

UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO



DIVISION DE CIENCIAS NATURALES Y EXCATAS

CAMPUS GUANAJUATO

POSGRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

**“Estudio de las Propiedades de Control de un Proceso Sustentable para la
Obtención de Biobutanol”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Doctor en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta:

M.I.Q. Eduardo Sánchez Ramírez

Marzo de 2017

Estudio de las Propiedades de Control de un Proceso Sustentable para la Obtención de Biobutanol

M.I.Q Eduardo Sánchez Ramírez

Dr. Juan Gabriel Segovia Hernández
Asesor

Dr. Salvador Hernández Castro
Dr. Fernando Israel Gómez Castro
Co-Asesores

Comité:

Dra. Rosalba Fuentes Ramírez

Dr. Agustín R. Uribe Ramírez

Dr. Zeferino Gamiño Arroyo

Dr. Rafael Maya Yescas

Dr. Agustín Jaime Montoya

DEDICATORIA

A mi amada esposa Brenda

AGRADECIMIENTOS

A ti Dios, por brindarme siempre todas las herramientas, habilidades y aptitudes para sortear todas las situaciones de la vida

A Brenda Huerta, mi compañera de vida. Por apoyarme con y a pesar de todo, por ser siempre tu prioridad, por el esfuerzo constante, por tu tiempo hacia mí, por todos los buenos momentos y también los malos que me han hecho crecer en todos sentidos.

A mi Familia, por su incondicionalidad a pesar de la distancia, por sus consejos y disponibilidad de ayuda.

A mi asesor de tesis, Dr. Juan Gabriel. Por fomentar en mí el gusto por la investigación y el trabajo, por dejarme formar parte de su grupo de trabajo y compartir conmigo su tiempo, experiencia y amistad.

A mis co-asesores Dr. Salvador y Dr. Fernando, por sus atinados comentarios a mi tesis y todos los tiempos agradables compartidos.

A mis sinodales, por todos sus comentarios y distintas perspectivas siempre positivas para enriquecer este trabajo.

A todos mis profesores, gracias a su tiempo, experiencia, conocimiento y amistad brindada.

A mis amigos de vida. Juan José Quiroz Ramírez por todo el arduo trabajo realizado para este proyecto teniendo siempre como pilar la amistad. A Carlos Cruz, por ser siempre la balanza entre el mundo académico y la vida real, por los buenos momentos.

A mis amigos académicos. Cesar Ramírez, por su eterna disponibilidad y amistad, a Evaristo Lucero, Heriberto Alcocer, Gabriel Zarazúa, Antonio Vázquez y Julián Cabrera por todos los buenos momentos en este trayecto y por brindarme otra perspectiva de la vida y de las personas.

A la Universidad de Guanajuato por el apoyo brindado en toda mi trayectoria académica y al CONACyT por el apoyo económico brindado durante mi doctorado.

Contenido

Resumen.....	8
Abstract.....	9
Introducción.....	10
1.1. Generalidades.....	10
1.2. Sustratos tradicionales, cepas microbianas y tecnologías.....	11
1.3. Extracción líquido-líquido como base para la separación de la mezcla ABE 17	
1.4. Optimización y algoritmo utilizado.....	19
1.5. Justificación.....	22
1.6. Hipótesis.....	23
1.7. Objetivo.....	23
1.8. Referencias.....	24
Optimización Económica y Ambiental Aplicada a Procesos de Purificación de Biobutanol y Análisis Preliminares de su Controlabilidad.....	27
Resumen.....	27
2.1. Introducción.....	27
2.2. Problemática actual.....	28
2.3. Problema de optimización.....	30
2.3.1. <i>Función objetivo económica</i>	30
2.3.2. <i>Función Objetivo Ambiental</i>	31
2.4. Estrategia de Optimización Global.....	31
2.5. Resultados.....	33
2.6. Análisis Preliminar de Controlabilidad.....	40
2.6.1. <i>Desempeño dinámico a lazo abierto</i>	40
2.6.2. <i>Interpretación de las propiedades de control a partir de la DVS</i>	41
2.6.3. <i>Desempeño dinámico a lazo cerrado</i>	42
2.6.4. <i>Criterios de desempeño</i>	43
2.6.5. <i>Metodología de análisis</i>	43
2.6.6. <i>Análisis de controlabilidad</i>	45
2.7. Conclusiones.....	51
2.7.1. <i>Optimización multi-objetivo</i>	51
2.7.2. <i>Análisis a lazo abierto</i>	51
2.7.3. <i>Análisis a lazo cerrado</i>	52
2.8. Referencias.....	52
Síntesis y Diseño de Configuraciones Híbridas para Purificación de Biobutanol ..	55

Resumen	55
3.1. Introducción	55
3.2. Diagramas de flujo basados únicamente en la destilación	56
3.3. Procesos híbridos extracción líquido-líquido y destilación	57
3.4. Síntesis de configuraciones de separación alternativos	57
3.4.1. Configuraciones térmicamente acopladas	57
3.4.2. Configuraciones termodinámicamente equivalentes	58
3.4.3. Configuraciones intensificadas	58
3.5. Diseño y simulación de las configuraciones alternativas para purificar biobutanol	60
3.5.1. Función objetivo económica	60
3.5.2. Función objetivo Ambiental	61
3.5.3. Estrategia de optimización	61
3.6. Resultados	61
3.6.1. Configuraciones basadas en destilación	61
3.6.2. Estructura híbrida de extracción líquido-líquido y destilación (caso de referencia)	63
3.6.3. Configuraciones térmicamente acopladas	64
3.6.4. Configuraciones Termodinámicamente Equivalentes	65
3.6.5. Configuraciones intensificadas	66
3.7. Conclusiones	67
3.8. Referencias	67
Propiedades de Control de Procesos Híbridos para Separar Butanol	71
Resumen	71
4.1. Introducción	71
4.2. Diseños analizados y caso de estudio	71
4.3. Análisis Dinámico	72
4.4. Resultados	72
4.4.1 Análisis a lazo abierto	72
4.4.2 Análisis a lazo cerrado	77
4.5. Conclusiones	81
4.6. Referencias	82
Optimización Multi-objetivo de Columnas de Pared Dividida Para Purificar Biobutanol: Considerando indicadores Económico, Ambiental y de Controlabilidad	84
Resumen	84

5.1	Introducción	84
5.2	Problemática actual	86
5.3	Descripción de los índices de optimización y problema de optimización multi-objetivo	86
5.3.1	<i>Calculo del costo total anual e impacto ambiental</i>	86
5.3.2	<i>Cálculo del índice de controlabilidad</i>	87
5.4	Problema de optimización Multi-Objetivo	88
5.5	Estrategia de Optimización Global	89
5.6	Resultados	90
5.7	Conclusiones	99
5.8	Referencias	100
	Conclusiones Generales	104
	Trabajo futuro	105
	Recomendaciones	106
	Anexo A: Publicaciones realizadas en el desarrollo de la tesis	107
A.1	Artículos Publicados (Revistas Internacionales)	107
A.2	Congresos internacionales	108
A.3	Congresos nacionales	108
	Anexo B: Ajuste de parámetros termodinámicos	110

Resumen

Durante las últimas décadas ha existido un creciente interés por fuentes de energía renovables debido a problemas asociados al calentamiento global, el cambio climático y la volatilidad en los precios del petróleo. Actualmente, existen distintos biocombustibles producidos a partir de biomasa, como lo son el etanol y butanol que son proyectados como alternativas verdes al uso de combustibles provenientes de fuentes fósiles. De manera general, el butanol es utilizado como solvente, fluido hidráulico, en la producción de detergentes y antibióticos, etc.; además, también puede ser utilizado como combustible. El desarrollo tecnológico aplicado a la purificación de biobutanol debe tener el potencial para proporcionar un proceso factible, y que pueda competir económicamente con la vía petroquímica para la producción de butanol. Considerando que dentro del proceso completo para la producción de biobutanol los principales retos a enfrentar son referentes tanto a la fermentación de materia prima, como a la sección de separación/purificación, este proyecto enfocó sus esfuerzos a la búsqueda de nuevas alternativas para la purificación de un efluente proveniente de la fermentación. Además este proyecto pretende estimar de forma conjunta la evaluación de varias funciones objetivo mediante la realización de una optimización global multi-objetivo que evalúe simultáneamente el costo total anual, el impacto ambiental y el desempeño dinámico del proceso. La motivación para la realización de este proyecto fue conocer y evaluar nuevas alternativas que permitan mejorar la capacidad competitiva del biobutanol respecto a su síntesis mediante derivados petroquímicos, utilizando para ello diagramas de Pareto que permiten observar el comportamiento conjunto de funciones objetivo, económicas, ambientales y de controlabilidad de proceso, así como el rol que juegan algunas variables de diseño en dichas funciones objetivo. El proyecto comenzó con algunos diseños de separación previamente reportados, obteniendo en primera instancia mejores resultados para diseños híbridos formados por extracción líquido-líquido y columnas de destilación convencionales. Conforme se observó cierta tendencia en los resultados mostrados por los diseños híbridos, dichos diseños fueron mejorados mediante técnicas robustas de diseño y optimización. El modelado del proceso se realizó en Aspen Plus y la optimización se realizó utilizando el método de optimización multi-objetivo Evolución Diferencial con Lista Tabú. La implementación de este algoritmo de optimización se realizó por medio de una plataforma híbrida que contempla la participación de tres paquetes computacionales, Microsoft Excel®, Aspen Plus® y Matlab®. Como resultado se obtuvo que los diseños intensificados mostraron los mejores indicadores económicos, ambientales y de controlabilidad. En otras palabras, conforme los diseños se volvían relativamente más complejos, se pudieron obtener mejores resultados económicos, ambientales y de controlabilidad.

Abstract

During the last decades there has been a growing interest in renewable energy sources due to problems associated with global warming, climate change and volatility in oil prices. Currently, there are different biofuels produced from biomass, such as ethanol and butanol, which are projected as green alternatives to the use of fossil fuels. In general, butanol is used as solvent, hydraulic fluid, in the production of detergents and antibiotics, etc.; it can also be used as fuel. The technological development applied to the purification of biobutanol must have the potential to provide a feasible process which may compete economically with the petrochemical route for the production of biobutanol. Considering that within the complete process for the production of biobutanol the main challenges to be faced are referring both to the fermentation of raw material and to the separation / purification section, this project focused its efforts on the proposal of new alternatives for the purification of an effluent coming from the fermentation. In addition, this project aims to jointly estimate the evaluation of several objective functions by performing a multi-objective global optimization that simultaneously evaluated the total annual cost, environmental impact and dynamic process performance. The motivation for the realization of this project was to know and evaluate new alternatives that allow to improve the competitive capacity of biobutanol with respect to its synthesis using petrochemical derivatives, using to its analysis several Pareto fronts to observe the joint behavior of economic, environmental and controllability indices as objective functions, as well as the role that some design variables play in these objective functions.

The project began with some previously reported separation designs, obtaining in the first instance better results for hybrid designs formed by liquid-liquid extraction and conventional distillation columns. As a certain trend was observed in the results shown by the hybrid designs, these designs were improved by robust design and optimization techniques. The modeling of the process was performed in Aspen Plus and the optimization was performed using a multi-objective optimization method, Differential Evolution with Tabu List. The implementation of this optimization algorithm was done through a hybrid platform that includes the participation of three computational packages, Microsoft Excel®, Aspen Plus® and Matlab®. As a result, the intensified designs showed the best economic, environmental and controllability indicators. In other words, as the designs became relatively more complex, it was possible to obtain better economic, environmental and controllability results.

Capítulo 1

Introducción

En este capítulo se hace una revisión, de manera muy general sobre los biocombustibles, la motivación para su uso y los retos a cumplir, haciendo énfasis en el butanol como una alternativa. Se hace una pequeña reseña sobre el desarrollo de dicho combustible, la materia prima de la que se procede para su producción, las bacterias que participan en la fermentación, y las etapas finales en las que se separa el efluente producido en la fermentación.

1.1. Generalidades

El alto consumo de fuentes de energía no renovables, así como las consecuencias ambientales del uso de dichas fuentes han generado un fuerte interés en la producción de biocombustibles. Inicialmente se hizo un estudio importante sobre el etanol producido por fermentación, ya sea fermentando maíz o algún residuo agrícola. Como resultado de esos trabajos de investigación, en los Estados Unidos se ha tenido distintas iniciativas que tienen como objetivo remplazar el 30% del combustible del sector transporte por biocombustibles en el 2030. En 2007, aproximadamente 19.72×10^9 kg de etanol fueron producidos a partir de maíz (Renewable Fuels Association, 2007), lo que representó aproximadamente el 4.6% del total del consumo de gasolina en Estado Unidos (435.5×10^9 kg).

Sin embargo, actualmente hay investigaciones en camino para producir otras alternativas a los combustibles tradicionales, a partir de materias primas renovables. El butanol es una de esas alternativas, ya que puede ser producido tanto de granos comestibles como maíz melaza o suero de leche entre otros, utilizando bacterias de la familia *Clostridium*, *C. acetobutylicum* o *C. beijerinckii*. La ventaja de utilizar esas bacterias productoras de butanol es que pueden fermentar diferentes azúcares que se encuentran en la materia lignocelulósica, tanto hexosas como pentosas, situación totalmente distinta a la que se enfrentan las bacterias productoras de etanol. Sin embargo, es posible preguntarse, ¿por qué centrar la atención en el butanol? El butanol posee interesantes características que otros combustibles provenientes de la fermentación no poseen, incluyendo al etanol. El contenido energético del butanol es 30% mayor que el etanol, lo que lo acerca bastante al de la gasolina. Además, el butanol presenta presión de vapor más pequeña, lo que facilita su manejo en la infraestructura actual para transportar gasolina. No presenta afinidad al agua, es menos volátil, menos flamable y puede ser mezclado con gasolina en cualquier proporción. Observe en la Figura 1.1 la demanda actual en América Latina, así como la variación de su precio. (D'Aquino 2007; Anon, 2006).

De manera general, el butanol puede ser producido mediante el proceso ABE (acrónimo Acetona, Butanol y Etanol; productos en esta fermentación). Particularmente, la producción de butanol fue descubierta por Pasteur en 1861 (Jones y Woods, 1986). Su producción por fermentación es segunda, respecto al etanol, en importancia histórica, incluso varias plantas de producción comercial operaron durante la Primera y la Segunda Guerra Mundial (Zverlov et al., 2006). Durante ese período, hubo grandes plantas en Gran Bretaña, Canadá, Francia, Estados Unidos, Japón, India, China, Australia, Sudáfrica, Taiwan, Egipto, Brasil y la Unión Soviética que produjeron butano a gran escala. Es de remarcar, que después de la Segunda Guerra Mundial, entre los años 1950 y 1960, el

butanol producido por fermentación ya no pudo competir con el butanol derivado de la industria petroquímica debido al gran auge y crecimiento de la industria petrolera, lo que provocó que varias plantas productoras de butanol cerraran.

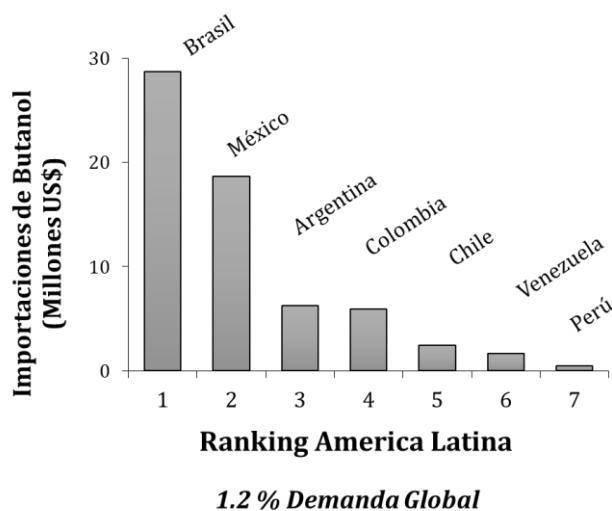


Figura 1.1 Demanda de butanol en América Latina.

Históricamente, las últimas plantas en cerrar estaban ubicadas en Sudáfrica, China y Egipto, debido a la escases de melaza como materia prima (Zverlov et al., 2006). Considerando lo anterior mencionado, bien cabría la pregunta, si durante la última parte del anterior siglo, esas plantas fueron económicamente exitosas, ¿Por qué no trabajarlas de nuevo? La respuesta es simple, durante esos días, la melaza utilizada como materia prima tenía un costo sumamente bajo, lo que hacía al proceso económicamente viable, hoy en día el precio de la melaza es relativamente alto, lo que hace que dicho proceso sea económicamente no viable.

Por otro lado, el proceso para la producción de butanol sería económicamente viable si el butanol es producido utilizando residuos agrícolas y los efluentes generados son recuperados/purificados utilizando técnicas energéticamente eficientes. Los residuos agrícolas encajan en esa descripción, ya que actualmente son consideradas renovables, disponibles y económicos.

1.2. Sustratos tradicionales, cepas microbianas y tecnologías

Tradicionalmente, el butanol es producido en reactores por lotes. Una fermentación típica por lote es iniciada con 60g/L de sustrato (o su equivalente en glucosa). El medio a ser utilizado como sustrato debe de ser tratado en autoclave a 121° C, seguido de un congelamiento bajo atmosfera de nitrógeno o dióxido de carbono. Después del congelamiento, el reactor es inoculado con el cultivo y la fermentación comienza. Durante el proceso de fermentación, el cual toma de 36 a 72 horas, el ABE total producido alcanza concentraciones de 20 a 25 g/L. El butanol es tóxico para el cultivo y la inhibición puede ser observada a concentraciones tan bajas como 5-10 g/L, lo que resulta que producciones de baja concentración de células (menores 3-4 g/L). Otro problema que se presenta en este tipo de procedimientos, es el bajo rendimiento ya que difícilmente se supera un rendimiento del orden de 0.3 respecto a la concentración inicial de glucosa.

1.2.1. Uso de residuos agrícolas como sustrato en procesos actuales

El alto costo que representó el uso de melaza, suero de leche, maíz o almidón, afectó la viabilidad económica de la producción de butanol por fermentación. De tal manera, que para que el proceso sea económicamente viable, se deben identificar y valorar sustratos más económicos.

Esos sustratos pueden incluir residuos agrícolas como la paja de trigo, paja de cebada, paja de mijo, paja de arroz, etc. Note que no existe problema alguno respecto a los azúcares contenidos en dichos residuos, ya que como fue mencionado, las cepas involucradas en la fermentación de los residuos agrícolas pueden alimentarse de una gran variedad de azúcares como celobiosa, sucrosa, glucosa, fructuosa, manosa, lactosa, dextrina, almidón, xilosa y arabinosa. La gran variedad de azúcares fermentables, muestra el potencial que se tiene para la selección de residuos agrícolas como materia prima. Un ejemplo de aplicación de estas materia primas son los intentos actuales en Rusia, utilizando mazorcas de maíz, residuos de cáñamo, y corazas de girasol (Zverlov et al., 2006).

1.2.2. Nuevas tecnologías de fermentación

Ya que los reactores por lotes resultaron ineficientes en cuanto a productividad y rendimiento se refiere, el uso de técnicas novedosas, como células libres en fermentaciones en continuo, reciclado de células o reactores de células inmovilizadas ha sido explorado.

El reactor en continuo de células libres ofrece productividades mayores, debido a la eliminación del tiempo de inactividad de las células. En esos reactores no se pueden alcanzar altas concentraciones de células, por lo que la fermentación ocurre a valores bajos de tasa de dilución, lo que ha generado metodologías para incrementar la concentración celular dentro del reactor (Ezeji et al., 2007; Maddox, 1989). Dichos métodos se conocen actualmente como sistemas de “inmovilización celular” o “reciclo celular”, y que logran concentraciones de células entre 50-70 g/L y, subsecuentemente, permiten operar a tasas de dilución más altas sin provocar lavado continuo de células, ofreciendo productividades más altas y reduciendo el costo de equipos, mejorando sustancialmente la economía del proceso.

En reactores de células inmovilizadas, se alcanzan productividades de biobutanol entre 6.5 y 15.8 g/L h (Qureshi y Maddox, 1987; Qureshi y Maddox, 1988; Qureshi et al., 2000). Esas productividades son 40 o 50 veces mayores que las alcanzadas en reactores por lotes (0.75-0.35 g/L h) (Qureshi et al., 1992; Qureshi y Blaschek, 1999). Los reactores de células inmovilizadas pueden ser diseñados como reactores empacados o de lecho fluidizado (Figura 1.2). Los detalles respecto al diseño de dichos reactores se encuentran disponibles en literatura (Qureshi y Maddox, 1988).

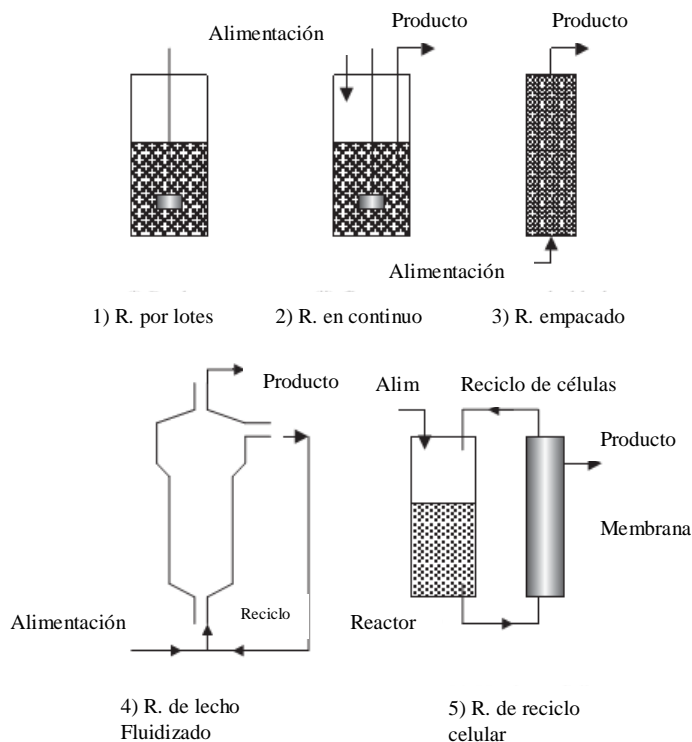


Figura 1.2 Distintos esquemas de reactores empleados en la producción de butanol mediante el proceso ABE.

1.2.3. Tecnologías para la recuperación y purificación de productos

Existe dos problemas asociados a la producción de butanol por fermentación: 1) el uso de soluciones altamente diluidas en azúcares resulta en productos altamente diluidos y altas cargas de desecho; y 2) el uso de técnicas con bajos requerimientos energéticos para la recuperación de butanol del caldo de fermentación. En lo que refiere al primer punto, es claro que deben ser empleadas técnicas de ingeniería genética en las cepas productoras de butanol de tal manera que se puedan alcanzar concentraciones más altas de butanol. Respecto al segundo, se deben emplear técnicas novedosas y eficientes de ingeniería para remover los productos. A continuación se mencionaran de manera breve algunas de las técnicas relacionadas con la recuperación y purificación de efluentes provenientes de la fermentación ABE.

1.2.3.1. Extracción líquido-líquido

Utilizando esta técnica, el caldo de fermentación está continuamente en contacto con un agente extractante, dicho extractante debe de ser inmisible al agua y exhibir alta selectividad respecto a los compuestos a purificar. Un ejemplo típico de extracción líquido-líquido se puede observar en la Figura 1.3. Comúnmente, la mezcla ABE es recuperada de la columna de extracción para ser purificada posteriormente. La correcta selección del agente extractante es el aspecto más importante en un proceso de purificación eficiente. Además, el agente extractante no debe ser tóxico para los microorganismos. Algunos autores han reportado una lista considerable de agentes extractantes para ser tomados en cuenta en el proceso de extracción (p ej. Eckert, 1987; Evans, 1990; Davidson, 1993).

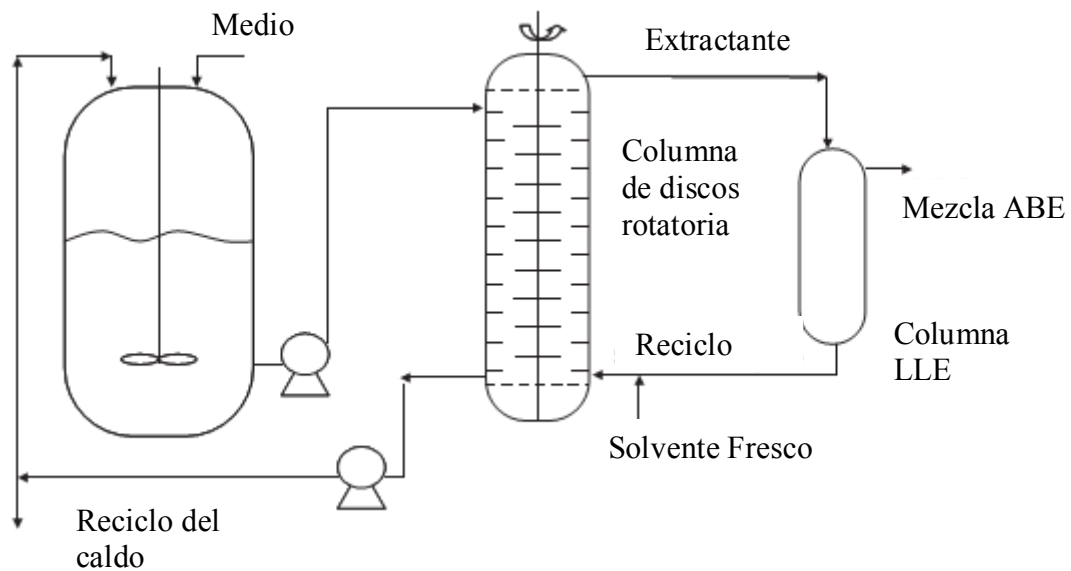


Figura 1.3. Proceso de fermentación utilizando extracción líquido-líquido.

Adicionalmente, se espera que el extractante tenga algunas propiedades fisicoquímicas deseables, como alta tensión superficial con el agua para facilitar su separación, baja viscosidad, despreciable solubilidad con el agua, alta estabilidad térmica, fácil regeneración y alta diferencia de densidades.

1.2.3.2. Pervaporación

Esta técnica emplea una membrana que es selectivamente permeable a los solventes en el caldo de fermentación. Así, cuando existe contacto con el caldo de fermentación, la mezcla ABE se solubiliza en la membrana seguido de una difusión a través de ésta, y es evaporado al otro lado de la membrana a baja presión. Esos vapores pueden ser recuperados, ya sea por condensación o usando arrastre de gas. Un esquema típico de esta técnica es ilustrado en la Figura 1.

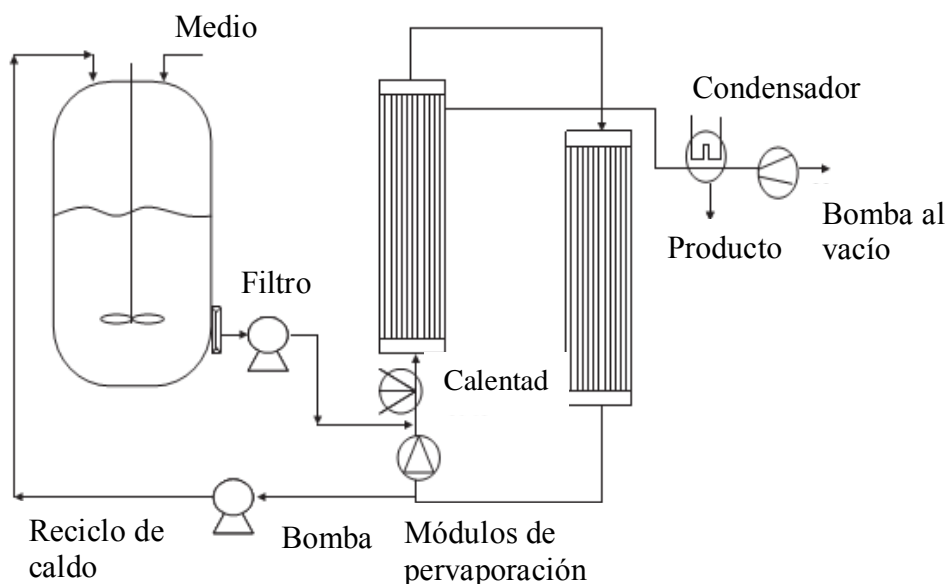


Figura 1.4. Proceso de fermentación seguido de la recuperación de producto mediante pervaporación.

Este mecanismo por el cual los solventes son removidos del caldo de fermentación es conocido como mecanismo de solución difusión. El calor de evaporación es absorbido por el caldo. Así, puede existir un ahorro de energía en el caldo de fermentación. La eficiencia de la membrana es determinada por dos parámetros: i) la selectividad de la membrana y ii) el flujo a través de la membrana.

Las primeras investigaciones utilizando pervaporación se remontan a la década de los 80's, cuando Groot et al. (1984a) y Groot et al. (1984b) de la universidad de Delft, Holanda, reportaron remoción *in situ* de isopropanol-butanol-etanol utilizando una membrana de silicón de 400 mm. Friedl et al. (1991) también combinó la pervaporación con el uso de reactores de células inmovilizadas. Sin embargo, a pesar de los resultados obtenidos, éstos solo han podido tener repetibilidad a escala laboratorio.

1.2.3.3. Adsorción

El uso de adsorbentes que tengan afinidad por el alcohol o alguno de los solventes involucrados en la fermentación ABE es una técnica viable para la remoción *in situ*. Ya que el adsorbente está en fase sólida, los adsorbentes tienen la ventaja de una separación sencilla, además de baja toxicidad y facilidad de regeneración. La adición directa de adsorbentes al caldo de fermentación, no incrementa el rendimiento, ya que las células en el caldo pueden generar cierta competencia formando 'biopelículas' en la superficie de los adsorbentes y afectar la selectividad y eficiencia de la adsorción. Esas limitaciones hacen necesaria una unidad de adsorción por separado para llevar a cabo el contacto adsorbente-caldo de fermentación, un esquema del uso de adsorción en la fermentación es mostrado en la Figura 1.5.

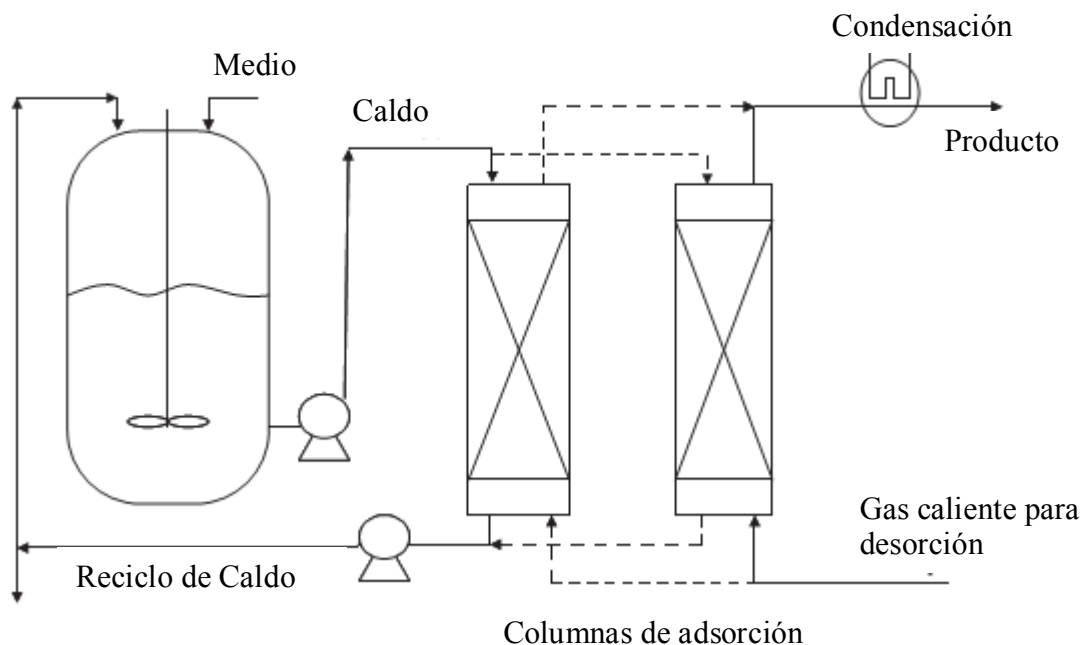


Figura 1.5. Proceso de fermentación seguido de la recuperación de producto mediante adsorción.

Los adsorbentes más populares y selectivos a alcoholes son el carbón activado, silicatos y adsorbentes poliméricos, tales como resinas de estireno, zeolita y tamices moleculares de acuerdo a Qureshi et al. (2005). El gasto energético para remover butanol mediante adsorción fue calculado como 1948 kcal/kg, el cual es significativamente menor a los reportados por otras técnicas. La gran desventaja que presenta el uso de adsorbente

para la recuperación de butanol es la enorme cantidad de incrustaciones presentes en el adsorbente por células y otros componentes presentes en el medio. Muchos reportes muestran bajos rendimientos debido a lo ya señalado, por cuestiones relacionadas directamente a la incrustación de adsorbentes (Groot, 1986; Larson, 1984; Nielsen, 1988).

1.2.3.4. Arrastre de vapor

El uso de arrastre de vapor en la remoción de ABE en fase gaseosa, seguido de la recuperación de los solventes por condensación, ejemplifica en la Figura 1.6.

La principal ventaja de esta técnica es su simplicidad, haciéndola promisoría para su aplicación a mayor escala. Otras ventajas de esta técnica son la volatilización los productos de manera limpia, además el gas generado en la fermentación puede ser utilizado para arrastrar el caldo, sin necesidad de usar alguna fuente externa de gas. Por otro lado, no existe una remoción limitada por resistencia a la transferencia de masa.

Para la recuperación de solventes ABE, esta técnica ha sido utilizada en fermentaciones por lotes por Ennis et al. (1986).

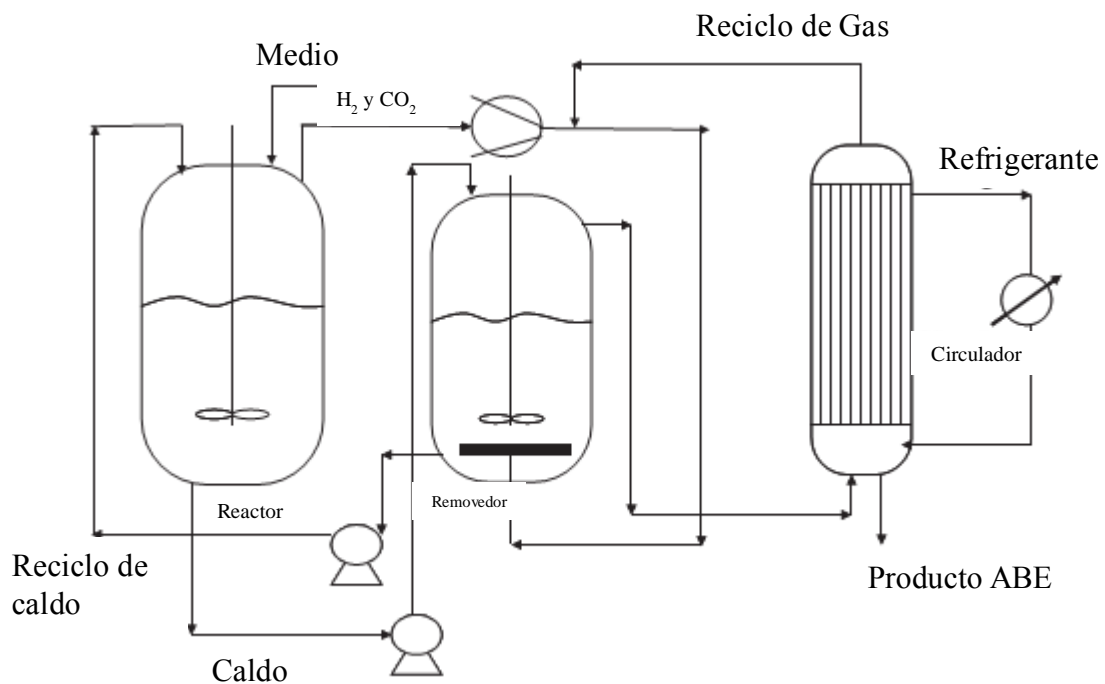


Figura 1.6. Proceso de fermentación seguido de la recuperación de producto mediante arrastre de vapor.

