

# ASPECTOS DE DISEÑO Y OPERACIÓN EN EL PROCESO DE BIOETANOL VÍA DESTILACIÓN EXTRACTIVA

Martínez Hernández Cintli Xochitl (1), Cárdenas Guerra José Carlos (2)

1 [Programa de Licenciatura en Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Veracruz] | Dirección de correo electrónico: [cintlimh@gmail.com]

2 [Departamento de Ingenierías Química, Electrónica y Biomédica, División de Ciencias e Ingenierías, Campus León, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [carlos.cardenas@ugto.mx]

## Resumen

El bioetanol, un combustible limpio, ha cobrado importancia en años recientes puesto que es factible su uso como aditivo para las gasolinas, con lo cual se reduce su impacto ambiental y el costo de producción. En el presente trabajo se analizan aspectos de diseño y operación de una columna de destilación extractiva para la deshidratación de etanol empleando dietilenglicol como solvente. El diseño conceptual fue realizado a través de una metodología sistemática a fin de obtener una configuración básica del proceso. Las simulaciones del esquema de separación fueron realizadas en Aspen Plus®. Un estado estacionario de referencia es definido para lograr la pureza de 99.5% mol de etanol. Posteriormente, el diagrama de bifurcación es construido para encontrar la región de múltiples estados estacionarios incrementando o disminuyendo el parámetro de operación como es el flujo de alimentación de solvente. A través del análisis de multiplicidad se ha concluido que la operación de la columna de destilación extractiva es altamente sensible a perturbaciones en el flujo de alimentación de solvente.

## Abstract

Bioethanol, a clean fuel, has gained importance in recent years because it is feasible to use as an additive to gasoline, thus their environmental impact and the production cost are reduced. In this work are analyzed operating and design aspects of an extractive distillation column for the dehydration of ethanol using diethylene glycol as solvent. Conceptual design was performed through a systematic methodology to obtain a basic configuration process. The simulations of separation scheme were performed in Aspen Plus®. One reference steady state is defined to achieve the purity of 99.5% mole for ethanol. Afterwards, bifurcation diagram is constructed to find the multiple steady states regions by increasing or decreasing the operating parameter such as the solvent feed flowrate. Through the analysis of the bifurcation diagram it has been concluded that the operation of the extractive distillation column is highly sensitive to perturbations in the solvent feed flowrate.

## Palabras Clave

Aspen Plus®; bifurcación; dietilenglicol; simulación de procesos.

## INTRODUCCIÓN

Los combustibles limpios pueden situarse en torno a dos categorías: *i)* aquellos provenientes de fuentes fósiles no renovables, es decir del petróleo y *ii)* los generados por transformaciones químico-biológicas de biomasa. Esto es, los *combustibles ultra-limpios* son aquellos combustibles (diésel y gasolinas) cuyas emisiones de SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>, después de un proceso de combustión, son prácticamente nulas. Los llamados *biocombustibles* (biodiesel, bioetanol, etc.) provienen de fuentes renovables de energía, cuyas características principales son la mínima producción de contaminantes. Actualmente, el bioetanol, como aditivo, se emplea para formar un combustible resultante de la mezcla entre etanol y gasolina, con la finalidad de generar una fuente de energía limpia.

Kumar, Singh & Prasad [1] muestran una comparativa de la producción de bioetanol de acuerdo con la materia prima utilizada de plantas (maíz, caña de azúcar, sorgo dulce, entre otros), del bagazo de las mismas o de algas marinas; además, por medio de procesos de fermentación conforme al contenido de celulosa en dichos bioenergéticos es posible llevar a cabo su clasificación en generaciones. Debido a que la solución de etanol (EtOH) y agua forma un azeótropo binario homogéneo de temperatura de ebullición mínima a 78.15°C [1, 2] existen diversas operaciones unitarias para realizar la deshidratación de etanol. Estas incluyen destilación [3-6], adsorción [7], pervaporación [7] y extracción líquido-líquido [7]; al mismo tiempo, se han desarrollado esquemas de separación más eficientes con el objetivo de reducir los costos de operación mediante la minimización del consumo de energía [8] a través del concepto de Intensificación de Procesos.

