

EL EMPLEO DE LA TERNA EXPERIMENTACIÓN-VALIDACIÓN/MODELIZACIÓN-SIMULACIÓN, EN EL MARCO DE BIORREFINERÍAS DE GLICEROL

Leandro Domínguez, Luis Fernández, Juan Ortega, Adriel Sosa, Beatriz Lorenzo

División de Ingeniería Térmica e Instrumentación (IDeTIC)

Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, Islas Canarias, España

Resumen

Por exceso de producción, el glicerol es un residuo industrial con escaso valor actual. Su valorización pasa por desarrollar el concepto de biorrefinerías de glicerol. En ellas se realizan, entre otros, procesos de transesterificación con dimetil carbonato para producir carbonato de glicerol, cuya viabilidad está limitada por la formación de azeótropo del dimetil carbonato-metanol. En este trabajo se proponen dos procesos de separación alternativos; la destilación extractiva con acetato de pentilo y la extracción líquido-líquido con glicerol, analizando la viabilidad técnico-científica, ecológica y económica de ambos métodos. Se desarrolla una metodología basada en tres tareas: experimentación↔validación/modelización↔simulación/pre-diseño, y se consigue información real (ELV,ELL) que permite llevar a cabo simulaciones de los procesos indicados. Se muestra que la destilación extractiva con acetato de pentilo soluciona la separación con la misma eficacia que con otros entrainers cuya producción es menos sostenible, como el fenol o la anilina. Sin embargo, la extracción líquido-líquido con glicerol resuelve parcialmente el problema con las exigencias planteadas.

Palabras clave: biorrefinería, glicerol, metanol, destilación-extractiva, extracción

Abstract

Because of an excess production, glycerol is a devaluated industrial waste. Its valorization goes through developing the concept of glycerol biorefineries. In them, transesterification processes with dimethyl carbonate are carried out, among others, to produce glycerol carbonate, whose viability is limited by the formation of an azeotrope of dimethyl carbonate-methanol. In this work, two alternative separation processes are proposed; the extractive distillation using pentyl acetate and the liquid-liquid extraction with glycerol, analyzing the technical-scientific, ecological and economic feasibility of both methods. A methodology based on three tasks is developed: experimentation↔validation/modeling↔simulation/pre-design, and actual information (VLE,LLE) is obtained allowing to carry out simulations of the indicated processes. It is shown that extractive distillation with pentyl acetate solves the separation as effectively as with other entrainers whose production is less sustainable, such as phenol or aniline. However, the liquid-liquid extraction with glycerol partially solves the problem with the demands made.

Keywords: biorefinery, glycerol, methanol, extractive-distillation, extraction

1. INTRODUCCIÓN

El biodiésel es uno de los biocombustibles que reúne características para constituirse en un potencial sustituto del diésel de origen fósil, ya que: es biodegradable, no es tóxico y se obtiene principalmente a partir de aceites vegetales y grasas animales [1,2]. Además, su combustión puede llevarse a cabo en los motores actuales sin provocar grandes modificaciones, genera menos SO_x y emite hasta un 70% menos de CO_2 [2,3]. Químicamente, el biodiésel es una mezcla de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga conseguidos en los procesos de transesterificación, **Figura 1**. Este proceso consiste en hacer reaccionar los aceites (constituidos por triglicéridos, principalmente) con un alcohol, dejando como residuo, o subproducto, el glicerol (GL), también conocido como glicerina.

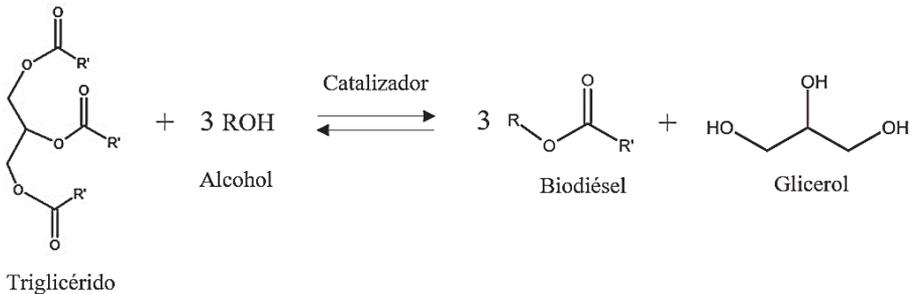


Figura 1. Expresión de una reacción genérica de transesterificación

En la última década la producción de biodiésel ha crecido considerablemente, se espera que entre 2017 y 2027 aumente en 3 millones de m^3 , alcanzando los 39 millones en 2027 [4].

A pesar de haber denominado como “subproducto” al glicerol, es también un compuesto de elevado interés, ya que sus propiedades físico-químicas le confieren una extensa variedad de aplicaciones en diferentes industrias, especialmente la farmacéutica, la alimentaria o la cosmética [5], entre otras. Sin embargo, el aumento de producción experimentado en los últimos años por la elaboración de biodiésel, ha provocado una sobreoferta de glicerol [6,7], con pérdida de valor, considerándosele como residuo industrial y con repercusiones económicas y medioambientales [5,8]. Para mitigar este problema y, al mismo tiempo, aprovechar el potencial del GL como materia prima, la comunidad científica ha generado el concepto de *biorrefinería de glicerol* [5,7,9], término análogo a las refinerías de petróleo. Aquí se agrupan todos aquellos procesos en los que se elaboran derivados del GL que tienen aplicaciones en diferentes sectores industriales. Promover este tipo de biorrefinerías presenta algunas ventajas como: (i) contribuye a la gestión del GL como residuo, (ii) potencia el desarrollo de una Industria Química más sostenible y menos dependiente de las materias primas de origen fósil, y (iii) refuerza la industria del biodiésel.

En las biorrefinerías de GL es necesario llevar a cabo operaciones de separación durante el proceso de producción para purificar el producto obtenido y, además, aprovechar los reactivos no-reaccionantes, o los productos secundarios que se generan. Estas operaciones son fundamentales para la viabilidad económica de un proceso [10]. Sin embargo, una de las desventajas de estas biorrefinerías es, paradójicamente, la

presencia de problemas de separación durante la producción de derivados del GL [5,7,8], lo que constituye uno de los retos de estas industrias.

Recientemente se han propuesto soluciones a la separación de ciertos derivados importantes, como la acroleína [11], o el ácido láctico [12]. No obstante, se presentan todavía algunos contratiempos en la producción de otros compuestos interesantes, como el caso del carbonato de glicerol (CGL), y ello genera la necesidad de una investigación para lograr eficazmente la separación de compuestos en las biorrefinerías de GL.

El CGL es uno de los derivados del glicerol con perspectivas de futuro. Se puede producir de forma sostenible y a partir de materias primas completamente renovables. Presenta baja toxicidad, es biodegradable y muy poco volátil; además, no es inflamable y es soluble en agua [13]. Estas y otras propiedades, confieren al CGL un elevado interés industrial convirtiéndolo en un compuesto con extensas aplicaciones, que van desde la síntesis de polímeros hasta su uso como electrolito en baterías de litio, sin obviar su empleo como aditivo de biocombustibles para reducir la emisión de partículas [14,15]. Por ello, el desarrollo e implementación de procesos de producción de CGL como producto de biorrefinerías de GL ofrece buenas expectativas económicas y ambientales. Sin embargo, para que dicha producción sea viable económicamente, es necesario proponer soluciones adecuadas al problema de separación que lleva asociado el proceso de producción.

Este artículo forma parte de una investigación para contribuir a mejorar la producción de CGL, evaluando ciertos aspectos del proceso con propuestas de resolución. Para ello se emplea una metodología utilizada como “lema” por nuestro grupo de trabajo, basada en la secuencia de actuaciones siguiente: experimentación↔ validación/modelización↔ simulación/pre-diseño. El resultado de ellas deriva en algunas conclusiones sobre los procesos propuestos, confiando en la calidad de los datos y en los modelos empleados, especialmente.

2. EL PROBLEMA DE SEPARACIÓN DEL CGL. HIPÓTESIS INICIAL

La síntesis del CGL se puede realizar de varias formas [16], si bien la que tiene mejores perspectivas a escala industrial es la transesterificación de GL con DMC, obteniéndose metanol (MeOH) como subproducto, ver **Figura 2**. En condiciones de reacción adecuadas, con exceso de DMC, se obtiene una conversión del GL de $\approx 100\%$ y un rendimiento superior al 95% [17]. A la salida del reactor se obtendrá, al menos teóricamente, una corriente líquida formada por DMC, CGL y MeOH.

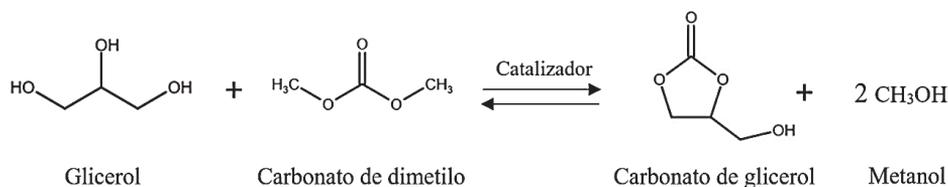


Figura 2. Reacción de síntesis del carbonato de glicerol

Para que el proceso sea viable, el exceso de DMC se debe recircular al reactor, después de haber separado este compuesto de la corriente de salida del reactor. Sin embargo, el DMC y el MeOH forman azeótropo, no pudiéndose separar los dos

productos por rectificación simple; esto supone un importante problema para la separación que se debe resolver, dando lugar al objetivo principal de este trabajo.

2.1. Alternativas para separar la binaria DMC-MeOH y esquemas de producción

La mayor parte de las técnicas propuestas en la literatura para separar el azeótropo formado por el DMC y el MeOH son destilaciones avanzadas (destilación reactiva, azeotrópica, extractiva y con oscilación de presión) o combinaciones de estas [18–20]. No obstante, también se valoran otras alternativas, como la pervaporación [21] o la extracción líquido-líquido [22]. Entre estas opciones, en la práctica industrial tienen mayor probabilidad de eficacia la destilación extractiva y la extracción líquido-líquido, por lo que la investigación desarrollada para este trabajo se centra en estas dos opciones. Ambas operaciones dependen de la selección de un agente de extracción (entrainer) adecuado, siendo esta selección el primer objetivo que debe satisfacer el desarrollo de las propuestas de separación.

En la **Figura 3** se presenta el esquema de producción propuesto con la destilación extractiva para separar el azeótropo. Al ser el MeOH el componente más volátil, este se obtendría en el destilado de la primera columna ① y el DMC en el destilado de la segunda ②, aunque esto puede variar en función del entrainer. En las colas de la segunda columna se recuperaría el agente de extracción, que se recircula a la primera columna. En este caso, el entrainer no solo debe separar eficazmente el azeótropo, sino también regenerarse de forma económica y cumplir los principios de sostenibilidad.

