

OBTENCIÓN DE LAS CONDICIONES ÓPTIMAS PARA LA SEPARACIÓN DE UNA MEZCLA GLICEROL-AGUA

OBTAINING OPTIMAL CONDITIONS FOR A GLYCEROL-WATER SEPARATION

J.C. Zavala-Loría^{1,3*}, F. Anguebes-Franseschi², A. Narvaez-García², A. Ruíz-Marín²

¹Universidad Internacional Iberoamericana. Av. Adolfo Ruiz Cortines 112, Torres de Cristal L 101 A-3. Col. San Román, C.P. 24040. Cam., México.

²Facultad de Química, Universidad Autónoma del Carmen. Calle 56 No. 4 Esq. Av. Concordia, Col. Benito Juárez, C.P. 24180. Cd. del Carmen, Cam., México.

³Centro de Estudios Superiores Isla del Carmen, A.C. Calle 40 # 188-A Entre 31-C y 33, Col. Cuauhtémoc. C.P.24170. Cd. del Carmen, Cam., México.

Recibido 23 de Junio de 2015; Aceptado 25 de Mayo de 2016

Resumen

El incremento del consumo de biodiesel ha generado una sobreproducción de glicerol, lo que ha superado la demanda del mercado. Por lo que es de interés mundial buscar nuevos usos del glicerol para la generación de productos con valor agregado. Para obtener glicerol de alta pureza es necesario remover el agua mediante destilación; por lo que es de suma importancia calcular el consumo energético necesario para la purificación del glicerol. En este trabajo se obtuvieron mediante simulación las condiciones óptimas de operación para una columna de destilación, para la obtención de glicerol grado técnico. En la solución del problema se consideraron constantes: el número de platos, y la presión del proceso; y bajo los siguientes criterios de operación adiabática de la columna, condensador total y cantidad de reflujo conocida. Los resultados obtenidos mostraron que las condiciones óptimas de operación que permiten minimizar el consumo de energía para obtener glicerol con 90.5% mol (98% peso) de pureza fue de 15.23 W utilizando una columna mínima de cuatro etapas de equilibrio. En este trabajo se fijó el número de etapas y el plato de alimentación para encontrar la menor relación de reflujo requerida para obtener el producto deseado. Cuando se obtiene la menor relación de reflujo se cambia el plato de alimentación hasta encontrar aquel que permite tener las menores necesidades energéticas del proceso de separación.

Palabras clave: biodiesel, purificación de glicerol, consumo energético.

Abstract

The increased consumption of biodiesel has generated an overproduction of glycerol, which has exceeded market demand. So it is of global concern glycerol find new uses for generating value-added products. For high purity glycerol it is necessary to remove the water by distillation; so it is important to calculate the energy consumption necessary for purification of glycerol. In this work the optimal conditions for obtaining technical grade glycerol were obtained. In the solution of the problem they were considered constant: the number of tray, and the process pressure; and under the following criteria adiabatic operation of the column, total condenser and known amount of reflux. The results showed that the optimal operating conditions that minimize energy consumption for glycerol 90.5 mol% (98 wt%) purity was 15.23 W using at least four column equilibrium stages. In this work, the number of stages and the feed plate was set to find the minor reflux ratio required to obtain the desired product. When the minor reflux ratio is obtained, the feed plate is changed until you find one that allows lower energy needs of the separation process.

Keywords: biodiesel, glycerol purification, energy consumption.

