

OBTENCIÓN DE ALCOHOLES SUPERIORES A PARTIR DE FUSEL MEDIANTE PROCESO DE DESTILACIÓN FRACCIONADA

Autores:

Ing. Yenisleidy Martínez Martínez (yenisleidym@uclv.edu.cu)

Dra. Irenia Gallardo Aguilar (irenia@uclv.edu.cu)

Dra. Nancy López Bello (nancyl@uclv.edu.cu)

Dra. Mayra C. Morales Pérez (mmoralesp@uclv.edu.cu)

Universidad Central de Las Villas, Santa Clara, Villa Clara, Cuba

Resumen:

El Aceite de Fusel es una mezcla de alcoholes superiores, que se obtiene durante la etapa de rectificación en el proceso de obtención de etanol, como una impureza de este proceso. Por medio de un proceso de destilación, se pueden separar los alcoholes que lo componen en diferentes fracciones, según sus puntos de ebullición y posteriormente por un proceso de esterificación con diferentes ácidos, obtener los ésteres de estas fracciones, entre los que se encuentran el acetato de etilo, el acetato de isobutilo y el acetato de isoamilo, los cuales tienen un alto valor en diferentes industrias como la alimenticia, como saborizantes. Los objetivos del presente trabajo están dirigidos al estudio de la etapa de destilación, para la obtención de las fracciones de alcoholes. Se desarrollaron experiencias a escala de laboratorio donde primeramente se deshidrató el Fusel desde un 17,24 % hasta un 2.3 % masa aproximadamente para mejorar la posterior separación de los alcoholes que lo forman mediante destilación. Se separaron las fracciones de acuerdo a los rangos de temperatura encontrados en la bibliografía, en una columna de cristal de 10 platos, separándose tres fracciones fundamentales; hasta 79 °C, otra de 79 – 108 C de gran volumen y otra de 108 – 128 C, se caracterizaron los productos mediante cromatografía gaseosa. Por último se simuló la columna para procesar el Fusel proveniente de 4 destilerías del país, usando para ello el Simulador Profesional HYSYS v.3.2. Como resultados se obtiene que los compuestos que se encuentran en mayor proporción tanto en el Fusel crudo como en el deshidratado son el alcohol isoamílico, el isobutanol, el n-propanol y el etanol, similares a los obtenidos por otros autores que han realizado estudios similares. Mediante la simulación se obtienen dos

corrientes fundamentales, tratando de lograr altas concentraciones de 1-propanol, etanol e isobutanol en la corriente destilada y altas concentraciones de alcohol isoamílico en la corriente que sale como residuo, para su posterior tratamiento en la obtención de sus respectivos ésteres.

Palabras clave: Fusel alcoholes superiores, destilación, simulación.

Abstract:

The Fusel oil is a mixture of superior alcohols that are obtained during the rectification stage in the process of obtaining of ethanol, like an impurity of this process. By means of a distillation process can be separate the alcohols that compose it in different fractions, according to their points of boil and later for an esterification process with different acids can be obtained the esters of these fractions, among those are the ethyl acetate, the isobutyl acetate and the isoamyl acetate, which have a high value in different industries like the nutritious one. The objectives of the present work are directed to the study of the distillation stage, for the obtaining of the fractions of alcohols. Experiences were developed to laboratory scale where firstly the Fusel became dehydrated approximately from 17, 24% until 2.3% mass to improve the later separation of the alcohols that form it by means of distillation. The fractions were separate according to the opposing ranges of temperature in the bibliography, in a column of glass of 10 plates, separating three fundamental fractions; up to 79 °C, another of 79 - 108 °C of great volume and another of 108 - 128 °C, the products were characterized by means of gas chromatography. Lastly the column was simulated to process the Fusel coming from 4 stills of the country, using for it the Professional Pretender HYSYS v.3.2. As results we have that the compounds that are so much in more proportion in the raw Fusel as in the one dehydrated are the isoamyl-alcohol, the i-butanol, the 1-propanol and the ethanol, similar to those obtained by other authors that have carried out similar studies. By means of the simulation two fundamental currents are obtained, trying to achieve high concentrations of 1-propanol, ethanol and i-butanol in the distilled current and high concentrations of isoamyl-alcohol in the current that leaves as residual, for their later treatment in the obtaining of their respective esters.

Words key: Fusel superior alcohols, distillation, simulation.

