% mol de etanol. Se predice una reducción sustancial en el consumo de energía, en comparación con los procesos convencionales, utilizando mezcla de etilenglicol y cloruro de calcio como agente de arrastre”

Lianzhong et al. (2015) establecen un modelo confiable de coeficiente de actividad para el ELV del sistema agua + etanol + glicerol, con énfasis en la aplicación en la obtención de etanol anhidro por destilación con agente de arrastre utilizando la ecuación NRTL. Para ampliar la composición y el rango de temperatura de la fuente de datos, también se utilizan datos bibliográficos de VLE binario de agua + etanol, coeficientes de actividad de dilución finita de agua + etanol y exceso de entalpías de agua + glicerol para la optimización de los parámetros NRTL y la correlación muestra que el azeótropo de agua + etanol se puede eliminar a una fracción de masa de glicerol de 0,0902. Los resultados experimentales se comparan gráficamente con los de los cálculos, mostrando un buen acuerdo.

#### ***1.4.2. Antecedentes nacionales***

Otiniano et al. (2014) “presentan los resultados preliminares de los ensayos experimentales realizados para la obtención del etanol anhidro utilizando destilación discontinua extractiva con una sal disuelta como el cloruro de sodio. Para los ensayos se utiliza una planta piloto de destilación discontinua de acero inoxidable que cuenta con un sistema de adquisición de datos y los resultados muestran que no se alcanza la composición del azeótropo que es de 95,6 % en peso de etanol”

Escalante y Fuentes (2014) “realizan un estudio experimental que permite obtener etanol a partir de residuos agrícolas de banano agrícola en Piura. La secuencia de procesos para la obtención de etanol a nivel de laboratorio es la siguiente: pretratamiento, deslignificación,

hidrólisis enzimática, fermentación y destilación. Los pretratamientos que se utilizan son: Steam Explosion (SE) y Liquid Hot Water (LHW); la mayor degradación de la hemicelulosa corresponde a una variación de pH de 2,5, en ensayos de LHW con pseudotallo húmedo mientras que con el pretratamiento SE solo alcanza una variación de pH de 1,5; la hidrólisis enzimática se realiza con enzimas celulolíticas Cellic Ctec 2 (Novozymes) alcanzándose un rendimiento del 29%. Se consigue un destilado de 92% de pureza en peso y un rendimiento etílico de 0,078 g de etanol/g de biomasa y se concluye que es técnicamente factible la producción de etanol a partir de estos residuos y que es necesario abordar con mayor profundidad las condiciones óptimas para cada proceso con el fin de implementar dicha tecnología a nivel industrial”

Muro (2017) propone darle valor agregado a la vaina de algarroba, utilizando el 5% de los 40% que se utiliza para el aprovechamiento directo de la población. Se lleva a cabo un estudio de mercado para determinar la demanda y oferta en el mercado internacional, donde se identifica que se exportará etanol a Japón, y se comprueba que sí existe una demanda insatisfecha por cubrir durante los próximos cinco años, siendo el porcentaje de participación en el mercado del 1%. Una vez determinado el mercado objetivo se realiza un diseño ingenieril para la instalación de una planta industrial de etanol en Olmos y finalmente se realiza un estudio económico-financiero del proyecto y se obtiene como resultado positivo del Valor Actual Neto de US\$ 1 783 803 y tasa interna de retorno de 39%.

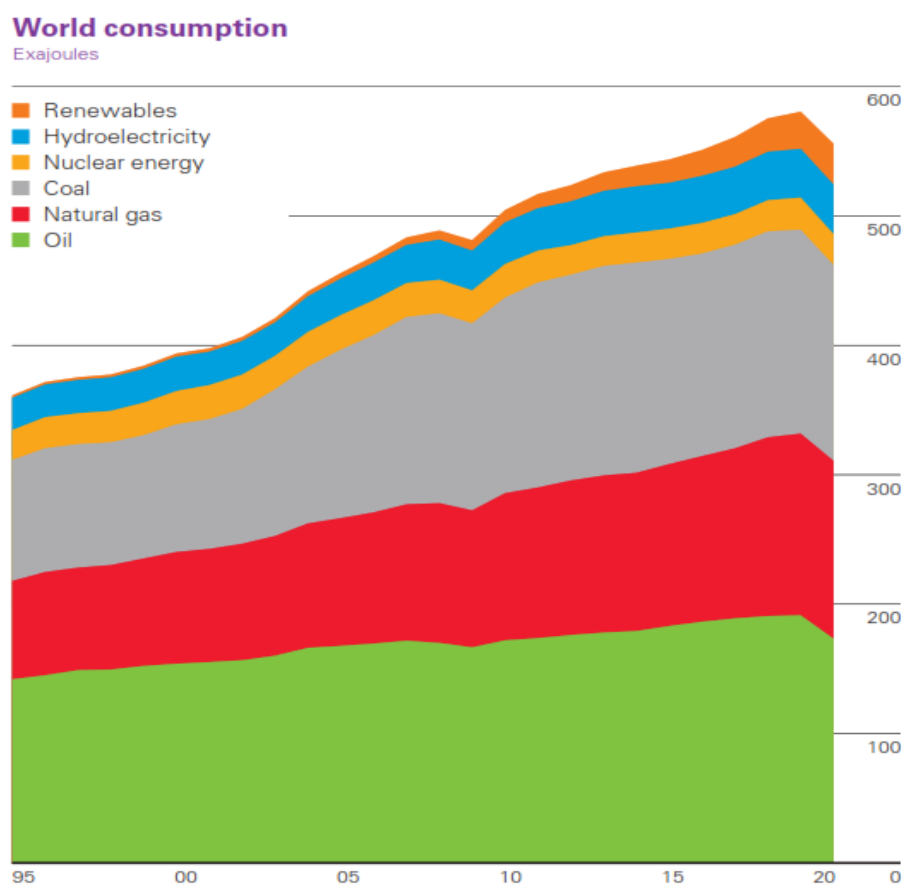
### **1.5. Justificación de la investigación**

Según el Banco Mundial (2021) la población mundial en el año 2020 fue de 7750 millones de personas y según el Centro de noticias de la ONU (2017) se prevé que alcanzará los 8600 millones para el año 2030, los 9800 millones para 2050 y los 11200 millones para

2100. Por otro lado, según se observa en la Figura 3, el consumo de energía, también sigue en aumento sostenido.

### Figura 3

Consumo mundial de energía primaria, en Exajoule (desde 1995 hasta 2020)



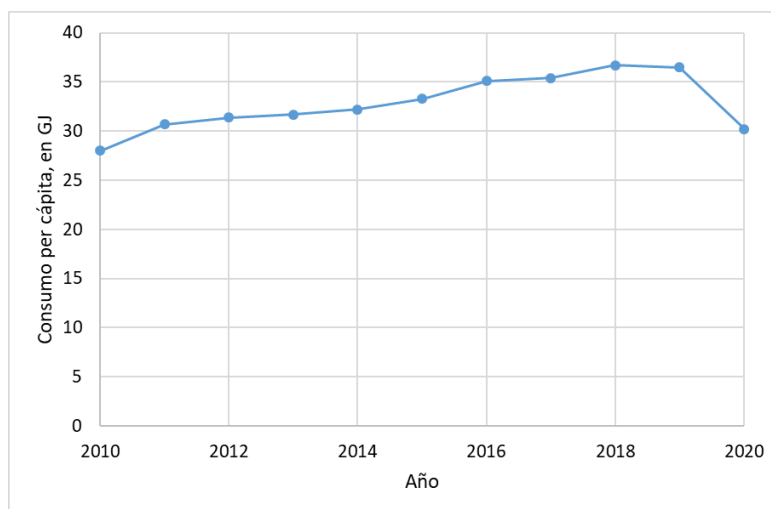
Nota. Tomado de BP Statistical Review of World Energy (2021), 70<sup>th</sup> edition

La población mundial crece, el consumo de energía también lo hace, pero a una mayor velocidad, en el año 1995 el consumo per cápita de energía fue de 63,1 GJ, en 2019 fue de 75,4 GJ y en el año 2020 fue de 71,4 GJ.

Según BP Statistical Review of World Energy (2021) en el Perú la situación es similar, el consumo per cápita ha venido aumentando sostenidamente y en el año 2020 se ubicó en 30,2 GJ (Figura 4).

#### Figura 4

*Consumo per cápita de energía primaria en el Perú, en Gigajoule*

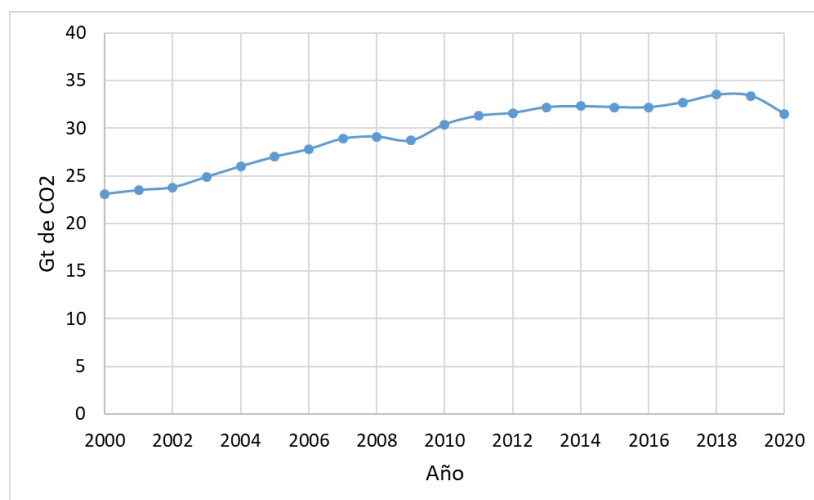


*Nota.* Elaboración propia con datos tomados de BP Statistical Review of World Energy (2021)

Según International Energy Agency (2021) Las emisiones mundiales de CO<sub>2</sub> relacionadas con la energía se viene incrementando permanentemente y en el año 2019 alcanzó el valor histórico de 33,4 gigatoneladas (Fig 5)

#### Figura 5

*Emisión global de CO<sub>2</sub> relacionado con la energía.*



*Nota.* Elaboración propia con datos tomados de International Energy Agency (2021)

En ese escenario, es claro que el mundo requerirá cada vez más energía y que la emisión de grandes volúmenes de CO<sub>2</sub> relacionados con la energía se ha convertido en un problema que no hemos podido superar. Urge sumar esfuerzos en la búsqueda de nuevas fuentes de energía, más limpias y renovables. Dentro de estas fuentes alternativas, el bioetanol y el biodiesel han tenido especial impulso en los últimos años.

La producción de alcohol a partir de biomasa fermentable es un proceso muy antiguo, tradicionalmente se ha producido principalmente a partir de cultivos con alto contenido de azúcar o de almidón, como la caña de azúcar y la remolacha, ricos en sacarosa; o el maíz, la yuca y la papa, ricos en almidón; este alcohol tradicional ha sido denominado etanol de primera generación dado que se produce a partir de biomasa alimenticia. Actualmente hay interés en el etanol de segunda generación, el cual es un alcohol producido a partir de residuos agroindustriales y agroforestales los cuales son ricos en celulosa, sustancia química que también es susceptible de ser fermentada y tiene la ventaja adicional de no competir con las materias primas de uso alimenticio.

El etanol, sea de primera o segunda generación, requiere que la biomasa fermentada sea sometida a destilación fraccionada y es allí donde radica el problema ya que debido a su naturaleza fisicoquímica sólo es posible obtener etanol con un grado de pureza de 96% en volumen como máximo cuando se trabaja a presión atmosférica. El etanol carburante requiere una pureza de por lo menos 99,5%, por lo cual numerosas investigaciones se han centrado en la última etapa del proceso que se denomina deshidratación. Desarrollar tecnología propia en esta área nos daría ventajas competitivas en los aspectos: ambiental, social y económico.

En el aspecto ambiental: el etanol es limpio y renovable; provoca una sensible reducción en los actuales niveles de emisión de gases de efecto invernadero (GEI) y de otras emisiones nocivas ya que el etanol carburante es menos contaminante que la gasolina; al ser el etanol una sustancia que en su estructura química posee oxígeno, al ser mezclado con gasolina

mejora su octanaje y debido a ello se quema mejor a altas compresiones comparada con la gasolina, lo que trae con ventaja una mejor combustión, disminución de gases de invernadero y mayor poder de los motores. Por otro lado, optar por etanol de segunda generación tiene la ventaja adicional de la utilización de residuos agroindustriales y agroforestales, cuya disposición nos está trayendo diversos problemas. Por último, la biomasa que se usa en la fabricación de alcohol, es material agrícola que absorbe CO<sub>2</sub> en el proceso de fotosíntesis propio de su desarrollo.

En el aspecto social: la producción industrial de etanol carburante, a futuro va a ser muy importante como biocombustible de reemplazo en la medida que el petróleo se vaya agotando o la volatilidad de precios las haga poco viables, ello traerá ventajas en el Perú, como la aparición de polos de desarrollo y la generación de trabajo. Finalmente, el procesamiento de bioetanol anhidro ofrecería mayor seguridad energética y menor dependencia del petróleo del extranjero.

En el aspecto económico: La producción de etanol carburante lleva asociada la posibilidad de generar oferta exportable competitiva, incrementar la recaudación fiscal resultado del impulso al desarrollo tecnológico de una nueva actividad agroindustrial y desarrollar procesos industriales tecnológicamente factibles.

Las razones expuestas justifican la necesidad de llevar a cabo el trabajo de investigación denominado “Destilación extractiva con glicerol-CaCl<sub>2</sub> para estimar el grado alcohólico del bioetanol anhidro”

## **1.6. Limitaciones de la investigación**

Dado que en este estudio se va a evaluar la influencia de la composición de la mezcla de alimentación, la altura de la columna, la relación Agente de arrastre/Alimentación, (S/F) y la composición del agente de arrastre (g CaCl<sub>2</sub>/mL glicerol) y se va a obtener un modelo que



prediga la composición del destilado (grado alcohólico), una limitación hallada es que no se pudo trabajar con más niveles por cada variable independiente a fin de obtener más información con valores intermedios, debido a limitaciones de orden económico.

## **1.7. Objetivos**

### **1.7.1. Objetivo general**

Obtener bioetanol anhidro por destilación extractiva con glicerol-CaCl<sub>2</sub>

### **1.7.2. Objetivos específicos**

- a) Evaluar la influencia de la altura de empaque de la columna de destilación en el grado alcohólico del bioetanol anhidro.
- b) Evaluar la influencia de la composición de la mezcla de alimentación en el grado alcohólico del bioetanol anhidro.
- c) Evaluar la influencia de la relación Agente de arrastre/Alimentación (S/F) en el grado alcohólico del bioetanol anhidro?
- d) Evaluar la influencia de la composición del agente de arrastre en el grado alcohólico del bioetanol anhidro.
- e) Obtener un modelo que prediga el grado alcohólico del bioetanol anhidro en función de las variables independientes.

## **1.8. Hipótesis**

### **1.8.1. Hipótesis general**

La destilación extractiva por arrastre con glicerol-CaCl<sub>2</sub> permite obtener bioetanol anhidro

### **1.8.2. Hipótesis específicas**

- a) La altura de empaque de la columna de destilación influye en la composición del bioetanol anhidro.
- b) La composición de la mezcla de alimentación influye en la composición del bioetanol anhidro.
- c) La relación Agente de arrastre/Alimentación influye en la composición del bioetanol anhidro.
- d) La composición del agente de arrastre influye en la composición del bioetanol anhidro.
- e) Es posible obtener un modelo que prediga el grado alcohólico del bioetanol anhidro en función de estas tres variables

## II. Marco teórico

### 2.1. Marco conceptual

#### 2.1.1. Ley del equilibrio

Según Aldana (2015) respecto a la ecuación general de la termodinámica:

“Para un sistema cerrado que consta de dos fases en equilibrio, cada fase individual es abierta con respecto a la otra, y es posible producir transferencia de masa entre las mismas. Para cada fase es posible escribir la ecuación” (Aldana, 2015, p.8)

$$d(nG)^\alpha = (nV)^\alpha dP - (nS)^\alpha dT + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \quad (1)$$

$$d(nG)^\beta = (nV)^\beta dP - (nS)^\beta dT + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta \quad (2)$$

donde:

$\mu_i$  es el potencial químico de la especie  $i$

$$\mu_i = [\partial(nG)/\partial n_i]_{T,P,n_j(j \neq i)} \quad (3)$$

$\alpha$  y  $\beta$  identifican a las fases

Cada propiedad se expresa por:

$$nM = (nM)^\alpha + (nM)^\beta \quad (4)$$

la suma es:

$$d(nG) = (nV) dP - (nS) dT + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta \quad (5)$$

Además, en el equilibrio se supone uniformidad en presión y temperatura en todas las partes del sistema, entonces:

$$d(nG) = (nV) dP - (nS) dT \quad (6)$$

Sustituyendo (6) en (5) se obtiene:

$$0 = \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta \quad (7)$$

Los cambios  $dn_i^\alpha$  y  $dn_i^\beta$  devienen del transporte de masa entre fases, entonces se cumple que  $dn_i^\alpha = -dn_i^\beta$

Finalmente se concluye que:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (8)$$

Según Ball (2004):

“En una disolución líquida de dos componentes en equilibrio con su vapor, el potencial químico de cada componente de la fase gaseosa debe ser igual al potencial químico en la fase líquida” (Ball, 2004, p.169)

De acuerdo con lo anterior, normalmente dos fases presentes en un sistema tendrán diferentes potenciales y eso funcionará como motor impulsor que hará que se desarrollen eventos conducentes a que una de las fases disminuya su potencial mientras la otra lo gana de tal manera que el sistema en algún momento llegará al equilibrio químico cuando los potenciales en ambas fases alcancen el mismo valor.

### **2.1.2. Fugacidad y actividad**

Prausnitz et al. (2000) manifiestan que:

“el potencial químico no tiene un equivalente inmediato en el mundo físico, y por ello es deseable expresar el potencial químico en relación con alguna función auxiliar que pueda ser identificada más fácilmente con la realidad física. Una función auxiliar muy útil se obtiene a través del concepto de fugacidad. Al intentar simplificar la ecuación abstracta del equilibrio químico, G.N. Lewis consideró primero el potencial químico de un gas ideal puro, y después generalizó el resultado obtenido a todos los sistemas” (Prausnitz et al., 2000, p.16)

Del mismo modo según Prausnitz et al. (2000):

“La actividad de una sustancia da una indicación de cómo de activa es la sustancia en relación con su estado estándar, porque proporciona una medida de la diferencia entre el potencial

químico de la sustancia en el estado de interés y el de su estado estándar” (Prausnitz et al., 2000, p.17)

Partiendo de  $(\partial\mu_i/\partial P)_T = V_i$  y aplicando la ecuación del gas idealizado y sacando integral a T fijo:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln(P/P^o) \quad (9)$$

La ecuación (9) no vale para gases reales, para su generalización se define la fugacidad,  $f$ , la que es una especie de “presión corregida”.

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln(f_i / f_i^o) \quad (10)$$

Tanto  $\mu_i^o$  como  $f_i^o$  son arbitrarios, pero a la vez son dependientes.

Dado que a presiones bajas los gases son ideales, se cumple que:

$$f_i / y_i P \rightarrow 1 \quad \text{cuando } P \rightarrow 0 \quad (11)$$

donde  $y_i$  es la fracción molar de  $i$ .

