

Obtención de bioproductos a partir de biomasa y acoplamiento de plantas de captura de CO₂

Eduardo Sánchez-Ramírez¹, Erick Samuel Vazquez-Silva¹, José Luis Solís-Sánchez¹, Juan Carlos Padilla-Valtierra¹, Mario Alberto Lugo-Valadez¹, Sandra Elena Anguiano-Cuellar², Ulises Román Martínez-García¹

¹Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato, Noria Alta s/n, Guanajuato, Gto., 36050, México.

²Departamento de Ingeniería Agroindustrial, Universidad de Guanajuato, Av. Ing. Javier Barros Sierra #201, Celaya, Gto., 38110, México.

Resumen

El impacto ambiental es la modificación del ambiente ocasionada por la acción del hombre o de la naturaleza. En la actualidad frenar el calentamiento global es uno de los retos que se deben resolver a corto plazo, por ello, la comunidad científica continúa enfocando sus esfuerzos para proponer alternativas para mitigar el impacto ambiental. El dióxido de carbono (CO₂) es uno de los principales gases de efecto invernadero que contribuyen al calentamiento global. Por ello, en este proyecto se presentan dos propuestas que contemplan alternativas para ayudar a reducir las emisiones de CO₂. La primera es la utilización de biomasa lignocelulósica (residuos agrícolas o agroindustriales) con el propósito de generar productos de alto valor agregado y así evitar su quema; para ello es necesario estudiar las cinéticas y/o conversiones de las reacciones asociadas, así como proponer alternativas que se apeguen a los principios de sostenibilidad y química verde. Y la segunda propuesta está enfocada en tecnologías postcombustión, resaltando la implementación de plantas de captura y almacenamiento de CO₂, sin embargo, las propiedades de los compuestos involucrados en estas tecnologías son complejas por lo que es necesario analizar alternativas que nos faciliten la representación de las propiedades termodinámicas.

Palabras clave: Biomasa, bio-productos, captura de CO₂, intensificación de procesos, modelos termodinámicos.

Obtención de bio-productos a partir de biomasa

La producción de productos químicos con valor agregado a partir de biomasa podría brindar nuevas oportunidades para que los agricultores generen ingresos a partir de residuos agrícolas; además, el uso eficaz de los residuos de biomasa puede ayudar a mitigar los peligros ambientales asociados con la combustión. Desde 2007, ha aumentado el número de instalaciones de producción a escala comercial de bioquímicos (bioquímicos) y también está aumentando el número de productos que llegan al mercado. Además, la capacidad de producción del sector de bioquímicos ha crecido más rápido que la del sector de químicos de origen fósil, con un crecimiento anual de más del 8% [1]. La OCDE (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos) sostiene que, para 2030, el 30 % de todos los productos químicos serán de origen biológico (a medida que las empresas químicas se conviertan en empresas de bioquímicos) [1]. El concepto de biorrefinería evolucionó a finales de la década de 1990 [2]. Las biorrefinerías son la alternativa renovable a las refinerías de petróleo. Se prevé que utilicen biomasa (cultivos, césped, desechos agrícolas, madera y desechos municipales) como materia prima de carbono renovable para producir principalmente biocombustibles (por ejemplo, etanol, biodiésel, bio-gasolina, hidrógeno, metano) y productos químicos (por ejemplo, adhesivos, revestimientos, papel, polímeros) [3]. Entre los productos químicos que se pueden obtener a partir de la biomasa destacan los bio-bloques por su alto valor añadido (p. Ej., Glicerol, sorbitol, 2- metiltetrahidrofurano, ácido levulínico y furfural) [3].

Destilación reactiva para la obtención y purificación de ácido Furfural.

El furfural es un producto bioquímico renovables procedente de la biomasa lignocelulósica [4]. El furfural es uno de los compuestos químicos de base biológica más importantes dentro de la producción en biorrefinerías [5]. El furfural suele ser empleado como intermediario para la producción de otros compuestos más de 1600 tipos de productos químicos son derivados directos o indirectos del furfural, que son ampliamente utilizados en medicina, pesticidas, resinas, hilatura y aceite, etc. [6]. La síntesis de furfural puede llevarse a cabo en diferentes tipos de reactores, dependiendo de distintos factores y necesidades. Sin embargo, la destilación reactiva puede considerarse como una gran opción sabiendo que

esta operación unitaria es una eficiente técnica de intensificación de procesos, donde se junta la reacción química y la destilación en un solo equipo [7].

Se sabe que el proceso convencional de producción de furfural que utiliza una red de reacción-separación conlleva un bajo rendimiento de producto, pero altos costes fijos y operativos debido al complejo proceso de separación [5]. Por tal, en la actualidad se desarrollan diversas alternativas de procesos productivos, con el fin de encontrar la mejor forma de producir este compuesto. El mecanismo de síntesis del furfural a partir de biomasa lignocelulósica es descrito por Metkar et al. (2014) [8], donde a partir de biomas lignocelulosica se obtiene la hemicelulosa que es tratada e hidrolizada a xilosa, posteriormente la xilosa sufre una deshidratación y se obtiene el furfural. De esta manera, el trabajo de investigación se centró en la reproducción dela reacción anterior en un proceso productivo ya reportado y entonces, implementar técnicas de intensificación de procesos a fin de obtener ahorros en las cargas térmicas de los equipos empleados a la vez que se reducen los instrumentos empleados. El proceso de la Figura 1 permite obtener furfural con gran pureza. El proceso consiste en una columna de destilación reactiva (C1), con alimentación de biomasa hidrolizada y ácido acético como catalizador. El producto destilado es introducido a un decantador (D1) con el fin de separar una corriente rica en agua que regresa a C1, y otra rica en furfural que es la alimentación a una segunda columna (C2), la cual termina de separar los componentes, recirculando su producto destilado al proceso y por los fondos se extrae una corriente de furfural con una alta concentración [5].

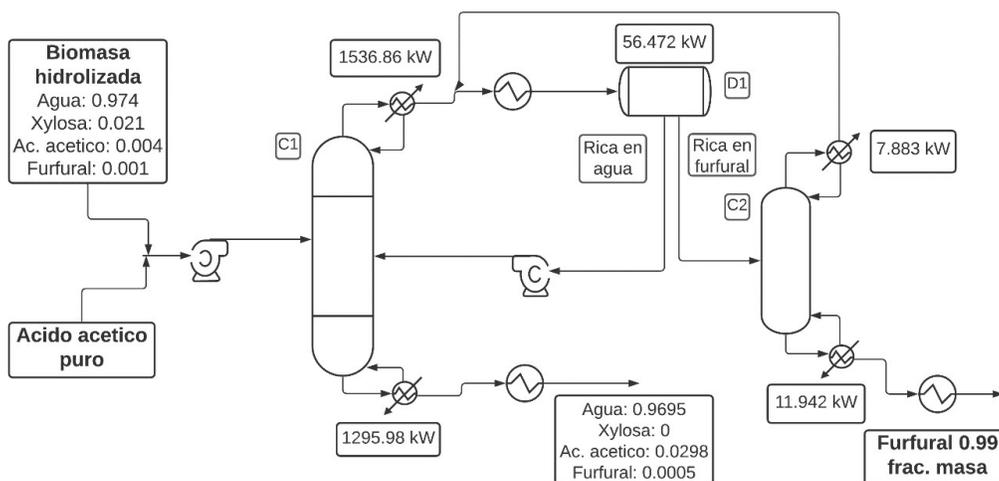


Figura 1. Esquema para la producción de furfural mediante destilación reactiva.

