

Efecto del agente másico de separación en destilación extractiva

Effect of the separation mass agent in extractive distillation

Bañuelos-Ruelas L.C.¹, Hernández-Calderón O.M.¹, Rubio-Castro E.¹, González-Llanes M.D.¹, Ortiz-del-Castillo J.R.^{1*}

¹Facultad de Ciencias Químico Biológicas, Universidad Autónoma de Sinaloa, Av. de las Américas S/N, Ciudad Universitaria, 80010, México.

RESUMEN

Procesos especiales de separación son requeridos para lograr separar una mezcla que presenta un azeótropo. En la destilación extractiva se añade un agente másico de separación (o solvente), logrando cambiar las condiciones de equilibrio. Así, es posible eliminar el punto azeotrópico, aunque se agrega un componente a la mezcla y será necesario diseñar un proceso de separación en dos etapas. En el presente trabajo se realizó un análisis termodinámico y de equilibrio para estudiar el efecto del agente de separación utilizado y su proporción en la mezcla etanol-agua, empleando para ello gráficas pseudobinarias. Los solventes probados fueron glicerina, etilenglicol y 1,3-propanodiol. Los cálculos termodinámicos se realizaron con el modelo de solución NRTL (por sus siglas en inglés: non-random two-liquid). Para la simulación rigurosa se empleó el simulador de procesos Aspen Plus (versión 11, Aspen Technology Inc., USA) acoplado al software numérico Matlab (versión 2017, MathWorks, USA). Al aumentar la cantidad de glicerina, el valor promedio de volatilidad aumentó de 3.41 a 5.76. Al aumentar la proporción de etilenglicol, la volatilidad se incrementó de 3.43 a 4.9. Por otro lado, al emplear 1,3-propanodiol, el promedio de volatilidad disminuyó de 2.83 a 2.26. Estos valores mostraron que el 1,3-propanodiol no funciona apropiadamente como agente de extracción, mientras que la glicerina mostró ser ligeramente mejor agente de extracción que el etilenglicol al proporcionar un mayor aumento en la volatilidad relativa.

Palabras clave: Destilación Extractiva, Volatilidad, Azeótropo.

ABSTRACT

Special separation processes are required to achieve the separation of a mixture that exhibits an azeotrope. In extractive distillation, a separation mass agent (or solvent) is added, changing the equilibrium conditions. Thus, it is possible to eliminate the azeotropic point, although an additional component is introduced into the mixture, requiring the design of a two-stage separation process. In this work, a thermodynamic and equilibrium analysis was conducted to study the effect of the separation agent and its proportion in the ethanol-water mixture, using pseudobinary diagrams. The tested solvents were glycerol, ethylene glycol, and 1,3-propanediol. Thermodynamic calculations were performed using the NRTL solution model. For rigorous simulation, the Aspen Plus process simulator (version 11, Aspen Technology Inc., USA) coupled with the Matlab numerical software (version 2017, MathWorks, USA) was employed. Increasing the amount of glycerol led to an increase in the average volatility from 3.41 to 5.76. Increasing the proportion of ethylene glycol resulted in a volatility increase from 3.43 to 4.9. On the other hand, using 1,3-propanediol, the average volatility decreased from 2.83 to 2.26. These values indicated that 1,3-propanediol is not suitable as an extraction agent, while glycerol showed to be a slightly better extraction agent than ethylene glycol by providing a higher increase in relative volatility.

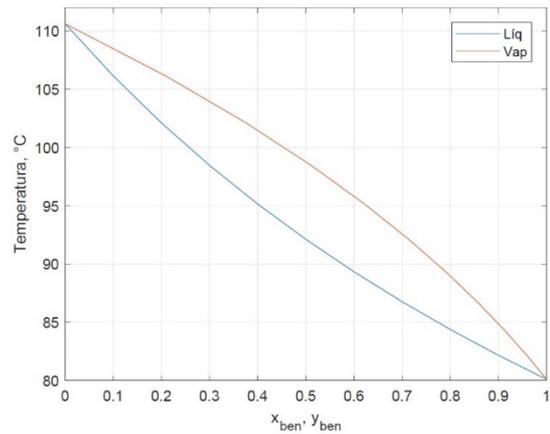
Palabras clave: Extractive Distillation, Volatility, Azeotrope