Introducción

El Aceite o Alcohol de Fusel se forma cuando se produce la fermentación alcohólica a temperaturas más altas, con pH bajos, y cuando la actividad de la levadura está limitada por el contenido de nitrógeno [1]. Posee un color pardo oscuro y lo componen diversos alcoholes como el etanol y otros de orden superior (alcoholes con más de dos átomos de carbono) como son el 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, isobutanol, alcohol amílico (varios isómeros), furfural y otros compuestos en menor proporción. La proporción en que se encuentren los diferentes compuestos que lo forman va a depender de las condiciones en que se haya llevado a cabo la fermentación, de las materias primas utilizadas y por tanto de la destilería de la cual provenga [2]. Está presente en la sidra, aguamiel, cerveza, vino y bebidas espirituosas. Algunas bebidas, por ejemplo whisky, Siwucha, la cerveza tradicional inglesa y sidras, esperan tener concentraciones relativamente altas de los alcoholes del Fusel como parte del perfil del sabor. En otras bebidas, por ejemplo vodka y

cervezas doradas, la presencia de los alcoholes del Fusel se considera una avería y en determinados casos puede ser utilizado como combustible para proveer energía [3]. Los alcoholes que lo forman tienen múltiples usos, por lo que pueden ser recuperados a través de operaciones tales como la pervaporación con el objetivo de deshidratar para lograr una mejor separación luego mediante destilación. También es posible obtener ésteres mediante las reacciones de esterificación de éstos alcoholes que pueden ser utilizados en la industria alimenticia para la producción de fragancias artificiales por su semejante olor a frutas. Como ejemplos tenemos el acetato de etilo que es usado en la fabricación de cueros artificiales, en las industrias de tintas y barnices, como solvente en la producción de adhesivos y en la producción de

fármacos. El acetato de isoamilo que puede ser usado como lubricante, surfactante y el acetato de isobutilo que puede ser usado en la producción de tintas de impresión para la industria gráfica [4].

El objetivo de este trabajo es el estudio de la etapa de destilación del Fusel en diferentes fracciones de alcoholes.

Desarrollo

Con el objetivo de lograr una mejor separación de los alcoholes que forman el Fusel, se deshidrató primeramente tratándolo con diferentes cantidades de una solución saturada de cloruro de sodio. Luego de separadas las fases, el contenido de agua en el Fusel es del 17,24 % aproximadamente y trata la fase orgánica con sulfato de sodio anhidro (NaSO₄) en una proporción de 0,5 g de sal por centímetro cúbico de Fusel, para reducir el agua contenida en el Fusel hasta un 2,3 % aproximadamente [5]. Las características del Fusel crudo y deshidratado se muestran en la tabla 1.

Tabla 1: Características del Fusel crudo y deshidratado.

	Fusel crudo	Fusel deshidratado
% de Agua	17,24 %	2,3 %
Índice de refracción	1,38	1,38

La operación de destilación se lleva a cabo en una columna de 10 platos reales acoplada a dos condensadores y a un balón de 500 ml. El primer condensador se usa para el reflujo con el objetivo de favorecer la operación y el segundo para condensar los vapores que se obtienen como destilado. Se determinó el porcentaje volumen de las muestras obtenidas luego de destilar los 335 ml de Fusel en los rangos de temperatura recomendados. También se determinó el porcentaje masa, pH e Índice de Refracción para cada una de las fracciones obtenidas. Los valores obtenidos se reportan en la tabla 2.

Fracciones	% Volumen	% Masa	ρ a 20 °C (Kg/m³)	pH	Índice de Refracción
Producto a destilar	---	---	839,25	6,09	1,395
hasta - 79 °C	26,54	27,32	864,32	7,63	1,389
79 - 108 °C	37,70	37,46	827,85	7,07	1,393
108 - 128 °C	35,76	35,22	826,53	5,56	1,403

Tabla 2: Porcentaje masa y volumen, densidad, pH e Í.de refracción para cada fracción obtenida.

El análisis del Fusel crudo, deshidratado y las tres fracciones destiladas del Fusel deshidratado fueron caracterizados por cromatografía gaseosa, siguiendo la metodología empleada para la determinación de la calidad de las bebidas alcohólicas destiladas, aguardientes y alcohol etílico [6]. Los reactivos estándares usados son de alta pureza superior al 99%, de firmas productoras con Sistemas de Gestión de la Calidad acreditados según las normas ISO, con certificado de pureza y libre de otras impurezas de congéneres del etanol, comprobada en una prueba de dilución analizada por cromatografía de gases en similares condiciones de análisis que para las muestras. El agua usada cumple con la NC-ISO-3696:2003. El equipo para el análisis del alcohol y de los ésteres fue un

