

Obtención de acetato de isoamilo a partir de aceites fusel. Simulación del proceso.

Obtaining isoamyl acetate from fusel oils Simulation of the process.

Irenia Gallardo Aguilar, Reynier Feyt Leyva, Edilenia Hidalgo Pérez.
Departamento de Ingeniería Química. Universidad Central de Las Villas.
Carretera a Camajuaní
Km 5 ½, Santa Clara, CP 54830, Villa Clara, Cuba.
irenia@uclv.edu.cu.

Los aceites fusel son co-productos de la destilación alcohólica, ricos en compuestos que pueden ser utilizados como productos de alto valor agregado. En el siguiente artículo se propone un sistema para la obtención de Acetato de Isoamilo a partir de los aceites fusel. El éster producido, constituye un producto de alto valor en la industria farmacéutica, alimenticia, de pinturas, entre otras. El proceso consta de tres etapas fundamentales para obtener acetato de isoamilo con una alta pureza: la separación de los alcoholes isoamílicos, mediante destilación, la reacción de estos alcoholes con ácido acético, y la separación de los productos por destilación. Se realiza una búsqueda bibliográfica para determinar las principales vías de aprovechamiento de los aceites fusel, además de las diferentes maneras de producción del acetato de isoamilo. Se realiza la simulación de la planta mediante el uso del Software Aspen-Hysys, obteniéndose el diagrama de flujo del proceso, los balances de masa y energía, así como el análisis del proceso completo. Los balances demuestran que es posible procesar 750 kg/h de fusel, para obtener 626 kg/h de acetato de isoamilo con una pureza de 99,9%, utilizando 299 kg/h de ácido acético para la reacción, así como 17 768 kg/h de vapor saturado para las operaciones de destilación y 435 m³/h de agua de enfriamiento para la destilación y el enfriamiento de la reacción.

Palabras Claves: Aceites Fusel, Acetato de Isoamilo, Simulación.

The fusel oils are co-products of alcoholic distillation, rich in many compounds, which can be use as high value products. In this article we propose a system to obtain isoamyl acetate, from fusel oils. The ester produce constitute a high value product in pharmaceutical, food, and painting industry. The process consists of three principal stages to obtain isoamyl acetate with high purity: distillation of fusel oils to separate isoamyl alcohols,

reaction of these alcohols with acetic acid, and separations of the reaction products with distillation. We determinate the principal uses of fusel oils and different methods of production of isoamyl acetate by a bibliographic research. Also it's have be done the plant simulation with professional software Aspen-Hysys, obtaining flow process diagram, mass and energy balance, and process analysis. The balances show that it is possible to process 750 kg/h of fusel, to produce 626 kg/h of isoamyl acetate with 99,9% of purity, using in reaction 299 kg/h of acetic acid, and 17 768 kg/h of saturated steam and 435 m³/h of water, to distillation and reaction operation.
Key Word: Fusel oils, isoamyl acetate, simulation.

Introducción.

Durante el proceso de fermentación de mostos para la producción de etanol y su posterior destilación y rectificación, se genera como subproducto los llamados "Aceites Fusel", que son mezclas de alcoholes superiores y compuestos carbonílicos, en cantidades de alrededor del 0,1 - 0,5%, con respecto a la producción de etanol (95°GL). Los Aceites Fusel, pueden ser utilizados para la obtención de compuestos de alto valor agregado. Actualmente, los fusel se queman en las calderas de los centrales o se comercializan para su utilización como solventes en algunas aplicaciones industriales, luego de eliminarle el agua y etanol que contienen [1-5].

Estos constituyentes minoritarios en el proceso de producción de alcohol etílico presentes en el fermento deben extraerse durante la etapa de rectificación porque aún en pequeñas proporciones poseen una toxicidad importante y degradan la calidad del alcohol etílico y en consecuencia el aroma y el sabor de las bebidas obtenidas a partir de este [3, 6, 7].