1 Introducción

El biodiesel es un combustible renovable que se obtiene por la transesterificación de aceites vegetales o grasas animales; y representa una alternativa energética para sustituir parcial o totalmente el uso de petrodiesel en motores de combustión

interna; actualmente alrededor del mundo se están empleando mezclas petrodiesel-biodiesel en diferentes proporciones, entre las más usadas: 98-2%, 97-3%, 95-5%, 90-10% y 80-20% peso (Bevilacqua y col., 2012). El biodiesel presenta ventajas con respecto al petrodiesel, entre las que podemos mencionar: (a) se obtiene a partir de recursos renovables, (b)

* Corresponding author. E-mail: : jz1posgrados@cesic.edu.mx
Tel. (+52) 938 384 0383, Fax: 938 384 0383

permite mantener el equilibrio del ciclo de carbono, (c) su combustión es más eficiente lo que ayuda a disminuir la emisión de dióxido de carbono, principal gas responsable del efecto invernadero, (d) contribuye a disminuir la emisión de óxidos de azufre y de óxidos de nitrógeno que son precursores de lluvias ácidas, (e) permite disminuir la emisión de residuos de hidrocarburos no combustionados, neblinas tóxicas y partículas sólidas, sustancias que son responsables del desarrollo de enfermedades respiratorias, cáncer y enfermedades cardíacas en el humano (Guerrero y col., 2013, Fu and Turn, 2015, Díaz y Sánchez-Castillo, 2016).

El biodiesel (Evangelista-Flores y col., 2014) se obtiene por la transesterificación de un aceite o grasa animal con un alcohol; donde una mol de triglicérido reacciona con tres moles de alcohol, para producir tres moles de ésteres y una mol de glicerol; de los productos formados 90% corresponde a biodiesel y 10% a glicerol (Bevilacqua y col., 2012). Para la fabricación de biodiesel a nivel industrial los catalizadores alcalinos como los hidróxidos o alcóxidos de sodio o potasio son los más empleados, debido a que son más económicos y permiten alcanzar altos rendimientos de biodiesel en tiempos cortos de reacción. Una desventaja que presentan estos catalizadores es que favorecen la saponificación de ácidos grasos libres; la presencia de jabones en el biodiesel puede generar graves daños en los automotores por lo que es necesario separarlo de éste. El proceso más empleado para purificar biodiesel, consiste en realizar lavados con agua destilada o desionizada, en este proceso por lo general se emplean 2 L de agua por litro de biodiesel purificado; al final del lavado se formara una mezcla de agua-glicerol (Glicerol crudo), donde por cada litro de agua existirá aproximadamente 0.05 L de glicerol (Atadashi y col., 2011a; Atadashi y col., 2011b; Mata y col., 2011, Rastegari y col., 2015).

Durante el proceso de lavado del biodiesel tiene lugar la formación de dos fases inmiscibles. La fase superior está compuesta por biodiesel, y la fase inferior contiene varias compuestos como jabón, restos de catalizador, alcohol, glicerol y agua (Guerrero y col., 2013). Para recuperar el glicerol crudo y purificarlo (Glicerol técnico) a una pureza de del 98% peso se puede emplear el proceso de destilación por etapas. Cuando la pureza del Glicerol es del 99.7% peso se dice que es Glicerol refinado

y para alcanzar dicha pureza se requiere de varios procesos unitarios (Atadashi y col., 2011a; Atadashi y col., 2011b; Ayoub and Abdullah, 2012), siendo uno de los principales la filtración a través de resinas de intercambio iónico.

La necesidad de disminuir la emisión de gases de efecto invernadero está aumentando el uso de biodiesel alrededor del mundo. Actualmente, Estados Unidos y la Unión Europea son los principales productores y consumidores de biodiesel; la producción en Estados Unidos se incrementó de 262.5 millones de litros en 2005 a 875 millones de litros en 2006, 1575 millones de litros en 2007 (Kargbo, 2010) y para el 2011 la producción fue de 3660 millones de litros. Mientras que, la Unión Europea (UE) alcanzó un volumen de producción de 113.5 millones de litros en 2006; y se estima una producción de 2649 millones de litros en 2015 (Haas y col., 2007). El aumento de producción de biodiesel está generando una sobreproducción de glicerol, y que ha superado la demanda del mercado de este producto químico (Bevilacqua y col., 2012). Por tal motivo existe un gran interés en buscar nuevas aplicaciones del glicerol para la síntesis de nuevos productos que tengan un valor agregado en el mercado. En la Figura 1 se muestran diversos usos que actualmente se le está dando al glicerol y en la Tabla 1 se presentan las principales propiedades físicas.

