

Simulación de deshidratación de etanol usando derivados de la industria de biodiesel.

Melanie Wheeler¹, Paula Z. Araujo¹, María Rosa Hernandez¹

(1) *Depto. de Ing. de Procesos y Gestión Industrial. FACET. Universidad Nacional de Tucumán.*

rhernandez@herrera.unt.edu.ar

RESUMEN

En 2006, la Argentina sancionó la Ley 26.093 (Infoleg, 2013) de Promoción de Biocombustibles que fija un porcentaje mínimo de 5% de etanol en las naftas.

Uno de los procesos típicos de producción de alcohol se realiza por la fermentación de melaza proveniente de la caña de azúcar. La mezcla de alcohol-agua producida debe ingresar en un proceso de separación. La destilación, puede representar la tercera parte de los costos de capital y más de la mitad del total del consumo de energía. Consecuentemente, el diseño y optimización de estos procesos tienen un gran impacto en la economía del proceso total.

Para la obtención de etanol anhidro son necesarios métodos de separación que rompan el azeótropo tales como, destilación extractiva y azeotrópica. En estos casos es necesario agregar un agente de separación másico (solvente).

La selección del solvente depende de la predicción de propiedades de equilibrio. La importancia de encontrar un modelo para estimar las propiedades termodinámicas que se ajuste a la realidad radica en que pequeñas desviaciones en los valores de equilibrio conducen a grandes errores en los resultados de la simulación de la destilación y en las condiciones de operación óptimas.

El propósito de este trabajo es realizar la simulación de procesos de separación utilizando el simulador de procesos UniSim[®] para la producción de etanol anhidro usando como solvente glicerol mediante destilación extractiva.

INTRODUCCIÓN

Actualmente se considera al etanol como un ejemplo exitoso del cambio del paradigma “fuentes fósiles de energía” a “biocombustibles”. El uso de etanol como combustible para el transporte se inició en 1970, durante la “crisis del petróleo”. Entre los diferentes combustibles alternativos, el etanol es uno de los más adecuados para los motores de explosión: se produce a partir de fuentes renovables y no contiene las impurezas presentes en productos derivados del petróleo, tales como compuestos azufrados y aromáticos cancerígenos, que son las principales fuentes de contaminación en las grandes áreas metropolitanas (Hsieh, 2012).

En 2006, la Argentina sancionó la Ley 26.0931 de Promoción de Biocombustibles que fija un porcentaje obligatorio de etanol en las naftas. En la Argentina, gran parte del etanol que se produce, proviene de la industrialización de la

caña de azúcar, constituyendo un coproducto de la producción de azúcar.

El proceso típico de producción de alcohol en las destilerías se realiza a partir de la fermentación de melaza. La mezcla de alcohol agua producida debe ingresar en un proceso posterior de separación. Estos procesos forman parte, en general, de las etapas que más inciden en el costo final de los productos. Entre los más usados está la destilación simple que puede representar la tercera parte de los costos de capital y más de la mitad del total del consumo de energía. Consecuentemente, el diseño y optimización de estos procesos tienen un gran impacto en la economía del proceso total. Sin embargo, las columnas de destilación simples no son capaces de manejar mezclas azeotrópicas.

Por esta razón, para obtener un producto con un grado de pureza más alto, las columnas de destilación simples deben asociarse con otros métodos de separación para romper el azeótropo etanol-agua tales como destilación extractiva

(Black, 1974) (Lee, 1985), destilación azeotrópica (Ham, 1990) o destilación utilizando dos presiones.

Los solventes han sido usados para separar mezclas azeotrópicas binarias en sus componentes constituyentes puros desde hace un siglo. La primera aplicación exitosa fue descubierta por Young (1902) que logró obtener alcohol puro usando benceno como solvente. Muchos compuestos tales como hexano (Gomis, 2007), tetraetilenglicol (Ravagnani, 2010), glicerol (Lee, 1985), iso-octano (Font, 2003) entre otros, han sido propuestos como solventes para reemplazar el benceno debido a su naturaleza cancerígena.

En la búsqueda de solventes para ser usados en la destilación extractiva se analizará el uso de glicerol (Pla-Franco, 2013) (Uyazán, 2006) (Gil, 2012) resultando de interés su aplicación por ser un derivado de la industria de biodiesel. Los esquemas de separación por destilación convencionales consisten de un sistema de concentración-rectificación seguido por un sistema de deshidratación en donde se obtiene etanol anhidro (Luyben, 2012). Existen en la práctica distintos esquemas variando el número de unidades de proceso y condiciones de operación.