La composición promedio del Aceite Fusel depende de las condiciones de la etapa de fermentación y destilación; estando en la mayoría de los procesos de fermentación, el alcohol isoamílico en mayor proporción respecto a los demás componentes generados, después del etanol [5, 8]. La composición promedio del Aceite Fusel es de 10% etanol, 13% n-propanol, 15% i-butanol, 51% alcohol isoamílico, y 11% de otros alcoholes y agua [4]. Además puede tener compuestos como 1-propanol, 2-pentanol, alcohol amílico, alcohol amílico activo (2-metil-1-butanol) entre otros [7].

Es posible separar los componentes del Fusel mediante procesos de destilación con una deshidratación anterior y luego esterificarlos para obtener productos de alto valor agregado con una amplia gama de usos. Varios investigadores [3-5] han estudiado la obtención de acetato de isoamilo, el cual constituye el éster más importante obtenido a partir del alcohol isoamílico presente en el fusel, debido a sus usos en la industria alimenticia como saborizante, en la industria de cosméticos, farmacéutica, como lubricante y solvente, entre otros.

El acetato de isoamilo se obtiene por esterificación de alcohol isoamílico y ácido acético... pocos

investigadores logran sintetizar dicho éster a partir de fusel.

Metodología.

A continuación se exponen las consideraciones para la simulación del proceso y los equipos empleados.

El proceso consta de varias etapas que permiten transformar el Aceite Fusel a Acetato de Isoamilo. La primera es la eliminación del agua presente en el fusel por un proceso de pervaporación con membranas, seguido de una destilación para separar los compuestos del Fusel, posteriormente el fondo, una corriente rica en alcohol isoamílico, pasa a reaccionar con ácido acético y un catalizador ácido, para formar el acetato de isoamilo, el cual se separa en otra etapa de destilación para aislar el éster principal. El ácido acético sin reaccionar se separa y se recircula al proceso.

Herramientas y consideraciones en la simulación:

La simulación fue desarrollada empleando el simulador Aspen-Hysys v3.1. Para todas las columnas de destilación se empleó el método riguroso de cálculo, con el que cuenta el simulador, recomendado para el fraccionamiento vapor-líquido. El número de bandejas en las columnas son reales, especificándose las eficiencias globales en cada caso y se enumeran desde el tope de la columna. Para la reacción de esterificación se optó por un modelo de reactor general de equilibrio, calculándose la constante de equilibrio (K_{eq}) por la ecuación de la energía libre de Gibbs.

Se utilizó como modelo termodinámico el modelo NRTL (Non Random two liquid) que permite describir el equilibrio líquido-vapor de soluciones no ideales.

Capacidad de la planta y composición de alimentación:

La capacidad de la planta se fijó en 750 kg/h de fusel, para obtener flujos en la columna destiladora (T-100) de manera que se pudiera trabajar con torres de 0,5 m de diámetro. Para la simulación se empleó una composición típica del fusel [5], la que se presenta en la tabla 1, junto a las correspondientes temperaturas normales de ebullición (T_b) [9].

Simulación:

El diagrama de flujo completo de la planta para la producción de acetato de isoamilo a partir de los aceites fusel se puede observar en la figura 1.

Tabla 1: Composición del Fusel

Compuesto	Composición (% masa)	Tb (°C)
Metanol	0,02	64,7
Etanol	9,03	78,4
n-Propanol	0,33	97,8
Agua	13,77	100,0
i-Butanol	14,00	107,0

Deshidratación del Fusel (X-100).

Según investigadores del tema [5], la destilación de los aceites fusel para la separación del alcohol isoamílico se ve favorecida con una disminución del contenido de agua del fusel, mediante técnicas de deshidratación. Es por esto que se emplea en la simulación un módulo para separar el agua que trae consigo el fusel; asumiendo que se separa toda el agua que entra con la alimentación. Esta separación puede llevarse a cabo por técnicas de pervaporación con membranas o empleando una sal como el sulfato de sodio.

Columna destiladora del Fusel (T-100).