1.2.3.5. Destilación

Cuando es necesaria la purificación de una mezcla la primera opción a tener en cuenta es la destilación. Sin embargo, es bien conocido que las columnas de destilación convencionales sufren de bajas eficiencias termodinámicas, así como altos requerimientos energéticos. Para el caso de recuperación de la mezcla ABE, la gran cantidad de agua incluida en la mezcla proveniente del fermentador debe de ser evaporada ya que el butanol presenta un punto de ebullición mayor al agua. De acuerdo con Quereshi et al. (2005), la energía requerida para la separación de butanol es ocasionalmente más grande que la energía que provee en sí del butanol.

Sin embargo, para disminuir de manera considerable los costos de separación involucrando columnas de destilación, es necesario proponer procesos híbridos que involucren distintas técnicas de separación. De acuerdo a Groot et al. (1992) los procesos híbridos con pervaporación o extracción son más atractivos para remover los productos provenientes de la fermentación ABE. Además de acuerdo a Qureshi et al. (2005), la adsorción o extracción combinada con destilación son las alternativas más eficientes energéticamente hablando.

1.3 Extracción líquido-líquido como base para la separación de la mezcla ABE

Uno de los obstáculos que presenta la obtención de butanol mediante la ruta fermentativa, es la concentración a la que se obtenido el efluente proveniente de la fermentación. La obtención de los productos de interés de forma diluida se debe al uso de azúcar en solución altamente diluida como alimento para las cepas encargadas, lo que a la postre genera la producción de acetona, butanol y etanol en concentraciones igualmente diluidas. Más allá, la mezcla obtenida tiene una compleja interacción entre sus componentes considerando la existencia de dos azeotropos entre ellos, uno homogéneo entre el etanol y el agua, y otro heterogéneo entre el butanol y el agua.

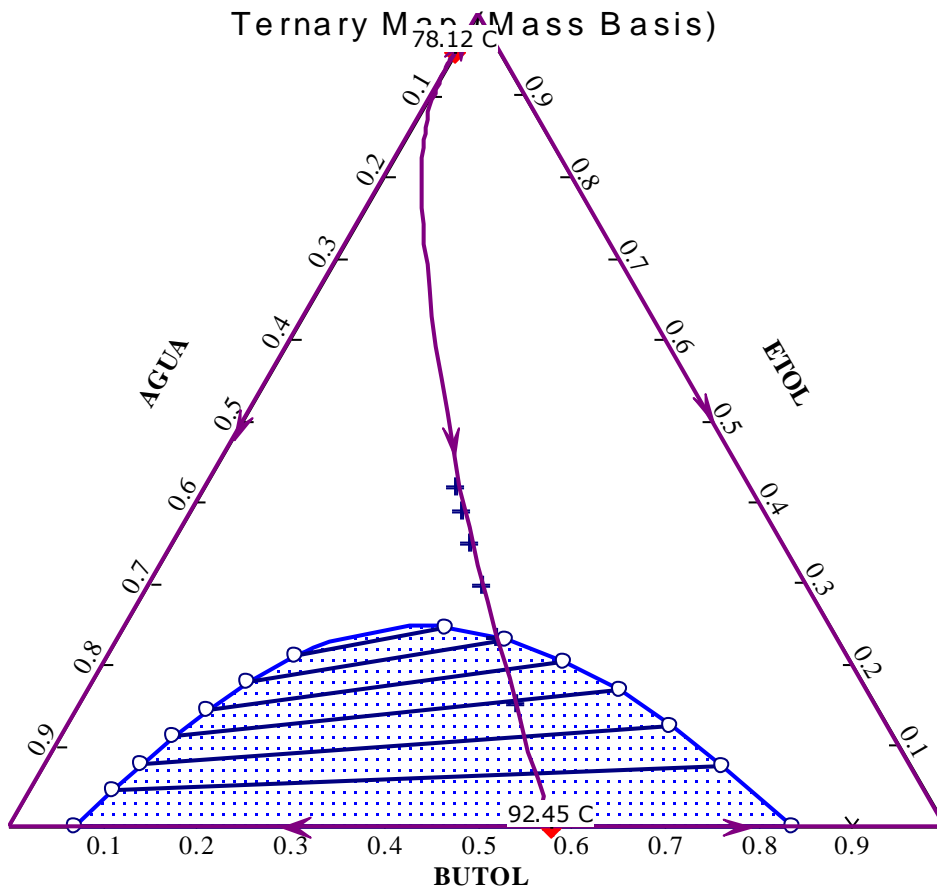


Figura 1.7. Diagrama de equilibrio para etanol-butanol-agua en fracción masa.

Observe en la Figura 1.7 la existencia de dos azeotropos, uno entre el butanol y el agua en una concentración en fracción masa de 0.5783 para el butanol y 0.4217 para el agua aproximadamente. Por otro lado, se puede observar otra interacción azeotrópica similar entre el etanol y el agua en una concentración en fracción masa de 0.9530 para el etanol y 0.0470 para el agua aproximadamente.

Dada las interacciones termodinámicas que presenta esta mezcla, es relativamente complejo separar dichos azeotropos con algún proceso de separación convencional, una columna de destilación simple por ejemplo. En este trabajo de tesis se propone el uso de la extracción líquido-líquido como alternativa para la separación de dicha mezcla. Sin embargo, una etapa inicial y medular para dicho proceso fue la selección del extractante. Actualmente existe una amplia variedad de extractantes reportados en diversos trabajos (Referencias), por lo que inicialmente se decidió probar todos los extractantes ya reportados para determinar su eficiencia. Observe en la Tabla 1.1 todos los extractantes que fueron probados en este trabajo.

Tabla 1.1 Solventes evaluados como extractantes para la recuperación de butanol mediante extracción líquido-líquido y su toxicidad.

Solvente	Toxicidad	Coefficiente de distribución
Hexano	No Tóxico	0.5
Heptano	No Tóxico	0.5
Octano	No Tóxico	0.3
Decano	No Tóxico	0.3
Dodecano	No Tóxico	0.3
Gasolina	No Tóxico	0.3
Hexanol	Tóxico	12
Heptanol	Tóxico	11
Octanol	Tóxico	10
Alcohol Oleico	No Tóxico	3.6
Decanol	Tóxico	8
Dodecanol	Tóxico	6
Aceite de Maíz	No Tóxico	0.7
Aceite de oliva	No Tóxico	0.7
Aceite de sésamo	No Tóxico	0.3
Acetato de butilo	Tóxico	3
Acetato de hexilo	No Tóxico	3.6
Adipato de dibutilo	Tóxico	2.5
Maleato de dibutilo	Tóxico	2
Citrato de tributilo	No Tóxico	2.4
Oenantato de Etilo	No Tóxico	2
Laurato de metilo	No Tóxico	1.8
Laurato de etilo	No Tóxico	1.7
Miristato de de isopropilo	No Tóxico	1.4
Isofitol	No Tóxico	3.2
Oleato de metilo	No Tóxico	1.3
Oleato de etilo	No Tóxico	1.3
Estearato de etilo	No Tóxico	0.8
Estearato de butilo	No Tóxico	1.2
Ácido oleico	No Tóxico	3.9

Una vez que se probaron todos los extractantes de la Tabla 1.1 se observó que el acetato de hexilo mostró los mejores resultados y fue capaz de romper ambos azeotropos. En el anexo B se muestran los resultados y una metodología breve respecto a los pares binarios de la mezcla incluida en este caso de estudio. Una vez que se ajustaron de mejor forma los parámetros binarios entre todos los componentes y el agua, se determinó utilizar una alimentación única para todos los casos de estudio. Dicha alimentación puede ser observada en las siguientes secciones.

1.4.Optimización y algoritmo utilizado

1.4.1. Generalidades

Como es de observarse, el dimensionamiento de cualquier equipo involucrado ya sea en la fermentación o en la recuperación y purificación de efluentes provenientes de la fermentación ABE involucra gran cantidad de variables, probablemente con algunos grados de libertad, obteniendo de esta manera un problema optimizable. Sin embargo, dada la complejidad, la alta no-linealidad de muchas ecuaciones, así como la muy posible no convexidad hacen que ese problema de optimización sea relativamente complejo. El uso de optimizadores involucrados en la fermentación de butanol y purificación de componentes es un enfoque novedoso, ya que genera soluciones, potenciales, mejores desde el punto de vista económico, útiles en la industria del biobutanol para la competencia directa con el butanol obtenido por la ruta petroquímica.

En cuanto a los métodos de optimización matemática, los deterministas y estocásticos se pueden utilizar para resolver problemas de dimensiones altas no lineales con un espacio de búsqueda complejo. Los métodos deterministas, como la programación cuadrática secuencial (SQP), tienen la característica de requerir el cálculo de primera y/o segunda derivadas de orden de la función y/o limitaciones objetivas, que hacen que estos métodos no son directamente aplicables a un problema no diferenciable o discontinuo. Otra desventaja de tales métodos es la gran dependencia de la solución inicial elegido en la búsqueda de la solución óptima (Espinosa y Rodríguez, 2016). Por otro lado, los métodos estocásticos, o métodos de búsqueda globales, como los algoritmos genéticos, tienen la ventaja de que no requieren manipulación de la estructura matemática de la función y/o limitación objetiva y que no requieren un punto factible inicial (López et al., 2013). Los algoritmos genéticos son robustos y “más potentes” en entornos difíciles, donde el espacio de búsqueda suele ser grande, discontinuo, complejo y poco conocido. Como cualquier método de optimización, no están garantizados para encontrar la solución óptima global a un problema, pero en general son buenos para encontrar soluciones factibles (Martínez et al., 2014). Tales características han favorecido la aplicación de los algoritmos genéticos en problemas de optimización (Miranda et al., 2014).

Un problema de optimización es, en general, un problema de decisión. A partir del valor de una función, que se llama la función objetivo y que se diseña para cuantificar el rendimiento y medir la calidad de la decisión, se obtendrán valores para cierto número de variables, relacionadas entre sí mediante expresiones matemáticas, de manera que minimicen o maximicen esa función objetivo y, por lo general, teniendo en cuenta una serie de restricciones que limitan la elección de esos valores.

Para aplicar los conceptos matemáticos y técnicas numéricas necesarias de la teoría de optimización en problemas concretos de Ingeniería, es necesario definir previamente lo que se pretende optimizar. El enunciado general de un problema de programación matemática con restricciones podría ser:

$$\text{Optimizar: } f(\mathbf{x}) \quad (1.1)$$

$$\text{Sujeta a: } h_i(\mathbf{x}) = 0 \quad i = 1, 2, \dots, m$$

$$g_j(\mathbf{x}) \leq 0 \quad j = 1, 2, \dots, l$$

$$\mathbf{x} \in \Omega$$

Donde $\mathbf{x}^T = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ es el vector de las variables independientes, $f(\mathbf{x})$ es la función objetivo $\Omega \subseteq R^n$ (aunque puede ser cualquier espacio vectorial), $h_i(\mathbf{x})$ son funciones que representan las restricciones de igualdad mientras que $g_j(\mathbf{x})$ representan el conjunto de las restricciones de desigualdad.

El planteamiento del problema de optimización multi-objetivo es similar al de optimización con un solo objetivo. El problema consiste en encontrar el vector solución que optimice:

$$\vec{f}(\vec{\mathbf{x}}) = [f_1(\vec{\mathbf{x}}), f_2(\vec{\mathbf{x}}), \dots, f_k(\vec{\mathbf{x}})]^T \quad (1.2)$$

Donde $\vec{f}(\vec{\mathbf{x}})$ es el vector de funciones objetivo, compuesto por las funciones, k es el número de funciones objetivo y Ω el espacio de diseño factible, también llamado el espacio de decisión factible o delimitado por el conjunto de restricciones.

El problema puede o no tener restricciones. Sin embargo, el concepto de optimizar varias funciones simultáneamente no es tan simple como encontrar un óptimo para cada función, debido a que las funciones suelen estar en conflicto entre sí. Según Marler y Arora (2010), se llama optimización multi-objetivo (MOO) al proceso de optimizar de manera sistemática y simultánea una colección de funciones objetivo. Encontrar el óptimo, entonces, puede interpretarse como encontrar “un buen compromiso” entre todas las funciones objetivo del problema. Esta manera de entender el óptimo en un problema multi-objetivo es ambigua, puesto que distintas personas podrían afirmar que puntos distintos representan un buen compromiso, sin que por ello sean óptimos. Vilfredo Pareto (1975) publicó, hacia finales del siglo XIX, una definición más formal de un óptimo en problemas multi-objetivo, el cual es conocido ahora como el óptimo de Pareto.

1.4.2. Algoritmo Evolución Diferencial con Lista Tabú

Los algoritmos de optimización estocástica han probado ser capaces de resolver problemas de optimización formulados como problemas MINLP potencialmente no convexos, además este tipo de algoritmos han probado su utilidad optimizando esquemas complejos (Yiqing et al., 2007; Errico et al., 2016). Los algoritmos de optimización estocástica pueden resolver de manera robusta problemas complejos en un tiempo

computacional razonable. Además, cuentan con la ventaja de que requieren solo el cálculo de la función objetivo y pueden ser utilizados sin reformular el problema.

Dentro de los algoritmos de optimización estocástica, el método de Evolución Diferencial con Lista Tabú (DETL) ha sido utilizado con buenos resultados en el diseño y optimización de esquemas complejos, (Abbas et al., 1999) DETL tiene sus bases en la teoría de selección natural, similar a los algoritmos genéticos. Inicialmente, la Evolución Diferencial (DE) fue propuesta por Storn et al. (1997), para resolver optimización de un solo objetivo sobre un dominio continuo. Posteriormente, Madavan et al. (2002) adoptaron este algoritmo para resolver problemas multi-objetivo. Básicamente, el algoritmo DE consiste en varias etapas: inicialización, generación, factor de cruce, evaluación y selección (Glover, 1989). De manera general, la inicialización el algoritmo busca en el espacio de los números reales, así la inicialización de una población se hace de manera aleatoria generando un vector de parámetros reales. Cada vector de una generación G, conocido como genoma/cromosoma es un candidato para solución y puede ser representado como:

$$X_{i,G}^{\rightarrow} = [X_{1,i,G}, X_{2,i,G}, X_{3,i,G}, \dots, X_{D,i,G}] \quad (1.3)$$

Para cada parámetro involucrado en el problema de optimización, debe haber un intervalo que limite esos vectores propuestos. Así, la población inicial (G=0) debe cubrir este intervalo considerando esos límites $X_{i,min}^{\rightarrow} = [X_{1,i,min}, X_{2,i,min}, X_{3,i,min}, \dots, X_{D,i,min}]$ y $X_{i,max}^{\rightarrow} = [X_{1,i,max}, X_{2,i,max}, X_{3,i,max}, \dots, X_{D,i,max}]$ de tal manera que la inicialización del componente *jth* del vector *ith* es descrito como:

$$x_{j,i,0} = x_{j,min} + rand_{i,j}[0, 1] \cdot (x_{j,max} - x_{j,min}) \quad (1.4)$$

En la Ecuación 1.4, la función $rand_{i,j}$ está uniformemente distribuida entre 0 y 1, y es iniciada independientemente para cada componente del vector *i-th*.

Respecto a la etapa de mutación, el significado es de hecho similar al biológico, la mutación es considerada como un cambio o perturbación con un elemento seleccionado de manera aleatoria. El vector producido por mutación es llamado vector de prueba. Inicialmente, es necesario comenzar de un vector padre (nombrado vector objetivo) de la generación en curso, este vector padre es mutado mediante la operación de mutación diferencial para generar un vector donador, finalmente se forman los hijos de estos vectores recombinando el vector donador y el vector objetivo. En otras palabras, para crear el vector donador tres distintos parámetros $X_{r_1}^{\rightarrow}, X_{r_2}^{\rightarrow}$ y $X_{r_3}^{\rightarrow}$ son muestreados aleatoriamente de la población actual y los subíndices r_1^i, r_2^i y r_3^i son escogidos de un intervalo entre [1, #población]. De tal manera que el proceso puede ser escrito como:

$$V_{i,G}^{\rightarrow} = X_{r_1}^{\rightarrow} + F \cdot (X_{r_2}^{\rightarrow} - X_{r_3}^{\rightarrow}) \quad (1.5)$$

En la etapa de crossover, el vector objetivo intercambia sus componentes con otro vector objetivo bajo esta operación bajo el vector de prueba $U_{i,G}^{\rightarrow} = [u_{1,i,G}, u_{2,i,G}, u_{3,i,G}, \dots, u_{D,i,G}]$. El algoritmo DE puede utilizar dos tipos de crossover,

exponencial y binomial. En el crossover exponencial, es necesario escoger de manera aleatoria un entero n y L dentro del intervalo $[1, D]$. Esos enteros actúan como puntos de partida en el vector entero, desde donde el crossover con el vector donado comienza, De tal manera que el vector de prueba es obtenido como sigue:

$$u_{j,i,G} = v_{j,i,G} \quad \text{for } j = \langle n \rangle_D \quad \langle n + 1 \rangle_D, \dots, \langle n + L - 1 \rangle_D$$

$$x_{j,i,G} \text{ para cualquier otra } j \in [1, D] \quad (1.6)$$

Por otro lado, el crossover binomial es llevado a cabo para cada variable D donde un número generado aleatoriamente entre 0 y 1 es menor o igual al valor del factor de cruce Cr . La operación puede ser explicada de la siguiente manera:

$$u_{j,i,G} = \begin{cases} u_{j,i,G} & \text{if } (rand_{i,j} [0, 1] \leq Cr \text{ o } j = j_{rand}) \\ x_{j,i,G} & \text{if } (rand_{i,j} [0, 1] > Cr \text{ y } j \neq j_{rand}) \end{cases} \quad (1.7)$$

Respecto a la etapa de selección, para mantener una población constante en cada generación, la selección determina si el vector objetivo o vector de prueba sobrevive de la generación G a la siguiente generación $G + 1$. Esta operación puede ser descrita de acuerdo a:

$$X_{i,G+1}^{\rightarrow} = U_{i,G}^{\rightarrow} \quad \text{if } f(U_{i,G}^{\rightarrow}) \leq f(X_{i,G}^{\rightarrow})$$

$$X_{i,G+1}^{\rightarrow} = X_{i,G}^{\rightarrow} \quad \text{if } f(U_{i,G}^{\rightarrow}) > f(X_{i,G}^{\rightarrow}) \quad (1.8)$$

Donde $f(\vec{X})$ es la función objetivo a ser minimizada/maximizada. Así, si el vector de prueba tiene igual o menor valor de la función objetivo, se reemplaza el correspondiente vector objetivo in la siguiente generación.

Por otro lado, el concepto de lista Tabú fue propuesto por Glover et al. (1989); la búsqueda Tabú, es incluido para evitar visitar el espacio de búsqueda manteniendo un registro de los puntos visitados. La lista Tabú TL es inicializada de manera aleatoria en la población inicial y es continuamente actualizada con los nuevos individuos generados. Esta verificación Tabú es llevada a cabo en la etapa de generación al vector de prueba, y la nueva generación es generada de manera repetida hasta que no hay individuos cercanos registrados en la Lista Tabú. De esta manera las funciones objetivo son evaluadas para este nuevo individuo de prueba. El total de individuos de prueba NP son generados por repetición los pasos anteriores.

1.5. Justificación

Las necesidades actuales requieren que los procesos sean diseñados de manera que la inversión realizada y el costo de operación sean mínimos, además se procura la operación de dicho proceso en condiciones que garantice el cumplimiento de estrictas normas ambientales. En particular, la purificación de un efluente proveniente de una fermentación ABE presenta bastante proyección en cuanto al uso de butanol como carburante, sin embargo el efluente obtenido presenta cierta dificultad en cuanto a las interacciones de los componentes de la mezcla por lo que el cumplimiento de las condiciones óptimas de

operación es relativamente complejo. Por otro lado, comúnmente se deja el estudio de las propiedades de control del proceso a un segundo término, lo que en ocasiones genera el diseño de proceso con un desempeño dinámico pobre o malo. Así, entonces se requiere una metodología que optimice conjuntamente el diseño con objetivos económicos y/o ambientales pero que de manera simultánea garantice, de alguna forma, que los diseños generados exhiban buen desempeño dinámico.

1.6.Hipótesis

Si al diseñar un proceso para la obtención de biobutanol por fermentación, se realizan simultáneamente su optimización global y el estudio de sus propiedades de control, se generarán diseños factibles así como económicamente y ambientalmente sustentables, además de presentar buenas propiedades de control, de tal forma que puedan ser competitivos con otras tecnologías de obtención de butanol.

1.7.Objetivo

El objetivo de este proyecto es proponer alternativas novedosas para la sección de purificación de un efluente proveniente de la fermentación ABE, así como desarrollar una estrategia de optimización del proceso de purificación ABE que garantice el cumplimiento de objetivos económicos, ambientales y de controlabilidad.

1.7.1. Objetivos particulares

- Evaluar diseños previamente propuestos compuestos por columnas de destilación convencionales para verificar su aplicación en la separación de una mezcla ABE
- Diseñar nuevos esquemas de separación híbridos basados en extracción líquido-líquido y columnas de destilación para la separación de una mezcla ABE enfatizando en el ahorro de energía.
- Optimizar los nuevos esquemas para la separación de una mezcla ABE, enfatizando en su sustentabilidad considerando indicadores económicos y ambientales.
- Determinar las propiedades de control de los nuevos esquemas propuestos, con el fin de establecer un punto de partida en el análisis de la controlabilidad de dichos esquemas.

El presente trabajo de tesis está estructurado de la siguiente manera: En este primer capítulo se abordaron las generalidades en lo que respecta al butanol, así como las técnicas de purificación más promisorias y la que se tomará como base para todo el desarrollo de esta tesis. En el Capítulo 2 se hace una evaluación a través de un método de optimización estocástica a 4 diseños ya reportados en la literatura para evaluar su potencial económico y ambiental, así como identificar que diseño de separación es más promisorio entre ellos para ser tomado como caso base para estudios posteriores. En el Capítulo 3, se toma como base el diseño con resultados más promisorios y mediante una técnica de síntesis de procesos se generaron nuevas alternativas para la purificación de biobutanol, todas esas alternativas evaluadas bajo el mismo marco de optimización estocástica. Posteriormente en el Capítulo 4 se evaluaron, en un análisis posterior de control, todos esos diseños generados en el Capítulo 3 considerando un análisis a lazo abierto y a lazo cerrado. Finalmente en el Capítulo 5 se presentan varias alternativas de purificación de biobutanol teniendo como base la columna de pared dividida. Todos los diseños aquí mostrados se evaluaron considerando simultáneamente 3 funciones objetivo, el costo total anual, el eco

indicador 99 y el número de condición como indicadores económico, ambiental y de controlabilidad respectivamente.

1.8.Referencias

Abbass, H. A., Sarker, R. & Newton, C. PDE : A Pareto – frontier Differential Evolution Approach for Multi-objective Optimization Problems. (1999).

Anon, The next big thing: biobutanol? Fuels & Lubes International. Quarter3:19–22 (2006).

D'Aquino R, Cellulosic ethanol – Tomorrow's sustainable energy source. Chem Eng Prog 3:8–10 (2007).

Davidson BH, Thompson JE. Continuous direct solvent extraction of butanol in a fermenting fluidized bed bioreactor with immobilized *Clostridium acetobutylicum*. Applied Biochemistry and Biotechnology 1993;39–40:415–426.

Eckert G, Schugerl K. Continuous acetone–butanol production with direct product removal. Applied Microbiology and Biotechnology1987;27:221–228.

Ennis BM, Marshall CT, Maddox IS, Paterson AHJ. Continuous product recovery by in-situ gas stripping/condensation during solvent production from whey permeate using *Clostridium acetobutylicum*. Biotechnology Letters1986c; 8:725–730.

Errico, M., Sanchez-Ramirez, E., Quiroz-Ramírez, J. J., Segovia-Hernandez, J. G. & Rong, B.-G. Synthesis and design of new hybrid configurations for biobutanol purification. Comput. Chem. Eng. 84, 482–492 (2016).

Espinosa-Paredes, G., Vazquez Rodriguez, A., 2016. Aplicaciones de programación no lineal. OmniaScience Scholar.

Evans PJ, Wang HY. Effects of extractive fermentation on butyric acid production by *Clostridium acetobutylicum*. Applied Microbiology and Biotechnology 1990;32:393–397.

Ezeji TC, Qureshi N and Blaschek HP, Bioproduction of butanol from biomass: From genes to bioreactors. Curr Opinion in Biotechnol. 18:220–227 (2007).

Friedl A, Qureshi N, Maddox IS. Continuous acetone–butanol–ethanol (ABE) fermentation using immobilized cells of *Clostridium acetobutylicum* in a packed bed reactor and integration with product removal by pervaporation. Biotechnology and Bioengineering1991; 38:518–527.

Glover, F. Tabú Search—Part I. ORSA J. Comput. 1, 190–206 (1989).

Groot WJ, Luyben KCAM. In situ product recovery by adsorption in the butanol/isopropanol batch fermentation. Applied Microbiology and Biotechnology1986; 25:29–31.

Groot WJ, Schoutens GH, van Beelan PN, van den Oever CE, Kossen NWF. Increase of substrate conversion by pervaporation in the continuous butanol fermentation. Biotechnology Letters1984a; 6(12): 789–792.

- Groot WJ, Van Den Oever CE, Kossen NWF. Pervaporation for simultaneous product recovery in the butanol/isopropanol batch fermentation. *Biotechnology Letters* 1984b; 6(11):709–714.
- Ghanadzadeh H, Ghanadzadeh a., Sariri R. (Liquid+liquid) equilibria for (water+acetic acid+2-ethyl-1-hexanol): experimental data and prediction. *J Chem Thermodyn* 2004;36:1001–6.
- Ghanadzadeh H, Ghanadzadeh a. (Liquid+liquid) equilibria in (water+ethanol+2-ethyl-1-hexanol) at T=(298.2, 303.2, 308.2, and 313.2) K. *J Chem Thermodyn* 2003;35:1393–401.
- Ghanadzadeh H, Ghanadzadeh A, Alitavoli M. LLE of ternary mixtures of water/acetone/2-ethyl-1-hexanol at different temperatures. *Fluid Phase Equilib* 2004;219:165–9.
- Jones DT and Woods DR, Acetone-butanol fermentation revisited. *Microbiol Rev* 50:484–534 (1986).
- Larson M, Mattiasson B. Novel process technology for biotechnological solvent production. *Chemistry and Industry* 1984; 12:428–431.
- Lopez, J., Lanzarini, L.C., Leguizamón, G., 2013. Optimización Multiobjetivo: Aplicaciones a problemas del mundo real. Buenos Aires, Argentina: Universidad Nacional De La Plata
- Maddox IS, The acetone-butanol-ethanol fermentation: Recent progress in technology. *Biotechnol Genet Eng Reviews* 7:190–220 (1989)
- Martinez-Gomez, J., Nápoles-Rivera, F., Ponce-Ortega, J.M., Serna-González, M., El-Halwagi, M.M., 2014. Siting optimization of facility and unit relocation with the simultaneous consideration of economic and safety issues. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 3950–3958.
- Miranda-Galindo, E.Y., Segovia-Hernández, J.G., Hernández, S., Bonilla-Petriciolet, A., 2014. Multiobjective optimization of a hydrodesulfurization process of diesel using distillation with side reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 16425–16435.
- Nielsen L, Larsson M, Holst O, Mattiasson B. Adsorbents for extractive bioconversion applied to the acetone–butanol fermentation. *Applied Microbiology and Biotechnology* 1988; 28:335–339.
- Pareto, V., 1975. *Cours D’Economie Politique*, volume I and II. F. Rouge, Lausanne.
- Qureshi N and Blaschek HP, Production of acetone-butanol-ethanol (ABE) by a hyper-butanol producing mutant strain of *Clostridium beijerinckii* BA101 and recovery by pervaporation. *Biotechnol Prog* 15:594–602 (1999).
- Qureshi N and Maddox IS, Continuous solvent production from whey permeate using cells of *Clostridium acetobutylicum* immobilized by adsorption onto bonechar. *Enz Microbial Technol* 9:668–671 (1987).

Qureshi N and Maddox IS, Reactor design for the ABE fermentation using cells of *Clostridium acetobutylicum* immobilized by adsorption onto bonechar. *Bioprocess Eng* 3:69–72 (1988).

Qureshi N, Maddox IS and Friedl A, Application of continuous substrate feeding to the ABE fermentation: Relief of product inhibition using extraction, perstraction, stripping and pervaporation. *Biotechnol Prog* 8:382–390 (1992).

Qureshi N, Schripsema J, Lienhardt J and Blaschek HP, Continuous solvent production by *Clostridium beijerinckii* BA101 immobilized by adsorption onto brick. *World J Microbiol Biotechnol* 16:377–382 (2000).

Renewable Fuels Association (2007) <http://www.ethanolrfa.org/industry/locations/>[Mayo 2008].

Storn, R. Differential Evolution – A Simple and Efficient Heuristic for Global Optimization over Continuous Spaces. 341–359 (1997).

Yiqing, L., Xigang, Y. & Yongjian, L. An improved PSO algorithm for solving non-convex NLP/MINLP problems with equality constraints. *Comput. Chem. Eng.* 31, 153–162 (2007).

Zverlov VV, Berezina O, Velikodvorskaya GA and Schwartz WH, Bacterial acetone and butanol production by industrial fermentation in the Soviet Union: use of hydrolyzed agricultural waste for biorefinery. *Appl Microbiol Biotechnol* 71:587–597 (2006).

Capítulo 2

Optimización Económica y Ambiental Aplicada a Procesos de Purificación de Biobutanol y Análisis Preliminares de su Controlabilidad

Resumen

Las tecnologías actuales para la producción de biobutanol por fermentación han mejorado el proceso de producción. Esas nuevas tecnologías mejoradas, son tentativamente viables con respecto a la ruta de producción petroquímica. De esta forma, el objetivo de este capítulo es comparar 4 diferentes diseños de proceso para la purificación de biobutanol mediante la realización de una optimización multi-objetivo involucrando dos funciones objetivo: El costo total anual (TAC) como función objetivo económica y el Eco-indicador 99 (Eco 99) como función objetivo ambiental. Finalmente se realizó un análisis preliminar de las propiedades de control mediante el cálculo del valor singular mínimo y el número de condición de dichos procesos en un punto nominal. Las rutas de proceso, denominados ruta A, B, C y D, consisten las tres primeras en columnas de destilación convencional, mientras que la ruta de proceso D incluye una columna de extracción líquido-líquido que reemplaza a la primera columna de destilación de las otras tres rutas. El modelado de dichas rutas se realizó en Aspen Plus, y la optimización multi-objetivo se realizó utilizando un algoritmo híbrido de optimización estocástica, Evolución Diferencial con Lista Tabú. Los resultados indicaron que la ruta de proceso D es la más viable desde el punto de vista económico y la ruta de proceso C la que presentó el menor impacto ambiental medido a través del eco- indicador 99. Después del proceso de optimización, se realizó un estudio de las propiedades de control tanto a lazo cerrado como a lazo abierto (a frecuencia cero) evaluado en distintos puntos de cada frente de Pareto. Los resultados previos indicaron que la ruta de proceso D es el diseño más rentable y la ruta de proceso C tiene el menor impacto ambiental medido a través de vapor en la eco-indicador 99. Sin embargo cuando se evaluaron las propiedades de control a lazo cerrado, la ruta de proceso A (que en resultados previos mostró el TAC más alto) mostró el mejor desempeño dinámico medido a través del IAE. Por otra parte, cuando se realizó un estudio a lazo abierto, considerando frecuencia cero, la ruta de proceso C mostró el mejor comportamiento dinámico medido a través del valor singular mínimo y el número de condición, dichos valores obtenidos mediante la descomposición en valores singulares. Sin embargo dicho análisis puede ser complementado si se considera todo el intervalo de la frecuencia.

2.1 Introducción

Durante las últimas décadas ha existido un creciente interés por fuentes de energía renovables debido a problemas asociados al calentamiento global, el cambio climático y la volatilidad en los precios del petróleo (Brekke, 2007). Más allá, las preocupaciones ambientales han resultado en acciones gubernamentales para tratar de establecer una significativa independencia y promover los combustibles ambientalmente amigables (Ezeji et al., 2004) Además, varias investigaciones están centradas en la disminución de

las emisiones de CO₂ y la reducción de la dependencia de combustibles de origen fósil debido a distintas condiciones geo-políticas (Wensel, 2009, Bulatov y Klemes, 2009). En estos días, existen distintos biocombustibles producidos a partir de biomasa, como lo son el etanol y butanol (Chouinard-Dussault et al., 2001; Ezeji et al., 2007). A pesar que el etanol es actualmente el biocombustible más utilizado, algunas propiedades del butanol como su densidad energética, baja presión de vapor, baja inflamabilidad, han incrementado el interés del butanol sobre el etanol (Ezeji et al., 2007).

Recientemente, la optimización global ha sido probada en una amplia variedad de procesos, ya que permite realizar análisis energéticos y económicos para determinar ciertas condiciones óptimas de manera rigurosa y sistemática (Gupta et al., 2015). Si uno considera una visión más amplia, se puede encontrar que dichas soluciones pueden violar ciertas normas ambientales establecidas en algún análisis de ciclo de vida (Gutiérrez-Arriaga et al., 2013). Por ejemplo, las unidades de tratamiento requeridas para el proceso de materias primas puede incrementar la contaminación ambiental, o el uso de alguna materia prima fresca puede reducir la contaminación del planeta. En este contexto un enfoque general para evaluar las cargas ambientales asociadas a un proceso es particularmente útil. El análisis de ciclo de vida (LCA) es una herramienta útil para evaluar toda la carga ambiental asociada a un proceso, producto o actividad; identificando y cuantificando las materias primas en energía utilizada así como los residuos generados. El trabajo realizado por Alexander et al. (2000), Guillen-Gosálbez et al. (2008) y Gegreslassie et al. (2009) presentaron algunas aplicaciones del método LCA para algunos procesos químicos y así mejorar su impacto ambiental.

2.2 Problemática actual

Existen dos problemas básicos asociados con el butanol obtenido por fermentación, i) el uso de soluciones diluidas de azúcar produce productos igualmente diluidos, ii) la existencia de procesos energéticamente demandantes para la separación de los compuestos de interés. La solución a dichos problema puede ser resulta de dos formas, i) el uso de ingeniería genética para desarrollar cepas que puedan tolerar concentraciones más altas de butanol, ii) el uso de técnicas de ingeniería para fermentar y remover los productos. La primera solución involucra la aplicación de técnicas de ingeniería para aliviar la inhibición y permita utilizar concentraciones elevadas de azúcar. Por otro lado, las técnicas de recuperación debe ser térmicamente estable, altamente selectiva y de bajo costo (García et al., 2011).

Recientemente, Van der Merwe et al. (2013) reportó cuatro alternativas para purificar los compuestos obtenidos de la fermentación ABE (Figura 2.1)

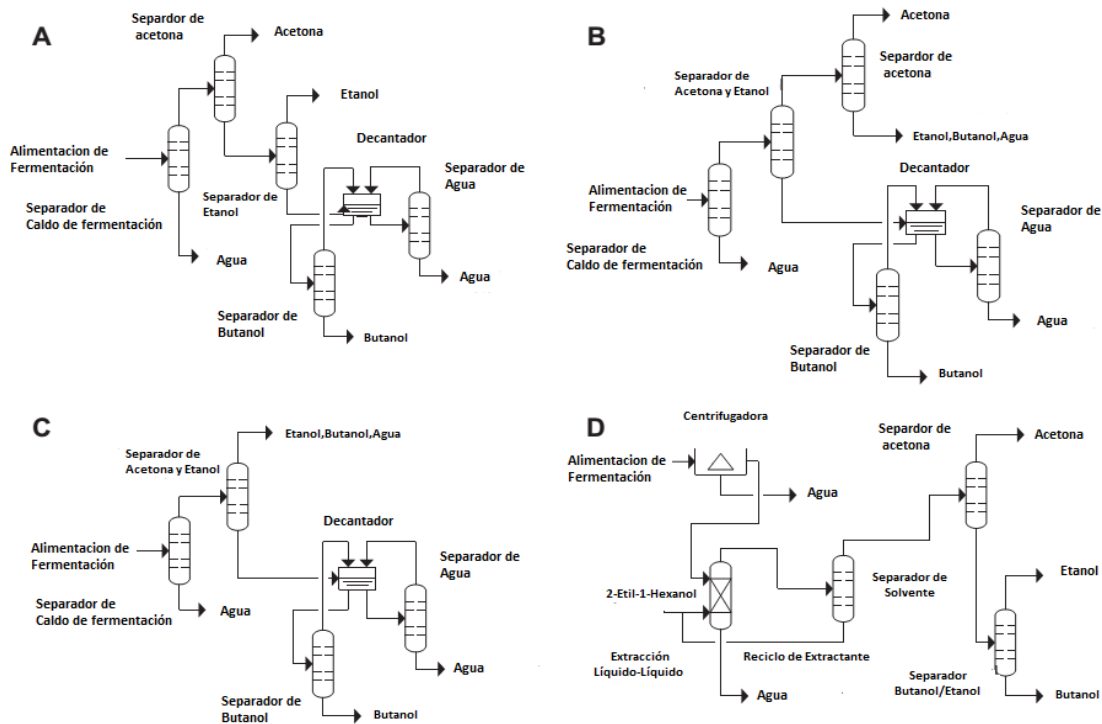


Figura 2.1 Diseños para la purificación de solventes producidos en la fermentación ABE

Las rutas de proceso mostradas en la Figura 2.1 son procesos basados en tecnologías similares a las previamente utilizadas para la producción de biobutanol. La ruta de proceso A, fue definida utilizando como caso base el diseño propuesto por Roffler et al. (1987), en esta ruta todos los componentes de la mezcla ABE son purificados. La ruta de proceso B es de igual forma basada en el trabajo de Roffler et al. (1987). En esta ruta de proceso, la tercera columna de destilación no purifica etanol como se hace en la ruta A. La ruta de proceso C fue definida utilizando como base el diseño reportado por Marlatt and Datta (1986). En esta ruta de proceso, solo el butanol es purificado. Finalmente la ruta D es ligeramente diferente a las rutas A, B y C, ya que se reemplaza una columna de destilación por una columna de extracción líquido-líquido utilizando acetato de hexilo como agente extractante para separar los dos azeotropos, homogéneo y heterogéneo, existentes en la mezcla; después de dicha columna de extracción, tres columnas de destilación realizan la purificación de acetona, butanol y etanol.