MODELO TERMODINÁMICO

El modelo termodinámico que se utiliza debe predecir el azeótropo homogéneo que forma la mezcla etanol-agua a presión atmosférica, dicho azeótropo es de mínima temperatura de ebullición a 78,15°C cuya composición es aproximadamente 89% molar en etanol.

El modelo de propiedades físicas de NRTL se utiliza para describir la no idealidad de la fase líquida, mientras que la fase vapor se supone ideal. Los parámetros de NRTL fueron extraídos, según el solvente estudiado, de la base de datos del simulador UniSim®.

DESTILACIÓN EXTRACTIVA

La destilación de extracción se utiliza para separar azeótropos y mezclas con puntos de ebullición cercanos. En este proceso se agrega un solvente a la columna de destilación, este se selecciona para que uno de los componentes pase a él en forma selectiva modificando la volatilidad relativa entre los componentes. La característica principal de dicho solvente es que no presenta la formación de un azeótropo con ninguno de los componentes de la mezcla que se requiere separar.

Por lo tanto, en la destilación extractiva se dispone de dos columnas de destilación consecutivas. La primera será la columna extractiva, donde ingresa el solvente y la mezcla a separar, por el destilado se obtiene uno de los componentes puros y el producto de fondo alimenta la segunda columna, recuperando el agente extractivo adicionado.

La destilación extractiva presenta la ventaja de no dejar trazas del solvente de separación en el producto de interés, por lo que es aplicada en la deshidratación y recuperación del etanol. Además es una de las técnicas más utilizadas por el bajo consumo de energía (Dias, 2009).

SIMULACIÓN

Con el objetivo de obtener etanol anhidro utilizando destilación extractiva se simuló dos columnas de destilación consecutivas. En la primera, denominada columna deshidratadora, se alimenta la mezcla etanol-agua en las condiciones azeotrópicas (etanol 96°GL T= 78, 15 °C) en una de las etapas intermedias y el agente extractivo en una etapa superior cercana al condensador. El producto obtenido en la parte superior de la columna, destilado, es el etanol deshidratado hasta un cierto grado y el producto de fondo, el cual contiene agua y agente extractivo, se alimenta a la segunda columna llamada recuperadora con el objetivo de separar el solvente adicionado para su posterior recirculación.

El diagrama esquemático correspondiente a este estudio se presenta en la figura 1.

Para realizar las simulaciones de este proceso se empleó el simulador UniSim®.

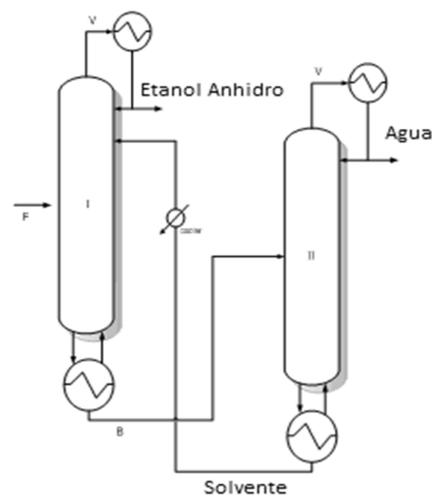


Figura 1. Esquema de destilación extractiva

Destilación extractiva con glicerol

Con el objetivo de obtener etanol anhidro usando glicerol como agente extractivo, se realizaron las simulaciones con el modelo termodinámico NRTL empleando los parámetros contenidos en la base de datos del simulador UniSim®. Como una primera aproximación a las condiciones de operación se realizó la simulación utilizando las condiciones propuestas por Gil (2012). En este caso se realizó una modificación debido a la falta de parámetros en la base de datos del simulador. Esto se refiere al cálculo de los parámetros correspondientes al modelo de NRTL

utilizando el modelo termodinámico de UNIFAC, opción que permite el mismo simulador.

Las condiciones de operación determinadas por Gil (2012) fueron obtenidas por medio de análisis de sensibilidad, obteniendo como resultado el número de etapas, etapa de alimento azeotrópico, relación molar solvente/alimentación y temperatura de entrada del solvente, entre otras. Las condiciones de operación utilizadas se encuentran en la tabla 1 y el esquema obtenido en la simulación utilizando las condiciones de dicho grupo de investigación se presenta en la figura 2.

