

EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA LA SEPARACIÓN DE ACETONA-BUTANOL-ETANOL (ABE) EN UN PRODUCTO DE FERMENTACIÓN

Bravo-García, Jacqueline (1), Muñoz-Mosqueda, Xochitl (2), Melendez Hernández, Perla Araceli (3), López-Ramírez, María Dolores (3), Morales-Rodríguez, Ricardo (3*)

1 [Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato] | [jacquibgarcia@gmail.com]

2 [Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato] | [xochitl94muoz@hotmail.com]

3 [Departamento de Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | [ricardo.morales@ugto.mx]*

Resumen

El butanol ha sido identificado como un biocombustible potencial, ya que muestra diversas ventajas: goza de menor miscibilidad, inflamabilidad y corrosividad, al tiempo que tiene la ventaja de poder sustituir directamente la gasolina en los motores de los automóviles sin necesidad de modificaciones. Por ello se buscan metodologías que permitan recuperarlo, siendo la extracción líquido-líquido (ELL) una alternativa interesante, ya que es una técnica versátil y de fácil implementación a nivel industrial. Este trabajo presenta el estudio del acetato de hexilo como agente de extracción en la recuperación de butanol de soluciones acuosas por extracción líquido-líquido. Se evaluó la concentración del extractante como variable que influye en la eficiencia del sistema de extracción. Los resultados obtenidos muestran que la variación del rendimiento de recuperación del butanol en función de la concentración de acetato de hexilo se ve afectada considerablemente con el aumento de la concentración del extractante. Por ello, el acetato de hexilo resulta ser una muy buena alternativa para realizar la extracción de los componentes ABE con singular interés en la producción del butanol como alternativa de fuente de energía, por medio de una vía biotecnológica.

Abstract

Butanol has been identified as a potential biofuel because it has several advantages: it has lower miscibility, flammability and corrosivity, while it has the advantage of being able to directly substitute gasoline in automotive engines without any modifications. For this reason, studies are looking for methodologies to recover it, being liquid-liquid extraction (LLE) an interesting alternative, since it is a versatile technique and easy to implement at the industrial level. This work presents the study of hexyl acetate as extraction agent in the recovery of butanol from aqueous solutions by liquid-liquid extraction. The extractant concentration was evaluated as a variable that impacts the efficiency of the extraction system. The results obtained show that the variation of the recovery yield of the butanol as a function of the concentration of hexyl acetate is considerably affected by the increase in the concentration of the extractant. Therefore, hexyl acetate prove to be a very good alternative for the extraction of the ABE components with particular interest in the production of butanol as an alternative energy source, through a biotechnological route.

Palabras Clave

Extracción líquido-líquido; acetato de hexilo; ABE; recuperación.

INTRODUCCIÓN

Biocombustibles

Con el rápido proceso de globalización económica y consumo de energía, así como la crisis del agotamiento gradual de los recursos petrolíferos, las reservas totales mundiales de petróleo alcanzaron 1700.1 millones de barriles a finales de 2014, suficiente para satisfacer 52.5 años de producción mundial [1]. Los combustibles fósiles se han utilizado como fuente principal de energía durante muchos años; sin embargo, el uso de ellos es insostenible y causa problemas ambientales relacionados con la combustión [2]. Por ello la creciente población solicita más suministros de energía para mejorar la calidad de vida. Los biocombustibles pueden ser una de las fuentes para satisfacer la demanda mundial de energía de una forma respetuosa con el medio ambiente, además es posible crear empleos y mejorar la seguridad energética de los países importadores de petróleo y gas [3].

La producción de biocombustibles y productos de alto valor agregado a partir de biomasa lignocelulósica ha cobrado un interés especial debido a la posible reducción de la producción de crudo, los efectos invernadero en el medio ambiente, etc. Entre los diferentes productos de material lignocelulósico, el butanol ha sido identificado como un biocombustible potencial, ya que muestra diversas ventajas en comparación con otros biocombustibles como el bioetanol [4]. El butanol goza de menor miscibilidad, inflamabilidad y corrosividad, al tiempo que tiene la ventaja de poder sustituir directamente la gasolina en los motores de los automóviles sin necesidad de modificaciones, puede mezclarse de una mejor manera y es menos hidrófilo en comparación con el bioetanol [4, 5]. Además, puede producirse a partir de una amplia variedad de materias primas de biomasa de desechos que no compiten con los alimentos, por lo que evita los problemas de alimentación versus combustible. [5]

La producción de butanol por vía biotecnológica ha sido realizada empleando bacterias del género *Clostridium*, como *Clostridium acetobutylicum*,

Clostridium beijerinckii, entre otras. En este proceso, la producción simultánea de acetona, butanol y etanol (ABE) podría verse como una ventaja debido a los diversos productos del proceso de fermentación. Sin embargo, la producción simultánea de acetona y etanol podría ser también una desventaja porque aumentaría la complejidad en la purificación y separación del butanol después de la unidad de fermentación, además de las concentraciones diluidas de los disolventes producidos en el proceso. Estos han sido identificados como uno de los principales inconvenientes para aplicar este proceso a escala industrial. [4].