En consideración de la disponibilidad del glicerol y el aumento creciente del mismo, este trabajo tiene el objetivo de obtener las condiciones óptimas de una columna de destilación continua para la separación de mezclas glicerol-agua (glicerol acuoso) obtenidas durante el proceso de purificación del glicerol (80-20% peso), con la finalidad de obtener glicerol al 98% peso de pureza (glicerol grado técnico), para que este se pueda emplear como materia prima en la síntesis de productos con valor agregado.

Tabla 1. Propiedades físicas del glicerol

Apariencia	Incolora a marrón
Densidad del Vapor	3.17 (Aire = 1)
Solubilidad en el agua	Soluble
Olor	Inodoro a suave
Gravedad específica	1.26 (agua = 1)
Presión de vapor	0.0025 mm Hg a 50 °C
Punto de flash	> 160 °C
Punto de ebullición	290 °C
Punto de Fusión	7.9 °C
Peso molecular	92.09 g/mol

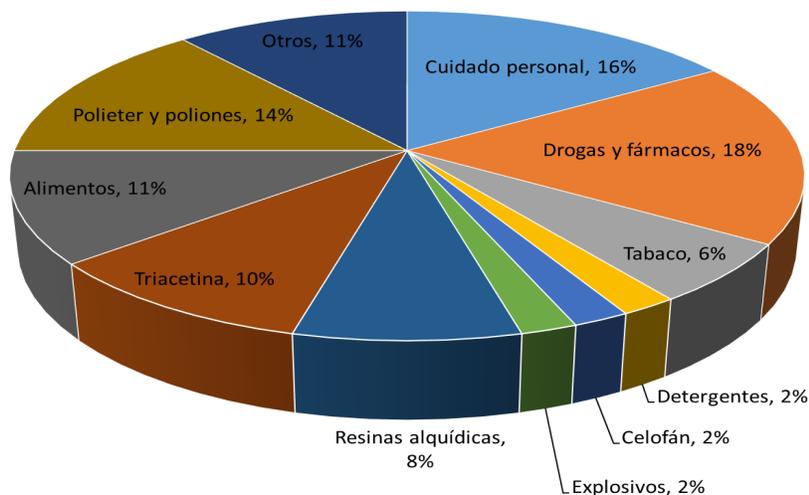


Fig. 1. Principales usos del Glicerol (Pagliario y Rossi, 2008).