Columna	N° de Platos	Relación de reflujo	Presión en condensador y evaporador	Plato de alimentación
1-Extractiva	18	0.35	1 bar	Glicerol-3/Etanol-agua 10
2-Recuperadora	6	0.28	0.02 bar	4

Tabla 1. Condiciones de operación de las columnas (Gil et al, 2012)

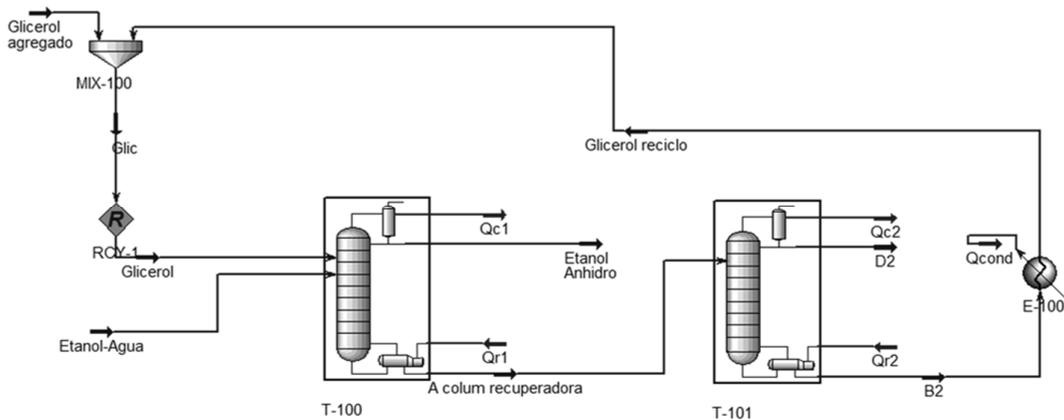


Figura 2. Proceso de producción de etanol anhidro usando glicerol (Gil, 2012)

Los valores utilizados en la simulación se presentan en la tabla 2, así como también los valores obtenidos. Cabe aclarar que al simular el proceso utilizando las condiciones mencionadas se obtuvieron resultados diferentes a los expuestos por Gil (2012), esto se debe a que se utilizó un simulador y parámetros diferentes. Como puede apreciarse en la tabla 1, la presión utilizada en la columna recuperadora es 0,02 bar, lo cual se utiliza para evitar la degradación

térmica del glicerol. No obstante, se procedió a realizar una nueva simulación obviando este hecho con el objetivo de evaluar las ventajas que podría presentar realizar cambios en la presión de la columna recuperadora, por lo que se mantuvieron constantes todas aquellas condiciones de entrada fijando la presión de la columna recuperadora en 1 bar a efectos de obtener una cota superior (tabla 3).

Corriente	Flujo Molar (Kmol/h)	T (°C)	Composición molar Etanol	Composición molar Agua	Composición molar Glicerol
Etanol-Agua	100*	78.15*	0.882	0.118	0
Glicerol	45*	80.00*	0	0	1
A columna recuperadora	55.8	167.60	0.011	0.182	0.806
Etanol anhidro	89.2	77.81	0.982	0.018	0
D2	10.84	9.24	0.057	0.939	0.003
B2	44.96	176.20	0	0	1
Glicerol reciclo	44.96	80.00	0	0	1
Glicerol Agregado	0.04	80.00	0	0	1

Tabla 2. Resultados de la simulación en UniSim[®] de deshidratación de etanol anhidro utilizando glicerol como agente extractivo a una presión de la columna recuperadora 0,02bar*

*Condiciones extraídas de Gil (2012).

Columna	Nº de Platos	Relación de reflujo	Presión en condensador y evaporador	Plato de alimentación
1-Extractiva	18	0.35	1 bar	Glicerol-3/Etanol-agua 10
2-Recuperadora	6	0.28	1 bar	4

Tabla 3. Condiciones de operación de las columnas

Con esta alternativa se consigue disponer de una corriente de fondo de la columna recuperadora con un gradiente de temperatura disponible para integrar energéticamente ambas columnas, aunque deben ser evaluadas estrictamente las

condiciones de degradación del solvente así como el riesgo de inflamación que esto ocasiona, para lo cual se debería realizar una optimización de la presión de trabajo.

Corriente	Flujo Molar (Kmol/h)	T (°C)	Composición molar Etanol	Composición molar Agua	Composición molar Glicerol
Etanol-Agua*	100	78.15	0.882	0.118	0
Glicerol	45	80.00	0	0	1
A columna recuperadora	55.8	167.60	0.011	0.182	0.806
Etanol anhidro	89.19	77.81	0.982	0.018	0
D2	10.80	89.31	0.057	0.942	0
B2	45.01	287.10	0	0	1
Glicerol reciclo	45.00	80.00	0	0	1

Tabla 4. Valores utilizados en la simulación- presión de la columna recuperadora 1bar

CONCLUSIONES

En este trabajo se realizó un estudio de las variables de proceso importantes para mejorar la eficiencia técnico-económica de la obtención de alcohol anhidro utilizando destilación extractiva con glicerol. Se observó que la presión de trabajo de la columna recuperadora es una variable importante para realizar estudios de optimización del proceso posteriores. Esta primera aproximación permitirá avanzar en estudios posteriores de integración regional de las industrias de biocombustibles.