Para las dos fases  $\alpha$  y  $\beta$  respectivamente, la ecuación (10) es

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^{\alpha o} + RT \ln(f_i^\alpha / f_i^{\alpha o}) \quad (12)$$

y

$$\mu_i^\beta = \mu_i^{\beta o} + RT \ln(f_i^\beta / f_i^{\beta o}) \quad (13)$$

Reemplazando en la ecuación (8) y suponiendo igual estado estándar para ambas fases, se obtiene:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad (14)$$

### 2.1.3 Fugacidad en la fase vapor

Se define el coeficiente de fugacidad,  $\phi$ :

$$\phi = f_i^v / y_i P \quad (15)$$

Dicho coeficiente se estima mediante ecuaciones de estado de las cuales hay muchas como las de Peng Robinson y Soave Redlich Kwong.

### 2.1.4 Fugacidad en la fase líquida

Se emplea el coeficiente de actividad,  $\gamma$ , definido como

$$\gamma = f_i^L / f_{i,\text{ideal}} \quad (16)$$

donde:

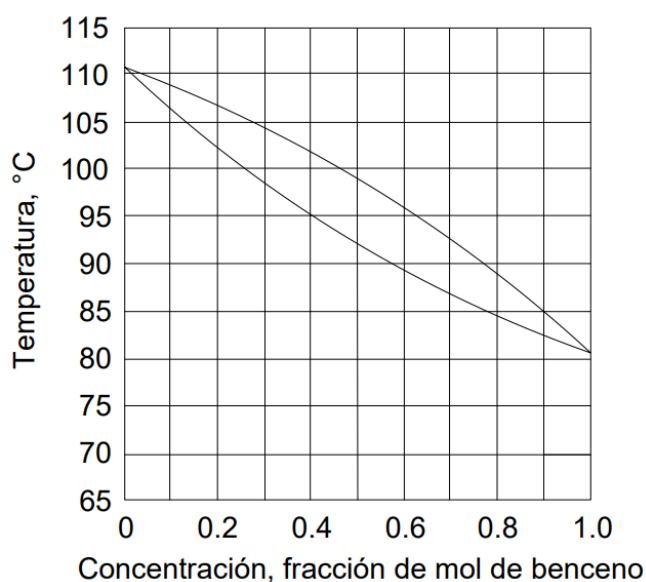
$$\gamma = f_i^L / x_i P_i^{\text{sat}} \quad (17)$$

### 2.1.5 Diagrama de punto de ebullición y diagrama de equilibrio

Es un diagrama que representa las composiciones en equilibrio de ambas fases y la T a la cual se produce este equilibrio; en la figura 6 se aprecia el diagrama de punto de ebullición del sistema benceno-tolueno.

#### Figura 6

Diagrama de punto de ebullición (sistema benceno-tolueno a 1 atm)

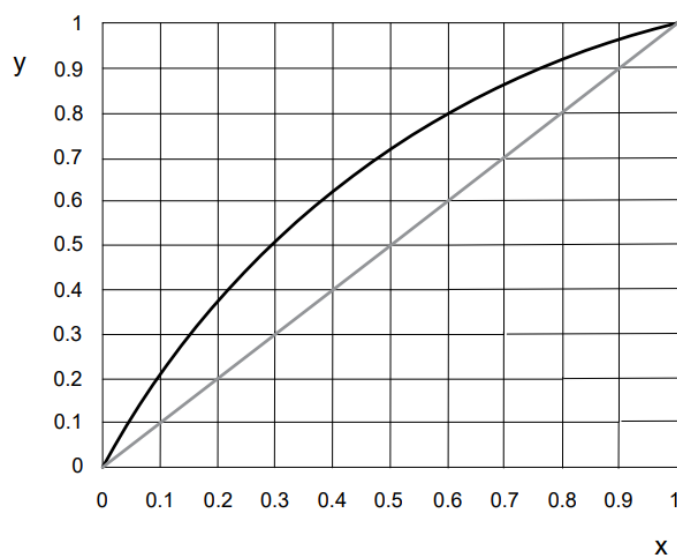


Nota. Tomado de *Diagrama de punto de ebullición (sistema benceno-tolueno a 1 atm)*, por McCabe, W.L., 2007, Operaciones unitarias en ingeniería química. Editorial McGraw-Hill Interamericana.

El diagrama de equilibrio es el que representa las composiciones en equilibrio de ambas fases, no incluye la temperatura; en la figura 7 se aprecia las relaciones de equilibrio del sistema benceno-tolueno.

### Figura 7

Diagrama de equilibrio (sistema benceno-tolueno a 1 atm)



*Nota.* Elaboración propia con datos tomados de Mc Cabe, W.L, 2007, Operaciones unitarias en ingeniería química. Editorial McGraw-Hill Interamericana.

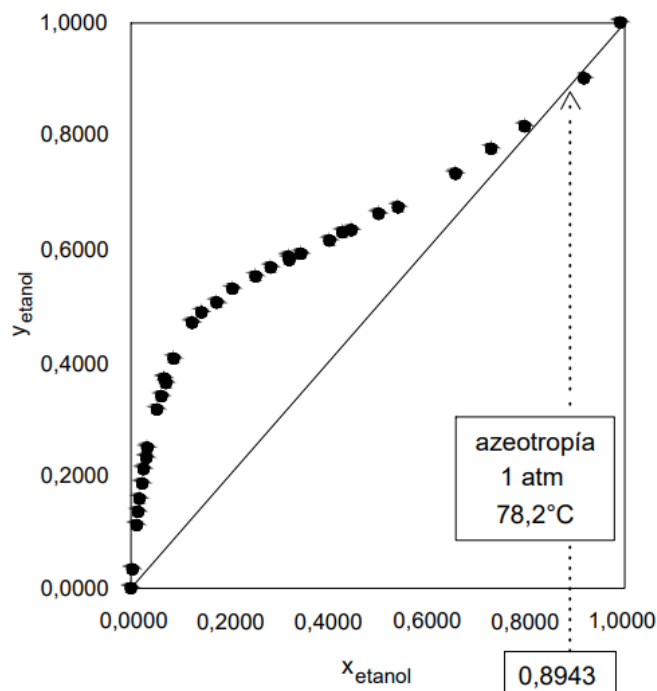
Los sistemas ideales como el benceno-tolueno siguen la ley de Raoult, la cual es un modelo idealizado con dos suposiciones: la primera es que vale a presiones bajas y la segunda es que las sustancias son químicamente semejantes. La ley es:

$$y_i P = x_i P_i^{\text{sat}} \quad (i = 1; 2; 3 \dots\dots N) \quad (18)$$

Los sistemas no ideales incumplen la ley y su diagrama de punto de ebullición presenta un punto en el que la composición es igual en ambas fases, denominado el punto azeotrópico. En la figura 8 el sistema binario etanol-agua.

**Figura 8**

Diagrama de equilibrio (sistema etanol-agua a 1 atm)



*Nota.* Tomado de “Produção de etanol anidro por destilação extrativa utilizando soluções salinas e glicerol”, por Matugi, 2013, tesis de maestría, Universidade Federal de Sao Carlos, Brasil.

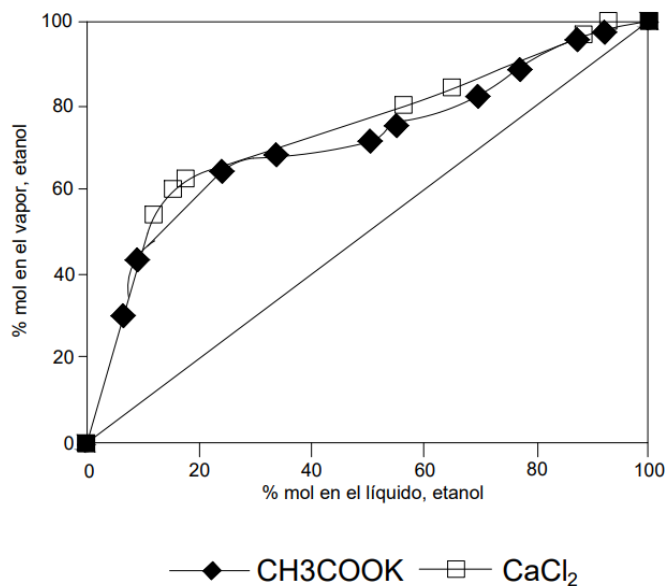
Para quebrar el azeótropo se pueden utilizar sales las cuales aumentan la volatilidad relativa del etanol respecto al agua; en la figura 9 se observa el efecto salino de  $\text{CH}_3\text{COOK}$  y  $\text{CaCl}_2$ .

También se pueden usar solventes como el etilenglicol (Figura 10) o glicerol (Figura 11) los cuales también modifican la volatilidad relativa y son capaces de quebrar el punto azeotrópico.



**Figura 9**

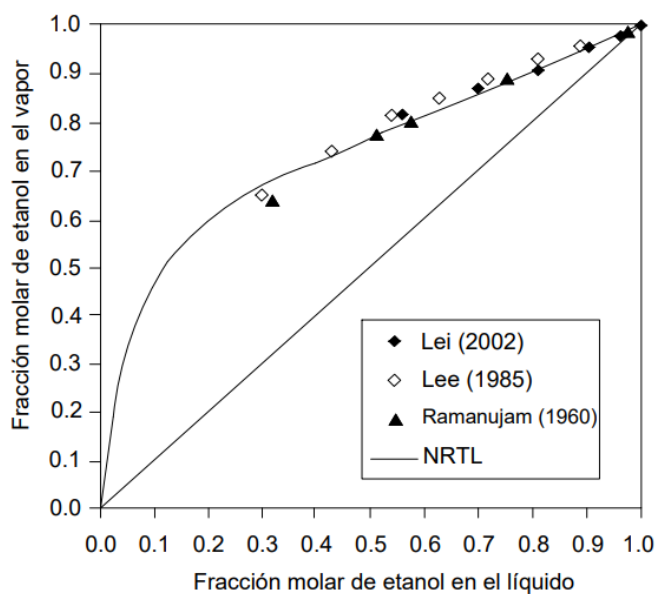
Diagrama de equilibrio (sistema etanol-agua-sal a 1 atm)



*Nota.* Tomado de “Producción de etanol absoluto por destilación extractiva combinada con efecto salino”, por Vásquez et al., 2007, *DYNA: revista de la Facultad de Minas. Universidad Nacional de Colombia*, 74(151)

**Figura 10**

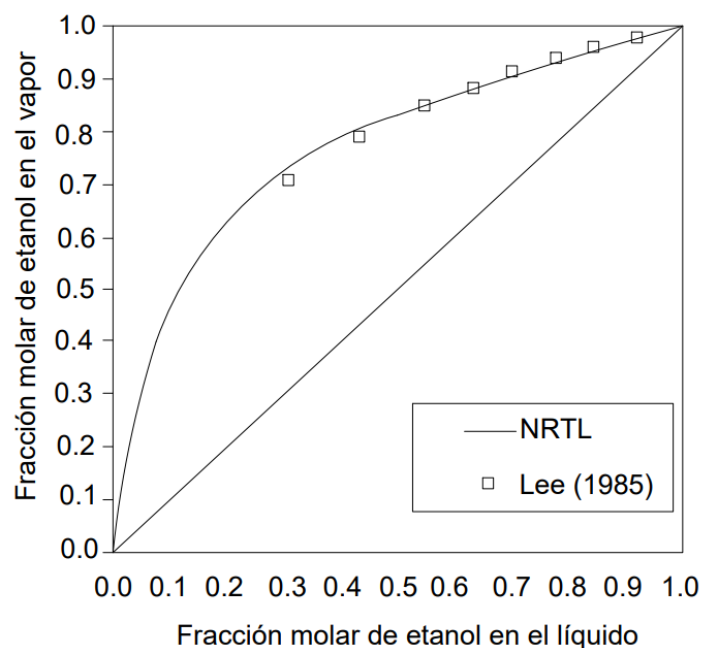
Diagrama de equilibrio (sistema etanol-agua-etilenglicol a 1 atm)



*Nota.* Tomado de “Simulation of ethanol extractive distillation with mixed glycols as separating agent”, por Gil et al., 2014, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 31(1).

**Figura 11**

Diagrama de equilibrio (sistema etanol-agua-glicerol a 1 atm)

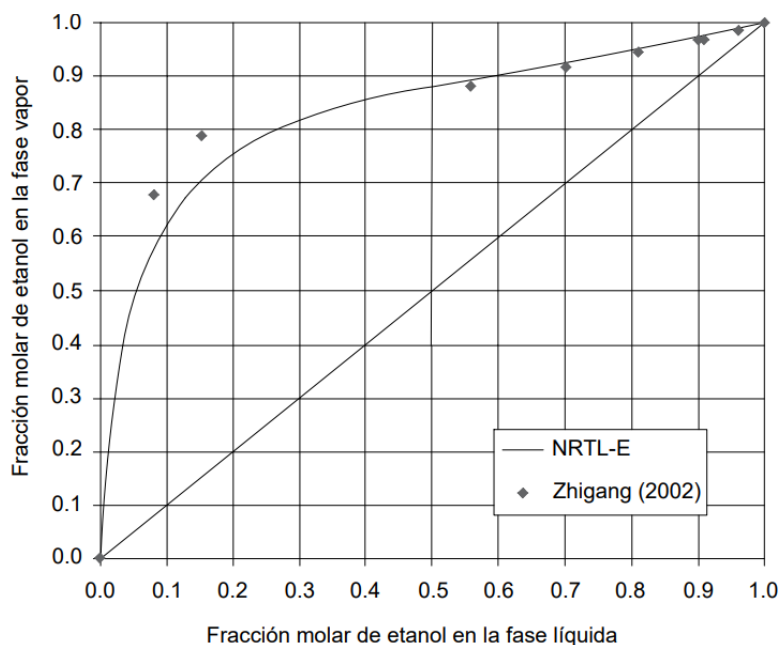


*Nota.* Tomado de “Simulation of ethanol extractive distillation with mixed glycols as separating agent”, por Gil et al., 2014, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 31(1).

Las sales y los solventes pueden actuar juntos estableciendo una sinergia que es capaz de aumentar la volatilidad relativa desplazando el punto azeotrópico con mayor eficacia. En la figura 12 se representa el diagrama de equilibrio etanol-agua-etilenglicol-cloruro de calcio a 1 atm.

**Figura 12**

Diagrama de equilibrio (sistema etanol-agua-etilenglicol-cloruro de calcio a 1 atm)



*Nota.* Tomado de “Separation of ethanol and water by extractive distillation with salt and solvent as entrainer: process simulation”, por Gil et al., 2008, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 25(1).

### 2.1.6. Destilación

La destilación es una operación de separación utilizado con mucha frecuencia en la industria química y bioquímica, consiste en hacer hervir una mezcla líquida y recuperar los vapores como producto deseable. Los vapores condensados son más ricos en el líquido o líquidos más volátiles, mientras que los fondos, o líquidos remanentes, son más ricos en las sustancias menos volátiles. La mezcla etanol-agua objeto de estudio de esta investigación configura un sistema termodinámico no ideal y por lo tanto incumple la ley de Raoult presentando en virtud de ello un punto azeotrópico. El punto azeotrópico es el estado en el que la mezcla etanol-agua se comporta como si fuese una sustancia pura de manera que ambas fases tienen igual

composición; bajo esa circunstancia será imposible obtener etanol anhidro. La máxima composición posible de lograr a 1 atm es de 96 % en volumen de etanol.

### ***2.1.7. Destilación extractiva con solventes***

La destilación extractiva procede vía la vaporización parcial desarrollada en presencia de un solvente que actúa como agente de arrastre miscible que altera las volatilidades de las sustancias presentes en el sistema. Gil, García y Rodríguez (2014) sugieren utilizar etilenglicol o glicerol, García-Herreros et al. (2011) apuestan por la glicerina, Uyazán et al. (2004) menciona que se puede usar glicoles, aminas, parafinas y otros. Las propuestas son muchas sin embargo consideramos que un buen solvente extractor para la mezcla en estudio debe cumplir con las características que plantea Uyazán et al. (2004): debe alterar las volatilidades relativas del agua y del etanol, debe reducir el coeficiente de actividad del agua actuando como agente hidrofílico y, si es posible, incrementar el coeficiente de actividad del etanol, debe tener un punto de ebullición superior al del agua y el etanol, no producir azeótropos ni con el agua ni con el etanol, debe ser miscible totalmente en la mezcla y ser barato.

Un solvente que cumple con los requisitos planteados es el glicerol, con una posible ventaja a futuro; si logramos desarrollar la industria del biodiesel, podríamos utilizar el glicerol que es un subproducto en la fabricación de dicho combustible.

### ***2.1.8. Destilación extractiva con sales***

Pandya y Nair (2017), Uyazán et al. (2004) y Vásquez et al. (2007) coinciden en que: “Con la adición de una sal iónica, soluble y no volátil, se modifica el comportamiento de la fase líquida de la mezcla a separar. En este caso, la sal se alimenta por disolución en la corriente de reflujo caliente de la columna. Con el fin de que sea efectiva la separación, la sal debe ser soluble en ambos componentes de la mezcla a separar dentro de todo el intervalo de

composición que se presenta a lo largo de la columna. Por no ser volátil, permanece en la fase líquida, alterando la volatilidad relativa del sistema” (Uyazán, 2004, p.53)

Se han usado muchas sales y se ha encontrado que los compuestos iónicos con metal de valencia 2 tienen un mejor desempeño comparado con las de valencia 1.

En el trabajo de investigación planteado se propone utilizar una sal que cumpla los siguientes criterios planteados por Uyazán et al. (2004): “estabilidad química, alto incremento de la volatilidad relativa entre etanol y agua, alta solubilidad en agua y en etanol, poca corrosión sobre los materiales de la columna, bajo envenenamiento, baja toxicidad, fácil manejo y bajo costo”. Una sal que cumple con dichos criterios es el cloruro de calcio.

### ***2.1.9 Destilación extractiva con sal y solvente***

Gil, Uyazán, Aguilar y Rodríguez (2008) “reportan la curva de equilibrio líquido-gaseoso del sistema etanol-agua-etilenglicol-cloruro de calcio y ponen en evidencia la ventaja de utilizar a la vez un solvente y una sal ya que se produce un efecto sinérgico que aumenta la volatilidad relativa del sistema etanol-agua quebrando con mayor facilidad el punto azeotrópico”. Uyazán et al. (2004) “destaca la utilización de mezclas solvente-sal como agentes de separación y como alternativa para obtener productos de alta pureza”.

En este trabajo se aprovecha el efecto sinérgico y se plantea una novedosa alternativa tecnológica que consiste en utilizar la mezcla glicerol- $\text{CaCl}_2$  como agente de separación, combinando la capacidad de arrastre del glicerol con el principio del efecto salino de  $\text{CaCl}_2$  sumado a esto tiene las siguientes características descritas por Uyazán et al. (2004):

“Mejora el desempeño del solvente; comparada con la destilación extractiva, la cantidad de solvente a recircular se reduce a una cuarta o quinta parte, el número de etapas teóricas requerido se reduce en una tercera parte, así como el consumo energético y el costo de los equipos también descienden de manera importante. Permite la operación continua dada la alta

eficiencia y el bajo desperdicio de solvente. Se obtiene un producto de alta pureza. Se incrementa la volatilidad relativa del sistema etanol-agua, comparada con el efecto producido por cada uno de los agentes de manera independiente” (Uyazán et al., 2004, p.54)

### III. Método

#### 3.1. Tipo de investigación

En esta investigación básica, se van a alterar intencionalmente las variables independientes (altura de empaque de la columna, composición de la mezcla de alimentación etanol-agua, Relación agente de arrastre/Alimentación y composición de  $\text{CaCl}_2$  en el agente de arrastre) y se va a evaluar qué cambios producen en la variable dependiente (composición del bioetanol anhidro). Además, este estudio se va a desarrollar en un ambiente y en un contexto rigurosamente controlado, de acuerdo con tales características se enmarca dentro del tipo de investigación experimental (Bernal, 2006).

