

EVALUACIÓN Y ANÁLISIS DEL SISTEMA DE SEPARACIÓN Y PURIFICACIÓN PARA LA MEZCLA ACETONA-BUTANOL-ETANOL (ABE)

Ponce-Rocha Jaime David (1), Morales-Espinosa, Nematihuani (2), Gómez-Castro Fernando Israel (2), Morales-Rodríguez Ricardo (2)

1 [Licenciatura en ingeniería química, Universidad de Guanajuato] | [jaimedp95@gmail.com]

2 [Departamento de ingeniería química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | [ricardo.morales@ugto.mx]

Resumen

Actualmente las problemáticas globales relacionadas al cambio climático, demandas energéticas y las fluctuaciones en los precios de los petro-combustibles, han generado un interés global para encontrar alternativas para sustituir el uso de combustibles fósiles. Abriéndose la oportunidad al desarrollo de biocombustibles líquidos, tal es el caso del biobutanol, dado que presenta propiedades similares a la gasolina. Sin embargo, el elevado costo en pretratamientos previos de material lignocelulósico, zona de fermentación acetona-butanol-etanol, y sección de separación y purificación, se han convertido en uno de los principales problemas en este proceso. Dada la demanda excesiva de energía y el potencial del butanol como biocombustible, el principal objetivo de este trabajo es generar secuencias de destilación/extracción líquido-líquido a modo de reducir dichas demandas del proceso, además de contar con factibilidad económica. Por lo que se generaron dos secuencias utilizando dos agentes extractantes diferentes, los cuales fueron modelados, evaluados económicamente y realizando un análisis de la demanda energética en ASPEN PLUS®. Determinando así que la secuencia 1, es el proceso más factible de acuerdo con los criterios establecidos.

Abstract

Nowadays the worldwide problems related with the climate change, energetic demands and the fluctuations in the prices of the petro-fuels, have generated a general interest to find alternatives for the substitution of the fossil fuels. This, open the opportunity to develop the production of liquid biofuels, such as the biobutanol case, that its presents properties similar to the gasoline. Nevertheless, the high processing cost of the lignocellulosic material, fermentation of acetone-butanol-ethanol and the section of separation and purification, have turned into one of the main principal problems in this process. Due to the excessive demand of energy and the potential use of biobutanol as biofuel, the principal aim of this work is to propose sequences of distillation/liquid-liquid extraction to reduce the above mentioned demands, without forgetting the economic feasibility. Thus, two process configurations were generated using two different extractant agents, which were simulated, evaluated economically and analyzed in terms of the energetic demand in Aspen Plus®. The results showed that the sequence 1, is the most feasible process according to the established criteria.

Palabras Clave

Biocombustible; extracción líquido-líquido; destilación; ABE; análisis económico

INTRODUCCIÓN

En los últimos años se han presentado grandes preocupaciones a nivel global relacionadas con el efecto invernadero, el cambio climático, la contaminación y el aumento de las demandas energéticas, todas estas problemáticas se encuentran interrelacionadas en una misma fuente: el uso de combustibles fósiles. Debido a ello ha surgido la necesidad de encontrar recursos energéticos alternativos, los cuales presenten las características de sostenibilidad y procedan de fuentes limpias y renovables. En la actualidad es bien sabido que la mayoría de medios de transporte depende de combustibles fósiles. Así pues, conforme la reserva mundial de combustible fósil disminuye, se ha abierto una oportunidad a la producción de biocombustibles líquidos, tal es el caso del biodiesel, el bioetanol y más recientemente el n-butanol [1].

Biocombustibles

Los biocombustibles son fuente de energía renovable y son generados a partir de materiales y/o desechos naturales. Dichos biocombustibles se encuentran clasificados en dos categorías: biocombustibles primarios y secundarios. Los biocombustibles primarios se producen a partir de la quema de materia vegetal y residuos de animales. Mientras que los biocombustibles secundarios se subclasifican en tres generaciones. Las primeras generaciones de biocombustibles son derivados de cultivos alimenticios ricos en almidón o producidos a partir de grasas animales de deshecho. La segunda generación son los derivados de biomasa celulósica no alimentaria y el biodiesel tomado de semillas de plantas ricas en aceites. La tercera generación son los biocombustibles generados a partir de cianobacterias, microalgas y otros microorganismos [2].