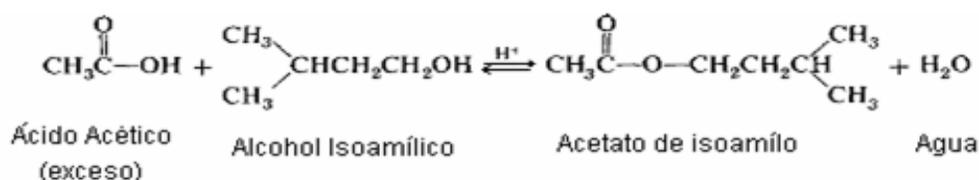
En esta columna se separan los componentes del fusel en tres corrientes principales, una corriente rica en alcohol isoamílico por el fondo, otra rica en etanol como destilado, y una corriente intermedia rica en i-butanol, la cual se extrae por los platos donde la concentración es mayor. El número de etapas reales se fijó en 15, y se trabajó con especificaciones de operación para recuperar el 95 % masa del alcohol isoamílico que entra, y alcanzar una composición en el fondo de 90% masa, usando una relación de reflujo de 7. La columna consta de un condensador total y una rehervidor. La caída de presión en las columnas se desprecia para simplificar la simulación de la planta.

Reactor de equilibrio (ERV-100).

Para simular la reacción de esterificación del alcohol isoamílico y el ácido acético para dar acetato de isoamilo y agua según la ecuación 1, se escoge un reactor de equilibrio, operando el mismo isotérmicamente. Para fijar las condiciones de operación y las relaciones de alimentación entre los reactantes y el catalizador (H₂SO₄), se emplean módulos denominados “Set” para fijar el valor de una variable de proceso en función de otra variable de proceso. Con el Set-1 se fija una relación entre el flujo másico del ácido acético y el del fondo de la columna (rico en alcohol isoamílico) de 1,925; por otra parte el Set-2 fija un valor de 0,562 para la relación entre el flujo másico del ácido sulfúrico (catalizador) y el fondo de la columna [3, 5]; el Set-3 fija las condiciones isotérmicas al igualar la temperatura de los productos de la reacción y la temperatura de reacción.

Separadores del ácido acético (X-101 y X-102).

Una vez a la salida del reactor es necesario separar el ácido acético en exceso que no reaccionó. Para ello se lava la mezcla reaccionante con agua y se separa una fase acuosa la que se recircula al proceso y otra fase orgánica rica en el ester; para esto se emplean los módulos de separación o “Splitter”. La fase orgánica se pasa a través de una columna de destilación para la separación del producto principal.



Ec. 1. Reacción de esterificación del alcohol isoamílico.

Columna separadora de Acetato de isoamilo (T-101).

Se empleó este módulo de simulación para obtener un producto de alta pureza, usando métodos rigurosos de destilación. La columna tiene un condensador total y un rehervidor. Se fijan 14 platos reales para alcanzar la pureza de 99,9%, según una especificación de diseño, además se trabaja con una relación de reflujo de 10, para alcanzar la concentración deseada en el fondo de la columna.

Mezcladores (MIX-100, 101 y 102).

Para el mezclado de las corrientes se empleó módulos de mezclado, ya sea para unir los reactantes en la reacción, para adicionar el agua de lavado de los productos de la reacción o para mezclar el ácido acético fresco con el recirculado.

Enfriadores (E-100, 102, 103 y 105) y Calentadores (E-101 y 104).

Se incorporaron en la simulación estos equipos auxiliares para enfriar o calentar corrientes y equipos en el proceso. Los módulos E-100 y E-105 se emplean determinar la cantidad de calor a extraer del tope de la columna de destilación T-100; E-102 se emplea para enfriar el fondo de la columna antes de entrar al reactor, y E-103 para extraer el calor generado en el mismo para mantener la temperatura constante. En esos casos se emplea siempre agua, la cual experimenta un cambio de temperatura de emplean para determinar la cantidad de vapor vinculado con el proceso de destilación en las columnas T-100 y T-101 respectivamente; las condiciones del vapor son: presión de 7,74 atm y en condiciones de saturación.