En este estudio, todos los diseños fueron inicialmente modelados en Aspen Plus. Note que dichos procesos son robustos y termodinámicamente modelados de manera rigurosa. De acuerdo con Van der Merwe et al. (2013) y Chapeaux et al. (2008), el modelo termodinámico NRTL-HOC fue el que mejor predicciones arrojó sobre la interacción de componentes a las condiciones de operación. Se asume que todos los procesos tienen la misma corriente de alimentación, previamente reportada por Wu et al. (2007), observe la Tabla 2.1. Las purzas requeridas para ser consideradas dentro de las soluciones posibles fueron 99.5% wt de butanol, 98% wt de acetona y 95% wt de etanol, con una recuperación de todos ellos de al menos 95% en peso y una recuperación del solvente de 99.9% en peso.

Tabla 2.1 Características generales de la corriente de alimentación considerada (Wu et al., 2007).

Composición (mol %)		Temperatura (K)	322
Biobutanol	0.1128	Fracción de Vapor	0
Acetona	0.0808	Flujo (kg.h ⁻¹)	45.3592
Etanol	0.0043		
Agua	0.80198		

2.3 Problema de optimización

Las condiciones optimizadas de un proceso de producción de butanol son esenciales para considerar esos procesos en una planta real. De igual forma, el impacto ambiental debe ser tomado en cuenta para satisfacer las restricciones ambientales establecidas por el gobierno. El impacto ambiental puede ser cuantificado utilizando los principios del análisis de ciclo de vida, generando así una solución en la cual el daño ambiental global es minimizado.

2.3.1 Función objetivo económica

En las cuatro rutas de proceso analizadas, las funciones objetivo fue la minimización del costo total anual TAC, el cual es proporcional a los servicios de calentamiento, enfriamiento y al tamaño de las columnas. La minimización de este objetivo está sujeta a las recuperaciones y purezas previamente descrita, de la manera que la minimización de ese objetivo puede ser descrita como:

$$\text{Min (TAC)} = f(N_{tn}, N_{fn}, R_{rn}, F_{rn}, D_{cn}) \quad (2.1)$$

$$\text{Sujeto a } \vec{y}_m \geq \vec{x}_m$$

Donde N_{tn} es el número de etapas totales, N_{fn} es la etapa de alimentación, R_{rn} es la relación de reflujo y F_{rn} es el flujo de destilado y D_{cn} es el diámetro de las columnas. $\vec{y}_m \geq \vec{x}_m$ Son vectores que representan las purezas y recuperaciones requeridas. La minimización de dicha función objetivo, representa la manipulación de entre 17 y 25 variables según la ruta de proceso a optimizar. Observe que, al ser manipulables algunas corrientes de producto, las recuperaciones de los componentes claves en cada corriente deben de ser incluidas como restricción en el problema de optimización. Todas las variables a optimizar se encuentran en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Variables de decisión utilizadas en la optimización global de todas las rutas de proceso

Concepto	Ruta de	Ruta de	Ruta de	Ruta de
	Proceso A	Proceso B	Proceso C	Proceso D
Numero de Etapas C1, C2, C3 y C4	X	X	X	X
Numero de Etapas C5	X	X		
Etapas de Alimentación C1, C2, C3 y C4	X	X	X	X
Etapas de Alimentación C5	X	X		
Relación de Reflujo C1	X	X	X	
Relación de Reflujo C2	X	X	X	X
Relación de Reflujo C3	X	X	X	X
Relación de Reflujo C4	X	X	X	X
Relación de Reflujo C5	X	X		

Flujo de Destilado C1	X	X	X	
Flujo de Destilado C2	X	X	X	X
Flujo de Destilado C3	X	X	X	X
Flujo de Destilado C4	X	X	X	X
Flujo de Destilado C5	X	X		
Diámetro C1, C2, C3 y C4	X	X	X	X
Diámetro C5	X	X		
TOTAL	25	25	20	17

2.3.2 Función Objetivo Ambiental

El impacto ambiental fue medido a través del eco-indicador 99 (Geodkoop y Spriensma, 2001), es cual está basado el análisis de ciclo de vida. De manera general la función objetivo ambiental puede ser descrita como:

$$\text{Min (Eco indicator)} = \sum_b \sum_d \sum_{k \in K} \delta_d \omega_d \beta_b \alpha_{b,k} \quad (2.2)$$

Donde β_b representa la cantidad total del compuesto químico b liberado por unidad de flujo de referencia, $\alpha_{b,k}$ es el daño causado en cada categoría k por unidad del químico b liberado al medio ambiente, ω_d es el factor de ponderación para cada categoría d , y δ_d es el factor de normalización por daño de la categoría d .

2.4 Estrategia de Optimización Global

Particularmente, el diseño y optimización de rutas de proceso de este tipo es un problema multi-variable, altamente no lineal y potencialmente no convexo, además de presentar variables continuas y discretas. De igual forma, las funciones objetivo usadas como función objetivo son potencialmente no convexas con posible presencia de óptimos locales y sujetas a varias restricciones.

Así, para optimizar las rutas de proceso presentadas en la Figura 2.1 se utilizó un algoritmo híbrido de optimización estocástica, Evolución Diferencial con Lista Tabú (DETL). Este método usa algunos conceptos meta-heurísticos de la lista Tabú que pueden mejorar el desempeño del algoritmo clásico de Evolución Diferencial (DE). En particular, la Lista Tabú (TL) evita visitar espacios de búsqueda, manteniendo un registro de los puntos visitados. Una descripción más completa del método puede ser encontrada en el trabajo propuesto por Srinivas y Rangaiah (2007). La implementación de este método de optimización se realiza mediante una plataforma híbrida utilizando Microsoft Excel® y Aspen Plus®. El vector de variables de decisión (es decir, las variables de diseño) se envían de Microsoft Excel hacia Aspen Plus utilizando DDE (Dynamic Data Exchange) a través de la tecnología COM. En Microsoft Excel, este vector se atribuye a las variables del proceso que Aspen Plus evaluará. Después de que la simulación se hace, Aspen Plus devuelve a Microsoft Excel el vector resultante. Finalmente, Microsoft Excel analiza los valores de la función objetivo y propone nuevos valores de variables de decisión de acuerdo con el método de optimización estocástica utilizado. Para la optimización de las rutas de proceso analizados en este reporte, se han utilizado los siguientes parámetros para el método DETL: 200 individuos como generación inicial, 300 generaciones, una lista tabú del 50 % del total de individuos, de un radio de Tabú de 0.0000025, así como

0.80 y 0.6 para el factor de cruza y fracciones de mutación, respectivamente. Estos parámetros se obtuvieron a través de un proceso de sintonización a través de los cálculos preliminares. El proceso de sintonización consiste en realizar varias pruebas con diferente número de individuos y generaciones, con el fin de detectar los mejores parámetros que permitan obtener el mejor rendimiento de la convergencia de DETL.

Con el fin de calcular el costo anual total (TAC), que se utiliza como función objetivo, se utilizó el método publicado por Guthrie (1969), que fue modificado por Ulrich (1984), donde se realiza la estimación de costos de una planta industrial separada en unidades, y el uso de ecuaciones publicadas por Turton et al. (2009), que se lleva a cabo una aproximación costo del proceso utilizando la Ecuación (2.3), es decir:

$$TAC = \frac{\sum_{i=1}^n C_{TM,i}}{n} + \sum_{j=1}^n C_{ut,j} \quad (2.3)$$

Donde TAC es el costo anual total, CTM es el costo de capital de la planta, n es el número total de unidades individuales y C_{ut} es el costo de los servicios, respectivamente.

El costo de módulo total se calcula con la Ecuación 2.4,

$$C_{TM} = 1.18 \sum_{i=1}^n C_{BM,i}^0 \quad (2.4)$$

Donde el término C_{BM}^0 representa el costo del módulo desnudo el cual refleja los costos directos e indirectos para cada unidad, que a su vez es calculado por la Ecuación genérica 2.5.

$$C_{BM}^0 = C_p F_{BM}^0 \quad \text{en la mayoría de los casos} \quad F_{BM}^0 = (B_1 + B_2 F_M F_p) \quad (2.5)$$

Siendo F_{BM}^0 el factor de costo del módulo desnudo que contiene todos los factores de ajuste, y C_p representa el costo de compra del equipo bajo condiciones base: acero al carbón como material de construcción y condiciones de operación ambiente.

También, considerando que en aplicaciones de ingeniería, la evaluación de proyectos es también realizada usando otras medidas diferentes al TAC, se calculó el retorno de la inversión (ROI) (Bagajewicz, 2008). Esta medida está dirigida a reducir la complejidad del flujo de efectivo que toma lugar en diferentes periodos de tiempo en el futuro en un solo número. El ROI en su forma más simplificada se representa por la Ec. (2.6).

$$ROI = \frac{(\sum_{i=1}^N CF_i)/N}{I} \quad (2.6)$$

Donde N es el número de años del proyecto y un valor promedio del valor de los ingresos después de impuestos es utilizado. Dividiendo por la inversión, es posible obtener la tasa a la cual la inversión es recuperada.

Para el cálculo del Eco-indicador 99, se consideraron 11 categorías (Geadook y Spriensma, 2001). Estas 11 categorías se agrupan en tres categorías principales de daños: (1) la salud humana, (2) la calidad de los ecosistemas, y (3) el agotamiento de los recursos.

El daño a la salud humana se mide en términos de años de vida ajuste la discapacidad (AVAD); un daño de 1 DALY significa que 1 año de vida de un individuo se pierde. Las medidas de calidad de los ecosistemas dañan el potencial desaparecen fracción de las especies (PDF); un daño de 1 PDF significa que todas las especies desaparecen de 1m^2 en 1 año. Finalmente, el daño a los recursos se mide en megajoules de energía excedente (MJ); un daño de 1 MJ significa que se necesitará 1 MJ adicional para llevar a cabo la extracción adicional del mismo recurso.

2.5 Resultados

Después del proceso de optimización, todas las secuencias fueron simuladas utilizando Aspen Plus mediante el módulo RadFrac. Esto significa que los diseños obtenidos consideraron en su totalidad las ecuaciones MESH (balance de masa, relaciones de equilibrio, restricciones de suma, balance de energía). La Figura 2.2 muestra los resultados convergidos de las funciones objetivos evaluados en el proceso de optimización. Los resultados se presentan hasta 100 000 evaluaciones ya que el vector de variables de decisión no mostró una mejora apreciable. Bajo este escenario, se asume que el algoritmo DETL alcanzó la convergencia a las condiciones numéricas probadas y los resultados reportados corresponden a la mejor solución obtenida por el algoritmo DETL.

En los frentes de Pareto mostrados en la Figura 2.2 se pueden identificar tres zonas en cada Pareto, una zona donde se localizan los diseños más caros pero con el menor impacto ambiental, por el contrario se observan zona donde los diseños tienen el menor TAC pero el valor del eco-indicador es el mayor. A la mitad de las dos zonas es localizada una zona factible para todos los procesos, ya que se cumplen todas las restricciones de pureza y recuperación y ambos objetivos están compensados. La forma de los frentes de Pareto representa el conflicto existente a lo largo de la optimización. De manera muy general, la zona azul de los frentes de Pareto es construida por diseños que preferentemente incluyen un numero grande de etapas (observe Tablas 2.3-2.6), el diámetro más grande, pero la menor carga térmica, esa combinación produce un mayor TAC, pero el eco-indicador más pequeño. La zona verde del frente de Pareto, incluye preferentemente en diseños con un número pequeño de etapas, pequeños diámetros pero grandes cargas térmicas, lo que produce valores pequeños de TAC y grandes valores de eco-indicador 99. En medio de ambas zonas, se encuentra una zona mostrada de color rojo que incluye diseños con valores promedio de entre las dos zonas, lo que se ve reflejado en los valores de TAC y Eco-indicador 99.

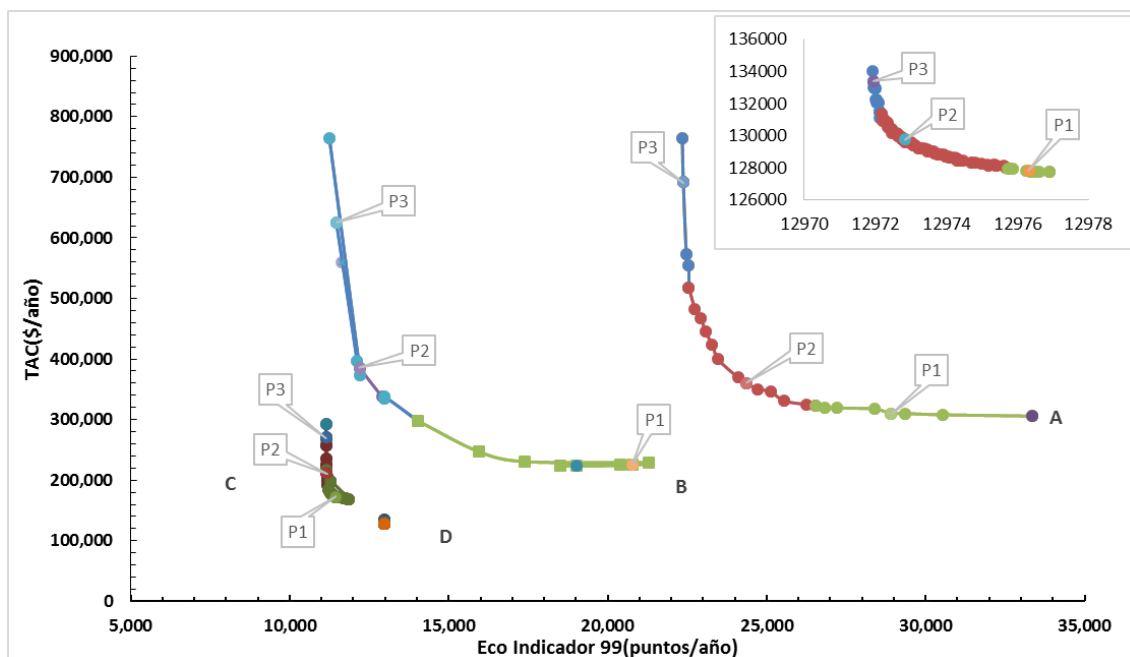


Figura 2.2 Frentes de Pareto para cada ruta de proceso evaluada.

Comparando los resultados obtenidos de las cuatro rutas de proceso, es claro que la ruta de proceso D mostró el menor impacto económico, es decir, los menores valores del TAC debido a la incorporación de la columna de extracción líquido-líquido donde una gran cantidad de agua es separada sin involucrar carga térmica. Respecto a las columnas de destilación convencional, la ruta de proceso A, donde todos los compuestos son purificados, resultó con los valores más grandes de TAC, seguido de las rutas de proceso B y C respectivamente. Concluyendo que la diferencia entre estas tres últimas rutas se debe principalmente a la cantidad de compuestos purificados. Por otro lado, a pesar que la ruta de proceso D mostró el menor impacto económico, la ruta de proceso C mostró el menor impacto ambiental. Dicha diferencia puede ser debido al tamaño de los equipos involucrados en la separación del efluente. En otras palabras, la ruta de proceso D convergió preferentemente en columnas de mayor tamaño en comparación a la ruta de proceso C y la contribución por el acero utilizado en cada columna hizo esa diferencia.

Tabla 2.3 Resultados de la optimización global para la ruta de proceso A.

Ruta de proceso A	Punto 3					Punto 2					Punto 1				
	C1	C2	C3	C4	C5	C1	C2	C3	C4	C5	C1	C2	C3	C4	C5
Topología															
Número de etapas	51	46	43	36	7	17	38	43	37	23	12	34	51	38	19
Etapa de alimentación	48	28	24	26	6	11	22	18	7	5	4	22	24	24	16
Especificaciones															
Flujo de destilado (lbmol/hr)	1.58	1.73	1.71	0.57	0.63	1.58	1.73	1.71	0.59	0.77	1.58	1.73	1.71	0.71	0.70
Relación de reflujo	1.23	16.06	122.9	11.62	2.09	1.09	20.60	85.00	11.09	2.27	1.81	22.3	93.7	20.03	2.66
Diámetro (ft)	4.69	1.93	3.21	3.60	2.73	1.61	4.19	2.32	2.43	1.56	1.07	1.79	1.22	1.65	1.64
Corriente de producto															
Pureza Acetona (wt%)		0.999					0.999					0.999			
Pureza Butanol (wt%)				0.9997					0.9946					0.9942	
Pureza Etanol (wt%)			0.938					0.939					0.938		
Pureza Agua (wt%)	0.999		0.999			0.999		0.999			0.999		0.999		
Requerimientos de Energía															
Carga térmica (cal/s)	92174	65788	38129	131604	52382	87099	83157	26192	131413	59066	113021	89904	28721	271303	64379
Carga en Condensador (cal/s)	-80260	-64981	-38103	-128440	-49027	-75185	-82351	-26165	-128214	-55314	-101108	-89098	-28694	-267938	-60833
Evaluación Económica															
Costo Capital (\$)	396659	100783	240962	172147	122428	40303	170288	109133	68836	43362	31447	54826	51740	52044	42143
Costo Total Anual (\$/año)	764771					482236					305781				

Tabla 2.4 Resultados de la optimización global para la ruta de proceso B.

Ruta de proceso B	Punto 3					Punto 2					Punto 1				
	C1	C2	C3	C4	C5	C1	C2	C3	C4	C5	C1	C2	C3	C4	C5
Topología															
Número de etapas	9	62	68	5	17	17	38	43	37	23	12	34	51	38	19
Etapa de alimentación	8	31	51	2	16	11	22	18	7	5	4	22	24	24	16
Especificaciones															
Flujo de destilado (lbmol/hr)	2.050	0.311	0.291	0.553	0.520	2.052	0.311	0.291	0.566	0.520	2.053	0.314	0.291	0.576	0.520
Relación de reflujo	0.604	9.396	8.583	0.770	1.054	0.138	8.728	10.255	1.620	1.062	0.086	7.862	16.947	2.208	1.013
Diámetro (ft)	3.351	3.313	4.579	3.239	1.455	1.857	2.094	1.056	4.585	2.451	1.369	1.172	1.168	2.616	1.083
Corriente de producto															
Pureza Acetona (wt%)			0.996					0.9986					0.9986		
Pureza Butanol (wt%)				0.999					0.999					0.999	
Pureza Etanol (wt%)			0.8681					0.8613					0.8003		
Pureza Agua (wt%)	0.9997					0.999					0.999				
Requerimientos de Energía															
Carga térmica (cal/s)	65686	42880	35423	23019	24274	48475	40212	41569	32253	24371	46667	37132	66279	38867	23896
Carga en Condensador (cal/s)	-59113	-41672	-35446	-17695	-19293	-41966	-39002	-41593	-26851	-19367	-40097	-35920	-66306	-33449	-18908
Evaluación Económica															
Costo Capital (\$)	58241	251569	349976	41570	38076	35297	90255	48463	58438	48588	30581	43703	43648	37038	30618
Costo Total Anual (\$/año)	764519					305560					213456				

Tabla 2.5 Resultados de la optimización global para la ruta de proceso C.

Ruta de proceso C	Punto 3				Punto 2				Punto 1			
	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4
Topología												
Número de etapas	23	66	5	62	7	37	22	24	7	37	22	24
Etapas de alimentación	14	20	4	13	6	35	14	17	6	35	14	17
Especificaciones												
Flujo de destilado (lbmol/hr)	1.589	1.619	0.418	0.591	1.587	1.619	0.423	0.584	1.585	1.619	0.420	0.588
Relación de reflujo	1.023	4.352	74.350	1.350	1.031	4.354	28.986	1.365	1.070	5.659	44.450	1.655
Diámetro (ft)	2.171	1.802	1.745	1.412	1.419	1.232	1.428	1.021	1.052	1.160	1.447	1.246
Corriente de producto												
Pureza Acetona (wt%)		0.850				0.848				0.846		
Pureza Butanol (wt%)				0.999				0.999				1.000
Pureza Etanol (wt%)			0.037				0.036				0.036	
Pureza Agua (wt%)	1.000				0.999				0.999			
Requerimientos de Energía												
Carga térmica (cal/s)	84477	32819	20477	32412	84820	33035	20813	32016	86294	41180	22904	32234
Carga en Condensador (cal/s)	-72555	-32308	-17673	-29189	-72901	-32528	-18001	-28818	-74376	-40676	-20102	-29026
Evaluación Económica												
Costo Capital (\$)	56812	84625	72086	55995	45425	52327	49908	36052	33182	47040	34896	29850
Costo Total Anual (\$/año)		291883				206143				168935		

Tabla 2.6 Resultados de la optimización global para la ruta de proceso D.

Ruta de proceso C	Punto 3				Punto 2				Punto 1			
	LLE	C2	C3	C4	LLE	C2	C3	C4	LLE	C2	C3	C4
Topología												
Número de etapas	4	24	50	56	4	23	45	43	4	23	45	31
Etapas de alimentación		12	31	13		13	31	13		12	30	12
Especificaciones												
Flujo de destilado (lbmol/hr)		0.716	0.294	0.015		0.716	0.294	0.015		0.716	0.294	0.015
Relación de reflujo		0.900	6.000	9.581		0.900	6.000	9.638		0.900	6.000	9.954
Diámetro (ft)	1.008	0.967	0.945	0.997	1.008	0.953	0.942	0.944	0.990	0.940	0.941	0.941
Corriente de producto												
Pureza Acetona (wt%)		0.998				0.998				0.998		
Pureza Butanol (wt%)				0.999				0.999				0.999
Pureza Etanol (wt%)			0.995				0.995				0.996	
Pureza Agua (wt%)	0.999				0.999						0.999	
Requerimientos de Energía												
Carga térmica (cal/s)		225634	225634	225637		27473	27474	27475		2786	2799	2880
Carga en Condensador (cal/s)		-24782	-24782	-24782		-26322	-26323	-26324		-2690	-2703	-2783
Evaluación Económica												
Costo Capital (\$)	2275	29296	33481	35045	2303	29046	32558	32210	2254	28997	32550	30000
Costo Total Anual (\$/año)	134033				130055				127749			

Otro punto de vista económico es la evaluación del ROI a cada ruta de proceso. La Figura 2.3 representa la evaluación del ROI para las cuatro rutas de proceso. En esta evaluación, de nueva cuenta la ruta de proceso D mostró los mejores valores de ROI, y de igual forma no mostró los mejores valores de Eco-indicador 99, puesto que ocupó la ruta de proceso C. Bajo los resultados obtenidos, la ruta de proceso D resulta interesante para desarrollar procesos intensificados con alguna metodología de intensificación de procesos (Ortega et al., 2012; Chouinard-Dussault et al., 2011) esperando ahorros energéticos y rutas de proceso mejoradas.

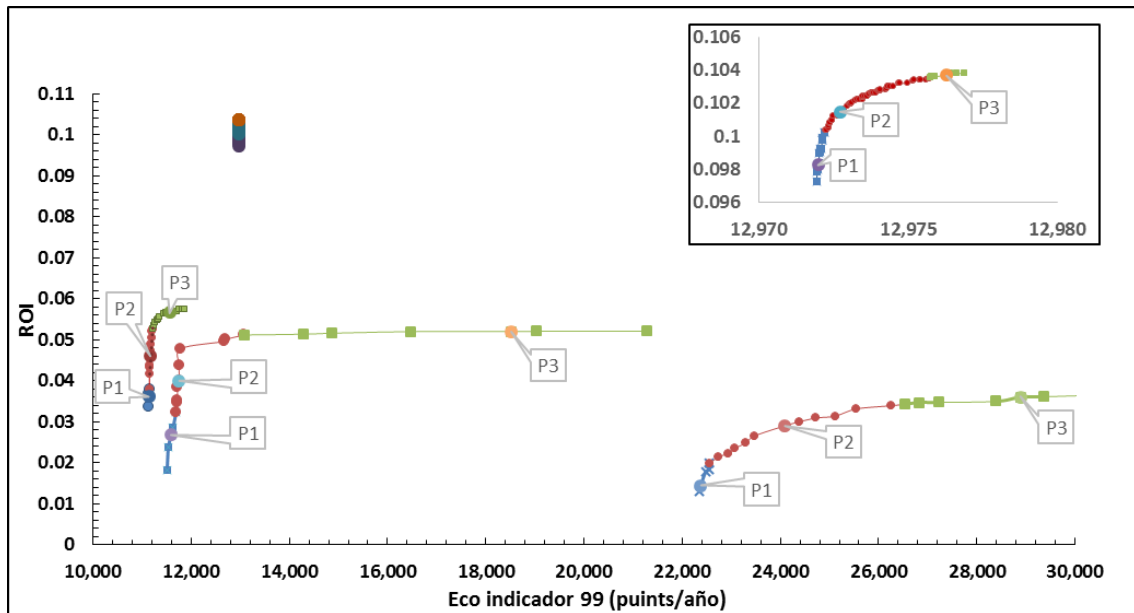


Figura 2.3 Frentes de Pareto para cada ruta de proceso evaluando el ROI.

Por otro lado, las Figuras 2.4-2.6 representan el impacto ambiental de los extremos del frente de Pareto de la ruta de proceso D, considerada como la más promisoría. Se puede observar en estas figuras el gran impacto que tiene el uso de vapor en el impacto ambiental, respecto al impacto por electricidad y acero utilizado el impacto es menor en comparación al producido por el vapor.

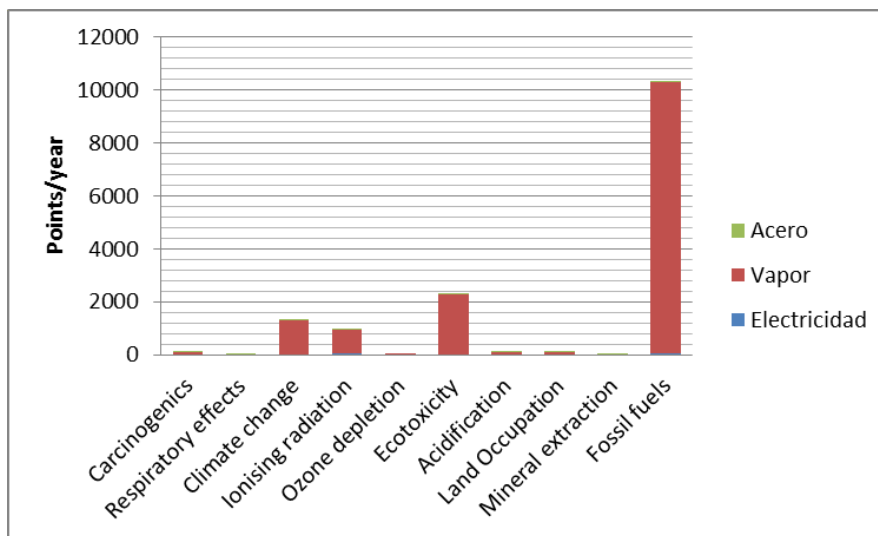


Figura 2.4 Impacto ambiental anualizado para el punto 1 de la ruta de proceso D.

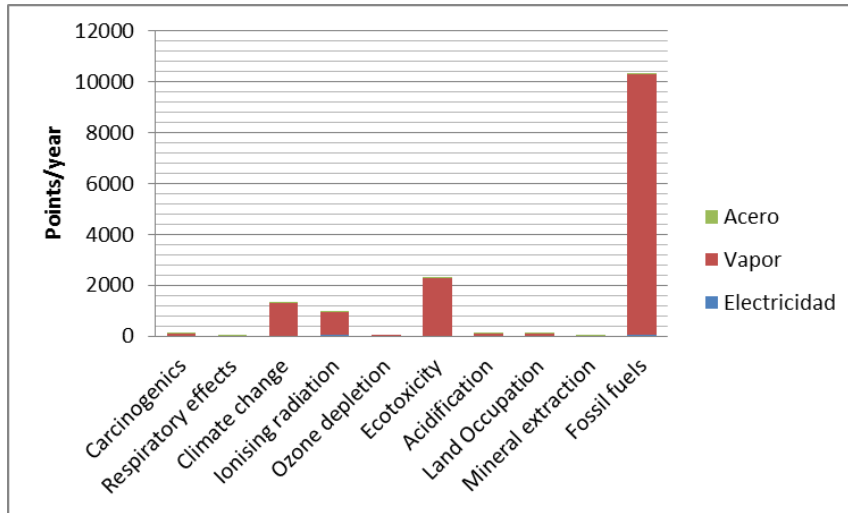


Figura 2.5 Impacto ambiental anualizado para el punto 3 de la ruta de proceso D.

2.6 Análisis Preliminar de Controlabilidad

El análisis de las propiedades de control a lazo cerrado y lazo abierto se le realizó a 4 diseños ya presentados (Figura 2.1), cuyo origen está bien documentado por Van der Merwe et al. (2013). El análisis de control se realizó mediante el uso de Aspen Dynamics. El análisis a lazo abierto se realizó considerando frecuencia cero y el análisis a lazo cerrado se realizó considerando una perturbación tipo escalón del 4% negativo en la pureza de salida de las corrientes donde se obtiene acetona, butanol y etanol, teniendo como variable a controlar las purezas de los componentes ya mencionados y como variables de control la relación de reflujo y la carga térmica acorde al arreglo tradicional LV que sugiere utilizar la variable de control más cercana al sitio donde se realizará el control (Skogestad, 1988; Jiménez et al. 2001).

2.6.1 Desempeño dinámico a lazo abierto

Klema et al. (1980) propusieron un trabajo acerca de la descomposición en valores singulares (DVS) puntualizando que es una de las herramientas básicas y más importantes en análisis numérico, particularmente en álgebra numérica lineal. La DVS fue establecida para matrices reales cuadradas (Beltrami, 1870) para matrices complejas cuadradas (Autonne, 1902) y para matrices generales rectangulares (Eckart, 1939). Se definirá a la DVS en esta sección y se harán algunos comentarios acerca de sus propiedades y cálculo.

2.6.1.1 Teorema básico de la descomposición en valores singulares

El teorema básico de la descomposición en valores singulares menciona lo siguiente: sea $A \in R_r^{m \times n} | C_r^{m \times n} |$. Luego entonces existen matrices (unitarias) ortogonales $U \in R_r^{m \times m} | C_r^{m \times m} |$ y $V \in R_r^{n \times n} | C_r^{n \times n} |$ tales que:

$$A = U \Sigma V^T | U \Sigma V^H | \quad (2.7)$$

Donde:

$$\Sigma = \begin{pmatrix} S & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \text{ Siendo } S = \text{diag}(\sigma_1, \dots, \sigma_r) \text{ con } \sigma_1 \geq \dots \geq \sigma_r > 0 \quad (2.8)$$

Los números $(\sigma_1, \dots, \sigma_r)$ son llamados valores singulares de A y estos son las raíces positivas de los eigenvalores (los cuales son positivos) de $A^T A$ [$A^H A$]. Las columnas de U son llamadas vectores singulares izquierdos de A (Los eigenvectores ortonormales de

AA^T [AA^H]) mientras las columnas de V son llamadas vectores singulares derechos de A (los eigenvectores ortonormales de $A^T A$ [$A^H A$]). La matriz $A^T [A^H]$ tiene m valores singulares, las raíces positivas de los eigenvalores de AA^T [AA^H]. El subíndice r significa el rango de la matriz A .

La cantidad clave en la determinación del rango es obviamente σ_r , más allá, este número da una medida dependiente de que tan lejos la matriz se encuentra de matrices de menor rango. Pero, σ_r por si sola es claramente sensible a escalamiento así que es mejor medir $\sigma_r/\|A\|$. Pero $\|A\| = \sigma_1$ así que la cantidad importante es σ_r/σ_1 la cual resulta el recíproco del número $k(A) = \|A\| \cdot \|A^{-1}\|$, el cual se conoce como número de condición espectral o inversión. El número de condición puede también ser representado por la letra griega γ como se muestra en la siguiente ecuación.

$$\gamma^* = \frac{\sigma_1}{\sigma_n} = \frac{\text{Valor singular máximo}}{\text{Valor singular mínimo}} \quad (2.9)$$

En la solución de sistemas lineales $Ax=b$, el número de condición $k(A) = \|A\| \cdot \|A^{-1}\|$ da una medida de qué tantos errores en A y/o b pueden ser magnificados en la solución obtenida. Más allá, si $A \in R_n^{n \times n}$, $\sigma_n(A)$ muestra la medida de la cercanía de A a la singularidad.

2.6.2 Interpretación de las propiedades de control a partir de la DVS

Como se mencionó en la sección anterior, el número de condición cuantifica la sensibilidad del sistema con respecto a errores de modelación, no linealidades y perturbaciones. Un sistema mal condicionado tiende a amplificar este tipo de errores, por lo que consecuentemente se prefieren sistemas con valores del número de condición pequeños o cercanos a la unidad.

Morari et al. (1985) han establecido que el valor singular mínimo $\sigma_n(A)$, es una medida de la distancia a la matriz singular más cercana y por lo tanto es una medida de la invertibilidad del sistema. Se desean procesos con $\sigma_n(A)$ grandes ya que el control perfecto es función de la matriz de transferencia inversa del proceso. De igual manera, el recíproco de $\sigma_n(A)$ es una medida del esfuerzo de control, definiendo el esfuerzo de control como proporcional a la abertura de la válvula asociada a la variable manipulada apropiada. Por consiguiente se prefieren sistemas con $\sigma_n(A)$ grandes.

Asimismo, Morari et al. (1985) señalan que las perturbaciones menores a $\sigma_n(A)$ serán asimiladas por el sistema sin que ocurra saturación de las variables manipuladas; perturbaciones entre $\sigma_n(A)$ y $\sigma_1(A)$ pueden ocasionar saturación de las variables manipulables pero el sistema puede ser controlable; por último, perturbaciones superiores a $\sigma_1(A)$ no podrán ser asimiladas por el sistema.

El efecto del valor singular máximo $\sigma_1(A)$ se encuentra en γ^* por lo que el valor singular máximo está asociado con la máxima ganancia que un controlador proporcional puede tomar en un sistema de control retroalimentado sin desestabilizar el sistema. Es por ello que se prefieren valores pequeños de $\sigma_1(A)$, pues a mayor valor de $\sigma_1(A)$, menor debe ser la ganancia permitida en el controlador, lo cual no es deseable pues se ocasiona gran desviación del estado estacionario a regular.

2.6.3 Desempeño dinámico a lazo cerrado

Los objetivos principales de un sistema de control retroalimentado son el de estabilizar el proceso y suprimir los efectos de los disturbios no medibles en la salida. Existen muchos factores que necesitan ser considerados, y uno de ellos es la magnitud de la ganancia del proceso. La ganancia depende de la frecuencia y para plantas multivariable de la dirección de la entrada.

Para cuantificar esto, es necesario calcular los valores singulares ($\sigma_i(G(\omega j))$) de la función de transferencia $G(s)$. Los valores singulares máximo y mínimo son de particular interés, denotados por ($\sigma_1(G(\omega j))$) y ($\sigma_n(G(\omega j))$) respectivamente.