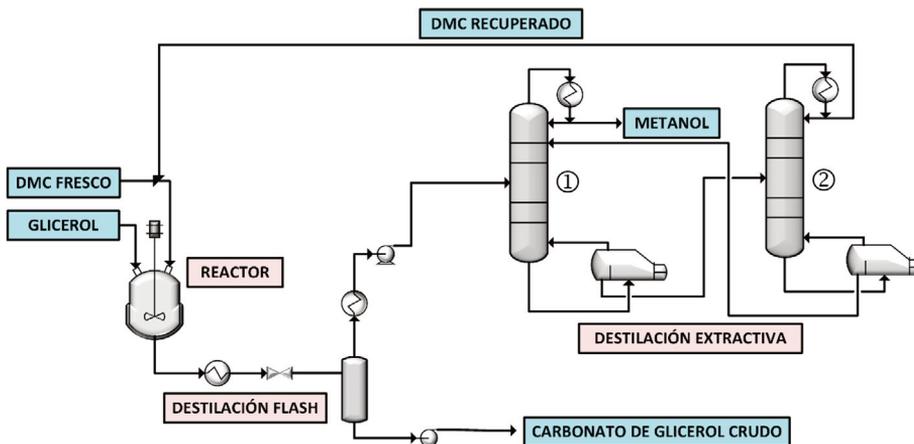


Figura 3. Diagrama de flujo de la producción del carbonato de glicerol con destilación extractiva

Por otro lado, en la **Figura 4** se muestra el esquema de producción utilizando la extracción líquido-líquido para separar la mezcla azeotrópica. En teoría, el DMC se recupera como refinado en el extractor. En este caso, el agente extractor debe ser inmiscible en el DMC y completamente soluble en MeOH, de forma que el alcohol sea arrastrado al extracto. Si el agente seleccionado es un no-volátil, se puede regenerar por destilación-flash, lo que supone la alternativa más económica. Por los mismos motivos que en la destilación extractiva, surge la necesidad de encontrar un disolvente que,

además de eficaz y económico, sea renovable, sostenible y no-tóxico.

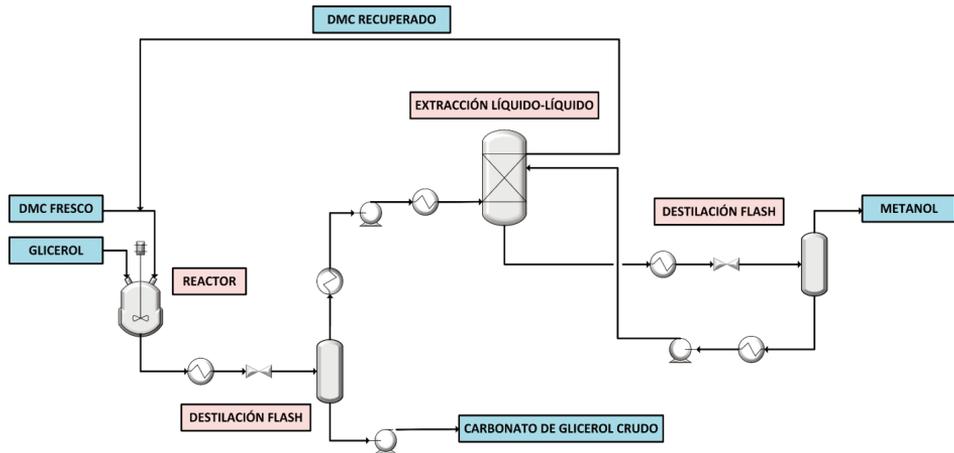


Figura 4. Diagrama de flujo de la producción del carbonato de glicerol con extracción líquido-líquido

2.2. Metodología para abordar la resolución del problema

Siguiendo la secuencia de acciones planteadas en la introducción, el procedimiento seguido [23] para determinar la viabilidad de los dos procesos de separación planteados se basa en las siguientes etapas:

- Experimentación, para conocer aspectos reales concretos de ambos procesos.
- Validación de los datos obtenidos, con el fin de garantizar su calidad y fiabilidad.
- Modelización, representación analítica del comportamiento de los sistemas estudiados.
- Simulación/pre-diseño, para estimar la eficacia de los procesos propuestos con acciones correctivas de mejora.

En la etapa inicial de la investigación se selecciona un entrainer para la destilación extractiva y un disolvente para la extracción líquido-líquido que cumplan con los criterios de sostenibilidad mencionados. Se continúa con la caracterización del comportamiento experimental de las disoluciones presentes en el proceso, determinando sus equilibrios de fases (líquido-vapor y líquido-líquido), y otras propiedades, como las de naturaleza volumétrica. La información obtenida se somete a validación, utilizando herramientas científicamente rigurosas que concluyen en la modelización adecuada del comportamiento de las disoluciones involucradas. Los modelos generados se emplean para realizar la correspondiente simulación, o etapa de pre-diseño, que asesora sobre la viabilidad técnica y económica de los procesos propuestos.

2.3. La destilación extractiva. Búsqueda de un entrainer

En la literatura se recomiendan varios posibles entrainers que harían factible la separación del azeótropo formado por el DMC y el MeOH. De ellos destacan las aminas, los alcoholes y las cetonas [24–26]; sin embargo, los que proporcionan mejores rendimientos son la anilina, la metil-isobutil cetona y el fenol, siendo este último el de

mejor resultado. Por otra parte, ninguno de estos compuestos cumple con los principios de industria química sostenible, ya que son tóxicos y contaminantes (especialmente la anilina y el fenol) [18,27], que se producen como derivados del petróleo.

Como alternativa a estas sustancias, en el marco de esta investigación, se decide buscar un compuesto más sostenible, renovable y con menor impacto en el medioambiente y en el ser humano, pero que mejore, o al menos iguale, la capacidad extractiva del fenol. Por ello, las exigencias de dicho entrainer son:

- Tener afinidad por el compuesto que se obtiene en colas de la columna (DMC).
- Baja volatilidad para evitar que aparezca en el destilado.
- Una temperatura de ebullición que necesite bajo consumo energético.
- Volatilidades relativas mayores de 1,2 con los componentes a separar.

La familia de los ésteres se considera constituida por compuestos sostenibles o “*biosolvents*”, ya que al ser moléculas biocompatibles, tienen baja toxicidad (en la mayoría de los casos) y son biodegradables (en más de un 90%) [27], disolviendo bien a las sustancias apolares, o de baja polaridad. Además, los procesos de producción pueden ser sostenibles cuando se emplean enzimas para catalizar la reacción de esterificación [28], y reactivos (ácidos carboxílicos y alcoholes) procedentes de la fermentación de biomasa y la digestión anaerobia de residuos orgánicos [29]. Como subproducto, únicamente se obtiene agua.

Con estas indicaciones, debe seleccionarse un éster con una temperatura de ebullición superior a la del compuesto más pesado de la disolución (DMC, $T_{b,i}^{\circ}=363,5$ K), pero menor que la del fenol, $T_{b,i}^{\circ}=455$ K, con el propósito de lograr un menor consumo energético. Inicialmente, se seleccionaron los acetatos de butilo y de pentilo por:

- Tener puntos de ebullición (acetato de butilo, $T_{b,i}^{\circ}=399$ K; acetato de pentilo, $T_{b,i}^{\circ}=420$ K) en el intervalo buscado.
- Presentar datos de toxicidad favorables [27].
- El acetato de butilo no forma azeótropo con ninguno de ellos, y no se dispone de información sobre la azeotropía en el caso del acetato de pentilo.
- Los acetatos son considerados como los ésteres comerciales más importantes [27].

La eficacia de un compuesto como entrainer se estima con las curvas de residuos, con las que se observa gráficamente la dirección de la composición de los componentes pesados durante la destilación. Para seleccionar uno de los dos acetatos, se representaron las curvas correspondientes a las ternarias formadas por la mezcla azeotrópica y los dos entrainers propuestos, comparándose luego con las que produce el empleo del fenol. Esta estimación se llevó a cabo con el software comercial de simulación de procesos Aspen Plus© y el modelo NRTL [30], con parámetros de la literatura, excepto para la binaria acetato de pentilo(1)+DMC(2), cuya estimación se realizó con el método UNIFAC [31], ya que no existen datos experimentales previos.

Las curvas de residuos del fenol, **Figura 5(a)**, y del acetato de butilo, **Figura 5(b)**, van desde la composición azeotrópica de DMC(2)+MeOH(4), hacia la binaria con $x_4=0$, lo que significa que ambos compuestos son válidos como entrainers del DMC. No obstante, las curvas del fenol presentan mayor curvatura, orientándose hacia el entrainer, por lo que este compuesto es potencialmente un mejor agente de extracción que el acetato de butilo. Por otro lado, la **Figura 6** muestra que las curvas de residuo del

fenol y del acetato de pentilo son similares, esperándose que ambos compuestos se comporten bien como agentes de extracción del DMC. Esto es, se considera que el acetato de pentilo es potencialmente un entrainer adecuado y su empleo se propone para esta investigación.

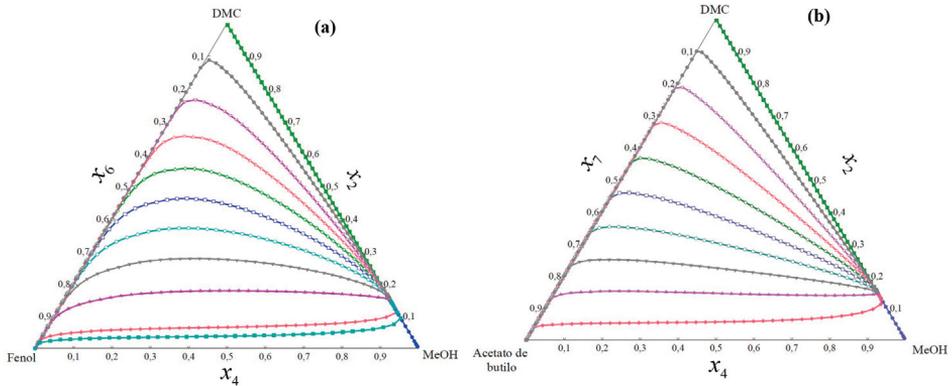


Figura 5. Residuales a 101,32 kPa de las ternarias (a) DMC(2)+MeOH(4)+Fenol(6) y (b) DMC(2)+MeOH(4)+acetato de butilo(7), calculadas con NRTL utilizando los parámetros de [26] para la binaria DMC(2)+MeOH(4), los parámetros de [32] para los sistemas DMC(2)+Fenol(6) y MeOH(4)+Fenol(6), los parámetros de [33] para el DMC(2)+acetato de butilo(7) y los parámetros de [34] para el MeOH(4)+acetato de butilo(7).