Destilación reactiva para la obtención y purificación de ácido levulínico.

El ácido levulínico (LA) es considerado dentro de los doce principales productos químicos provenientes de biomasa en términos de potencial de mercado, por su gran número de aplicaciones [9]. A pesar de su condición de producto químico especializado en un mercado relativamente pequeño de alto valor agregado (i.e. aproximadamente 1 millón lb/año a 4.00 USD a 6.00USD/lb) [10], el ácido levulínico tiene un enorme potencial como materia prima económica para producir una gama de productos de importancia industrial. La producción de LA involucra una etapa de pretratamiento, una hidrólisis enzimática y una hidrólisis ácida. Como producto de la hidrólisis ácida, se obtiene una corriente diluida con gran contenido de agua. En consecuencia, el costo de procesamiento es alto debido al alto consumo energético para la separación. La destilación reactiva (RD) permite que la reacción química y la separación tengan lugar simultáneamente dentro de la columna, proporcionando así un valioso efecto sinérgico que supera las limitaciones de equilibrio de muchas reacciones un ejemplo de ellas la hidrólisis [7]. Por tanto, en este trabajo, se propone el uso de destilación reactiva para la producción de ácido levulínico con el objetivo de separar la mayor cantidad de agua posible a una alta pureza y con ello obtener una corriente más concentrada que requerirá una menor cantidad de energía en etapas posteriores de separación.

Se implemento en Aspen plus V8.8, un reactor continuo de tanque agitado (CSTR) para verificar las cinéticas reportadas en la literatura [11]. En una primera etapa la glucosa reacciona sufre un proceso de descomposición en presencia de ácido sulfúrico como catalizador, para degradarse a 5-hidroximetilfurfural y agua:



En una segunda etapa el 5-hidroximetilfurfural reacciona con agua en el medio ácido, formando ácido levulínico y ácido fórmico:



Debido a que los productos obtenidos son ácidos orgánicos y además se encuentran compuestos

polares, se utilizó el modelo termodinámico NRTL-HOC. Por su parte el modelo Non-Random Two-Liquid (NRTL) se recomienda para sistemas químicos altamente no ideales y se puede utilizar para calcular el equilibrio líquido-vapor. Por otro lado, la ecuación de estado de Hayden-O'Connell (HOC) calcula las propiedades termodinámicas para la fase de vapor de ácidos orgánicos. Se consideró una corriente diluida al 5% de ácido sulfúrico y una corriente diluida de glucosa al 70%. La producción estimada de ácido levulínico es de 5×10^7 Kg/año, esta fue fijada ya que en literatura se estima que una producción a esta escala se ve favorecida por la economía de escala. Para el reactor convencional, se propone el análisis del tiempo de residencia, para asegurar la mayor conversión de glucosa. Las condiciones de operación del reactor son de 170°C y 1 atm, las condiciones de la alimentación y del reactor, son en base a la literatura [5]. Posteriormente se simuló la columna de destilación reactiva, introduciendo las cinéticas de la reacción. Dentro de las restricciones de operación de una columna de destilación reactiva, deben de estar consideradas las temperaturas a las cuales los productos, reactivos y catalizador, sufren una degradación térmica [12]. A diferencia del reactor, en la columna de destilación reactiva se utilizó el Hold-up en lugar del tiempo de residencia, ya que este parámetro está más relacionado a las columnas de destilación

Estimación de parámetros cinéticos para la producción de Metiltetrahidrofurano a partir Furfural.

La síntesis de 2-metiltetrahidrofurano (MTHF) a partir de biomasa ha adquirido atención significativa ya que, por sus propiedades físicas y químicas, este compuesto sirve como un aditivo de gasolina con excelentes propiedades de combustión, además de tener aplicaciones en la industria de resinas comerciales, como un intermedio médico importante, además de ser usado como un importante solvente en la síntesis orgánica siendo una alternativa fiable respecto al uso de solventes tradicionales tales como tolueno o Metil ter-butyl éter [13, 14]. Los principales objetivos de esta investigación fueron primeramente conocer las reacciones con las que se lleva a cabo la producción de 2-metiltetrahidrofurano a partir de furfural conocer sus respectivos productos y al basarnos en trabajos relacionados, poder reproducir sus resultados manteniendo la selectividad de los productos con una alimentación de Furfural distinta. Por otro lado, otro objetivo de esta investigación es identificar los valores de las constantes cinéticas (k y E) presentes en la ecuación de Arrhenius mediante la implementación del método de evolución diferencial con lista tabú (DETL por sus siglas en inglés). Este método funciona como un sistema combinado entre la técnica de evolución diferencial y el método de búsqueda aleatoria de la técnica de búsqueda Tabú [15]. La aplicación de este método trae consigo una serie de ventajas tales como presentar una convergencia más rápida además de un menor esfuerzo y tiempo computacional para resolver problemas lineales y no convexos en comparación a otros métodos como algoritmos genéticos. Además, los resultados de la aplicación de este método han demostrado ser un éxito en diversos problemas de la ingeniería química [16].

Basándonos en el trabajo de Ping Liu et al. [14] fue posible obtener la relación de los flujos de alimentación entre el furfural e hidrogeno, así como los valores de selectividad de los distintos productos provenientes de la elaboración de MTHF mediante un proceso en el cual se utilizan catalizadores bimetalicos. Por otro lado, de acuerdo con el trabajo reportado por Le Cao Nhien et al. [17] en el cual

realizan un diseño y optimización de biorrefinerías para la producción de furfural, llegan a un valor de producción de 6207.3 kg/hr el cual tomaremos como nuestro valor del flujo de alimentación, con los que se obtendrán los nuevos flujos de salida. Para la aplicación del método DETL, se utilizó el programa Aspen Plus V8.8 y Microsoft Excel los cuales trabajan de manera conjunta. Por una parte, Aspen Plus nos permite plantear el sistema y las reacciones que se llevan a cabo con sus respectivas condiciones de operación, también es donde se tiene que especificar las constantes cinéticas para que se lleve a cabo la simulación dándonos así el valor de los flujos de salida del reactor. Por otro lado, Microsoft Excel servirá como la base de datos donde inicialmente se expresan las variables de interés, y se define el valor de los flujos de salida teóricos los cuales se compararán con los valores extraídos de Aspen. Este es método iterativo donde es posible ir alternando el intervalo de las variables de interés y el cual ofrece un resultado final cuando el error propuesto entre los valores teóricos y experimentales se minimice. Para este caso concreto, las variables que se iteran son las constantes cinéticas (k y E) antes mencionadas, de acuerdo con el número de reacciones que se llevan a cabo en el proceso. Se consideró establecer un rango determinado para los flujos de salida y así obtener una primera aproximación del comportamiento de los flujos respecto al cambio en las variables, una vez detectado el rango donde el error reportado era cero, trabajamos con los valores dentro del mismo haciéndolos más pequeños con el fin de obtener valores más precisos en los flujos de salida siento el límite inferior el flujo teórico mientras que el máximo límite superior es +0.001% del flujo teórico.