INTRODUCCIÓN

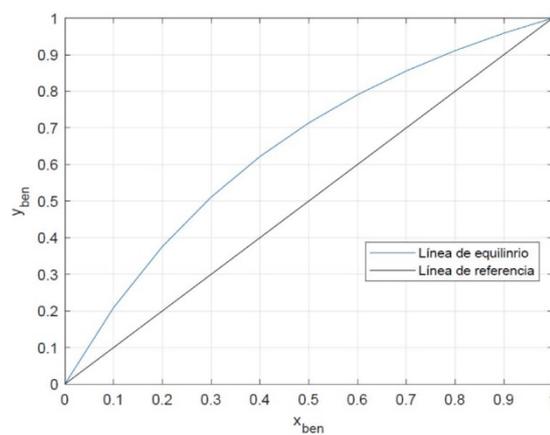
La palabra azeótropo proviene del griego y significa mezcla que no cambia su composición al hervir (Britannica, 2020). En las mezclas azeotrópicas, las composiciones del vapor y del líquido son iguales; por lo que un estado azeotrópico se ha definido como el estado en el cual la composición de cada componente es la misma en cada una de las fases coexistentes (Carravetta *et al.*, 2022). La azeotropía representa una alta no linealidad del equilibrio de fases de mezclas, debido a las fuertes interacciones moleculares (Carravetta *et al.*, 2022). En un diagrama de equilibrio líquido-vapor, un estado azeotrópico puede verse como un punto estacionario en la superficie de equilibrio del diagrama T-xy o el diagrama P-xy (Smith, 2016).

Una forma de mostrar el equilibrio líquido-vapor es empleando diagramas de equilibrio binario. En la Figura 1 se presentan los diagramas de equilibrio de la mezcla tolueno-benceno, la cual es una mezcla ideal que no presenta azeótropo. La separación de esta mezcla se puede lograr en una sola columna de destilación. En la Figura 1a se observa el diagrama de equilibrio T-xy, donde las líneas de equilibrio líquido-vapor se encuentran separadas, lo que indica que es posible separar completamente los componentes. Otra manera común de representar el equilibrio binario, para efectos de diseño, es el diagrama x-y; en la Figura 1b se observa que la línea de equilibrio forma una parábola, lo cual también indica que es posible separar completamente los componentes. En la Figura 1c se puede ver que la volatilidad relativa del benceno sobre el tolueno es prácticamente constante para todo el rango de composición de la mezcla.

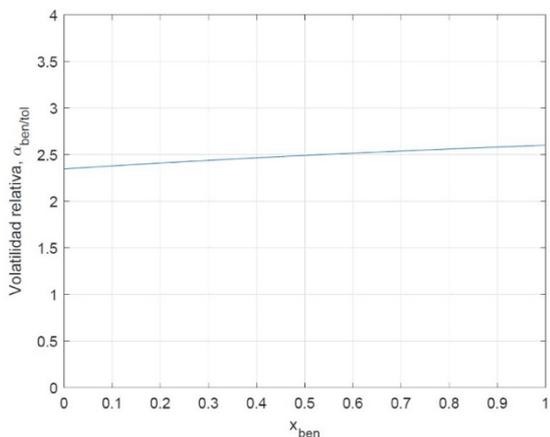
Por otro lado, la mezcla etanol-agua presenta un azeótropo. En la Figura 2 se presentan los diagramas de equilibrio de la mezcla etanol-agua. En la Figura 2a se observa la presencia del azeótropo de temperatura mínima a valores de concentración de etanol elevados, lo cual implica la imposibilidad de obtener purezas altas de etanol. Lo mismo se observa en la Figura 2b, donde la parábola toca la línea de referencia (la línea de 45 grados). La Figura 2c muestra que la volatilidad relativa del etanol-agua cambia drásticamente en función de la composición de la mezcla; teniendo valores muy altos a bajas concentraciones de etanol, y valores bajos en altas concentraciones de etanol. En este diagrama, el punto azeotrópico se muestra cuando la volatilidad llega a 1.



a)



b)



c)

Figura 1. Diagramas de equilibrio de la mezcla tolueno-benceno: a) T-x,y, b) x-y, c) volatilidad relativa-x.

En el diseño de procesos de separación, la destilación es la metodología preferida; sin embargo, cuando se presenta un azeótropo, es necesario emplear técnicas adicionales para lograr la separación. Una de ellas es la destilación extractiva, donde se utiliza un agente másico de separación para cambiar las condiciones de equilibrio y

lograr la separación completa. Los factores que afectan la destilación extractiva son la selección del agente de extracción y la cantidad a emplear del mismo. La selección de un buen agente de extracción logra incrementar convenientemente la eficiencia de la destilación extractiva y reducir el gasto energético. Debido a que la destilación extractiva tiene problemas del uso de grandes cantidades de solvente (agente de extracción), así como altos consumos de energía y baja eficiencia, se han desarrollado y optimizado solventes de alto rendimiento para mejorar esta situación (Pan *et al.*, 2019). Es por ello que es necesario realizar una selección del solvente considerando un análisis de equilibrio. Se han publicado trabajos (Luyben, 2008; Arenas-Grimaldo *et al.*, 2024) donde se demuestra que la elección del solvente afecta, incluso, el desempeño dinámico del sistema de separación.