Últimamente, el proceso de fermentación de ABE ha recibido atención renovada, y los desarrollos resultaron en concentraciones algo mayores de butanol, menos subproductos de fermentación y mayores productividades volumétricas durante la fermentación. Sin embargo, éstos todavía tienen que ser emparejados por una ruta de procesamiento que es menos intensiva en energía y puede reducir los costos de separación. Por lo tanto, es esencial encontrar un proceso de separación eco-eficiente, con mayor rendimiento económico y menor impacto ecológico, para la recuperación de butanol, durante o después de la fermentación. [5]

Tipos de procesos de separación-purificación

Para diseñar la unidad de extracción, se necesita un modelo validado experimentalmente del equilibrio termodinámico entre las fases que contienen todos los componentes de la solución de alimentación y el agente de extracción [6].

La recuperación del producto presenta uno de los retos asociados con la producción comercial de biobutanol debido a las bajas concentraciones del producto obtenido de la fermentación, lo que puede conducir a un gran consumo de energía durante las etapas de separación y purificación. La separación también es complicada debido al azeótropo homogéneo etanol-agua y al heterogéneo azeótropo agua-butanol que se forman. [7]

Varios trabajos de revisión describen las principales técnicas de separación utilizadas [5], Los sistemas

basados en membrana muestran una alta selectividad para los disolventes, pero pueden sufrir de obstrucción y ensuciamiento, y por lo tanto parecen ser más adecuados para su uso con células inmovilizadas. Por estas razones, las técnicas de membrana no son atractivas en los procesos a escala industrial. La adsorción con adsorbentes diversos, es la técnica con los requerimientos energéticos más bajos, pero también está sujeta a ensuciamiento y tiene una baja capacidad y selectividad. [7]

La extracción con gas es un proceso sencillo para la recuperación de disolventes del caldo de fermentación, similar a la destilación por destilación con vapor; no sufre de partículas de sustratos o de la obstrucción o ensuciamiento por la biomasa, aunque esta técnica puede conducir a una recuperación insuficiente de los disolventes. La extracción líquido-líquido (ELL) puede ser una alternativa viable; cuando se incorpora adecuadamente en el diagrama de flujo, puede eliminar la necesidad de destilación azeotrópica. ELL también tiene una selectividad alta, pero las emulsiones que se pueden formar hacen el proceso menos conveniente. En cuanto a la mejora de la separación del producto para la aplicación industrial, no hay una mejor opción de corte claro. [7]

Si bien muchas de estas tecnologías aún se encuentran en fase de investigación y desarrollo, la destilación sigue siendo una tecnología industrialmente probada con un potencial significativo para mejorar su eficiencia energética mediante la intensificación del proceso. Sin embargo, el uso de la destilación para la recuperación de butanol se considera demasiado exigente en términos de necesidades energéticas, utilizando hasta el 220% del contenido energético del butanol. Pero este valor podría reducirse drásticamente (hasta un 20% o incluso menos) cuando el proceso de destilación se combina con técnicas de recuperación in situ del producto. [5]

Actualmente, el butanol se sintetiza principalmente a través de rutas petroquímicas, sin embargo, el proceso de fermentación con Acetona-Butanol-Etanol (ABE) y la extracción líquido-líquido es considerado como uno de los métodos más favorables de recuperación de butanol a partir de caldos de fermentación diluidos [6].

Selección del agente de extracción

La clave de un proceso eficaz reside en la posibilidad de disponer de un disolvente adecuado. Además de no tóxico, barato y fácilmente recuperable, un buen disolvente deberá ser relativamente inmiscible con los componentes de la alimentación diferentes del soluto y poseer diferente densidad. Ha de tener una afinidad muy grande para el soluto, del cual será fácilmente separable por destilación, cristalización u otros medios. Un buen disolvente ha de poseer un coeficiente de distribución del soluto entre las fases de al menos 5, tal vez tan elevado como 50. En estas condiciones la columna de extracción, como ocurre habitualmente, no necesitará muchas etapas. [8]