Estimación de las conversiones en la producción de Metiltetrahidrofurano a partir de ácido levulínico.

El 2-Metiltetrahidrofurano (MTHF) es un biocombustible biodegradable, fácil de reciclar, no cancerígeno, considerado como un combustible verde y un solvente etéreo [18]. Como se mencionó anteriormente se el MTHF se puede producir mediante la hidrogenación de Furfural, pero al igual puede obtenerse mediante la hidrogenación de ácido levulínico. La hidrogenación selleva a cabo en medio ácido, utilizando como catalizador el platino con molibdeno, la ventaja de este proceso es que no se utilizan aditivos. En este proceso se permite hacer la transformación de LA a MTHF en un solo recipiente mediante la ciclación del intermediario 1,4-Pentanodiol (1,4- PeD) [19] . Sin embargo, durante este proceso de hidrogenación existen reacciones donde se generan subproductos, por ello, es importante conocer las reacciones involucradas y las conversaciones en cada una de las etapas. Por tanto, en esta investigación nos enfocaremos en identificar las conversiones de los compuestos involucrados, teniendo como comparativa los perfiles de conversión finales obtenidos por Mizugaki et al. (2016) [19].

Haciendo uso del simulador de procesos químicos, Aspen plus V8.8, se creó una simulación utilizando un reactor de flujo continuo (RStoic), siendo este el reactor indicado cuando se conocen las conversiones en las reacciones. Los reactivos de entrada al reactor ácido levulínico, hidrogeno y agua, como se muestra en la Figura 2. Una vez que se realiza la hidrogenación, los productos que se obtienen son: ácido levulínico (LA), 2-Metiltetrahidrofurano (MTHF), 1,4- Pentanediol (1,4-PeD), 2-Pentanol y 1-Pentanol. Cabe mencionar que la conversión de ácido levulínico es del 93% y que la Gamma-valerolactona (GVL) se produce como intermediario, pero se consume en su totalidad. Se seleccionó el método NRTL (Non-Random Two-Liquid), que sirve para calcular los coeficientes de actividad en sistemas químicos no ideales y separar especies. En una primera etapa se realizará identificación de las reacciones involucradas en el proceso de hidrogenación del LA hasta obtener el MTHF. Una vez identificadas las reacciones, se colocará de forma iterativa cada una de las conversiones, hasta minimizar el error entre los flujos obtenidos y los reportados.

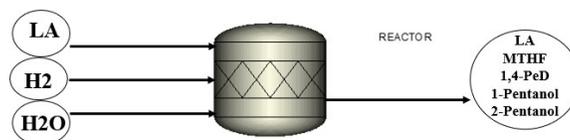


Figura 2. Reactor con corrientes de entrada y salida.

Acoplamiento de plantas de captura de CO₂

El cambio climático es uno de los principales problemas ambientales a nivel mundial, esto debido a las grandes emisiones de gases de efecto invernadero, principalmente dióxido de carbono (CO₂). De acuerdo con la Agencia Internacional de Energía, el sector energético genera alrededor del 72% de las emisiones de CO₂ a nivel mundial. Se tiene registrado que el 65% de la energía eléctrica producida mundialmente se obtuvo de la quema de combustibles fósiles, de modo que de 37,1 billones de toneladas de CO₂ producidas en 2019, 35 billones de toneladas proceden del sector energético [20], de esa manera, la producción de energía por combustibles fósiles se considera un proceso insostenible de acuerdo con los principios de la química verde y economía circular. Considerando lo anteriormente mencionado, la producción de gases de efecto invernadero y su relación con el sector energético resultan ser de gran importancia. A nivel mundial, se han buscado varias alternativas para reducir las emisiones de CO₂, convirtiendo la producción de electricidad en procesos rentables y sostenibles. Para lograr este objetivo, algunos autores proponen la implementación de las plantas de Captura y Almacenamiento de CO₂. Destacando la captura de CO₂ postcombustión como la tecnología más factible para la separación de CO₂, ya que tiene alta eficiencia, bajo costo y es fácil de ser adaptadas a las centrales eléctricas existentes. El sistema de sistemas de captura de CO₂ con tecnología postcombustión acoplado a una planta termoeléctrica más estudiado, emplea absorción química utilizando Monoetanolamina (MEA) al 30% en peso como solvente, seguido por un sistema de desorción como se muestra en la Figura 3. El estudio del comportamiento termodinámico del sistema MEA-Agua- CO₂ representa un gran reto debido a las reacciones de disociación de los componentes durante de la absorción [21]. De modo que, para tener una mejor predicción y análisis del sistema en cuestión es necesario realizar un estudio del comportamiento del sistema empleando diferentes herramientas computacionales.

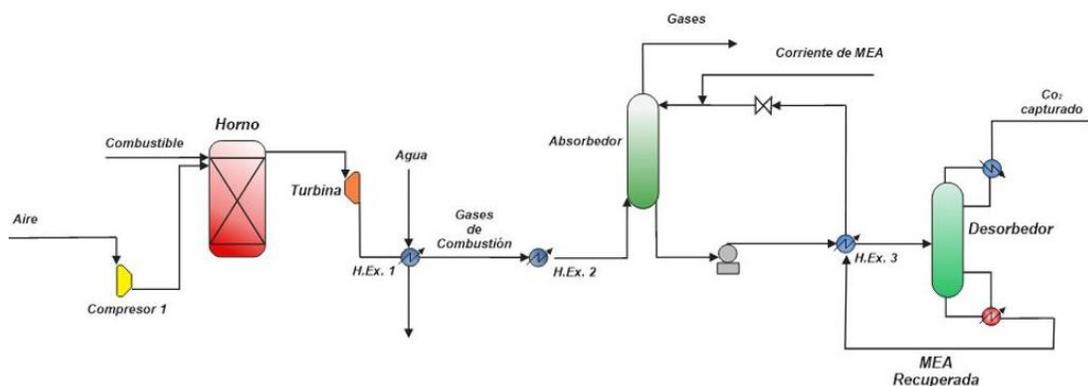


Figura 3. Sistema de captura de CO₂ postcombustión mediante MEA acoplado a una planta termoeléctrica