Procesos con ganancias grandes son un gran problema cuando existen disturbios de la carga en la entrada y/o inexactitud de la válvula. Para disturbios de la carga de entrada, ganancias grandes implican la necesidad de alta longitud de banda, la cual no siempre puede ser alcanzada en la práctica. Cuando se enfrentan problemas con inexactitud de la válvula, una aproximación diferente tiene que ser hecha, en general, los parámetros del controlador no afecta el ancho de banda. Para evitar oscilaciones debido a la inexactitud de la válvula usando técnicas de control, se establecen límites en la ganancia del controlador para controladores P para mantener el offset tan pequeño como sea posible.

Ganancias grandes a frecuencias correspondientes al ancho de banda a lazo cerrado pueden causar problemas de control, pero ganancias grandes a frecuencia cero (estado estacionario) no son por sí mismas un problema.

2.6.3.1 Controladores retroalimentados clásicos

El controlador retroalimentado es aquél que compone el lazo cerrado y que lidia con órdenes para controlar el proceso (mediante elementos de control) basándose en algún error medio ε , es decir, la desviación de la medida del proceso de su punto de ajuste deseado. La manera de cómo un controlador calcula qué órdenes y señales se deben seguir dado un valor de ε diferencia los tipos de controladores entre sí. A continuación se darán expresiones que relacionan el error $\varepsilon(t)$ con la señal del controlador $c(t)$.

2.6.3.2 El controlador proporcional + integral (PI)

En este caso, $p(t)$ está dado por:

$$p(t) = K_C \left[\varepsilon(t) + \frac{1}{\tau_1} \int_0^t \varepsilon(t) dt \right] + P_s \quad (2.10)$$

El cual contiene una parte proporcional así como una parte integral del error sobre el tiempo. Tomando la transformada de Laplace se obtiene:

$$c(s) = K_C \left[1 + \frac{1}{\tau_1 s} \right] \varepsilon(s) \quad (2.11)$$

Así que la función de transferencia para un controlador PI es:

$$g(s) = K_C \left[1 + \frac{1}{\tau_1 s} \right] \quad (2.12)$$

El parámetro adicional τ_1 se llama tiempo integral. A menudo el recíproco $1/\tau_1$ es el parámetro preferido, este es conocido como *reset rate*.

2.6.4 Criterios de desempeño

El diseñador del sistema de control debe decidir cuál tipo de respuesta es la "mejor" para cualquier problema en particular. Para ayudar a esta decisión, algunos criterios matemáticos precisos pueden ser especificados.

Existen además criterios del desempeño "de tiempo integral" que pueden ser empleados para optimizar la elección de los parámetros de control. El más común de estos involucra la minimización de las funciones de tiempo integral de $\varepsilon(s) = y_d - y$.

Existen varios criterios de minimización del error, los cuales se muestran a continuación:

1. Integral del error absoluto (IAE)

$$IAE = \int_0^{\infty} \varepsilon(t) dt \quad (2.13)$$

2. Integral cuadrada del error (ISE)

$$ISE = \int_0^{\infty} \varepsilon^2(t) dt \quad (2.14)$$

Lo cual selectivamente penaliza los errores grandes.

3. Integral del error absoluto ponderada con el tiempo (ITAE)

$$ITAE = \int_0^{\infty} t \varepsilon(t) dt \quad (2.15)$$

La cual penaliza más fuertemente los errores a tiempos largos.

4. Integral cuadrada del error ponderada con el tiempo (ITSE)

$$ITSE = \int_0^{\infty} t \varepsilon^2(t) dt \quad (2.16)$$

La cual penaliza más fuertemente los errores grandes a tiempos largos.

2.6.5 Metodología de análisis

La aplicación del análisis de control a lazo abierto considerando frecuencia cero, se realizó a 5 diseños (para cada ruta de proceso: A, B, C y D) obtenidos durante un proceso previo de optimización, estos 5 diseños fueron seleccionados de manera representativa, es decir se seleccionaron 5 puntos intentando cubrir todo el trayecto cubierto por el algoritmo de optimización, de tal manera que cada uno de los 5 puntos cumplieran con todas las restricciones de pureza y recuperación, pero que tuvieran un Costo Total Anual (TAC por sus siglas en inglés) distinto. El punto 1 es el punto con el TAC más pequeño, y el punto 5 es el que presentó un TAC mayor. Los puntos 2, 3, 4 presentaron TAC intermedios en orden ascendente.

2.6.5.1 Metodología para el análisis dinámico a lazo abierto

Se usaron los esquemas optimizados en Aspen Plus™. En este trabajo las cargas térmicas de los rehervidores y los reflujos del domo fueron las variables perturbadas en las secuencias estudiadas.

Como variables de control se consideraron las diferentes composiciones de los productos.

El proceso íntegro del estudio dinámico a lazo abierto se describe a continuación

1. Implementar un cambio escalón en una de las variables manipuladas (reflujos R, flujo másico en corriente lateral y cargas térmicas Q),
2. Se registra el cambio dinámico de las composiciones de salida o variables controladas (x_a , x_b , x_c y x_d).
3. Ajustar las respuestas dinámicas obtenidas a un modelo (funciones de transferencia, g_{ij}), principalmente de la forma:

$$g(s) = \frac{K_1}{1+\tau_1 s} \quad (2.17)$$

Los datos arrojados por Aspen Dynamics se ajustaron al tipo apropiado de función usando Excel, manipulando la constante de tiempo y el factor de amortiguamiento hasta minimizar el criterio de error ε .

$$\varepsilon = |y(t)_{del\ simulador} - y(t)_{del\ modelo\ a\ ajustar}| \quad (2.18)$$

4. Con las funciones de transferencia obtenidas se forma la matriz de transferencia $G(s)$, la cual relaciona los cambios de composición en los productos con los cambios realizados en las variables manipuladas.

$$\begin{pmatrix} XA \\ XB \\ XC \\ XD \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} g_{11}(s) & g_{12}(s) & g_{13}(s) & g_{14}(s) \\ g_{21}(s) & g_{22}(s) & g_{23}(s) & g_{24}(s) \\ g_{31}(s) & g_{32}(s) & g_{33}(s) & g_{34}(s) \\ g_{41}(s) & g_{42}(s) & g_{43}(s) & g_{44}(s) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R_1 \\ R_2 \text{ o } Q_1 \text{ o } FS \\ FS \text{ o } Q_1 \\ Q_1 \text{ o } Q_2 \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

2.6.5.2 Metodología para el desempeño dinámico a lazo cerrado

2.6.5.2.1 Sintonización de controladores PI

Para la sintonización de los controladores PI se trabaja sobre los archivos exportados en Aspen Dynamics™. Los lazos a sintonizar deben ser entre la variable a controlar con la variable manipulable más cercana. Así por ejemplo, se controla la pureza de A con el reflujo, la pureza de B con la carga térmica, etc. (Figura 2.6)

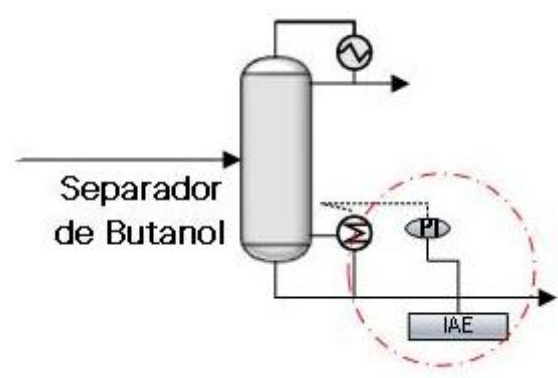


Figura 2.6 Apareamiento convencional de los lazos de control para los cuatro componentes.

Los controladores proporcional integral son sintonizados usando el criterio del error del IAE de acuerdo al siguiente procedimiento.

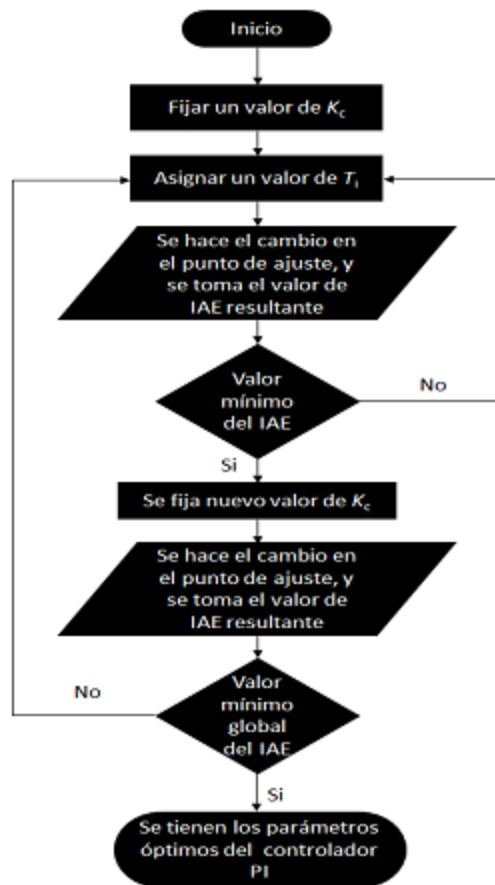


Figura 2.7 Diagrama de flujo para la sintonización y obtención de los parámetros óptimos de controlador PI.

2.6.6 Análisis de controlabilidad

En esta sección, se presentan los análisis de controlabilidad para las rutas de proceso en estudio. Note de nuevo que se consideraron 5 puntos de cada ruta de proceso, incluyendo el más barato, el más caro y 3 puntos intermedios, respectivamente. Es importante recordar que todos los resultados presentados son diseños que satisfacen cada restricción de la pureza, es decir, biobutanol 99.5% (% en peso), acetona 98% (% en peso) y etanol 95% (% en peso) para la ruta de proceso A; biobutanol 99.5% (% en peso), acetona 98% para ruta de proceso B; biobutanol 99.5% (% en peso) para la ruta de proceso C; biobutanol 99.5% (% en peso), acetona 98% (% en peso) y etanol 99% (% en peso) para la ruta de proceso D; y al menos 95% (% en peso) de recuperación de etanol, 99% (% en peso) de recuperación de acetona y biobutanol, y 99.999% (% en peso) de recuperación de acetato de hexilo respectivamente.

La aplicación de la técnica SVD puede proporcionar una medida de las propiedades de controlabilidad de un sistema dinámico dado. A pesar de que la técnica SVD no proporciona una medida cuantitativa, proporciona un análisis cualitativo que puede usarse con el fin de comparar de manera teórica las propiedades de control entre diferentes secuencias analizadas. Sin embargo, antes de realizar la técnica SVD, es necesario perturbar cada corriente de producto con un cambio de tipo escalón en la composición del producto principal con el fin de obtener la respuesta dinámica correspondiente. En este trabajo, la relación de reflujo y la carga térmica fueron elegidas como las variables

manipuladas. Después de eso, una matriz de función de transferencia que relaciona la composición del producto principal y las variables manipuladas se construyó para cada caso, y finalmente se evaluó la SVD.

El costo total anual, el valor singular mínimo y el número de condición de la ruta de proceso A se muestran en la Figura 2.8. Es claro que el punto 4 mostró los valores más altos de σ , sin embargo estos puntos no tienen un valor pequeño TAC. Además, el punto 4 también mostró el γ más pequeño, de esta manera se considera que este punto representa una buena alternativa para ser considerado, hablando sobre propiedades de control. A pesar de que el TAC no es el más pequeño, está muy lejos del punto 5, que es el menos económico. Además teniendo en cuenta la carga térmica, el punto 4, volvió a mostrar un valor entre los más pequeños y el valor más grande, sin embargo, en este caso, la carga térmica del punto 4 representa casi tres veces más la carga térmica del punto 1.

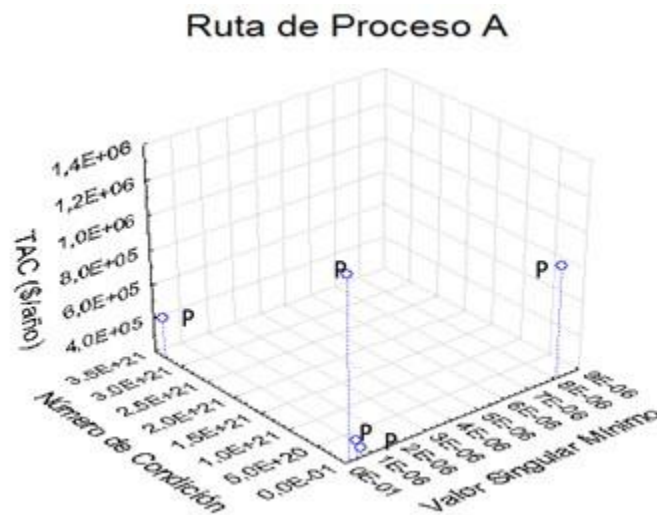


Figura 2.8 Costo total anual, número de condición y valor singular mínimo de la ruta de proceso A.

Teniendo en cuenta ruta de proceso B (Figura 2.9), es evidente que el punto 4 de nuevo cerca del punto más caro, mostró mejores propiedades de control. Sin embargo, este punto es casi siete veces en TAC que el punto más barato. Además teniendo en cuenta la carga térmica, el punto 4 gasta más de 5 veces en comparación con el punto más barato. De esta manera, el punto 4, probablemente no es una buena opción a implementar a pesar de tener unas buenas propiedades de control.

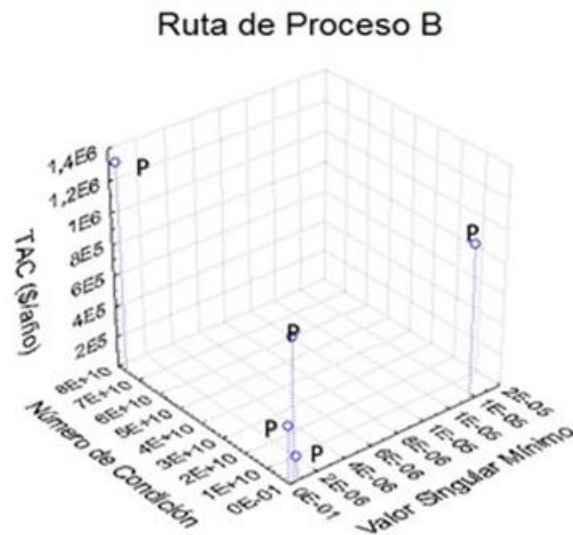


Figura. 2.9 Costo total anual, número de condición y valor singular mínimo de la ruta de proceso B.

En la ruta de proceso C (Figura 2.10), la diferencia en las propiedades de control entre el punto 4 y el punto más barato (punto 1) parece no tan grande, sin embargo, un análisis riguroso que incluye una frecuencia más alta que aclarar esas diferencias. Por otro lado, teniendo en cuenta el punto más caro, la Tabla 2.7 muestra que el punto 5 tiene la carga térmica más pequeña, a pesar de este valor, que tiene el mayor TAC. Este valor es debido a costo de capital de cada columna es más alta que los otros puntos.

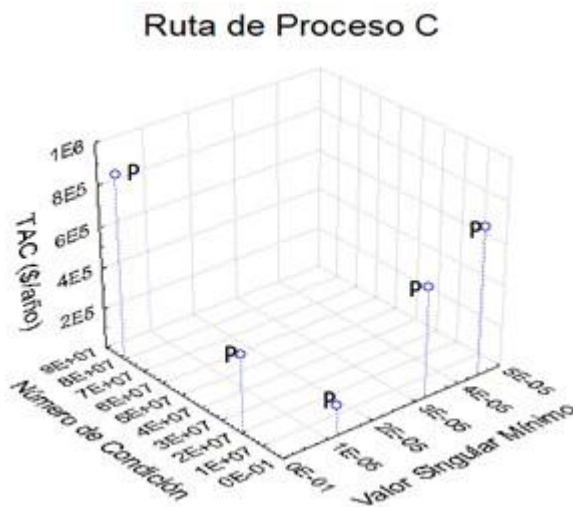


Figura 2.10 Costo total anual, número de condición y valor singular mínimo de la ruta de proceso C.

La Figura 2.11 muestra la variación de γ , y su respectivo TAC en ruta de proceso D. En este caso la variación del TAC entre todos esos puntos no es tan grande como las otras rutas de proceso. Además, el número de condición y valor mínimo singular son relativamente cercanos. De una manera general, el punto de mayor TAC mostró mejores propiedades de control, sin embargo el punto 1 y 2 mostraron órdenes de magnitud similares en el número de condición. Además teniendo en cuenta la carga térmica, todos aquellos puntos evaluados de la ruta de proceso D están diseñados con casi el mismo valor en esta variable de diseño. De esta manera podría ser difícil elegir uno u otro punto bajo este análisis. Sin embargo, es claro que todos los puntos en el proceso de ruta C

superan la ruta de proceso A, B y D en lo que se refiere a propiedades de control. Este comportamiento es probablemente debido a que solo se purifica el biobutanol.

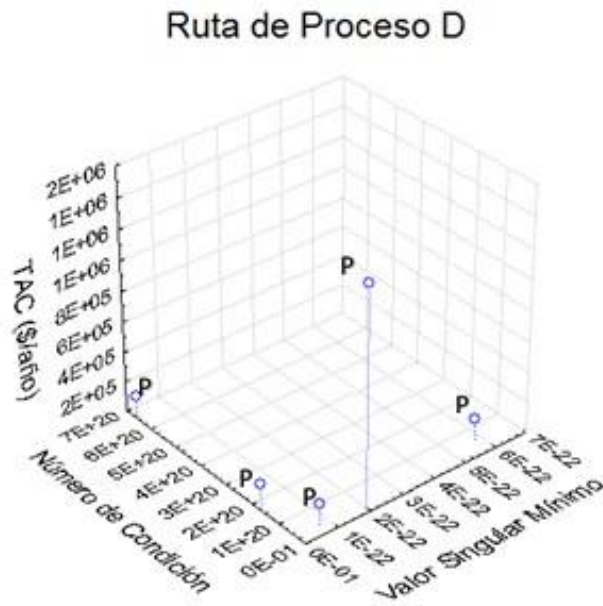


Figura 2.11 Costo total anual, número de condición y valor singular mínimo de la ruta de proceso C.

Tabla 2.7 γ , σ , TAC y Carga Térmica para las rutas de proceso A, B, C y D

Ruta de Proceso A	Valor Singular Mínimo	Número de Condición	TAC (\$/año)	Carga térmica (kWh)
Punto 1	5,52E-07	7,57E+06	256696	122,806
Punto 2	3,94E-07	1,06E+07	315562	132,121
Punto 3	1,27E-21	3,31E+21	438685	242,613
Punto 4	8,07E-06	5,09E+05	865925	330,284
Punto 5	1,15E-07	3,65E+07	1256819	367,013
Ruta de Proceso B	Valor Singular Mínimo	Número de Condición	TAC (\$/año)	Carga térmica (kWh)
Punto 1	5,86E-07	3,64E+08	155020	184,643
Punto 2	1,63E-07	1,75E+09	350002	512,277
Punto 3	3,39E-07	4,58E+08	910734	132,858
Punto 4	1,35E-05	9,89E+06	1001983	976,383
Punto 5	3,65E-09	7,62E+10	1342443	404,184

Ruta de Proceso C	Valor Singular Mínimo	Número de Condición	TAC (\$/año)	Carga térmica (kWh)
Punto 1	1,20E-05	2,92E+05	149020	133,738
Punto 2	9,00E-08	2,01E+07	383205	157,239
Punto 3	3,22E-05	1,54E+05	541259	108,718
Punto 4	4,48E-05	5,06E+04	723552	141,267
Punto 5	2,43E-08	8,03E+07	900549	58,084
Ruta de Proceso D	Valor Singular Mínimo	Número de Condición	TAC (\$/año)	Carga térmica (kWh)
Punto 1	5,83E-22	5,80E+19	136827	92,9552
Punto 2	7,53E-23	3,77E+19	137264	92,576
Punto 3	1,54E-23	1,85E+20	139548	92,5808
Punto 4	4,24E-24	6,64E+20	142876	92,6558
Punto 5	1,97E-22	1,42E+19	1436854	92,7349

Después de este estudio, es evidente que los mejores puntos de cada uno de los procesos (los de menor TAC) proporcionados por la optimización anterior, no mostraron un buen comportamiento dinámico. Por otra parte, en las rutas de proceso A, B y C, punto 4, cerca de los de mayor TAC, mostraron mejores propiedades de control. En el proceso de ruta D, el punto 5, que es el de mayor TAC, mostró las mejores propiedades de control. De esta manera se espera que esos puntos con mayores valores singulares mínimos y números de condición inferiores muestren buen comportamiento dinámico bajo control de retroalimentación. Además, esos valores implican que estas rutas de proceso mayor resiliencia en caso de perturbaciones, y requieren menores esfuerzos de control retroalimentado que el otro punto evaluado de cada uno de rutas de proceso.

2.6.6.1 Análisis a lazo cerrado

Como se ha indicado, se realizó un análisis dinámico utilizando tres puntos seleccionados de cada ruta de proceso (previamente optimizados), y el desempeño de cada secuencia bajo este análisis se comparó mediante sus valores IAE (Tabla 2.8). Una comparación final se llevó a cabo teniendo en cuenta el diseño con la mejor relación calidad IAE de todas las rutas de proceso analizados (Figura 2.12).

De acuerdo con los valores de IAE, está claro que la ruta de proceso A, donde se purifican todos los componentes de la fermentación ABE, mostró el mejor desempeño dinámico (Tabla 2.8); el mejor valor del IAE de la ruta de proceso A es un orden de magnitud menor que el resto de las rutas de proceso. La ruta de proceso A es seguido por la ruta de proceso B, donde se purifican acetona y biobutanol; sin embargo, no es tan buena como la ruta de proceso A.

La Tabla 2.8 muestra los valores IAE para el proceso de ruta C, que se consideran peor que los obtenidos para la ruta de proceso B bajo la estructura de control LV. La ruta

proceso D mostró los peores valores del IAE en comparación con las rutas de proceso A, B y C. A pesar de que en el proceso de optimización, la ruta de proceso D mostró el mejor comportamiento evaluando un índice económico, esta ruta de proceso no mostró buen comportamiento dinámico bajo un análisis a lazo cerrado. Finalmente en la Figura 2.12, se muestra la comparación entre los mejores puntos de cada ruta de proceso.

Tabla 2.8. Valores de K_c , τ_i e IAE para los puntos analizados

	Ruta de Proceso A		Ruta de Proceso B		Ruta de Proceso C		Ruta de Proceso D	
P1	K_c	210	K_c	100	K_c	250	K_c	250
	τ_i	20	τ_i	10	τ_i	54	τ_i	120
	IAE	1,14E-03	IAE	4,57E-03	IAE	5,62E-03	IAE	1,38E-02
P2	K_c	250	K_c	250	K_c	250	K_c	250
	τ_i	6	τ_i	40	τ_i	57	τ_i	150
	IAE	4,12E-04	IAE	6,10E-03	IAE	5,57E-03	IAE	1,11E-02
P3	K_c	70	K_c	250	K_c	250	K_c	250
	τ_i	20	τ_i	30	τ_i	53	τ_i	100
	IAE	1,84E-03	IAE	3,96E-03	IAE	5,77E-03	IAE	1,32E-02

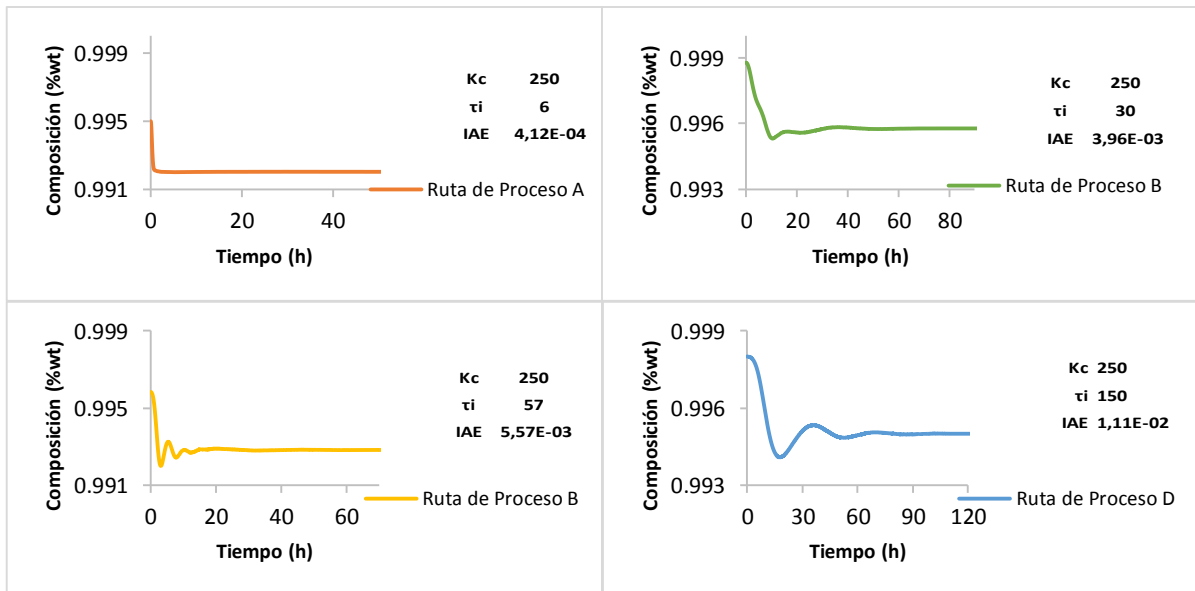


Figura 2.12 Desempeño dinámico a lazo cerrado de los mejores puntos de la ruta de proceso A, B, C y D.

Considerando sólo las rutas de proceso A, B y C, es claro que mientras más componentes del caldo de fermentación se purifican, el comportamiento dinámico mejora, lo que es

totalmente contrario a la tendencia en el costo total anual. En el caso de la ruta de proceso D, que mostró el mejor rendimiento económico, es probable que el disolvente utilizado para separar los azeótropos homogéneo y heterogéneo podría disminuir el desempeño dinámico, tal como se ha discutido previamente por Luyben (2008).

De esta manera, es evidente que la ruta de proceso D supera a todas las demás rutas de proceso teniendo en cuenta los objetivos económicos. Sin embargo, en la prueba de control es contrario el comportamiento a los resultados de la optimización, la ruta de proceso A, donde todos los componentes se recuperan y se purifican, mostró el mejor comportamiento dinámico bajo el análisis a lazo cerrado. Sin embargo, tal como se ha comentado es probablemente que la ruta de proceso D podría tener más posibilidades de mostrar una mejor respuesta dinámica con algunas modificaciones estructurales, tales como acoplamientos térmicos.

2.7 Conclusiones

2.7.1 Optimización multi-objetivo

En este estudio se aplicó una estrategia de optimización global para la optimización de cuatro rutas de proceso. De acuerdo a los resultados obtenidos, la ruta de proceso D mostró el TAC más pequeño. Por otro lado, la ruta de proceso A, donde todos los componentes son purificados mostraron el TAC más grande debido al impacto del costo capital y a los requerimientos energéticos durante la purificación de la mezcla ABE. Considerando el impacto ambiental, la ruta de proceso C mostró el menor impacto ambiental seguido muy de cerca por la ruta de proceso D debido a las pequeñas diferencias en el tamaño de columnas.

Respecto a la evaluación del ROI, la ruta de proceso D mostró el mejor escenario con un ROI cercano al 0.1, bastante lejos de las otras rutas de proceso. Bajo esta evaluación y respecto al impacto ambiental, la ruta de proceso C mostró el menor impacto ambiental seguido muy de cerca por la ruta de proceso D. De manera general la ruta de proceso D parece una buena alternativa para ser tomada en cuenta en la purificación de una mezcla ABE, además de tener el potencial de mejorar su topología esperando mejores resultados económicos y ambientales.

2.7.2 Análisis a lazo abierto

El análisis preliminar de control teniendo en cuenta frecuencia cero es un buen punto de partida para elegir una alternativa entre las cuatro rutas de proceso. Es claro que la ruta de proceso C supera en todos sus cinco puntos evaluados para el conjunto completo de los puntos evaluados de ruta de proceso A, B y D. Sin embargo teniendo en cuenta el TAC de todas las secuencias, es evidente que la ruta de proceso D es una mejor opción. Por otra parte, todas las rutas de proceso mostraron el mismo patrón, el punto que mostraron las mejores propiedades de control fue el punto 4 (cerca del diseño de mayor TAC) en la ruta de proceso A, B y C. En la ruta de proceso D, el punto de mayor TAC (punto 5) mostró de nuevo las mejores propiedades de control. De esta manera una modificación de esta ruta de proceso y un análisis riguroso de control se podrían realizar esperando mejores propiedades de control.

Sin embargo, se deben considerar algunas limitaciones cuando se considera frecuencia cero, ya que no es posible conocer las respuestas del proceso bajo perturbaciones más

grandes. Este escenario sería conocido sólo bajo un análisis riguroso, tal como análisis a lazo cerrado.

2.7.3 *Análisis a lazo cerrado*

En cuanto al desempeño de control a lazo cerrado, es claro que ruta de proceso A mostró las mejores propiedades dinámicas, seguido de ruta de proceso B, C y, finalmente, la ruta de proceso D. A pesar de que la ruta de proceso D mostró el mejor índice económico, mostró el peor comportamiento dinámico en comparación con otras tres rutas de proceso. Esto implica la necesidad de una reconfiguración de esta ruta de proceso con el fin de mejorar su comportamiento dinámico.

2.8 Referencias

Alexander B, Barton G, Petrie J, Romagnoli J (2000) Process synthesis and optimization tools for environmental design: methodology and structure. *Computers and Chemical Engineering* 24:1195–1200.

Al-Shorgani NKN, Kalil MS, Ali E, Hamid AA Yusoff WMW (2012) The use of pretreated palm oil mill eluent or acetone-butanol-ethanol fermentation by *Clostridium sccharoperbutylaceticum* N1-4. *Clean Technologies and Environmental Policy* 14(5):879-887.

Autonne L. Sur les groupeu lineairea, reeb et orthogonaux. *Bull. Sot. Math., France*, pp.121-133, 1902

Bagajewicz M (2008) On the use of net present value in investment capacity planning models. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 47(23):9413–9416.

Brekke K (2007) Butanol: an energy alternative? *Ethanol Today*. 36–92.

Bulatov I, Klemes J (2009) Towards cleaner technologies: emissions reduction, energy and waste minimisation, industrial implementation. *Clean Technologies and Environmental Policy* (2009) 11:1–6

Chapeaux A, Simoni LD, Ronan TS, Stadtherr MA, Brennecke JF (2008) Extraction of alcohols from water with 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide *Green Chemistry* 10(12):1301-1306.

Chouinard-Dussault P, Bradt Laura, Ponce-Ortega JM, El-Halwagi MM (2011) Incorporation o process integration into lie cycle analysis for the production of biofuels. *Clean Technologies and Environmental Policy* 13(5):673-685.

Delgado-Delgado R, Hernández S, Barroso-Muños F, Segovia-Hernández JG, Rico-Ramirez V (2015) Some operational aspects and applications of dividing wall columns: energy requirements and carbon dioxide emissions. *Clean Technologies and Environmental Policy*. DOI: 10.1007/s10098-014-0822-8.

Eckart C. and Young G., “A principal axis transformation for non-Hermitian matrices,” *Bull. Amer. Math. Soc.*, vol. 45, pp. 118-121, 1939

- Emtir M, Etoumi A (2008). Enhancement of conventional distillation configurations or ternary mixtures separation. *Clean Technologies and Environmental Policy* 11(1):123-131.
- Ezeji T, Qureshi N, Blaschek H (2004) Butanol fermentation research: upstream and downstream manipulations. *The Chemical Record* 4(5):305–314.
- Ezeji T, Qureshi N, Blaschek H. Bioproduction of butanol from biomass: from genes to bioreactors. *Biotechnology* 2007:220–7.
- García V, Pääkkilä j, Ojamo H, Muurinen E, Keiski RL (2011) Challenges in Biobutanol production: How to improve the efficiency? *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15:964–980.
- Gebreslassie BH, Guillen-Gosalbez G, Jiménez L, Boer D (2009) Design of environmentally conscious absorption cooling systems via multiobjective optimization and life cycle assessment. *Applied Energy* 86:1712–1722.
- Geodkoop M, Spriensma R (2001) The eco-indicator 99. A damage oriented for life cycle impact assessment. Methodology report and manual for designers; Technical report, PRe Consultants, Amersfoort, The Netherlands.
- Guillén-Gosálbez G, Caballero JA, Jiménez L. (2008) Application of life cycle assessment to the structural optimization of process flowsheets. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 47:777–789.
- Gupta S, Sarkar P, Singla E (2015) Understanding different stakeholders of sustainable product and service-based systems using genetic algorithm. *Clean Technologies and Environmental Policy*. DOI:10.1007/s10098-014-0880-y.
- Guthrie KM (1969) Capital cost estimating. *Chemical Engineering* 76(6):14-142.
- Gutierrez-Arriaga CG, Serna-González M, Ponce-Ortega JM, El-Halwagi MM (2013) Multi-objective optimization of steam power plants for sustainable generation of electricity. *Clean Technologies and Environmental Policy* 15(4):551-566.
- Klema V. and a. J. Laub the singular value decomposition: its computation and some applications; *IEEE transactions on automatic control*, vol. Ac-25, no. 2, apfsl 1980
- Lira-Barragan L, Ponce-Ortega JM, Serna-González M, El-Halwagi MM (2013) Synthesis of integrated adsorption refrigeration systems involving economic and environmental objectives and quantifying social benefits. *Applied Thermal Engineering* 52:402-419.
- Luyben W.L. Effect of solvent on controllability in extractive distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 47, 4425.
- MacDuffee C. C., *Tk Theov of Mrclrices*. Berlin: Springer, 1933
- Marlatt J, Datta R (1986) Acetone-biobutanol fermentation process development and economic evaluation. *Biotechnology Progress* 2:23–8.

- Morari M, Grimm W, Oglesby MJ, et al. (1985) Design of resilient processing plants-VII: Design of energy measurement systems for unstable plants-new insights. *Chemical Engineering Science* 40(2): 187–198
- Ponce-Ortega J M, Al-Thubaiti M, El-Halwagi M. Process intensification: New understanding and systematic approach. *Chemical Engineering and Processing* 53 (2012) 63–75
- Roffler S, Blanch H, Wilke C (1987) Extractive fermentation of acetone and biobutanol: process design and economic evaluation. *Biotechnology Progress* 3:131–40.
- Sánchez-Bautista AF, Santibañez-Aguilar, JE, Ponce-Ortega JM, Nápoles-Rivera F, Serna-González M, El-Halwagi MM (2015) Optimal design of domestic water-heating solar systems. *Clean Technologies and Environmental Policy*. DOI: 10.1007/s10098-014-0818-4.
- Srinivas M, Rangaiah GP (2007) Differential evolution with taboo list for solving nonlinear and mixed-integer nonlinear programming problems. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 46:7126-7135.
- Turton R, Bailie RC, Whiting WB, Shaeiwitz JA (2009) *Analysis, synthesis and design of chemical process*, Third edition, Prentice Hall, USA.
- Ulrich GD (1984) *A guide to chemical engineering process design and economics*, Wiley, New York, USA.
- Van der Merwe AB, Cheng H, Görgens JF, Knoetze JH (2013) Comparison of energy efficiency and economics of process designs for biobutanol production from sugarcane molasses. *Fuel* 105:451-458.
- Wenzel H (2009) Biofuels: the good, the bad, the ugly—and the unwise policy. *Clean Technologies and Environmental Policy* (2009) 11:143–145

Capítulo 3

Síntesis y Diseño de Configuraciones Híbridas para Purificación de Biobutanol

Resumen

El desarrollo de nuevas tecnologías para la producción de biobutanol por fermentación se ha traducido en menos subproductos, mayores concentraciones, y productividades volumétricas mayores de butanol durante la fermentación. Estos desarrollos tecnológicos tienen el potencial de proporcionar procesos de producción que sean económicamente factibles y competitivos con la vía petroquímica para la producción de butanol. En el presente capítulo se presentan nuevas configuraciones híbridas basadas en la extracción líquido-líquido y destilación para la purificación de biobutanol. Las alternativas están diseñadas y optimizadas minimizando dos funciones objetivo: el costo total anual (TAC) como índice económico y el Eco-indicador 99 como objetivo ambiental. Las nuevas configuraciones presentadas redujeron el TAC en comparación con la configuración híbrida tradicional, en particular, una alternativa térmicamente acoplada exhibió una reducción de 24.5% del TAC, junto con una reducción de 11.8% del indicador ambiental. También se intensificaron las secuencias que representaban una opción prometedora en la reducción del TAC, pero con pequeños aumentos en el Eco-indicador.