Reciclo (RCY-1 y RCY-2).

En la simulación se emplearon estos módulos de reciclo para recircular las corrientes de destilado de la columna T-101 y el ácido acético en exceso de X-102 respectivamente.

El modo de cálculo para resolver los reciclos empleado fue "Nested" pues a pesar de haber más de uno en el proceso, estos no están conectados entre sí.

Otras consideraciones.

El diámetro de las columnas se determinó por medio de la metodología del Pavlov empleando una hoja de cálculo en Excel para facilitar los cálculos, fijando el espaciado entre los platos de 15cm.

Resultados y Análisis

El diagrama de flujo final se esquematiza en la fig. 1, así como los balances de masa y energía de todo el proceso en la tabla 2.

En el separador X-100 se elimina toda el agua que presenta el fusel, luego en la columna T-100 se logra separar 95% peso del alcohol isoamílico que entra al proceso, por el plato 5 se realiza una extracción lateral para separar el alcohol i-butílico, 1-butílico y 1-propílico, de acuerdo con sus perfiles de concentración en la columna (fig. 2). Después de enfriada la mezcla (90% masa de isoamílico), se mezcla con el ácido acético y el catalizador (H_2SO_4) en MIX-100, fijándose las relaciones de alimentación a través de los módulos Set-1 y Set-2. Pasa al reactor de equilibrio ERV-100, para convertirse en un 98,39% el alcohol isoamílico; a la salida del reactor se lava la mezcla producto para separar en la fase acuosa el ácido acético y otros compuestos en función de la solubilidad con el agua. La fase orgánica se obtiene en el separador X-101 la cual es destilada en la columna T-101, para obtener un acetato de isoamilo de una alta pureza (99,9% masa), de esta columna se recircula al proceso el destilado que está constituido por los demás compuestos y además contiene alcohol isoamílico. Del separador X-102 se recircula al proceso el ácido acético sin reaccionar, para mezclarlo con ácido acético nuevo.