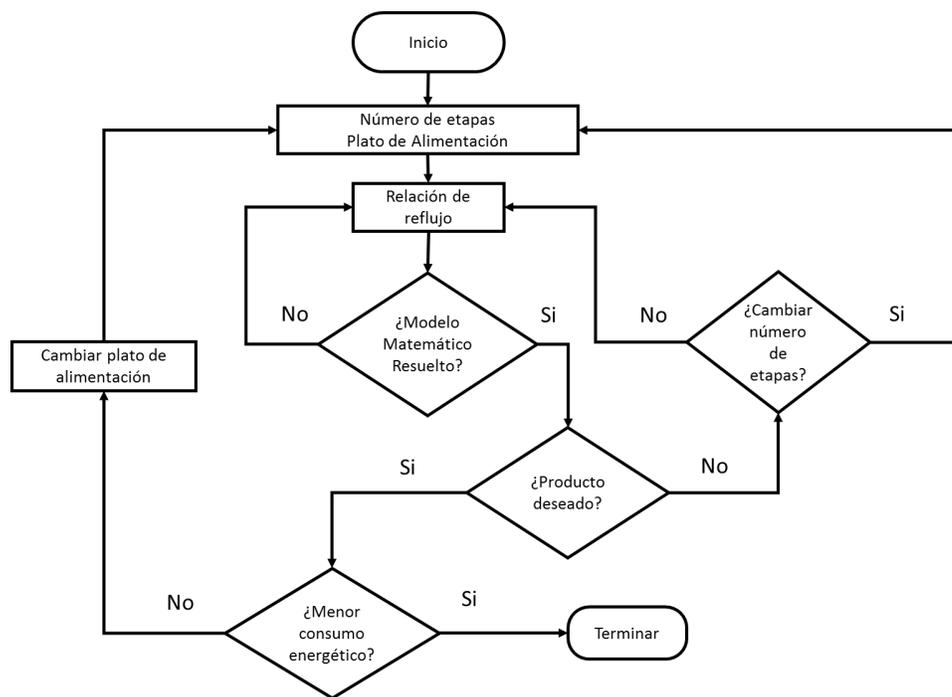


Fig. 2. Diagrama de flujo de la metodología propuesta.

2 Desarrollo metodológico

2.1 Propuesta metodológica

La metodología utilizada para encontrar de manera sencilla los valores óptimos de las variables de operación del proceso de separación, consistió en

encontrar el número mínimo de etapas de equilibrio que logrará alcanzar la pureza deseada (98 % peso de glicerol), el plato de alimentación y la menor relación de reflujo.

La propuesta consiste en suponer el número de etapas y el plato de alimentación para encontrar la menor relación de reflujo requerida que obtenga el

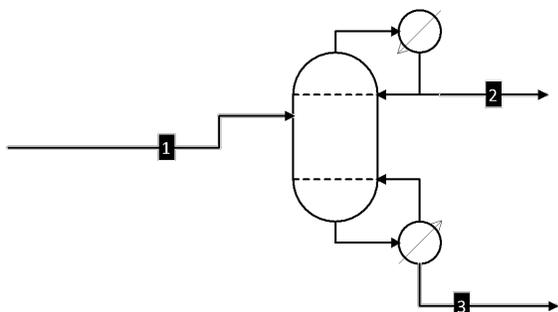


Fig. 3. Diagrama del proceso para obtener glicerol grado técnico a partir de glicerol acuoso (80-20 % peso).

producto deseado. Cuando se obtiene la menor relación de reflujo se cambia el plato de alimentación hasta encontrar aquel que permite tener las menores necesidades energéticas del proceso de separación.

2.2 Modelo matemático

El modelo matemático de la columna de destilación continua se obtiene mediante los balances de materia y energía (ecuaciones MESH) del proceso mostrado en la Figura 3. La solución del proceso se realizó utilizando el programa COCO Simulator®.

2.3 Caso de estudio

Para obtener las condiciones óptimas del proceso se consideró una columna de destilación continua variando el número de etapas de equilibrio, introduciendo la alimentación en diferentes platos y variando la relación de reflujo. La solución inició considerando un número mínimo de etapas igual a 3 (incluido el reboilador) y una relación de reflujo igual 0.64 (menor relación de reflujo que permitió obtener una solución). Además, se consideró despreciable la pérdida de presión a lo largo de la columna. Es importante considerar que se puede utilizar el método de Fenske-Underwood-Gilliland (FUG) o Winn-Underwood-Gilliland (WUG) para obtener los estimados iniciales de las condiciones de operación para la columna de destilación, es decir, el mínimo número de etapas teóricas, mínima relación de reflujo, localización de la etapa de alimentación y relación de separación de productos en la columna, sin embargo, en este trabajo se pretende presentar una metodología más sencilla utilizando el simulador de procesos COCO Simulator®.