REFERENCIAS

- Bastidas P.A., Gil I.D. & G. Rodriguez, Comparison of the main ethanol dehydration technologies through process simulation, *El Sevier B.V.*, 2010.
- Black, C., Ditsler, D.E., Dehydration of aqueous Ethanol mixtures by extractive distillation In Extractive and Azeotropic Distillation; Tassios, D.; *Advances in Chemistry: American Chemical Society: Washington, DC*, 1-15, 1974.
- Dias M.O.S., Junqueira T. L., Maciel Filho R., Maciel M.R.W. & C. E. Vaz Rossell, Anhydrous bioethanol production using

- bioglycerol – simulation of extractive distillation processes, *19th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE19, El Sevier B.V.*, 2009.
- Errico, M., Rong, B.G. & G. Tola, Optimal synthesis and design of extractive distillation systems for bioethanol separation: from simple to complex columns, *Proceedings of the 23rd European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE 23, June 9-12, 2013, Lappeenranta, Finland, Elsevier B.V.*, 2013.
- Font, A.; Asensi, J.C.; Ruiz, F.; Gomis, V. Application of Isooctane to the Dehydration of Ethanol. Design of a Column Sequence to Obtain Absolute Ethanol by Heterogeneous Azeotropic Distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 140–144, 2003.
- Gil, I. D., Gómez, J. M. & G. Rodríguez, Control of an extractive distillation process to dehydrate ethanol using glycerol as entrainer, *Computers and Chemical Engineering*, 39, 129–142, 2012.
- Gomis, V.; Font, A.; Pedraza, R.; Saquete, M.D. Isobaric vapor–liquid and vapor–liquid–liquid equilibrium data for the water–ethanol–hexane system, *Fluid Phase Equilibria*, 259, 66–70, 2007.
- Ham, H. N.; Doherty, M. F. Design and synthesis of heterogeneous azeotropic distillations I Heterogeneous phase diagrams. *Chem. Eng. Sci.*, 45, 1823–1836, 1990.
- Hsieh, W.D.; Chen, R.H.; Wu, T.L.; Lin, T.H. Engine performance and pollutant emission of an SI engine using ethanol–gasoline blended fuels. *Atmospheric Environment*, 36, 403–410, 2002.
- InfoLeg <<http://infoleg.mecon.gov.ar/infolegInternet/anexos/115000-119999/116299/norma.htm>> [consultado 02 de Mayo de 2013].
- Kamihama, N.; Matsuda, H.; Kurihara, K.; Tochigi, K. & S. Oba. Isobaric Vapor–Liquid Equilibria for Ethanol + Water + Ethylene Glycol and Its Constituent Three Binary Systems *J. Chem. Eng. Data*, 57, 339–344, 2012.
- Lee, F. & R.H. Pahl, Solvent Screening Study and Conceptual Extractive Distillation Process To Produce Anhydrous Ethanol from Fermentation Broth Introduction. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 24, 168–172, 1985.
- Luyben William L. Economic Optimum Design of the Heterogeneous Azeotropic Dehydration of Ethanol, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, 16427–16432, 2012.
- Pla-Franco, J.; Lladosa, E.; Loras, S. & J. B. Montón, Phase equilibria for the ternary systems ethanol, water + ethylene glycol or + glycerol at 101.3 kPa, *Fluid Phase Equilibria*, 341, 54–60, 2013.
- Ravagnani, M.A.S.S.; Reis, M.H.M.; Maciel Filho, R.; Wolf-Maciel, M.R. Anhydrous ethanol production by extractive distillation: A solvent case study. *Process Safety and Environmental Protection*, 88, 67–73, 2010.
- UniSim, Manual del usuario. Honeywell Corp. (2001)
- Uyazán A.M., Gil I.D., Aguilar J., Rodríguez G. y L.A. Caicedo M., Producing fuel alcohol by extractive distillation: Simulating the process with glycerol, *Ingeniería e Investigación*, 26, 45–50, 2006.
- Washall, T.A. Separation of water from a single alcohol by extractive distillation with ethylene glycol, U.S. Patente 3, 464, 896, 1969.
- Young, S. The Preparation of Absolute Alcohol from Strong Spirit. *J. Chem. Soc.*, 81, 707–717, 1902.