



Determinación del tren óptimo de separación y purificación ABE: Evaluación del diclorometano como agente de extracción.

Jaime David Ponce-Rocha¹, Teresita Villanueva-Aguilera¹, Martín Picón-Núñez¹, Ricardo Morales-Rodríguez^{1*}.

¹Universidad de Guanajuato. Noria Alta S/N, Guanajuato, Gto., 36050, México

*Autor de correspondencia: ricardo.morales@ugto.mx

Recibido 15 de agosto de 2020; aceptado 25 de septiembre de 2020

RESUMEN

En la actualidad, la alta dependencia del sector transporte de los combustibles fósiles ha impulsado el desarrollo de combustibles líquidos. La fermentación Acetona-Butanol-Etanol (ABE) se ha consolidado como una ruta para la obtención de biocombustibles avanzados, no obstante, la separación y purificación de los solventes de interés implica procesos energéticamente intensivos. El presente trabajo propone la síntesis óptima de un tren híbrido de separación y purificación de la mezcla ABE, la cual incluye una columna de extracción líquido-líquido (ELL), seguida por tres columnas de destilación convencional (DC), en simultáneo con la evaluación de diclorometano como agente de extracción. Se emplea una optimización del tipo caja negra gestionada por una interfaz novedosa basada en la tecnología ActiveX-OLE (COM)[®] entre un simulador de procesos (Aspen plus V. 8.8 [®]) y un entorno de programación (Matlab V R2019a [®]). El costo anual total (CAT) y las pérdidas de exergía de los equipos de proceso (σT_0) son seleccionadas como las funciones objetivo a minimizar. La optimización se realiza empleando una variante de algoritmos genéticos con enfoque multiobjetivo (Gamultiobj[®]). Los resultados muestran reducciones en el CAT del 25%, una reducción de pérdidas de exergía del 28% y un requerimiento de energía de 7.58MJ/kg-ABE.

PALABRAS CLAVE: Acetona-Butanol-Etanol, Separación y purificación, Diseño y optimización de procesos.

ABSTRACT

Nowadays, the high dependence of the transport sector and fossil fuels has driven the development of liquid fuels. Acetone-Butanol-Ethanol (ABE) fermentation has established itself as a route to obtain advanced biofuels, however, the separation and purification of the solvents involve energy-intensive processes. This work proposes the optimal synthesis of a hybrid downstream process for the separation and purification of the ABE mixture, which includes a liquid-liquid extraction column (LLE), followed by three conventional distillation columns (CD), and the evaluation of dichloromethane as an extraction agent. A black box optimization is used, managed by a novel interface based on ActiveX-OLE (COM) ® technology, using a process simulator (Aspen plus V. 8.8 ®) and a programming environment (Matlab V R2019a ®). The total annual cost (TAC) and the exergy losses in process equipment (σT_0) are selected as the objective functions to minimize. The optimization is carried out using a variant of genetic algorithms with a multi-objective approach (Gamultiobj). The results show reductions in the CAT of 25%, a reduction in exergy losses of 28%, and an energy requirement of 7.58MJ / kg-ABE.

KEY WORDS: Acetone-Butanol-Ethanol, Separation & purification, Process design & optimization.

INTRODUCCIÓN

En el año 2018, cerca de 120.25 cuatrillones de BTU (equivalente al 26.80% del consumo energético mundial) fueron destinados al sector transporte en forma de combustibles líquidos, provenientes de combustibles fósiles, vinculado a una generación de 13 billones de toneladas métricas de CO₂ (equivalente al 36.69% de las emisiones globales) (US EIA, 2017). Por lo tanto, la alta dependencia del sector transporte de los combustibles fósiles, ha impulsado el desarrollo de biocombustibles líquidos a través del procesamiento de biomasa lignocelulósica, debido a sus características como fuente de energía renovable (Demirbas, 2009).

En la actualidad, alcoholes primarios como etanol y n-butanol, son catalogados como biocombustibles alternativos en motores de combustión interna. Sin embargo, dada la similitud entre propiedades fisicoquímicas del n-butanol y la gasolina, este es considerado como un biocombustible superior (Li et al., 2019)

Debido a la capacidad de las bacterias del género Clostridia para la generación de múltiples productos a partir de azúcares de cinco y seis carbonos, la fermentación Acetona-Butanol-Etanol (ABE), se ha

consolidado como una ruta de síntesis de biocombustibles avanzados. Desafortunadamente, el uso de fermentación ABE implica bajos rendimientos, bajas concentraciones y productos altamente diluidos en el caldo de fermentación, dificultando la recuperación de solventes y representa un caso de estudio atractivo en el campo de la ingeniería de procesos (Azimi et al., 2019).