2.4 Estrategia de solución

Para la solución del problema planteado se consideró que la columna opera bajo las siguientes suposiciones: 1) mezcla glicerol-agua es ideal porque no forma azeótropo, 2) la columna opera a condición adiabática, 3) condensador total, 4) reboilador parcial, 5) etapas teóricas, 6) presión de operación constante y 7) alimentación a la temperatura ambiente. El modelo de solución utilizado para el cálculo de las propiedades termodinámicas fue la ecuación de Wilson ya que permitió calcular en 207.18 °C el punto de ebullición de la mezcla (98 % peso Glicerol 2% peso Agua). El punto de ebullición de la mezcla esta reportado como 208 °C.

3 Resultados y discusión

El menor número de etapas que permitió obtener la máxima cantidad de glicerol con concentración del 90.5% mol (98% peso) considerando el reboilador fue de cuatro. La concentración fue alcanzada introduciendo la alimentación en cualquiera de las etapas 2,3 ó 4. El trabajo consideró la alimentación por la etapa 3. En todos los casos, alimentar la mezcla por el condensador (etapa 1) produjo una recuperación de glicerol técnico muy pequeña (0.111 kg/h). Cuando la alimentación se introdujo por el reboilador la recuperación fue buena, sin embargo, el gradiente de temperaturas en la columna es muy dispar, por tanto, esta etapa no se considera para la alimentación.

La Figura 4 presenta el comportamiento de la concentración del flujo de líquido en la columna. En los fondos (etapa 4) se obtiene Glicerol al 90.5% mol (98% peso). La Figura 5 muestra el comportamiento de la temperatura en la columna.

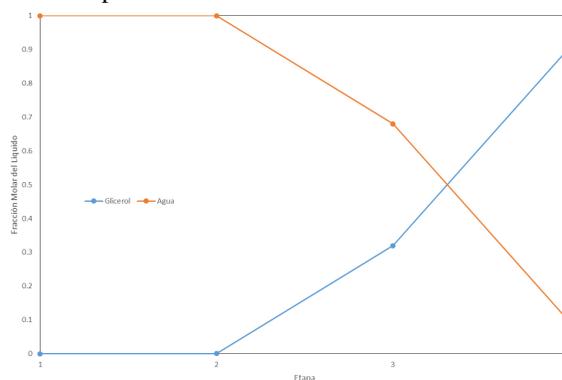


Fig. 4. Perfil de concentraciones de líquido en la columna.

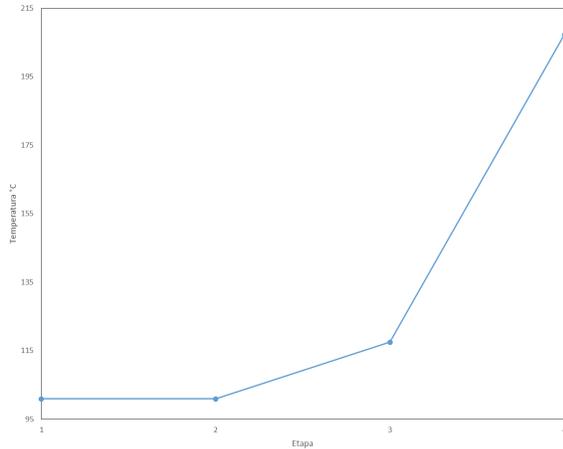


Fig. 5. Perfil de temperaturas en la columna.

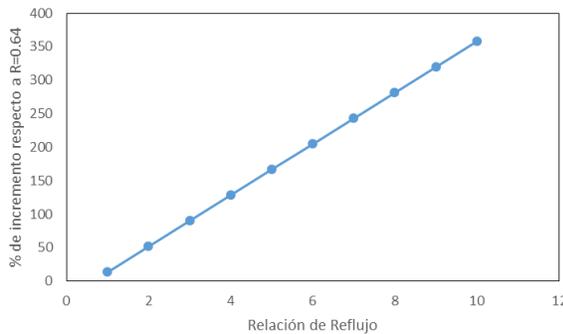


Fig. 6. Incremento energético respecto a la relación de reflujo utilizada.