El estudio permitirá establecer la relación entre las variables independientes y la variable dependiente (fracción molar del bioetanol anhidro) además de predecir el valor de la variable dependiente una vez conocidos los valores de las variables independientes. Las características mencionadas se enmarcan dentro del nivel: investigación predictiva (Ñaupas et al. (2013)

Operativamente será necesario medir las respuestas para todas las combinaciones posibles de variables independientes. En este tipo de investigación a las variables independientes se les llama factores y el diseño se denomina factorial (Hernández et al. (2010).

Para este trabajo los factores y niveles se reportan en la Tabla 1.

**Tabla 1***Factores y niveles*

<b>FACTORES</b>	<b>NIVELES</b>
A: Altura de empaque de la columna de destilación (H)	a <sub>1</sub> : 30 cm a <sub>2</sub> : 60 cm a <sub>3</sub> : 90 cm
B: Composición de la mezcla de alimentación ( $x_{\text{etanol}}$ )	b <sub>1</sub> : 0,60 fracción molar de etanol b <sub>2</sub> : 0,70 fracción molar de etanol b <sub>3</sub> : 0,85 fracción molar de etanol
C: Composición del agente de arrastre (g CaCl <sub>2</sub> /mL glicerol)	c <sub>1</sub> : 0,05 g CaCl <sub>2</sub> /mL glicerol c <sub>2</sub> : 0,10 g CaCl <sub>2</sub> /mL glicerol c <sub>3</sub> : 0,20 g CaCl <sub>2</sub> /mL glicerol
D: Relación Agente de arrastre/Alimentación (S/F)	d <sub>1</sub> : 0,30 g agente/g alimentación d <sub>2</sub> : 0,50 g agente/g alimentación d <sub>3</sub> : 1,00 g agente/g alimentación

*Nota.* Elaboración propia

Número de repeticiones = 3

Número de tratamientos =  $3 \times 3^4 = 243$

Respuesta: Composición del bioetanol anhidro ( $y_{\text{etanol}}$ )

### **3.2. Población y muestra**

#### **3.2.1. Población**

La población es el conjunto de individuos, objetos o fenómenos que van a ser sometidos a estudio. En este estudio la unidad de análisis es la mezcla etanol-agua y la población es el conjunto de todas las mezclas etanol-agua cuya concentración está entre 0,60 y 0,85 fracción molar de etanol.



### 3.2.2. Muestra

Las concentraciones de las muestras se eligen de manera intencional: baja, media y alta pureza. Con el fin de cubrir todos los tratamientos y repeticiones que exige el diseño factorial se trabajará con:

81 muestras de mezcla etanol-agua de concentración 0,60 fracción molar.

81 muestras de mezcla etanol-agua de concentración 0,70 fracción molar.

81 muestras de mezcla etanol-agua de concentración 0,85 fracción molar.

Total 243 muestras.

### 3.3. Operacionalización de variables

Para operacionalizar las variables se presenta en forma ordenada las variables y sus respectivos indicadores (Tabla 2).

**Tabla 2**

*Variables, dimensiones e indicadores*

VARIABLE	SUBVARIABLE	INDICADOR
DEPENDIENTE	Composición del bioetanol anhidro	Fracción molar de etanol en el destilado
	Altura de empaque de la columna de destilación	Altura del empaque (cm)
INDEPENDIENTE	Destilación extractiva por arrastre con glicerol-CaCl <sub>2</sub>	Composición de la mezcla de alimentación
	Composición del agente de arrastre	Fracción molar de etanol en el alimento
	Relación Agente de arrastre/Alimentación	Masa de CaCl <sub>2</sub> por unidad de volumen de glicerol (g/mL)
		Masa agente/masa alimentación (g/g)

*Nota.* Elaboración propia

**Composición del bioetanol anhidro:** es la concentración de etanol en el bioetanol anhidro que se obtiene como destilado por el tope de la columna, se mide en fracción molar del destilado.

**Destilación extractiva por arrastre con glicerol-CaCl<sub>2</sub>:** es un proceso de purificación de mezclas líquidas en la cual se usa un agente que aumenta la volatilidad relativa de los componentes de la mezcla; es una variable compleja cuyas dimensiones son: altura de empaque de columna, composición de la mezcla de alimentación, composición del agente de arrastre y relación Agente de arrastre/Alimentación

**Altura de empaque de la columna de destilación:** es la medida de la altura del relleno (empaque) en la columna, se mide en cm.

**Composición de la mezcla de alimentación:** es la concentración de etanol en el alimento que se coloca en el balón de destilación, se mide en fracción molar de etanol. El alimento es una mezcla etanol-agua.

**Composición del agente de arrastre:** es la masa de cloruro de calcio, CaCl<sub>2</sub>, por unidad de volumen de glicerol en la mezcla denominada agente de arrastre, se mide en g CaCl<sub>2</sub>/mL glicerol

**Relación Agente de arrastre/Alimentación:** es la relación de la masa del agente de arrastre glicerol-CaCl<sub>2</sub> con respecto a la masa de alimentación, se mide en gramos agente de arrastre/gramos alimentación (S/F)

### 3.4. Instrumentos

Los instrumentos que se usan en el desarrollo del trabajo se reportan en la Tabla 3.

**Tabla 3**

*Indicadores e instrumentos*

INDICADOR	INSTRUMENTO
Fracción molar de etanol en el bioetanol anhidro	Picnómetro calibrado con termómetro incorporado
Altura del empaque	No requiere (el equipo tiene columnas con altura determinada)
Fracción molar de etanol en la mezcla de alimentación	Balanza analítica calibrada
Masa de $\text{CaCl}_2$ por unidad de volumen de glicerol (g/mL)	Balanza analítica calibrada
Masa agente de arrastre/masa de alimentación (g/g)	Balanza analítica calibrada

*Nota.* Elaboración propia

### 3.5. Procedimiento

#### 3.5.1. Reactivos

- a. Agua destilada.
- b. Etanol Anhidro,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$ , grado ACS, Marca J.T. Baker.
- c. Glicerol,  $\text{CH}_2\text{OH-CHOH-CH}_2\text{OH}$ , grado ACS, marca Sigma-Aldrich
- d. Cloruro de calcio,  $\text{CaCl}_2$ , grado ACS, marca J.T. Baker

#### 3.5.2. Materiales y equipos

- a. 1 balón de vidrio con capacidad de 1000 mL.
- b. 3 columnas de vidrio de 3,2 cm de diámetro interno y alturas de 30 cm, 60 cm y 90 cm respectivamente, empacadas con anillos Raschig de 0,5 cm.
- c. 1 condensador.

- d. 1 columna divisora (divisor).
- e. 1 termómetro digital con sonda. Marca Hanna, rango -50 a 150 °C, resolución 0,1 °C, precisión  $\pm 0,3$  °C.
- f. 1 manta de calentamiento de potencia 3450 W con regulador electrónico.
- g. 1 balanza analítica de capacidad máxima 120 g, legibilidad 0,01 mg.
- h. 2 picnómetros. Marca Isolab, calibrado norma ISO 4787, termómetro incorporado, rango 10 a 40 °C, resolución 0,5 °C.

### 3.5.3. *Procedimiento Experimental*

Los experimentos se realizaron en la unidad experimental de destilación extractiva (Figura 13) ubicada en el Laboratorio de Fisicoquímica del Departamento de Química de la Universidad Nacional Agraria La Molina a la presión atmosférica de 745 mm Hg.

Las mezclas de alimento fueron soluciones etanol-agua con concentraciones en fracción molar: 0,60; 0,70 y 0,85 en etanol.

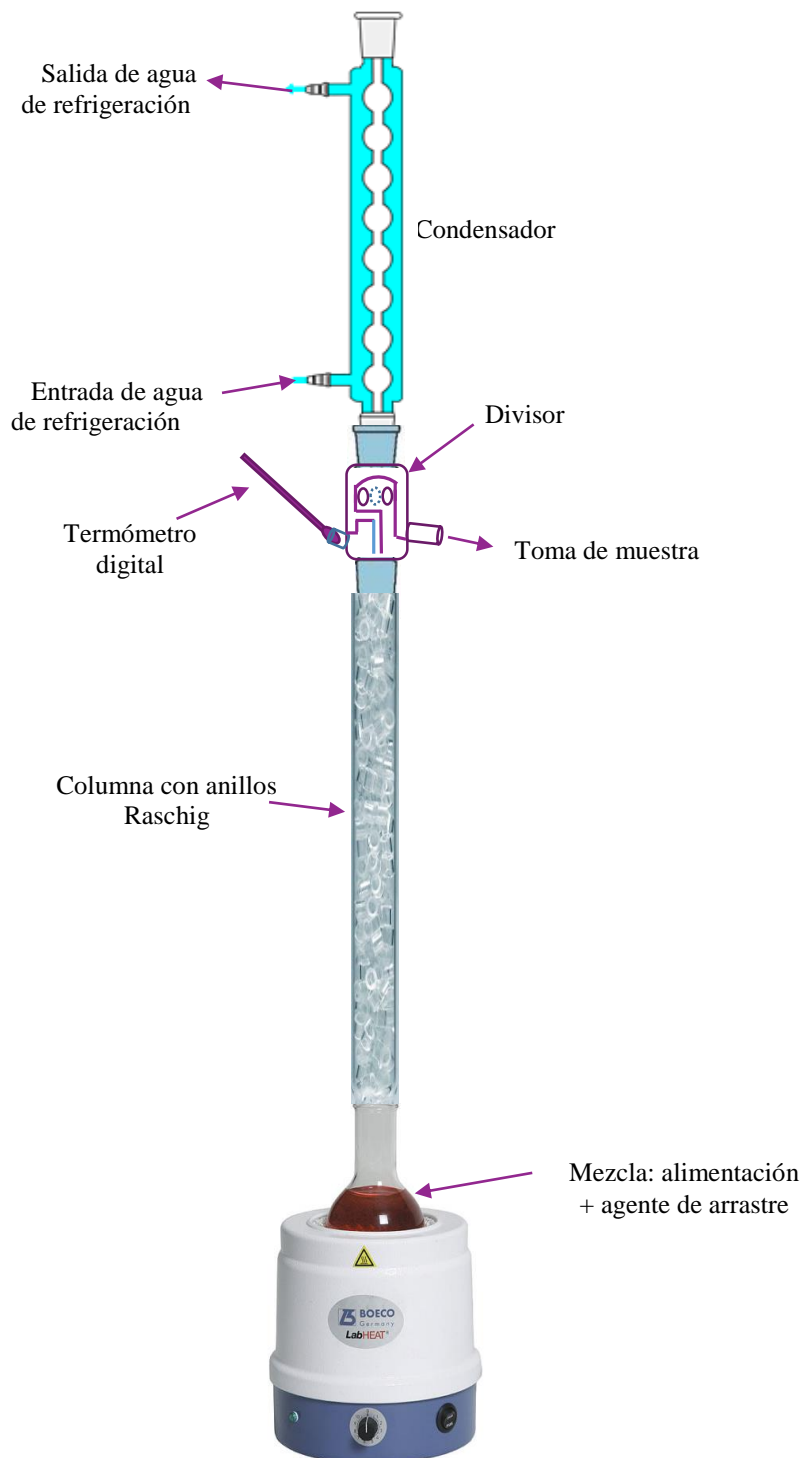
El agente de arrastre fue una mezcla glicerol-CaCl<sub>2</sub> con concentraciones de CaCl<sub>2</sub> igual a 0,05; 0,10 y 0,20 g CaCl<sub>2</sub>/mL glicerol

Las relaciones Agente de arrastre (mezcla glicerol-CaCl<sub>2</sub>)/Alimentación (mezcla etanol-agua) fueron de 0,3; 0,50 y 1,00 g/g

- a. Inicialmente, el balón de la columna de destilación fue llenado con alimento (mezcla hidroalcohólica con fracción molar 0,60 en etanol) y agente de arrastre de composición 0,05 g CaCl<sub>2</sub>/mL glicerol.
- b. Se colocó encima la columna empacada de 30 cm y a continuación el divisor, el termómetro y el condensador.
- c. Se accionó la corriente de agua de refrigeración en el condensador.
- d. Se conectó la manta de calentamiento a la red eléctrica

**Figura 13**

*Unidad experimental de destilación extractiva*



*Nota. Elaboración propia*

- e. Se esperó que se inicie el reflujo, se reguló la potencia y se esperó que el sistema se estabilice a reflujo total.
- f. Se fue monitoreando la temperatura en el tope de la columna. Una vez que la temperatura se hizo constante se dejó trabajar el sistema durante 30 minutos adicionales.
- g. Se colectó 20 mL de destilado, se desconectó la manta de calentamiento y se cerró el flujo de agua de refrigeración. El frasco con el destilado se tapó y se guardó para su posterior análisis.
- h. Se repitió el experimento a las mismas condiciones anteriores (2 repeticiones adicionales de manera de lograr 3 repeticiones en total por cada experimento)
- i. Se inició de nuevo todo el proceso, a diferentes concentraciones de alimento, a diferentes relaciones Agente de arrastre/Alimentación y a diferentes concentraciones de  $\text{CaCl}_2$  en el agente de arrastre hasta lograr todas las combinaciones posibles.
- j. Se cambió la columna empacada de 30 cm por una de 60 cm y se repitió todo el proceso anterior.
- k. Finalmente se montó la columna empacada de 90 cm y se procedió de la misma forma.

#### **3.5.4. Análisis fisicoquímico de bioetanol anhidro**

Para cuantificar la concentración de etanol en el bioetanol anhidro se midió su densidad y a partir de esta propiedad se determinó su fracción molar. Se utilizó un picnómetro con termómetro incorporado calibrado. Previamente se construyó una curva patrón de correlación a temperatura constante entre densidad y fracción molar de etanol (Anexo D). Se siguió la norma de la American Society for Testing and Materials: Método de ensayo para la

determinación de gravedad específica y aparente, de productos líquidos químico-industriales (NTP 321.126, 2017)

### **3.6. Análisis de datos**

Utilizando el paquete estadístico SPSS v25, se realizó un análisis de varianza factorial 4x3, con 3 repeticiones. La variable dependiente fue xetanol, los factores fueron: xetanol, altura de columna H, S/F y g CaCl<sub>2</sub>/mL glicerol. Para todas las variables medidas se analizó la normalidad usando la prueba de Kolmogorov-Smirnov (Anexo D).

Para analizar la importancia de las variables, se aplicó un análisis de regresión lineal múltiple.

#### IV. Resultados

A continuación, se presentan las fracciones molares de los destilados obtenidos en pruebas de destilación sin agente de arrastre (pruebas control) y con agente de arrastre (glicerol + CaCl<sub>2</sub>). Todas las pruebas fueron hechas por triplicado. En las tablas siguientes se reportan los valores promedio obtenidos para las columnas de 30 cm; 60 cm y 90 cm.

**Tabla 4**

*Pruebas control (sin agente de arrastre) para columna de 30 cm (H=30)*

Fracción molar de etanol en la alimentación ( $x_{\text{etanol}}$ )	Fracción molar de etanol en el destilado, sin usar agente de arrastre ( $y_{\text{control}}$ )
0.6	0.808
0.7	0.826
0.85	0.873

*Nota.* Elaboración propia

**Tabla 5**

*Pruebas control (sin agente de arrastre) para columna de 60 cm (H=60)*

Fracción molar de etanol en la alimentación ( $x_{\text{etanol}}$ )	Fracción molar de etanol en el destilado, sin usar agente de arrastre ( $y_{\text{control}}$ )
0.6	0.825
0.7	0.839
0.85	0.876

*Nota.* Elaboración propia

**Tabla 6**

*Pruebas control (sin agente de arrastre) para columna de 90 cm (H=90)*

Fracción molar de etanol en la alimentación ( $x_{\text{etanol}}$ )	Fracción molar de etanol en el destilado, sin usar agente de arrastre ( $y_{\text{control}}$ )
0.6	0.838
0.7	0.849
0.85	0.879

*Nota.* Elaboración propia.



**Tabla 7***Pruebas de destilación utilizando agente de arrastre para columna de 30 cm (H=30)*

Fracción molar de etanol en la alimentación* ( $X_{\text{etanol}}$ )	Relación Agente de arrastre/alimentación (S/F)	Composición del agente de arrastre (g $\text{CaCl}_2$ /mL glicerol)	Fracción molar de etanol en el destilado ( $Y_{\text{etanol}}$ )
0.6	0.3	0.05	0.815
		0.1	0.814
		0.2	0.822
	0.5	0.05	0.822
		0.1	0.829
		0.2	0.829
	1.0	0.05	0.835
		0.1	0.843
		0.2	0.848
0.7	0.3	0.05	0.855
		0.1	0.853
		0.2	0.862
	0.5	0.05	0.865
		0.1	0.871
		0.2	0.879
	1.0	0.05	0.877
		0.1	0.877
		0.2	0.885
0.85	0.3	0.05	0.910
		0.1	0.910
		0.2	0.914
	0.5	0.05	0.916
		0.1	0.915
		0.2	0.921
	1.0	0.05	0.940
		0.1	0.941
		0.2	0.959

*Nota.* La fracción molar en la alimentación está expresada en base libre de agente de arrastre.

Elaboración propia

**Tabla 8***Pruebas de destilación utilizando agente de arrastre para columna de 60 cm (H=60)*

Fracción molar de etanol en la alimentación* ( $X_{\text{etanol}}$ )	Relación Agente de arrastre/alimentación (S/F)	Composición del agente de arrastre (g $\text{CaCl}_2$ /mL glicerol)	Fracción molar de etanol en el destilado ( $Y_{\text{etanol}}$ )
0.6	0.3	0.05	0.834
		0.1	0.840
		0.2	0.839
	0.5	0.05	0.837
		0.1	0.843
		0.2	0.845
	1.0	0.05	0.847
		0.1	0.859
		0.2	0.861
0.7	0.3	0.05	0.863
		0.1	0.864
		0.2	0.869
	0.5	0.05	0.870
		0.1	0.873
		0.2	0.884
	1.0	0.05	0.880
		0.1	0.883
		0.2	0.889
0.85	0.3	0.05	0.912
		0.1	0.909
		0.2	0.915
	0.5	0.05	0.911
		0.1	0.916
		0.2	0.918
	1.0	0.05	0.941
		0.1	0.946
		0.2	0.956

*Nota.* La fracción molar en la alimentación está expresada en base libre de agente de arrastre.

Elaboración propia

**Tabla 9***Pruebas de destilación utilizando agente de arrastre para columna de 90 cm (H=90)*

Fracción molar de etanol en la alimentación* ( $x_{\text{etanol}}$ )	Relación Agente de arrastre/alimentación (S/F)	Composición del agente de arrastre (g $\text{CaCl}_2$ /mL glicerol)	Fracción molar de etanol en el destilado ( $y_{\text{etanol}}$ )	
0.6	0.3	0.05	0.847	
		0.1	0.853	
		0.2	0.853	
	0.5	0.5	0.05	0.849
			0.1	0.851
			0.2	0.857
	1.0	1.0	0.05	0.852
			0.1	0.851
			0.2	0.866
0.7	0.3	0.05	0.870	
		0.1	0.868	
		0.2	0.873	
	0.5	0.5	0.05	0.872
			0.1	0.874
			0.2	0.886
	1.0	1.0	0.05	0.889
			0.1	0.889
			0.2	0.895
0.85	0.3	0.05	0.911	
		0.1	0.910	
		0.2	0.913	
	0.5	0.5	0.05	0.914
			0.1	0.914
			0.2	0.919
	1.0	1.0	0.05	0.938
			0.1	0.944
			0.2	0.952

*Nota.* La fracción molar en la alimentación está expresada en base libre de agente de arrastre.