3.1. Introducción

Hoy en día el butanol se produce principalmente como un petro-derivado por hidroformilación catalítica de propileno y la hidrogenación de los aldehídos formados, este proceso se conoce como oxo-síntesis (Matar y Hatch, 2001). La producción química del butanol está relacionada con la disponibilidad de propileno, por lo que la rentabilidad del butanol está profundamente relacionada con las fluctuaciones de los precios del crudo.

Por otro lado, la recuperación del butanol de manera eficiente es esencial para la sustentabilidad económica de la producción. Normalmente se requiere que la energía utilizada para la separación del butanol sea menor que el contenido energético del producto en sí (Qureshi et al., 2005). Actualmente diferentes alternativas de separación han sido exploradas en la literatura. La adsorción de butanol sobre la superficie de un material adsorbente adecuado es considerada una de las técnicas de separación más eficientes desde el punto de vista energético (Yang et al., 1994). Sin embargo, ha sido probado sólo en escala de laboratorio y no parece adecuada para aplicaciones industriales (Kaminski et al., 2011). La pervaporación se considera también un método de purificación, la separación se realiza por la vaporización parcial de la mezcla a través de una membrana (Jee y Lee, 2014). El arrastre por gas es una técnica de separación muy común donde un gas portador libre de oxígeno se burbujea en el fermentador; de esta manera acetona, butanol, etanol y agua son agotados aumentando el rendimiento del sistema (Ezeji et al., 2005). La extracción líquido-líquido es otra posibilidad de gran interés entre todas las otras posibilidades. En ella, se lleva a cabo la adición de un agente de extracción orgánico inmiscible en agua al caldo de fermentación. A continuación, se retira la fase orgánica que contiene butanol y otros productos, y se envía a un proceso de recuperación del extractante y de productos. Con el fin de evitar el envenenamiento de microorganismos, la extracción se realiza generalmente en una columna externa (Dadgar y Foutch, 1988; Roffler et al., 1987). Cuando se considera la destilación, la presencia de azeótropos en la mezcla hace que la separación sea difícil y energéticamente demandante.

Se estima que para una concentración de 1% en peso butanol la energía requerida para la separación butanol es igual a 1,5 veces el contenido de energía de butanol por sí mismo. Pero si la concentración de butanol se eleva a 4% en peso la cantidad de energía requerida disminuye a 0.25 (Ezeji et al., 2004). Más detalles acerca de los métodos citados se pueden encontrar en el trabajo de Abdehagh et al. (2014). El capítulo se centra en la exploración de distintas alternativas de separación para la mezcla ABE y en la propuesta de nuevas configuraciones; las nuevas configuraciones se comparan por sus costos anuales totales y su impacto ambiental.

3.2. Diagramas de flujo basados únicamente en la destilación

La destilación es comúnmente una de las primeras opciones a considerar para la separación de mezclas líquidas, incluso se han propuesto muchas alternativas con el fin de reducir el consumo de energía o la inversión de capital, siendo la destilación la operación industrial favorita (Keller y Bryan, 2000).

En la mezcla ABE, la presencia del azeótropo homogéneo etanol-agua y el azeótropo heterogéneo agua-butanol, complican la separación. Marlatt y Datta (1986) introdujeron la secuencia de separación ABE reportada en la Figura 3.1a. Esta secuencia, basada en destilación, se compone de tres columnas y dos agotadores (strippers). El caldo de fermentación se envía a la primera columna (concentradora), donde el butanol, la acetona y el etanol se recuperan en el destilado. Esta corriente se alimenta a la segunda columna de destilación, el destilado fluye a la tercera columna de destilación para la separación de acetona-etanol. La corriente del fondo se envía a un decantador, las fases acuosa y orgánica, rica en butanol, son separadas y los vapores se reciclan de nuevo al decantador. Finalmente el agua y el butanol se obtienen en los agotadores. Una configuración similar, pero con dos columnas dedicadas a la separación de acetona y etanol (Figura 3.1b) fue reportado por Roffler et al. (1987).

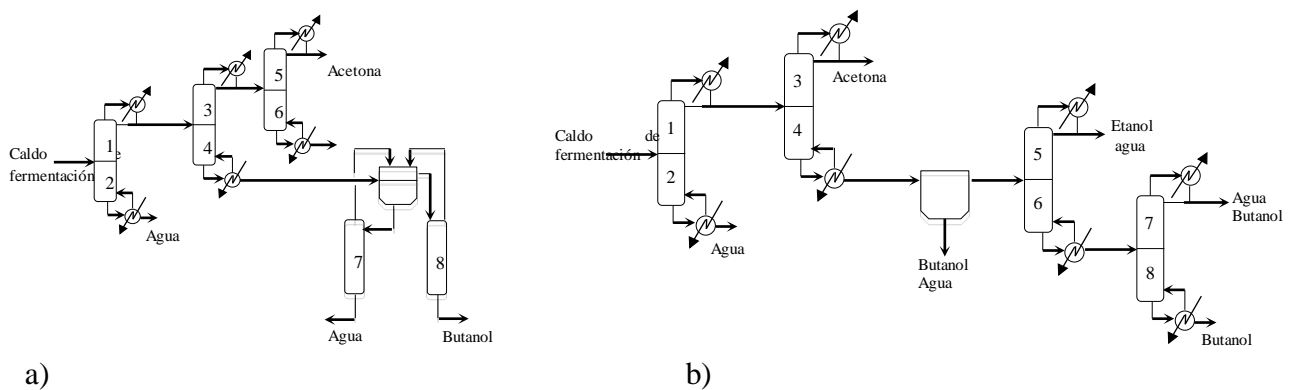


Figura 3.1 Esquemas de separación que consideran únicamente la destilación.

Recientemente Kraemer et al. (2011) propusieron un proceso de destilación compuesto por cuatro columnas como se muestra en la Figura 3.1b. En la primera columna butanol, acetona y etanol son recuperados en el destilado, conjuntamente con un poco de agua. Este esquema está equipado también con un decantador. La corriente del fondo de la segunda columna pasa al decantador, donde la fase rica en butanol se alimenta a la tercera columna para separar la mezcla azeotrópica de etanol-agua y, finalmente, la última columna se dedica a la purificación de butanol. Entonces como se ha destacado ampliamente en la literatura y, como ya se ha mencionado, los procesos de destilación puros han demostrado ser no competitivos para este tipo de separación (Dadgar y Foutch, 1988; Roffler et al, 1987; Kraemer et al, 2011; Liu et al., 2004). Por tanto, en el presente capítulo las secuencias de destilación puras se consideran sólo para fines de comparación.

3.3. Procesos híbridos extracción líquido-líquido y destilación

La combinación de extracción y destilación es considerada como una de las alternativas de separación más prometedoras para la purificación de la mezcla ABE (Dadgar y Foutch, 1988; Roffler et al, 1987; Kraemer et al, 2011; Van der Merwe y et al., 2013.; Sánchez-Ramírez et al., 2015). Comúnmente la columna de extracción se encuentra después del fermentador. La fase de refinado contiene agua y trazas de acetona, butanol y agua. La fase del extracto contiene al extractante, acetona, butanol y etanol. La selección del agente de extracción es de importancia significativa para la economía del proceso porque afecta directamente a la composición de la fase del extracto. Diferentes investigaciones se han centrado en la correcta selección (Kraemer et al, 2011; Oudshoorn, 2009) y es posible generalizar que un buen agente de extracción, además de su economicidad y baja toxicidad, debe exhibir alto coeficiente de distribución para el butanol y alta selectividad entre butanol y agua. Más allá, la extracción líquido-líquido puede eliminar la necesidad de la destilación azeotrópica haciendo el proceso más competitivo en comparación con los esquemas de destilación puros.

3.4. Síntesis de configuraciones de separación alternativos

No muchas publicaciones se han centrado en la síntesis de diagramas de flujo alternativos para la separación de la mezcla ABE. El trabajo de Liu et al. (2004) representa una excepción, ya que exploró diferentes alternativas de procesos basados en la destilación y la extracción líquido-líquido. La generación de esas alternativas se basó en la aplicación del método gráfico-teórico basado en P-graphics (Friedler et al., 1992). La configuración seleccionada con el valor más bajo del costo anual total se muestra en la Figura 3.2. El diagrama de flujo está compuesto por una columna de extracción líquido-líquido seguido de tres columnas de destilación, la primera realiza la recuperación del disolvente y las dos últimas son para la purificación de los productos.

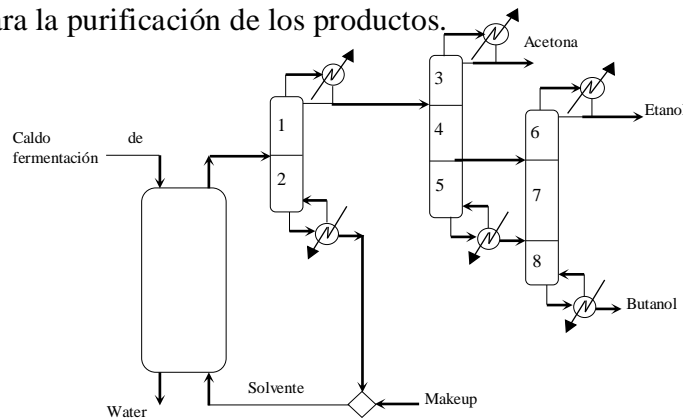


Figura 3.2 Configuración de referencia híbrida L-L y destilación.

La configuración reportada en la Figura 3.2 representa la secuencia de referencia utilizada para la generación de alternativas. La metodología utilizada para predecir las configuraciones alternativas se basa en la introducción de acoplamiento térmico, transposición en las secciones de la columna, intensificación del proceso. Este procedimiento ya se aplicó con éxito para la separación de bioetanol por medio de destilación extractiva (Errico et al., 2013a, 2013b).

3.4.1. Configuraciones térmicamente acopladas

A partir de la configuración de referencia de la Figura 3.2 es posible obtener las tres secuencias acopladas térmicamente reportadas en la Figura 3.3. Uno o más acoplamiento térmico se han introducido en lugar de condensadores y/o rehedidores asociados a las corrientes de “no-productos”. De esta manera la configuración de la Figura 3.3 (a) se

obtuvo mediante la sustitución del condensador de la columna de recuperación del disolvente con un acoplamiento térmico. En la Figura 3.3 (b) el rehervidor de la segunda columna de destilación se sustituye con un acoplamiento térmico y en la Figura 3.3 (c) tanto condensador y rehervidor se han eliminado.

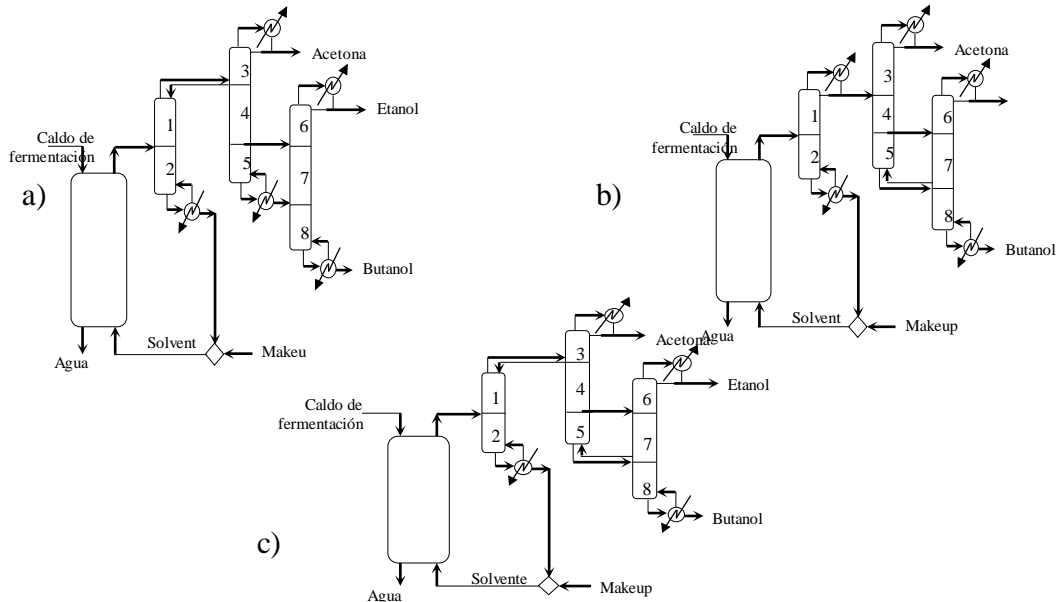


Figura 3.3 Secuencias térmicamente acopladas.

3.4.2. Configuraciones termodinámicamente equivalentes

Cada vez que se introduce un acoplamiento térmico, hay secciones de columna, donde el condensador y/o el rehervidor proporcionan una relación de reflujo común. Al mover esta sección de la columna es posible generar las alternativas termodinámicamente equivalentes reportadas en la Figura 3.4. Cinco combinaciones son posibles. La Figura 3.4 (a) se obtuvo a partir de la secuencia térmicamente acoplada de la Figura 3.3 (a), la sección 3 se mueve por encima de la sección 1. Siguiendo el mismo procedimiento, la Figura 3.5 (b), se ha generado moviendo la sección 8 por debajo de la sección 5. Las configuraciones mostradas en las Figura 3.4 (c-e) se obtiene a partir de la secuencia de la Figura 3.3 (c), donde la presencia de dos acoplamientos térmicos hace que las secciones 3 y 8 sean simultáneamente movibles.

3.4.3. Configuraciones intensificadas

Las secuencias intensificadas son las que realizan una tarea definida de separación con un número reducido de equipos en comparación con las configuraciones tradicionales. El procedimiento para generar las secuencias intensificadas, es partir de las configuraciones termodinámicamente equivalentes por eliminación de secciones de las columnas individuales definidas como secciones de transporte (Errico et al., 2012; Errico et al., 2009). En este caso particular, las secuencias termodinámicamente equivalentes de la Figura 3.4 no contienen secciones de columna individuales debido a la presencia de la corriente lateral. Sin embargo, la corriente lateral no está asociada a la separación de una corriente de producto y la sección de la columna correspondiente puede ser eliminada para generar las nuevas secuencias reportadas en la Figura 3.5. Por ejemplo, la configuración mostrada en la Figura 3.5 (a) se obtuvo de la secuencia de la Figura 3.4 (a)

por eliminación de las secciones 4 y 5 y conectando la columna de recuperación del disolvente a la columna de separación de etanol/butanol. El mismo principio se ha utilizado para las secuencias de las Figuras 3.4 (b-e).

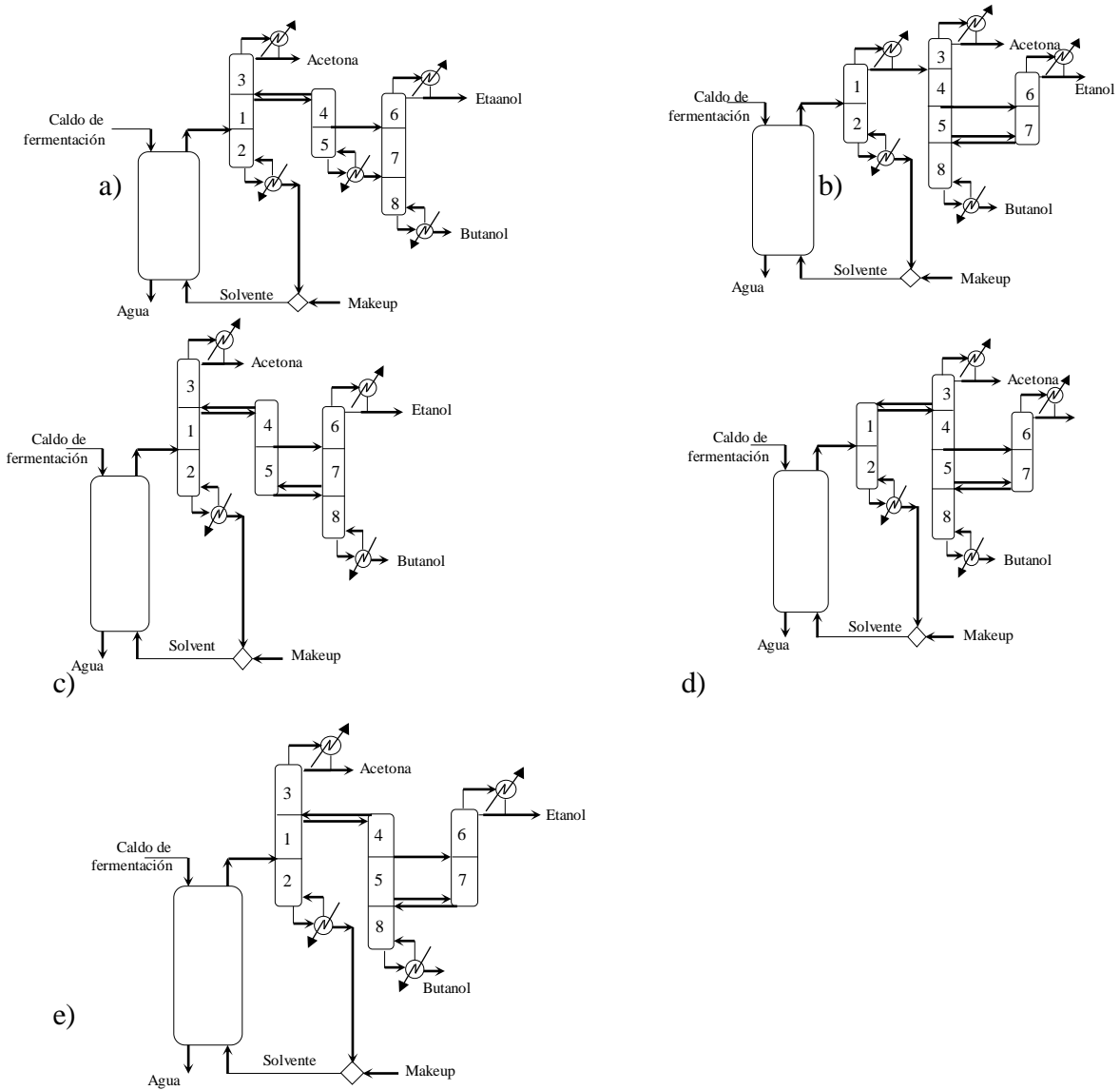
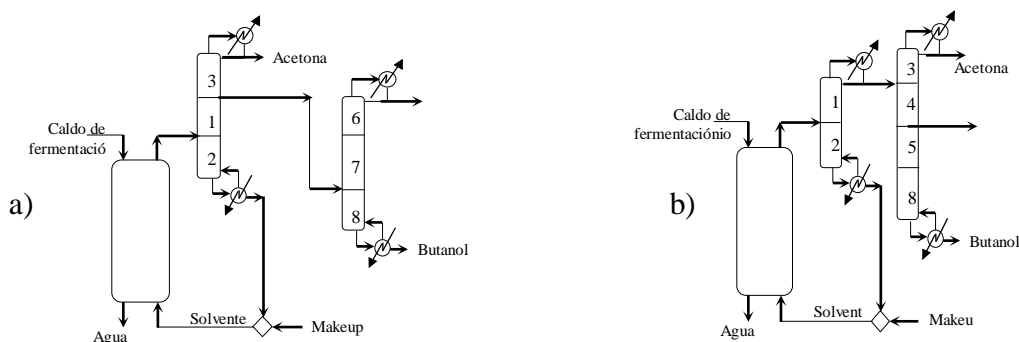


Figura 3.4 Configuraciones termodinámicamente equivalentes.



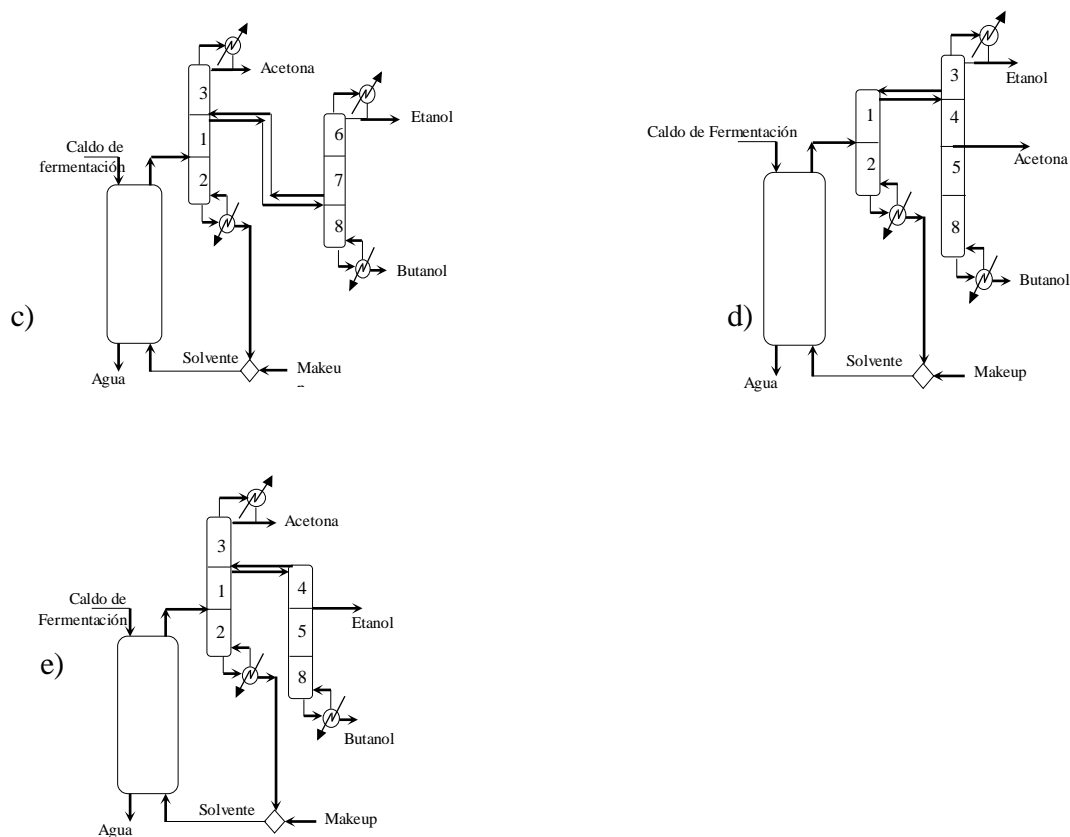


Figura 3.5 Configuraciones Intensificadas.

3.5. Diseño y simulación de las configuraciones alternativas para purificar biobutanol

Con el fin de probar las secuencias propuestas, los diseños se simularon mediante Aspen Plus V7.2. El primer paso en la simulación de las nuevas alternativas de separación, es la definición de los componentes de la alimentación. La composición de caldo, que se utiliza para modelar todas las nuevas alternativas de separación, fue elegido de acuerdo con el último desarrollo de Wu et al. (2007). Los parámetros físicos de alimentación y su composición se indicaron en el Capítulo 2 (Tabla 2.1)

De acuerdo con Van der Merwe et al. (2013) el modelo termodinámico NRTL-HOC fue seleccionado para todas las simulaciones. El disolvente seleccionado fue n-hexil acetato para la extracción líquido-líquido.

Las purzas mínimas requeridas fueron 99.5% en peso para el biobutanol, 99.5% en peso para la acetona y 95.0% en peso para el etanol. El diseño de referencia y las secuencias alternativas se diseñaron minimizando simultáneamente dos funciones objetivo; el costo total anual y un índice ambiental. Las funciones objetivo y el método de optimización se describen a continuación.

3.5.1. Función objetivo económica

El costo anual total (TAC) fue el índice considerado para la evaluación económica de los diseños.

$$TAC = \frac{\text{Costos de capital}}{\text{Periodo de inversion}} + \text{Costos de operación} \quad (3.1)$$

La minimización de esta función objetivo está sujeta a las recuperaciones y purezas requeridas en cada corriente de producto, es decir:

$$\text{Min (TAC)} = f(N_{tn}, N_{fn}, R_{rn}, F_{rn}, F_{vn}, F_{ln}, D_{cn}) \quad (3.2)$$

$$\text{Sujeto a } \vec{y}_m \geq \vec{x}_m$$

Donde N_{tn} son etapas totales de columna, N_{FN} es la etapa de alimentación de todas las corrientes de la columna, R_{rn} es la relación de reflujo, F_{rn} es el flujo de destilado, F_{vn} es el flujo de vapor en configuraciones térmicamente acopladas, F_{ln} es el flujo de líquido en configuraciones térmicamente acopladas y D_{cn} es el diámetro de la columna, y x_m y y_m son vectores de purezas obtenidos y requeridos para los componentes M , respectivamente. Los costos de capital se evaluaron siguiendo el procedimiento reportado por Turton et al. (2009).

3.5.2. Función objetivo Ambiental

El impacto ambiental se midió a través del Eco-indicador 99, basado en la metodología del análisis del ciclo de vida introducida por Geodkoop y Spriensma (2001) definida como sigue:

$$\text{Min (Eco indicator)} = \sum_b \sum_d \sum_{k \in K} \delta_d \omega_d \beta_b \alpha_{b,k} \quad (3.3)$$

Dónde β_b representa la cantidad total de producto químico b liberada por unidad de flujo de referencia debido a las emisiones directas, $\alpha_{b,k}$ es el daño causado en la categoría k por unidad de producto químico b liberada al medio ambiente, ω_d es un factor de ponderación para daños en la categoría D , y δ_d es el factor de normalización de los daños de categoría d . En la metodología de Eco-indicador 99, once categorías de impacto son considerados.

3.5.3. Estrategia de optimización

Para la evaluación de las 2 funciones objetivo se utilizó un método estocástico de optimización, Evolución Diferencial con Lista Tabú. La implementación del algoritmo de optimización se realizó mediante una plataforma híbrida usando Microsoft Excel y Aspen Plus descrita previamente en el capítulo 2. El método DETL operó con los siguientes parámetros: 200 individuos, 500 generaciones, una lista Tabú de 50% de los individuos totales, un radio Tabú de 2.5×10^{-6} , 0.80 y 0.6 para las fracciones cruce y mutación, respectivamente. Estos parámetros se obtuvieron de la literatura y a través de un proceso de ajuste a través de cálculos preliminares (Srinivas y Rangaiah, 2007).

3.6. Resultados

En esta sección los resultados obtenidos para las diferentes alternativas son presentados y se compararon con el fin de seleccionar la configuración óptima.

3.6.1. Configuraciones basadas en destilación

Una comparación directa entre las dos alternativas presentadas en las Figuras 3.1 (a) y 3.1 (b) no se puede hacer fácilmente, ya que hay algunas diferencias en la pureza máxima alcanzada por los productos. En el diagrama de flujo de la Figura 3.1 (a) el etanol se obtiene con una pureza de 93.05% en peso debido a la limitación del azeótropo. En general, el 100% de acetona y butanol, 99.68% de agua y 99.08% de etanol se recuperan

en la configuración de la Figura 3.1 (a). En el diagrama de flujo reportado en la Figura 3.1 (b) el etanol no se recupera en una concentración elevada, sólo 51.63% en peso se alcanza en el destilado de la tercera columna. Sólo el 54.61% y 38.15% de agua y etanol se recuperan respectivamente. Se obtienen mejores resultados para la acetona ya que se recupera 99.98%, para el butanol, que representa el producto principal, el 68.37% se recupera en el diagrama de flujo considerado.

El diseño detallado se muestra en las Tablas 3.1 y 3.2 Los resultados para el TAC y el Eco indicador 99 se muestran en la Tabla 3.3. Se puede observar que la configuración 1 (b) tiene un TAC 2.98% menor que el diagrama de flujo 1 (a), aunque, como se evidencia antes, el etanol no está recuperado a una concentración útil, y las recuperaciones de productos son más bajas en comparación con la configuración de la Figura 3.1 (a).

Tabla 3.1 Parámetro de diseño para la Figura 3.1 a).

	C1	C2	C3	Stripper 1	Stripper 2
Número de etapas	11	56	72	17	10
Relación de reflujo	1.377	23.105	18.460	---	---
Etapas de alimentación	6	47	24	1	10.889
Diámetro (m)	0.889	0.850	0.602	0.751	0.835
Presión de operación (kPa)	101.353	101.353	101.353	101.353	101.353
Flujo de destilado (kg h⁻¹)	32.444	8.041	7.689	10.760	10.739
Carga del condensador (kW)	25.393	28.258	21.159	---	---
Carga del rehervidor (kW)	27.325	28.608	21.153	5.794	5.493

Tabla 3.2. Parámetros de diseño para la figura 1 b).

	C1	C2	C3	C4
Número de etapas	11	27	41	8
Relación de reflujo	1.377	12.873	23.466	14.857
Etapas de alimentación	6	22	14	6
Diámetro (m)	0.889	0.896	1.168	1.297
Presión de operación (kPa)	101.353	101.353	101.353	101.353
Flujo de destilado (kg h⁻¹)	32.444	7.728	0.244	6.408
Carga del condensador (kW)	25.096	15.549	2.005	36.681
Carga del rehervidor (kW)	28.587	15.784	2.006	36.793

Tabla 3.3 Costo total anual y Eco-indicador 99 para las configuraciones de las Figuras 1-5.

Configuración	TAC (\$/año)	Eco-Indicador (Puntos/año)
1(a)	454602	17728
1(b)	423157	16684
2	128785	13016
3(a)	117503	12461
3(b)	118767	13350
3(c)	103083	11641
4(c)	104353	11814
4(d)	104215	11570
4(e)	104576	11893
5(c)	119839	19684
5(d)	101012	16680
5(e)	99110	15594

3.6.2. Estructura híbrida de extracción líquido-líquido y destilación (caso de referencia)

La configuración mostrada en la Figura 3.2 representa el diseño de referencia para la comparación con todas las alternativas. El diseño detallado junto con el consumo de energía se reporta en la Tabla 3.4. Se consideró como fase de vapor la corriente lateral que conecta la segunda y la tercera columna. La acetona se recuperó con una pureza del 99.78% en peso, 95.95% en peso para el etanol y 99.92% en peso para el butanol. El valor del TAC de esta configuración híbrida es menos de un cuarto en comparación con la mejor alternativa de destilación, por otra parte una reducción del 36% de la Eco-indicador también se observa de acuerdo con los datos reportados en la Tabla 3.2. Es evidente que los diagramas de flujo basados únicamente en destilación no son competitivos debido a las purezas más bajas obtenidas en la corriente de etanol, la cantidad de flujos de residuos generados, la baja recuperación, el valor del costo total anual y finalmente también el Eco-Indicador. El frente de Pareto obtenido del diseño de referencia se muestra en la Figura 3.6.

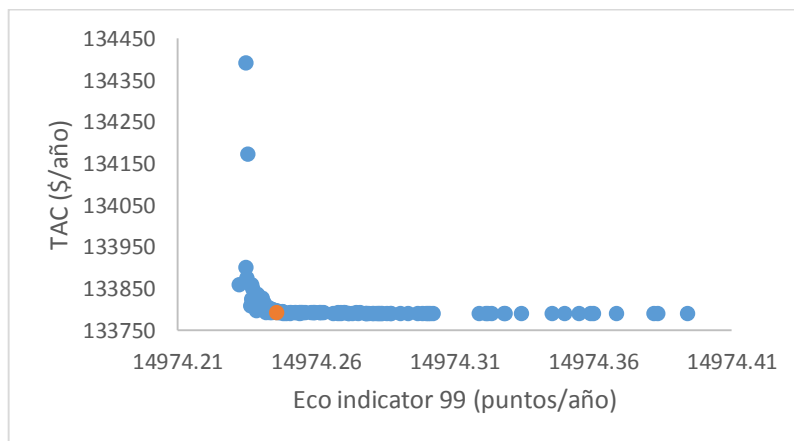


Figura 3.6 Frente de Pareto para el diseño de referencia.

Tabla 3.4 Parámetros de diseño para la configuración de referencia.

	Extractor	C1	C2	C3
Numero de etapas teóricas	5	26	46	20
Relación de reflujo	---	0.905	6.034	14.836
Etapas de alimentación	1	13	32	5/15
Etapas de alimentación del solvente	5	---	---	---
Etapas de salida lateral	---	---	44	---
Diámetro (m)	0.335	0.322	0.325	0.292
Presión de operación (kPa)	101.353	101.353	101.353	101.353
Flujo de destilado (kg h ⁻¹)	---	21.687	7.694	0.333
Flujo de corriente lateral (kg h ⁻¹)	---	---	1.901	---
Flujo de solvente (kg h ⁻¹)	708.549	---	---	---
Flujo de solvente fresco (kg h ⁻¹)	0.709	---	---	---
Carga de condensador (kW)	---	7.284	7.736	1.239
Carga del rehervidor (kW)	---	65.919	8.428	0.907

3.6.3. Configuraciones térmicamente acopladas

Las configuraciones térmicamente acopladas presentadas en la Figura 3.3 se consideraron por su potencial en la reducción del gasto energético. La comparación desde el punto de vista económico y ambiental de las tres alternativas se muestra en la Tabla 3.3. Se observa que desde el punto de vista económico, todas las opciones tienen un valor inferior de TAC en comparación con la configuración de referencia. En particular, la mejor configuración térmicamente acoplada es la reportada en la Figura 3.3 (c) donde se elimina el condensador de la primera columna y el rehervidor de la tercera. En este caso, el TAC es 24.5% menos y el Eco-Indicador 11.8% menor en comparación con la configuración híbrida de referencia de la Figura 3.6. La Figura 3.7 muestra el frente de Pareto para la Figura 3.3(c), donde se observa la competencia entre las funciones objetivo. En referencia al Eco-indicador 99; el 95.63% de su valor es debido al vapor utilizado en el rehervidor de las columnas, el 3.24% a la electricidad utilizada y el 1,13% a los materiales de construcción. El diseño detallado de un punto del frente de Pareto de la configuración 3 (c) se muestra en la Tabla 3.5. Ya que los resultados obtenidos, mostraron que la configuración 3 (c) mostró mejores valores de TAC y Eco-indicador 99, se espera que las configuraciones derivadas de esta secuencia, sean las más prometedoras en referencia a las funciones objetivo evaluadas.

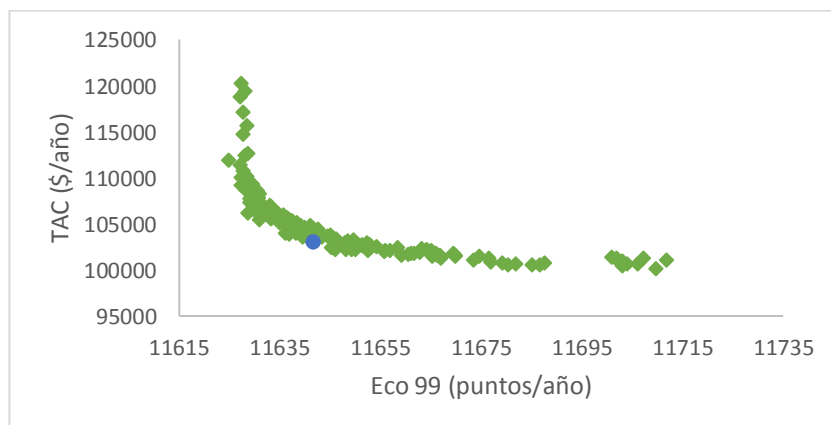


Figura 3.7 Frente de Pareto para la configuración 3C.

Tabla 3.5 Parámetros de diseño para la configuración 3C.

	Extractor	C1	C2	C3
Numero de etapas teóricas	5	26	46	20
Relación de reflujo	---	---	5.424	14.631
Etapas de alimentación	1	13	32	5/15
Etapas de alimentación del solvente	5	---	---	---
Etapas de salida lateral	---	---	44	---
Diámetro (m)	0.335	0.321	0.325	0.287
Presión de operación (kPa)	101.353	101.353	101.353	101.353
Flujo de destilado (kg h ⁻¹)	---	---	7.716	0.332
Flujo de corriente lateral (kg h ⁻¹)	---	---	14.978	9.139
Flujo de solvente (kg h ⁻¹)	---	---	2.900	---
Flujo de solvente fresco (kg h ⁻¹)	708.465	---	---	---
Carga de condensador (kW)	0.709	---	---	---
Carga del rehervidor (kW)	---	0.000	7.096	1.214
Numero de etapas teóricas	---	65.082	0.000	2.222

3.6.4. Configuraciones Termodinámicamente Equivalentes

Una vez que la configuración de la Figura 3.3 (c) se identificó como la mejor alternativa de las secuencias térmicamente acopladas, se consideraron las configuraciones termodinámicamente equivalentes reportados en las Figuras 3.4 (c), 3.4 (d) y 3.4 (e).