Kraemer et al. (2011a) propuso una secuencia de separación y purificación híbrida, basada en técnicas de extracción líquido-líquido (ELL) y destilación convencional (DC), usando 1,3,5-trimetilbenceno como agente de extracción. Dicha configuración mostró resultados favorables en la separación y purificación de un caldo de fermentación ABE, con una reducción significativa en la demanda energética del proceso frente a otras configuraciones. No obstante, este tipo de secuencias aún presenta un potencial de mejora, por una parte, la selección del agente de extracción juega un papel crucial, pues contempla una búsqueda bibliográfica intensiva o inclusive el uso de herramientas como el diseño asistido por computadora (CAMD, por sus siglas en inglés). De cualquier modo, su selección debe basarse en criterios como costo, disponibilidad, del mercado, toxicidad y selectividad. Además, pese a que la

destilación es una operación unitaria bien conocida, su uso implica una intensa demanda energética, la cual puede reducirse al considerar la implementación del análisis exérgico, pues permite identificar ineficiencias térmicas en equipos bajo fundamentos de la Primera y Segunda Ley de la Termodinámica y establecer así el potencial de mejora mediante modificaciones estructurales y operacionales, (Feyzi & Beheshti, 2017).

El objetivo de este trabajo consiste en la síntesis del tren híbrido de separación y purificación para la mezcla ABE, así como la determinación de las condiciones óptimas de éste basado en la minimización exergo-económica de los equipos. Para ello, se emplea una optimización de tipo caja negra gestionada por una interfaz novedosa basada en la tecnología ActiveX-OLE(COM)®, entre un simulador de procesos (Aspen plus V. 8.8 ®) y un entorno de programación (Matlab V R2019a ®).

MATERIALES Y MÉTODOS

En la Figura 1, se observa la metodología utilizada para el desarrollo de este trabajo, la cual consta de cinco etapas.

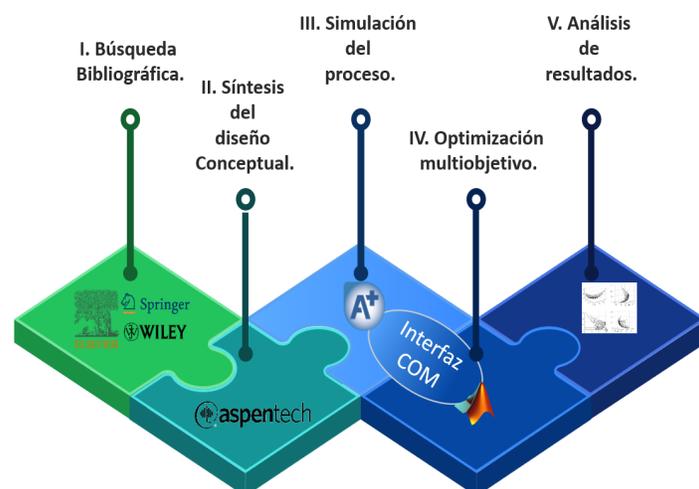


Figura 1. Metodología propuesta.

La implementación de dicha metodología implica subetapas las cuales son detalladas a continuación:

I) Búsqueda bibliográfica.

Contempla la selección del agente de extracción. Ruiz et al. (1988), reportó los beneficios del diclorometano como agente de extracción para la separación en una mezcla etanol-agua proveniente de un caldo de fermentación. Dicho agente de extracción presenta costos hasta 4.5 veces menores en comparación con el 1,3,5-trimetilbenceno, así como una alta temperatura de autoignición.

Debido a la naturaleza del sistema estudiado, los modelos termodinámicos NRTL-Hayden O'Connell fueron seleccionados para la descripción del equilibrio líquido-vapor, respectivamente.

Respecto a la selección de técnicas de separación y purificación, se establecerá el uso de una secuencia de separación híbrida (ELL-DC), debido a los beneficios mencionados previamente (Kraemer et al., 2011).

II) Síntesis del diseño conceptual.

Posteriormente, es necesario determinar la configuración y el diseño de equipos, en este sentido, el uso de un simulador de procesos representa un entorno adecuado para el diseño de equipamiento industrial (a través del uso de métodos cortos, métodos rigurosos y análisis de sensibilidad), con el fin de establecer las condiciones de operación adecuados y minimizando la búsqueda experimental (Dimian et al., 2014).