El objetivo del presente trabajo fue determinar el efecto de la selección del agente másico de separación, así como la cantidad empleada para realizar el rompimiento del punto azeotrópico de la mezcla etanol-agua, logrando una separación de las especies completa (con un 99.9% de pureza). Este análisis de las separaciones se realizó a partir de sus propiedades termodinámicas y de equilibrio.

El equilibrio de fases establece la igualdad de los potenciales químicos de cada componente en cada fase en contacto (Gil *et al.*, 2014). Para poder modelar el equilibrio adecuadamente, es necesario establecer el tipo de componentes en la mezcla y las condiciones de operación. En el equilibrio líquido-vapor, a presiones bajas y teniendo componentes no polares, se puede modelar el equilibrio empleando la ley de Raoult (Gil *et al.*, 2014). Pero en el caso de tener componentes polares, la parte de líquido no es ideal y se ajusta empleando un modelo de solución. Son estas mezclas no ideales las que presentan los azeótropos, por ello, para representar correctamente la mezcla etanol-agua, se requiere emplear un modelo de solución.

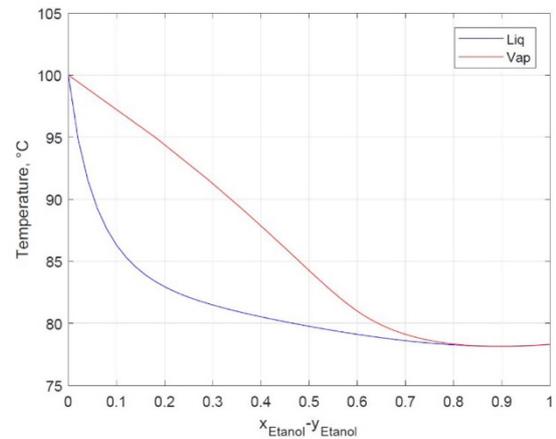
Teoría de modelos de solución

La expresión que modela el equilibrio líquido-vapor a presiones bajas y moderadas para mezclas polares es conocida como ley de Raoult modificada, y puede ser presentada por la siguiente ecuación (Smith *et al.*, 2008):

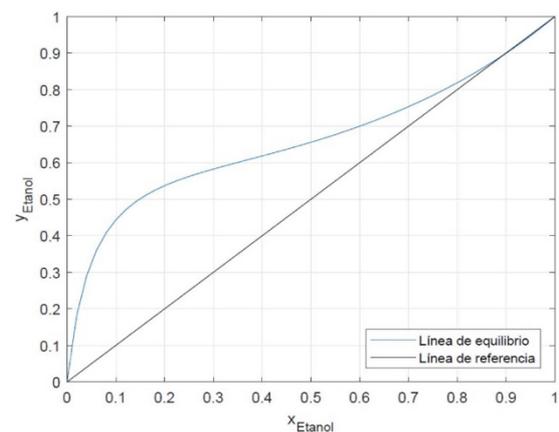
$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (1)$$

donde y_i es la composición en fase vapor del componente i , P es la presión del sistema, x_i es la composición en fase líquida del

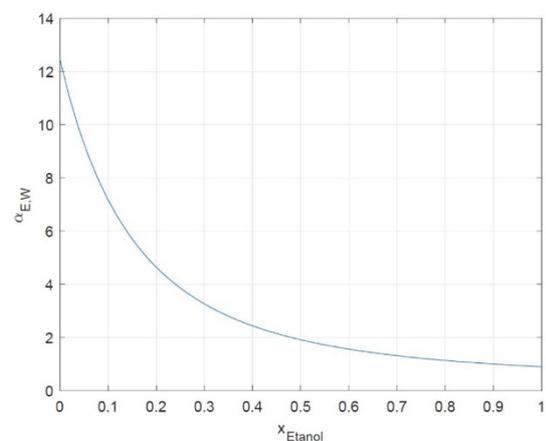
componente i , γ_i es el coeficiente de actividad del componente i , y P_i^{sat} es la presión de vapor del componente i .



a)



b)



c)

Figura 2. Diagramas de equilibrio de la mezcla etanol-agua: a) T-x, y; b) x-y; c) volatilidad relativa-x.

El coeficiente de actividad es una medida de la desviación de la idealidad de la mezcla, y es función tanto de la temperatura como de la composición. Las ecuaciones que se emplean para ajustar los valores de los coeficientes de actividad se llaman modelos de solución. Actualmente, se cuenta con un gran número de ecuaciones que permiten correlacionar los coeficientes de actividad con la temperatura y la composición, muchas de ellas basadas en modelos teóricos de interacción entre moléculas y otras más de origen meramente empírico.