Los valores de TAC y los valores del Eco-Indicador se resumen en la Tabla 3.3. Es posible notar que todas las configuraciones termodinámicamente equivalentes tuvieron un mejor rendimiento que la configuración híbrida de referencia. Entre todas las configuraciones termodinámicas equivalentes, la reportada en la Figura 3.4 (d) exhibe los mejores valores de TAC y el frente de Pareto de dicho diseño se muestra en la Figura 3.8. Sin embargo, la configuración térmicamente acoplada de la Figura 3.3 (c) sigue siendo la mejor alternativa en cuanto al TAC y Eco-indicador se refiere.

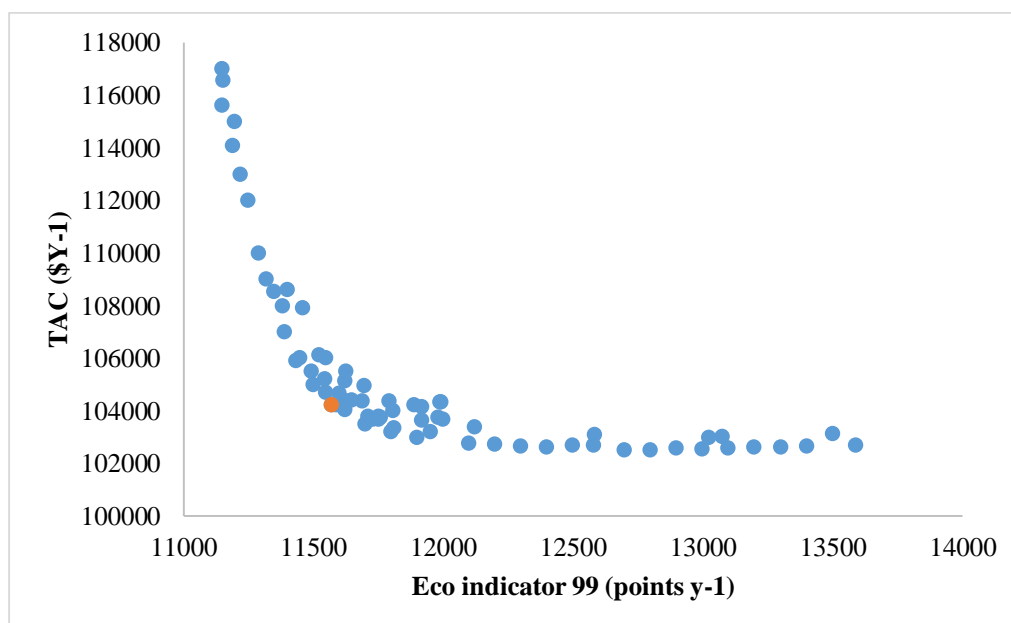


Figura 8. Frente de Pareto para la configuración 4D.

3.6.5. Configuraciones intensificadas

En esta sección sólo se consideraron las configuraciones intensificación derivadas de las alternativas termodinámicamente equivalentes discutidos en el párrafo anterior. Los índices de comparación para las alternativas reportados en las Figuras. 3.5 (c-e) se resumen en la Tabla 3.3. Considerando los valores de TAC, todas las alternativas intensificadas tienen un valor más bajo en comparación con la configuración de referencia de la Figura 3.2. En particular la configuración de la Figura 3.5 (e) tiene el valor de TAC más bajo entre todas las alternativas. Comparando con la mejor configuración térmicamente acoplada de la Figura 3.3 (c), tiene 15% de ahorro en el TAC con un aumento de 25% en el Eco-indicador. El valor más alto del Eco-indicador se debe al aumento en la carga del rehervidor en la configuración intensificada. El diseño detallado de la configuración en la Figura 3.5 (e) se reporta en la Tabla 3.5 y el frente de Pareto se muestra en la Figura 3.9.

Tabla 3.6. Parámetros de diseño para la configuración 5C.

	Extractor	C1	C2
Número de etapas	5	58	20
Relación de reflujo	---	27.182	---
Etapas de alimentación	1	45	---
Etapas de alimentación de solvente	5	---	---
Etapas de corriente lateral	---	---	12
Diámetro (m)	0.335	0.323	0.324
Presión de operación (kPa)	1013.53	1013.53	1013.53
Flujo de destilado (kg h ⁻¹)	---	7.711	---
Flujo de acoplamiento térmico (kg h ⁻¹)	---	118.621	---
Flujo de corriente lateral (kg h ⁻¹)	---	---	0.336
Flujo de solvente (kg h ⁻¹)	708.289	---	---
Solvente fresco (kg h ⁻¹)	0.684	---	---
Carga del Condensador (kW)	---	31.094	0.000
Carga del rehervidor (kW)	---	65.642	24.517
TAC (\$año ⁻¹)		99110	
Eco-Indicador (puntos año ⁻¹)		15594	

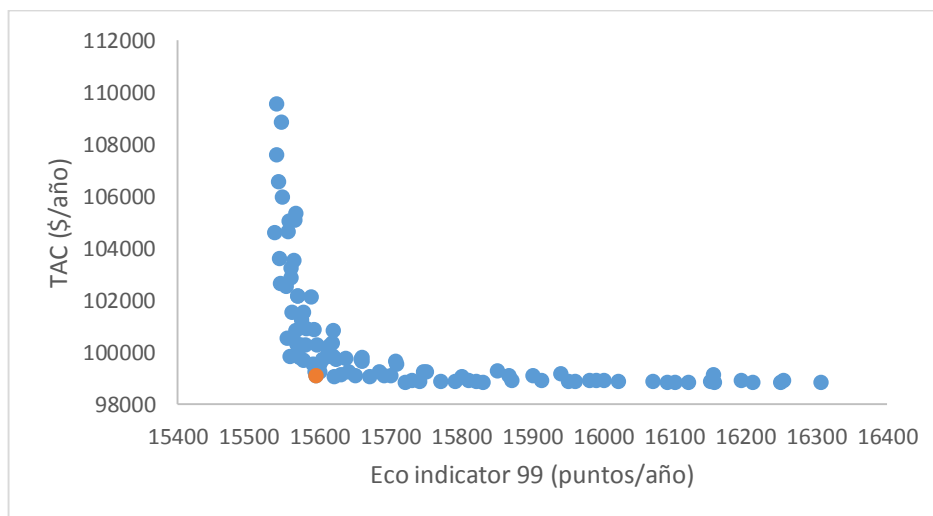


Figura. 3.8 Frente de Pareto para la configuración 5E.

3.7. Conclusiones

El butanol producido por procesos de fermentación representa una alternativa al producido por la ruta petroquímica. En capítulo se presentaron diferentes alternativas de purificación, todas ellas incluyendo una columna de extracción líquido-líquido. Se propusieron secuencias térmicamente acopladas, termodinámicamente equivalentes y configuraciones intensificadas. En comparación con la configuración de referencia, todas las nuevas alternativas presentaron un valor de TAC inferior. En particular, la configuración térmicamente acoplada 3 (c) con dos acoplamientos térmicos presenta un ahorro de 24.5% en el TAC y una reducción de 11.8% del Eco-indicador en comparación con el diseño de referencia. Además, entre las estructuras intensificadas, el diseño de la Figura 3.5 (e) mostró una reducción del 43% del TAC, pero con un aumento del 16.5% en el Eco-indicador.

Los resultados discutidos son válidas para el caso de composición de la alimentación específica considerada, pero hay que destacar que la generación de alternativas es un procedimiento general reproducible para cualquier otra composición de la alimentación (Errico et al. 2016).

3.8. Referencias

Abbas HA, Sarker R, Newton C. PDE: A Pareto frontier differential evolution approach for multi-objective optimization problems. *IEEE Conference on Evolutionary Computation* 2001; 2: 971-978.

Abdehagh N, Tezel FH, Thibault J. Separation techniques in butanol production: Challenges and developments. *Biomass and Bioenergy* 2014; 60: 222-246.

Bonilla-Petriciolet A, Sharma S, Rangaiah GP. Phase equilibrium data reconciliation using multi-objective differential evolution with Tabú list. In: *Multi-Objective Optimization in Chemical Engineering: Developments and Applications*. Ed. John Wiley & Sons; 2013. p. 267-292.

Avilés Martínez A, Saucedo-Luna J, Segovia-Hernandez JG, Hernandez S, Gomez-Castro FI, Castro-Montoya AJ. Dehydration of Bioethanol by Hybrid Process Liquid-Liquid Extraction/Extractive Distillation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2012; 51: 5847-5855.

Chen CL, Che PY, Chen BY, Lee WJ, Lin CY, Chang JS. Biobutanol production from agriculture waste by an acclimated mixed bacterial microflora. *Applied Energy* 2012; 100: 3-9.

Dadgar AM, Foutch GL. Improving the acetone-butanol fermentation process with liquid-liquid extraction. *Biotechnology Progress* 1988; 4: 36-39.

Deb K. *Multi-objective optimization using evolutionary algorithms*. New York: John Wiley & Sons; 2011

Directive 2003/30/EC of the European Parliament and the Council of 8 May 2003 on the promotion of the use of biofuels or other renewable fuels for transport.

Doherty MF, Malone MF. *Conceptual Design of Distillation Systems*. McGraw-Hill, New York; 2001.

Dürre P. Biobutanol: An attractive biofuel. *Biotechnology Journal* 2007; 2: 1525-1534.

- Errico M, Rong BG, Tola G, Spano M. Optimal synthesis of distillation systems for bioethanol separation. Part 1: Extractive distillation with simple columns. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2013a; 52: 1612-1619.
- Errico M, Rong BG, Tola G, Spano M. Optimal synthesis of distillation systems for bioethanol separation. Part 2: Extractive distillation with complex columns. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2013b; 52: 1620-1626.
- Errico M, Rong BG, Tola G, Turunen I. A method for systematic synthesis of multicomponent distillation systems with less than N-1 columns. *Chemical Engineering and Processing* 2009; 48: 907-920.
- Errico M, Rong BG. Modified simple column configurations for quaternary distillations. *Computers and Chemical Engineering* 2012; 31: 160-173.
- Ezeji TC, Karcher PM, Qureshi N, Blaschek HP. Improving performance of a gas stripping-based recovery system to remove butanol from *Clostridium beijerinckii* fermentation. *Bioprocess and Biosystems Engineering* 2005; 27: 207-214.
- Ezeji TC, Qureshi N, Blaschek HP. Butanol fermentation research: upstream and downstream manipulations. *Chemical Research* 2004; 4: 305-314.
- Friedler F, Tarjan K, Huang YW, Fan LT. Graph-theoretic approach to process synthesis: axioms and theorems. *Chemical Engineering Science* 1992, 47: 1973-1988.
- Geodkoop M, Spriensma R. The eco-indicator 99. A damage oriented for life cycle impact assessment. Methodology report and manual for designers; Technical report, PRe Consultants, Amersfoort, The Netherlands; 2001
- Gibbs DF. The rise and fall (...and rise?) of acetone/butanol fermentations. *Trends in Biotechnology* 1983; 1: 12-15.
- Glover F. Tabú search-Part I. *ORSA Journal of Computing* 1989; 3:190-206.
- Liu J, Fan LT, Seib P, Friedler F, Bertok B. Downstream process synthesis for biochemical production of butanol, ethanol and acetone from grains: Generation of optimal and near optimal flowsheets with conventional operating units. *Biotechnology Progress* 2004; 20: 1518-1527.
- Jee KY, Lee YT. Preparation and characterization of siloxane composite membranes for n-butanol concentration from ABE solution by pervaporation. *Journal of Membrane Science* 2014; 456: 1-10.
- Kaminski W, Tomczak E, Gorak A. Biobutanol-production and purification methods. *Ecological Chemistry and Engineering S* 2011; 18: 31-36.
- Keller GE, Bryan PF. Process engineering moving in new directions. *Chemical Engineering Progress* 2000; 96: 41-50.
- Kraemer K, Harwardt A, Bronneberg R, Marquardt W. Separation of butanol from acetone-butanol-ethanol fermentation by a hybrid extraction-distillation process. *Computers and Chemical Engineering* 2011; 35: 949-963.
- Krishna Murty R, Rao CV. Perforated-plate liquid-liquid extraction towers. Effect of plate spacing in the methyl isobutyl ketone-butyric acid-water system. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 1968; 7: 166-172.

- Kumar M, Goyal Y, Sarkar A, Gayen K. Comparative economic assessment of ABE fermentation based on cellulosic and non-cellulosic feedstocks. *Applied Energy* 2012; 93: 193-204.
- Madavan NK. Multiobjective optimization using a Pareto differential evolution approach. *IEEE Congress on Evolutionary Computation* 2002; 2: 1145-1150.
- Mariano AP, Borba Costa CB, de Franceschi de Angelis D, Maugeri Filho F, Pires Atala DI, Wolf Maciel MR, Maciel Filho R. Optimization of a continuous flash fermentation for butanol production using the response surface methodology. *Chemical Engineering Research and Design* 2010; 88: 562-571.
- Mariano AP, Keshtkar MJ, Atala DIP, Maugeri Filho F, Wolf Maciel MR, Maciel Filho R, Stuart P. Energy requirements for butanol recovery using the flash fermentation technology. *Energy Fuels* 2011; 25: 2347-2355.
- Marlatt JA, Datta R. Acetone-butanol fermentation process development and economic evaluation. *Biotechnology Progress* 1986; 2: 23-28.
- Matar S, Hatch LF. Chemicals Based on Propylene. Chapter eight, *Chemistry of Petrochemical Processes* 2nd Edition, Elsevier Inc; 2001. p. 213-237.
- Oudshoorn A, van der Wielen LAM., Straathof AJJ. Assessment of options for selective 1-butanol recovery from aqueous solution. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2009; 48: 7325-7336.
- Peters MS, Timmerhaus KD, West RE. *Plant design and economics for chemical engineers*. Fifth Ed. McGraw-Hill; 2004.
- Qureshi N, Hughes S, Maddox IS, Cotta MA. Energy-efficient recovery of butanol from model solutions and fermentation broth by adsorption. *Bioprocess and Biosystems Engineering* 2005; 27: 215-222.
- Qureshi N, Blaschek HP. ABE production from corn: a recent economic evaluation. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology* 2001; 27: 292-297.
- Roffler SR, Blanch HW, Wilke CR. In situ extractive fermentation of acetone and butanol. *Biotechnology and Bioengineering* 1988; 31: 135-143.
- Roffler S, Blanch HW, Wilke CR. Extractive fermentation of acetone and butanol: Process design and economic evaluation. *Biotechnology Progress* 1987; 3: 131-140.
- Rong BG, Kraslawski A, Turunen I. Synthesis and optimal design of thermodynamically equivalent thermally coupled distillation systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004; 43: 5904-5915.
- Sanchez Ramirez E, Quiroz Ramirez JJ, Segovia Hernandez JG, Hernandez S, Bonilla Petriciolet A. Process alternatives for biobutanol purification: design and optimization. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015; 54: 351-358.
- Sharma S, Rangaiah GP. A hybrid multi-objective optimization algorithm. *International Symposium on Design, Operation and Control of Chemical Processes, PSE Asia* 2010; 1494-1503.
- Sharma S, Rangaiah GP. Multi-objective optimization of a bio-diesel production process. *Fuel* 2013; 103, 269-277.

- Srinivas M, Rangaiah GP. Differential Evolution with Tabú list for global optimization and its application to phase equilibrium and parameter estimation problems. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007; 46: 3410-3421.
- Swana J, Yang Y, Behnam M, Thompson R. An analysis of net energy production and feedstock availability for biobutanol and bioethanol. *Bioresource Technology* 2011; 102: 2112-2117.
- Storn R, Price K. Differential evolution – a simple and efficient heuristic for global optimization over continuous spaces. *Journal of Global Optimization* 1997; 11: 341-359.
- Turton R, Bailie RC, Whiting WB, Shaeiwitz JA. Analysis, synthesis, and design of chemical processes. Third Ed. USA: Pearson Education, Inc; 2009.
- Van der Merwe AB, Cheng H, Gorgens JF, Knoetze JH. Comparison of energy efficiency and economics of process designs for biobutanol production from sugarcane molasses. *Fuel* 2013; 105: 451-458.
- Weizmann C. Production of acetone and alcohol by bactebiological processes. US 1315585; 1916.
- Wu M, Wang M, Liu J, Huo H. Life-Cycle Assessment of Corn-Based Biobutanol as a Potential Transportation Fuel. ANL/ESD/07-10; 2007.
- Yang X, Tsai, GJ, Tsao GT. Enhancement of in situ adsorption on the acetone-butanol fermentation by *Clostridium acetobutylicum*. *Separation Technology* 1994; 4: 81-92.

Capítulo 4

Propiedades de Control de Procesos Híbridos para Separar Butanol

Resumen

Recientemente, algunas preocupaciones ambientales y económicas han estimulado el uso de biocombustibles como una fuente de energía alternativa. El butanol producido por fermentación ha atraído el interés de los grupos de investigación ya que las propiedades fisicoquímicas que presentan bastantes mejoras en comparación con el etanol. Recientes estudios han propuesto un número importante de alternativas para separar y purificar el biobutanol. Esos diseños ofrecen ahorros económicos y energéticos, de igual forma una disminución en el impacto ambiental. En este capítulo se realizó un estudio comparativo de las propiedades de control de varios procesos de separación híbridos, destacando diseños térmicamente acoplados, termodinámicamente equivalentes e intensificados. Todos esos diseños fueron probados bajo un estudio riguroso a lazo cerrado y un análisis a lazo abierto utilizando la técnica de descomposición en valores singulares. Los resultados indicaron que bajo el análisis a lazo cerrado la configuración intensificada 5E mostró las mejores propiedades dinámicas. De igual forma, el diseño intensificado 5E, el cual ofrece mayores ahorros energéticos, mostró mejores propiedades de control bajo el análisis a lazo abierto.

4.1. Introducción

A pesar de que el proceso de fermentación ABE es un proceso bastante bien conocido desde el primer reporte hecho por Louis Pasteur en 1861 (Errico et al., 2016), la dinámica y propiedades de control envueltas en la separación de la mezcla ABE no ha sido explorada del todo. Luyben (2008) estudió el control asociado a una mezcla formada por n-butanol y agua, sin embargo, solo la interacción entre esos dos componentes fue considerada. Mariano et al. (2010) presentó un modelo matemático para establecer el comportamiento dinámico de una fermentación flash para la producción de butanol, más un estudio que involucre la sección de separación no ha sido realizado. Dicho lo anterior, un estudio de controlabilidad de un escenario más completo debe ser realizado.

Considerando lo anterior, el objetivo de este capítulo es realizar un análisis de las propiedades teóricas de control de 10 esquemas (Ver Figura 3.2-3.5). Dichos diseños fueron propuestos por Errico et al. (2016) para separar un efluente proveniente de fermentación y que contiene acetona, butanol y etanol, mediante procesos híbridos, con la ayuda de acetato de hexilo como agente extractante. El análisis fue realizado a través de la aplicación de la técnica de descomposición en valores singulares seguido de un análisis a lazo cerrado considerando cambios en el punto nominal de operación o set point utilizando un controlador de tipo PI para controlar las perturbaciones realizadas.

4.2. Diseños analizados y caso de estudio

Diez diseños han sido considerados y evaluados bajo una estrategia de control a lazo cerrado (Ver Figura 3.2-3.5). El primer diseño analizado es mostrado en la Figura 3.2, el cual considera una columna de extracción líquido-líquido utilizando acetato de hexilo como agente extractante, observe también que este diseño es considerado como configuración de referencia para los otros diseños. Una vez separado el azeótropo, tres columnas de destilación realizan la purificación de la mezcla ABE y la recuperación del

extractante. Considerando el caso de referencia de la Figura 3.2, algunos acoplamientos térmicos fueron introducidos al sustituir rehervidores y condensadores por corrientes de material por donde no se obtiene un producto, produciendo los diseños presentes en la Figura 3.3, debido a la introducción de los acoplamientos térmicos, varias secciones proveen una relación de reflujo común, por lo que fue posible remover algunas secciones para poder generar alternativas termodinámicamente equivalentes presentes en la Figura 3.4. Finalmente se obtuvieron diseños intensificados eliminando algunas secciones de los diseños termodinámicamente equivalentes (Errico et al., 2010).

Antes del análisis dinámico, los diseños fueron obtenidos en una optimización previamente hecha, teniendo como funciones objetivo el costo total anual y el Eco-indicador 99 (Ver Capítulo 3). Se consideró el modelo termodinámico NRTL-HOC para las interacciones entre los componentes de la mezcla a las condiciones de proceso.

4.3. Análisis Dinámico

El análisis de control fue realizado en dos partes, el primer análisis se realizó utilizando la técnica de Descomposición en Valores Singulares (SVD) en toda la frecuencia para obtener un marco comparativo en las propiedades de control de los diseños analizados. La técnica SVD es una herramienta muy útil en teorías de sistemas lineales y forma juega un papel importante en el análisis y diseño de sistemas de control para procesos industriales reales (Moore, 1986). La técnica SVD determina el rango y la condición de una matriz y es muy útil para graficar geométricamente la fortaleza y debilidad de un sistema de ecuaciones (Moore, 1986). Como segundo estudio, se realizó un análisis de control a lazo cerrado bajo escenario de distintas perturbaciones. Este tipo de análisis es muy útil para establecer las propiedades teóricas y el comportamiento dinámico bajo el efecto de un control retroalimentado justo como algunos autores lo han ya realizado (Segovia et al., 2006; Gómez et al., 2008). La metodología para este estudio es similar a la explicada en el capítulo 2.

4.4 Resultados

4.4.1 Análisis a lazo abierto

Como se mencionó anteriormente, los principales parámetros a considerar en el análisis a lazo abierto son el número de condición (γ^*) y el valor singular mínimo (σ_*). La Figura 4.2 muestra los valores de γ^* y σ_* para el caso de referencia y para los diseños térmicamente acoplados. Considerando los diseños que exhibieron los menores valores de número de condición y los valores más grandes del valor singular mínimo, es claro que el diseño térmicamente acoplado A está mejor condicionado para el efecto de perturbaciones en comparación con los casos de referencia y los demás diseños térmicamente acoplados. Sin embargo, note que este buen comportamiento dinámico de la secuencia térmicamente acoplada A solo se observa a bajas frecuencias. Tomando en cuenta estos resultados a lazo abierto, se espera que bajo un control retroalimentado, este mismo diseño muestre las mejores propiedades de control en comparación con los diseños térmicamente acoplados. Por otro lado, considerando los valores del costo total anual (TAC) y de Eco-indicador 99 mostrados en la Tabla 4.1, el diseño térmicamente acoplado A, no es de hecho el diseño ni más barato ni con menor impacto ambiental, en otras palabras, no mostró el suficiente ahorro energético para poder ser equiparable con los diseños térmicamente acoplados B y C.

Tabla 4.1 Valores de TAC y Eco-indicador 99 para los diseños estudiados.

Esquema	TAC (\$ y-1)	Eco-Ind. (Puntos y-1)
Diseño de referencia	128785	13016
Térmicamente acoplada A	117503	12461
Térmicamente acoplada B	118767	13350
Térmicamente acoplada C	103083	11641
Termodinámicamente equivalente C	104353	11814
Termodinámicamente equivalente D	104215	11570
Termodinámicamente equivalente E	104576	11893
Intensificado C	119839	19684
Intensificado D	101012	16680
Intensificado E	99110	15594

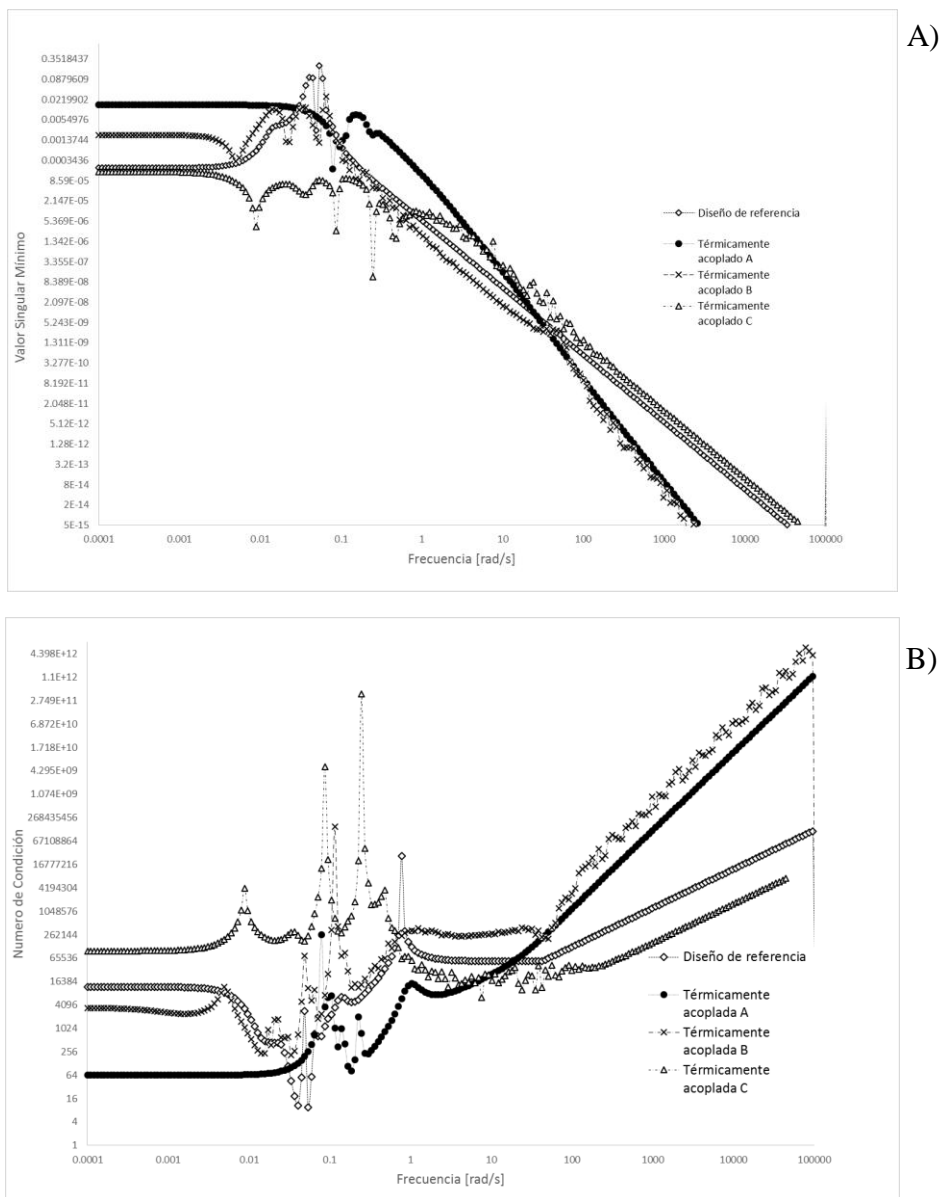


Figura 4.1 Número de condición (B) y valor singular mínimo (A) para el diseño de referencia y secuencias térmicamente acopladas.

Respecto a los diseños termodinámicamente equivalentes, la Figura 4.2 muestra los valores de γ^* y σ_* en el dominio de toda la frecuencia. Es claro que en todo el intervalo de frecuencia, la secuencia térmicamente equivalente E mostró el mejor comportamiento dinámico. Sin embargo, una relación directa entre el TAC y el comportamiento dinámico no es tan evidente como en el caso de los diseños térmicamente acoplados, debido a que la diferencia de valores de TAC y Eco-indicador 99 no es muy grande entre ellos. En este caso el diseño que mostro el peor comportamiento dinámico en toda la frecuencia, fue el diseño termodinámicamente equivalente D.

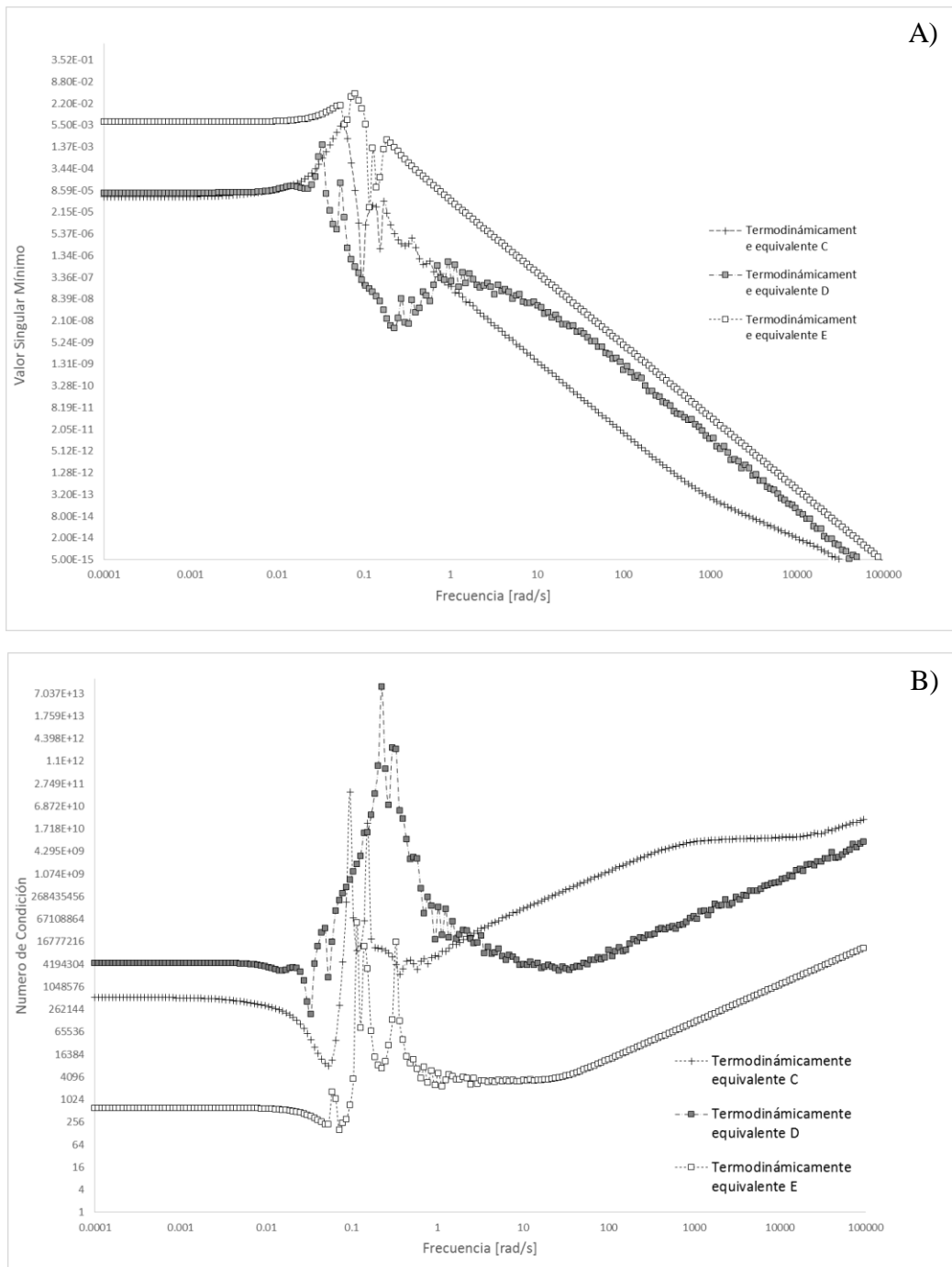


Figura 4.2 Valor singular mínimo (A) y número de condición (B) para las secuencias termodinámicamente equivalentes.

La Figura 4.3 muestra γ^* y σ_* de los diseños intensificados. De manera general, el diseño intensificado E se mostró mejor condicionado a perturbaciones en todo el dominio de la frecuencia, sin embargo, note que en el intervalo de la frecuencia de 0.2 a 21, el diseño intensificado C mostró el mejor comportamiento dinámico. Todos los parámetros de diseño de la secuencia intensificada E, se encuentran en la Tabla 4.2

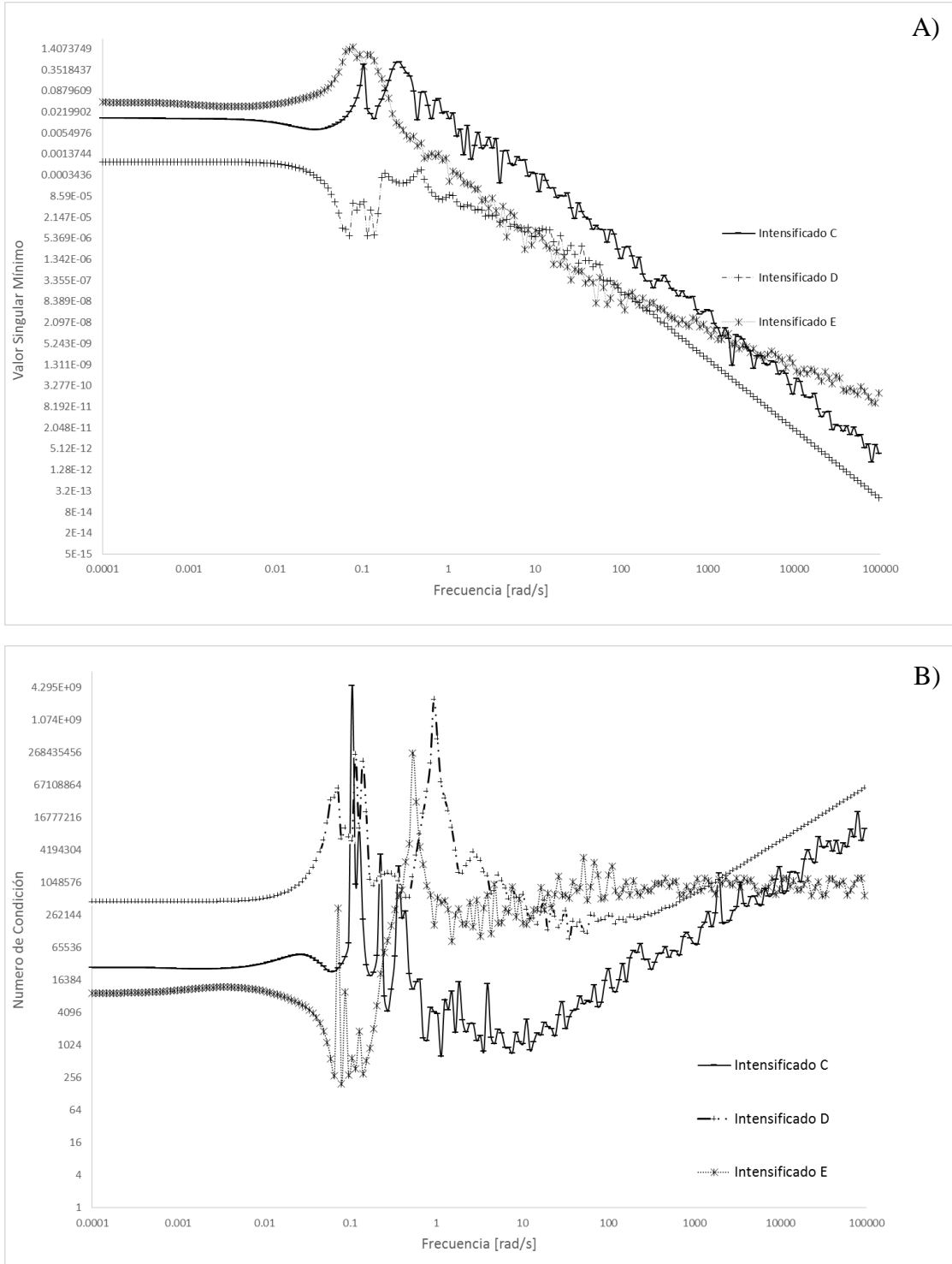


Figura 4.3 Valor singular mínimo (A) y número de condición (B) y para los diseños intensificados.

Finalmente en la Figura 4.4 se compara al mejor diseño de cada categoría (térmicamente acoplado, termodinámicamente equivalente e intensificado). Respecto al valor singular

mínimo, el diseño intensificado E mostro el valor más grande. Este valor es un indicativo de la sensibilidad del sensor asociado a su variable manipulable, en otras palabras se espera que tenga un buen desempeño dinámico bajo un controlador retroalimentado. En lo que respecta al número de condición, el diseño térmicamente acoplado mostró el menor valor representando un sistema de control relativamente fácil y natural. Como conclusiones preliminares del análisis a lazo abierto, se observó un mejoramiento en las propiedades de control cuando en el diseño de referencia se introdujo algún acoplamiento térmico o movimiento de secciones. Además, cuando algunas secciones de columna se eliminaron, las propiedades de control nuevamente mejoraron.