Aspen HYSYS y Aspen Plus son dos simuladores de procesos que se utilizan ampliamente en la industria para simulaciones de procesos en estado estacionario y cálculos de datos de equilibrio para varias mezclas líquido-gaseoso. Ambos simuladores tienen su base de datos para el modelado de sistemas con aminas, para Aspen HYSYS se emplea un modelo AMINE basado en el equilibrio del sistema, el cual depende de la concentración de las aminas según las ecuaciones de equilibrio de Kent-Eisenberg [22], en este modelo se considera únicamente la concentración de amina presente en el sistema simplificando la disociación de las especies. En el simulador Aspen Plus, se considera el modelo Electrolyte-NRTL (Non-Random-Two-Liquids) basado en la cinética de las reacciones considerando la robustez del sistema, el modelo termodinámico E-NRTL basado en Austgen et al. [23] es apto para modelar el equilibrio líquido-vapor de sistemas electrolíticos considerando el sistema de reacción

En este trabajo, se presenta la comparación del proceso de captura de CO₂ acoplado a una planta de generación de energía empleando dos paquetes computacionales adecuados para la simulación de sistema con aminas. El primer un modelo simplificado AMINES y el segundo el modelo robusto E-NRTL utilizando los softwares Aspen HYSYS y Aspen Plus, respectivamente. Para este caso de estudio se consideró el uso de los cuatro combustibles más empleados para la producción de electricidad en la central eléctrica; biogás, carbón, gas natural no asociado y gas natural asociado. Este estudio tiene la

finalidad de brindar un análisis de la termodinámica del proceso de modo que pueda ser empleado en estudios posteriores para un análisis más detallado del proceso empleando indicadores de proceso como análisis de costos, control, seguridad o indicadores ambientales.

Resultados

Destilación reactiva para la obtención y purificación de ácido Furfural.

El rediseño de proceso planteado (Figura 5) es una modificación del proceso anterior, implementando un acoplamiento térmico en C2, lo cual permite no tener que utilizar un condensador manteniendo las concentraciones iniciales y finales, obteniendo furfural de alta pureza. Esto se realiza conectando D1 de tal forma que ahora este equipo es el encargado de alimentar a C2 con la corriente rica en furfural a la vez que se utiliza una salida lateral de vapor de C1 la cual entrara una etapa arriba del líquido proveniente de D1, de esta forma se suministra el calor necesario para que el líquido se evapore y salga en forma de gas por la parte superior de C2.

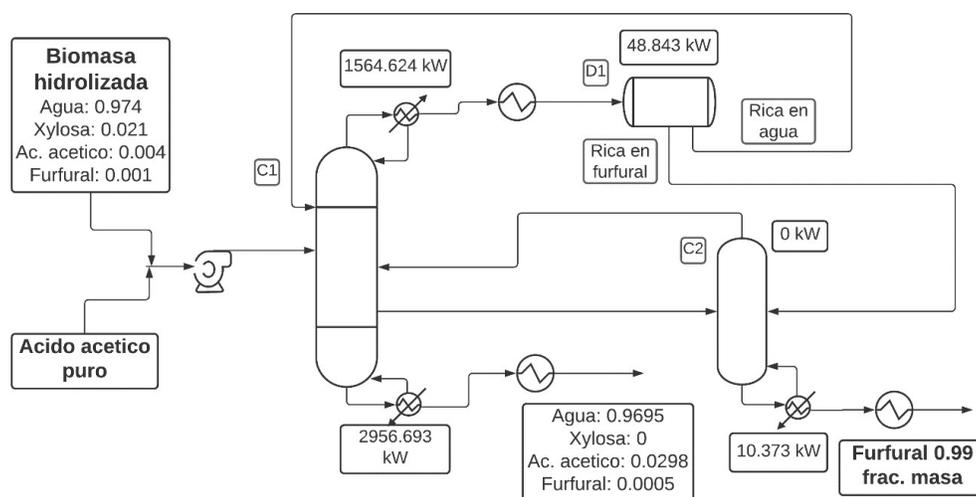


Figura 5. Esquema para la producción de furfural mediante destilación reactiva con acoplamiento térmico.

Se hace evidente que, al no haber un segundo condensador, su carga térmica se reduce a cero ahorrando la energía que debe proveer ese equipo. Sin embargo, el rehervidor de C1 aumenta su carga térmica, pues emplea mayor energía para producir vapor y mantener el funcionamiento del sistema. Por tanto, en este caso la intensificación no favorece al ahorro energético. Los puntos anteriores deben de ser tomados en cuenta al momento de escoger un esquema sobre el cual trabajar, atendiendo las necesidades energéticas de los equipos.

Destilación reactiva para la obtención y purificación de ácido levulínico.

En la Figura 4, se muestran los resultados de la simulación del reactor convencional y la columna de pared divisoria. La conversión en la columna es muy similar a la que se obtiene el reactor convencional.

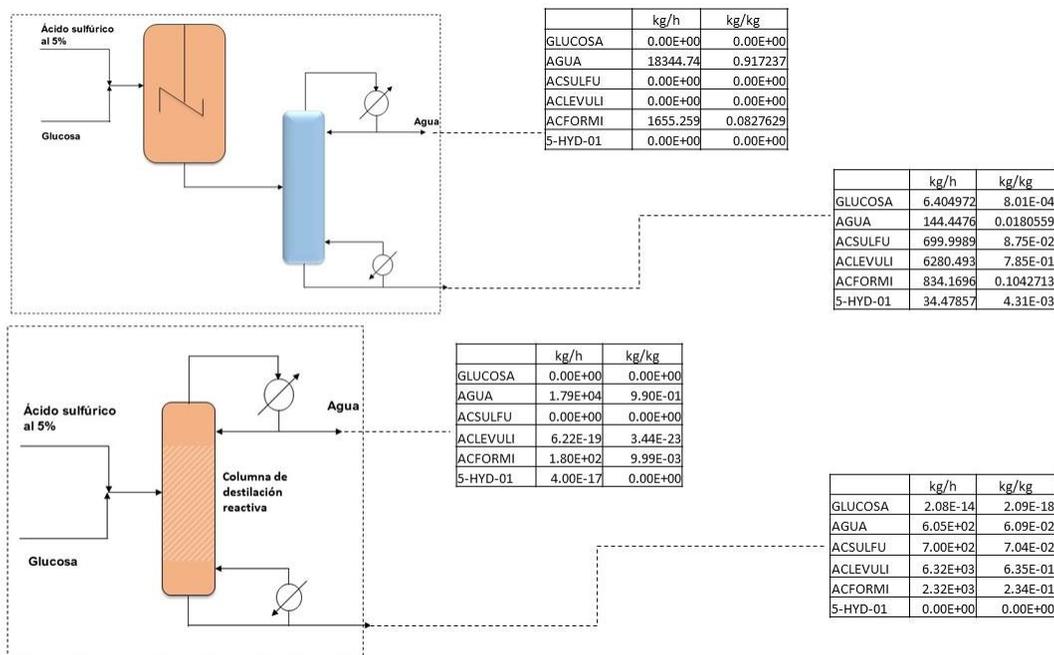


Figura 4.- Comparativa de flujos de salida. A) Reactor y B) Columna de destilación Reactiva