### Destilación extractiva

Se refiere al proceso de separación en el cual se agrega, en un plato superior de la columna, un agente acarreador (solvente de punto de ebullición elevado) con el propósito de modificar las volatilidades relativas de los componentes en una mezcla de alimentación principal. La alteración de

las volatilidades es necesaria debido a: *i)* similitudes en las presiones de vapor de los componentes de la alimentación y *ii)* la presencia de un azeótropo. El solvente hierve por lo común a una temperatura por encima de los componentes de la alimentación por lo que es imposible la formación de nuevos azeótropos. Además, los puntos azeotrópicos problemáticos que se encuentran en la alimentación analizada desaparecen en presencia del solvente.

### Multiplicidad de estados estacionarios

Dado que el sistema de ecuaciones pertenecientes al modelo que representa a los equipos de separación multicomponente en cascadas múltiple-etapa es por lo general altamente no lineal, no debería de extrañarnos la posibilidad de obtener múltiples soluciones [2]. Por ejemplo, modelos sencillos (pero no lineales) como las unidades de reacción química son conocidos por la determinación de más de una solución en estado estacionario (ya que existe más de un conjunto de condiciones que satisfacen *tanto* el balance de energía como el balance de materia), planteándose luego problemas tales como la controlabilidad, estabilidad de los estados estacionarios, si es posible alcanzarlos con ciertas políticas de puesta en marcha, o si son reales (es decir que correspondan con el comportamiento experimental del sistema).

Si bien en el área de reactores el tema de soluciones múltiples es bastante estudiado, no se ha avanzado lo suficiente dentro del campo de la destilación. En efecto, dado que sólo hace algunas décadas se resolvieron rigurosamente modelos adecuados para mezclas multicomponente de comportamiento no ideal, no debe asombrarnos que a partir de los últimos años se haya comenzado a reportar en la comunidad científica, y por lo tanto a estudiar profundamente la posibilidad de la existencia de múltiples estados estacionarios (MEE) en destilación bajo ciertos escenarios como la azeotrópica homogénea y heterogénea [9-10].

Por lo tanto, el objetivo del presente trabajo es analizar las condiciones de operación y parámetros de diseño de un proceso de destilación extractiva a fin de obtener etanol de alta pureza evaluando el dietilenglicol (DiEG) como solvente.

## MATERIALES Y MÉTODOS

El proceso convencional para la purificación de etanol comprende tres etapas: *i*) destilación convencional del etanol diluido hasta una concentración cercana a su punto azeotrópico, *ii*) destilación extractiva o azeotrópica usando un tercer componente (solvente) para romper el azeótropo y remover el agua restante y *iii*) destilación convencional adicional para recuperar el tercer componente y reutilizarlo en el proceso [3, 6]. La recuperación del etanol implica el consumo de entre 50 y 80% de la energía total requerida en el proceso de producción de etanol vía fermentativa [8].

En el presente estudio se procedió a proponer un número de etapas teóricas totales, principalmente, de la columna de destilación extractiva (Imagen 1) para analizar las distintas especificaciones de operación. Esta propuesta se basa en columnas reales usadas en un proceso comercial de producción de etanol anhidro [3, 11] y acorde a las guías proporcionadas por Luyben [12].

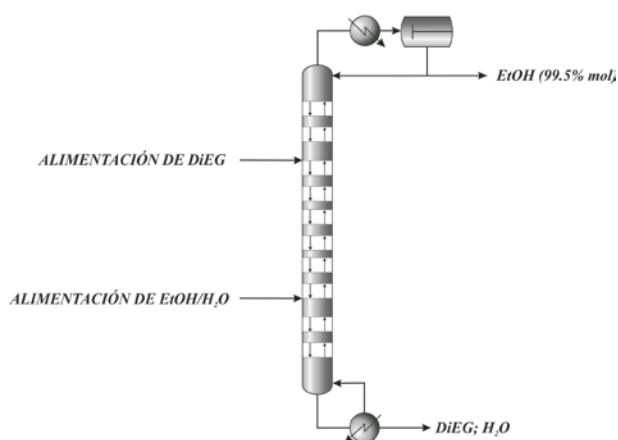


Imagen 1: Columna de destilación extractiva para la purificación de etanol.