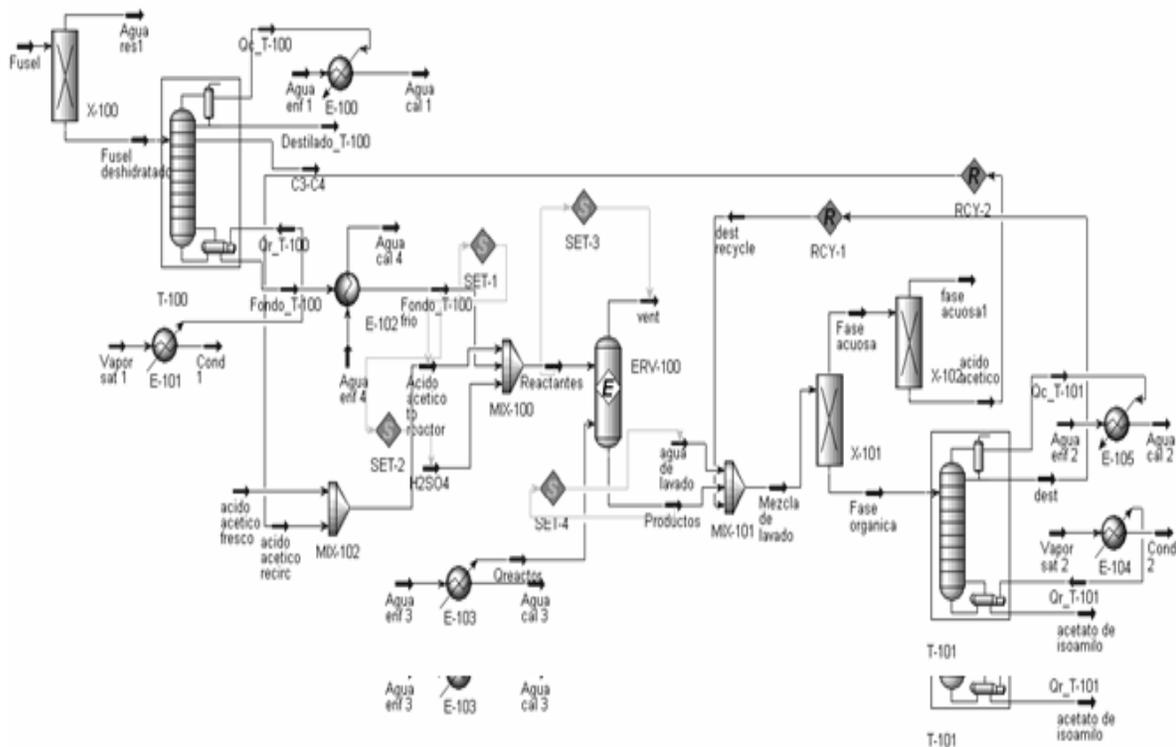


Fig. 1: Diagrama de flujo completo de la planta de producción de acetato de isoamilo.

De la simulación de la columna de destilación T-100, se puede observar en la figura 2 el grado de separación alcanzado, mediante los perfiles de concentración de los principales alcoholes a separar.

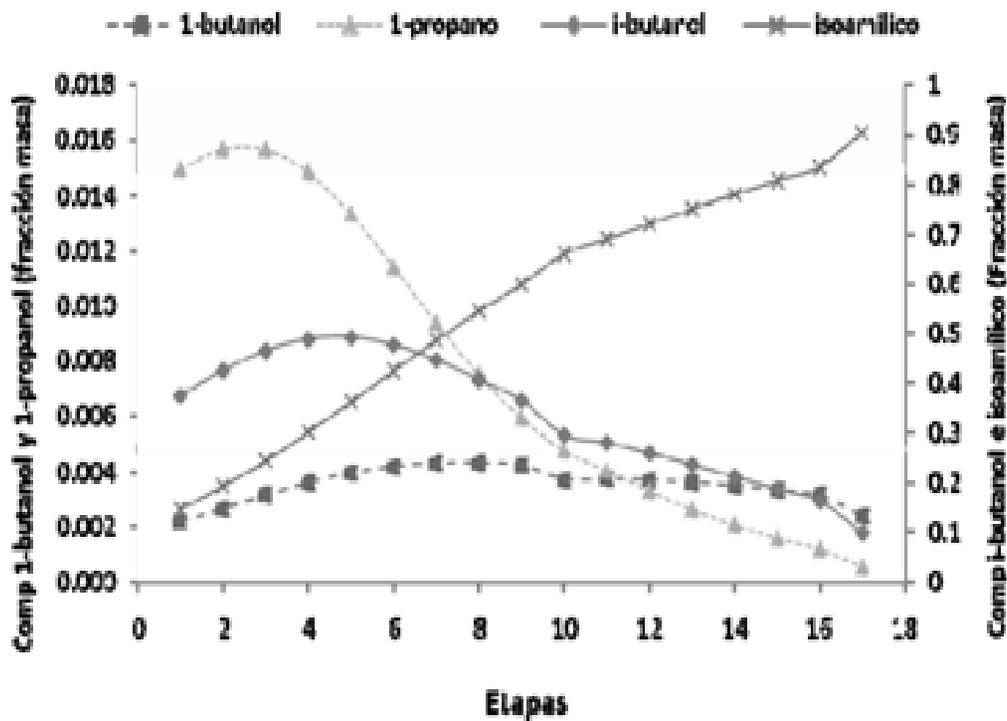


Fig. 2. Concentración de los alcoholes en T-100.

Las características generales de las columnas se pueden ver en la tabla 2, los diámetros se determinaron mediante una hoja de cálculo en Excel; el resultado final de los balances en la planta completa se puede ver en la tabla 3, mostrando esta, las variables principales así como la composición másica de cada compuesto en las corrientes del proceso.