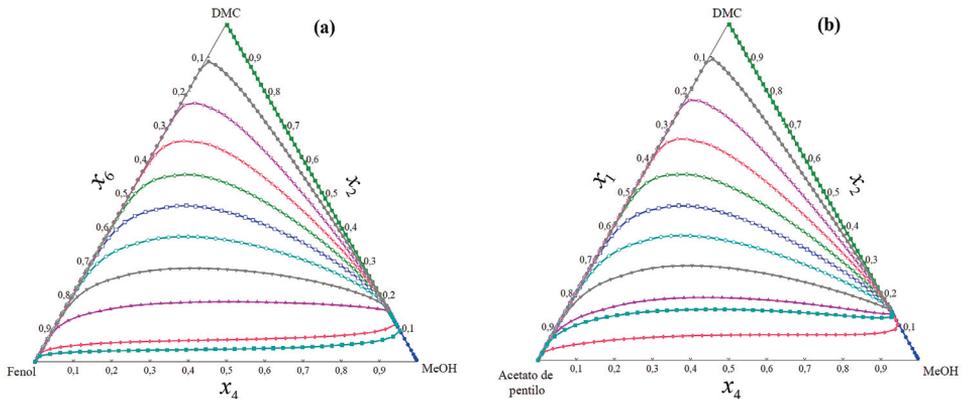


Figura 6. Residuales a 101,32 kPa de las ternarias (a) DMC(2)+MeOH(4)+Fenol(6) y (b) Acetato de pentilo(1)+DMC(2)+MeOH(4), calculadas con NRTL utilizando los parámetros de [26] para la binaria DMC(2)+MeOH(4), los parámetros de [32] para los sistemas DMC(2)+Fenol(6) y MeOH(4)+Fenol(6), los parámetros de [35] para la binaria acetato de pentilo(1)+MeOH(4) y los parámetros estimados por UNIFAC para la binaria acetato de pentilo(1)+DMC(2).

2.4. Extracción líquido-líquido. Búsqueda de un agente de extracción

Para la separación por extracción de los componentes de la disolución azeotrópica DMC(2)+MeOH(4), se han propuesto el uso de líquidos iónicos, agua y glicerol, entre otros [36]. De ellos, el glicerol es una opción interesante en el contexto de

las biorrefinerías, ya que su empleo como disolvente permitiría, adicionalmente a su uso como reactivo para producir derivados en diversos sectores comerciales (ver introducción), valorizar y reducir los excedentes de la industria del biodiésel.

Para que un disolvente se pueda emplear en la extracción líquido-líquido debe satisfacer varios requisitos [37] importantes:

- Tener elevada selectividad por el componente a separar.
- Formar una fase inmiscible con respecto al resto de sustancias.
- No reaccionar con ninguna de las especies presentes.
- Que sea recuperable fácilmente del soluto disuelto.

En este caso, la selección requiere valorar algunos parámetros, como el parámetro de solubilidad de Hildebrand δ_i [37], establecido como:

$$\delta_i = \left(\frac{\Delta h_i^{\text{vap}}}{v_i} \right)^{1/2} \quad (1)$$

donde Δh_i^{vap} se corresponde con la variación entálpica en la vaporización del componente puro i (que se identifica con la energía de cohesión molecular) y v_i es su volumen molar. Cuanto más se aproximen los parámetros de solubilidad, δ_A y δ_B , de dos sustancias A-B, mayor será la selectividad, reflejándose en un aumento de miscibilidad. El parámetro de solubilidad del glicerol es $\delta_{\text{GL}}=36,3 \text{ MPa}^{1/2}$ [38], mientras que los del MeOH y DMC son, respectivamente, $\delta_{\text{MeOH}}=29,7 \text{ MPa}^{1/2}$ y $\delta_{\text{DMC}} =12,7-15,9 \text{ MPa}^{1/2}$ [39]. La diferencia de δ_i entre el GL y el MeOH es tres veces menor que la que existe entre el GL y el DMC, lo que explica que los dos últimos sean prácticamente inmiscibles. Estos datos indican que el GL tiene una mayor selectividad por el MeOH. Por otro lado, el GL es prácticamente no volátil y probablemente puede recuperarse el MeOH usando destilación-flash, una operación de separación económicamente favorable. Además, el glicerol es biodegradable, no-tóxico y renovable, por lo que reúne las características deseadas para su empleo como agente de extracción.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Para precisar el pre-diseño de los procesos de separación propuestos en este trabajo se necesitan datos experimentales fiables de:

- ✓ Equilibrio líquido-vapor (ELV) isobárico para la destilación de los sistemas acetato de pentilo(1)+DMC(2), acetato de pentilo(1)+MeOH(4) y DMC(2)+MeOH(4) según conviene al proceso establecido en la **Figura 3**.
- ✓ Equilibrio líquido-líquido (ELL) para la extracción, según la **Figura 4**, para la ternaria DMC(2)+GL(3)+MeOH(4) y, además, el ELV isobárico de la binaria GL(3)+MeOH(4), ya que debe recuperarse el MeOH mediante destilación-flash.

Además, para las disoluciones indicadas (binarias y ternarias), se determinaron otras propiedades necesarias, como las referidas a los cambios de volumen en la formación de disoluciones, con el fin de para obtener información sobre los efectos de mezclado, y las presiones de vapor de las sustancias puras.

Toda la experimentación se realizó en nuestro laboratorio empleando materiales de la mayor calidad comercial, que se comprobaron previamente por analíticas técnicas adecuadas. Toda la información obtenida previamente supone una etapa importante en todo trabajo experimental, ya que repercute directamente en los resultados finales, aunque siempre parece ensombrecida, o en un segundo plano, por el objetivo final. Para

no alargar demasiado este artículo, obviaremos la descripción de todo el procedimiento experimental, resaltando únicamente aquellos aspectos más interesantes y de relevancia para alcanzar los objetivos planteados.

3.1. Sobre los ELV y la calidad de los datos. A la presión de $p=101,32$ kPa se caracterizaron los equilibrios líquido-vapor (iso- p ELV) de las binarias DMC(2)+MeOH(4), acetato de pentilo(1)+DMC(2) y acetato de pentilo(1)+MeOH(4), así como las presiones de vapor (T, p_i^o) del éster. Estas medidas se realizaron en una instalación especialmente diseñada y construida en nuestro laboratorio, cuyos detalles y procedimiento de trabajo se puede consultar en publicaciones anteriores [40]. Una operación relevante para la caracterización de los equilibrios de fases es la verificación de la información obtenida; lo que se conoce en el campo de la ingeniería química como el empleo de los test de consistencia termodinámica. Muchos investigadores han propuesto métodos para valorar la calidad de los datos de ELV [41], pero aquí se ha empleado uno riguroso, desarrollado en nuestro grupo de trabajo [42], el cual confirmó la buena calidad de la información experimental aportada.

3.2. Sobre el ELL. Se caracterizó el ELL del sistema DMC(2)+GL(3)+MeOH(4) a $T=298,15$ K, determinando la curva de solubilidad y definiendo un conjunto de rectas de reparto. También para este caso se empleó un equipamiento que, con la descripción procedural correspondiente, se recoge en trabajos anteriores [43]. Para los ELL la literatura no ofrece una metodología contrastada de comprobación de la calidad de datos experimentales; sin embargo, se aplicó un procedimiento dado a conocer [44], y en fase de publicación en revista científica, calificando bien los valores obtenidos de ELL.

4. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS Y MODELIZACIÓN

Si bien el orden de presentación de esta sección sería la que indica su propio título, el contenido se presenta con comentarios sobre la modelización en primer lugar, y posteriormente se discuten los resultados obtenidos de la experimentación, tanto directa como indirectamente, aunando ambas acciones. Es una forma práctica de no extender demasiado el contenido del artículo.

Para correlacionar la información experimental de los equilibrios de fases que se reseñan en la sección 3, se utilizó un modelo polinómico que da buenos resultados al aplicarlo a diferentes casos [33,45]. La comparación de resultados se lleva a cabo ajustando los datos con el conocido modelo NRTL [30], cuyo desarrollo no se expone aquí. La forma del modelo utilizado, establecido para la función de Gibbs de exceso, es:

$$g^E(p, T, \mathbf{x}) = \sum_{q=2}^Q \left[\sum_{i_1, i_2, \dots, i_q \in CR_q^n} a_{i_1, i_2, \dots, i_q}(p, T) \prod_{j \in \{i_1, i_2, \dots, i_q\}} z_j(p, T, \mathbf{x}) \right] \quad \text{siendo} \quad \sum_{i=1}^{i=3} z_i = 1 \quad (2)$$

donde la *fracción-activa* o *fracción-efectiva* z_i , se corresponde con una normalización de la actividad particular de una molécula i , indicada por un determinado parámetro ζ_i , del proceso de mezclado relativa a las moléculas restantes. Genéricamente se expresa como:

$$z_i(x, T, p) = \frac{\zeta_i(T, p)x_i}{\sum_j \zeta_j(T, p)x_j}, \quad z_i(x, T, p) = \frac{k_{i1}(T, p)x_i}{\sum_j k_{j1}(T, p)x_j}, \quad k_{11} = 1 \quad (3)$$

La particularización para una disolución binaria con $n=2$, y suponiendo un grado

de interacción molecular de $Q=4$ máximo, las **ecuaciones (2) y (3)** dan lugar a:

$$g^E = z_i (1 - z_i) \sum_{j=0}^2 g_i z_i^j \quad z_i = \frac{x_i k^{1i}}{x_i + \sum_{j=2}^n x_j k^{1j}} \quad (4)$$

cuando se requiere conseguir que el modelo, además de la concentración x correlacione cambios de temperatura, se integra dicha variable en los coeficientes g_i , de la forma:

$$g_i^j = \sum_{k=-1}^3 G_i^{j,k} T^k \quad (5)$$

Ahora, en el modelo que representa la **ecuación (2)** es preciso definir los parámetros $G_i^{j,k}$ y k^{lj} , que se obtienen utilizando un procedimiento correlativo. Para el caso de la ternaria, el desarrollo conveniente de la **ecuación (2)** se convierte en la relación matemática siguiente:

$$g_{123}^E = g_{12}^E + g_{13}^E + g_{23}^E + z_1 z_2 z_3 \left(G_{123}^{(0)} + G_{123}^{(1)} z_1 + G_{123}^{(2)} z_2^2 \right) \quad (6)$$

correspondiendo los tres primeros términos g_{ij}^E a las funciones que definen los efectos de mezclado de las binarias i - j , definidas particularmente por la **ecuación (4)**. El último sumando es la contribución de la disolución ternaria.

La información experimental obtenida en este trabajo se correlacionó con la modelización presentada, utilizando un algoritmo de regresión para funciones no-lineales implementado en MATLAB®, minimizando el valor de una función objetivo (FO) basada en la raíz del error cuadrático medio,

$$FO = \sum_{j=1}^n c_j s(Y) = \sum_{j=1}^n c_j \left[\sum_{i=1}^N (Y_{i,\text{exp}} - Y_{i,\text{cal}})^2 / N \right]^{0,5} \quad (7)$$

donde $s(Y)$ es la desviación estándar de la propiedad genérica Y considerada ($Y=g^E/RT$, h^E, \dots), n es el número de propiedades diferentes, c_j un parámetro de ponderación que dirige la FO hacia la mejor solución. La diferencia entre paréntesis marca la desviación, para un determinado punto i , entre el valor experimental y el estimado por el modelo.