Perry & Green [11] proporcionan información sobre el número de etapas teóricas para la mezcla etanol-agua y establecen criterios para la selección del solvente. En particular, el DiEG cuenta con un alto punto de ebullición, 244.8°C, tiene afinidad con el agua y es factible su recuperación por destilación convencional.

Como punto de partida se ha tomado el número total de 60 etapas teóricas, estableciendo

parámetros de operación como el flujo de destilado (obtenido a partir de los balances de materia) y la relación de reflujo, contrastando con la carga térmica del rehervidor (QR); asimismo, se fue monitoreando la pureza del etanol (como una medida de su calidad). De acuerdo a la norma ASTM D4806-16a [13] se requiere una pureza de 99.5% mol de EtOH para realizar la mezcla con gasolina; dicha concentración se debe comprobar con el método ASTM D5501.

Este procedimiento es necesario ya que el método aproximado FUG (Fenske-Underwood-Gilliland) [2] no es una opción viable para esta mezcla no ideal. Posteriormente, se utiliza la metodología de optimización de Cheng & Yu [14], el cual busca minimizar el consumo energético suministrado al rehervidor mediante el uso de las etapas de alimentación de la mezcla azeotrópica y de DiEG como variables de búsqueda.

La simulación de la columna de destilación extractiva se lleva a cabo en la plataforma Aspen Plus®. Las no idealidades de las fases líquido-vapor fueron estimadas utilizando el modelo termodinámico NRTL analizado por Meirelles, Weiss & Herfurth [15], quienes concluyeron que se ajusta apropiadamente a sistemas polares, al comparar sus resultados experimentales con los datos obtenidos por simulación. La alimentación no ideal modela una mezcla líquida de 85% mol de EtOH y 15% mol de agua. La presión de operación fue establecida en 1 atm y el resto de las especificaciones de diseño del esquema de separación son presentadas en la Tabla 1.

La multiplicidad de estados estacionarios es analizada mediante diagramas de bifurcación, de tal forma que se traza el estado estacionario del proceso cuando el valor de un parámetro, llamado de bifurcación, se incrementa o disminuye. En este sentido, el flujo de alimentación de solvente fue considerado como uno de los parámetros de bifurcación para el caso de estudio. Además, la pureza del EtOH fue la variable de salida a través de la cual se visualiza la existencia de MEE. Conjuntamente, la herramienta denominada *análisis de sensibilidad* de ASPEN PLUS® fue empleada de manera que los resultados actuales sean usados como estimados iniciales en la próxima solución del estado estacionario; así, solamente un parámetro de operación y los estimados iniciales son las variables de entrada.

Tabla 1: Especificaciones de diseño de la columna de destilación extractiva para la obtención de etanol anhidro

| Parámetros de diseño y operación                     |       |
|--|-------|
| Flujo de alimentación de solvente (kmol/h)           | 340   |
| Flujo de alimentación de la mezcla no ideal (kmol/h) | 100   |
| Flujo de destilado (kmol/h)                          | 85.36 |
| Relación de reflujo (molar)                          | 7     |

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 2 se muestran los consumos de energía de dos esquemas de destilación extractiva en cuestión.

Tabla 2: Comparación del consumo de energía

| Parámetros de diseño y operación             | Esquema 1 | Esquema 2 |
|--|-----------|-----------|
| Número de etapas teóricas totales            | 30        | 30        |
| Etapas de alimentación de solvente           | 2         | 4         |
| Etapas de alimentación de la mezcla no ideal | 15        | 16        |
| Carga térmica del rehervidor (Gcal/h)        | 5.72      | 5.45      |

Para el esquema 1, se puede notar que el consumo de energía es alto al colocar el agente acarreador por la parte superior de la columna. De acuerdo a las cargas térmicas reportadas en la Tabla 2, el esquema 2 obtiene ahorros de energía del 4.75% en comparación con el esquema 1. Asimismo, cabe mencionar que los esquemas (Tabla 2) se diseñaron manteniendo constante el flujo de alimentación de la mezcla no ideal, el modelo termodinámico, y monitoreando la pureza del alcohol etílico. En la Imagen 2 se puede observar que el consumo de energía de la columna de destilación extractiva es función de la ubicación de la etapa de alimentación de la mezcla (EAM) no ideal y de la etapa de alimentación del solvente (EAS).