Para la selección del solvente, en estudios realizados en artículos previos, se procedió a seleccionar e introducir las principales propiedades fisicoquímicas: punto de ebullición, capacidad de separación, coeficiente de partición, etc. en la herramienta *Computer-Aided Molecular Design, CAMD*, la cual se basa en el diseño de moléculas a través del método de contribución de grupos y pruebas de estabilidad termodinámica rigurosas que pudiesen conformar el diseño de uno o varios solventes para sustituir al citado previamente. El CAMD proporcionó una lista de varios componentes orgánicos como candidatos potenciales, se realizó una búsqueda para analizar su disponibilidad y precios en el mercado, entre los posibles candidatos se seleccionó el acetato de hexilo debido al costo, disponibilidad en el mercado y baja toxicidad. [9]

Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es determinar la efectividad del proceso de extracción líquido-líquido de una mezcla modelo de ABE más agua mediante acetato de hexilo como agente de extracción, para la recuperación de butanol como componente de interés.

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación de la soluciones

A partir de los reactivos acetona al 99.5% (Karal), alcohol butílico al 99.4% (Karal), alcohol etílico absoluto 99.5% (Karal), agua destilada y acetato de hexilo al 98% (Sigma-aldrich) se preparó la solución en base a las fracciones másicas obtenidas de la

simulación realizada de un trabajo previo de investigación, en el paquete computacional Aspen Plus.

Curvas de calibración

Se tomaron como máximas las fracciones másicas obtenidas en el domo de la columna de ELL en un estudio previo [9]. Se realizaron cuatro diluciones para hacer un total de cinco puntos para la realización de las curvas de acetona, butanol y etanol. A partir de las fracciones másicas antes mencionadas se obtuvieron tanto el peso como el volumen de cada componente para obtener la mezcla ABE, agua más acetato de hexilo.

Solución de alimentación para la ELL

A partir de las fracciones másicas de entrada a la columna de ELL en un estudio previo [9], se realizó la solución de alimentación, que al igual que en la curva de calibración, se tomó en cuenta tanto el volumen como el peso. Posteriormente se realizó una agitación constante para finalmente dejar reposar la mezcla y que ocurra la separación de las fases ABE más Acetato de hexilo y agua.

Cuantificación de los componentes ABE en la solución

Se analizaron las soluciones de alimentación y salida obtenidas previamente, realizando una inyección de $0.1 \mu\text{L}$ en el cromatógrafo de Gases GC Perkin Elmer, a una temperatura de 270°C en el horno, manteniendo una presión de 8 psi en la columna y un “split flow” de 25 mm, utilizando el método ajustado previamente a un tiempo de 10 minutos con una atenuación de 40. Obteniendo de los cromatogramas el porcentaje de área de cada uno de los componentes presentes en la solución analizada.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Curva de calibración del butanol

Se llevó a cabo la curva de calibración, diluyendo el butanol en acetona, etanol, agua y acetato de hexilo, variando las fracciones másicas del butanol. La Figura 1 muestra el porcentaje de área en

función de la fracción másica del butanol y su desviación estándar.

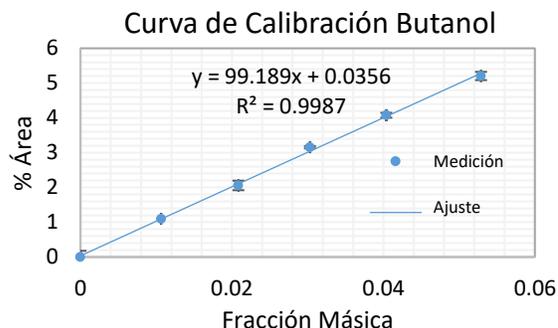


Figura 1. Curva de calibración del butanol, porcentaje de área en función de la fracción másica, mezcla de ABE+ agua+ acetato de hexilo.

Lo anterior se realizó de igual manera para el etanol y la acetona.

A continuación se presentan las ecuaciones obtenidas de las curvas de calibración de los componentes, para determinar la fracción másica (f_m) correspondiente en base al porcentaje de área.

$$f_{m_{butanol}} = \frac{\% \text{ Área} - 0.0356}{99.189}$$

$$f_{m_{etanol}} = \frac{\% \text{ Área} - 0.0023}{57.643}$$

$$f_{m_{acetona}} = \frac{\% \text{ Área} - 0.0257}{60.575}$$

Extracción líquido-líquido de la mezcla ABE

La concentración del agente extractante influye significativamente en la recuperación del butanol por lo que se llevó a cabo la experimentación variando la relación (R) de la mezcla ABE más agua con respecto al acetato de hexilo.

La Tabla 1 muestra las fracciones másicas de los componentes acetona, etanol y butanol presentes en la fase orgánica de la extracción de la solución de alimentación con acetato de hexilo, así como las fracciones obtenidas en la simulación de trabajos previos, acetona*, butanol* y etanol*.