4.1. Equilibrio líquido-vapor. A partir de los valores (p, T, x, y) obtenidos directamente en la experimentación del iso- p ELV, se calcularon los coeficientes de actividad (γ) y los valores de energía de Gibbs de exceso adimensional (g^E/RT) como se explica. Los γ se determinaron a través de la formulación *gamma-phi*, $\gamma\Phi$ [46] que considera la no-idealidad de las fases líquida y vapor:

$$\gamma_i = \left(\frac{y_i p}{x_i p_i^o} \right) \Phi_i \quad \text{siendo:} \quad \Phi_i = \left[\frac{(B_{ii} - v_i^o)(p - p_i^o) + (2B_{ij} - B_{ii} - B_{jj}) p y_{ji}^2}{RT} \right] \quad (8)$$

siendo x_i e y_i las fracciones molares de las especies i en la fase líquida y vapor, respectivamente, en equilibrio (obtenidas vía densidad), p la presión de trabajo del sistema, p_i^o la presión de vapor del componente i , calculada con la ecuación de Antoine [47,48], v_i^o el volumen molar de la especie i en fase líquida, y B_{ii}, B_{jj}, B_{ij} los coeficientes de virial que definen la interacción entre las especies i - i , j - j y i - j , respectivamente, que se calculan con la correlación de Pitzer [46]. Con los γ se calcula $g^E/RT = \sum x_i \ln \gamma_i$.

Las p_i^o del acetato de pentilo se determinaron experimentalmente, cuyos valores se recogen en la **Figura 7**, representados junto a la curva emitida por la ecuación de

Antoine para dicho compuesto.

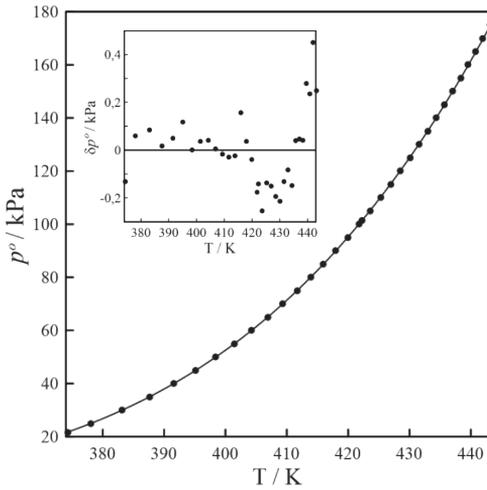


Figura 7. Representación de los pares (T, p_i^o) del acetato de pentilo. (●) Experimentales, (—) curva de Antoine. La figura insertada muestra residuos $\delta p_i^o = (p_{exp}^o - p_{cal}^o)$.

Los datos de g^E/RT y de γ_i se ajustaron con el modelo propuesto (4) y con NRTL, ver [30], hasta obtener los parámetros capaces de reproducir los valores (T, x, y) experimentales. La modelización del diagrama T vs x, y se realizó mediante el cálculo del punto de burbuja, utilizando un algoritmo implementado en MATLAB© que permite determinar la temperatura de equilibrio a cada composición que satisface la siguiente igualdad:

$$p - \sum x_i p_i^o \gamma_i = 0 \quad (9)$$

siendo $p=101,32$ kPa. Los γ_i son las conocidas propiedades molares parciales de g^E/RT , determinándose sus valores mediante las siguientes ecuaciones:

$$\gamma_i = \exp \left[\frac{g^E}{RT} + x_j \frac{\partial (g^E/RT)}{\partial x_i} \right]; \quad \gamma_j = \exp \left[\frac{g^E}{RT} - x_i \frac{\partial (g^E/RT)}{\partial x_i} \right] \quad (10)$$

En la **Figura 8** se muestran las g^E/RT y γ_i obtenidos como se ha indicado, y las curvas de correlación.

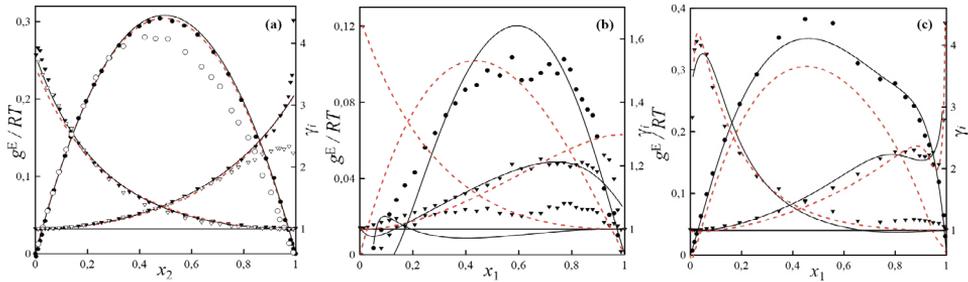


Figura 8. Representación de la energía de Gibbs frente a la composición (●, valores experimentales; ○, ref. [49]) y de los coeficientes de actividad (▼, valores experimentales; ▽, ref. [49]) de las binarias (a) DMC(2)+MeOH(4), (b) acetato de pentilo(1)+DMC(2) y (c) acetato de pentilo(1)+MeOH(4). (—) Curva de correlación por el modelo propuesto, (---) curva de correlación por NRTL.

Por otro lado, la **Figura 9** muestra los diagramas T vs x, y y $(y-x)$ vs x de las binarias y los resultados de su modelización, mostrándose la comparación entre los valores experimentales obtenidos en este trabajo y aquellos que se han encontrado en la literatura.

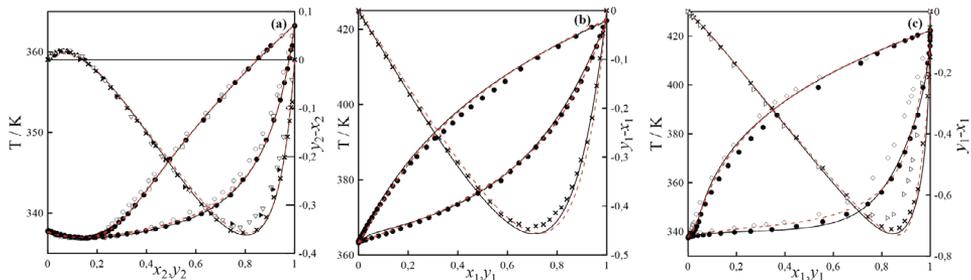


Figura 9. Diagrama isobárico T vs x,y de las binarias (a) DMC(2)+MeOH(4), (b) acetato de pentilo(1)+DMC(2) y (c) acetato de pentilo(1)+MeOH(4). ●, valores experimentales; ○, ref. [49]; □, ref. [50]; ◇, ref. [35] y diagrama $(y-x)$ vs x (×, valores experimentales; ►, ref. [50]; ▽, ref. [49]; ▷ ref. [35]). (—) Curva de correlación por el modelo propuesto, (- - -) curva de correlación por NRTL.

De la observación se deduce que los modelos representan bien los datos (T,x,y) , siendo la binaria acetato de pentilo(1)+MeOH(4) (**Figura 9c**) la que ofrece una mayor discrepancia en relación a los experimentales. Asimismo, en los diagramas de g^E/RT y γ_i de algunos sistemas, la modelización no resulta adecuada, **Figura (8b)** y **(8c)**. La modelización con NRTL es similar a la del modelo propuesto. En la **Tabla 1** y **2** se presentan los parámetros obtenidos en la modelización de los datos experimentales de ELV con los dos modelos utilizados.

4.2. Equilibrio líquido-líquido. Los datos experimentales del ELL de la ternaria DMC(2)+GL(3)+MeOH(4) se modelizaron con el modelo descrito al comienzo de esta sección, y con el NRTL para comparación. La aplicación del primero conduce a la siguiente expresión:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum \frac{g_{ij}^E}{RT} = \frac{g_{23}^E}{RT} + \frac{g_{24}^E}{RT} + \frac{g_{34}^E}{RT} \quad (11)$$

donde, a su vez, cada uno de los sumandos se consigue con la particularización de la **ecuación (2)** o la **(4)**.

$$\frac{g_{ij}^E}{RT} = z_i z_j [a_0 + a_1 z_i + a_2 z_i^2] \quad (12)$$

que se corresponden con la función de energía de Gibbs de exceso de las binarias DMC(2)+GL(3), DMC(2)+MeOH(4) y GL(3)+MeOH(4), respectivamente. Los parámetros de la función g_{24}^E/RT fueron obtenidos mediante la modelización de los datos experimentales de ELV, mientras que los de g_{34}^E/RT se obtuvieron al modelizar los datos de ELV de la literatura [51]. Debido a la miscibilidad parcial del DMC con el GL, no se conocen los parámetros del término g_{23}^E/RT , obteniéndose estos con la modelización del ELL del sistema ternario.

Para este, adaptando la expresión general a un sistema ternario, teniendo en cuenta las contribuciones parciales según la **ecuación (11)**, se tiene:

$$\frac{g^E}{RT} = x_2 \left[\frac{x_3 \tau_{32} G_{32} + x_4 \tau_{42} G_{42}}{x_2 + x_3 G_{32} + x_4 G_{42}} \right] + x_3 \left[\frac{x_2 \tau_{23} G_{23} + x_4 \tau_{43} G_{43}}{x_3 + x_2 G_{23} + x_4 G_{43}} \right] + x_4 \left[\frac{x_2 \tau_{24} G_{24} + x_3 \tau_{34} G_{34}}{x_4 + x_2 G_{24} + x_3 G_{34}} \right] \quad (13)$$

$$\text{Siendo: } \tau_{ij} = \Delta g_{ij1} + \frac{\Delta g_{ij2}}{T} + \Delta g_{ij3} \ln T + \Delta g_{ij4} T \quad \text{y} \quad G_{ij} = \exp[-\alpha_{ij} \tau_{ij}] \quad (14)$$

El procedimiento de parametrización siguió la misma pauta que el indicado para el otro modelo. Así, los parámetros Δg_{ijk} y α_{ij} de las binarias DMC(2)+MeOH(4) y GL(3)+MeOH(4) se consiguieron en la modelización del ELV, mientras que los de la binaria 2-3 se obtuvieron con el ELL.