Una de las ventajas de la destilación reactiva es que se logra la remoción de uno de los componentes, en este caso se obtiene una corriente por el domo de agua con una concentración del 99%, por lo que podría reutilizarse en el proceso. Las composiciones de los flujos de la columna de destilación reactiva coinciden con los obtenidos en el proceso convencional, sin embargo, la columna reactiva presenta un ahorro energético del 10% respecto a la carga térmica del reactor y la primera columna de destilación. Si bien en el reactor convencional la conversión es alta, esta es superada por la columna de destilación reactiva al lograr transformar mayor cantidad de glucosa. El efecto del diámetro no influyó considerablemente en la disminución de la carga térmica, por tanto, se seleccionó el menor diámetro con el cual se cumplen la conversión y se cumplen las restricciones de pureza, esto para minimizar el costo del equipo. En tanto al costode los equipos la columna de destilación reactiva obtuvo un valor de 1.48E+05 dólares y el reactor con la columna de destilación un valor de 1.57E+05 dólares, lo que representa un ahorro del costo en equipo del 5%.

Estimación de parámetros cinéticos para la producción de Metiltetrahidrofurano a partir de Furfural.

La producción de El 2-metiltetrahidrofurano a partir de furfural, se lleva a cabo en una serie de reacciones las cuales se pueden considerar en dos pasos. Por una parte, la hidrogenación- desoxigenación de furfural a 2-metilfurano (2-MF) y posterior hidrogenación de 2-MF a 2-MTHF, dejando a su paso diversos productos. Cinco reacciones son llevadas a cabo en el proceso por lo que tendremos una variable k y E para cada reacción, Figura 6.

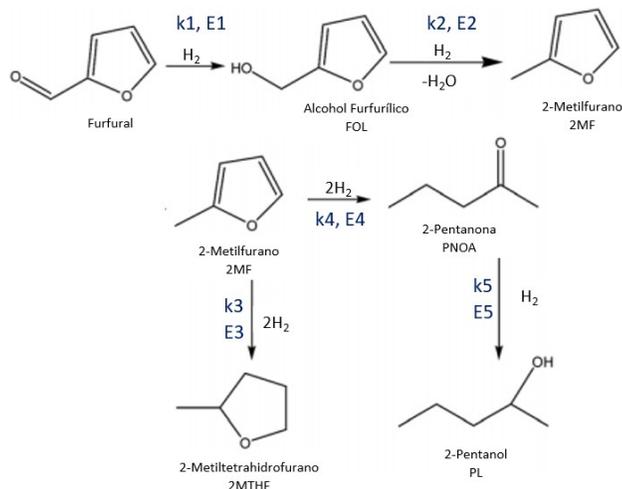


Figura 6. Mapa de reacciones involucradas en el proceso, con sus respectivas variables cinéticas de interés

Como se mencionó en la metodología, considerando los nuevos flujos de entrada se obtuvieron los flujos correspondientes a los principales productos de las reacciones que intervienen en el proceso, Tabla 1. Estos serán utilizados como flujos de salida teóricos en el (DETL), para comparar los flujos experimentales.

Tabla 1. Flujos de salida de con nuevo valor de alimentación

Entrada		Salida		
Compuesto	Kmol/hr	Compuesto	Selectividad [14]	Kmol/hr
Furfural	64.6018	2MTHF	0.873	56.3973714
H2	542.65512	2MF	0.061	3.9407098
		PL	0.049	3.1654882
		FOL	0.017	1.0982306

En Tabla 2 se observa que obtuvimos 6 combinaciones en los valores de las constantes cinéticas que cumplen con las restricciones de flujo. Sin embargo, optamos por usar los valores en D1 ya que la suma de la diferencia entre los flujos experimentales con respecto a los flujos teóricos presenta una menor variación con respecto a los valores esperados, Figura 7.

Tabla 2. Valores de k y E [kcal/mol] que satisfacen las condiciones de salida

	D1	D2	D3	D4	D5	D6
k1	245.61	247.12	245.56	246.42	247.01	247.03
E1	11.91	11.91	11.91	11.91	11.91	11.91
k2	185.73	185.76	185.72	185.81	185.75	185.77
E2	11.19	11.19	11.19	11.19	11.19	11.19
k3	238.24	237.64	238.24	237.77	237.56	237.54
E3	11.55	11.55	11.55	11.55	11.55	11.55
k4	204.79	204.73	204.86	204.32	204.69	204.66
E4	13.74	13.74	13.74	13.73	13.74	13.74
k5	164.83	164.60	164.74	164.56	164.57	164.60
E5	13.81	13.81	13.81	13.81	13.81	13.81

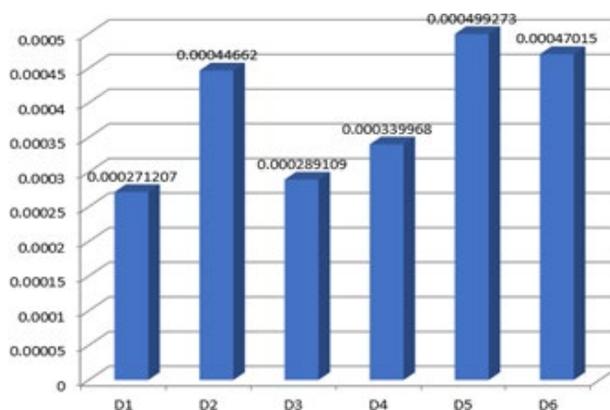


Figura 7. Comparación de la diferencia total de error en los flujos entre los distintos grupos de soluciones

Estimación de las conversiones en la producción de Metiltetrahidrofurano a partir de ácido levulínico.

En el proceso de hidrogenación del LA para obtener el MTHF, se requiere de hidrogeno, generalmente este es alimentado en exceso, por tanto, en este caso de estudio se alimentó en una relación 10:1 respecto al LA. Además, en base a los flujos reportados por Mizugaki et al. (2016) [19], se realizó una adaptación de los flujos para poder visualizar la conversión, realizando una conversión de mmol a Kmol, ver Tabla 3.

Tabla 3. Corrientes de entrada

Flujo en Aspen	Compuesto	Flujo (kmol/hr)
F1	LA	100
F2	H2	1000
F3	H2O	16.48

Además de los flujos de entrada se estableció una temperatura del reactor de 403 K, 5 MPa y un tiempo de residencia de 1 hora. Las ocho reacciones que se desarrollaron dentro del reactor se observan en la Figura 8. En la Tabla 4, las fracciones de conversión obtenidas con Aspen plus. La reacción 1 y 2 están interconectadas, ya que tanto el 1,4-PeD se puede obtener a partir del LA de forma directa o de la Gamma-valerolactona (GVL). Sin embargo, la GVL se consume en su totalidad, por lo que esto representaría que existe un número infinito de combinaciones entre estas dos conversiones que nos darían el mismo resultado (0.93), por lo que es importante tener esto en cuenta al momento de realizar la simulación de este proceso.