Con la relación de reflujo utilizada (0.64) la cantidad de energía que se requiere en el rehervidor es de 15.23 kW. Por supuesto, cualquier relación de reflujo mayor requiere de una mayor extracción de calor por el condensador (en este caso 9.55 kW), sin embargo, la diferencia entre la cantidad de energía que se introduce mediante el rehervidor y la que se extrae mediante el condensador es igual para cada relación de reflujo (5.675 kW).

El incremento de energía que se requiere al utilizar una relación de reflujo de 1.0 es del 13.8%, cuando se utiliza una relación de reflujo igual a 5 el incremento es del 166.77% y cuando se utiliza una relación de reflujo igual a 10.0 es 358.3% mayor. En la Figura 6 se presenta el porcentaje de incremento de la energía requerida respecto a la relación de reflujo utilizada.

En la Figura 7 se observa el comportamiento de los requerimientos energéticos de una columna de destilación para la mezcla Glicerol/Agua considerada.

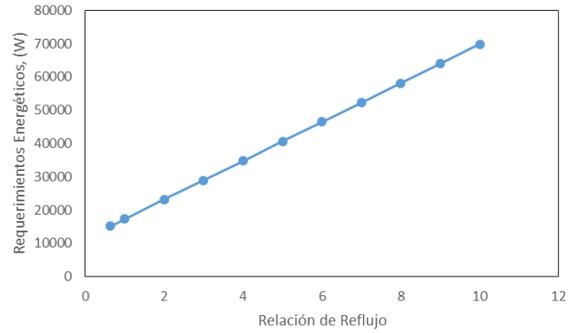


Fig. 7. Requerimientos energéticos considerando diferentes relaciones de reflujo.

El comportamiento de las necesidades energéticas es lineal ya que a mayor relación de reflujo mayores requerimientos energéticos, sin embargo, menor es la eficiencia termodinámica del proceso.

La eficiencia termodinámica del proceso de separación está definida por (Reyes-Sánchez, 2000):

$$n = \frac{\Delta W_{ex,sep}}{W_n} \quad (1)$$

donde:

$$\Delta W_{ex,sep} = -RT_0[x_F \ln(x_F) + (1 - x_F) \ln(1 - x_F)] \quad (2)$$

$$W_n = Q_C T_0 \left(\frac{1}{T_C} - \frac{1}{T_R} \right) \quad (3)$$

siendo W_n el trabajo neto, $\Delta W_{ex,sep}$ el trabajo mínimo necesario para la separación.

Para el caso de una relación de reflujo de 0.64 la eficiencia termodinámica del proceso fue del 46.88%, mientras que para una relación de reflujo de 10 la eficiencia termodinámica cayó hasta el 13.37%.

La Figura 8 muestra el comportamiento de la eficiencia termodinámica respecto a la relación de reflujo.

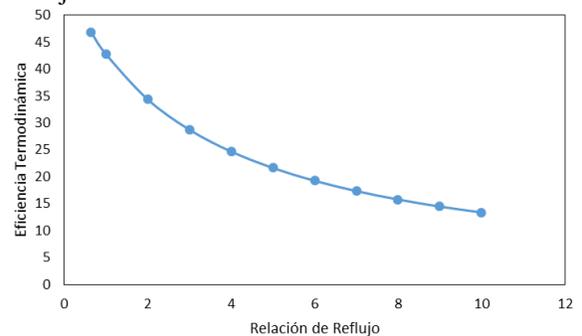


Fig. 8. Comportamiento de la eficiencia termodinámica respecto a la relación de reflujo utilizada.

Conclusiones

En este trabajo se ha presentado un procedimiento simple para obtener las condiciones óptimas para la separación de una mezcla de Glicerol/Agua (Glicerol acuoso) y obtener Glicerol grado técnico. En cualquier caso el plato de alimentación ha sido la etapa 3 (contando de arriba hacia abajo) incluyendo el condensador.