Elaboración propia

## V. Discusión de resultados

En las corridas experimentales con alimentación (mezcla etanol-agua) libre de agente de arrastre se observó, como era de esperar, que el destilado salió enriquecido en etanol (tablas 4; 5 y 6) y que conforme mayor fue la concentración de etanol en la alimentación, menor fue el grado de separación. Este comportamiento es esperado según se desprende de los datos de equilibrio líquido-vapor del sistema etanol-agua de Korean Data Bank, mencionado por Matugui (2013) pues conforme el contenido de etanol aumenta, la volatilidad relativa del sistema disminuye debido a la cercanía del punto azeotrópico. Los datos de  $y_{\text{control}}$  son posteriormente comparados con las corridas en las que sí se utilizó agente de arrastre y se comparan los efectos que producen las variables independientes en la composición del destilado.

### 5.1. Efecto de la composición del alimento, $x_{\text{etanol}}$

La composición del alimento influye directamente en la composición del destilado, En la figura 14 se observa, para la columna de 30 cm y 0,005 g  $\text{CaCl}_2$ , que en la medida en que crece el valor de  $x_{\text{etanol}}$ , crece también  $y_{\text{etanol}}$ .

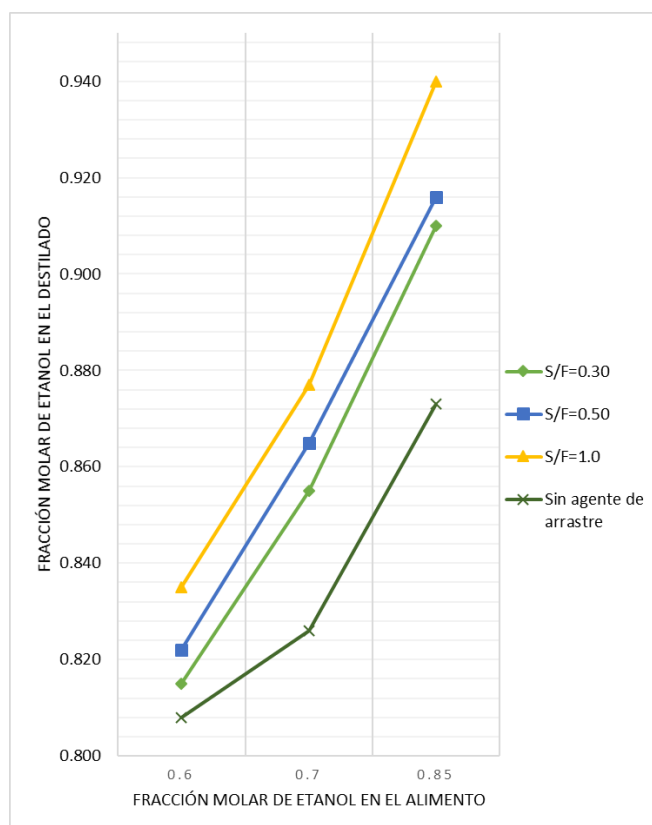
En las figuras 15 y 16 se aprecia un resultado similar, hay relación directa entre composición del alimento y composición del destilado para las columnas de 60 cm y 90 cm con 0,005 g  $\text{CaCl}_2/\text{mL}$  glicerol. En general, en este estudio se verifica que en todas las pruebas la composición del alimento influye directamente en la composición del destilado, también se verifica que en todos los casos en que se ha utilizado agente de arrastre, que la composición del destilado es superior comparado con el caso en que no se usa utiliza agente de arrastre. Este

resultado está de acuerdo con lo manifestado por diferentes investigadores: Uyazán et al. (2004) manifiesta que el solvente extractor altera selectivamente los coeficientes de actividades, pero para ello debe ser hidrofílico de manera que pueda modificar las condiciones de equilibrio líquido-vapor desplazando el punto azeotrópico. En este estudio además de glicerol se ha utilizado una sal de catión divalente ( $\text{Ca}^{2+}$ ), la que, según Uyazán, coadyuva a modificar el comportamiento de la fase líquida alterando la volatilidad relativa del sistema.

Vásquez et al. (2007) manifiesta que “los iones de la sal tienen tendencia a aglomerarse preferencialmente con moléculas de los componentes más polares”

#### Figura 14

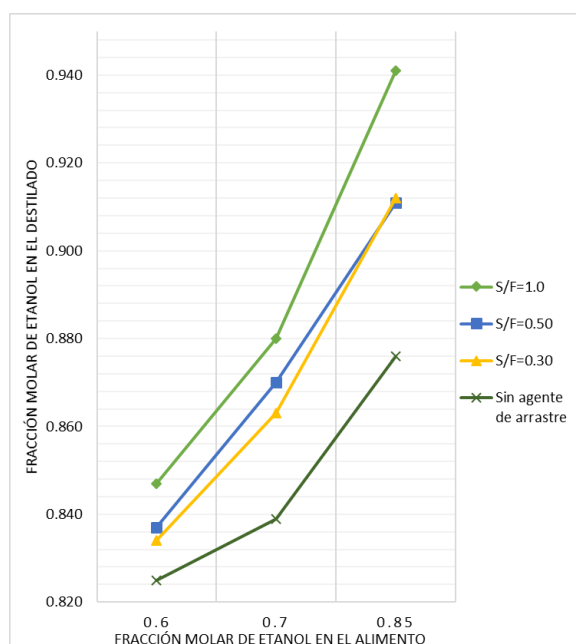
*Composición del destilado en función de la composición del alimento en la columna de 30 cm y 0.05 g  $\text{CaCl}_2/\text{mL}$  glicerol*



*Nota.* Elaboración propia

**Figura 15**

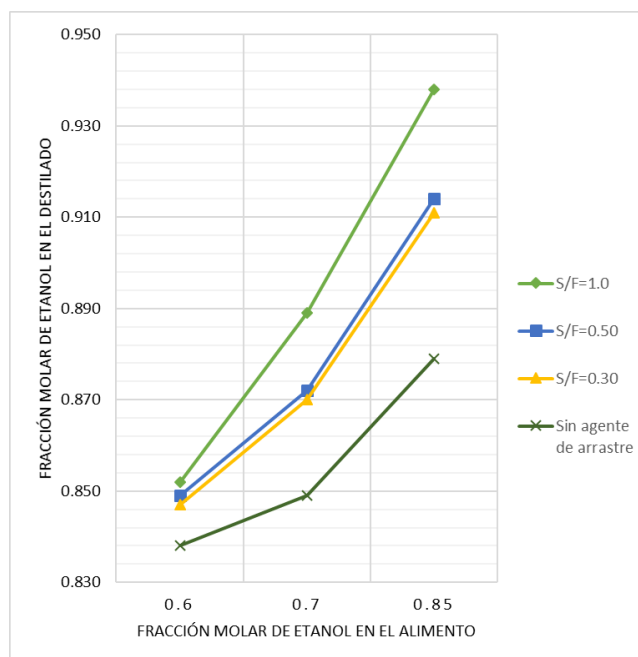
Composición del destilado en función de la composición del alimento en la columna de 60 cm y 0.05 g CaCl<sub>2</sub>/mL glicerol



Nota. Elaboración propia

**Figura 16**

Composición del destilado en función de la composición del alimento en la columna de 90 cm y 0.05 g CaCl<sub>2</sub>/mL glicerol



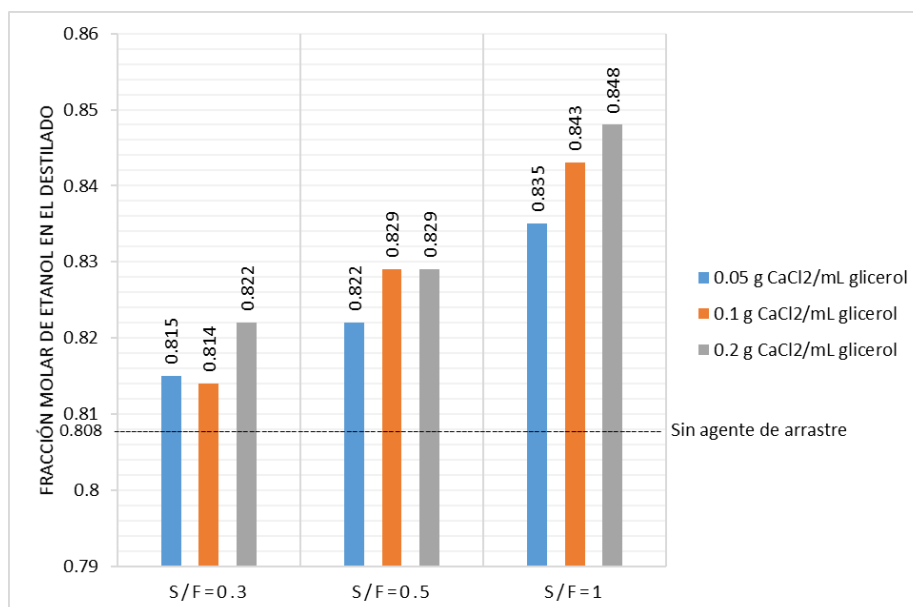
Nota. Elaboración propia

## 5.2. Efecto de S/F y del agente de arrastre (g CaCl<sub>2</sub>/mL glicerol) para H=30 cm

Se puede observar en la figura 17 que, en la columna de 30 cm y para una concentración inicial de alimentación de  $x_{\text{etanol}}=0,60$  y una misma relación Agente de arrastre/Alimentación (S/F), la composición del agente de arrastre (g CaCl<sub>2</sub>/mL glicerol) influye directamente en la composición del destilado, a mayor concentración de CaCl<sub>2</sub> en el agente de arrastre, mayor es la concentración del destilado. De igual manera para una misma composición del agente de arrastre, la relación S/F influye directamente en la composición del destilado. En general, para todas las concentraciones iniciales de alimentación (fracciones molares 0,60; 0,70 y 0,85) se evidenció que el uso de agente de arrastre promueve el aumento de la composición del destilado comparado con la prueba control en la que no se utilizó agente de arrastre.

**Figura 17**

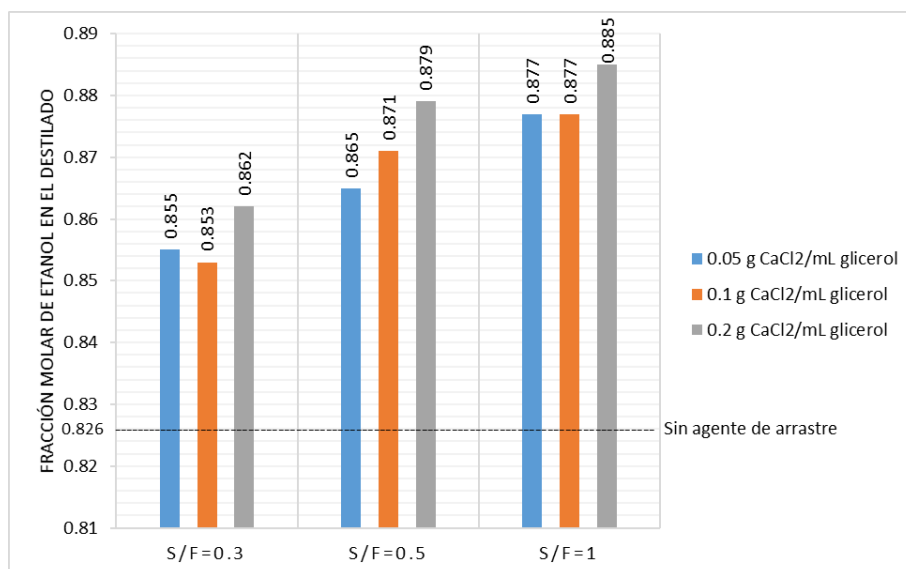
*Composición del destilado en función de S/F y de la composición del agente de arrastre para  $x_{\text{etanol}} = 0.60$*



*Nota.* Elaboración propia

**Figura 18**

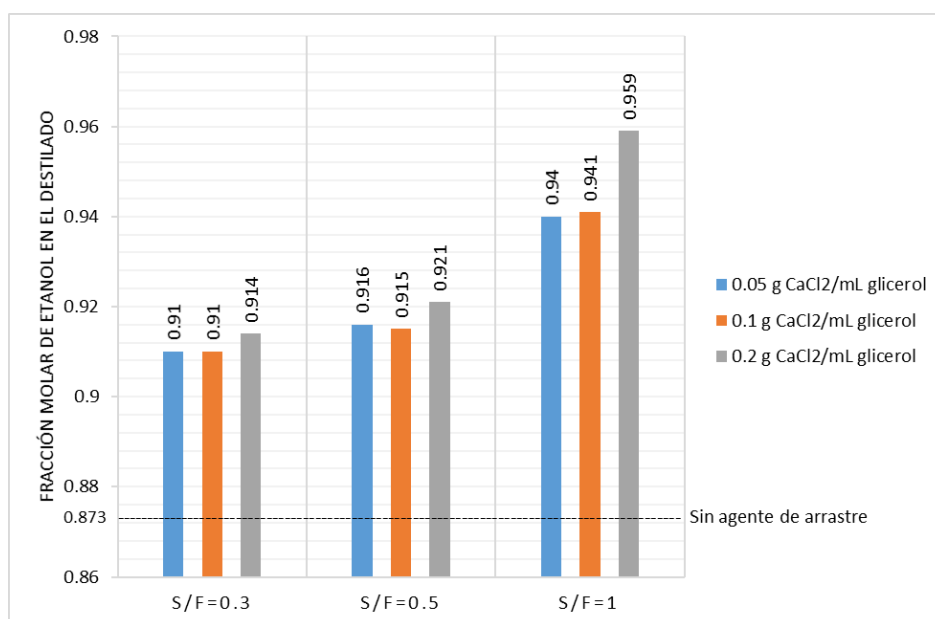
Composición del destilado en función de S/F y de la composición del agente de arrastre para  $x_{\text{etanol}} = 0.70$



Nota. Elaboración propia

**Figura 19**

Composición del destilado en función de S/F y de la composición del agente de arrastre para  $x_{\text{etanol}} = 0.85$



Nota. Elaboración propia



También es de destacar que para  $x_{\text{etanol}}=0,85$  en todos los casos en que se utilizó agente de arrastre se logró romper el azeótropo lo cual se explica porque la concentración inicial de la alimentación es alta y cercana a la composición azeotrópica ( $y_{\text{azeótropo}}=0,894$ ).

La más alta separación de etanol se logró con una relación S/F=1,0 y 0,20 g CaCl<sub>2</sub>/mL glicerol, esta composición de destilado fue de  $y_{\text{etanol}}=0,959$  lo que equivale a un grado alcohólico de 98,7 % en volumen de etanol a 20 °C.

Souza et al. (2016) trabajando con una columna de destilación batch de 37 cm de altura empacada con anillos Raschig, para una composición de alimento de fracción molar 0,60 y relación S/F=0,5 utilizando glicerol como agente de arrastre, obtuvo un destilado de fracción molar igual a 0,816 en el tope de la columna. En este trabajo se obtuvo para la misma composición de alimento y la misma relación S/F, destilados de fracción molar entre 0,822 y 0,829 (para una columna de 30 cm); entre 0,837 y 0,845 (para una columna de 60 cm) y entre 0,849 y 0,857 (para una columna de 90 cm). Dado que en este estudio no se ha usado glicerol puro sino mezclado con CaCl<sub>2</sub>, podemos decir que el agente de arrastre glicerol+CaCl<sub>2</sub> mejora la eficiencia de separación comparado con glicerol puro.

El mismo autor obtuvo, para  $x_{\text{etanol}}=0,60$  y S/F=0,90, un destilado de  $y_{\text{etanol}}=0,822$ . En este trabajo para  $x_{\text{etanol}}=0,60$  y S/F=1,0 se han obtenido valores entre 0,835 y 0,848 (para una columna de 30 cm); entre 0,847 y 0,861 (para una columna de 60 cm) y entre 0,851 y 0,866 (para una columna de 90 cm).

Souza et al. (2016) también obtuvo para  $x_{\text{etanol}}=0,85$  y S/F=0,5, un destilado de  $y_{\text{etanol}}=0,891$ . En esta investigación para los mismos valores de  $x_{\text{etanol}}$  y S/F se obtuvieron valores de  $y_{\text{etanol}}$  entre 0,913 y 0,921 (columna de 30 cm); entre 0,911 y 0,918 (columna de 60 cm) y entre 0,914 y 0,919 (columna de 90 cm), valores, todos ellos, superiores al punto azeotrópico. Este mismo autor logró superar el punto azeotrópico trabajando con  $x_{\text{etanol}}=0,85$  y S/F=0,9 obteniendo un destilado con fracción molar de 0,916.

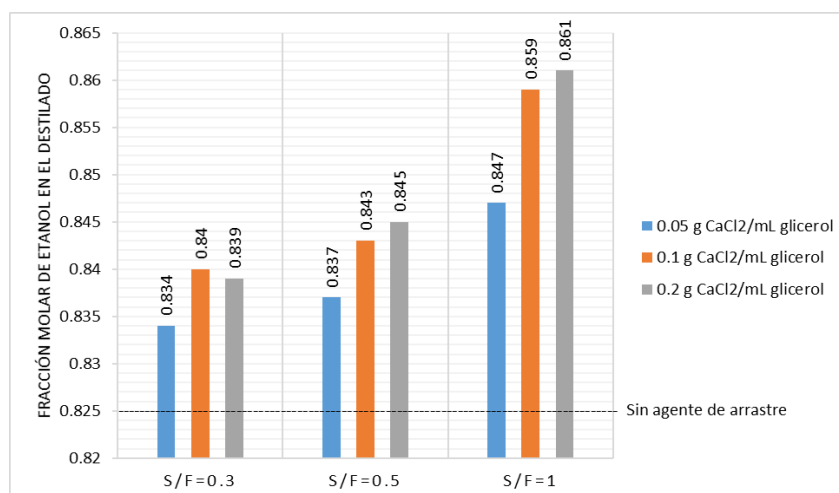
Navarrete-Contreras et al. (2014) trabajó con una columna de destilación batch de 6 cm de diámetro interno y 5 platos perforados, usó glicerol como agente de arrastre en la relación S/F=1,0 y una alimentación con 94% en masa de etanol ( $x_{\text{etanol}}=0,86$ ) obteniendo un destilado con composición superior al 98% en masa ( $y_{\text{etanol}}=0,95$ ) valor superior a la composición azeotrópica. En este trabajo, para la relación S/F=1,0 y alimentación con fracción molar 0,85 y columna de 30 cm se obtuvieron destilados con fracciones molares también superiores al punto azeotrópico, desde 0,940 hasta 0,959.

### 5.3. Efecto de S/F y del agente de arrastre (g CaCl<sub>2</sub>/mL glicerol) para H=60 cm

Se puede observar en las figuras 20; 21 y 22 que, en una columna de 60 cm y para concentraciones iniciales de alimentación de 0,60; 0,70 y 0,85 y una misma relación S/F, la composición del agente de arrastre (g CaCl<sub>2</sub>/mL glicerol) y la composición del destilado están directamente relacionados y, de la misma forma, para una misma composición del agente de arrastre, S/F influye en forma directa sobre la composición del destilado.