cromatógrafo de gases PYE-Serie 304, equipado de una columna empacada de vidrio de 2,5 m x 5 mm d.i con Carbopack B (6,6 % Carbowax 20M) y detector de ionización en llama (FID). Las temperaturas del detector y del inyector fueron fijadas en 200°C; la inyección fue a razón de 3,00 uL. Los gases para alimentar el detector fueron H₂ y aire sintético con una presión de trabajo de 0,8 Kg/cm². El gas portador fue N₂ a razón de 20 mL/min. La temperatura de la columna fue de 80°C a 4°C/min y la fase móvil usada fue una solución hidroalcohólica (40% v/v). Fue usado como estándar interno (EI) el 1-butanol por tal motivo en los cromatogramas no se observa la presencia de agua aunque sí se sabe que está presente en un 2,3 %. Los resultados se muestran en la tabla 3.

Figura 1: Cromatograma superpuesto para el Fusel crudo, deshidratado y todas las fracciones destiladas.

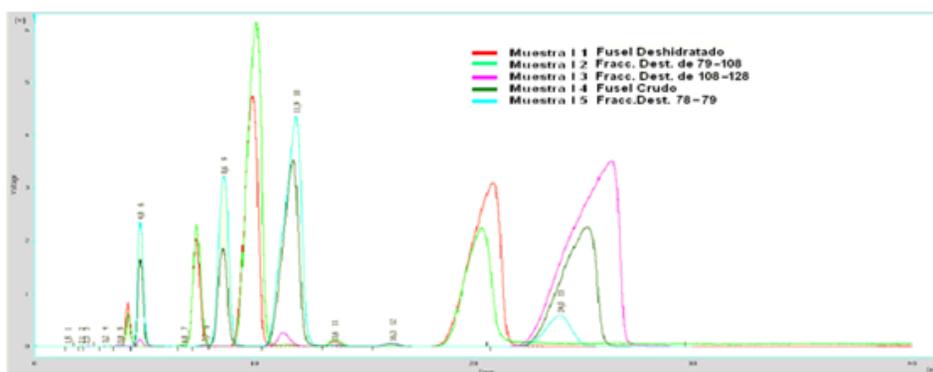


Tabla 3: Caracterización de las muestras de Fusel crudo, deshidratado y de todas las fracciones destiladas en % masa

Compuestos	Fusel Crudo	Fusel Deshidrat.	Fracción 78-79 °C	Fracción 79-108 °C	Fracción 108-128 °C
Acetaldehido	0,0360	0,0111	0,0694	0,0091	0,029
Acetato etilo	0,0096	0,0107	0,1375	0,0169	0,00
Metanol	0,0447	0,0255	0,0899	0,0227	0,002
Etanol	2,8194	0,6947	11,7955	0,8292	0,048
n-propanol	0,1418	10,6765	0,0947	20,1942	0,00
Isobutanol	16,3656	33,4795	86,0065	78,4602	0,064
Alc. isoamilico	80,5829	55,102	1,8065	0,4677	99,857

Simulación de la etapa de destilación del Fusel utilizando el HYSYS v 3.2.

La destilación del Fusel resulta una etapa compleja debido a la cantidad de componentes presentes en la mezcla de alimentación y a la presencia de varios azeótropos. Para poder determinar mediante las ecuaciones de Fenske-Underwood-Gilliland el

número de etapas teóricas de la columna fue necesario determinar mediante los balances de materiales y energía las composiciones de las corrientes que salen por el tope y por el fondo. Para ello se consideró comportamiento real de la fase líquida y fue necesario el cálculo de los Coeficientes de actividad de los componentes en solución a

diferentes temperaturas; para ello se utilizó el software que incluye el método predictivo de estas propiedades a través de UNIFAC. Para el diseño de la columna de destilación se siguió el esquema propuesto por [7] que se muestra en la figura 2.

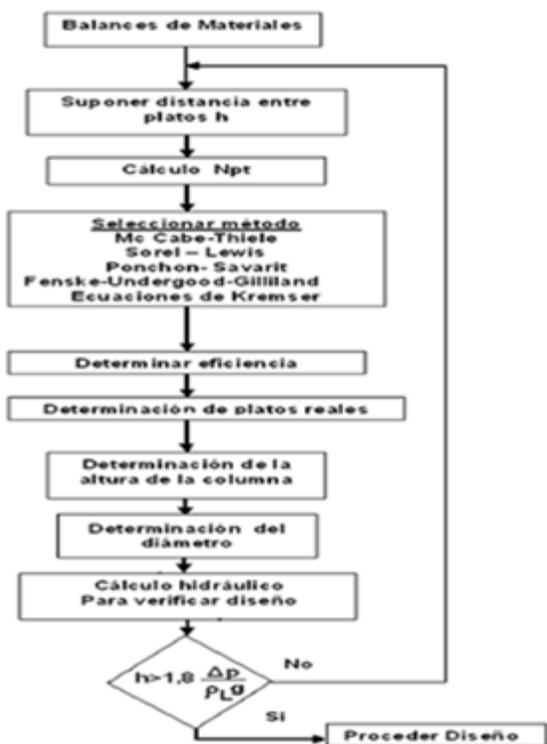


Figura 2: Pasos para el diseño de una columna de platos.