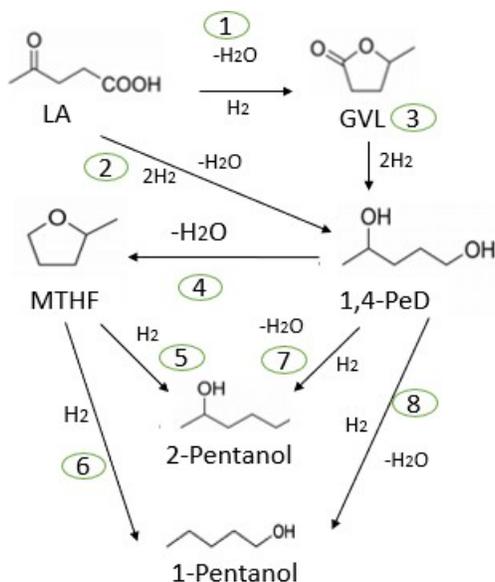


Figura 8. Reacciones involucradas en la obtención de MTHF

Tabla 4. Fracciones de conversión por componente

Reacción	Conversión	Reacción	Componente base
1	0.930000	1	LA
2	0.000000	2	LA
3	1.000000	3	CVL
4	0.967900	4	1,4-PeD
5	0.000099	5	MTHF
6	0.044500	6	MTHF
7	0.667000	7	1,4-PeD
8	0.000001	8	1,4-PeD

La Tabla 5 muestra la cantidad (Kmol) de los productos obtenidos que coinciden con los resultados mencionados por Mizugaki et al. (2016).

Tabla 5. Flujos de productos de la hidrogenación de ácido levulínico

Corriente de salida		Cantidad (kmol/hr)
F4	MTHF	86
F4	2-Pentanol	4
F4	1,4-PeD	1
F4	1-Pentanol	2

Comparación del Modelo ENRTL y Modelo AMINE en el acoplamiento de un sistema de captura de CO₂

Las simulaciones de captura de CO₂ se llevaron a cabo utilizando Aspen Plus (modelo ENRTL) y Aspen HYSYS (modelo AMINES). La topología de las columnas es la misma en los dos modelos termodinámicos, en las siguientes tablas se resume la información de las especificaciones de diseño de las columnas de absorción y desorción para cada combustible.

Tabla 6. Especificaciones columnas de absorción

	Absorbedor			
	Combustible			
	Biogás	Gas natural	Gas asociado	Carbón
Etapas totales	40	31	33	31
Etapas reactivas	40	31	33	31
Etapas de alimentación de solvente	1	1	1	1
Etapas de alimentación de gas de combustión	40	31	33	31
Flujo de solvente (kmol/h)	43681	43504.6	43509	43504.75
Presión (bar)	0.88	0.88	0.88	0.88
Diámetro (m)	2.59	2.59	2.77	2.06134

Tabla 7. Especificaciones columnas de desorción (recuperación)

	Desorbedor			
	Combustible			
	Biogás	Gas natural	Gas asociado	Carbón
Etapas totales	34	26	23	26
Etapas reactivas	32	24	21	24
Etapas de alimentación	2	3	3	3
Reflujo (base molar)	1.23	2.36	3.737	2.369
Temperatura domo (°C)	19.2671	35.4589	28.55	28.02
Flujo de CO ₂ recuperado (kmol/hr)	1339.03	1485.13	1604.91	1483.69
Pureza de CO ₂ recuperado	0.988509	0.970667	0.98	0.981
Carga térmica (cal/s)	1.74E+07	2.42E+07	3.26E+07	2.42E+07
Presión (bar)	2.0265	2.0265	2.0265	2.0265
Diámetro (m)	3.24	3.24	1.45	2.04129

Con base a los resultados obtenidos de las simulaciones, se resaltaron tanto los perfiles de temperatura como los perfiles de composición para el CO₂ y la MEA (en fase líquida y fase de vapor) en los equipos de absorción y desorción para cada uno de los combustibles empleados. A continuación, se muestran dichos resultados de manera gráfica.

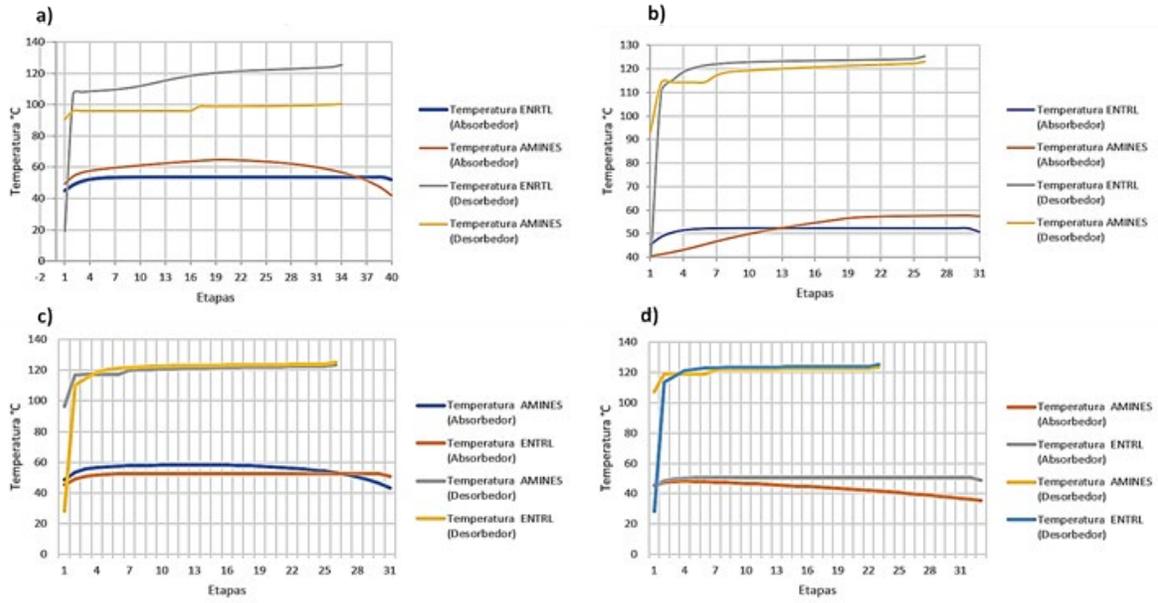


Figura 9. Perfiles de Temperatura para los combustibles a) Biogás, b) Gas Natural, c) Carbón y d) Gas Asociado