Los beneficios que presentan dichos biocombustibles sobre los combustibles fósiles incluyen un menor impacto ambiental ya que son elaborados a partir de fuentes comunes de biomasa, generan y cierran el ciclo de dióxido de carbono, ahorro de divisas, aumento en la eficiencia de combustión, así como apoyo y crecimiento en el sector rural [3].

Biobutanol

En la actualidad la mayor parte de n-butanol se produce de manera sintética y se deriva de una ruta petroquímica, basada en el proceso oxo o aldol. El costo de producción de butanol sintético está vinculado con el mercado del propileno y son extremadamente sensibles al precio del crudo [4]. Por otro lado, ha surgido el biobutanol como un combustible alternativo el cual presenta características similares a los petro-combustibles, por lo que se ha perfilado como un sustituto de la gasolina, dado que, es considerado como un biocombustible de una generación superior al bioetanol dado que su síntesis se genera por medio de fermentación microbiana [5]. Las ventajas que ofrece el biobutanol con respecto al bioetanol se muestran en la tabla 1.

Tabla 1: Propiedades de gasolina, etanol y n-butanol.

Propiedad	Gasolina	Etanol	N-Butanol
Formula molecular	H, C ₄ -C ₁₂	C ₂ H ₅ OH	C ₄ H ₉ OH
Peso molecular (g/mol)	114.23	46.07	74.12
Relación aire combustible	14.7	9	11.2
Valor calorífico (MJ/L)	32.5	21.2	29.2
Calor de vaporización (MJ/kg)	0.36	0.92	0.43
Poder calorífico inferior (MJ/kg)	43.4	26.9	34.3
Poder calorífico superior (MJ/kg)	46.5	29.8	37.3
Presión de vapor (atm)	0.544-1.02	0.156	0.02
Contenido de oxígeno (%)	0	35	22

De igual modo el etanol, normalmente es mezclado hasta un 85% con gasolina, mientras que el butanol se puede utilizar de forma pura o mezclado a concentraciones relativamente más altas [6].

- *Síntesis y purificación de la mezcla*

El biobutanol se produce a partir de la fermentación de carbohidratos en un proceso denominado fermentación ABE, donde los productos principales son: acetona, butanol y etanol. Para que el proceso sea industrialmente factible, la selección del tipo de fermentación y los sustratos juegan un papel crítico. El costo y disponibilidad del sustrato es uno de los principales desafíos en el proceso de fermentación ABE, es por ello por lo que, en los últimos años, el uso de biomasa lignocelulósica se perfila como un sustrato base, dada su disponibilidad y suministro sostenible, la cual tiene una composición típica de celulosa (40-45%), hemicelulosa (20-30%), lignina (10-15%), ceniza y extractivos [7]. Dada la naturaleza recalitrante de la biomasa lignocelulósica, su procesamiento requiere de una hidrólisis termoquímica o un pretratamiento suave y una hidrólisis enzimática para liberar los azúcares. Dichos pretratamientos incluyen ácido diluido, agua caliente y un procesamiento alcalino [8].

Industrialmente, los microorganismos más utilizados para la fermentación ABE, son bacterias anaerobias, incluyendo *Clostridium acetobutylicum* y *Clostridium beijerinckii* [8], los cuales representan grandes desafíos para la ingeniería genética de modo que maximicen la productividad, rendimiento y concentración de n-butanol, para reducir así los costos del proceso. De igual manera resta mencionar uno de los principales retos de la producción de n-butanol a través de una ruta de fermentación microbiana: la separación y la purificación de los componentes implicados. Varios autores describen las principales técnicas de separación usadas, tales como: destilación, adsorción, extracción líquido-líquido (ELL), extracción de gases, osmosis inversa, perstracción, pervaporación y separaciones híbridas [9]. Planteándose así el objetivo principal de este trabajo el cual consiste en la síntesis y diseño del proceso de purificación de dos secuencias distintas para la mezcla (ABE), donde se utilizarán dos técnicas de separación en conjunto durante el proceso: destilación y extracción líquido-líquido. Si bien existen otras técnicas de separación, la mayoría se encuentran aún en periodo de investigación y desarrollo. Derivado de ello surgen nuevos objetivos como lo es la reducción en la demanda energética en los equipos involucrados en el proceso de purificación, así como la selección del mejor agente extractante mediante diseño

molecular, de modo que se emplee el adecuado en los equipos de extracción líquido-líquido, todo esto será interrelacionado con la evaluación económica del proceso, de modo que se garantice un óptimo en la operación.