#### Figura 20

Composición del destilado en función de S/F y de la composición del agente de arrastre para  $x_{\text{etanol}} = 0.60$

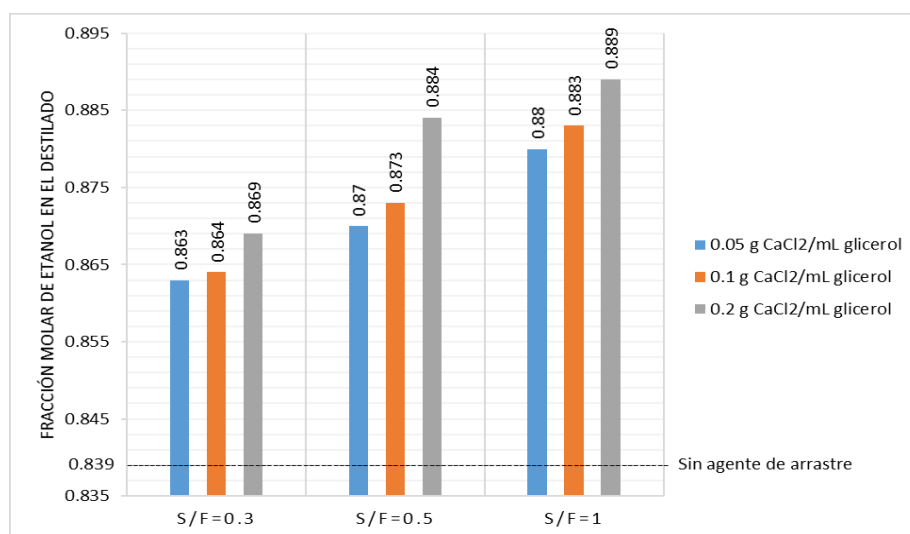


Nota. Elaboración propia

**Figura 21**

Composición del destilado en función de S/F y de la composición del agente de arrastre para

$x_{\text{etanol}} = 0.70$

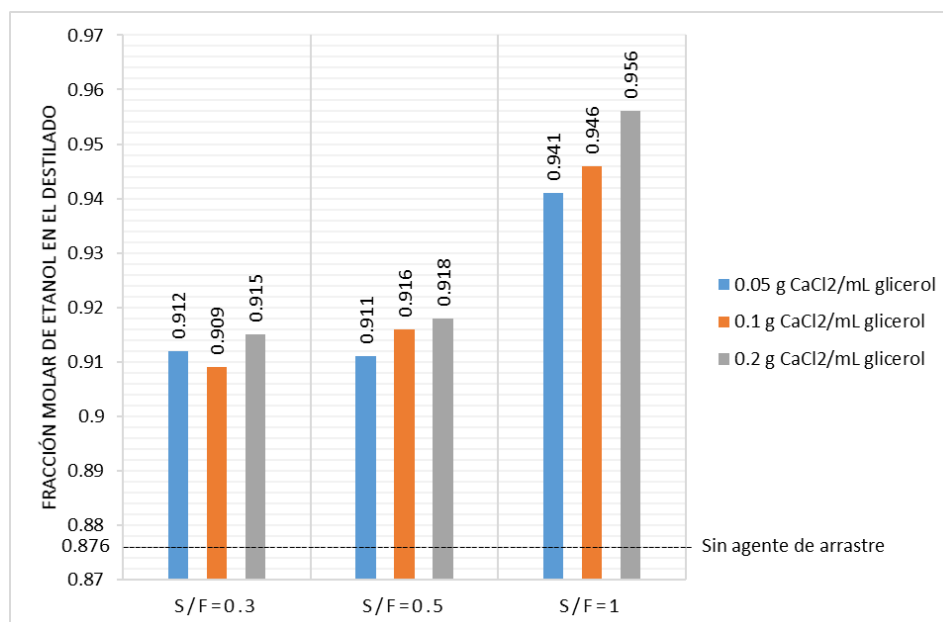


Nota. Elaboración propia

**Figura 22**

Composición del destilado en función de S/F y de la composición del agente de arrastre para

$x_{\text{etanol}} = 0.85$



Nota. Elaboración propia

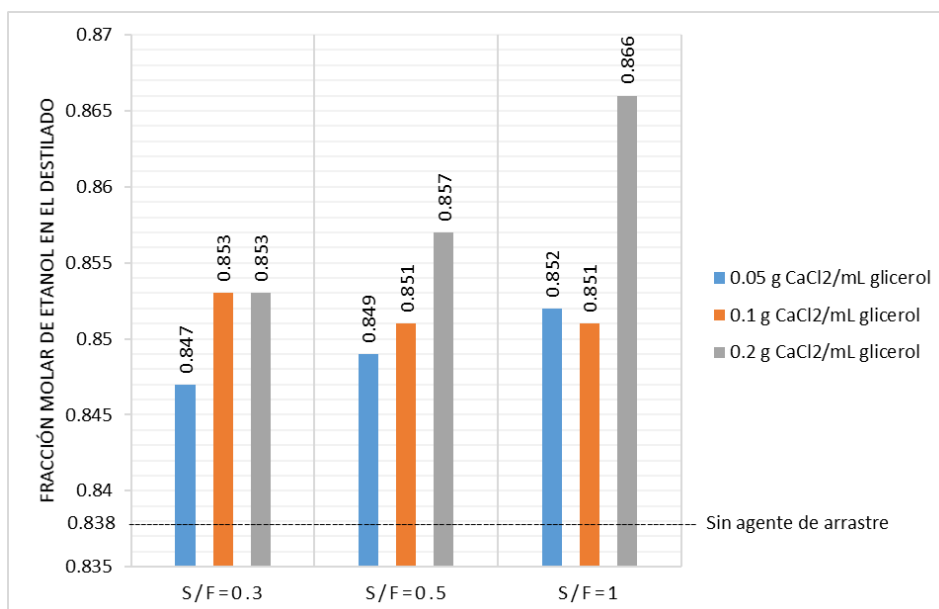
Para  $x_{\text{etanol}}=0,85$  en todos los casos en que se utilizó agente de arrastre se logró desplazar el punto azeotrópico y la más alta separación de etanol se logró con una relación  $S/F = 1,0$  y  $0,20 \text{ g CaCl}_2/\text{mL glicerol}$ , esta composición de destilado fue de  $y_{\text{etanol}}=0,956$  lo que equivale a un grado alcohólico de 98,6 % en volumen de etanol a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

En términos generales los resultados son similares a los obtenidos con la columna de 30 cm, es decir, se evidencia la influencia directa de  $S/F$  y de  $\text{g CaCl}_2/\text{mL glicerol}$ , pero queda pendiente evaluar en qué columna es mayor el peso específico de cada variable, lo cual se desarrollará posteriormente.

#### 5.4. Efecto de $S/F$ y del agente de arrastre ( $\text{g CaCl}_2/\text{mL glicerol}$ ) para $H=90 \text{ cm}$

**Figura 23.**

*Composición del destilado en función de  $S/F$  y de la composición del agente de arrastre para  $x_{\text{etanol}} = 0.60$*

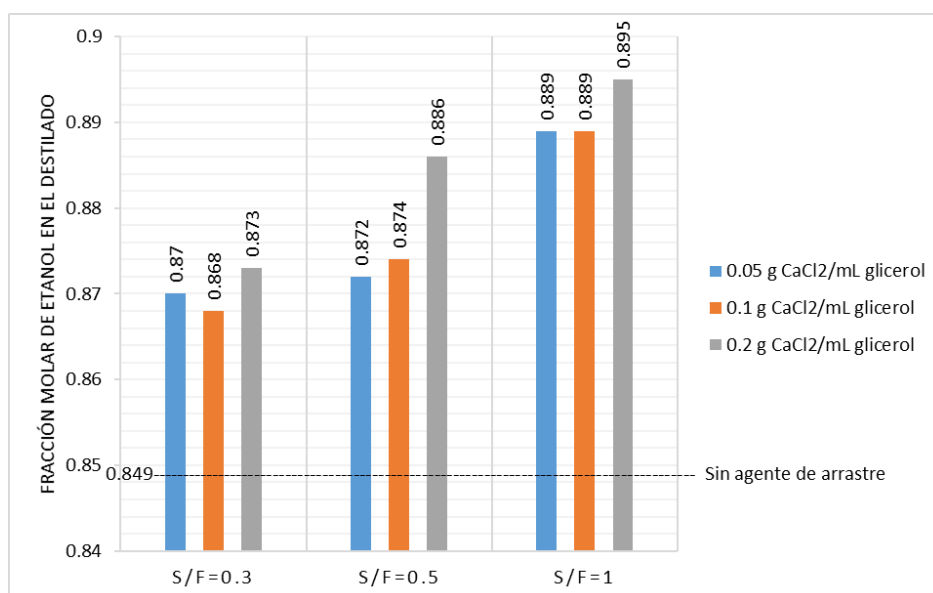


*Nota.* Elaboración propia

**Figura 24**

Composición del destilado en función de S/F y de la composición del agente de arrastre para

$$x_{\text{etanol}} = 0.70$$

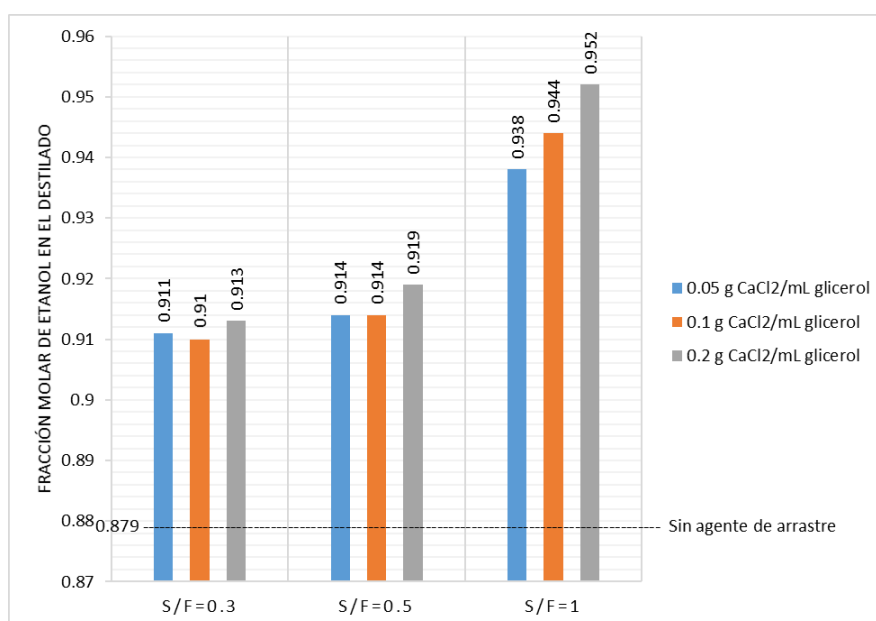


Nota. Elaboración propia

**Figura 25**

Composición del destilado en función de S/F y de la composición del agente de arrastre para

$$x_{\text{etanol}} = 0.85$$



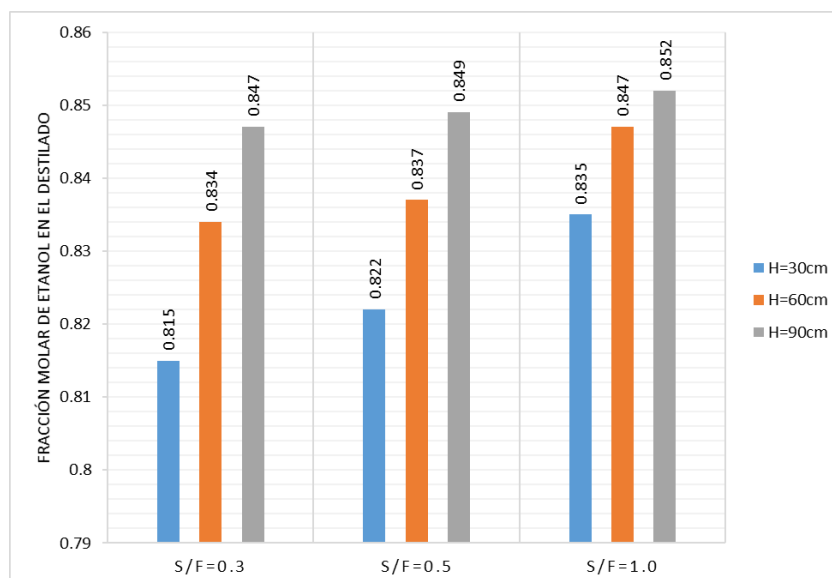
Nota. Elaboración propia

De acuerdo con las figuras 23; 24 y 25, en la columna de 90 cm y para todas las concentraciones iniciales de alimentación ( $x_{\text{etanol}}=0,60; 0,70$  y  $0,85$ ) y una misma relación S/F, la composición del agente de arrastre (g  $\text{CaCl}_2/\text{mL}$  glicerol) y la composición del destilado están directamente relacionados y, de la misma forma, para una misma composición del agente de arrastre, S/F influye en forma directa en la composición del destilado. Para  $x_{\text{etanol}}=0,70$ , con una relación S/F = 1,0 y 0,20 g  $\text{CaCl}_2/\text{mL}$  glicerol se logró romper el azeótropo, de la misma forma para  $x_{\text{etanol}}=0,85$ , en todos los casos se logró desplazar el punto azeotrópico. La más alta composición de destilado se obtuvo con  $x_{\text{etanol}}=0,85$ , relación S/F=1,0 y 0,20 g  $\text{CaCl}_2/\text{mL}$  glicerol, esta composición fue  $x_{\text{etanol}}=0,952$ , lo que equivale a un grado alcohólico de 98,4 % en volumen de etanol a 20 °C.

### 5.5. Efecto de S/F y de la altura H para una concentración de 0,05 g $\text{CaCl}_2/\text{mL}$ glicerol

**Figura 26**

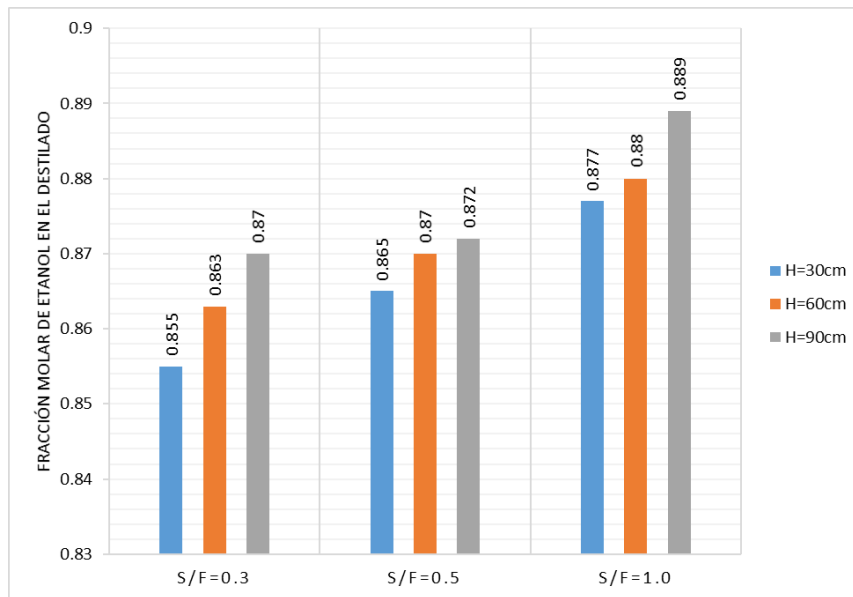
*Composición del destilado en función de S/F y de la altura de columna, H, para  $x_{\text{etanol}} = 0.60$*



*Nota.* Elaboración propia

**Figura 27**

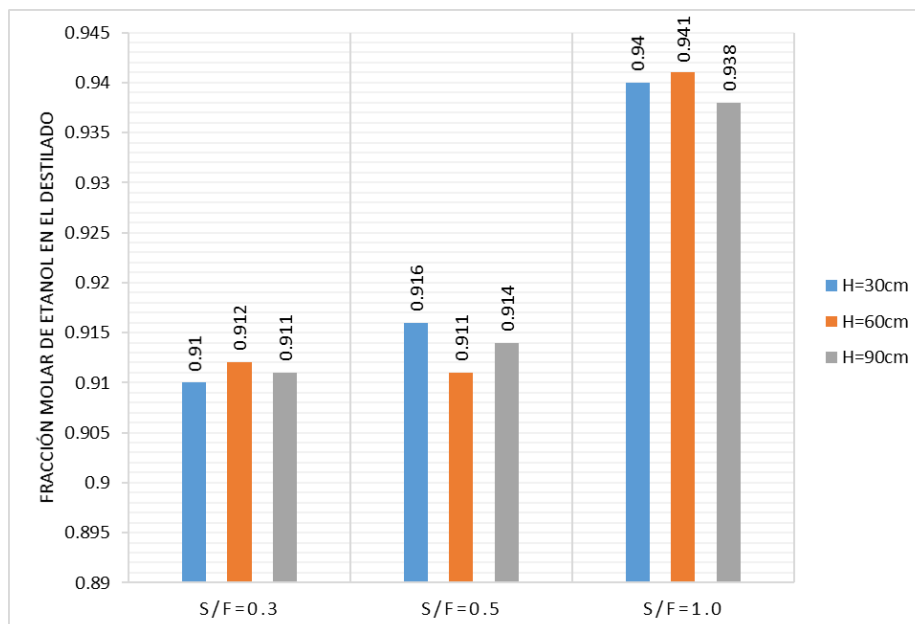
Composición del destilado en función de  $S/F$  y de la altura de columna,  $H$ , para  $x_{etanol} = 0.70$



Nota. Elaboración propia

**Figura 28**

Composición del destilado en función de  $S/F$  y de la altura de columna,  $H$ , para  $x_{etanol} = 0.85$



Nota. Elaboración propia

Se puede observar en la figura 26 que, para una concentración de agente de arrastre de 0,05 g CaCl<sub>2</sub>/mL glicerol, concentración inicial de alimentación de  $x_{\text{etanol}}=0,60$  y una misma relación S/F, la altura de la columna (H) influye directamente en la composición del destilado, a mayor altura de columna, mayor es la concentración del destilado. En la figura 27 de manera similar se evidencia que, para una concentración de agente de arrastre de 0,05 g CaCl<sub>2</sub>/mL glicerol, concentración inicial de alimentación de  $x_{\text{etanol}}=0,70$  y una misma relación S/F, la altura de la columna (H) influye directamente en la composición del destilado.

Cuando  $x_{\text{etanol}}$  es 0,85 (figura 28) se aprecia otro comportamiento, a iguales valores de S/F y composición del agente de arrastre, la altura no influye en la composición del destilado (las medias de la composición del destilado no son significativamente diferentes, ver análisis estadístico en el anexo C). La explicación radica en que si bien es cierto que se está trabajando con cuatro sustancias (agua, etanol, glicerol y CaCl<sub>2</sub>), este sistema no desarrolla un verdadero equilibrio líquido-vapor cuaternario sino más bien un equilibrio pseudobinario donde la fase líquida contiene las cuatro sustancias y la fase gaseosa sólo los volátiles (etanol y agua) de manera que, en una operación de destilación batch la columna sólo contiene etanol y agua y por lo tanto se rige por las leyes del equilibrio de este sistema binario. Se puede decir que el comportamiento de la mezcla del balón de destilación está gobernado por las leyes del equilibrio pseudobinario en el que el agente de arrastre ha hecho su labor, pero el comportamiento de la mezcla de la columna está gobernado por las leyes del equilibrio netamente binario.