III) Simulación del proceso,

Si bien, en la etapa anterior es posible establecer el diseño conceptual riguroso, es posible obtener mejoras como la minimización de energía, materia prima o impacto ambiental, a través del desarrollo de tecnologías novedosas que permitan la integración de herramientas. En el presente trabajo

se aprovecha la tecnología ActiveX-COM[®] desarrollada por Windows[®], la cual permite implementar una interconexión entre simulador de procesos (Aspen plus V. 8.8) y un entorno de programación enfocado a la optimización estocástica (Matlab V. R2019a), obteniendo beneficios en términos de la obtención de un proceso óptimo y termodinámicamente riguroso.

IV) Optimización multiobjetivo.

En este apartado se realiza la formulación del problema de optimización multiobjetivo, el cual consiste en la minimización del costo anual total (CAT) y las pérdidas de exergía (σT_0) de los equipos presentes en el tren de separación y purificación.

$$\begin{aligned} \text{Min} (CAT, \sigma T_0) &= f (N_E, N_A, RR, FD/B, R_{AE-A}) & (1) \\ CAT &= \text{Costo de Equipos/Tiempo de recuperaci3n} + & (2) \\ &\quad \text{Costo de operacion} \\ \sigma T_0 &= (Ex_Q)_{\text{Rehervidor}} - (Ex_Q)_{\text{condensador}} + & (3) \\ &Ex_{\text{alimentaci3n}} - Ex_{\text{domo}} - Ex_{\text{fondos}} - \Delta Ex_{\text{concentraci3n}} \end{aligned}$$

La minimización de las funciones objetivo (1) está dada en términos de variables de decisión, como:

Número de etapas (N_E), Etapa de alimentación (N_A), Relación de reflujo (RR), Flujo de destilado o fondos (FD/B) y flujo de agente de extracción (R_{AE-A}).

Además de presentar restricciones de recuperación y pureza enfocadas en las corrientes de interés.

El costo anual total (2) está dado por el cociente del costo de los equipos y el tiempo de recuperación, así como el costo operación el cual contempla el uso de servicios de enfriamiento y calentamiento del proceso, en conjunto con la pérdida del agente de extracción.

La pérdida de exergía (3) contempla la exergía suministrada en rehervidores $((Ex_Q)_{Rehervidor})$, pérdidas de exergía en condensadores $((Ex_Q)_{condensador})$, pérdidas de exergía debido a la separación $(Ex_{alimentación}, Ex_{domo}, Ex_{fondos})$ y pérdidas de exergía debido al mezclado dentro de las etapas de la columnas $(\Delta Ex_{concentración})$.

El uso de técnicas de optimización estocástico-evolutivas ha sido ampliamente estudiado en problemas con enfoque mono y multiobjetivo, mostrando resultados exitosos (Burger & Hasse, 2013). El modelo para la determinación y minimización del costo anual total y las pérdidas de exergía fueron programados en la herramienta computacional Matlab®, pues ofrece un entorno adecuado de programación, así como una *suite* enfocada a la optimización multiobjetivo (*Gamultiobj* ®)

V) *Análisis de resultados.*

Finalmente, en este apartado se realiza la comparación de especificaciones de diseño, con base en indicadores previamente mencionados y el uso de herramientas gráficas, para determinar así el mejor escenario para el caso de estudio.

RESULTADOS

El tren de separación y purificación sintetizado se presenta en la Figura 2 y considera:

Una columna de extracción líquido-líquido (C-101) la cual permite remover la mayor cantidad de agua de la corriente de alimentación (101) mediante el suministro de diclorometano como agente de extracción (100).

Una columna de destilación convencional (D-101), encargada de la recuperación del agente de extracción a través del domo (105). El tanque flash (F-101) se encarga de separar las fases presentes en la corriente 105, obteniendo una corriente de residuo gaseoso (111), residuo líquido (112) y una corriente líquida rica en disolvente (113) la cual es enviada a recirculación para posteriormente ser mezclada (M-101).

Una columna de destilación convencional (D-102), cuyo objetivo se basa en separar y purificar en su totalidad el n-butanol (108).

Una columna de destilación convencional (D-103), destinada a la recuperación de acetona (109) y etanol (110) de alta pureza.

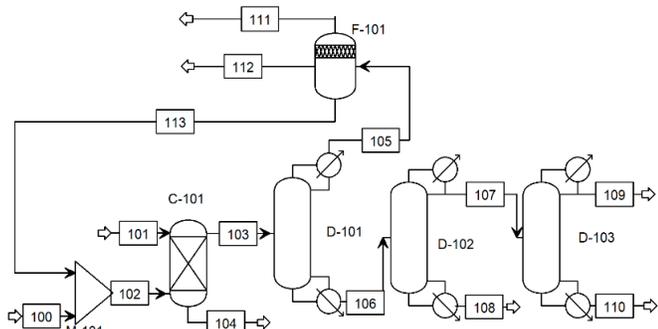


Figura 2. Tren de separación y purificación de la mezcla ABE.