MATERIALES Y MÉTODOS

En el presente trabajo se analizó el proceso de producción de butanol a partir del pretratamiento de 28,886.6 kg/h de bagazo de caña, el cual fue sometido a una fermentación ABE con relación estequiométrica 3:6:1 y dos secuencias distintas de separación y purificación, ambas con flujos de alimentación de 1,675 kg/h de acetona, 4,322.39 kg/h de butanol y 435.404 kg/h de etanol. La metodología propuesta e implementada se muestra en la imagen 1, mientras que las secuencias de separación y purificación propuestas son mostradas en la imagen 2 y 3. Los agentes extractantes utilizados en la simulación fueron: el acetato de hexilo (secuencia I y II) y acetato de heptilo (secuencia II). Dadas las propiedades fisicoquímicas de los compuestos, así como las condiciones de operación, el proceso se simuló en Aspen plus V 8.8 utilizando el modelo NRTL para el cálculo de equilibrio en la fase líquida pues es recomendado para sistemas altamente no ideales y la ecuación de estado Hayden-O'Connell para la fase vapor ya que esta ecuación representa la asociación de compuestos y efectos de solvatación, además se recomienda para compuestos polares y no polares [10].

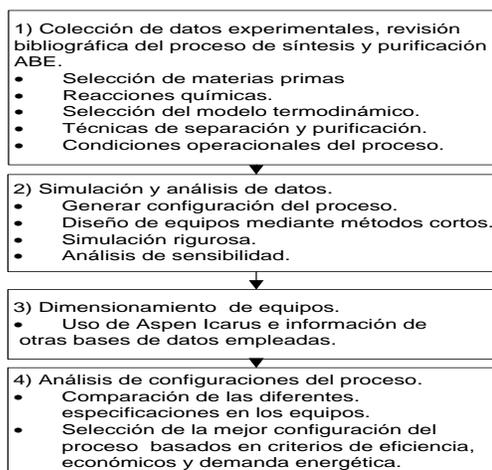


IMAGEN 1: Diagrama de flujo de los principales pasos del diseño conceptual del proceso.

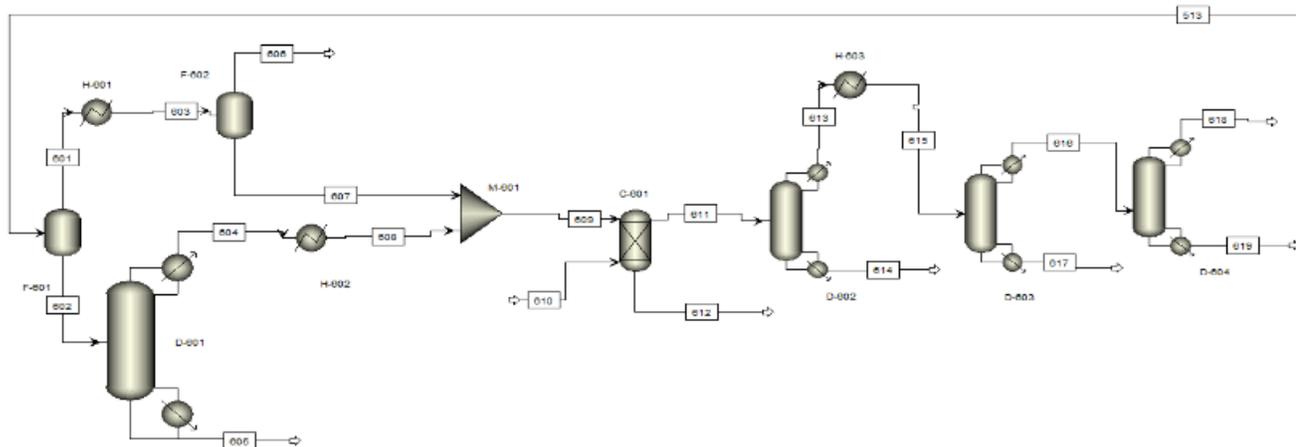


IMAGEN 2: Propuesta de purificación ABE I.