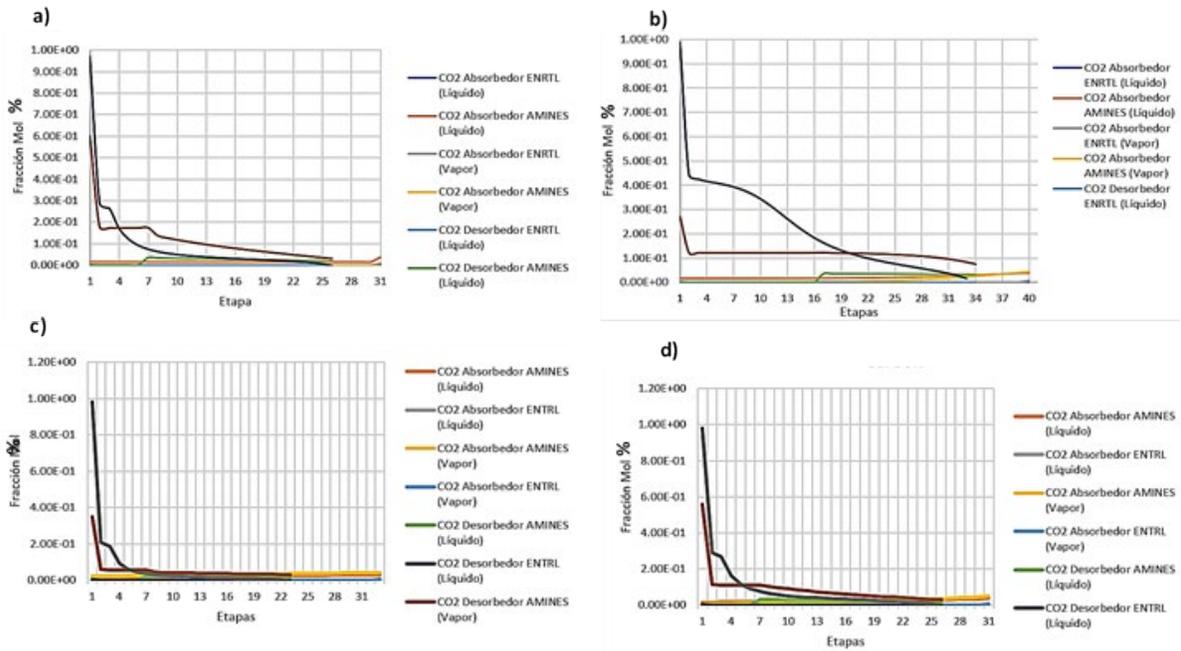


Figura 10. Perfiles de Composición del CO₂ para los combustibles a) Biogás, b) Gas Natural, c) Carbón y d) Gas Asociado

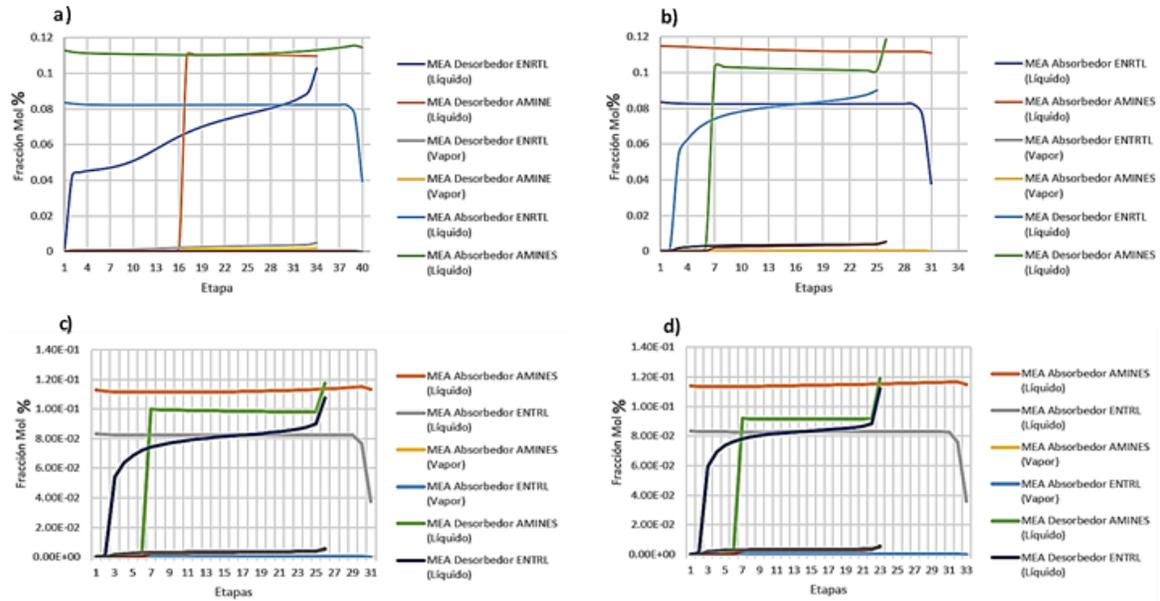


Figura 11. Perfiles de Composición de la MEA para los combustibles a) Biogás, b) Gas Natural, c) Carbón y d) Gas Asociado

Para los cuatro combustibles, se observa la misma tendencia en los dos equipos, la temperatura de los absorbedores oscila entre los 40 y 53°C para el modelo ENRTL figurando una temperatura constante desde la etapa inicial a la etapa final, por otra parte, el modelo AMINES presenta cambios más visibles debido a la naturaleza del modelo termodinámico a lo largo de la columna. Para los desorbedores, al tratarse de equipos que cuentan con un rehervidor y condensador, la temperatura tiene un perfil más visible que va desde los 20 a los 125 °C en el modelo ENRTL, por otro lado, el modelo AMINES reporta el perfil de temperaturas entre los 90 y 125 °C debido a que ASPEN HYSYS considera al condensador y rehervidor como dos etapas extras.

Dentro de los resultados obtenidos por medio de los dos modelos termodinámicos (AMINES y ENRTL) para las composiciones de CO₂ se puede observar una mejor predicción por parte del modelo ENRTL debido a que en la primera etapa, o, mejor dicho, en el condensador, se obtuvieron purzas en un rango de 0.98 y 0.99 en fracción molar y en fase líquida del producto de destilado, mientras que en el modelo AMINES ocurre una predicción no tan acertada, con purzas menores al 80% en todos los combustibles empleados.

Por otra parte, la monoetanolamina (MEA), podemos concluir de igual manera que el modelo ENRTL realiza las predicciones esperadas ya que en el desorbedor estamos obteniendo la pureza mayor que indica la recuperación tanto en fase vapor como en fase líquida del solvente utilizado.

La diferencia computacional y matemática entre los modelos es muy notoria debido a los parámetros que considera cada uno, por ejemplo, el modelo NRTL es sumamente riguroso al tratar todas y cada una de las especies iónicas como especies individuales que interactúan entre sí al tratarse de columnas reactivas, a su vez, implica el cálculo de cinéticas de reacción y equilibrio químico, lo cual hace más acertado el cálculo de flujos y purzas a lo largo del proceso, es por esto que los parámetros de convergencia de Aspen Plus tienden a ser sumamente delicados. En cuanto a los modelos AMINES, el trabajo computacional y matemático es más sencillo debido a que éste no considera las especies iónicas que se disocian a lo largo de las columnas reactivas, es decir, existen menos cinéticas de reacción y datos de equilibrio que calcular, por ende, las especificaciones para la convergencia del modelo son más flexibles pero implica la obtención de resultados con valores muy bajos con respecto a los esperados, como lo es la pureza de CO₂ absorbido, el modelo ENRTL nos brinda un valor del 98% de pureza mientras que en AMINES las purzas máximas obtenidas fueron alrededor del 75%.