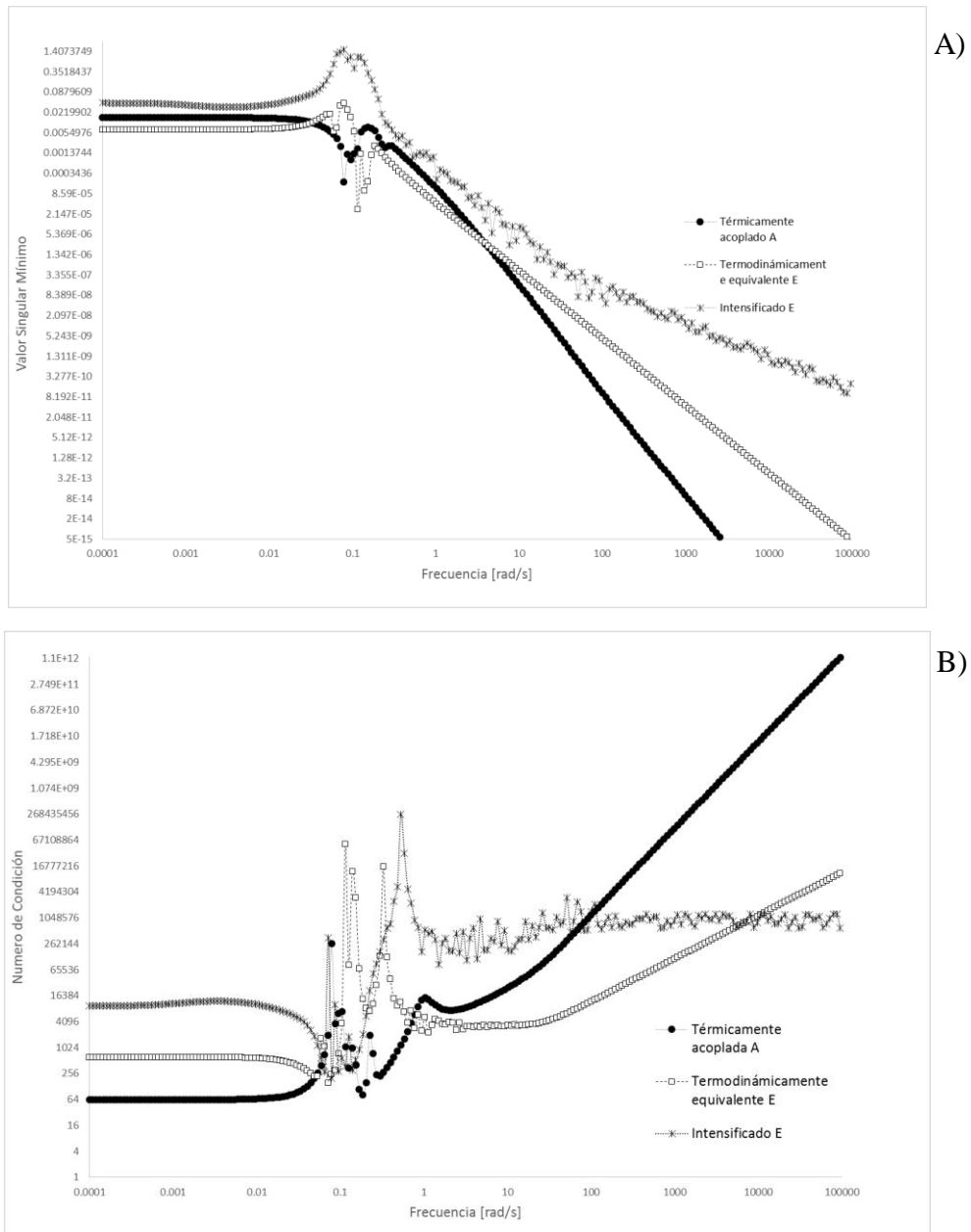


Figura 4.4 y valor singular mínimo (A) y número de condición (B) para mejores diseños de cada categoría.

Tabla 4.2 Valores de parámetros y variables de diseño para el diseño intensificado E.

	Extractor	C1	C2
Etapas teóricas	5	58	20
Relación de reflujo	---	27.182	---
Etapa de alimentación	1	45	---
Etapa de alimentación del solvente	5	---	---
Etapa de salida lateral	---	---	12
Diámetro (m)	0.335	0.323	0.324
Presión de columna (kPa)	1013.53	1013.53	1013.53
Flujo de destilado (kg h ⁻¹)	---	7.711	---
Flujo de acoplamiento térmico (kg h ⁻¹)	---	118.621	---
Flujo de salida lateral (kg h ⁻¹)	---	---	0.336
Flujo de solvente (kg h ⁻¹)	708.289	---	---
Alimentación de solvente fresco (kg h ⁻¹)	0.684	---	---
Carga del condensador (kW)	---	31.094	0.000
Carga de rehervidor (kW)	---	65.642	24.517
TAC (\$ y ⁻¹)		99110	
Eco-Indicador 99 (puntos y ⁻¹)		15594	

4.4.2 Análisis a lazo cerrado

La predicción de las respuestas transitorias de un proceso es importante, ya que reflejan el control efectivo del proceso. Como se mencionó anteriormente, el análisis a lazo cerrado fue realizado introduciendo un cambio en el punto de operación o *set point* para la composición del producto de interés bajo un sistema de control retroalimentado single input-single output. Todas las simulaciones fueron realizadas en el simulador Aspen Dynamics considerando un controlador PI.

Los resultados de esta prueba aplicada al caso de referencia y a los diseños térmicamente acoplados se muestran en la Figura 4.5. Se puede observar que, considerando los dos componentes a controlar, el diseño térmicamente acoplado A mostró las mejores propiedades de control si consideramos los valores obtenidos de IAE así como los tiempos de asentamiento (Tabla 4.3). Estos resultados son consistentes con los resultados obtenidos en el análisis a lazo abierto. Por otro lado, las secuencias térmicamente acopladas B y C mostraron valores de IAE mayores y mayores tiempos de asentamiento. En particular, cuando se controló la pureza de la acetona, el diseño térmicamente acoplado C mostró un desempeño dinámico casi tan pobre como el caso de referencia. Y cuando se consideró la pureza de butanol para ser controlada, la secuencia térmicamente acoplada B mostró un comportamiento ligeramente mejor que el caso de referencia. En general, la inclusión de acoplamientos térmicos mejora el comportamiento dinámico de este tipo de esquemas cuando se someten a un análisis de control a lazo cerrado.

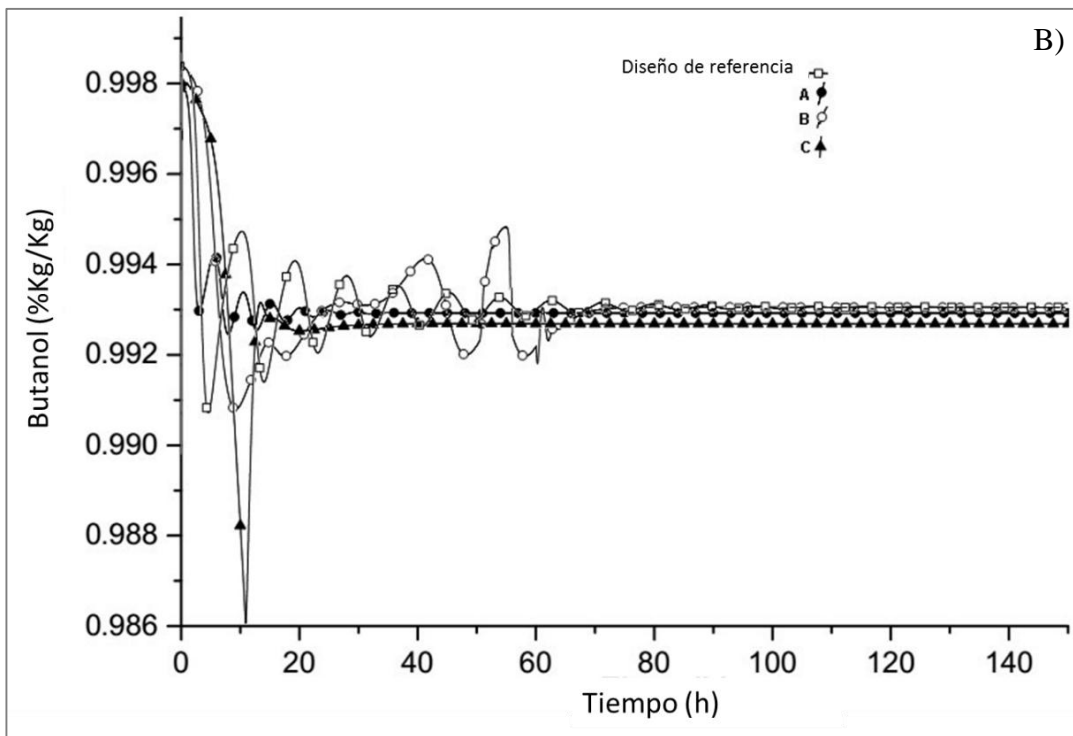
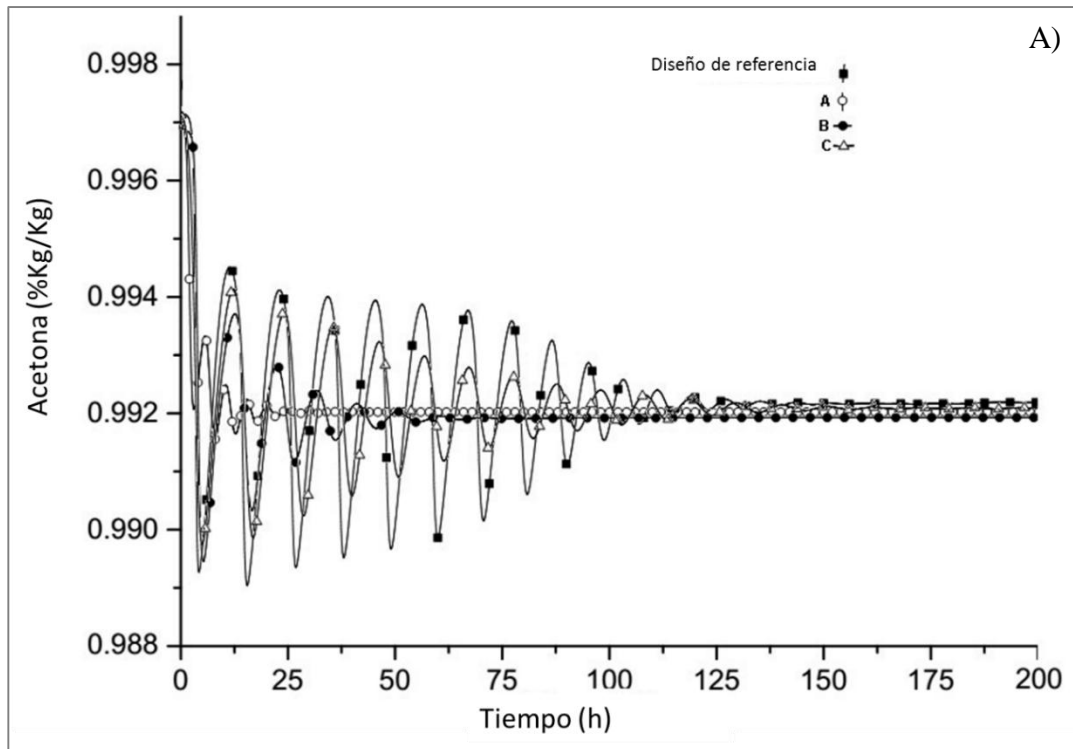


Figura 4.5 Respuesta dinámica a lazo cerrado para el diseño de referencia y los diseños térmicamente acoplados para las corrientes de salida de acetona (A) y butanol (B).

Respecto a los diseños termodinámicamente equivalentes, la Figura 4.6 muestra su comportamiento después de la perturbación. Es fácil observar que considerando los lazos para acetona y butanol, la secuencia termodinámicamente equivalente D mostró el mejor comportamiento dinámico, el cual puede ser cuantitativamente confirmado observando los valores de IAE para esas secuencias. Considerando únicamente el lazo de acetona la secuencia termodinámicamente equivalente D estuvo seguida muy de cerca de la

secuencia termodinámicamente equivalente E. Por otro lado en lo que respecta al lazo de butanol, la secuencia termodinámicamente equivalente D estuvo muy cerca de la secuencia termodinámicamente equivalente C. Sin embargo, como se mencionó, la secuencia termodinámicamente equivalente D fue la mejor, tanto en operación a lazo abierto como a lazo cerrado.

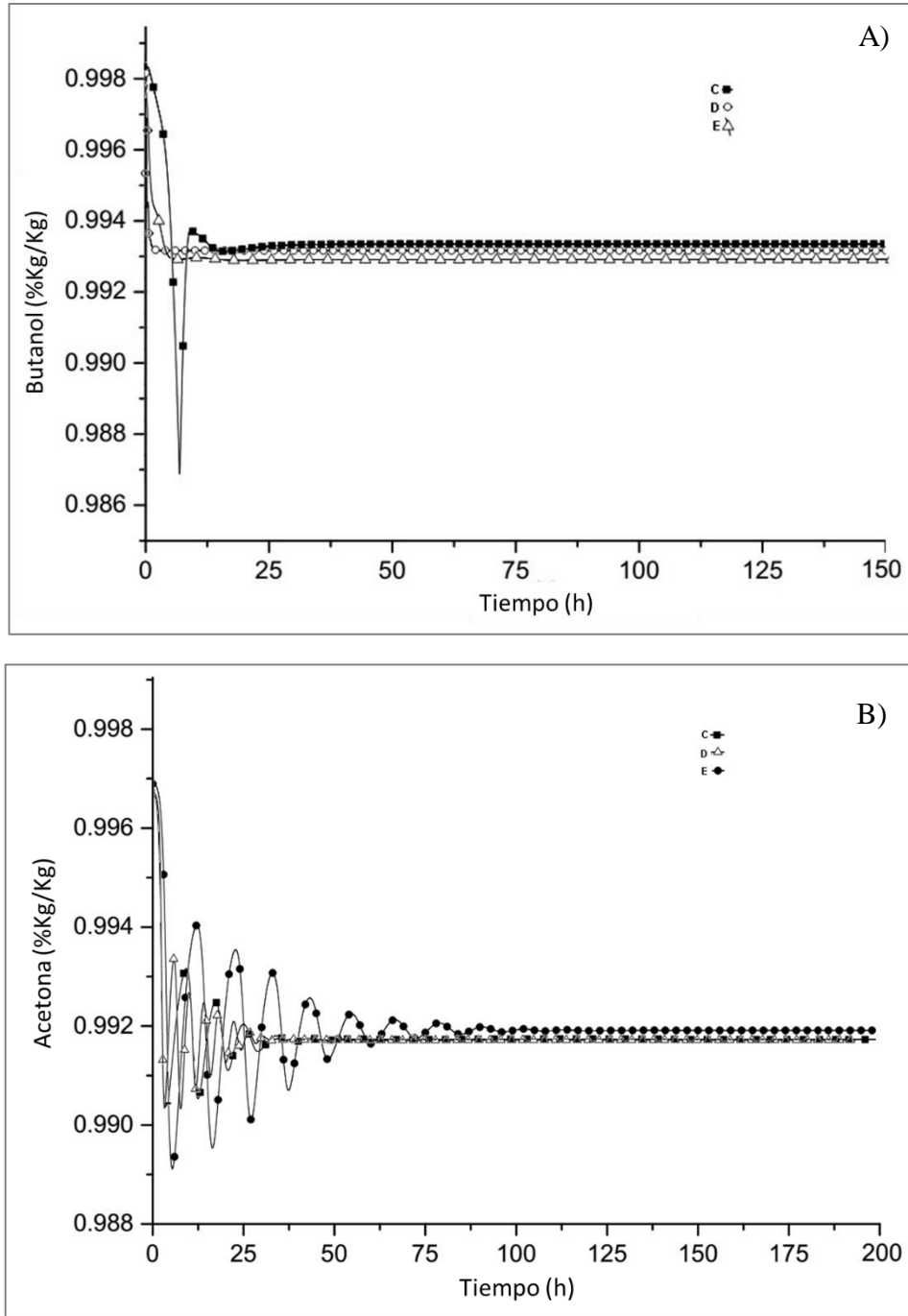
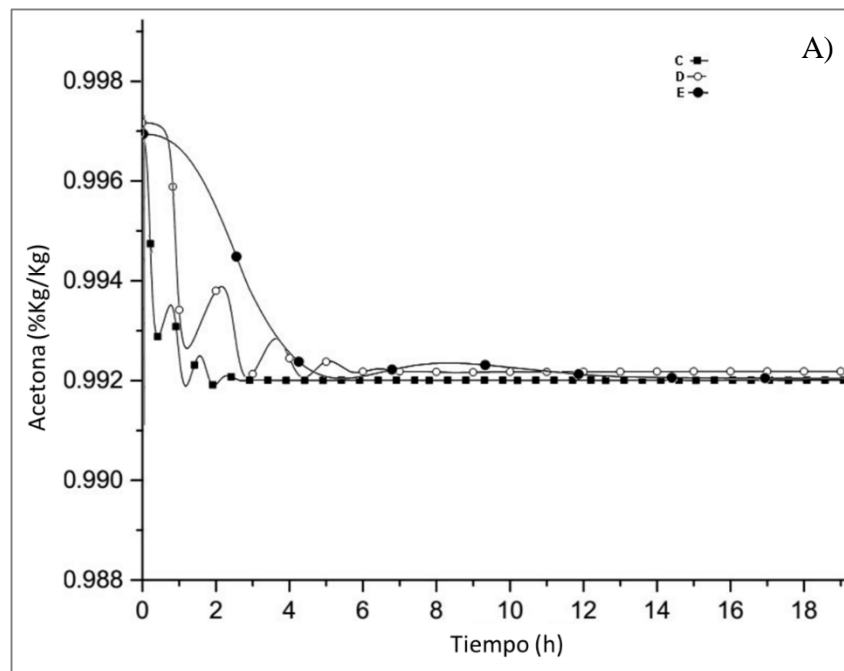


Figura 4.5 Respuesta dinámica a lazo cerrado para los diseños termodinámicamente equivalentes para las corrientes de salida de acetona (B) y butanol (A).

Tabla 4.3 Valores de ganancia y tiempo integral para los diseño analizados.

Cambio de set point	Acetona			Butanol		
	K_c (%%)	τ_i (min)	IAE	K_c (%%)	τ_i (min)	IAE
Diseño de referencia	250	150	0,13939675	250	150	0,04471066
Térmicamente acoplada A	220	150	0,01573976	250	150	0,02187934
Térmicamente acoplada B	20	150	0,0521022	140	150	0,0857721
Térmicamente acoplada C	154	150	0,09061534	250	150	0,04583352
Termodinámicamente equivalente C	220	150	0,02913265	250	150	0,03255766
Termodinámicamente equivalente D	60	150	0,02531811	250	20	0,00166647
Termodinámicamente equivalente E	120	150	0,06801718	250	100	0,00911842
Intensificado C	250	30	0,0025476	250	140	0,00315114
Intensificado D	200	80	0,0070438	140	20	0,00165158
Intensificado E	230	150	0,00499379	210	150	0,03124394

En la Figura 4.6 se observan los resultados cuando los diseños intensificados se analizaron. El diseño intensificado E mostró el mejor comportamiento dinámico controlando la composición de acetona. Sin embargo, cuando se evaluó la composición del butanol, el diseño intensificado D exhibió el mejor comportamiento dinámico. Dicha dinámica de proceso, puede ser corroborada por los valores de IAE en la Tabla 4.3. Observando los resultados, es probable que sea relativamente difícil escoger que diseño intensificado sea el mejor en cuanto a comportamiento dinámico refiere. Sin embargo, considerando que el butanol es el componente de interés, es probable que el diseño intensificado D sea la mejor opción.



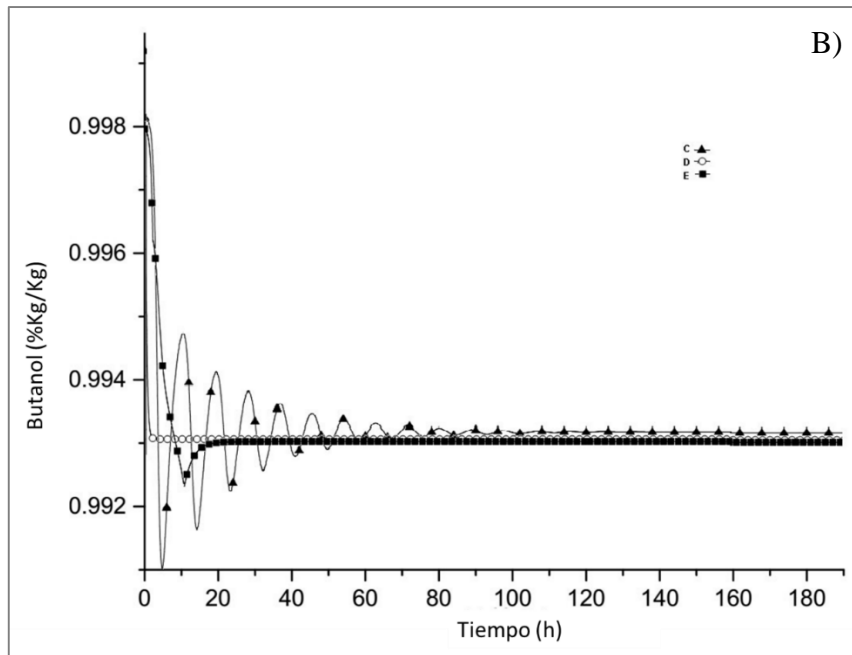


Figura 4.6 Respuesta dinámica a lazo cerrado para los diseños intensificados para las corrientes de salida de acetona (A) y butanol (B).

4.5 Conclusiones

En este estudio se evaluaron, a través de la técnica SVD, varias alternativas híbridas para separar biobutanol. Dentro de las alternativas evaluadas, de entre las opciones térmicamente acopladas, el diseño térmicamente acoplado A mostró las mejores propiedades de control. En lo que respecta a los diseños termodinámicamente equivalentes, la secuencia termodinámicamente equivalente E mostró el mejor comportamiento respecto a los demás diseños termodinámicamente equivalentes. Finalmente, respecto a los diseños intensificados, el diseño intensificado E se considera como el que mostró mejor comportamiento dinámico. Considerando todos los diseños, el diseño intensificado E mostró el mejor valor del valor singular mínimo, y de igual forma buen comportamiento dinámico bajo un controlador retroalimentado corroborado por los valores de IAE obtenidos.

En este estudio, es importante hacer notar que todos los diseños fueron obtenidos desde un punto de vista de *retrofit*, por lo que es relativamente complejo relacionar las propiedades dinámicas de los diseños como los valores de algunas variables de proceso, ya que todos los diseños involucrados fueron construidos con valores semejantes de diámetro, etapas teóricas de equilibrio, etc. Sin embargo, haciendo un análisis a fondo, las variables de diseño que impactaron notablemente, fueron las cantidades de líquido y vapor en los acoplamientos térmicos. Bajo esta consideración, los diseños intensificados C, D y E tuvieron flujos de vapor y líquido de interconexión de FL= 76.50 Kg/h and FV=62.47 Kg/h; FL=18.38 Kg/h and FV =40.13 Kg/h; FL=118.62 and FV 104.5841 respectivamente (Errico et al., 2016). Comparando, el mejor diseño termodinámicamente equivalente tiene dos acoplamientos con flujos de líquido y vapor de 9.139 Kg/h y 15.050 Kg/h respectivamente, esos diseños termodinámicamente equivalentes en general mostraron peores propiedades de control en comparación con los diseños intensificados.

Más aún, el diseño de referencia, que evidentemente no tiene acoplamientos térmicos, fue el diseño con perores propiedades de control de todos los esquemas estudiados.

Esta relación entre las propiedades de control y los acoplamientos térmicos no es del todo nueva. De hecho, se han reportado comportamientos semejantes para diseños con acoplamientos térmicos (Segovia-Hernández et. al., 2007). Dicho trabajo describe detalladamente el mejoramiento de los índices de control número de condición y valor singular mínimo cuando se incrementa el número de acoplamientos térmicos.

4.6 Referencias

Brekke K, Butanol: an energy alternative?. *Ethanol Today* 36–9 (2007).

Errico M, Rong B, Tola G, Turunen I, A method for systematic synthesis of multicomponent distillation systems with less than N-1 columns. *Chem Eng Process* 48:907–20 (2009).

Errico M, Sánchez E, Quiroz J, Segovia J, Synthesis and design of new hybrid configurations for biobutanol purification. *Computers and Chemical Engineering* 84 482–492 (2016).

Ezeji TC, Karcher PM, Qureshi N, Blaschek HP, Improving performance of a gas stripping-based recovery system to remove butanol from *Clostridium beijerinckii* fermentation. *Bioprocess Biosyst Eng* 27:207–14 (2005).

Ezeji TC, Karcher PM, Qureshi N, Blaschek HP, Improving performance of a gas stripping-based recovery system to remove butanol from *Clostridium beijerinckii* fermentation. *Bioprocess Biosyst Eng* 27:207–14 (2005).

Gabor M, Mizsey P, A Methodology to determine controllability indices in the frequency domain. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 4807 (2008).

García V, Pääkkilä J, Ojamo H, Muurinen E, Keiski RL, Challenges in biobutanol production: how to improve the efficiency? *Renew Sustain Energy Rev* 15:964–980 (2011).

Gómez F, Segovia J, Hernández S, Gutiérrez C, Briones A, Dividing wall distillation columns: optimization and control properties. *Chem. Eng. Technol.* 31, 1246 (2008).

Hägglom K, Waller K, Control Structures, Consistency, and Transformations, in *Practical Distillation Control*. Edited by W.L. Luyben, Van Nostrand Reinhold: NY, (1992).

Jiménez A, Hernández S, Montoy F, Zavala M, Analysis of Control Properties of Conventional and Nonconventional Distillation Sequences. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 3757 (2001).

Kaminski W, Tomczak E, Gorak A, Biobutanol production and purification methods. *Ecol Chem Eng S* 18:31–6 (2011)

Luyben W, Control of the Heterogeneous Azeotropicn-Butanol/Water Distillation System. *Energy & Fuels* 22, 4249–4258 (2008).

- Mariano P, Borba C, Wolf M, Maugeri F, Pires D, Franceschi D, Filho R, *Appl Biochem Biotechnol.* 160:2424–2448 (2010).
- Moore C., *Application of Singular Value Decomposition to the Design, Analysis, and Control of Industrial Processes.* IEEE. American Control Conference, 643 – 650, 1986.
- Ranjan A, Mayank R, Moholkar S, *Process optimization for butanol production from developed rice straw hydrolysate using Clostridium acetobutylicum MTCC 481 strain.* *Biomass Conv. Bioref.* 3:143–155 (2012).
- Segovia J, Hernandez E, Márquez J, *Control Properties of Thermally Coupled Distillation Sequences for Different Operating Conditions.* *Computers and Chemical Engineering* 31 867–874 (2007).
- Segovia J, Hernández S, Femat R, Jiménez A, *Control of Thermally Coupled Distillation Sequences with Dynamic Estimation of Load Disturbances.* *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 546 (2007).
- Segovia J., Bonilla A, Salcedo L, *Dynamic analysis of thermally coupled distillation sequences with unidirectional flows for the separation of ternary mixtures.* *Korean J. Chem. Eng.* 23, 689 (2006).
- Skogestad S, Morari M, *Understanding the Dynamic Behavior of Distillation Columns.* *Ind. Eng. Chem. Res.* 27, 1848-1862 (1988).
- Stephanopoulos G, *Chemical Process Control: An Introduction to Theory and Practice.* Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ. (1984)
- Van der Merwe AB, Cheng H, Görgens JF, Knoetze JH, *Comparison of energy efficiency and economics of process designs for biobutanol production from sugarcane molasses.* *Fuel* 105:451–458 (2013).
- Wu M, Wang M, Liu J, Huo H, *Life-cycle assessment of corn-based biobutanol as a potential transportation fuel.* ANL/ESD/07-10 (2007).

Capítulo 5

Optimización Multi-objetivo de Columnas de Pared Dividida Para Purificar Biobutanol: Considerando indicadores Económico, Ambiental y de Controlabilidad

Resumen

Actualmente, muchos grupos de investigación se han centrado en proponer nuevas alternativas de energía para competir con las fuentes tradicionales hasta ahora. Recientemente el butanol producido por fermentación ha atraído la atención, ya que su densidad energética es comparable con la obtenida con la gasolina durante la combustión. Sin embargo, algunos obstáculos están involucrados en el establecimiento de este combustible como sustituto inmediato de los combustibles de origen fósil. De esos obstáculos, uno es la baja concentración del butanol en el caldo de fermentación y otro es la correcta aplicación de tecnologías para purificar dicho efluente. Respecto a los procesos de separación, las columnas de pared dividida parecerían una alternativa natural para separar el efluente debido a su capacidad de realizar la etapa de separación con ahorros considerables de energía. Tradicionalmente, la tarea de seleccionar correctamente la etapa de separación era realizada considerando el impacto económico, ambiental y algún otro índice, y el comportamiento dinámico era considerado como una tarea posterior, lo que naturalmente no garantiza que sean obtenidas buenas propiedades de control. En este capítulo se presentan tres diseños híbrido de separación de butanol que están formados por una columna de extracción líquido-líquido y de columnas de pared dividida. Esas alternativas fueron diseñadas y optimizadas considerando tres funciones objetivo simultáneamente: el costo total anual (TAC) como indicador económico, el Eco-indicador 99 como indicador ambiental y el número de condición como indicador de controlabilidad. Dentro de los diseños analizados, el esquema donde inicialmente se recupera el extractante, seguido de la purificación de butanol mediante la columna de pared dividida, mostró el mejor impacto ambiental, económico y de controlabilidad.

5.1 Introducción

Actualmente, las políticas ambientales se han enfocado en atender las problemáticas ambientales como el agotamiento de las fuentes de energía no renovables, la volatilidad en los precios del petróleo y la creciente concentración de los gases de efecto invernadero. Dentro de varias alternativas, los biocombustibles líquidos provenientes de la fermentación de la biomasa han atraído significativamente la atención debido a su naturaleza ambientalmente amigable. El butanol es considerado como un biocombustible muy promisorio por sus propiedades termodinámicas tales como su contenido energético en comparación con el etanol, su menor volatilidad y la posibilidad de ser mezclado en cualquier relación con gasolina (Maiti et al., 2006). En las últimas décadas se han realizado muchos referentes a los procesos de separación para la purificación del efluente ABE, las columnas de pared dividida parecen ser una buena alternativa para separar y purificar el efluente proveniente de la fermentación ABE. Las columnas de pared dividida pueden entregar altas purezas en las corrientes laterales, lo que impacta en una reducción de equipos en la separación. En este caso, la columna de pared dividida es un ejemplo de columnas de destilación con integración de calor (Kiss y Suszwalak, 2012). La integración de calor es posible debido a la combinación de rectificación y agotamiento en

una misma sección. En varios estudios, las columnas de pared dividida han sido utilizadas efectivamente con ahorros energéticos cercanos al 30% (Premkumar y Rangaiah, 2009).

La aplicación de las columnas de pared dividida se ha reportado en usos industriales (Amminudin et al., 2001). Además las aplicaciones de la columna de pared dividida no están restringidas a un solo tipo de mezcla o número de componentes, previamente se ha reportado su aplicación para separar mezclas ternarias o incluso mezclas de más de tres componentes (Agrawal, 1996; Rong y Turunen, 2006). Sin embargo, el diseño óptimo de cualquier sistema térmicamente acoplado es un problema no lineal y potencialmente no convexo (Segovia-Hernández et al., 2015). Además, las columnas de pared divisoria son un ejemplo de un proceso de separación intensificado. De manera general un proceso intensificado es aquel que se distingue por cinco características: tamaño reducido de equipos, aumento del rendimiento del proceso, reducción del inventario de equipos, la disminución de materias primas, y aumentar la eficiencia de los equipos de proceso (Ponce-Ortega et al. 2012).

Por otro lado, históricamente y bastante común en estos días las propiedades de control no son consideradas en las primeras etapas de diseño; este problema de control es abortado y resuelto de forma separada y secuencial. Esta metodología diseño-control puede presentar algunas desventajas, por ejemplo la violación de restricciones dinámicas, sobre diseño y bajo rendimiento, por lo que no está garantizado el buen desempeño global de los diseños propuestos (Zhou et al., 2015). Esas consecuencias dinámicas producen alternativas de separación que probablemente no sean flexibles en su desempeño operativo, de esta manera es bastante común la demanda de estrategias apropiadas de control para abordar estos problemas, por ejemplo la variación en especificaciones de producto y materias primas. Bajo este escenario, una estrategia de solución requiere la inclusión de varios objetivos evaluados al mismo tiempo. Esta estrategia debe de ser capaz de manejar problemas económicos y ambientales, además de integrar una estrategia de control en la misma etapa de diseño. La idea de integrar el control y el diseño no es nueva, varios autores han propuesto la evaluación de las propiedades dinámicas con algunos índices de controlabilidad (Palazoglu, 1986; Lenhoff y Morari, 1982). Esas estrategias de optimización consideran varias ideas, por ejemplo Luyben (1994), consideró el desempeño dinámico como una matriz normalizada para calcular el error, resuelto a como un problema de optimización mixta entera. Seferlis y Grievink (2004) desarrollaron una estrategia de optimización basada en índices económicos y de controlabilidad estática. Sin embargo esos índices de controlabilidad fueron considerados como restricciones en el problema de optimización matemático, o considerados en la función objetivo económica como funciones ponderadas. Además ellos no determinaron precisamente el Valor de esos dos objetivos en conflicto. Incluso realizaron suposiciones de linealidad por lo que el uso de una optimización multi-objetivo pudo dirigirse a esquemas sub-óptimos. Recientemente, Vazquez-Castillo et al. (2015) propuso la inclusión del número de condición de la matriz de ganancia relativa en un punto nominal de operación como índice de control para medir las propiedades dinámicas naturales de columnas de destilación, este índice de control permitió evaluar las propiedades dinámicas considerando un modelo completo y riguroso de los procesos de separación. Naturalmente se prefieren valores bajos del número de condición sobre valores altos, ya que el número de condición es una medida de la sensibilidad del sistema a cualquier perturbación (Morari, 1985), además el número de condición es un índice apropiado para calcular cualitativamente las propiedades de control de cualquier diseño en estado estacionario. Este índice de controlabilidad ha sido utilizado en procesos químicos para realizar tal propósito (Lenhoff y Morari, 1982; Segovia-Hernández et al., 2006).

A partir de estos antecedentes, es claramente necesario proponer un método para evaluar al mismo tiempo las características económicas, ambientales y de control de algún diseño propuesto. Bajo este escenario en este capítulo se propone la evaluación de tres esquemas para separar una afluente proveniente de la fermentación ABE, esas alternativas están integradas por una columna de extracción líquido-líquido seguido de una columna de pared dividida (Figura 5.1). Esas alternativas fueron diseñadas y evaluadas bajo un proceso de optimización robusto utilizando un algoritmo híbrido de optimización, evolución diferencial con lista tabú (DETL), considerando simultáneamente tres funciones objetivo, el costo total anual, el Eco-índice 99, y el número de condición como índice económico, ambiental y de controlabilidad respectivamente. Esta estrategia de optimización permite incluir en etapas tempranas de diseño las tres funciones objetivo, obteniendo así diseños económicamente factibles, ambientalmente amigables y con buenas propiedades dinámicas.

5.2 Problemática actual

Una mejora en la producción de butanol asociando esos dos problemas puede consistir en dos estrategias: 1) un enfoque biológico, microorganismos genéticamente modificados para una mayor producción de butanol, 2) la optimización teórica de procesos de separación más eficientes (Green, 2011), justo como lo descrito en el presente estudio. Además, como se ha dicho en los párrafos anteriores, la producción de diseños que incrementen la productividad, minimice los requerimientos energéticos y el impacto ambiental, se vuelve una idea significativa para la integración en etapas tempranas de índices económicos, ambientales y de controlabilidad.