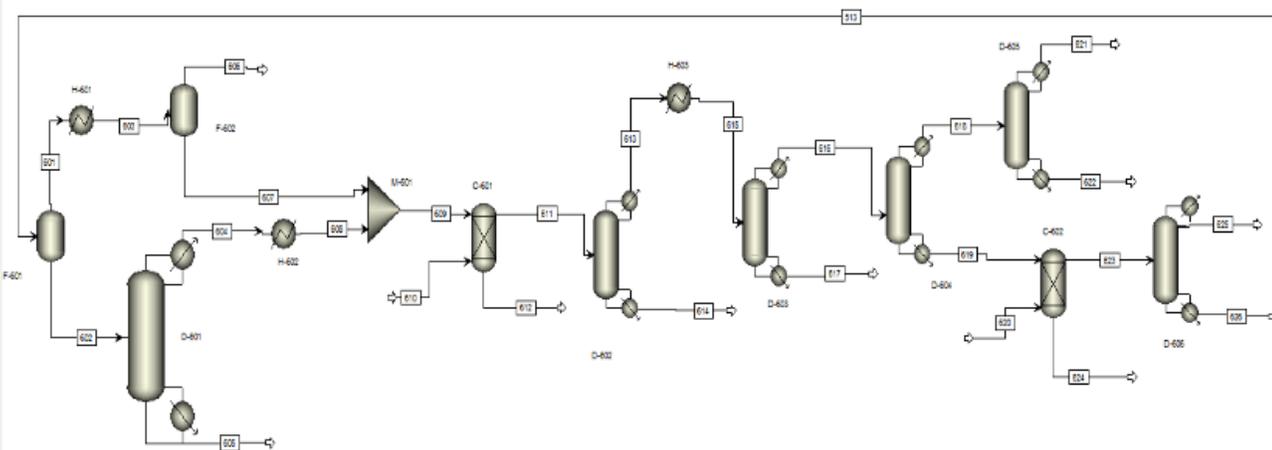


IMAGEN 3: Propuesta de purificación ABE II.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Basados en la metodología se pudieron encontrar las especificaciones de diseño de los diferentes equipos relacionados de las dos secciones de purificación propuestas, las cuales son mostradas en la Tabla 2, 3 y 4.

Tabla 2. Condiciones de operación de equipos comunes en ambas propuestas.

Equipo	Especificaciones de diseño
Flash I	T=37°C; P= 1 atm
Flash II	T=15°C; P= 1 atm
Columna I	NE=10; RR=1; EA=2
Intercambiador I	T=35°C; P= 1 atm

Tabla 3. Condiciones de operación de equipos de la propuesta I.

Equipo	Especificaciones de diseño
Columna ELL	NE=5; P=1 atm; 538. Kmol/h acetato de hexilo.
Columna II	NE=37; RR=2.6; EA=27
Intercambiador II	T=35°C; P= 1 atm
Columna II	NE=37; RR=2.13; EA=14
Columna IV	NE=37; RR=8; EA=14

Tabla 4. Condiciones de operación de equipos de la propuesta II.

Equipo	Especificaciones de diseño
Columna ELL I	NE=5; P=1 atm; 250 kmol/h acetato de heptilo
Columna II	NE=37; RR=2.6; EA=27
Intercambiador II	T=35°C; P= 1 atm
Columna II	NE=37; RR=5; EA=2

Columna IV	NE=37; RR=8; EA=14
Columna V	NE=20; RR=5; EA=10
Columna ELL II	NE=5; P=1 atm; 115 kmol/h de acetato de hexilo

Del mismo modo podemos observar los criterios energéticos y económicos (Tabla 5), así como los porcentajes de pureza y recuperación por componente de ambas secuencias (Tabla 6).