Para la mezcla etanol-agua, se ha reportado que el modelo de solución NRTL (Non-Random Two-Liquid) es el más apropiado para ajustar el coeficiente de actividad (Lauzurique-Guerra *et al.*, 2017; Zhu *et al.*, 2020; Frolkova *et al.*, 2021; Plesu-Popescu *et al.*, 2021; Salman *et al.*, 2023; Arenas-Grimaldo *et al.*, 2024).

El modelo de solución NRTL (Non-Random Two-Liquid) introduce la idea de composición local desarrollada por Wilson en la que los múltiples tamaños moleculares y las fuerzas de interacción entre moléculas no permiten desarrollar una distribución completamente al azar de las moléculas de los componentes presentes en un sistema, generando composiciones locales. Este modelo NRTL fue propuesto por Renon y Prausnitz (Smith *et al.*, 2008) y es una herramienta para describir la actividad y el coeficiente de distribución de componentes en mezclas líquidas no ideales.

El modelo NRTL se basa en la suposición de que las interacciones moleculares en una mezcla líquida no son aleatorias y que los efectos de la no idealidad pueden ser descritos mediante la introducción de parámetros de interacción entre los componentes. Estos parámetros describen las fuerzas atractivas y repulsivas entre las moléculas en la mezcla. El modelo utiliza una ecuación que relaciona el coeficiente de actividad de un componente con los coeficientes de distribución de los demás componentes en la mezcla. La ecuación tiene en cuenta los parámetros de interacción mencionados anteriormente, así como las fracciones molares de los componentes en la mezcla.

El modelo NRTL ha demostrado ser útil en la predicción de propiedades termodinámicas y de equilibrio en sistemas de mezclas líquidas no ideales, como la destilación y la extracción líquido-líquido. Ya que la destilación extractiva combina estas dos técnicas de separación, el modelo NRTL resulta apropiado. El método NRTL incluye tres parámetros para un sistema binario y se escribe como:

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = \frac{G_{21} \tau_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{G_{12} \tau_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}}$$

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{G_{12} \tau_{12}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right]$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{G_{21} \tau_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right]$$

En este caso:

$$G_{12} = \exp(-\alpha \tau_{12}) \quad G_{21} = \exp(-\alpha \tau_{21})$$

y

$$\tau_{12} = \frac{b_{12}}{RT} \quad \tau_{21} = \frac{b_{21}}{RT}$$

donde α , b_{12} y b_{21} , son parámetros físicos para un par de especies en particular dependientes de la composición y temperatura.

Los parámetros del modelo NRTL para la mezcla etanol-agua se ajustaron de la base de datos DECHEMA (Gmehling *et al.*, 2014).

MATERIALES Y MÉTODOS

Para realizar este trabajo de simulación fue necesario el uso de computadoras con alta velocidad de procesamiento (procesador AMD Ryzen 9 5900X) y alta capacidad de memoria RAM (64 GB), ubicadas en el Laboratorio de Simulación de Procesos de la Facultad de Ciencias Químico Biológicas. Como software de tratamiento numérico para graficar y optimizar, se empleó Matlab versión 2017 de la compañía Mathworks, USA. Para la obtención de datos termodinámicos, así como la realización de las simulaciones rigurosas de procesos, se empleó el software Aspen Plus Versión 11 de la compañía Aspen Technology, USA.

Se seleccionó como caso de estudio una mezcla azeotrópica insensible a los cambios de presión, siendo esta la mezcla etanol-agua. La separación de la mezcla etanol-agua tiene un amplio interés, ya que el bioetanol se obtiene por fermentación acuosa. En el proceso de fermentación, la concentración de etanol alcanza un promedio entre el 10% y el 12% (v/v) como máximo (Tse *et al.*, 2021); y para poder emplearlo como biocombustible, debe estar libre de agua, por lo que la separación debe ser completa, con una pureza del 99.9% (Janković *et al.*, 2024).

Se compararon tres agentes de extracción para la mezcla en estudio: glicerina, etilenglicol y 1,3-propanodiol. Se elaboraron los diagramas de equilibrio para comparar la volatilidad relativa empleando cada solvente.

Las gráficas de equilibrio pseudobinarias se elaboraron para diferentes proporciones de solvente añadido. Estas gráficas fueron:

1. Gráficas T vs x, y.
2. Gráficas x vs y.
3. Gráficas de volatilidad relativa vs x.

El análisis que se realiza en cada tipo de gráfica se describe a continuación:

a) Gráficas T-x, y: Con ellas se analiza el punto azeotrópico y cómo se va separando al tener una mayor proporción del solvente, pero también se aprecia cómo cambia la temperatura por la proporción de solvente añadido.