Tabla 2. Características de las columnas de destilación.

Columna	Descripción
T-100	15 etapas reales Etapa de alimentación: 7 Eficiencia: 0,3 Temperatura en el tope: 78,91°C Temperatura en el fondo: 127,4°C Presión de trabajo: 1 atm Extracción lateral: plato 5 Diámetro: 0,5 m
T-101	14 etapas reales Etapa de alimentación: 4 Eficiencia: 0,47 Temperatura en el tope: °C Temperatura en el fondo: °C Presión de trabajo: 1 atm Diámetro: 0,5 m

Mediante el empleo de módulos de enfriamiento y calentamiento se determinaron los consumos de las utilidades en la planta, sus valores se presentan en la tabla 3, observando un alto consumo energético en la columna T-101, lo que se debe probablemente a la alta relación de reflujo en esta torre (tabla 3) y a los flujos de vapor y líquido dentro de la columna (fig. 4).

Tabla 3. Cálculos de las corrientes principales del proceso.

Corriente	Fusel	Dest_T-100	Fondo_T-100	C3-C4	Fusel deshidrat	Fondo_T-100 frío	Acido acet al reactor	H ₂ SO ₄	Reactant	Productos
Temp (°C)	25.00	79.37	127.81	103.58	25.00	30.00	25.00	25.00	27.05	27.05
Flujo (kg/h)	750.00	68.47	495.97	82.29	646.73	495.97	954.65	278.84	1729.45	1729.45
Flujo (m ³ /h)	0.8968	0.0859	0.6056	0.1018	0.7933	0.6056	0.9079	0.1507	1.6641	1.6753
Fracción masa										
Metanol	0.0002	0.0021	0	0.0001	0.0002	0	0	0	0	0
i-Butanol	0.1400	0.1064	0.0973	0.6013	0.1624	0.0973	0	0	0.0279	0.0279
Isoamilico	0.6265	0.0008	0.9000	0.2848	0.7265	0.9000	0	0	0.2581	0.0042
l-Butanol	0.0020	0.0001	0.0025	0.0032	0.0023	0.0025	0	0	0.0007	0.0007
l-Propanol	0.0033	0.0119	0.0002	0.0188	0.0038	0.0002	0	0	0.0001	0.0001
Etanol	0.0903	0.8788	0	0.0918	0.1047	0	0	0	0	0.0000
Agua	0.1377	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0519
Acetato de isoamilo	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3751
Acido sulfúrico	0	0	0	0	0	0	0	1	0.1612	0.1612
Acido acético	0	0	0	0	0	0	1	0	0.5520	0.3790

Corriente	agua de lavado	Mezcla de lavado	Fase acuosa	Fase orgánica	acetato de isoamilo	dest_T-101	fase acuosa 1	acido acético	acido acet fresco
Temp (°C)	25.00	94.48	25.00	131.69	141.49	136.81	25.00	25.00	25.00
Flujo (kg/h)	2530.58	15081.36	3642.57	11438.79	567.89	10870.91	2987.12	655.45	299.20
Flujo (m ³ /h)	2.5357	16.6334	3.5055	13.1278	0.6488	12.4791	2.8822	0.6233	0.2845
Fracción masa									
Metanol	0	0	0	0	0	0	0	0	0
i-Butanol	0	0.0320	0.0133	0.0380	0	0.0400	0.0162	0	0
Isoamilico	0	0.0138	0.0016	0.0177	0.0007	0.0186	0.0020	0	0
l-Butanol	0	0.0009	0.0003	0.0011	0	0.0011	0.0004	0	0
l-Propanol	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Etanol	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Agua	1.0000	0.1737	0.7194	0	0	0	0.8772	0	0
Acetato de isoamilo	0	0.7175	0.0089	0.9432	0.9993	0.9402	0.0109	0	0
Acido sulfúrico	0	0.0185	0.0765	0.0000	0	0	0.0933	0	0
Acido acético	0	0.0435	0.1799	0.0000	0	0	0	1.0000	1.0000

Tabla 4. Consumos de agua y vapor.