Para llevar a cabo la modelización del ELL con ambos modelos se utilizó un procedimiento específico, realizado en MATLAB©, de acuerdo a las siguientes etapas:

Primera etapa. Se determinan los parámetros desconocidos de cada modelo utilizando los datos experimentales de ELL y la siguiente función objetivo, basada en el criterio de isoactividad: $x_i^I \gamma_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II}$.

$$FO = \left[\sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^2 \left(x_{i,j,\text{exp}}^I \gamma_{i,j,\text{cal}}^I - x_{i,j,\text{exp}}^{II} \gamma_{i,j,\text{cal}}^{II} \right)^2 / 2N \right]^{1/2} \quad (15)$$

donde x^I y x^{II} son las fracciones molares experimentales de cada componente en la fase I y en la II, respectivamente, que constituyen cada una de las rectas de reparto obtenidas en el laboratorio; N es el número de puntos experimentales, mientras que las expresiones de $\gamma_{ij}^I, \gamma_{ij}^{II}$ se obtienen por derivación del modelo elegido, bien el de la **ecuación (2)** o el de la **(13)**.

Segunda etapa. La parametrización obtenida en la etapa anterior se refina aún más para minimizar el error del modelo, con el fin de calcular las composiciones de las fases conjugadas. El proceso de mejora se realiza minimizando otra función objetivo, referida a la desviación estándar de las composiciones de los componentes en cada una de las fases en equilibrio.

$$FO = s(x_i) = \left[\sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^2 \left(\left(x_{i,j,\text{exp}}^I - x_{i,j,\text{cal}}^I \right)^2 + \left(x_{i,j,\text{exp}}^{II} - x_{i,j,\text{cal}}^{II} \right)^2 \right) / 2N \right]^{1/2} \quad (16)$$

donde $x_{i,j,\text{exp}}^I$ y $x_{i,j,\text{cal}}^I$ son, respectivamente, las composiciones obtenidas experimentalmente y calculadas del compuesto-i en la fase I, lo correspondiente para las composiciones de la fase II. Estas últimas se consiguen resolviendo las ecuaciones que implican el criterio de isoactividad con el modelo seleccionado, **ecuaciones (2) y (13)**. Adicionalmente, en el procedimiento de correlación se implementó el criterio de estabilidad de fases [46] para la binaria estudiada. Si la modelización no cumple este criterio, el proceso se repite hasta conseguir una nueva parametrización.

La **Figura 10** muestra el diagrama de fases de la ternaria DMC(2)+GL(3)+MeOH(4), comparándose las curvas de solubilidad y las rectas de reparto obtenidas experimentalmente con las calculadas por cada uno de los modelos. El modelo propuesto por nosotros, ver (**Figura 10a**), reproduce algo mejor que NRTL los valores experimentales.

No obstante, nuestro modelo predice una solubilidad inexistente a altas concentraciones de DMC (región próxima al vértice derecho). La predicción de la curva de solubilidad en la región próxima al punto crítico es desacertada con la correlación de ambos modelos; por un lado, el modelo propuesto sobrestima los resultados experimentales y el segundo los subestima. Destacar también que ambos describen rectas de reparto con mayor pendiente que las experimentales, aunque las estimadas por el primero son más cercanas al comportamiento real. En la **Tabla 3** se presentan los resultados de la modelización del ELL con los dos modelos aludidos.

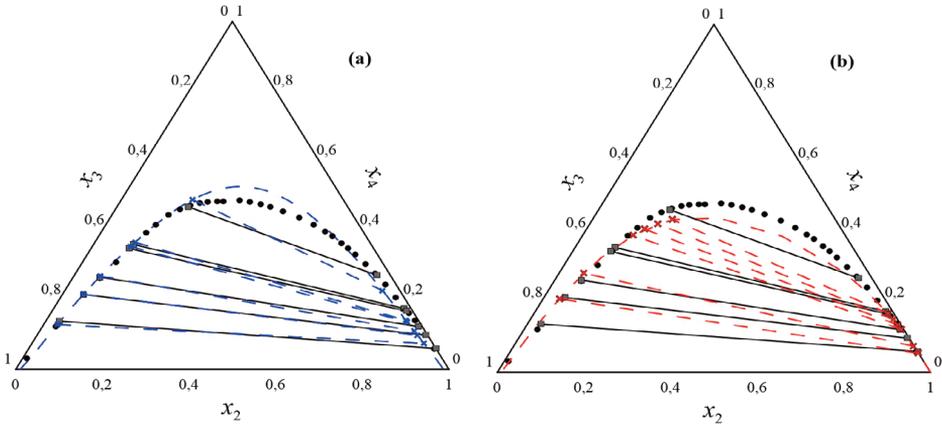


Figura 10. Diagrama de equilibrio líquido-líquido a 298,15 K y presión atmosférica de la ternaria DMC(2)+GL(3)+MeOH(4). (●) Curva de solubilidad experimental, (■—■) rectas de reparto experimentales. (a) (- - -) Curva de solubilidad y (x - - - x) rectas de reparto calculadas por el modelo propuesto, (b) (- - -) curva de solubilidad y (x - - - x) rectas de reparto calculadas con NRTL.

Tabla 3. Parámetros obtenidos en la correlación del ELL a 298,15 K de la ternaria DMC(2)+GL(3)+MeOH(4)

	DMC(2)+MeOH(4)	MeOH(4)+ GL(3)	DMC(2)+GL(3)
modelo propuesto (ec. 2)			
k_{ij}	0,948	0,9213	1,029
$a_{0,ij}$	1,206	$-5,397 \cdot 10^{-1}$	4,450
$a_{1,ij}$	$2,219 \cdot 10^{-2}$	1,096	-1,719
$a_{2,ij}$	$6,038 \cdot 10^{-2}$	$6,800 \cdot 10^{-1}$	1,721
$s(x_i)$		0,018	
NRTL (ec. 13)			
Δg_{ij}	$2,351 \cdot 10^2$	$8,793 \cdot 10^2$	$2,562 \cdot 10^3$
Δg_{ji}	$2,669 \cdot 10^2$	$-4,778 \cdot 10^2$	$9,701 \cdot 10^2$
α	0,486	0,259	0,195
$s(x_i)$		0,026	

5. SIMULACIÓN DE LAS ALTERNATIVAS DE SEPARACIÓN

Para analizar los aspectos prácticos de las tareas realizadas, de acuerdo al lema: experimentación-validación/modelización, se llevó a cabo una simulación de las operaciones de separación que se han propuesto como alternativas de separación. Se utilizó el simulador comercial Aspen-Plus®, que emplea el modelo NRTL, y los parámetros obtenidos en la modelización del ELV y del ELL, con el procedimiento ya descrito. Para determinar cuál de las dos técnicas de separación propuestas (destilación extractiva y extracción líquido-líquido) resulta más adecuada, se consideraron tres factores que marcan objetivos:

1. El porcentaje de recuperación de los productos deseados (% , masa obtenida/masa alimentada).
2. La pureza con que se obtienen (% , masa del producto/masa de la corriente de salida).
3. Consumo energético (potencia necesaria/flujo de masa de alimentación).

En base a ellos, se optimizó la configuración de las unidades que conforman los dos procesos para maximizar la recuperación del DMC, del MeOH y de los agentes de extracción (entrainer y disolvente de extracción líquido-líquido), esto es, conseguir la pureza más alta posible y el menor consumo de energía. Se realizó un análisis de sensibilidad en cada una de las operaciones en relación a las tres exigencias indicadas.

Inicialmente se simuló la etapa previa a la separación azeotrópica y extracción líquida, consistente en la purificación del CGL, para determinar la composición de la disolución DMC(2)+MeOH(4) que debe separarse. Como no se dispone de datos experimentales para las disoluciones binarias del CGL, se estimaron valores con el modelo predictivo COSMO-RS [52]. Para realizar la simulación, se asumió que el reactor convierte completamente el glicerol en productos y se despreció la presencia de otras sustancias. Partiendo de esta base, por estequiometría se determinó la composición molar de la corriente 1, resultando ser 45,5% de DMC, 18,2% de CGL y 36,4% de MeOH. Se consideró que la presión y la temperatura coinciden con las condiciones de reacción ($p=6$ bar, $T=368,15$ K [17]) y se tomó una base de cálculo de 1 kmol/h.

5.1. Simulación del proceso con destilación extractiva

En la **Figura 11** se presenta el diagrama del proceso simulado. Para incrementar la pureza del CGL obtenido con la destilación flash S-1 (97,7%w/w), se añadió otra etapa de destilación, S-2, lo que permite lograr una pureza del 99,9%. La destilación extractiva se simuló usando tanto el entrainer propuesto (acetato de pentilo) como el fenol, para comparar resultados. Para simular las dos columnas de destilación, C-1 y C-2, se utilizó el bloque *RadFrac* del simulador. En ambas, se estableció una presión de operación de 1 bar y se empleó un condensador total y un reboiler tipo Kettle. El procedimiento seguido para la configuración de la columna C-1 fue el siguiente:

- (i) Primero se obtuvo por tanteo una configuración que permitiera recuperar el MeOH por el destilado (corriente 16) con la pureza más alta posible. Para ello, se modificaron los siguientes parámetros: (a) relación molar de reflujo, (b) número total de etapas de equilibrio, (c) etapa de alimentación de la disolución azeotrópica (corriente 14), (d) etapa de alimentación de la corriente de entrainer (corriente 15) y (e) flujo molar de entrainer.