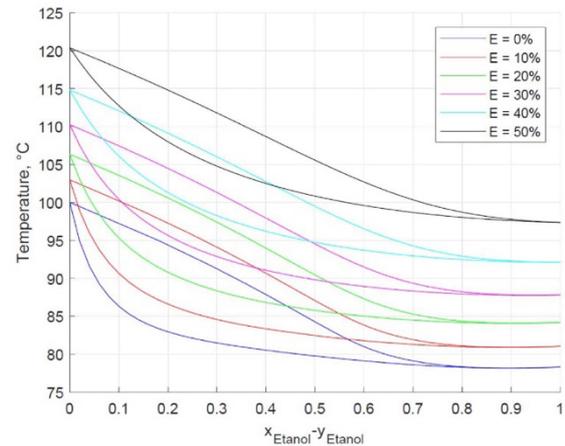
b) Gráficas x-y: Es la gráfica más común en el diseño de separaciones binarias. El azeótropo cruzaría la línea de 45 grados; en ella se analiza que al agregar el solvente se rompe el azeótropo al no cruzar la línea; sin embargo, en este tipo de gráfica no se aprecia el perfil de temperaturas.

c) Gráficas de volatilidad relativa-x: La volatilidad relativa entre los componentes a separar es función de la composición que se tiene; en el punto azeotrópico, cruza el valor de 1. En esta gráfica se analiza la proporción de solvente necesaria para que todos los valores sean mayores a 1. También se analiza la región de valores obtenidos, porque, aunque se rompa el azeótropo, sigue existiendo una gran varianza para diferentes composiciones.

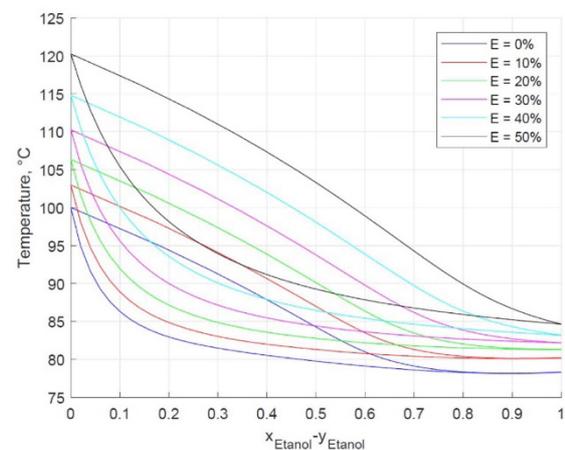
Todas las gráficas se elaboraron con el software Matlab 2017 a partir de los resultados obtenidos en Aspen Plus V11, empleando para los cálculos termodinámicos el modelo de solución NRTL, cuyos parámetros de interacción se obtuvieron de la base de datos DECHEMA (Souza *et al.*, 2013).

RESULTADOS

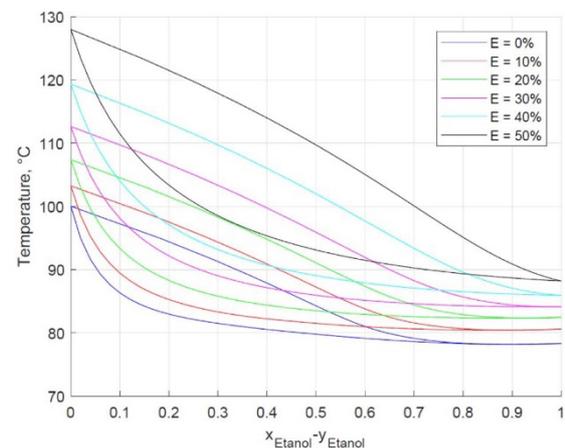
En la Figura 3 se muestran los diagramas de equilibrio pseudobinarios T-x,y a diferentes proporciones para los solventes estudiados (1,3-propanodiol, etilenglicol y glicerina). Se puede apreciar que, a medida que se aumenta la proporción del agente, se facilita la separación entre el etanol y el agua, eliminando el azeótropo cuando se emplean los solventes etilenglicol y glicerina, mientras que el 1,3-propanodiol va desplazando el punto azeotrópico. Sin embargo, se observa que esto ocurre a temperaturas más altas, por lo que se requerirá mayor energía para separar el agente y volver a emplearlo.



a)



b)

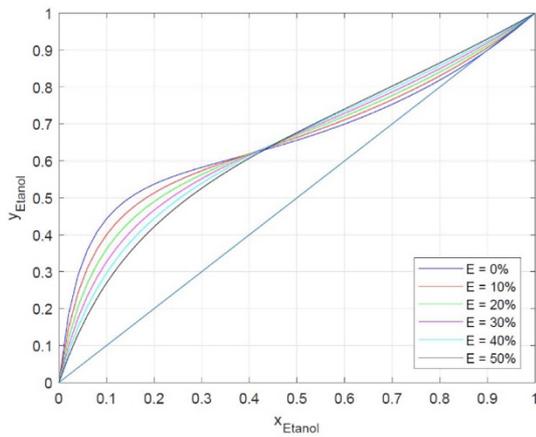


c)