Utilidades	Valor	Unidades
Agua en cond de T-100	6949,52	kg/h
Agua en cond de T-101	424178,40	kg/h
Agua en reactor ERV-100	1914,36	kg/h
Vapor sat en T-100	295,56	kg/h
Vapor sat en T-101	17373,12	kg/h

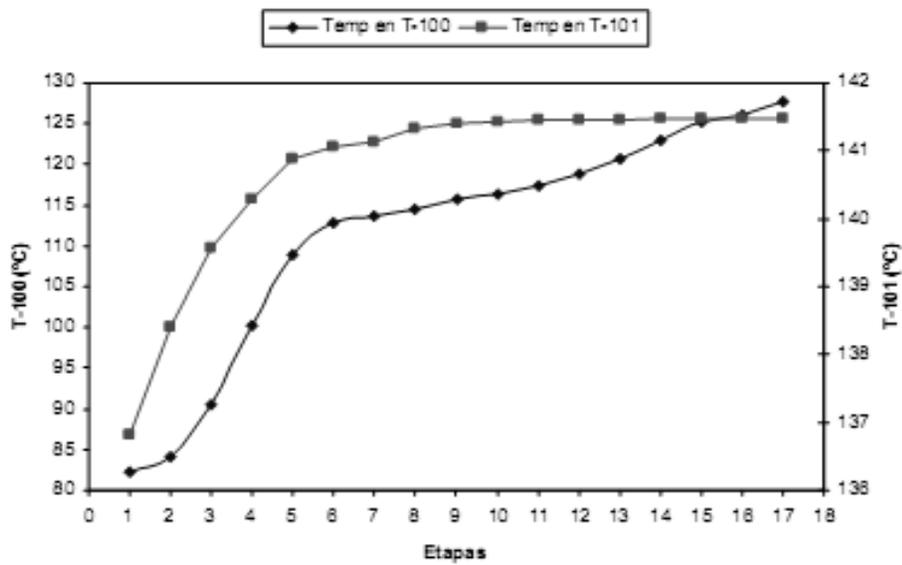


Fig. 3. Perfiles de temperatura en las columnas de destilación

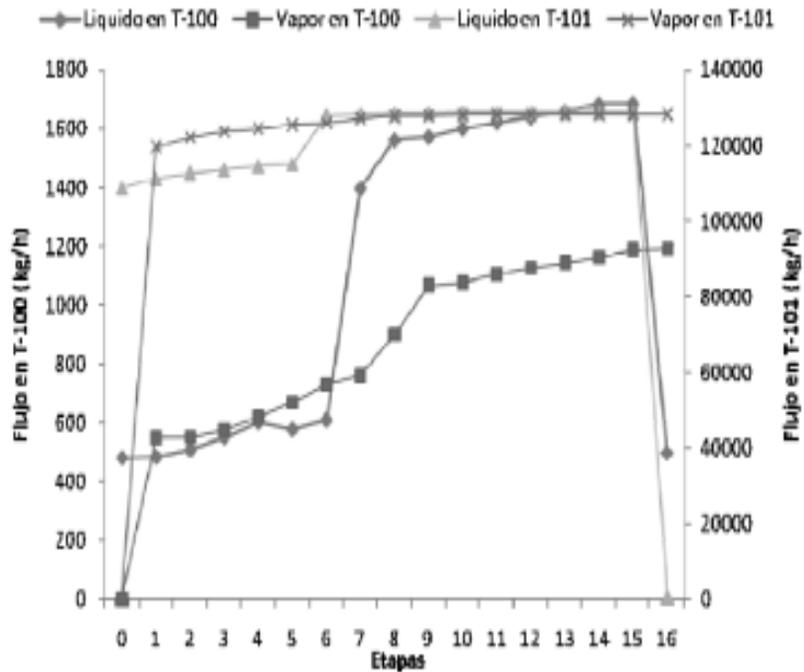


Fig. 4. Perfiles de flujo de vapor y líquido en las columnas de destilación

En la tabla 5 se muestran los resultados de la simulación del reactor de equilibrio.