La Tabla 1 muestra de manera detallada los componentes presentes en la corriente de alimentación (101), así como el flujo y fracción másica de los mismos obtenidos a partir de trabajos previos (Sanchez et al., 2017).

Tabla 1. Flujo de alimentación (101)

Componente	Flujo másico [kg/h]	Fracción másica
Agua	14,297.20	0.5148
Acetona	3,083.45	0.1110
Butanol	8,147.22	0.2934
Etanol	2,105.28	0.0758

Dióxido de Carbono	139.09	0.0050
Hidrógeno	0.02	7.20e-7
Total	27,772.26	1.0000

La Figura 3, muestra el frente de Pareto en tres dimensiones, donde se gráfica el CAT, σT_0 y el flujo de butanol (kmol/h). Para el caso de la secuencia optimizada se empleó un tamaño de población de 200 individuos, 50 generaciones, fracción de cruce 0.8 y una fracción de mutación adaptable factible. La optimización fue realizada en un equipo con procesador Ryzen 7 3700U, 4 procesadores, 2.30 GHz, 12 GB de RAM, en un tiempo de 11.56 horas.

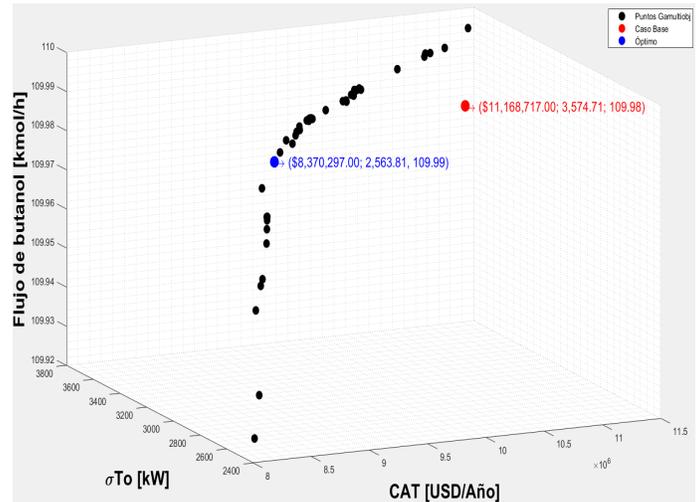


Figura 3. Frente de Pareto 3D

La Tabla 2, muestra los indicadores relevantes referenciados al diseño de los equipos implicados en las secuencias sintetizadas.

Tabla 2. Indicadores del tren de separación y purificación ABE.

Criterio	Caso Base	Secuencia optimizada
Costo Anual Total [USD/Año]	11,168,717.00	8,370,297.00
Tiempo de recuperación [Años]	5.14	4.18
Energía de enfriamiento [kW]	-35,009.30	-25,516.80
Energía de calentamiento [kW]	36,641.61	27,151.95
Pérdida de exergía [kW]	3,574.68	2,563.79
Emisiones de CO₂ [kg/h]	7,565.68	5,606.27
MJ/kg-ABE	10.24	7.58

La Tabla 3, muestra las especificaciones de diseño, propias del caso base, así como de la secuencia óptima seleccionada.

Tabla 3. Especificaciones de diseño y condiciones de operación de los equipos.

Equipo	Caso Base	Secuencia optimizada
	N _E :15,	N _E :17,

C-101	F _{AE} =95,000 kg/h, T=35°C, P=1 atm	F _{AE} =94,828 kg/h, T=35°C, P=1 atm
D-101	N _E =36, N _A =9, RR=2.120, FD=95,505.6 kg/h TD=37.92°C, TF=77.00°C, P=1 atm, D=5.22 m	N _E =39, N _A =12, RR=1.079, FD=95,277.9 kg/h, TD=37.90°C, TF=76.98°C, P=1 atm D=4.25 m
F-101	T=35°C, P=1 atm	T=35°C, P=1 atm
D-102	N _E =57, N _A =16, RR=0.750, FF=8150.2 kg/h TD=60.46°C, TF=117.69°C P=1 atm, D=1.06 m	N _E =58, N _A =18, RR=0.883, FF=8150.2 kg/h, TD=60.59°C, TF=117.69°C, P=1 atm D=1.10 m
D-103	N _E =35, N _A =15, RR=8.00, FD=3128.45 kg/h TD=56.14°C, TF=78.00°C P=1 atm, D=1.73 m	N _E =37, N _A =17, RR=7.83, FD=3134.79 kg/h, TD=56.13°C, TF=78.27°C, P=1 atm D=1.71 m