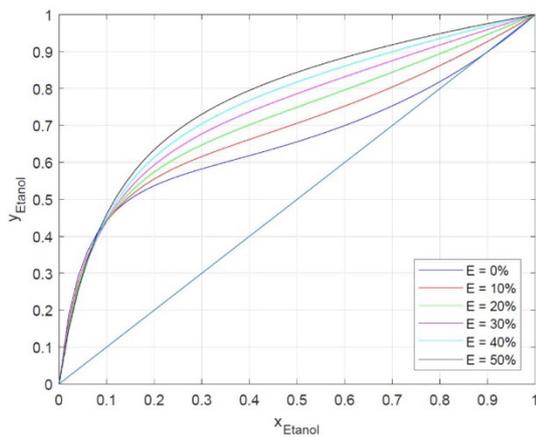
Figura 3. Gráficas pseudobinarias T-x,y a diferentes proporciones para los solventes: a) 1,3-propanodiol, b) etilenglicol y c) glicerina

En la Figura 4 se presentan los diagramas pseudobinarios x-y. En esta figura, también se aprecia que al aumentar la concentración del solvente se facilita la separación, siendo menor la mejoría cuando se emplea 1,3-propanodiol. Los diagramas x-y son normalmente

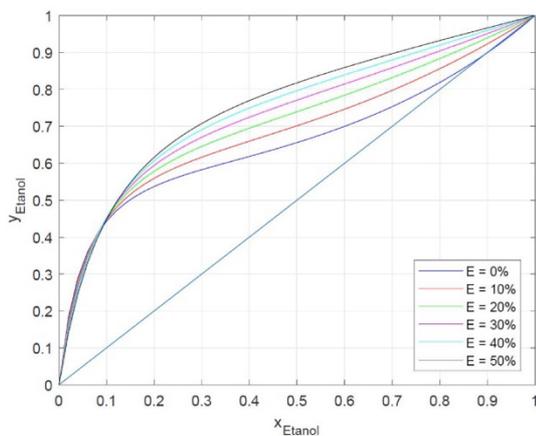
empleados para métodos gráficos binarios; sin embargo, en las líneas, no se puede saber el valor de la temperatura que le corresponde porque la separación se logra al aumentar el solvente, pero en un rango de temperatura diferente. Por eso, es necesario analizar la Figura 4 en conjunto con la Figura 3.



a)



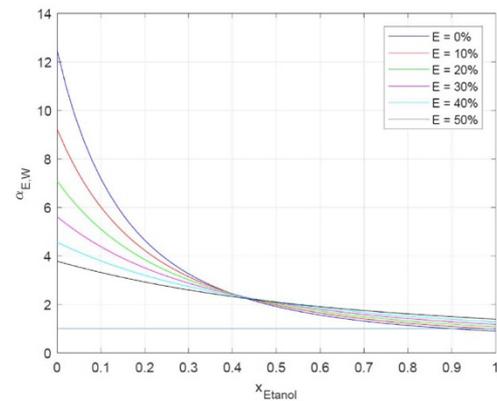
b)



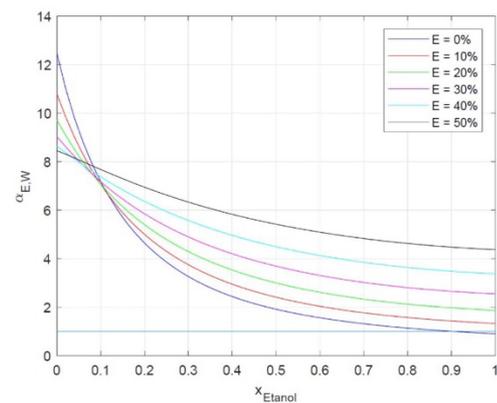
c)

Figura 4. Gráfica pseudobinaria x-y a diferentes proporciones para los solventes: a) 1,3-propanodiol, b) etilenglicol y c) glicerina.

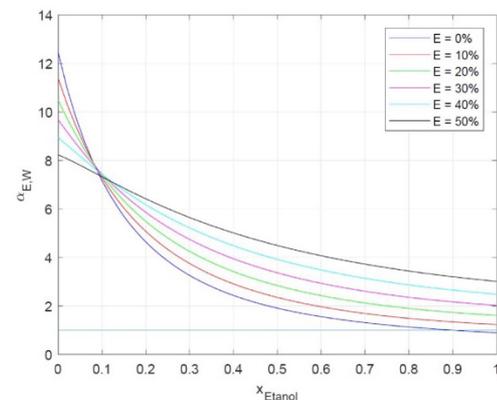
La volatilidad relativa en una mezcla azeotrópica cambia grandemente en función de la composición, llegando a ser 1.0 en el azeótropo. Este punto azeotrópico indica que la separación del componente es imposible. En una mezcla binaria azeotrópica, la volatilidad en función de la composición cruza por el valor de 1, ya que el componente cambia tanto su volatilidad que pasa de ser el pesado a ser el ligero y viceversa.