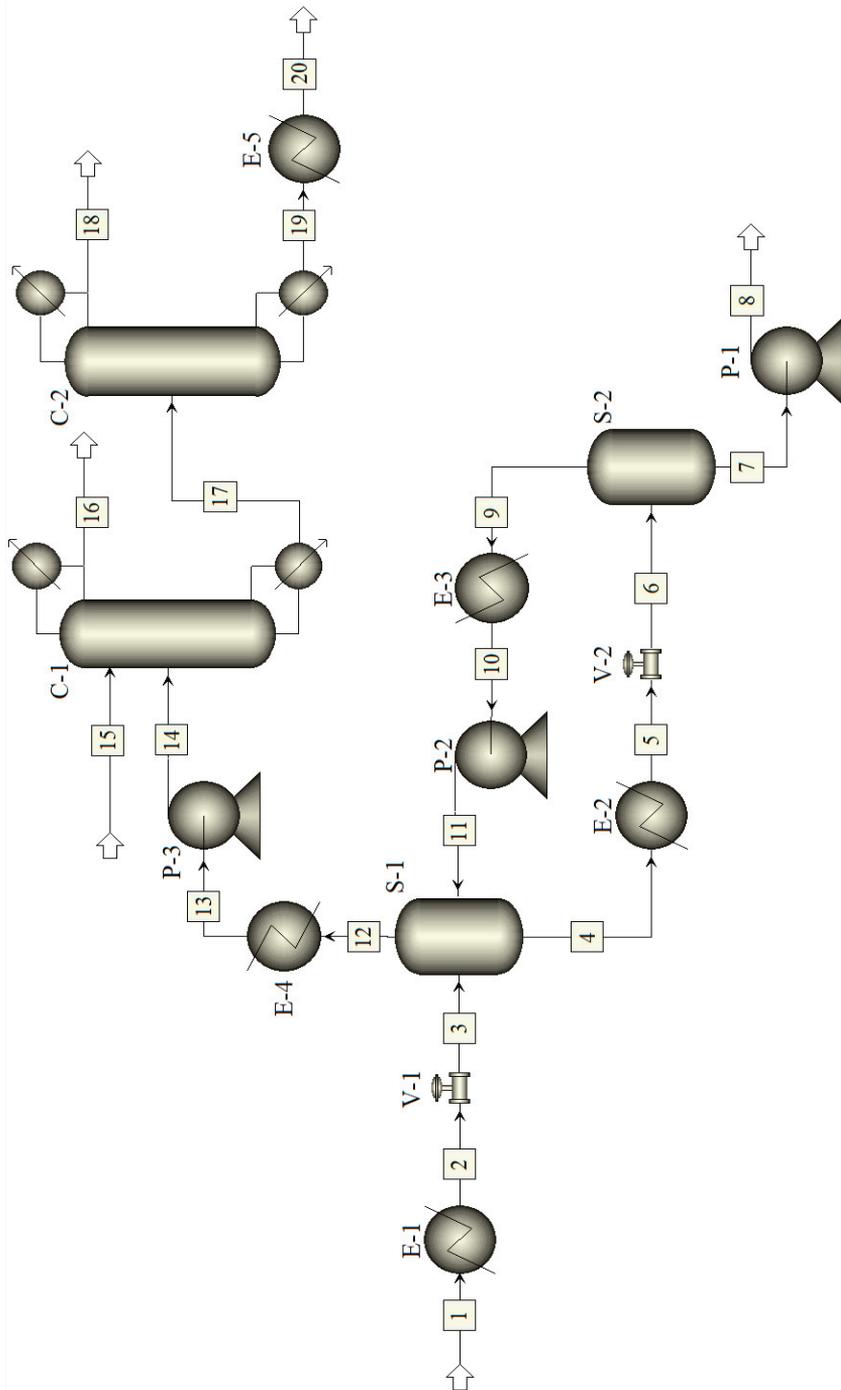


Figura 11. Diagrama de la simulación del proceso de producción del CGL con destilación extractiva

- (ii) Luego, partiendo de la configuración anterior, se realizaron análisis de sensibilidad para determinar la combinación de los cinco parámetros mencionados en (i) que permite conseguir la misma pureza de MeOH, pero minimizando el consumo energético de la columna.
- (iii) En el caso de la columna C-2, se siguió un procedimiento diferente. Se obtuvo una configuración preliminar aplicando el método de McCabe-Thiele, para lo cual se estableció una concentración molar de DMC en el destilado (corriente 18) del 99,0% y del 0,7% en el residuo (corriente 19).
- (iv) A continuación, los parámetros mencionados (relación molar de reflujo, número total de etapas de equilibrio y etapa de alimentación) se modificaron hasta obtener por tanteo una configuración que permitiera que la composición del residuo fuera idéntica a la de la corriente 15, al mismo tiempo que la pureza del DMC recuperado por el destilado fuera lo más elevada posible. El flujo molar de destilado utilizado es el que se obtiene con el balance de materia al aplicar el método de McCabe-Thiele.
- (v) Finalmente, se realizaron análisis de sensibilidad para encontrar la combinación de los tres parámetros indicados en (iv), que generan el menor consumo energético de la columna.

La configuración final de las dos columnas se presenta en la **Tabla 4** para ambos entrainers. Con el acetato de pentilo se logra separar el 99,9% del DMC con una pureza del 99,6% en peso, y el 98,8% del MeOH con una concentración del 99,5%. El consumo energético total del proceso de separación, obtenido como la suma del consumo de las dos columnas y el del intercambiador E-5, resulta ser 40,5 kW.

Con el fenol se obtienen valores idénticos de recuperación y los productos se obtienen con una pureza similar al caso anterior: el DMC se recupera con un 99,5% en peso y el MeOH con un 99,5%. El consumo energético con este entrainer es de 84,3 kW, el doble que con el éster. En las **Tabla A.1** y **A.2** se recogen las propiedades de cada una de las corrientes que conforman el proceso cuando se utiliza acetato de pentilo y fenol como entrainer, respectivamente.

Tabla 4. Configuración de las columnas de la destilación extractiva (Figura 11)

	Acetato de pentilo	Fenol
C-1		
Flujo de la corriente 15 / $\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}$	0,70	2,80
Etapas de equilibrio	32	20
Flujo de destilado / $\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}$	0,36	0,36
Relación molar de reflujo	0,50	0,30
Etapas de alimentación de la corriente 14	30	16
Etapas de alimentación de la corriente 15	8	6
C-2		
Etapas de equilibrio	21	16
Flujo de destilado / $\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}$	0,46	0,46
Relación molar de reflujo	0,62	1,50
Etapas de alimentación de la corriente 17	11	5

5.2. Simulación del proceso con extracción líquido-líquido

En la **Figura 12** se muestra el diagrama del proceso referenciado por este procedimiento extractivo. Se utilizó el bloque *Extract* del simulador Aspen-Plus®, considerando que, tanto el extractor como el equipo de destilación flash S-3, funcionaban adiabáticamente y sin caída de presión. La metodología seguida fue la siguiente:

- (i) En una primera etapa se optimizó la cantidad de disolvente con el menor número de etapas necesarias para separar el DMC por el refinado (corriente 17), pero con la mayor pureza posible.
- (ii) Con un análisis de sensibilidad, se determinó la temperatura más baja del intercambiador de calor E-6 y la presión de salida de la válvula V-3, que permite recuperar la mayor parte del GL por cola (corriente 21), con la pureza más elevada posible para recircularlo al extractor.
- (iii) Por último, dado que la corriente 23 ha de ser idéntica a la 16, se debe exigir que ambas coincidan por iteración, es decir, los datos de composición de la corriente 23 se introducen como información de partida de la corriente 16 y se realiza la simulación. Se repitió esta secuencia hasta que se alcanzó la convergencia de ambas corrientes.

La simulación dio como resultado la implantación de siete etapas de equilibrio en el extractor, con la alimentación de las corrientes 15 y 16 en la etapa 7 y 1, respectivamente. El flujo molar de disolvente es 0,33 kmol/h, la temperatura de salida del intercambiador E-6 es 376,15 K y la presión de salida de la válvula es de 0,05 bar.

Esta alternativa permite separar el DMC con una pureza del 99,7% en peso, pero solo es posible recuperar el 67,1%; por ello, se pierde una cantidad en el extracto (corriente 18). En la corriente de cabeza de la destilación flash (24) se obtiene el MeOH (con una concentración del 46,2%) pero también el DMC (al 53,7%) que no se separa en el extractor. Por tanto, la extracción líquido-líquido con GL separa solo una pequeña parte de la disolución, teniéndose al final una corriente formada por ambos compuestos; esto es, no se soluciona el problema inicial. El consumo energético total, debido al conjunto de: intercambiador E-6, bomba P-4 e intercambiador E-7, es de 8,3 kW, un gasto de energía entre 5 y 10 veces menor que la destilación extractiva. En la **Tabla A.3** se muestran las propiedades de las corrientes que constituyen el proceso simulado.

5.3. Discusión de resultados de la simulación

La destilación extractiva con acetato de pentilo, o con fenol, es el proceso que permite separar el azeótropo. La extracción líquido-líquido con GL soluciona parcialmente el problema de separación. Desde un punto de vista energético, la extracción líquido-líquido es el proceso que consume menor energía, por lo que, si fuera capaz de solucionar el problema de separación, sería la técnica idónea que se tendría que valorar. Por otra parte, la destilación con fenol consume el doble que con acetato de pentilo debido al flujo molar del entrainer, cuatro veces superior al de éster. Por tanto, de acuerdo con los resultados, se confirma que el proceso adecuado para separar el azeótropo, desde una perspectiva técnico-económica, es la destilación extractiva con acetato de pentilo, pero también lo es desde un punto de vista ecológico, ya que el éster elegido es un entrainer que puede considerarse más sostenible que el fenol.

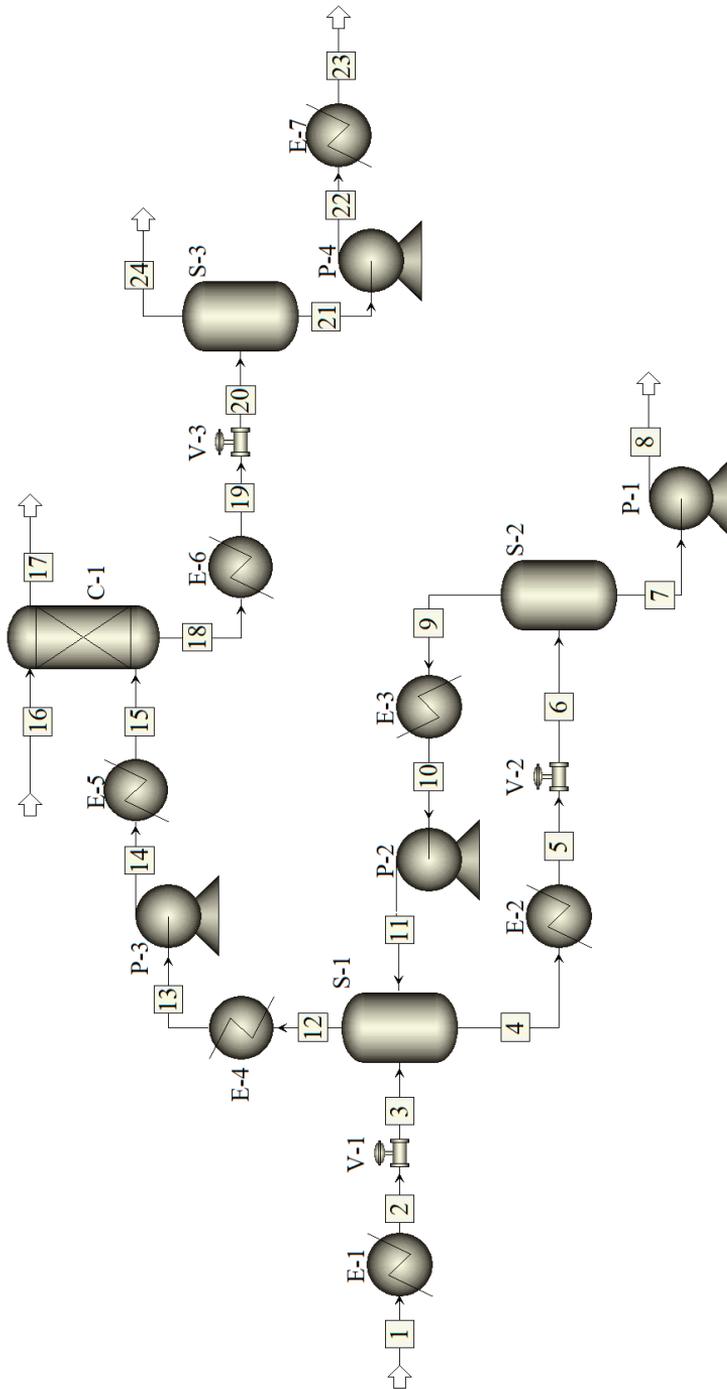


Figura 12. Diagrama de simulación del proceso de producción del CGL con extracción líquido-líquido

Adicionalmente a lo anterior, los resultados se compararon con otros ya publicados [53] que utiliza anilina para separar el azeótropo por destilación extractiva; en este último caso, el MeOH se recupera con una pureza similar (99,9% molar con anilina, 99,8% con el acetato de pentilo), al igual que el DMC (99,5% molar usando anilina, 99,0% con el éster). También se comparó el consumo energético de la destilación extractiva de la publicación indicada con el obtenido en este trabajo, observándose una elevada similitud. La mayor discrepancia se encuentra en el condensador de la primera columna, cuyo consumo es dos veces superior con la anilina que con el éster propuesto. Por tanto, se pone de manifiesto nuevamente la eficacia del acetato de pentilo como entrainer para separar el sistema objeto de este trabajo.