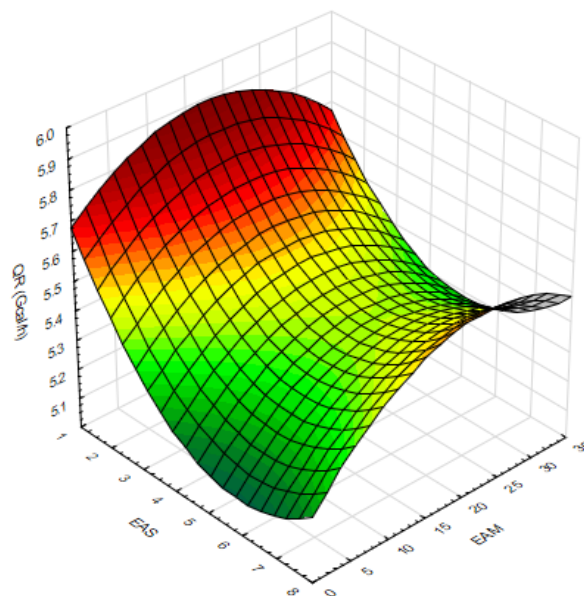


Imagen 2: Superficie de optimización de la columna de destilación extractiva para la purificación de etanol.

Con el propósito de localizar regiones de MEE en el esquema de separación, un estado estacionario de referencia (EER) fue establecido. En seguida, el diagrama de bifurcación es construido, usando un método numérico de continuación [16]. La influencia del flujo de alimentación de solvente (FAS) como parámetro de bifurcación se muestra en la Imagen 3 donde la pureza de EtOH fue la variable de salida que determina la existencia de dicha zona.

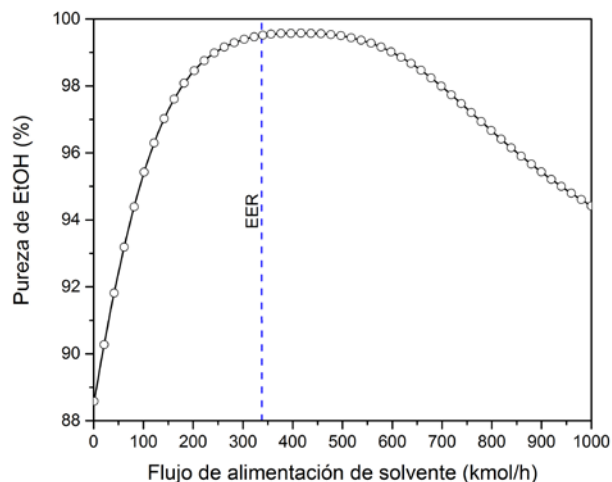


Imagen 3: Diagrama de bifurcación para la pureza de EtOH con la variación del flujo de alimentación del solvente.

La Imagen 3 presenta una región de multiplicidad entre los valores de FAS de 82.06 y 1000 kmol/h. Los estados estacionarios que logran la pureza de diseño de 99.5% mol para el EtOH son localizados dentro de la región de multiplicidad a valores de FAS de 336.23 y 497.14 kmol/h. En este rango, se observan dos estados estacionarios para la misma pureza de EtOH donde la condición de operación que corresponden al FAS más bajo es estable (multiplicidad de entrada). Por lo tanto, la operación del proceso en esta región tanto a lazo abierto como cerrado se vuelve más difícil, requiriendo el diseño de estructuras de control robustas.