a)



b)



c)

Figura 5. Gráfica volatilidad relativa vs x a diferentes proporciones para los solventes: a) 1,3-propanodiol, b) etilenglicol y c) glicerina

En la Figura 5 se muestra la volatilidad relativa de la mezcla pseudobinaria etanol-agua a diferentes proporciones de los solventes. En dicha figura se aprecia que, al aumentar la cantidad de solvente, la varianza de la volatilidad disminuye y se aleja del 1, indicando que el azeótropo es superado desde valores pequeños de agente de extracción, en el caso de emplear el etilenglicol y la glicerina como solventes. Usando como solvente 1,3-propanodiol, no se logra alterar el azeótropo lo suficiente como para ser seleccionado como un buen solvente (Figura 5a).

DISCUSIÓN

El empleo de un agente de extracción apropiado permite la eliminación del punto azeotrópico. Sin embargo, los valores de volatilidad siguen siendo muy diferentes para poder ser considerados como constantes, algo que se asume en mezclas ideales, y es por ello que el diseño de la secuencia de separación sigue siendo no convencional, requiriendo configuraciones más complejas (Luyben, 2015). Sin embargo, con el empleo de un solvente es posible separar los componentes de la mezcla original en productos puros.

Vásquez *et al.* (2007) presentaron un trabajo sobre destilación extractiva de la mezcla etanol-agua donde emplearon varios solventes, pero utilizaron una sola concentración de solvente (10%). Además, reportan un solo valor de volatilidad relativa, siendo 1.57 al emplear etilenglicol. Este valor corresponde a una sola composición, lo cual es inapropiado, como se mostró aquí en la Figura 5, donde se muestra que la volatilidad varía en todo el rango de composición. López-Navarro (2018) propone a la volatilidad relativa como criterio importante en la selección de solvente. Sin embargo, también solo emplean una proporción de solvente, y reportan el valor de 2.6393 para la volatilidad relativa cuando se emplea glicerina y 2.6203 cuando se emplea etilenglicol.

En la Tabla 1 se presentan los valores de la volatilidad relativa promedio de la mezcla etanol-agua cuando son añadidas diferentes proporciones de solvente. Los valores promedios obtenidos en el presente trabajo son mayores en todas las proporciones de solvente a los mostrados en los trabajos previos. También en la tabla se puede observar que el valor del promedio de la volatilidad va aumentando al aumentar la proporción de glicerina (de 3.41 a 5.76) o etilenglicol (de 3.43 a 4.9), mientras que al emplear 1,3-propanodiol el promedio disminuye (de 2.83 a 2.26). Esto indica que el 1,3-propanodiol no es un agente de separación adecuado, mientras que la glicerina es el que mejor ayuda en la separación al proporcionar el mayor promedio de volatilidad.

Es importante agregar que, aunque el aumento de la proporción de solvente beneficia la separación, no es conveniente usar grandes cantidades, ya que posterior a la separación del etanol, será necesaria la recuperación del solvente, generando un gasto energético.

Tabla 1. Valor promedio de la volatilidad relativa etanol-agua

COMPONENTE	PORCENTAJE DE SOLVENTE EMPLEADO					
	0%	10%	20%	30%	40%	50%
1,3-propanodiol	3.1157	2.8335	2.6286	2.4746	2.3548	2.2571
Etilenglicol	3.1157	3.4304	3.7750	4.1402	4.5190	4.9025
Glicerina	3.1157	3.4102	3.8189	4.3437	4.9899	5.7647

CONCLUSIONES

Es posible realizar la separación de la mezcla azeotrópica etanol-agua en sus componentes puros, considerando la selección del agente de separación adecuado. La elección del solvente apropiado se llevó a cabo mediante el análisis de las propiedades de equilibrio, al comparar la facilidad de separación que se obtendría con cada solvente. El 1,3-propanodiol no sirve como agente de extracción para romper el azeótropo, mientras que tanto el etilenglicol como la glicerina lograron la eliminación del punto azeotrópico. La glicerina demostró ser el mejor agente de extracción al facilitar la separación, ya que se obtuvieron las mayores volatilidades relativas al emplearla, en comparación con las obtenidas al utilizar etilenglicol. Los valores de volatilidad promedio obtenidos fueron mayores en todos los casos en comparación con los reportados en las referencias, ya que no consideran la variabilidad en la volatilidad en todo el rango de composiciones.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Universidad Autónoma de Sinaloa por el apoyo económico otorgado para la realización de este proyecto a través del Programa de Fomento y Apoyo a Proyectos de Investigación (PROFAPI), con el proyecto PRO_A8_001.