N_E: Número de etapas, N_A: Etapa de alimentación, F_{AE}: Flujo de agente de extracción, RR: Relación de reflujo molar, FD: Flujo de destilado, FF: Flujo de fondos, T: Temperatura de operación, P: Presión de operación, TD: Temperatura de destilado, TF: Temperatura de fondos, D: Diámetro de columna.

La Tabla 4, contiene los resultados referentes a los porcentajes de recuperación y pureza en base masa, de las corrientes implicadas en ambas secuencias.

Tabla 4. Porcentajes de recuperación y pureza base masa.

Componente	Caso base	Secuencia optimizada
Diclorometano (113)	RM=97.37, PM=99.43	RM=97.35, PM=99.49
Acetona (109)	RM=99.64, PM=98.21	RM=99.95, PM=98.31
Butanol (108)	RM=99.99, PM=99.96	RM=99.99, PM=99.96
Etanol (110)	RM=79.12, PM=99.36	RM=82.28, PM=99.90

RM: Porcentaje de recuperación base masa,
PM: Porcentaje de pureza base masa.

CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos, en la secuencia optimizada existe una reducción significativa en los costos de operación y equipamiento (25%), pérdidas de exergía en los equipos (28%), demanda energética (27% enfriamiento y 26% calentamiento) y emisiones de CO₂ generadas (26%). En relación con los porcentajes de recuperación y pureza, la secuencia optimizada permite obtener mejores resultados para los solventes de interés, así como un requerimiento de energía de 7.58 MJ/kg-ABE, en comparación con los 10.24 MJ/kg-ABE del caso base.

Por lo tanto, quedan claros los beneficios del diseño de equipos industriales a través de los criterios propuestos y las herramientas computacionales seleccionadas e integradas en la metodología.

AGRADECIMIENTOS

J.D. Ponce-Rocha, agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo otorgado a través del programa de Becas Nacionales (2019-000002-01NACF-00418, No. 949761)

BIBLIOGRAFÍA

- Azimi, H., Tezel, H., & Thibault, J. (2019). Optimization of the in situ recovery of butanol from ABE fermentation broth via membrane pervaporation. *Chemical Engineering Research and Design*, 150, 49–64.
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.07.012>
- Burger, J., & Hasse, H. (2013). Multi-objective optimization using reduced models in conceptual design of a fuel additive production process. *Chemical Engineering Science*, 99, 118–126.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.05.049>
- Demirbas, A. (2009). Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review. *Applied Energy*, 86, S108–S117.

- <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2009.04.036>
- Dimian, A. C., Bildea, C. S., & Kiss, A. A. (2014). Introduction in Process Simulation. In *Computer Aided Chemical Engineering* (Vol. 35, pp. 35–71). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62700-1.00002-4>
- Feyzi, V., & Beheshti, M. (2017). Exergy analysis and optimization of reactive distillation column in acetic acid production process. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 120, 161–172. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.06.016>
- Kraemer, K., Harwardt, A., Bronneberg, R., & Marquardt, W. (2011). Separation of butanol from acetone-butanol-ethanol fermentation by a hybrid extraction-distillation process. *Computers and Chemical Engineering*, 35(5), 949–963. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2011.01.028>
- Li, Y., Tang, W., Chen, Y., Liu, J., & Lee, C. fon F. (2019). Potential of acetone-butanol-ethanol (ABE) as a biofuel. In *Fuel* (Vol. 242, pp. 673–686). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.01.063>
- Ruiz, F., Gomis, V., & Botella, R. F. (1988). Extraction of ethanol from aqueous solution. 2. A solvent more volatile than ethanol: Dichloromethane. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 27(4), 648–650. <https://doi.org/10.1021/ie00076a020>
- Sanchez, A., Valdez-Vazquez, I., Soto, A., Sánchez, S., & Tavarez, D. (2017). Lignocellulosic n-butanol co-production in an advanced biorefinery using mixed cultures. *Biomass and Bioenergy*, 102, 1–12. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2017.03.023>
- US EIA. (2017). International Energy Outlook 2017. In *U.S. Energy Information Administration* (Vol. IEO2017, pp. 1–76). [https://doi.org/www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484\(2016\).pdf](https://doi.org/www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484(2016).pdf)