Primeramente se necesita definir los componentes Clave Ligero y Clave Pesado, así como el número

de componentes que se extraerán por el tope de la columna. Son llamados componentes “livianos” a aquellos que poseen bajos puntos de ebullición y “pesados” a los que poseen altos puntos de ebullición [8]. En el destilado se encuentra un componente denominado Clave pesado (Isobutanol) y en el residuo se encuentra el Clave ligero (Propanol). Una vez definidos los componentes a separar, se procede a determinar las composiciones en el destilado a través de la determinación del Punto de Rocío en el tope de la columna. Para ello se va tanteando Temperatura y Composición hasta que se cumpla que $\sum X_i = 1$ de acuerdo a la ecuación 1.

$$\sum X_i = \frac{Y_i * P_T}{Y_i * p_i^0} = 1 \quad ec.1$$

Para realizar el tanteo utilizó un diagrama triangular donde se ubicaron los azeótropos binarios formados entre esos componentes con el objetivo de detectar el área dentro del diagrama donde debe estar la composición final que se obtiene en el destilado, lo que nos ahorra trabajo a la hora del tanteo. Una vez encontradas las composiciones en el tope de la columna, se determinan el resto de las corrientes desconocidas a través de los balances de masa y energía y se procede al diseño de la columna. El resultado del diseño preliminar de la primera columna de destilación, así como las ecuaciones empleadas para su determinación se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4: Resultados del diseño de la columna.

Resultados del diseño	Ecuaciones
Número mínimo de platos -- 5,4	$\alpha_{(CL/CP)Dest} = \frac{F_{CL} \cdot Y_{CL}}{F_{CP} \cdot Y_{CP}}$ $\alpha_{(CL/CP)Fondo} = \frac{F_{CL} \cdot Y_{CL}}{F_{CP} \cdot Y_{CP}}$
Número de platos reales -- 21	$\alpha_{(CL/CP)Promedio} = \sqrt{\alpha_{(CL/CP)Dest} * \alpha_{(CL/CP)Fondo}}$
Relación de reflujo -- 2	
Temperatura en condensador -- 110 °C	
Temperatura en rehervidor -- 121 °C	
Eficiencia -- 50 %	$N_{min} = \frac{\ln s}{\ln \left(\alpha_{(CL/CP)Prom} \right)} = \frac{\ln \left[\frac{X_{CL, Dest} * X_{CP, Fondo}}{X_{CL, Fondo} * X_{CP, Dest}} \right]}{\ln \left(\alpha_{(CL/CP)Prom} \right)}$

En la columna de destilación mostrada en la figura 3, se llevará a cabo la separación de los alcoholes que forman el Fusel. Se destilarán 201,4 Kg/h de Fusel crudo. El objetivo es lograr una corriente destilada rica en 1-propanol, etanol e isobutanol y extraer lo más posible el alcohol isoamílico por el fondo de la columna. Nos apoyamos en el diseño

preliminar de la columna y a partir de ahí variamos el número de platos hasta lograr la separación deseada. La columna utilizada posee un condensador total y un rehervidor y las demás especificaciones se muestran en la tabla 5

Tabla 5: Resultados de la simulación en HYSYS.

	Resultados	Unidades
Número de platos	28	-
Plato de la alimentación	11	-
Caída de presión en el condensador	0	kPa
Caída de presión en el rehervidor	0	kPa
Caída de presión en la columna	19,31	kPa
Relación de reflujo en el destilado	2	molar
Relación de reflujo en el rehervidor	4,026	molar
Recuperación de alcohol isoamílico en el residuo	0,99	molar
Diámetro	0,25	m
Espaciado	0,15	m
Altura de la columna	5,05	m

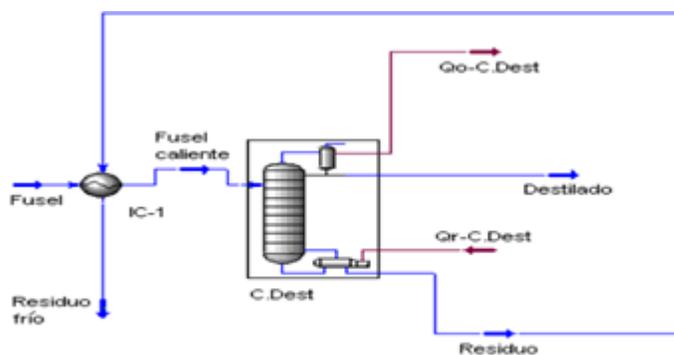


Figura 3: Columna de destilación del Fusel.