CONFLICTO DE INTERÉS

Los autores de este trabajo declaran que no existe ningún conflicto de interés en la publicación de los resultados.

REFERENCIAS

Arenas-Grimaldo, C., Guerrero, J. G. A., Guerrero, C. E. M. and Segovia-Hernández, J. G. (2024). Design and control of a distillation sequence for the purification of bioethanol obtained from sotol

- bagasse (*Dasylirium* sp.). *Chemical Engineering Research and Design*, 203, 11-17. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2023.12.039>.
- Britannica, T. Editors of Encyclopaedia. (2020). azeotrope. Encyclopaedia Britannica. <https://www.britannica.com/science/azeotrope>. Acceso: Diciembre 20, 2023.
- Carravetta, V., de Abreu Gomes, A. H., Marinho, R. D. R. T., Öhrwall, G., Ågren, H., Björneholm, O. and de Brito, A. N. (2022). An atomistic explanation of the ethanol–water azeotrope. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 24(42), 26037-26045. <https://doi.org/10.1039/D2CP03145K>.
- Frolkova, A., Frolkova, A. and Gaganov, I. (2021). Extractive and auto-extractive distillation of azeotropic mixtures. *Chemical Engineering & Technology*, 44(8), 1397-1402. <https://doi.org/10.1002/ceat.202100024>.
- Gil, I. D.; García L. C. and Rodríguez G. (2014). Simulation of ethanol extractive distillation with mixed glycols as separating agent. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 31, 259 – 270. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322014000100024>.
- Janković, T., Straathof, A. J. J., McGregor, I. R. and Kiss, A. A. (2024). Bioethanol separation by a new pass-through distillation process. *Separation and Purification Technology*, 336, 126292. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.126292>.
- Lauzurique-Guerra, Y., Pérez-Ones, O., Zumalacárregui-de Cárdenas, L. and Rojas-Mateo, D. (2017). Simulación de la destilación extractiva con sales para la obtención de etanol deshidratado. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 16(3), 1053-1064. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=62053304029>.
- López-Navarro, D. L. (2018). Criterios de selección para un agente material de separación en un proceso de deshidratación de etanol por destilación extractiva, *Revista Semilleros: Formación Investigativa*, 4(1). <https://hdl.handle.net/20.500.11839/7735>.
- Luyben, W. L. (2008) Effect of solvent on controllability in extractive distillation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(13), 4425-4439. <https://doi.org/10.1021/ie701757d>.
- Luyben, W. L. (2015) Improved design of an extractive distillation system with an intermediate-boiling solvent. *Separation and Purification Technology*, 156, 336-347. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.10.020>.
- Pan, Q., Shang, X., Li, J., Ma, S., Li, L. and Sun, L. (2019). Energy-efficient separation process and control scheme for extractive distillation of ethanol-water using deep eutectic solvent. *Separation and Purification Technology*, 219, 113-126. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.03.022>.
- Plesu-Popescu, A. E., Pellin, J. L., Bonet, J. and Llorens, J. (2021). Bioethanol dehydration and mixing by heterogeneous azeotropic distillation. *Journal of Cleaner Production*, 320, 128810. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128810>.
- Salman, M., Javed, N., Liu, X. and He, M. (2023). Azeotrope separation of ethyl propionate and ethanol by extractive distillation and pressure swing distillation method. *Separation and Purification Technology*, 311, 123361. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123361>.
- Smith, J., Van Ness, H. C. and Abbott, M. M. (2008). *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*. 7a. ed. McGraw-Hill Interamericana.
- Smith, R. (2016). *Chemical Process Design and Integration*. 2nd Edition. Jhon Wiley & Son, England.
- Souza, W. L. R., Silva, C. S., Meleiro, L. A. C. and Mendes, M. F. (2013). Vapor–liquid equilibrium of the (water+ethanol+glycerol) system: experimental and modelling data at normal pressure. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 67, 106-111. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.07.012>
- Tse, T. J., D. J. Wiens. and M. J. T. Reaney. (2021). Production of bioethanol—A Review of factors affecting ethanol yield. *Fermentation*, 7(4): 268. <https://doi.org/10.3390/fermentation7040268>.
- Vásquez, C., Ruiz, C., Arango, D., Caicedo, R., Sánchez, M., Ríos, L. and Restrepo, G. (2007). Producción de etanol absoluto por destilación extractiva combinada con efecto salino. *Dyna*, 74(151), 53-59. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=49615107>.
- Zhu, Z., Yu, X., Ma, Y., Yang, J., Wang, Y., Cui, P. and Li, X. (2020). Efficient extractive distillation design for separating binary azeotrope via thermodynamic and dynamic analyses. *Separation and Purification Technology*, 238, 116425. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116425>.