## CONCLUSIONES

Se ha estudiado un proceso de destilación extractiva para la purificación de bioetanol en el cual, por medio de simulación rigurosa del proceso se determinaron las ubicaciones “óptimas” de las etapas de alimentación de la mezcla no ideal y del solvente. El consumo de energía es más sensible a cambios en la EAM que en la EAS. De manera general, dentro de la optimización, se puede fijar un valor para EAS y solamente optimizar con respecto a EAM, lo que reduce el espacio de búsqueda. Asimismo, el esquema de separación presenta un comportamiento altamente no lineal debido al sistema azeotrópico en estudio y a la compleja multiplicidad determinada. Las regiones de factibilidad para obtener altas purezas pueden ser garantizadas seleccionando aquellas condiciones de operación que estén fuera de la región de multiplicidad; sin embargo, desde un punto de vista industrial, frecuentemente es deseable operar el proceso en la región de multiplicidad inestable. Por ello, la implementación de una estructura de control es necesaria para lograr el estado estacionario inestable.

## AGRADECIMIENTOS

La presente investigación se llevó a cabo gracias a la Universidad de Guanajuato y a su División de Ciencias e Ingenierías Campus León, en el margen del 4° Verano de la Investigación Científica para Estudiantes de Excelencia inscritos en una institución de educación superior del país o del extranjero.

## REFERENCIAS

- [1] Kumar, S., Singh, N. & Prasad, R. (2010). Anhydrous ethanol: a renewable source of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(7), pp. 1830-1844.
- [2] Seader, J.D., Henley, E.J. & Roper, D.K. (2011). *Separation process principles: chemical and biochemical operations* (3rd ed.). New York: John Wiley & Sons, Inc.
- [3] Black, C. (1980). Distillation modeling of ethanol recovery and dehydration processes for Ethanol and Gasohol. *Chemical Engineering Progress*, 76(9), pp. 78-85.
- [4] de Figueirêdo, M.F., Guedes, B.P., de Araújo, J.M.M., Vasconcelos, L.G.S., & Brito, R.P. (2011). Optimal design of extractive distillation column - a systematic procedure using a process simulator. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(3), 341-346.
- [5] Li, G. & Bai, P. (2012). New operation strategy for separation of ethanol-water by extractive distillation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(6), pp. 2723-2729.
- [6] Kiss, A.A. & Ignat, R.M. (2013). Optimal economic design of an extractive distillation process for bioethanol dehydration. *Energy Technology*, 1(2-3), pp. 166-170.
- [7] Vane, L.M. (2008). Separation technologies for the recovery and dehydration of alcohols from fermentation broths. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2(2), pp. 553-588.
- [8] Hernández, S. (2008). Analysis of energy-efficient complex distillation options to purify bioethanol. *Chemical Engineering & Technology*, 31(4), pp. 597-603.
- [9] Kannan, A., Joshi, M.R. Reddy, G.M. & Shah, D.M. (2005). Multiple-steady-states identification in homogeneous azeotropic distillation using a process simulator. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(12), pp. 4386-4399.
- [10] Luyben, W.L. (2010). Feed-stage multiplicity in multicomponent distillation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(8), pp. 3980-3982.
- [11] Perry, R.H., & Green, D.W. (1999). *Perry's chemical engineers' handbook* (7th ed.). New York: McGraw-Hill.
- [12] Luyben, W.L. (2013). *Distillation design and control using Aspen™ simulation* (2nd ed.). New York: John Wiley & Sons, Inc.
- [13] ASTM D4806-16a. (2016). Standard specification for denatured fuel ethanol for blending with gasolines for use as automotive spark-ignition engine fuel. ASTM International. West Conshohocken, PA. Recuperado de <http://www.astm.org>.
- [14] Cheng, Y.C. & Yu, C.C. (2005). Effects of feed tray locations to the design of reactive distillation and its implication to control. *Chemical Engineering Science*, 60(17), pp. 4661-4677.
- [15] Meirelles, A., Weiss, S. & Herfurth, H. (1992). Ethanol dehydration by extractive distillation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 53(2), pp. 181-188.
- [16] Vadapalli, A. & Seader, J.D. (2001). A generalized framework for computing bifurcation diagrams using process simulation programs. *Computers & Chemical Engineering*, 25(2-3), pp. 445-464.