En todos los casos en que la alimentación es de 0,85 molar, el agente de arrastre desplaza el punto azeotrópico, pero el vapor que pasa del balón a la columna no logra enriquecerse en etanol a medida que asciende por dicha columna porque está gobernado por el equilibrio líquido-vapor del sistema etanol-agua y como es sabido este equilibrio presenta un punto azeotrópico. Esto es diferente a aquellos casos en que el vapor que pasa a la columna



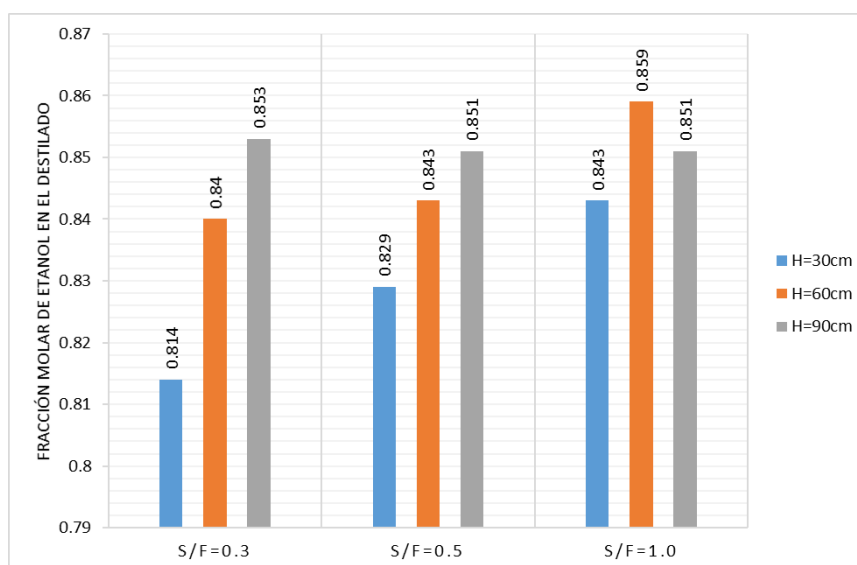
aún no ha superado el valor del punto azeotrópico, en esos casos el vapor sí se va enriqueciendo en etanol a medida que sube por la columna, buscando así acercarse al punto azeotrópico tal como se observa cuando la composición del alimento es de 0,60 y 0,70 molar (figuras 26 y 27)

### 5.6. Efecto de S/F y de la altura H para una concentración de 0,10 g CaCl<sub>2</sub>/mL glicerol

De acuerdo con la figura 29, para una concentración de agente de arrastre de 0,10 g CaCl<sub>2</sub>/mL glicerol, concentración inicial de alimentación de  $x_{\text{etanol}}=0,60$  y una misma relación S/F, la altura de la columna (H) influye directamente en la composición del destilado, a mayor altura de columna, mayor es la concentración del destilado.

**Figura 29**

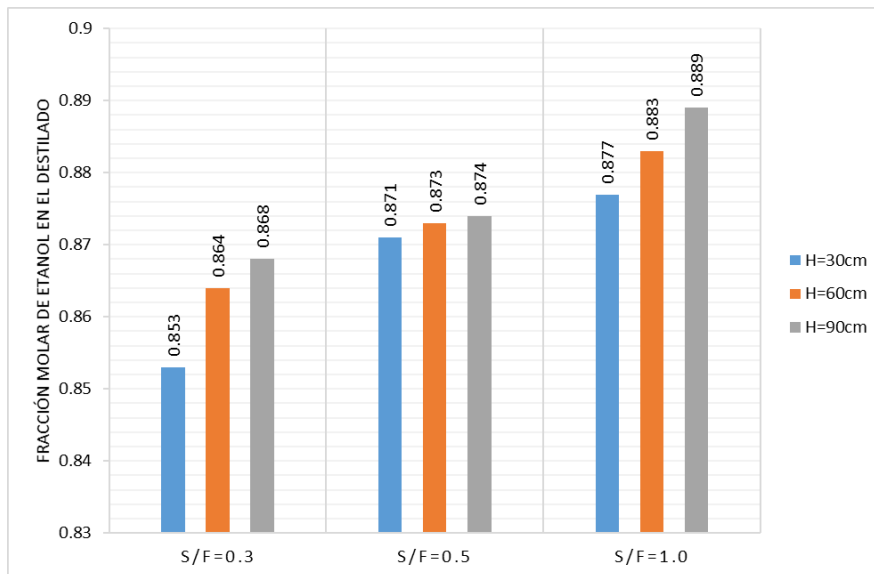
*Composición del destilado en función de S/F y de la altura de columna, H, para  $x_{\text{etanol}} = 0.60$*



*Nota.* Elaboración propia

**Figura 30**

Composición del destilado en función de  $S/F$  y de la altura de columna,  $H$ , para  $x_{etanol} = 0.70$

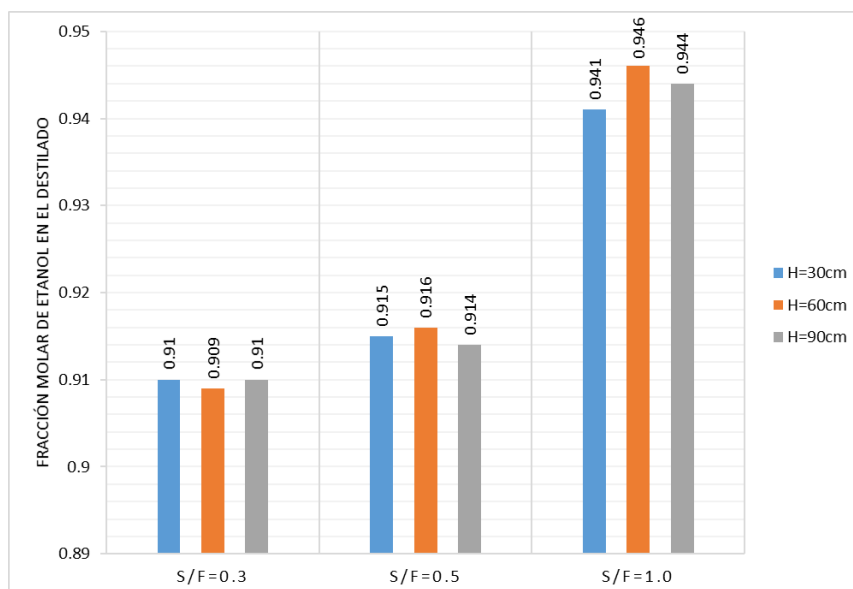


Nota. Elaboración propia

**Figura 31**

Composición del destilado en función de  $S/F$  y de la altura de columna,  $H$ , para

$x_{etanol} = 0.85$



Nota. Elaboración propia

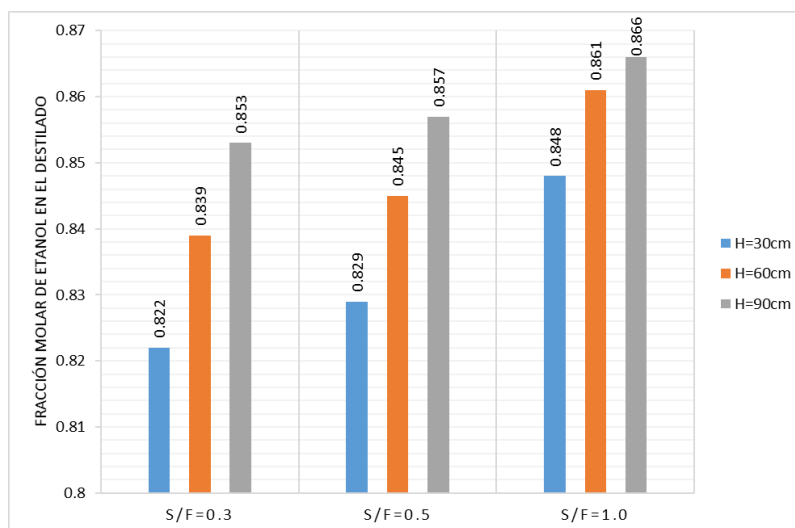
En la figura 30 de manera similar se evidencia que, para una concentración de agente de arrastre de 0,10 g CaCl<sub>2</sub>/mL glicerol, concentración inicial de alimentación de  $x_{\text{etanol}}=0,70$  y una misma relación S/F, la altura de la columna (H) también influye directamente en la composición del destilado. Por último, cuando  $x_{\text{etanol}}$  es 0,85 (figura 31) a iguales valores de S/F y composición del agente de arrastre, se aprecia que la altura no influye en la composición del destilado.

### 5.7. Efecto de S/F y de la altura H para una concentración de 0,20 g CaCl<sub>2</sub>/mL glicerol

De acuerdo con la figura 32, para una concentración de agente de arrastre de 0,20 g CaCl<sub>2</sub>/mL glicerol, concentración inicial de alimentación de  $x_{\text{etanol}}=0,60$  y una misma relación S/F, la altura de la columna (H) influye directamente en la composición del destilado, a mayor altura de columna, mayor es la concentración del destilado.

#### Figura 32

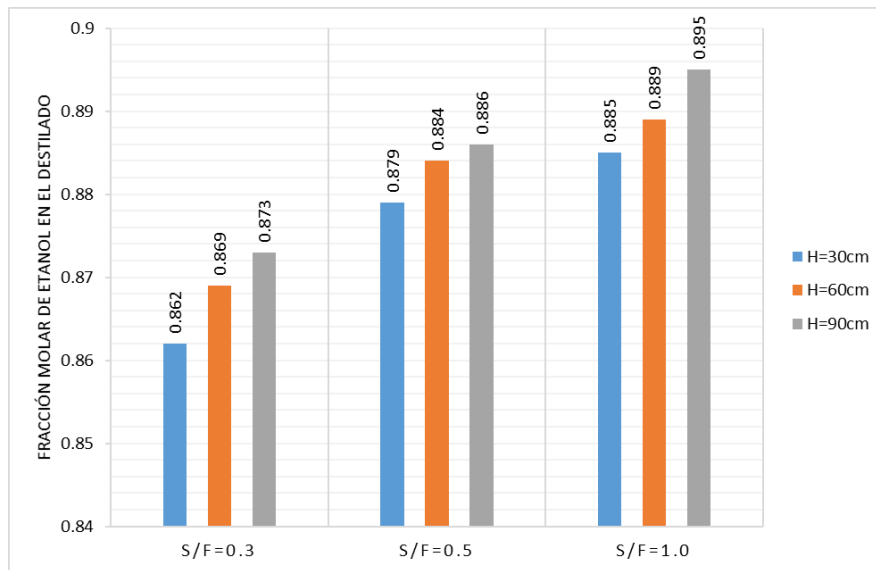
*Composición del destilado en función de S/F y de la altura de columna, H, para  $x_{\text{etanol}} = 0.60$*



*Nota.* Elaboración propia

**Figura 33**

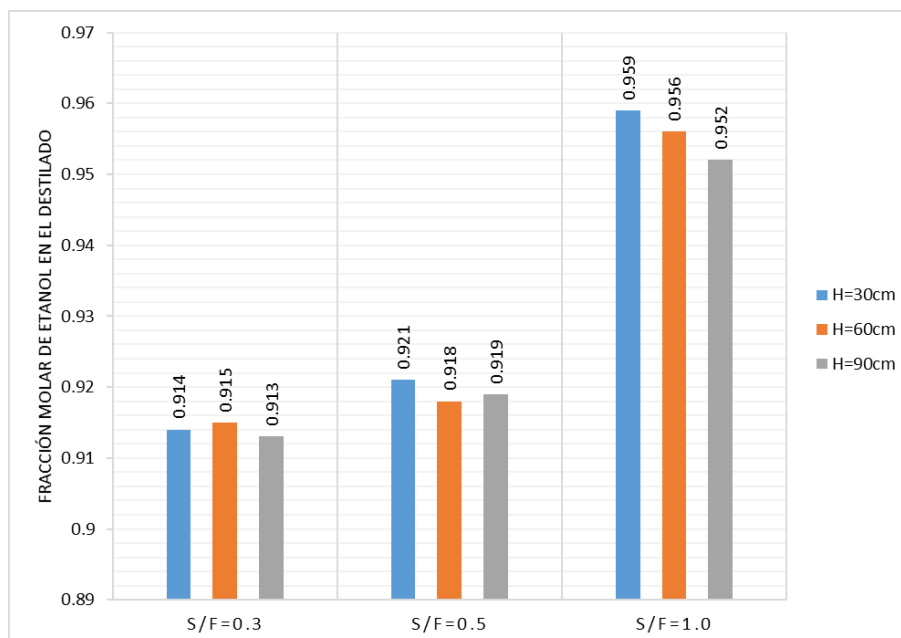
Composición del destilado en función de  $S/F$  y de la altura de columna,  $H$ , para  $x_{etanol} = 0.70$



Nota. Elaboración propia

**Figura 34**

Composición del destilado en función de  $S/F$  y de la altura de columna,  $H$ , para  $x_{etanol} = 0.85$



Nota. Elaboración propia

En la figura 33 de manera similar se evidencia que, para una concentración de agente de arrastre de 0,20 g CaCl<sub>2</sub>/mL glicerol, concentración inicial de alimentación de  $x_{\text{etanol}}=0,70$  y una misma relación S/F, la altura de la columna (H) también influye directamente en la composición del destilado. Por último, cuando  $x_{\text{etanol}}$  es 0,85 (figura 34) a iguales valores de S/F y composición del agente de arrastre se aprecia que la altura no influye en la composición del destilado.

### 5.8. Modelo de regresión lineal múltiple

De acuerdo con el análisis estadístico (Anexo C) la ecuación del modelo de regresión múltiple es:

$$y_{\text{etanol}} = 0,612 + 0,312 \cdot x_{\text{etanol}} + 0,037 \cdot S/F + 0,000225 \cdot H + 0,071(\text{g CaCl}_2/\text{mL glicerol})$$

Válida para el siguiente rango:

$$x_{\text{etanol}} = [0,60 - 0,85]$$

$$S/F = [0,3 - 1,0]$$

$$H = [30 - 90]$$

$$\text{g CaCl}_2/\text{mL glicerol} = [0,05 - 0,20]$$

El valor de VIF (factor de inflación de varianza) indica que las variables no están autocorrelacionadas (son independientes)

El coeficiente Beta estandarizado indica en términos jerárquicos qué variables independientes tienen mayor peso explicativo en relación a la variable dependiente ( $y_{\text{etanol}}$ ), en orden descendente estos pesos son:  $x_{\text{etanol}}$  (Beta=0,859), S/F (Beta=0,341), H (Beta=0,148) y finalmente g CaCl<sub>2</sub>/mL glicerol (Beta=0,135). Estas variables poseen un nivel de significación menor a 0,05 lo que permite asegurar que son lo suficientemente explicativas. El mayor efecto de predicción es del  $x_{\text{etanol}}$ , además, se comprobó que la relación entre  $y_{\text{etanol}}$  y estas cuatro variables es positiva.

Habiendo demostrado analíticamente que la composición de la alimentación ( $x_{\text{etanol}}$ ) es la variable que tiene mayor efecto en la predicción, interesa saber cuál es el efecto de las otras tres variables para conocer el comportamiento en las cercanías del punto azeotrópico para ello se ha hecho un análisis de regresión múltiple fijando  $x_{\text{etanol}}$ .

### 5.9. Modelo de regresión lineal múltiple para $x_{\text{etanol}} = 0,60$

La ecuación del modelo de regresión múltiple es:

$$y_{\text{etanol}} = 0,798 + 0,000422.H + 0,022.S/F + 0,054(\text{g CaCl}_2/\text{mL glicerol})$$

Válida para el siguiente rango:

$$S/F = [0,3 - 1,0]$$

$$H = [30 - 90]$$

$$\text{g CaCl}_2/\text{mL glicerol} = [0,05 - 0,20]$$

El valor de VIF indica que las variables no están autocorrelacionadas (son independientes)

La variable que más afecta a  $y_{\text{etanol}}$  es H (Beta= 0,667), seguida por S/F con Beta= 0,490 y finalmente g CaCl<sub>2</sub>/mL glicerol (Beta=0,249). Además, la relación entre  $y_{\text{etanol}}$  y estas tres variables es positiva. El mayor efecto de predicción es de H (66,7%), mientras que las variables S/F y g CaCl<sub>2</sub>/mL glicerol tienen menor efecto: 49% y 24,9% respectivamente

### 5.10. Modelo de regresión lineal múltiple para $x_{\text{etanol}} = 0,70$

La ecuación del modelo de regresión múltiple es:

$$y_{\text{etanol}} = 0,829 + 0,031.S/F + 0,000253.H + 0,077(\text{g CaCl}_2/\text{mL glicerol})$$

Válida para el siguiente rango:

$$S/F = [0,3 - 1,0]$$

$$H = [30 - 90]$$

$$g \text{ CaCl}_2/\text{mL glicerol} = [0,05 - 0,20]$$

Las variables son independientes y la variable que más afecta a  $y_{\text{etanol}}$  es S/F (Beta= 0,627), seguida por H con Beta= 0,358 y finalmente  $\text{CaCl}_2/\text{mL glicerol}$  (Beta=0,316). Además, se comprueba que la relación entre el  $y_{\text{etanol}}$  y estas tres variables es positiva. El mayor efecto de predicción es de S/F (62,7%), mientras que las variables H y  $\text{g CaCl}_2/\text{mL glicerol}$  tienen menor efecto: 35,8% y 31,6% respectivamente.

### 5.11. Modelo de regresión lineal múltiple para $x_{\text{etanol}} = 0,85$

La ecuación del modelo de regresión múltiple es:

$$y_{\text{etanol}} = 0,880 + 0,057 \cdot \text{S/F} + 0,081(\text{g CaCl}_2/\text{mL glicerol})$$

Válida para el siguiente rango:

$$\text{S/F} = [0,3 - 1,0]$$

$$g \text{ CaCl}_2/\text{mL glicerol} = [0,05 - 0,20]$$

Las variables S/F y  $\text{g CaCl}_2/\text{mL glicerol}$  son independientes. La variable H no fue significativa en este caso (Beta=0). La variable que más afecta a  $y_{\text{etanol}}$  es S/F (Beta= 0,842), seguida por  $\text{CaCl}_2/\text{mL glicerol}$  (Beta=0,246). Además, se comprueba que la relación entre  $y_{\text{etanol}}$  y estas dos variables es positiva. El mayor efecto de predicción es de S/F (84,2%), mientras que  $\text{g CaCl}_2/\text{mL glicerol}$  tienen menor efecto: 24,6%

A la luz de los resultados se puede decir que el sistema tiene doble comportamiento. Por debajo del punto azeotrópico las variables que más influyen en la composición del destilado son la altura de la columna y la relación S/F, en cambio en las cercanías del punto azeotrópico y por encima de él, la variable de mayor peso explicativo es fundamentalmente la relación S/F y la altura de columna no influye, esto se debe a que el sistema del balón de destilación está gobernado por las leyes del equilibrio pseudobinario que se desarrolla merced al glicerol y al

CaCl<sub>2</sub> en cambio el sistema de la columna está gobernado por las leyes el equilibrio netamente binario etanol-agua.

Si bien es cierto que el trabajo ha estado enmarcado dentro de la investigación básica, es importante señalar la utilidad práctica que de ella se deriva: el agente de arrastre Glicerol + CaCl<sub>2</sub> se presenta como una alternativa interesante para ser utilizado en la obtención de bioetanol anhidro por destilación extractiva, habría que trabajar en la gran escala con columnas de destilación en régimen continuo y hacer las adaptaciones tecnológicas pertinentes.