Se puede considerar que para esta columna y mezcla, el incremento de las necesidades energéticas es lineal respecto a la relación de reflujo. La diferencia entre la energía suministrada en el rehervidor y la retirada por el condensador total siempre fue la misma independientemente del número de etapas y la relación de reflujo utilizada, sin embargo, las cantidades de energía requerida fueron mayores al incrementarse las relaciones de reflujo y dependiendo del plato de alimentación.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Internacional Iberoamericana (UNINI), y a la Universidad Autónoma del Carmen (UNACAR) por los apoyos brindados para la realización de este trabajo de investigación.

Referencias

- Ayoub, M., and Abdullah, A. Z. (2012). Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16, 2671-2686.
- Atadashi, I. M., Aroua, M. K., Abdul, A. A. R., and Sulaiman, N. M. N. (2011). Refining technologies for the purification of crude biodiesel. *Applied Energy* 88, 4239-4251.
- Atadashi, I. M., Aroua, M. K. (2011). Biodiesel separation and purification: A review. *Renewable Energy* 36, 437-443.
- Bevilacqua, L. A., Aragao, L. V., and Borges, O. S. V. W. (2012), Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol. *Renewable Energy* 45, 138-145.
- Díaz de León-Cabrero, M. y Sánchez-Castillo, M.A. (2016). Bases para la conversión de triglicéridos y fosfolípidos en combustibles verdes usando catalizadores mesoporosos. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 15, 111-128.
- Evangelista-Flores, A., Alcántar-González, F. S., Ramírez de Arellano Aburto, N., Cohen Barki, A., Robledo-Pérez, J.M. y Cruz-Gómez, M.J. (2014). Diseño de un proceso continuo de producción de biodiesel. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 13, 483-491.
- Fu, Jinxia and Turn, Scott Q. (2015). Effects of biodiesel contamination on oxidation and storage stability of neat and blended hydroprocessed renewable diesel. *Energy & Fuels* 29, 5176-5186
- Guerrero, A., Anguebes, F., Castelán, M., Morales, V., Garcia, Z., Cordova, A. V., and Zavala, J. C. (2013), FTIR-ATR and multivariate calibration for the prediction of biodiesel concentration in petrodiesel blends. *American Journal of Analytical Chemistry* 4, 343-347.
- Guerrero, A., Anguebes, F., Castelán, M., Morales, V., Cordova, A. V., y Zavala, J. C. (2013), Optimization of the biodiesel synthesis using crude palm oil (*Elaeis guineensis* Jacq). *Agrociencia* 47, 649-659.
- Haas, M. J., Mcaloon, A. J., Yee, W. C., and Foglia, T. A. (2006), A process model to estimate biodiesel production cost. *Bioresource Technology* 97, 671-678.
- Kargbo, D. M. (2010), Biodiesel Production from Municipal Sewage Sludges. *Energy Fuel*, 24, 2791-2794.
- Mata-Alvaréz, J., Dosta, J., Macé, S., Astals, S. (2011). Codigestion of solid wastes: A review of its uses and perspectives including modeling. *Critical Reviews in Biotechnology* 31, 99-111.
- Pagliario, M., and ROSSI, M. (2008). *The Future of Glycerol: New Usages for a Versatile Raw Material*. Cambridge: RSC Publishing.
- Posada-Duque, J. A. and Cardona-Alzate, C. A. (2010). Análisis de la refinación de glicerina obtenida como coproducto en la producción de biodiesel. *Ingeniería de la Universidad de Bogotá (Colombia)* 14, 9-27.

Hajar Rastegari, Hassan S. Ghaziaskar, and Mohammad Yalpani (2015). Valorization of biodiesel derived glycerol to acetins by continuous esterification in acetic acid: Focusing on high selectivity to diacetin and triacetin with no byproducts. *Industrial &*

Engineering Chemistry Research 54, 3279-3284.

Reyes-Sánchez, E.F. (2000). *Análisis Energético de una Columna de Destilación Reactiva* (tesis de pregrado); Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, México, D.F.