Conclusión

En tanto a la obtención de bio-productos a partir de biomasa, se realizó la simulación de la producción de ácido levulínico a partir de glucosa, dentro de los resultados se observó que mediante la utilización de la destilación reactiva se logra reducir el consumo energético y se logra una mejor conversión. Para la producción de furfural a partir de xilosa se logró reproducir un proceso reportado por la literatura donde se utiliza la destilación reactiva, además, se propuso un nuevo esquema intensificado mediante el uso de un acoplamiento térmico, sin embargo, se observó que dicho acoplamiento no favorece al consumo energético del proceso. Se obtuvieron los valores de las constantes cinéticas en las reacciones involucradas para producir metiltetrahidrofurano a partir de furfural, esto mediante el algoritmo de evolución diferencial con lista tabú. Además, se identificaron las reacciones involucradas en la hidrogenación de ácido levulínico para producir metiltetrahidrofurano, así como las conversiones involucradas entre las reacciones.

Respecto al acoplamiento de un sistema de captura de CO₂ en centrales eléctricas, es importante considerar los aspectos matemáticos debido a la termodinámica del sistema. Si bien el modelo ENRTL tiene una mejor predicción del comportamiento del sistema MEA-Agua-CO₂ debido a que este modelo considera todas las especies iónicas involucradas en la reacción, es el modelo que presenta mayor rigidez al momento de realizar la simulación, así mismo se requiere mayor capacidad computacional. Por el contrario, el modelo AMINES es muy flexible ya que al ser un modelo simplificado y solo considerar la concentración del solvente MEA es menos robusto y matemáticamente es fácil de llegar a una convergencia. Las desventajas que se observan es que si bien se logra mantener una tendencia en los perfiles de concentración, las recuperaciones de CO₂ y MEA son muy pequeñas en comparación a las obtenidas con el modelo riguroso de ENRTL. Para lograr obtener resultados más exactos con un modelo simplificado es necesario realizar un análisis riguroso sobre los parámetros termodinámicos que emplea el modelo AMINE.

Bibliografía/Referencias

1. Popa, V.I., 1 - Biomass for Fuels and Biomaterials, in Biomass as Renewable Raw Material to Obtain Bioproducts of High-TechValue, V. Popa and I. Volf, Editors. 2018, Elsevier. p. 1-37.
2. Takkellapati, S., T. Li, and M.A. Gonzalez, An overview of biorefinery-derived platform chemicals from a cellulose and hemicellulose biorefinery. Clean Technologies and Environmental Policy, 2018. 20(7): p. 1615-1630.
3. Kelloway, A. and P. Daoutidis, Process Synthesis of Biorefineries: Optimization of Biomass Conversion to Fuels and Chemicals. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014. 53(13): p. 5261-5273.
4. Weingarten, R., et al., Kinetics of furfural production by dehydration of xylose in a biphasic reactor with microwave heating. Green Chemistry, 2010. 12(8): p. 1423-1429.
5. Wiranarongkorn, K., et al., Exergy and exergoeconomic analyses of sustainable furfural production via reactive distillation. Energy, 2021. 226: p. 120339.
6. Chen, Z., et al., Kinetics of xylose dehydration into furfural in acetic acid. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2015. 23(4): p. 659-666.
7. Kiss, A.A., M. Jobson, and X. Gao, Reactive Distillation: Stepping Up to the Next Level of Process Intensification. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019. 58(15): p. 5909-5918.
8. Metkar, P.S., et al., Reactive distillation process for the production of furfural using solid acid catalysts. Green Chemistry, 2015. 17(3): p. 1453-1466.
9. Werpy, T.A., et al., Top value added chemicals from biomass. 2004.
10. Bozell, J.J., et al., Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived products. Resources, Conservation and Recycling, 2000. 28(3): p. 227-239.

11. Chang, C., X. Ma, and P. Cen, Kinetics of Levulinic Acid Formation from Glucose Decomposition at High Temperature1 Supported by the Natural Science Foundation of Henan Educational Committee (No.200510459056). Chinese Journal of Chemical Engineering, 2006. 14(5): p. 708-712.
12. Pazmiño-Mayorga, I., M. Jobson, and A.A. Kiss, Conceptual design of a dual reactive dividing wall column for downstream processing of lactic acid. Chemical Engineering and Processing – Process Intensification, 2021. 164: p. 108402.
13. Pace, V., et al., 2-Methyltetrahydrofuran (2-MeTHF): a biomass-derived solvent with broad application in organic chemistry. 2012. 5(8): p. 1369-1379.
14. Liu, P., et al., Efficient one-pot conversion of furfural into 2-methyltetrahydrofuran using non-precious metal catalysts. 2020. 490: p. 110951.
15. Romero-García, A.G., et al., Effect of Flue Gas Composition on the Design of a CO₂ Capture Plant, in Computer Aided Chemical Engineering, S. Pierucci, et al., Editors. 2020, Elsevier. p. 835-840.
16. Romero-García, A., et al., Simultaneous design and controllability optimization for the reaction zone for furfural bioproduction, in Computer Aided Chemical Engineering. 2019, Elsevier. p. 133-138.
17. Long, N.V.D., S. Kim, and M.J.B.e.j. Lee, Design and optimization of intensified biorefinery process for furfural production through a systematic procedure. 2016. 116: p. 166-175.
18. Sicaire, A.-G., et al., 2-Methyltetrahydrofuran: Main properties, production processes, and application in extraction of natural products, in Alternative Solvents for Natural Products Extraction. 2014, Springer. p. 253-268.
19. Mizugaki, T., et al., One-pot transformation of levulinic acid to 2-methyltetrahydrofuran catalyzed by Pt-Mo/H-β in water. 2016. 4(3): p. 682-685.
20. U.S. energy-related CO₂ emissions expected to rise slightly in 2018, remain flat in 2019 - Today in Energy - U.S. Energy Information Administration (EIA). 2018; Available from: <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=34872>.
21. Zhang, Y., C.-C.J.I. Chen, and e.c. research, Thermodynamic modeling for CO₂ absorption in aqueous MDEA solution with electrolyte NRTL model. 2011. 50(1): p. 163-175.
22. Kent, R.L., and B. Eisenberg, Better Data for Amine Treating. Hydrocarbon Processing, 1976. 55: p. 153.
23. Austgen, D.M., et al., Model of vapor-liquid equilibria for aqueous acid gas-alkanolamine systems using the electrolyte-NRTL equation. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1989. 28(7): p. 1060-1073.