## VI. Conclusiones

- Mediante destilación extractiva utilizando glicerol + CaCl<sub>2</sub> como agente de arrastre se obtuvo etanol de 98,6% v/v de pureza.
- Mientras mayor es la composición de etanol en la alimentación, mayor es la composición del destilado.
- La relación Agente de arrastre/Alimentación (S/F) influye positivamente en la composición del destilado.
- A mayor concentración de CaCl<sub>2</sub> en el glicerol, mayor es el grado de separación de la mezcla etanol-agua.
- La ecuación del modelo de regresión múltiple es:  

$$y_{\text{etanol}} = 0,612 + 0,312 \cdot x_{\text{etanol}} + 0,037 \cdot S/F + 0,000225 \cdot H + 0,071(\text{g CaCl}_2/\text{mL glicerol})$$
 y el mayor peso explicativo está concentrado en la composición del alimento y en la relación Agente de arrastre/Alimentación.
- Para un alimento de fracción molar 0,60 en etanol, la ecuación de regresión múltiple es:  $y_{\text{etanol}} = 0,798 + 0,000422 \cdot H + 0,022 \cdot S/F + 0,054(\text{g CaCl}_2/\text{mL glicerol})$ , donde la variable que tiene el mayor efecto de predicción es la altura de la columna.
- Para un alimento de fracción molar 0,70 en etanol, la ecuación de regresión múltiple es:  $y_{\text{etanol}} = 0,829 + 0,031 \cdot S/F + 0,000253 \cdot H + 0,077(\text{g CaCl}_2/\text{mL glicerol})$ , donde la variable que tiene el mayor efecto de predicción es la relación S/F
- Para un alimento de fracción molar 0,85 en etanol, la ecuación de regresión múltiple es:  $y_{\text{etanol}} = 0,880 + 0,057 \cdot S/F + 0,081(\text{g CaCl}_2/\text{mL glicerol})$ , donde la variable que tiene el mayor efecto de predicción es la relación S/F.

- Para los destilados que superaron el punto azeotrópico se verificó que no hay relación entre la composición del destilado y la altura de la columna.

## VII. Recomendaciones

- Investigar la destilación extractiva con glicerol mezclado con otras sales de cationes divalentes a fin de evaluar el grado de separación del sistema etanol-agua, a la vez insistir en los ensayos con otros solventes no volátiles o mezclas de ellos y con líquidos iónicos.
- Ensayar cómo se comporta el sistema con valores bajos de composición de alimento, con otras relaciones agente de arrastre/alimentación y con otras composiciones de sal en el agente de arrastre.
- Ensayar diversas columnas rellenas de destilación batch con la finalidad de evaluar el efecto del diámetro de la columna y el efecto de los diferentes tipos y tamaños de empaques.
- Evaluar el comportamiento del sistema etanol-agua en pruebas de destilación extractiva en columna batch con platos.
- Hacer destilación extractiva en columna de destilación continua con el fin de evaluar el comportamiento del agente de arrastre al desplazarse en contracorriente con el vapor que asciende por la columna.
- Investigar sobre nuevas formas de análisis de etanol, métodos que no sean muy caros y donde no se utilice mucha muestra.

## VIII. Referencias

- Aldana, J. (2015). *Estudio experimental del equilibrio líquido - vapor de una mezcla de Propan - 2 - ol y Tolueno a 101.32 kPa* (Tesis de pregrado). Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Perú.
- Arellano, C. (2015). *Obtención de bioetanol a partir de materiales lignocelulósicos sometidos a hidrólisis enzimática* (Tesis de pregrado). Universidad Veracruzana, México.
- Ball, D. (2004). *Fisicoquímica*. México D.F., México: International Thomson Editores S.A.
- Bernal, C. A. (2006). *Metodología de la Investigación*. México D.F., México: Pearson Educación.
- BP Statistical Review of World Energy, 2021, 70<sup>th</sup> edition
- Banco Mundial. Recuperado de <https://datos.bancomundial.org/indicador/SP.POP.TOTL>. Marzo 2021.
- Chasoy, W. (2012). *Determinación experimental del equilibrio líquido-vapor del sistema etanol-agua-glicerina* (Tesis doctoral). Universidad Nacional de Colombia, Colombia.
- De Souza, W. L. R. (2012). *Estudo do desempenho de uma coluna de destilação recheada na produção de etanol anidro usando glicerol como solvente* (Tesis Doctoral). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Brasil.
- Decreto Supremo N° 021-2007-EM. Diario Oficial El Peruano, Lima, Perú, 18 de abril de 2007.

- Dirección de Normalización-INACAL (2017). NTP 321.126. Petróleo y derivados: alcohol carburante: etanol anhidro desnaturalizado para mezcla con gasolina uso motor. Especificaciones.
- Escalante, J. y Fuentes, H. (2014). *Estudio experimental de obtención de bioetanol a partir de residuos agrícolas de banano orgánico en Piura* (Tesis de pregrado). Universidad de Piura, Perú.
- García-Herreros, P., Gómez, J. M., Gil, I. D., & Rodríguez, G. (2011). Optimization of the design and operation of an extractive distillation system for the production of fuel grade ethanol using glycerol as entrainer. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(7), 3977-3985.
- Gil, I. D., García, L. C., & Rodríguez, G. (2014). Simulation of ethanol extractive distillation with mixed glycols as separating agent. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 31(1), 259-270.
- Gil, I. D., Uyazán, A. M., Aguilar, J. L., Rodríguez, G., & Caicedo, L. A. (2008). Separation of ethanol and water by extractive distillation with salt and solvent as entrainer: process simulation. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 25(1), 207-215.
- Hernández, R., Fernández, C., & Baptista, P. (2010). *Metodología de la investigación*. México: McGRAW-HILL. Interamericana Editores S.A.
- IEA, *Emisiones globales de CO2 relacionadas con la energía, 1990-2021*, IEA, Paris <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/global-energy-related-co2-emissions-1990-2021>
- Jardim, H. A. (2014). *Projeto, construção e desenvolvimento metodológico de um aparelho de destilação. Estudo de caso: produção de etanol anidro via destilação extrativa utilizando glicerol*. (Tesis de maestría). Universidade Federal de São Carlos, Brasil.

- Lauzurique, Y., Pérez, O., Zumalacárregui, L. y Rojas, D. (2017). Simulación de la destilación extractiva con sales para la obtención de etanol deshidratado. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 16(3).
- Lauzurique, Y., Zumalacárregui, L., Pérez, O. y Curbelo, A. (2016). Simulación de la destilación extractiva para la obtención de etanol anhidro empleando glicoles. *Ciencias Exactas y Naturales. Investigación*, 27(53)
- Lei, Z., Wang, H., Zhou, R., & Duan, Z. (2002). Influence of salt added to solvent on extractive distillation. *Chemical Engineering Journal*, 87(2), 149-156.
- Ley N° 28054 de promoción del mercado de biocombustibles. Diario Oficial El Peruano, Lima, Perú, 15 de julio de 2003.
- Lianzhong, Z., Bo, Y. y Weidong, Z. (2015). Vapor–Liquid Equilibrium of Water + Ethanol + Glycerol: Experimental Measurement and Modeling for Ethanol Dehydration by Extractive Distillation. *Journal of chemical & engineering data*, 60 (6), pp 1892-1899.
- López Jiménez, J. A., & Lozada Salgado, H. (2005). *Obtención de etanol anhidro a partir de un proceso de destilación con adición de electrolitos* (Tesis doctoral). Universidad Nacional de Colombia, Colombia.
- Matugi, K. (2013). *Produção de etanol anidro por destilação extrativa utilizando soluções salinas e glicerol* (Tesis de maestría). Universidade Federal de Sao Carlos, Brasil.
- Medina, M. A., Lara, L. & Aguilar, C. N. (2011). Aprovechamiento de materiales lignocelulósicos para la producción de etanol como carburante. *Revista Científica*, 3(6).
- McCabe, W.L. (2007). *Operaciones unitarias en ingeniería química*. Editorial McGraw-Hill Interamericana.
- Mendoza, D. F., & Riascos, C. A. M. (2015). Metodología para diseño, análisis y optimización termodinámica de columnas de destilación con intercambiadores de calor internos. *Revista mexicana de ingeniería química*, 14(2), 523-542.

- Mezzomo, H. (2014). *Destilação extrativa de etanol utilizando glicerol-modelagem termodinâmica, otimização e determinação de uma configuração ótima* (Tesis de maestría). Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul, Brasil.
- Muro, A. (2017). *Diseño y evaluación económica-financiera para la instalación de una planta industrial de etanol anhidro a partir de la vaina de algarroba con fines de exportación*. Tesis para optar el título de ingeniero industrial. Universidad Católica Santo Toribio de Mogrovejo. Lambayeque.
- Navarrete-Contreras, S., Sánchez-Ibarra, M., Barroso-Muñoz, F. O., Hernández, S., & Castro-Montoya, A. J. (2014). Use of glycerol as entrainer in the dehydration of bioethanol using extractive batch distillation: Simulation and experimental studies. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 77, 38-41.
- Ñaupas, H., Mejía, E., Novoa, E. y Villagómez, A. (2013). *Metodología de la investigación científica y elaboración de tesis*. Lima, Perú: Universidad Nacional Mayor de San Marcos.
- Otiniano, M. E. O., Romero, P., Guerrero, M., Linares, T., Salas, G. ,Lombira, J. y Cárdenas, J. (2014). Estudio experimental preliminar de la deshidratación del etanol con cloruro de sodio en un equipo de destilación discontinua con columna empacada de acero inoxidable. *Revista Peruana de química e Ingeniería Química*, 17(1), 29-35.
- Pandya, S. y Nair, N. (2017). Effect of salt in the separation of ethanol and water mixture. *International journal of advance research in engineering, science & technology*, volume 4, issue 5.
- Perry R.H., Chilton, C.H. (1963) *Chemical Engineers Handbook*, 4<sup>th</sup> ed. New York. Mc Graw Hill
- Prausnitz, J., Lichtenthaler, R., Gomes, E. (2000). *Termodinámica molecular de los equilibrios de fases*. Madrid, España: Pearson Education.

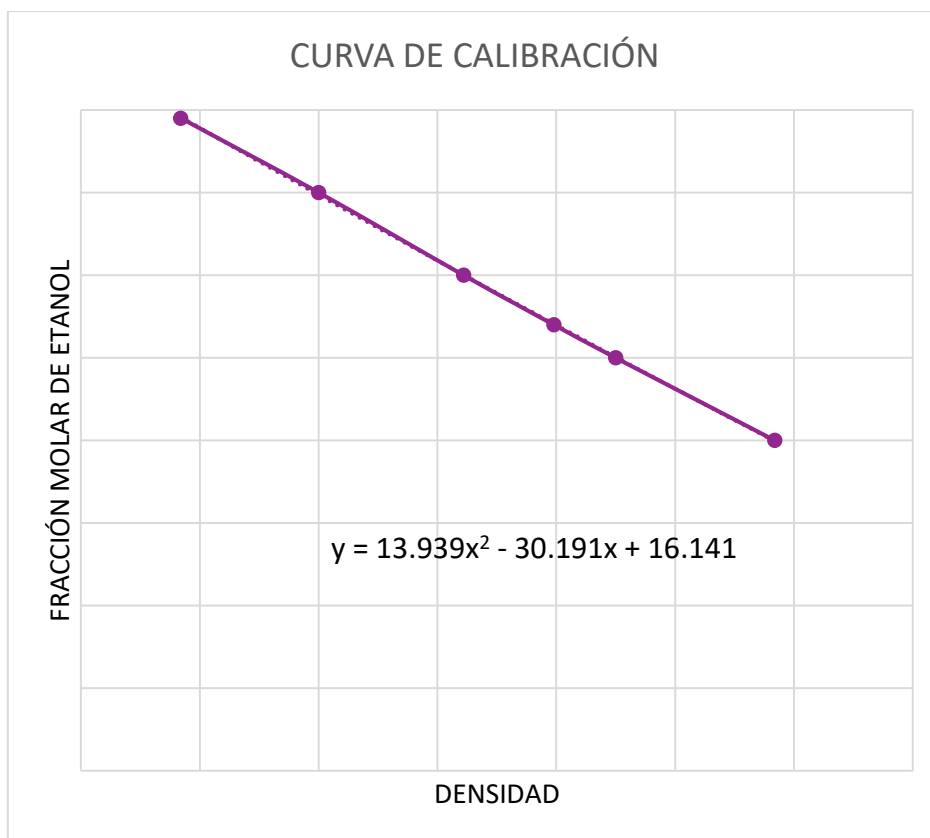
- Rios, L., & Marín, J. (2011). Equilibrio de fases para sistemas etanol-agua en presencia de polialcoholes y sales. *Dyna*, 78(165).
- Silva, F. L. G. D. (2009). *Valorização da glicerina como solvente da destilação extrativa para separação de azeótropo etanol-água* (Tesis de maestría). Universidade Católica de Pernambuco, Brasil.
- Soares, R. B., Pessoa, F. L. P., & Mendes, M. F. (2015). Dehydration of ethanol with different salts in a packed distillation column. *Process Safety and Environmental Protection*, 93, 147-153.
- Souza, W. L. R., Silva, C. S., Meleiro, L. A. C., & Mendes, M. F. (2016). Ethanol Dehydration in Packed Distillation Column using Glycerol as Entrainer: Experiments and HETP Evaluation. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 33(2), 415-426.
- Uyazán, A. M., Gil, I. D., Aguilar, J. L., Rodríguez, G., & Caicedo, L. A. (2004). Deshidratación del etanol. *Ingeniería e Investigación*, 24(3).
- Vásquez, C., Ruiz, C., Arango, D. C., Sánchez, M., Rios, L. A., & Restrepo, G. (2007). Producción de etanol absoluto por destilación extractiva combinada con efecto salino. *DYNA: revista de la Facultad de Minas. Universidad Nacional de Colombia*, 74(151), 53-59.



## IX. Anexos

### Anexo A

Curva patrón para evaluar la fracción molar de etanol en el destilado.



Fuente: Elaboración propia con datos tomados en el laboratorio

## Anexo B

### Fracción molar, fracción volumen (a 20 °C) y fracción masa de etanol en el sistema

#### etanol-agua

fracción molar	fracción volumen	fracción masa
0.800	0.928	0.911
0.810	0.932	0.916
0.820	0.937	0.921
0.830	0.940	0.926
0.840	0.944	0.931
0.850	0.948	0.935
0.860	0.952	0.940
0.870	0.956	0.945
0.880	0.959	0.949
0.890	0.963	0.954
0.900	0.967	0.958
0.910	0.970	0.963
0.920	0.974	0.967
0.930	0.977	0.971
0.940	0.980	0.976
0.950	0.984	0.980
0.960	0.987	0.984
0.970	0.990	0.988
0.980	0.994	0.992
0.990	0.997	0.996
1.000	1.000	1.000

Fuente: Elaboración propia.

Datos tomados de R.H. Perry, C.H. Chilton (1963)

## Anexo C

### Análisis Estadístico

#### 1. Modelo de regresión lineal múltiple

**ANOVA<sup>a</sup>**

Modelo	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
1 Regresión	,373	4	,093	921,672	,000 <sup>b</sup>
Residuo	,029	283	,000		
Total	,402	287			

a. Variable dependiente: ( $y_{\text{etanol}}$ )"

b. Predictores: (Constante), (g CaCl<sub>2</sub>/mL glicerol)", ( $x_{\text{etanol}}$ )", (H)", S/F

Anova de la regresión es significativo (p-value<0.05)

**Coefficientes<sup>a</sup>**

Modelo	Coeficientes no estandarizados		Coeficientes estandarizados	t	Sig.	95.0% intervalo de confianza para B		Estadísticas de colinealidad	
	B	Desv. Error				Límite inferior	Límite superior	Tolerancia	VIF
1 (Constante)	,612	,005		134,897	,000	,603	,621		
(H)	,000225	,000	,148	9,300	,000	,000	,000	1,000	1,000
S/F	,037	,002	,341	19,953	,000	,033	,040	,861	1,162
(g CaCl <sub>2</sub> /mL glicerol)"	,071	,009	,135	7,878	,000	,053	,088	,861	1,162
( $x_{\text{etanol}}$ )"	,312	,006	,859	54,124	,000	,301	,324	1,000	1,000

a. Variable dependiente: ( $y_{\text{etanol}}$ )"

La ecuación del modelo de regresión lineal múltiple es:

$$y_{\text{etanol}} = 0.612 + 0.312 \cdot x_{\text{etanol}} + 0.037 \cdot \text{S/F} + 0.000225 \cdot \text{H} + 0.071 \cdot (\text{g CaCl}_2/\text{mL glicerol})$$

A la vista de estos datos podemos asegurar que la variable que más afecta al  $y_{\text{etanol}}$  es el  $x_{\text{etanol}}$  (Beta=0.859), luego S/F (Beta=0.341), seguida por H con Beta= 0.148. g y finalmente CaCl<sub>2</sub>/mL glicerol (Beta=0.135). Además, podemos comprobar que la relación entre el  $y_{\text{etanol}}$  y estas 4 variables es positiva. El mayor efecto de predicción es del  $x_{\text{etanol}}$  (85.9%), mientras que las variables S/F, H y g CaCl<sub>2</sub>/mL glicerol tienen menor efecto: 34.1%, 14.8 % y 13.5%

respectivamente.

Se cumple los supuestos:

### Prueba de Kolmogorov-Smirnov para una muestra

		Standardized Residual
N		288
Parámetros normales <sup>a,b</sup>	Media	,0000000
	Desv. Desviación	,99300691
Máximas diferencias extremas	Absoluto	,032
	Positivo	,032
	Negativo	-,031
Estadístico de prueba		,032
Sig. asintótica(bilateral)		,200 <sup>c,d</sup>

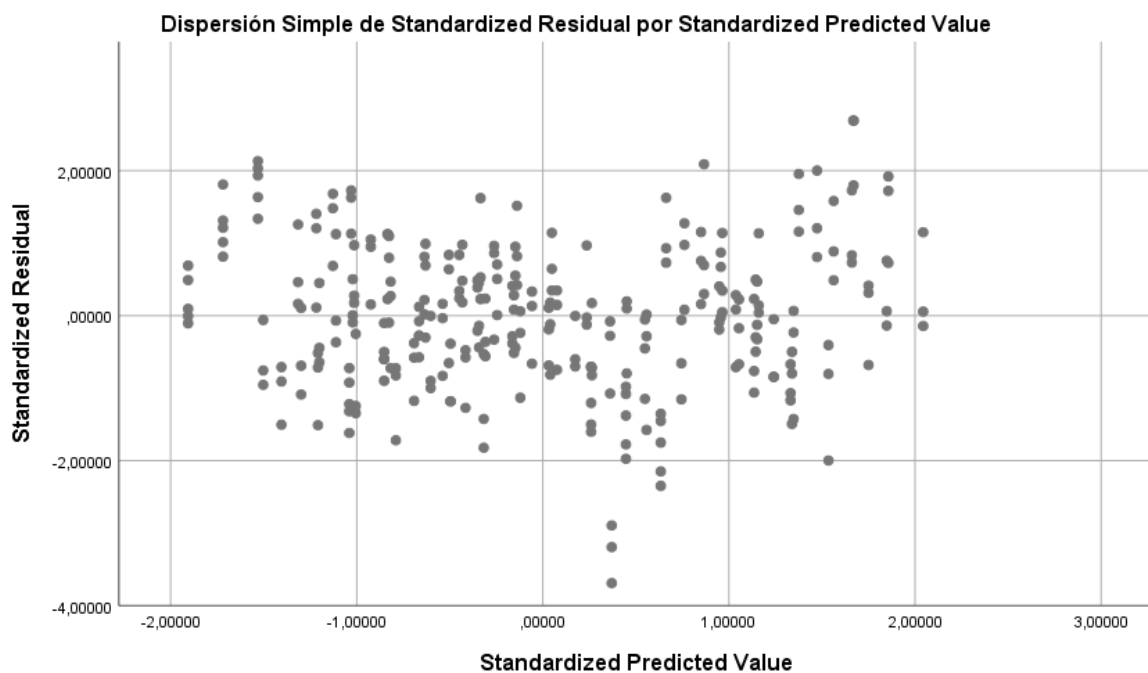
a. La distribución de prueba es normal.

b. Se calcula a partir de datos.