Tabla 5. Resultados de evaluación económica y energética para las dos propuestas de purificación obtenidas.

Criterio	Propuesta I	Propuesta II
Inversión (US\$)	86,824,200	91,158,400
Precio de venta de n-butanol (US\$/kg)	1.6	1.6
Valor neto presente (NPV) [MUS\$]	10.6	4.8354
Tasa interna de retorno (IRR) [%]	23.02	21.32
Tiempo de recuperación (PBP) [años]	9.7	10.7
Demanda energética [KW]	130,753.1	147,373.3

Tabla 6 Resultados de purezas y recuperación por componente de ambas propuestas de purificación.

Componente	Propuesta I		Propuesta II	
	pureza	recuperación	pureza	recuperación
Acetona	98.88%	98.88%	94%	98.88%
N-Butanol	99.5%	99.26%	99%	99%
Etanol	53.55%	96.5%	96.63%	99%

CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos en la simulación y a los objetivos planteados en este trabajo podemos decir que el uso de acetato de hexilo como agente extractante del agua durante el proceso brinda mejores resultados que el acetato de heptilo, de la misma manera podemos determinar que la mejor secuencia de purificación es la propuesta I, dado que presenta un menor tiempo de retorno de la inversión, de la mano de una menor demanda energética y pese a que en dicha propuesta no se separa al cien por ciento los

componentes como en la propuesta II, se aprecia que la obtención de dichas purezas no compensan el gasto generado por la demanda energética. Por último, quedan claros los retos que afronta el proceso de obtención del n-butanol, a través de una ruta biológica, debido a que aún no es sostenible del todo, esto se puede observar en el precio de venta propuesto en este trabajo, pues se encuentra un 39 % por encima del precio de venta comercial del n-butanol obtenido en el proceso oxo o aldol. Es por ello por lo que una de las opciones, es la obtención de un segundo producto que presente un valor agregado mayor, el cual logre compensar el excedente en el precio del n-butanol o la integración energética de todo el proceso, para obtener así un biocombustible proveniente de un proceso sostenible y sustentable con el medio ambiente.

AGRADECIMIENTOS

A la universidad de Guanajuato por brindar la oportunidad a jóvenes en formación de un acercamiento a la investigación.

REFERENCIAS

- [1] Demirbas Ayhan (2009), Political, economic and environmental impacts of biofuels: a review, *Appl. Energy*, supplementary 1 (86), S108-S109.
- [2] Rodinova M.V., Poudyal R.S., Tiwari. I., Voloshin R.A (2016), biofuel production: challenges and opportunities, *international journal of hydrogen energy*, (42), 8450-8451.
- [3] Balat M. (2007), an overview of biofuels and policies in the european union. *Energy sources*, parte B(2), 167-181.
- [4] Green M. Edward. (2011). Fermentative production of butanol- the industrial perspective. *Current opinion in biotechnology*, 3(22),337-339.
- [5] Nanda S., Golemi-Kotra D., McDermott John C. (2016). Fermentative production of butanol: perspectives on synthetic biology. *New biotechnology*, parte B (37), 210-215.
- [6] Dürre P. (2007). Biobutanol: an attractive biofuel. *Biotechnology journal*, 12(2), 1525-1527.
- [7] Lalitha Devi Gottumukkala, Kate Haigh, Johann Görgens. (2017). Trends and advances in conversion of lignocellulosic biomass to biobutanol: Microbes, bioprocesses and industrial viability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (76), 963-973.
- [8] Lu C., Zhao Jingbo, Yang Shang-Tian. (2011). Fed-batch fermentation for n-butanol production from cassava bagasse hydrolysate in a fibrous bed bioreactor with continuous gas stripping. *Bioresource technology*, 104(2012), 380-383.
- [9] Patrascu Iulian, Sorin Costin, Kiss Anton. (2016). Eco-Efficient butanol separation in the ABE fermentation process. *Separation and purification technology*, 28 (177), 49-51.
- [10] Morales Espinosa, N. et. al, (2016). Diseño sistemático del proceso de separación y purificación de acetona, butanol y etanol de mezcla fermentación. *Memorias del XXXVII AMIDIQ*. 197-202.