Tabla 1. Fracción másica de los componentes ABE en la fase orgánica de la extracción de la solución de alimentación con acetato de hexilo y fracción másica teórica. Se muestra la fracción másica de ABE* obtenida en la simulación de trabajos previos. [9]

Componente	Fracción Másica a la salida de la columna		
	R 1:1	R 1:2	R 1:8
Acetona	0.1080	0.0690	0.0244
Etanol	0.0364	0.0231	0.0078
Butanol	0.2533	0.1532	0.0473
Acetona*	0.07	0.049	0.017
Etanol*	0.033	0.0225	0.006
Butanol*	0.23	0.149	0.051

Como se muestra en la Tabla 1, al aumentar la concentración del agente de extracción acetato de hexilo, la recuperación de butanol así como de los componentes acetona y etanol, disminuye significativamente.

Haciendo referencia a la relación 1:8 la cual es tomada como la óptima según la bibliografía revisada para este proyecto, se aprecia que experimentalmente se obtuvieron fracciones másicas para los componentes ABE muy parecidas a las que se esperaban teóricamente, indicando tanto una buena extracción de la solución preparada como una alta efectividad del proceso. Además como se menciona en la referencia, en relaciones mayores a 1:7, la cantidad de agua tiende a 0 [9].

CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos se puede concluir que es muy factible la recuperación butanol como producto de interés por medio de un proceso de extracción líquido-líquido de una mezcla modelo de ABE más agua mediante acetato de hexilo como agente de extracción.

Se observó que a una mayor concentración del agente de extracción en la mezcla, la recuperación de los componentes ABE se ve afectada considerablemente; experimentalmente se logra obtener a dichos componentes con un alto rendimiento.

Por lo anterior, el acetato de hexilo resulta ser una muy buena alternativa para realizar la extracción de los componentes ABE con singular interés en la producción del butanol como alternativa de fuente de energía, por medio de una vía biotecnológica.

REFERENCIAS

- [1] Yujie, S., Kaihui, S., Peidong, Z., Tuqing, S., Jing, Ch. & Xiao, Ch. (2017). Progress of microalgae biofuel's commercialization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 74, 402-411. doi: 10.1016/j.rser.2016.12.078
- [2] Radionova, M., Poudyal, R., Tiwari, I., Voloshin, R., Zharmukhamedov, S., Nam, H., Zayadan, B. & Bruce, B. (2017). Biofuel production: Challenges and opportunities. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (12), 8450-8461. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.11.125
- [3] Azadi, P., Malina, R., Barrett, S. & Kraft, M. (2017). The evolution of the biofuel science. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76, 1479-1484. doi: 10.1016/j.rser.2016.11.181.
- [4] Morales Rodriguez, R., Gamiño Arroyo, Z., Gómez Castro, F.I., Samarti Rios, S., Sanchez Morales, M., Avalos Farfán, S., Perez Cisneros, E.S., Rodriguez Gomez, D., Alvarado Morales, M. & Enriquez Po, M. (2015). Acetone-Butanol-Ethanol production from Sugarcane Bagasse: An Experimental & Simulation Analysis. *Congreso Internacional de energía*, 227-235.
- [5] Patrascu, I., Bildea, C.S. & Kiss, A.A. (2017). Eco-efficient butanol separation in the ABE fermentation process. *Separation and Purification Technology*, 177, 49-61. doi: 10.1016/j.seppur.2016.12.008
- [6] Kubiczek, A., Kamiński W. & Górak, A. (2016). Modeling of single- and multi-stage extraction in the system of water, acetone, butanol, ethanol and ionic liquid. *Fluid Phase Equilibria*, 425, 365-373. doi: 10.1016/j.fluid.2016.05.023
- [7] Merwe, A.B., Cheng, H., Görgens J.F. & Knoetze, J.H. (2013). Comparison of energy efficiency and economics of process designs for biobutanol production from sugarcane molasses. *Fuel*, 105, 451-458. doi: 10.1016/j.fuel.2012.06.058
- [8] Henley, E.J. & Seader, J. D. (2000). *Equipo para contacto de fase múltiple, Operaciones de separación por etapas de equilibrio en ingeniería química* (pp. 85). México: Editorial Reverté.
- [9] Morales Espinosa, N., Sánchez Ramírez, E., Quiroz Ramírez, J.J., Gómez Castro, F.I., Gamiño Arroyo, Z., Segovia Hernández, J.G., Hernández Escoto, H., Hernández Castro, S., Rodriguez Gomez, D., Morales Rodriguez, R. (2016). Diseño sistemático del proceso de separación y purificación de acetona, butanol y etanol de mezcla fermentación. *Memorias del XXXVII Encuentro Nacional de la AMIDIQ*. 197-202.