6. CONCLUSIONES

Para contribuir al desarrollo de las biorrefinerías de glicerol, en este trabajo se presenta una propuesta para resolver uno de los principales problemas de separación asociado a la producción del carbonato de glicerol. Se plantean dos soluciones: la destilación extractiva con un éster de pentilo y la extracción líquido-líquido con glicerol. Las aportaciones de este trabajo suponen una contribución al problema, pero, en ningún caso, proporcionan una respuesta definitiva/absoluta a dicha cuestión, necesiéndose el aporte de más información proveniente de avances en esta investigación. No obstante, consideramos reseñar las siguientes consecuciones:

(a) experimentalmente, se han conseguido datos originales de ELV isobáricos de los sistemas DMC(2)+MeOH(4), acetato de pentilo(1)+DMC(2) y acetato de pentilo(1)+MeOH(4), así como las presiones de vapor (T, p_i°) del éster de pentilo. Se definió el ELL de la ternaria DMC(2)+GL(3)+MeOH(4) a $T=298,15$ K.

(b) a los datos obtenidos se les aplicó el binomio validación/modelización demostrándose una calidad suficiente de los mismos.

(c) los resultados obtenidos en la simulación indican que el acetato de pentilo es un entrainer tan eficaz como el fenol, o incluso tanto como la anilina, para separar el dimetil carbonato y el metanol, siendo, por tanto, dicho éster un potencial sustituto de los mencionados entrainers. Un aspecto negativo de los agentes tradicionales indicados, es que la producción de ambos no puede considerarse sostenible, siendo su empleo incompatible con los principios de “biorrefinerías”.

(d) el contenido de este trabajo muestra que el glicerol, usado como agente extractivo para la operación líquido-líquido, no soluciona totalmente el objetivo de la separación, debiendo buscarse otros compuestos viables para dicha técnica. No obstante, el bajo consumo energético de esta, en comparación con la destilación extractiva y los menores costes de equipamiento, justifican que se investigue sobre el uso de disolventes sostenibles y económicos para separar el azeótropo por extracción líquido-líquido.

(e) adicionalmente a lo anterior, ambos procesos, el de destilación extractiva y el de extracción líquido-líquido, deben validarse a escala de laboratorio. Esta herramienta permite prever si un proceso en desarrollo es capaz de alcanzar una serie de objetivos iniciales y estimar ciertos resultados, pero no asegura la exactitud de las variables del proceso; es preciso evaluar los errores con procesos reales.

7. LITERATURA

- [1] Xie, W.; Wan, F. *Fuel* 220, 248-256, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.014>
- [2] Sangeeta; Moka, S.; Pande, M.; Rani, M.; Gakhar, R.; Sharma, M.; Rani, J.; Bhaskarwar, A. N. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 32, 697-712, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.023>
- [3] Atadashi, I. M.; Aroua, M. K.; Aziz, A. A. *Renew. Energy* 36, 437-443, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2010.07.019>
- [4] OECD/FAO. *OECD Publ. Paris/Food Agric. Organ. United Nations, Rome* 2018. https://doi.org/10.1787/agr_outlook-2018-en
- [5] Lari, G. M.; Pastore, G.; Haus, M.; Ding, Y.; Papadokonstantakis, S.; Mondelli, C.; Pérez-Ramírez, J. *Energy Environ. Sci.* 11, 1012-1029, 2018. <https://doi.org/10.1039/c7ee03116e>
- [6] Farmer, R. *FY 2010 Annual Progress Report. DOE Hydrogen Program*, 2010. https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress10/ii_a_3_ahmed.pdf
- [7] D'Angelo, S. C.; Dall'Ara, A.; Mondelli, C.; Pérez-Ramírez, J.; Papadokonstantakis, S. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6, 16563-16572, 2018. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03770>
- [8] Chen, Z.; Liu, D. *Biotechnol. Biofuels* 9, 1-15, 2016. <https://doi.org/10.1186/s13068-016-0625-8>
- [9] Gargalo, C. L.; Carvalho, A.; Gernaey, K. V.; Sin, G. *Ind. Eng. Chem. Res.* 56, 6711-6727, 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b00908>
- [10] Humphrey, J. L.; Keller, G. E. *Separation Process Technology*. First ed., New York: McGraw-Hill, 1997.
- [11] Banu, I.; Guta, G.; Bildea, C. S.; Bozga, G. *Environ. Eng. Manag. J.* 14, 509-517, 2015. <https://doi.org/10.30638/eemj.2015.054>
- [12] Posada, J. A.; Cardona, C. A.; Gonzalez, R. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 166, 680-699, 2012. <https://doi.org/10.1007/s12010-011-9458-x>
- [13] de Caro, P.; Bandres, M.; Urrutigoñy, M.; Cecutti, C.; Thiebaud-Roux, S. *Front. Chem.* 7, 1-13, 2019. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00308>
- [14] Tudorache, M.; Protesescu, L.; Coman, S.; Parvulescu, V. I. *Green Chem.* 14, 478-482, 2012. <https://doi.org/10.1039/c2gc16294f>
- [15] Szori, M.; Giri, B. R.; Wang, Z.; Dawood, A. E.; Viskolcz, B.; Farooq, A. *Sustain. Energy Fuels* 2, 2171-2178, 2018. <https://doi.org/10.1039/c8se00207j>
- [16] Sahani, S.; Upadhyay, S. N.; Sharma, Y. C. *Ind. Eng. Chem. Res.* 60, 67-88, 2021. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c05011>
- [17] Ochoa-Gómez, J. R.; Gómez-Jiménez-Aberasturi, O.; Maestro-Madurga, B.; Pesquera-Rodríguez, A.; Ramírez-López, C.; Lorenzo-Ibarreta, L.; Torrecilla-

- Soria, J.; Villarán-Velasco, M. C. *Appl. Catal. A Gen.* 366, 315-324, **2009**.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.07.020>
- [18] Hu, C. C.; Cheng, S. H. *Chem. Eng. Res. Des.* 127, 189-214, **2017**.
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.09.016>
- [19] Li, J.; Wang, T. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 49, 530-535, **2010**.
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2010.04.003>
- [20] Wang, S. J.; Yu, C. C.; Huang, H. P. *Comput. Chem. Eng.* 34, 361-373, **2010**.
<https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2009.05.002>
- [21] Wang, L.; Li, J.; Lin, Y.; Chen, C. *Chem. Eng. J.* 146, 71-78, **2009**.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.05.026>
- [22] Cai, F.; Ibrahim, J. J.; Gao, L.; Wei, R.; Xiao, G. *Fluid Phase Equilib.* 382, 254-259, **2014**. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.09.016>
- [23] Ortega, J.; Fernández, L.; Sosa, A.; Lorenzo, B.; Ríos, R.; Wisniak, J. *Ind. Eng. Chem. Res.* 59, 8346-8360, **2020**. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c00850>
- [24] Hsu, K. Y.; Hsiao, Y. C.; Chien, I. L. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 735-749, **2010**.
<https://doi.org/10.1021/ie901157g>
- [25] Nisoli, A.; Bouwens, S.M.; Doherty, M.F.; Malone, M.F. US 6 315 868 B1, 2001
- [26] Matsuda, H.; Takahara, H.; Fujino, S.; Constantinescu, D.; Kurihara, K.; Tochigi, K.; Ochi, K.; Gmehling, J. *Fluid Phase Equilib.* 310, 166-181, **2011**.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.08.007>
- [27] Ullmann, F. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH, **2005**.
- [28] Ismail, A.R.; Baek, K.H. *Int. J. Biol. Macromol.* 163, 1624-1639, **2020**.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.09.021>
- [29] Kwon, E. E.; Jung, J.M.; Kim, H. J.; Lee, J. *Environ. Res.* 183, 109199, **2020**.
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109199>
- [30] Renon, H.; Prausnitz, J.M. *AIChE J.* 14, 135-144, **1968**. <https://doi.org/10.1002/aic.690140124>
- [31] Fredenslund, A.; Gmehling, J.; Rasmussen, P. *Vapor-liquid equilibria using UNIFAC a group-contribution method*. First ed., Amsterdam: Elsevier, **1977**.
- [32] Hu, W. M.; Shen, L. M.; Zhao, L. J. *Fluid Phase Equilib.* 219, 265-268, **2004**.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2004.01.023>
- [33] Espiau, F.; Ortega, J.; Penco, E.; Wisniak, J. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 9548-9558, **2010**. <https://doi.org/10.1021/ie101165r>
- [34] Shi, Y.; Li, W.; Tu, J. *Chinese J. Chem. Eng.* 7, 83-85, **1999**.
- [35] Resa, J.M.; González, C.; de Landaluce, S.O.; Lanz, J.; Fanega, M. *Fluid Phase Equilib* 182, 177-187, **2001**. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(01\)00390-9](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(01)00390-9)
- [36] Liu, X.; Xu, D.; Diao, B.; Gao, J.; Zhang, L.; Ma, Y.; Wang, Y. *J. Chem. Eng.*