Tabla 5. Resultados de la Reacción de Esterificación

Compuesto	Flujo de Entrada	Reacción	Flujo de salida
Metanol	3,98 E-09	0	3,98E-09
i-Butanol	0,6507	0	0,6509
Isoamílico	5,0639	4,9823	8,16E-02
Agua	0	4,9823	4,9823
Acido Sulfúrico	2,8429	0	2,8429
Acido Acético	15,9	4,98	10,9
Acetato de Isoamilo	0	4,98	4,98

En la reacción se obtienen como resultados, una conversión de 98,39%, una constante de equilibrio de 90,47 y un calor de reacción de -15 431 kJ/kmol.

Los consumos energéticos y materiales en la planta simulada pueden ser disminuidos aplicando técnicas de integración, sobre todo en las columnas de destilación, por sus altos consumos energéticos. Pudiendo intercambiar calor las corrientes calientes que salen del fondo de las columnas T-100 y T-101 con las de entrada a estos equipos.

tomar decisiones para disminuir el alto consumo energético de dichas operaciones, y analizar el comportamiento de la variación de la capacidad de la planta con los indicadores de desempeño de la misma, antes de implementar el proceso en la realidad.

Conclusiones

-El empleo del software Aspen-Hysys permite obtener el diagrama de flujo para la obtención de un éster de alto valor agregado (acetato de isoamilo), partiendo de un subproducto de la destilación alcohólica, los aceites fusel.

-Es posible obtener un producto con una pureza de 99,9% peso, mediante la combinación de operaciones de destilación y reacción química.

-Mediante el análisis del resultado de la simulación de las columnas de destilación se determinaron los flujos de vapor y líquido en las mismas para determinar el diámetro de las torres, así como la etapa para la separación intermedia del i-butanol a través de los perfiles de concentración en la columna T-100.

-La simulación del proceso permite realizar el análisis complejo de la planta para la producción del éster y

Referencias

1. Miranda, J.F., Convocatoria para conformar un banco de proyectos elegibles de investigación, desarrollo tecnológico e innovación, en la modalidad de cofinanciación, en el marco del Convenio Colciencias-Ecopetrol. 2009, Instituto Colombiano para el desarrollo de la ciencia y la tecnología “Francisco José De Caldas” - Colciencias: Colombia. p.
2. Betancourt, F.O., Biocombustibles en Colombia. 2006, Universidad Nacional de Colombia
3. Küçük, Z. and K. Ceylan, Potential utilization of Fusel Oil: A kinetic approach for production of Fusel Oil esters through chemical reaction. Turk J Chem, 1998. 22: p. 289-300.
4. Nemestóthy, N., et al., Biotechnological Utilization of Fusel Oil. A Kinetic Model on Enzymatic Etherification of i-Amyl Alcohol and Oleic Acid by Candida Antarctica Lipase B. Food Technol. Biotechnology., 2008. 46(1): p. 44-50.
5. Kujawski, W., et al., Application of Membrane Pervaporation Process to the Enhanced Separation of Fusel Oils. Chem. Pap., 2002. 56(1): p. 3-6
6. Toselli, L.A., Separación de Sistemas Multicomponentes Mediante Destilación Batch. 2001, Universidad Tecnológica Nacional.: Argentina.
7. Kuhn, E.R., A.K. Vickers, and S.E. Ebeler (2006) Complete separation and quantitation of fusel oils by Capillary GC. Application.
8. Marriaga, N., Performance Indicators of Bioethanol Distillation. Dyna, 2009. 76(159): p. 85-92.
9. Perry, R.H. and C.H. Chilton, Chemical Engineers' Handbook. 1988: Editorial Pueblo y Educación