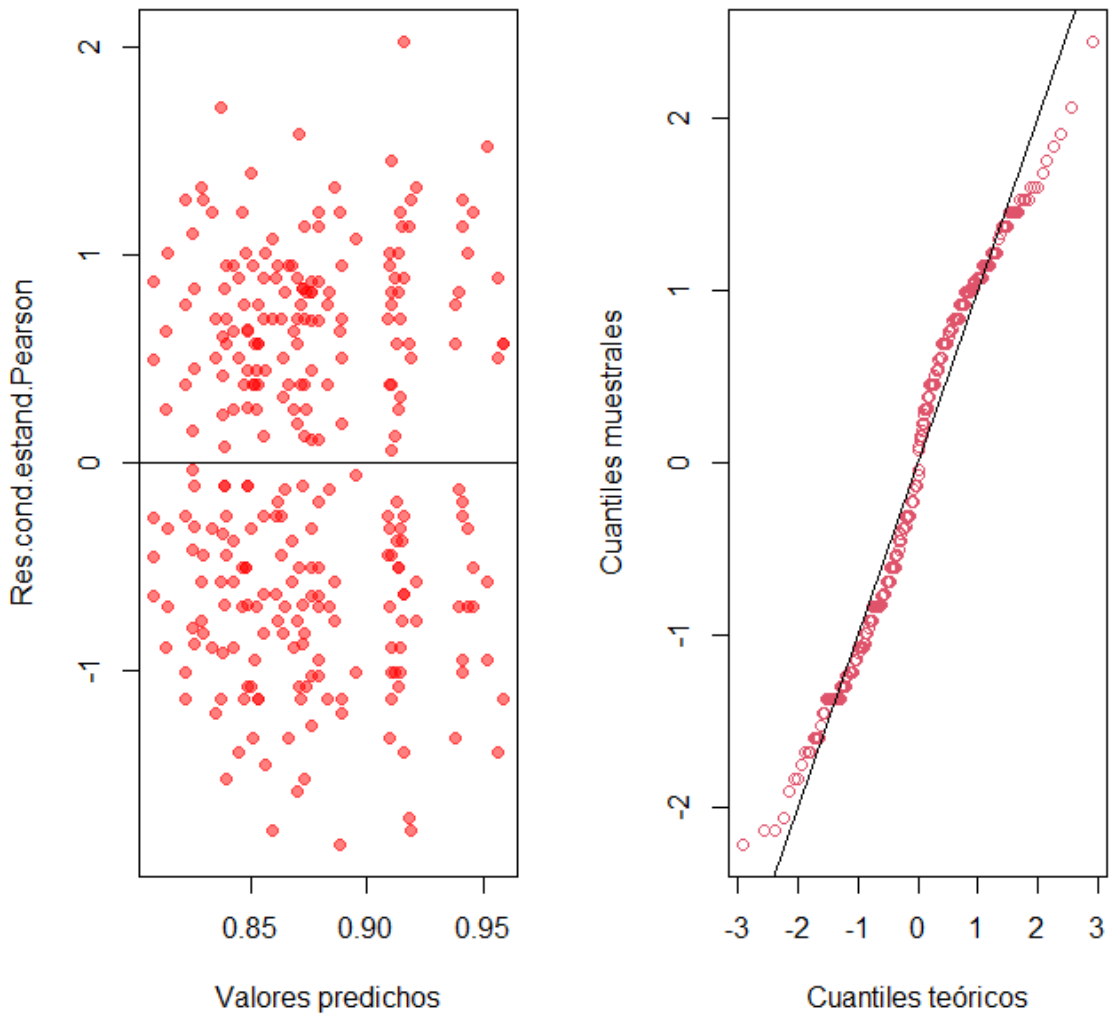
c. Corrección de significación de Lilliefors.

d. Esto es un límite inferior de la significación verdadera.

Normalidad de los residuales: p-value>0.05



Homogeneidad de varianzas.



### Análisis de la varianza

#### Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo III)

F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Modelo	0.40	89	4.5E-03	160.44	<0.0001
H_XETANOL_S/F_gCaCl2	0.40	89	4.5E-03	160.44	<0.0001
Error	0.01	198	2.8E-05		
Total	0.40	287			

## 2. Modelo de regresión lineal múltiple para $x_{\text{etanol}} = 0.60$

ANOVA <sup>a</sup>						
Modelo		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
1	Regresión	,019	3	,006	157,868	,000 <sup>b</sup>
	Residuo	,004	92	,000		
	Total	,023	95			

a. Variable dependiente: (yetanol)"

b. Predictores: (Constante), (g CaCl<sub>2</sub>/mL glicerol)", (H), S/F

Anova de la regresión es significativo (p-value<0.05)

Coeficientes <sup>a</sup>									
Modelo	Coeficientes no estandarizados		Coeficientes estandarizados		Sig.	95.0% intervalo de confianza para B		Estadísticas de colinealidad	
	B	Desv. Error	Beta	t		Límite inferior	Límite superior	Tolerancia	VIF
1 (Constante)	,798	,002		388,360	,000	,794	,802		
(H)	,000422	,000	,667	15,863	,000	,000	,000	1,000	1,000
S/F	,022	,002	,490	10,805	,000	,018	,026	,861	1,162
(g CaCl <sub>2</sub> /mL glicerol)"	,054	,010	,249	5,487	,000	,035	,074	,861	1,162

La ecuación del modelo de regresión lineal múltiple es:

$$y_{\text{etanol}} = 0.798 + 0.000422 \cdot H + 0.022 \cdot \text{S/F} + 0.054 \cdot (\text{g CaCl}_2/\text{mL glicerol})$$

A la vista de estos datos podemos asegurar que la variable que más afecta al  $y_{\text{etanol}}$  es H (Beta= 0.667), seguida por S/F con Beta= 0.490 y finalmente gCaCl<sub>2</sub>/mL glicerol (Beta=0.249). Además, podemos comprobar que la relación entre el  $y_{\text{etanol}}$  y estas 3 variables es positiva. El mayor efecto de predicción es de H (66.7%), mientras que las variables S/F y g CaCl<sub>2</sub>/mL glicerol tienen menor efecto: 49% y 24.9% respectivamente.

### Prueba de Kolmogorov-Smirnov para una muestra

		Standardized Residual
N		96
Parámetros normales <sup>a,b</sup>	Media	,0000000
	Desv. Desviación	,98408386
Máximas diferencias extremas	Absoluto	,066
	Positivo	,035
	Negativo	-,066
Estadístico de prueba		,066
Sig. asintótica(bilateral)		,200 <sup>c,d</sup>

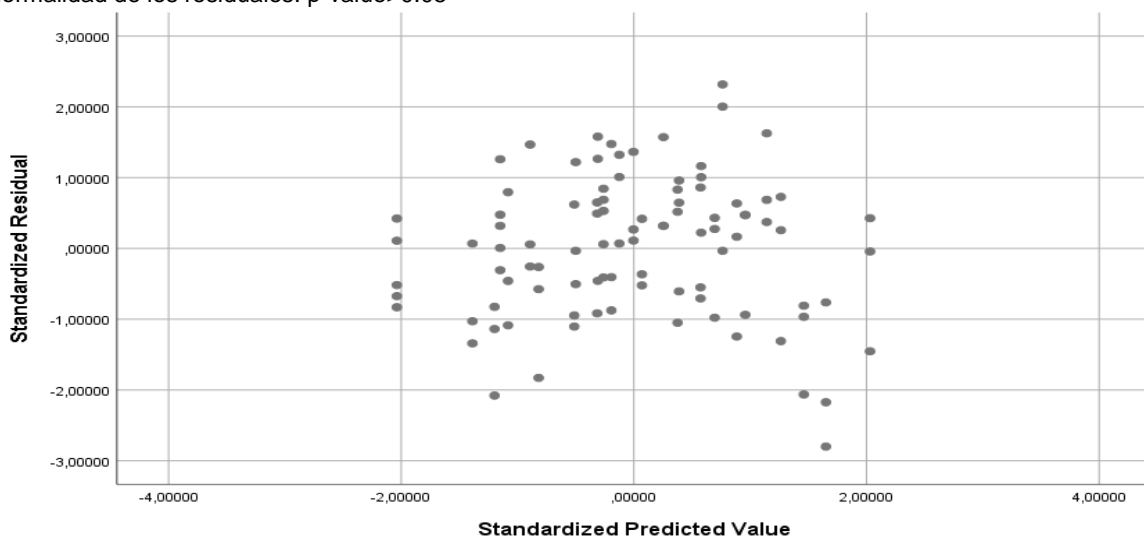
a. La distribución de prueba es normal.

b. Se calcula a partir de datos.

c. Corrección de significación de Lilliefors.

d. Esto es un límite inferior de la significación verdadera.

Normalidad de los residuales: p-value>0.05



Homogeneidad de varianzas.

### 3. Modelo de regresión lineal múltiple para $x_{\text{etanol}} = 0.70$

ANOVA <sup>a</sup>						
Modelo		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
1	Regresión	,022	3	,007	101,908	,000 <sup>b</sup>
	Residuo	,007	92	,000		
	Total	,029	95			

a. Variable dependiente: ( $y_{\text{etanol}}$ )"

b. Predictores: (Constante), (g CaCl<sub>2</sub>/mL glicerol)", (H), S/F

Coeficientes <sup>a</sup>									
Modelo	Coeficientes no estandarizados		Coeficientes estandarizados	t	Sig.	95.0% intervalo de confianza para B		Estadísticas de colinealidad	
	B	Desv. Error				Límite inferior	Límite superior	Tolerancia	VIF
1 (Constante)	,829	,003		302,463	,000	,824	,835		
(H)	,000253	,000	,358	7,130	,000	,000	,000	1,000	1,000
S/F	,031	,003	,627	11,609	,000	,026	,037	,861	1,162
(g CaCl <sub>2</sub> /mL glicerol)"	,077	,013	,316	5,838	,000	,051	,103	,861	1,162

a. Variable dependiente: ( $y_{\text{etanol}}$ )"

$$y_{\text{etanol}} = 0.829 + 0.031 * S/F + 0.000253 * H + 0.077 * (g \text{ CaCl}_2 / \text{mL glicerol})$$

A la vista de estos datos podemos asegurar que la variable que más afecta al  $y_{\text{etanol}}$  es S/F (Beta= 0.627), seguida por H con Beta= 0.358 y finalmente CaCl<sub>2</sub>/mL glicerol (Beta=0.316). Además, podemos comprobar que la relación entre el  $y_{\text{etanol}}$  y estas 3 variables es positiva. El mayor efecto de predicción es de S/F (62.7%), mientras que las variables H y g CaCl<sub>2</sub>/mL glicerol tienen menor efecto: 35.8% y 31.6% respectivamente

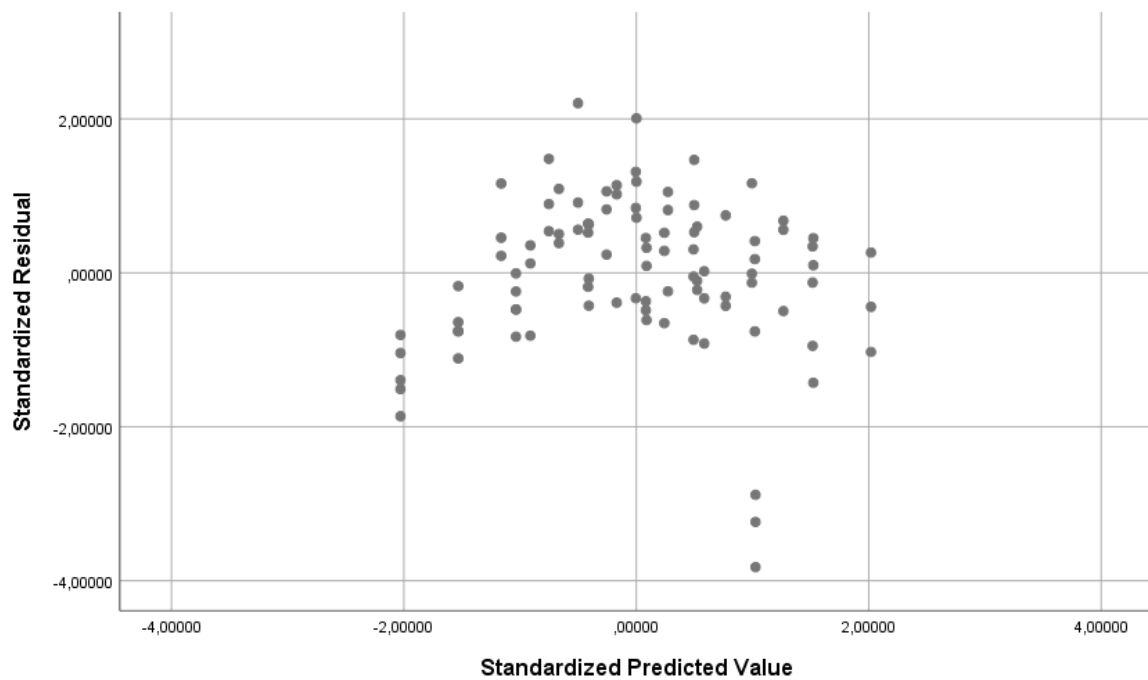


### Prueba de Kolmogorov-Smirnov para una muestra

		Standardized Residual
N		96
Parámetros normales <sup>a,b</sup>	Media	,0000000
	Desv. Desviación	,98408386
Máximas diferencias extremas	Absoluto	,077
	Positivo	,062
	Negativo	-,077
Estadístico de prueba		,077
Sig. asintótica(bilateral)		,190 <sup>c</sup>

- a. La distribución de prueba es normal.
- b. Se calcula a partir de datos.
- c. Corrección de significación de Lilliefors.

Normalidad de los residuales:  $p\text{-value} > 0.05$



Homogeneidad de varianzas.

#### 4. Modelo de regresión lineal múltiple para $x_{\text{etanol}} = 0.85$

		ANOVA <sup>a</sup>				
Modelo		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
1	Regresión	,049	3	,016	372,699	,000 <sup>b</sup>
	Residuo	,004	92	,000		
	Total	,053	95			

a. Variable dependiente: ( $y_{\text{etanol}}$ )"

b. Predictores: (Constante), (g CaCl<sub>2</sub>/mL glicerol)", (H), S/F

		Coeficientes <sup>a</sup>								
Modelo		Coeficientes no estandarizados		Coeficientes estandarizados		Sig.	95.0% intervalo de confianza para B		Estadísticas de colinealidad	
		B	Desv. Error	Beta	t		Límite inferior	Límite superior	Tolerancia	VIF
1	(Constante)	,880	,002		413,711	,000	,876	,884		
	(H)	,000	,000	,000	,000	1,000	,000	,000	1,000	1,000
	S/F	,057	,002	,842	27,178	,000	,053	,061	,861	1,162
	(g CaCl <sub>2</sub> /mL glicerol)"	,081	,010	,246	7,936	,000	,061	,101	,861	1,162

a. Variable dependiente: ( $y_{\text{etanol}}$ )"

$$y_{\text{etanol}} = 0.880 + 0.057 \cdot \text{S/F} + 0.081 \cdot (\text{g CaCl}_2/\text{mL glicerol})$$

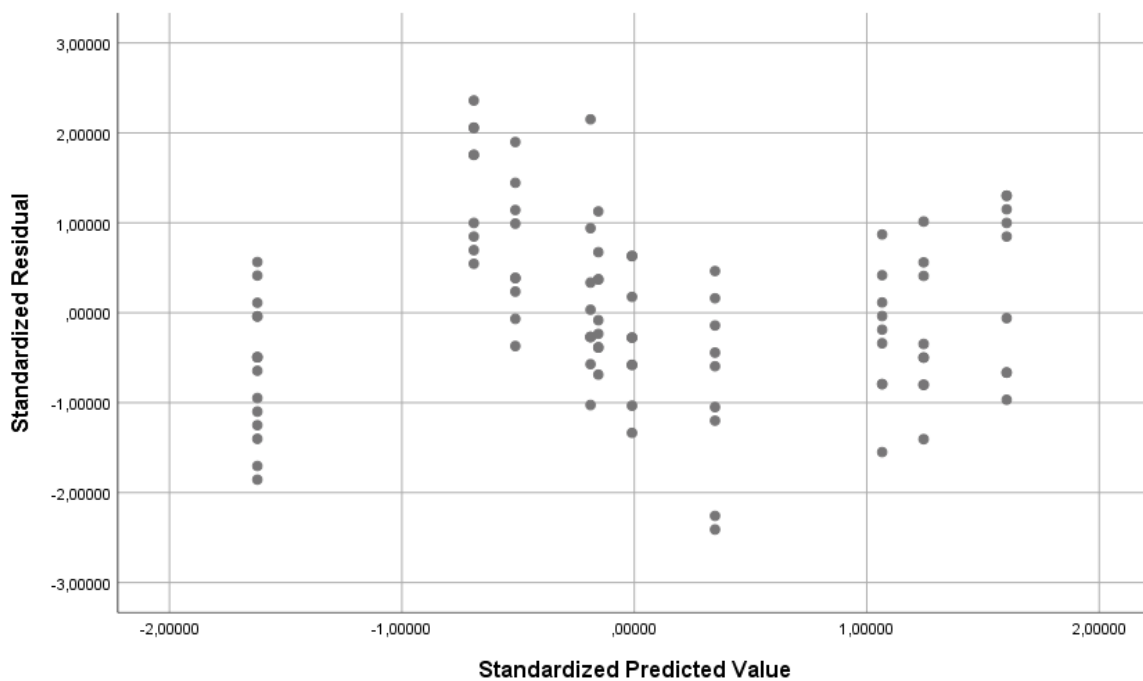
La variable H no fue significativa en este caso (Beta=0). A la vista de estos datos podemos asegurar que la variable que más afecta al  $y_{\text{etanol}}$  es S/F (Beta= 0.842), seguida por CaCl<sub>2</sub>/mL glicerol (Beta=0.246). Además, podemos comprobar que la relación entre el  $y_{\text{etanol}}$  y estas 2 variables es positiva. El mayor efecto de predicción es de S/F (84.2%), mientras que g CaCl<sub>2</sub>/mL glicerol tienen menor efecto: 24.6%

**Prueba de Kolmogorov-Smirnov para una muestra**

		Standardized Residual
N		96
Parámetros normales <sup>a,b</sup>	Media	,0000000
	Desv. Desviación	,98408386
Máximas diferencias extremas	Absoluto	,067
	Positivo	,067
	Negativo	-,041
Estadístico de prueba		,067
Sig. asintótica(bilateral)		,200 <sup>c,d</sup>

- a. La distribución de prueba es normal.
- b. Se calcula a partir de datos.
- c. Corrección de significación de Lilliefors.
- d. Esto es un límite inferior de la significación verdadera.

Normalidad de los residuales: p-value>0.05



Homogeneidad de varianzas.