Data 63, 1234-1239, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00858>

- [37] **Wankat, P. C.** Separation Process Engineering. Includes Mass Transfer Analysis. Third ed., Massachusetts: Prentice Hall, 2012.
- [38] **Rasool, M. A.; Vankelecom, I. F. J.** *Green Chem.* 21, 1054-1064, 2019. <https://doi.org/10.1039/c8gc03652g>
- [39] **Li, W.; Molina-Fernández, C.; Estager, J.; Monbaliu, J. C. M.; Debecker, D. P.; Luis, P. J.** *Memb. Sci.* 598, 1-10, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117790>
- [40] **Ríos, R.; Ortega, J.; Fernández, L.; De Nuez, I.; Wisniak, J. J.** *Chem. Eng. Data* 59, 125-142, 2014. <https://doi.org/10.1021/je4009415>
- [41] **Wisniak, J.; Ortega, J.; Fernández, L.** *J. Chem. Thermodyn.* 105, 385-395, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2016.10.038>
- [42] **Fernández, L.J.; Ortega, J.; Wisniak, J.** *AIChE J.* 63, 5125-5148, 2017. <https://doi.org/10.1002/aic.15876>
- [43] **Fernández, L.; Montaña, D.; Ortega, J.; Toledo, F. J.** *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 11758-11766, 2013. <https://doi.org/10.1021/ie401710f>
- [44] **Fernández, L.** *Desarrollo de una nueva herramienta para la validación de datos de equilibrios de fases. Su efecto en la simulación de procesos.* Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid. 2017.
- [45] **Pacheco, J. M.; Ortega, J.** *Rev. Acad. Canar. Ciencias* 13, 115-135, 2002.
- [46] **Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M.** Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. Seventh ed., New York: McGraw-Hill, 2005.
- [47] **Zhang, X.; Zuo, J.; Jian, C.** *J. Chem. Eng. Data* 55, 4896-4902, 2010. <https://doi.org/10.1021/je100494z>
- [48] **Veneral, J. G.; Benazzi, T.; Mazutti, M. A.; Voll, F. A. P.; Cardozo-Filho, L.; Corazza, M. L.; Guirardello, R.; Vladimir Oliveira, J.** *J. Chem. Thermodyn.* 58, 398-404, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.09.032>
- [49] **Rodríguez, A.; Canosa, J.; Domínguez, A.; Tojo, J.** *Fluid Phase Equilib.* 201, 187-201, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(02\)00201-7](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(02)00201-7)
- [50] **Zhang, Z.; Xu, H.; Zhang, Q.; Zhang, A.; Li, Y.; Li, W.** *Fluid Phase Equilib.* 435, 98-103, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.11.026>
- [51] **Oliveira, M. B.; Teles, A. R. R.; Queimada, A. J.; Coutinho, J. A. P.** *Fluid Phase Equilib.* 280, 22-29, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2009.03.011>
- [52] **Klamt, A.; Eckert, F.; Arlt, W.** *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 1, 101-122, 2010. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-073009-100903>
- [53] **Yu, B. Y.** *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 117, 19-25, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.12.016>

Nomenclatura

■ Símbolos generales			
A, B, C	constantes de Antoine	p_i^o	presión de vapor del compuesto puro i
$k^{li}, g_i, G_i^{j,k}$	parámetros del modelo propuesto	δp^o	residuales de la presión de vapor
G_{ij}	parámetro del modelo NRTL	T	temperatura
Δg_{ij}	parámetro del modelo NRTL	x_i	fracción molar del compuesto i en fase líquida
g^E	energía de Gibbs de exceso	x_i^I, x_i^{II}	fracción molar del compuesto i en las fases líquidas I y II
g^E / RT	energía de Gibbs de exceso (forma adimensional)	y_i	fracción molar del compuesto i en fase vapor
p	presión	z_i	fracción activa del compuesto i
■ Letras griegas			
α	parámetro del modelo NRTL	γ_i	coeficiente de actividad del compuesto i en fase líquida
δ_i	parámetro de solubilidad de Hildebrand	$\gamma_i^I, \gamma_i^{II}$	coeficiente de actividad del compuesto i en las fases líquidas I y II
Φ	factor de fugacidad	τ_{ij}	coeficiente del modelo NRTL
■ Acrónimos			
CGL	carbonato de glicerol	FO	función objetivo
DMC	dimetil carbonato	GL	glicerol
ELL	equilibrio líquido-líquido	MeOH	metanol
ELV	equilibrio líquido-vapor		

Apéndice A. Propiedades de cada una de las corrientes que componen los procesos simulados

Tabla A.1. Resultados de la simulación del proceso de producción de CGL con destilación extractiva (Figura 11) usando acetato de pentilo como entrainer.

Corriente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Origen	Reactor	E-1	E-2	E-2	V-2	S-2	S-2	P-1	S-2	E-3
Destino	E-1	V-1	S-1	E-2	S-2	P-1	P-1	E-3	E-3	P-2
Fase	Líquida	Mezcla	Mezcla	Líquida	Mezcla	Líquida	Líquida	Líquida	Vapor	Líquida
T / K	368,15	426,15	365,51	352,29	515,15	480,26	480,26	480,41	480,26	304,38
p / bar	6,00	6,00	0,09	0,09	0,09	0,03	0,03	1,00	0,03	0,03
Flujo másico / kg·h ⁻¹	74,07	74,07	74,07	36,05	36,05	36,05	21,43	21,43	14,62	14,62
Fracción másica										
Acetato de pentilo	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
DMC	0,553	0,553	0,553	0,031	0,031	0,031	0,000	0,000	0,076	0,076
MeOH	0,157	0,157	0,157	0,006	0,006	0,006	0,000	0,000	0,013	0,013
CGL	0,290	0,290	0,290	0,964	0,964	0,964	0,999	0,999	0,911	0,911

Corriente	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Origen	P-2	S-1	E-4	P-3	C-1	C-1	C-1	C-2	C-2	E-5
Destino	S-1	E-4	P-3	C-1	C-1	C-1	C-2	E-5	E-5	E-5
Fase	Líquida	Vapor	Líquida							
T / K	304,39	352,29	286,44	286,61	298,15	337,31	380,26	361,02	421,68	298,15
p / bar	0,09	0,09	0,09	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Flujo másico / kg·h ⁻¹	14,62	52,64	52,64	52,64	91,10	11,57	132,17	41,11	91,06	91,06
Fracción másica										
Acetato de pentilo	0,000	0,000	0,000	0,000	0,999	0,000	0,689	0,001	0,999	0,999
DMC	0,076	0,778	0,778	0,778	0,001	0,005	0,310	0,996	0,000	0,000
MeOH	0,013	0,221	0,221	0,221	0,000	0,995	0,001	0,003	0,000	0,000
CGL	0,911	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001

Tabla A.1. (Continuación)

Tabla A.2. Resultados de la simulación del proceso de producción de CGL (Figura 11) usando fenol como entrainer.

Corriente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Origen	Reactor	E-1	V-1	S-1	E-2	V-2	S-2	P-1	S-2	E-3
Destino	E-1	V-1	S-1	E-2	V-2	S-2	P-1	Líquida	E-3	P-2
Fase	Líquida	Mezcla	Mezcla	Líquida	Mezcla	Mezcla	Líquida	Líquida	Vapor	Líquida
T / K	368,15	426,15	365,51	352,29	515,15	480,26	480,26	480,41	480,26	304,38
p / bar	6,00	6,00	0,09	0,09	0,09	0,03	0,03	1,00	0,03	0,03
Flujo másico / kg·h ⁻¹	74,07	74,07	74,07	36,05	36,05	36,05	21,43	21,43	14,62	14,62
Fracción másica										
Fenol	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
DMC	0,553	0,553	0,553	0,031	0,031	0,031	0,000	0,000	0,076	0,076
MeOH	0,157	0,157	0,157	0,006	0,006	0,006	0,000	0,000	0,013	0,013
CGL	0,290	0,290	0,290	0,964	0,964	0,964	0,999	0,999	0,911	0,911

Tabla A.2. (Continuación)

Corriente	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Origen	P-2	S-1	E-4	P-3		C-1	C-1	C-2	C-2	E-5
Destino	S-1	E-4	P-3	C-1		C-1	C-2	Líquida	E-5	Líquida
Fase	Líquida	Vapor	Líquida							
T / K	304,39	352,29	286,44	286,61	298,15	337,31	429,18	361,05	454,48	298,15
p / bar	0,09	0,09	0,09	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Flujo másico / kg·h ⁻¹	14,62	52,64	52,64	52,64	263,51	11,57	304,58	41,12	263,46	263,46
Fracción másica										
Fenol	0,000	0,000	0,000	0,000	0,999	0,000	0,865	0,002	0,999	0,999
DMC	0,076	0,778	0,778	0,778	0,001	0,005	0,135	0,995	0,001	0,001
MeOH	0,013	0,221	0,221	0,221	0,000	0,995	0,000	0,003	0,000	0,000
CGL	0,911	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Tabla A.3. Resultados de la simulación del proceso de producción de CGL con extracción líquido-líquido (Figura 12).

Corriente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Origen	Reactor	E-1	V-1	S-1	E-2	V-2	S-2	P-1	S-2	E-3	P-2	S-1
Destino	E-1	V-1	S-1	E-2	V-2	S-2	P-1	Líquida	E-3	P-2	S-1	E-4
Fase	Líquida	Mezcla	Mezcla	Líquida	Mezcla	Mezcla	Líquida	Líquida	Vapor	Líquida	Líquida	Vapor
T / K	368,15	426,15	365,51	352,29	515,15	480,26	480,26	480,41	480,26	304,38	304,39	352,29
p / bar	6,00	6,00	0,09	0,09	0,09	0,03	0,03	1,00	0,03	0,03	0,09	0,09
Flujo másico / kg·h ⁻¹	74,07	74,07	74,07	36,05	36,05	36,05	21,43	21,43	14,62	14,62	14,62	52,64
Fracción másica												
GL	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
DMC	0,553	0,553	0,553	0,031	0,031	0,031	0,000	0,000	0,076	0,076	0,076	0,778
MeOH	0,157	0,157	0,157	0,006	0,006	0,006	0,000	0,000	0,013	0,013	0,013	0,221
CGL	0,290	0,290	0,290	0,964	0,964	0,964	0,999	0,999	0,911	0,911	0,911	0,001

Tabla A.3. (Continuación)

Corriente	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Origen	E-4	P-3	E-5	C-1	C-1	E-6	E-6	V-3	S-3	P-4	E-7	S-3
Destino	P-3	E-5	C-1	C-1	E-6	V-3	V-3	S-3	P-4	E-7	E-7	S-3
Fase	Líquida	Líquida	Líquida	Líquida	Líquida	Líquida	Mezcla	Mezcla	Líquida	Líquida	Líquida	Vapor
T / K	286,44	286,61	298,15	298,15	298,46	304,58	376,15	358,41	358,41	358,52	298,15	358,41
p / bar	0,09	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,05	0,05	1,00	1,00	0,05
Flujo másico / kg·h ⁻¹	52,64	52,64	52,64	30,23	27,54	55,33	55,33	55,33	30,21	30,21	30,21	25,12
Fracción másica												
GL	0,000	0,000	0,000	0,993	0,000	0,542	0,542	0,542	0,993	0,993	0,993	0,001
DMC	0,778	0,778	0,778	0,000	0,997	0,244	0,244	0,244	0,000	0,000	0,000	0,537
MeOH	0,221	0,221	0,221	0,003	0,001	0,212	0,212	0,212	0,003	0,003	0,003	0,462
CGL	0,001	0,001	0,001	0,004	0,002	0,002	0,002	0,002	0,004	0,004	0,004	0,000