Conclusiones:

Con el objetivo de mejorar la eficiencia en la columna y disminuir el consumo de vapor se utiliza un intercambiador de calor que calienta la alimentación de Fusel a la columna utilizando el residuo caliente que se obtiene por el fondo. La temperatura del Fusel caliente que entra a la columna es de 65 °C. Los resultados de la simulación se muestran en la tabla 6.

Tabla 6: Resultados de la simulación en HYSYS de la destilación del Fusel.

	Destilado	Residuo
Temperatura (°C)	93,33	131,2
Flujo molar (Kmol/h)	1,49	1,251
Flujo másico (Kg/h)	91,17	110,3
Composición fracción mol		
Acetaldehido	0,000798	0
Acetato etilo	0,000276	0
Agua	0,1725	0
Metanol	0,000717	0
Etanol	0,0398	0
n-propanol	0,1632	0
Isobutanol	0,6096	0,0001
Alc. isoamílico	0,01315	0,9999

Los compuestos que se encuentran en mayor proporción tanto en el Fusel crudo como en el deshidratado son el Alcohol isoamílico, el isobutanol, el n-propanol y el etanol. Contrastan estos resultados con los encontrados por [9] ya que para los alcoholes más volátiles los tenores son menores en el Fusel deshidratado que en el crudo, siendo a la inversa en los menos volátiles resaltando el n-propanol que es 100 veces superior su contenido, al igual que el Isobutanol, aunque en menor relación.

El estudio termodinámico permitió determinar el rango de concentraciones de los alcoholes que componen la mezcla que se obtiene en el destilado y el cálculo del número de platos de la columna.

La simulación del proceso en el simulador profesional HYSYS, brinda las condiciones de operación y las características de las diferentes corrientes de entrada y salida de la columna, así como su dimensionamiento para la separación de los alcoholes que forman el Fusel a partir de datos de laboratorio sin necesidad de hacer inversiones en

una columna de destilación.

A través de la simulación se logró separar una corriente rica en etanol, n-propanol e isobutanol por el tope de la columna y una corriente rica en alcohol isoamílico por el fondo. Éstos resultados no coinciden con los alcanzados en el laboratorio pues la columna de destilación utilizada es muy pequeña con respecto a la que se necesita de acuerdo al diseño. También influye en el grado de separación alcanzado el número de azeótropos binarios y ternarios que forman los componentes entre sí.

Application of Membrane Pervaporation Process to the Enhanced Separation of Fusel Oils. 3 - 6.

Bibliografía:

1. *Alcohol de Fusel*. Available: <http://www.worldlingo.com>
2. ÍÑIGUEZ, J. (junio 2010). *Algunas consideraciones teórico-prácticas sobre la destilación intermitente en alambique simple de mosto fermentado y ordinario*. Revista Ingeniería Primero.
3. MARTÍNEZ, Y. (2010). *Obtención de productos de alto valor agregado a partir de una de las fracciones destiladas del Fusel*. Ingeniería Química. Santa Clara, UCLV.
4. MARTÍNEZ, Y. (2011). *Análisis Técnico-Económico de alternativas para la obtención de ésteres del Fusel a partir de estudios de laboratorio*.
5. HIDALGO PÉREZ, E. (2010). *Aprovechamiento del aceite de Fusel para la obtención de productos de alto valor agregado*. UCLV.
6. (Mayo 2007) Norma Cubana 508: *Bebidas Alcohólicas-Determinación de componentes volátiles mayoritarios en bebidas alcohólicas destiladas, aguardientes y alcohol etílico por cromatografía Gas-Líquido*. La Habana, Cuba.
7. GALLARDO AGUILAR, I., LÓPEZ BELLO, N., MORALES PÉREZ, M.C., ALBERNAS CARVAJAL, Y., ROSA DELGADO, L. (2009). *Procesos de Purificación y concentración en la producción de etanol de diferentes calidades*. Monografías. Santa Clara.
8. TREYBAL, R. (1985). *Operaciones con transferencia de masa*, La Habana,
9. W. KUJAWSKI, W. C., M. PALCZEWSKA-TULIN_SKA, W. RATAJCZAK, D. LINKIEWICZ, B. MICHALAK (2001).