En este estudio, todos los diseños fueron inicialmente modelados en Aspen Plus. Note que dichos procesos son robustos y modelados de manera rigurosa. De acuerdo con Van der Merwe et al. (2013) y Chapeaux et al. (2008), el modelo termodinámico NRTL-HOC fue el más acertado para calcular la interacción entre componentes a las condiciones de operación. Se considera que todos los procesos tienen la misma corriente de alimentación, previamente reportada por Wu et al. (2007), como se indica en la Tabla 2.1. Las purezas requeridas para ser consideradas dentro de las soluciones factibles fueron 99.5% p de butanol, 98% p de acetona y 95% p de etanol, con un recuperación de todos ellos de al menos 95% y una recuperación del solvente de 99.9%.

5.3 Descripción de los índices de optimización y problema de optimización multi-objetivo

Las condiciones optimizar para operar algún proceso de separación que involucre un efluente proveniente de la fermentación ABE son imperativas para poder operar una refinería que produzca biobutanol, y posteriormente poder competir con el butanol producido actualmente por la ruta petroquímica. Además esas condiciones óptimas deben tomar en cuenta varios factores, resaltando los aspectos económico y ambiental; sin embargo la integración de un índice de controlabilidad en este tipo de problemas complejos conduce a un proceso complejo de optimización. En este trabajo el número de condición ha sido considerado como índice de controlabilidad, ya que ha sido utilizado para el cálculo de las propiedades de control en procesos de separación (Segovia-Hernández et al., 2006; Skogestad y Harve, 2007; Youngwoon y Sup, 1996).

5.3.1 Cálculo del costo total anual e impacto ambiental

En lo que refiere al índice económico, se seleccionó el costo total anual (TAC) para medir el impacto económico. Para calcular el TAC se utilizó el método reportado por Guthrie (1969), posteriormente modificado por Ulrich (1984). Como breve descripción, este

método estima el costo de una planta industrial en unidades separadas mediante las ecuaciones publicadas por Turton et al. (2001), el cálculo del costo se realizó mediante la aproximación de ecuaciones consideradas en el capítulo 2 y 3:

El impacto ambiental se midió a través del Eco-indicador 99, basado en la metodología del análisis del ciclo de vida introducida por Geodkoop y Spriensma (2001) definida de igual forma en el capítulo 2 y 3:

5.3.2 Cálculo del índice de controlabilidad

Como ha sido anteriormente mencionado, en este trabajo se estableció el número de condición como índice para evaluar las propiedades de controlabilidad. El cálculo del número de condición se llevó a cabo mediante la descomposición de valores singulares (SVD) de la matriz de ganancia relativa de los diseños evaluados en un punto nominal, en otras palabras, cuando un diseño cumplió todas las restricciones, antes del cálculo del número de condición, se obtuvieron los valores singulares. La técnica SVD es un algoritmo numérico para minimizar errores computacionales envueltos en la operación de una matriz (Moore 1986). La descomposición de valores singulares de una matriz, K por ejemplo, puede ser llevada a cabo de acuerdo a las ecuaciones presentadas en el capítulo 3:

En este trabajo, el número de condición de la matriz de ganancia es obtenida en un análisis a lazo abierto, cada diseño de proceso genera una matriz de ganancia relativa en un punto nominal. Los elementos de dicha matriz son calculados considerando una perturbación en la variable manipulable (relación de reflujo, carga térmica, flujo de corriente lateral, etc.), La magnitud de esas perturbaciones fue del 5% positivo en los valores de las variables manipulables en su estado nominal. El impacto de esa perturbación es lo suficientemente bajo para suponer una respuesta de primer orden después de la perturbación.

Una desventaja de utilizar la técnica SVD es la dependencia del sistema de unidades ya que el cálculo de la SVD incluirá el efecto de dichas unidades. Por ejemplo, en este estudio consideramos tres variables de control, la pureza másica de acetona, butanol y etanol, esas variables están naturalmente limitadas entre 0 y 1. Sin embargo, también utilizamos tres variables manipuladas, relación de reflujo, flujo de fondo, domo o corriente lateral según sea el caso (Moore, 1986; Salehi et al., 2012). Para eliminar esta desventaja, en este trabajo se propone limitar las variables manipulables considerando que la máxima apertura de las válvulas de control es dos veces el valor nominal en estado estacionario, así en un principio la válvula está abierta al 50%. De esta manera para construir la matriz de ganancia relativa, el cambio de tipo escalón es aplicado a las variables manipulables y divididas por dos para tener el mismo intervalo de variación tanto al abrir como al cerrar las válvulas de control. Esta consideración permite relacionar la cantidad del cambio de la variable manipulable con la magnitud del cambio en la válvula la cual solo varía entre 0 y 100%. Con esta forma de escalamiento se logra simultáneamente adimensionalizar y estandarizar las variables manipulables. El término $1/2P$ incluido en la ecuación 5.4 es incluida para ese propósito. La ecuación 5.4 representa la matriz de ganancia relativa para las secuencias de destilación.

$$\begin{bmatrix} K_{11} & K_{12} & K_{13} \\ K_{21} & K_{22} & K_{23} \\ K_{31} & K_{32} & K_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{(x_{C1}^{V1} - x_{C1}^{sp})}{\frac{1}{2}p} & \frac{(x_{C1}^{V2} - x_{C1}^{sp})}{\frac{1}{2}p} & \frac{(x_{C1}^{V3} - x_{C1}^{sp})}{\frac{1}{2}p} \\ \frac{(x_{C2}^{V1} - x_{C2}^{sp})}{\frac{1}{2}p} & \frac{(x_{C2}^{V2} - x_{C2}^{sp})}{\frac{1}{2}p} & \frac{(x_{C2}^{V3} - x_{C2}^{sp})}{\frac{1}{2}p} \\ \frac{(x_{C3}^{V1} - x_{C3}^{sp})}{\frac{1}{2}p} & \frac{(x_{C3}^{V2} - x_{C3}^{sp})}{\frac{1}{2}p} & \frac{(x_{C3}^{V3} - x_{C3}^{sp})}{\frac{1}{2}p} \end{bmatrix} \quad (5.4)$$

Los elementos del lado izquierdo de la ecuación 5.4, K_{ij} son la matriz de ganancia relativa. Además, los elementos del primer renglón en el lado derecho corresponden a las diferencias entre las purezas másicas del componente A en el estado nominal x_A^{sp} , y las purezas másicas después de la perturbación p . x_A^{V1} es la pureza másica del componente A después de la perturbación en la variable manipulable 1, x_A^{V2} es la pureza másica del componente A después de la perturbación en la variable manipulable 2 y x_A^{V3} es la pureza másica del componente A después de la perturbación en la variable manipulable 3.

5.4 Problema de optimización Multi-Objetivo

Bajo este escenario, los diseños mostrados en la Figura 5.1 fueron sometidos a una optimización multi-objetivo teniendo como objetivo la minimización del costo total anual (TAC), del impacto ambiental medido a través del Eco-indicador 99, y el número de condición. La minimización de esos tres objetivos está sujeta a las purezas requeridas y recuperaciones en cada corriente de producto. De tal forma que la función a optimizar puede ser descrita como sigue:

$$\text{Min} (TAC, Eco\ 99, \gamma) = f(N_{tn}, N_{fn}, R_{rn}, F_{rn}, F_{ln}, F_{vn}, D_{cn})$$

$$\text{Subject to } \vec{y}_m \geq \vec{x}_m \quad (5.5)$$

Donde N_{tn} es el número total de etapas teóricas, N_{fn} es la etapa de alimentación de las columnas, R_{rn} es la relación de reflujo, F_{rn} es el flujo de destilado, F_{ln} es el líquido en las corrientes de interconexión, F_{vn} es el vapor en las corrientes de interconexión, D_{cn} el diámetro de la columna; y_m y x_m son los vectores de purezas y recuperaciones para los m th componentes respectivamente. La Tabla 5.1 muestra las variables de decisión involucradas durante el proceso de optimización. Observe que las consideraciones físicas respecto a la columna y el tamaño de equipos fueron consideradas acorde a las medidas industriales promedio en cuanto refiere a columnas de destilación (Górák y Olujic, 2014).

Tabla 5.1 Variables de diseño involucradas en la optimización multi-objetivo.

Variable de diseño	Tipo de Variable
Numero de etapas	Discreta
Cantidad de agente extractante	Continua
Etapas de alimentación	Discreta
Etapas de corriente lateral	Discreta
Flujo de corriente lateral	Continua
Relación de reflujo	Continua
Flujo de interconexión líquido/vapor	Continua
Etapas de interconexión	Discreta
Flujo de destilado	Continua
Diámetro	Continua

En este trabajo se consideraron tres variables para utilizar en la prueba de control: las purzas másicas de acetona, butanol y etanol, y tres variables manipulables: el flujo de destilado, el flujo de la salida lateral y la carga térmica dependiendo de cada caso estudiado. Note además, que la matriz de ganancia relativa es de 3 x 3.

5.5 Estrategia de Optimización Global

La metodología utilizada consiste en un programa de optimización multi-objetivo híbrido, combinando la Evolución Diferencial con el concepto de Lista Tabú (Srinivas y Rangaiah, 2007), previamente descrita en el capítulo 2. Para la optimización de las rutas de proceso analizados en este reporte, se han utilizado los siguientes parámetros para el método DETL: 200 individuos como generación inicial, 300 generaciones, una lista tabú del 50 % del total de individuos, de un radio de tabú de 0.0000025, así como 0.80 y 0.6 para el factor de cruce y fracciones de mutación, respectivamente. Estos parámetros se obtuvieron a través de un proceso de sintonización a través de los cálculos preliminares. Adicionalmente y de manera paralela se calculó el precio mínimo de venta para el butanol producido. Para dicho cálculo se consideró que el beneficio extra obtenido durante el proceso es igual a cero, de esta manera se tienen la utilidades mínimas, de este forma se establece el precio mínimo de venta.

5.6 Resultados

En esta sección se presentan los resultados obtenidos al evaluar las 3 funciones objetivo de manera simultánea a los diseños estudiados (Ver Figura 5.1). Todos los resultados presentados cumplen con los requerimientos de pureza en peso que se han cumplido en todos los capítulos anteriores, biobutanol 99.5%, acetona 98% y etanol 95% y al menos una recuperación 98% para acetona, butanol y etanol; así como una recuperación del 99.9%(p%) del agente extractante.

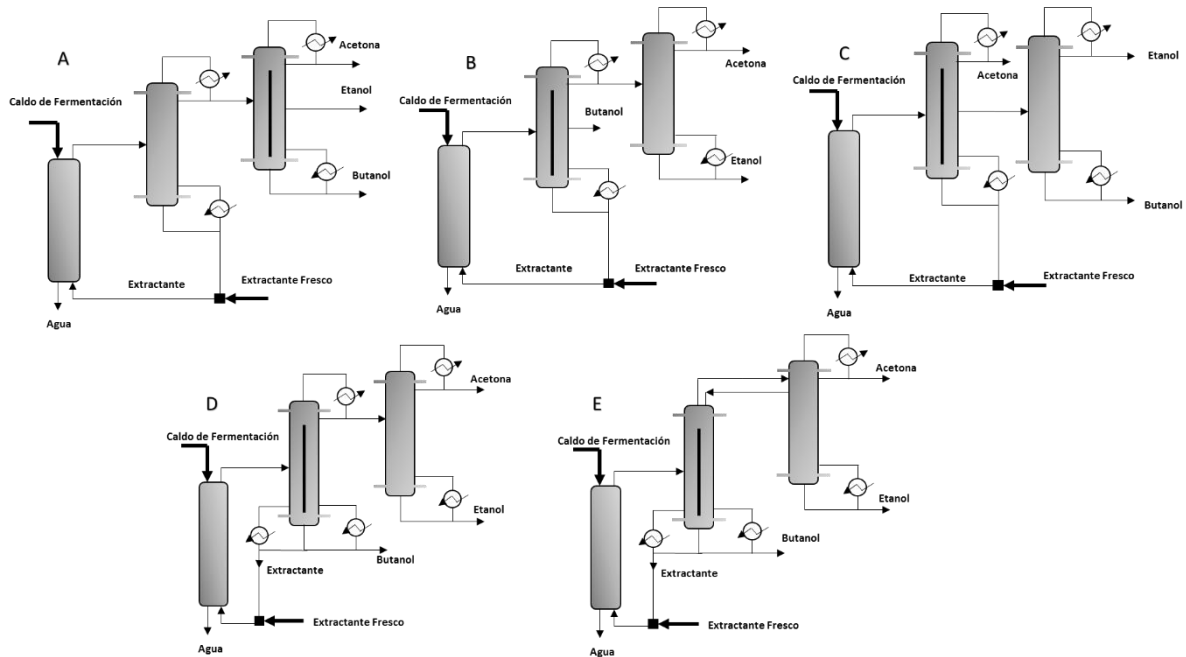


Figura 5.1 Diseño híbridos tomados como caso de estudio.

Todos los diseños fueron previamente modelados utilizando el software Aspen Plus considerando el módulo RadFrac, es decir, el modelado se realizó utilizando todas las ecuaciones MESH. Las Figuras 5.2-5.4 muestra el comportamiento de las funciones objetivo evaluados hasta 100000 iteraciones, después de ese número de evaluaciones las variables de decisión no produjeron una mejora notable.

A pesar de que en este trabajo se evaluaron simultáneamente tres funciones objetivo, los resultados se presentaran también considerando solo dos objetivos para un mejor entendimiento. Las Figura 5.2-5.6 muestra el frente de Pareto obtenido al evaluar los tres objetivos simultáneamente, y es claramente apreciable que el diseño A mostro el menor impacto económico en comparación con los otros diseños. Cuando se evalúa el TAC frente al número de condición la tendencia que se observa es que mientras el valor del TAC disminuye, los valores del número de condición incrementan. En otras palabras los valores más bajos de número de condición, que significan mejores propiedades teóricas de control, son obtenidos cuando los valores más altos de TAC son obtenidos. De todas las diseños producidos como soluciones en las Figuras 2.4-5.4, se ha seleccionado un diseño en cada caso, este diseño ha sido seleccionado de la zona del frente de Pareto donde se asume que las funciones objetivo alcanzan su mínimo (Observe los puntos resaltados en las Figuras 5.2-5.6). Además, todas las variables de diseño de esas soluciones seleccionadas se pueden encontradas en las Tablas 5.2-5.6.

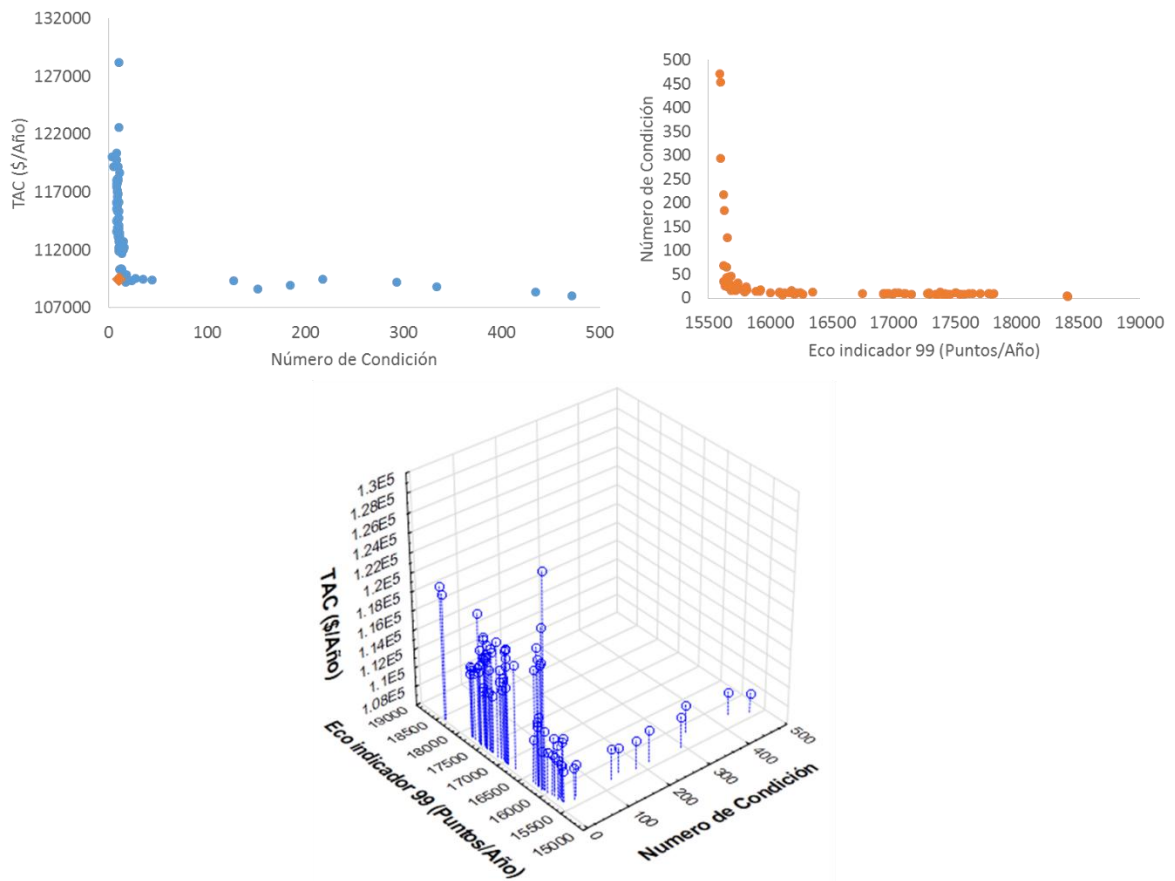


Figura 5.2 Frentes de Pareto obtenidos evaluando el TAC, Eco-indicador 99 y número de condición para el diseño híbrido A.

Observando los parámetros de diseño de todas las columnas, la variable de diseño que inmediatamente salta a la vista es el diámetro de las columnas involucradas en la separación de la mezcla ABE, en otras palabras, los diseños con un costo total anual mayor debido al aumento del diámetro mostraron mejores propiedades de control. Observe que el diseño que mostró mejores resultados de control fue el esquema E, cuyos resultados convergieron en valores más altos de diámetro en comparación con los otros dos esquemas. El diseño E, seguido por el diseño A fueron los mejores en cuanto a propiedades de control se refiere, y como se puede observar en sus parámetros de diseño, sus resultados convergieron en un valor de diámetro intermedio entre los 3 diseños analizados. Y finalmente el diseño B, que mostró las peores propiedades de control fue el que efectivamente tuvo los valores más pequeños de diámetro. Dicha tendencia observada se debe muy probablemente a que las columnas diseñadas con un diámetro mayor contienen una mayor cantidad de flujos másico por etapa, por lo que una gran cantidad de flujo másico permite disipar de mejor manera alguna perturbación en comparación con etapas con diámetros más pequeños.

Tabla 5.2 Parámetros de diseño para el esquema híbrido A.

Característica	Columna de Pared Dividida			
	Extractor	Pared Dividida	Columna	Columna 2
Número de etapas teóricas	5	18	48	23
Relación de reflujo	-	---	20.3137	0.894
Etapas de alimentación	1	9	----	12
Etapas de interconexión		----	22/46	
Etapas de alimentación de solvente	5	-	-	-
Etapas de salida lateral	-	-	33	-
Diámetro de columna (m)	0.335	0.286	1.484	0.301
Presión de Operación (kPa)	101.353	101.353	101.353	101.353
Flujo de Destilado (kg.h ⁻¹)	-	-	7.697	21.685
Flujo de salida lateral (kg.h ⁻¹)	-	-	0.327	-
Flujo de líquido de interconexión (kg.h ⁻¹)	-	-	2.183	---
Flujo de vapor de interconexión (kg.h ⁻¹)	-	-	8.442	---
Flujo de solvente (kg.h ⁻¹)	708.549	-	-	-
Solvente fresco (kg.h ⁻¹)	0.709	-	-	-
Carga del condensador(kW)	-	-	23.45	7.2410588
Carga del rehervidor (kW)	-	-	23.818	66.218
Costo Total Anual(\$/año)		109457		
Eco-indicador 99 (puntos/año)		17501		
Número de Condición		10.35		

Por otro lado una tendencia igualmente clara es referente a los flujos de interconexión, es decir, el diseño híbrido A y E convergieron en valores bajos de flujos de interconexión en comparación con los otros dos diseños. Por otro lado los diseños D, B y C convergieron en valores más altos de flujos de interconexión y entre mayor fue dicho valor, peores propiedades de control se observaron. Un aspecto que también debe observarse es la posición en la que está situada la columna de pared dividida y los componentes de separación que involucra. En ese sentido, el diseño A purifica en la columna de pared dividida a la acetona, butanol y etanol, lo que involucra el manejo de menores cantidades de mezcla, ya que previamente el agente extractante fue separado. Por otro lado el diseño B y C involucran a la columna de pared dividida en la purificación y recuperación del agente extractante manejando directamente mayor cantidad de mezcla, lo que al parecer impacta directamente en las propiedades de control de todo el sistema de separación, ya que conforme los diseños purifican mayor cantidad de materia, las propiedades de control decrecen.

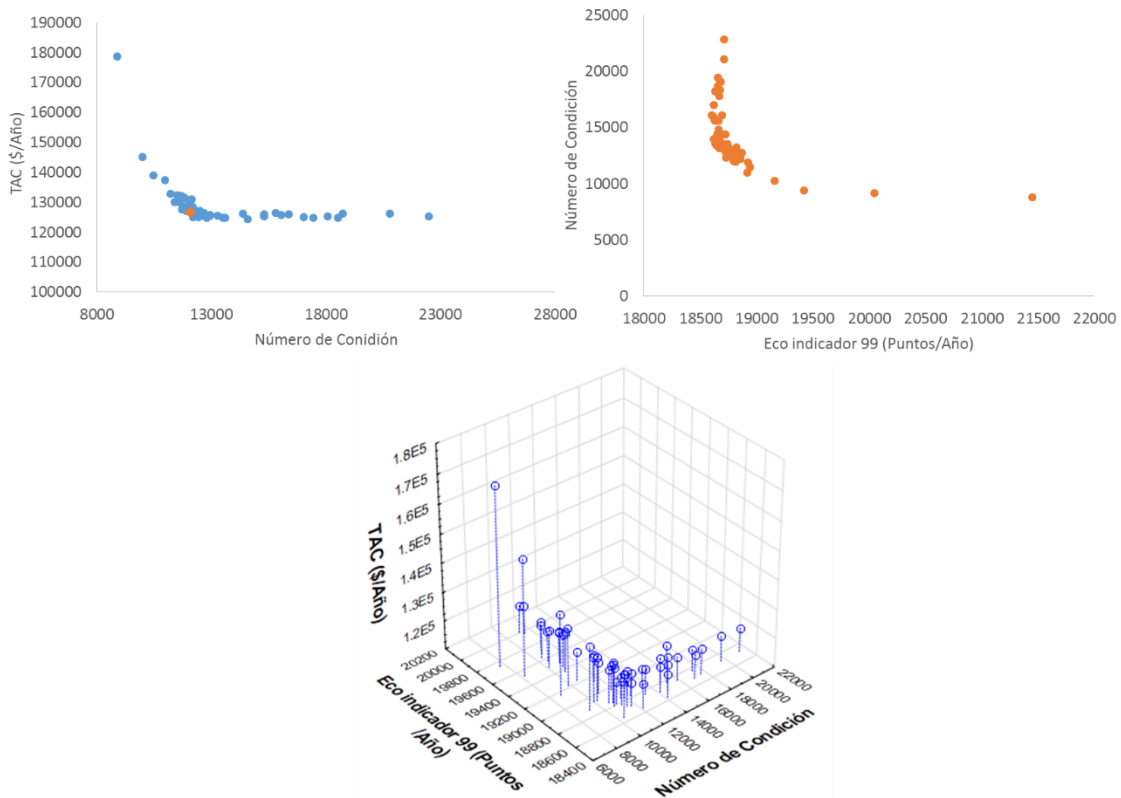


Figura 5.3 Frentes de Pareto obtenidos evaluando el TAC, Eco-indicador 99 y número de condición para el diseño híbrido B.

En lo que refiere al Eco-indicador 99, note que en las Figuras 5.2-5.4 se presenta evaluado junto con el número de condición. Recuerde que dentro del cálculo del Eco-indicador 99 se evaluaron 3 categorías, el vapor de calentamiento, el acero para construir los equipos, y la electricidad utilizada en el bombeo de flujos. Considerando lo anterior, es evidente que el diseño B mostró los valores más grande de Eco-indicador 99 ya que involucró mayor carga térmica para efectuar la separación. Considerando entonces que el valor del Eco-indicador 99 está influenciado de manera muy grande por la carga térmica, se nota que mientras más pequeña sea la carga térmica involucrada en una separación (obteniendo menores valores de Eco-indicador 99), el número de condición obtenido es mayor, por lo que exhibiría peores propiedades teóricas de control.

Tabla 5.3 Parámetros de diseño para el esquema híbrido B.

Característica	Columna de Pared Dividida			
	Extractor	Pared Dividida	Columna	Columna 2
Número de etapas teóricas	5	8	49	31
Relación de reflujo	-	---	37.05	8.24
Etapas de alimentación	1	4	----	16
Etapas de interconexión		----	17/26	
Etapas de alimentación de solvente	5	-	-	-
Etapas de salida lateral	-	-	12	-
Diámetro de columna (m)	0.335	0.412	0.298	0.2866
Presión de Operación (kPa)	101.353	101.353	101.353	101.353
Flujo de Destilado (kg.h-1)	-	-	8.036	7.706
Flujo de salida lateral (kg.h-1)	-	-	13.6993474	-
Flujo de líquido de interconexión (kg.h-1)	-	-	43.6354375	---
Flujo de vapor de interconexión (kg.h-1)	-	-	566.260053	---
Flujo de solvente (kg.h-1)	708.549	-	-	-
Solvente fresco (kg.h-1)	0.709	-	-	-
Carga del condensador(kW)	-	-	44.64	10.213
Carga del rehervidor (kW)	-	-	103.99	10.22
Costo Total Anual(\$/año)		126683		
Eco-indicador 99 (puntos/año)		20829		
Número de Condición		12070		

En un análisis relativamente más amplio, considerando la evaluación conjunta de los tres objetivos en una sola gráfica, en términos generales existe un conflicto entre los objetivos. Ya que considerando los comportamientos descritos en los párrafos anteriores, para minimizar el costo total anual, el algoritmo convergería teóricamente en diseños pequeños en cuanto a diámetro y etapas, y con cargas térmicas pequeñas. Sin embargo, el converger con esos diseños pequeños, involucraría obtener propiedades de control malas en comparación con las obtenidas en equipos de mayor dimensión. Por otro lado, al minimizar los requerimientos energéticos se minimiza el valor del Eco-indicador 99, sin embargo, como también se observó en el comportamiento de los frentes de Pareto, el minimizar el Eco-indicador 99 genera propiedades de control no tan buenas.

De esta manera el algoritmo a través de su búsqueda de soluciones busca compensar las 3 funciones objetivo y encontrar una zona factible o utópica en la cual los tres objetivos pueden coexistir con los mínimos valores posibles en cada objetivo (Martinez-Iranzo et al., 2009).

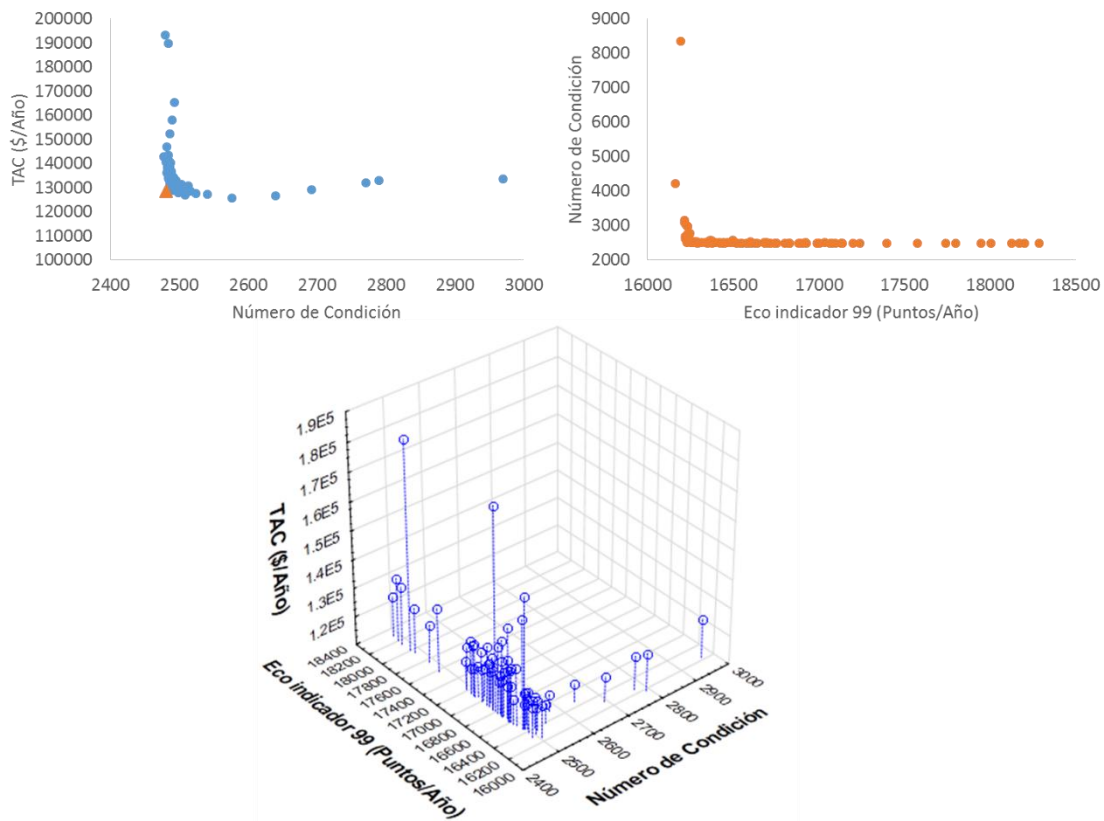


Figura 5.4 Frentes de Pareto obtenidos evaluando el TAC, Eco-indicador 99 y número de condición para el diseño híbrido C.

Como análisis general, el diseño E resultó con el menor impacto económico, seguido por el diseño D, A, B y finalmente el diseño C con aumentos aproximados del 2.79%, 3.67%, 19.98% y 21.66% respectivamente. En lo que refiere al Eco-indicador 99, el diseño E mostró los valores más bajos de dicho impacto, seguido por el diseño D, A y C, y un poco más lejos del diseño B con un aumento aproximado del 6.21%, 29.5 %, 35.39% y 61.14% respectivamente.

Considerando las propiedades de control, el diseño E fue el que mejores propiedades teóricas de control mostró, seguido por el diseño A, D, C y finalmente el B. Sin embargo, las diferencias o porcentajes de diferencia en este rubro son muy grandes. Lo que hace sumamente difícil una comparativa en ese sentido.

En lo que respecta al precio mínimo de venta el diseño E mostró un costo de 16.02 \$/Kg de butanol, el más pequeño en comparación con los otros diseños evaluados. El diseño E fue seguido de cerca por el diseño D, el diseño A, B y finalmente C, con precios de 17.32, 20.15 y 28.38 \$/Kg respectivamente. Teniendo en cuenta que el valor promedio del butanol comercial (proveniente de la ruta petroquímica) está entre 1.5 y 2 \$/Kg, el valor del precio mínimo de venta generado por estos diseños es mayor, por lo que la ventana de posibilidad para disminuir el precio de venta está totalmente dirigida al aumento de la concentración del butanol en el efluente a separar.

Dicho lo anterior, de manera global el diseño híbrido E, sería el indicado para realizar la separación de un efluente ABE ya que mostró el menor impacto ambiental y operativamente hablando, los números de condición obtenidos también fueron los más

bajos, lo que haría viable su aplicación industrial. Respecto al impacto ambiental, no hubo una diferencia sustancial comparando este diseño con el que menor impacto ambiental tuvo, refrendando nuevamente la consideración de este diseño como el más promisorio en comparación con los demás diseños estudiados.

Tabla 5.4 Parámetros de diseño para el esquema híbrido C.

Característica	Columna de Pared Dividida			
	Extractor	Pared Dividida	Columna	Columna 2
Número de etapas teóricas	5	8	80	31
Relación de reflujo	-	---	22.11	16.7968
Etapas de alimentación	1	4	----	9
Etapas de interconexión		----	36/51	
Etapas de alimentación de solvente	5	-	-	-
Etapas de salida lateral	-	-	43	-
Diámetro de columna (m)	0.335	0.574	0.355	0.445
Presión de Operación (kPa)	101.353	101.353	101.353	101.353
Flujo de Destilado (kg.h ⁻¹)	-	-	7.7063	0.3354
Flujo de salida lateral (kg.h ⁻¹)	-	-	14.036	-
Flujo de líquido de interconexión (kg.h ⁻¹)	-	-	43.6354375	---
Flujo de vapor de interconexión (kg.h ⁻¹)	-	-	13.8469664	---
Flujo de solvente (kg.h ⁻¹)	708.549	-	-	-
Solvente fresco (kg.h ⁻¹)	0.709	-	-	-
Carga del condensador(kW)	-	-	25.423	1.41
Carga del rehervidor (kW)	-	-	84.74	1.42
Costo Total Anual(\$/año)		128450		
Eco-indicador 99 (puntos/año)		16740		
Número de Condición		2482		

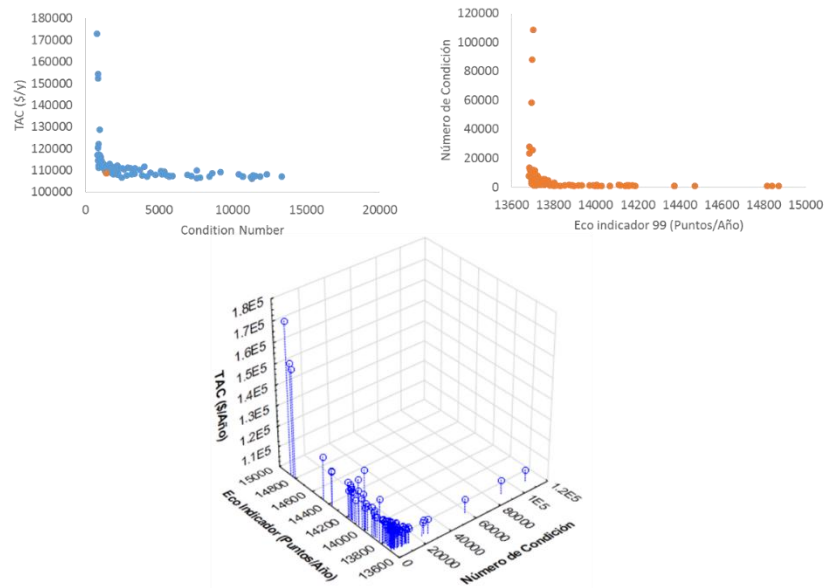


Figura 5.5 Frentes de Pareto obtenidos evaluando el TAC, Eco-indicador 99 y número de condición para el diseño híbrido D.

Tabla 5.5 Parámetros de diseño para el esquema híbrido D

Columna de Pared Dividida				
Característica	Extractor	Pared Dividida	Columna	Columna 2
Número de etapas teóricas	5	43	46	32
Relación de reflujo	-	---	5.91	7.16
Etapas de alimentación	1	33	---	25
Etapas de interconexión		---	35	
Etapas de alimentación de solvente	5	-	-	-
Etapas de salida lateral	-	-	-	-
Diámetro de columna (m)	0.335	0.288	1.24	0.299
Presión de Operación (kPa)	101.353	101.353	101.353	101.353
Flujo de Destilado (kg.h ⁻¹)	-	-	8.035	0.00214
Flujo de salida lateral (kg.h ⁻¹)	-	-	-	-
Flujo de líquido de interconexión (kg.h ⁻¹)	-	-	10.076	---
Flujo de vapor de interconexión (kg.h ⁻¹)	-	-	31.827	---
Flujo de solvente (kg.h ⁻¹)	708.549	-		-
Solvente fresco (kg.h ⁻¹)	0.709	-	-	-

Carga del condensador(kW)	-	-	8.1	8.99
Carga del rehervidor (kW)	-	64.8	2.65	8.999
Costo Total Anual(\$/año)		108537		
Eco-indicador 99 (puntos/año)		13729		
Número de Condición		1402		

Tabla 5.6 Parámetros de diseño para el esquema híbrido E.

Columna de Pared Dividida				
Característica	Extractor	Pared Dividida	Columna	Columna 2
Número de etapas teóricas	5	43	46	32
Relación de reflujo	-	---	0.8339	40.704
Etapas de alimentación	1	33	----	25
Etapas de interconexión		----	35	
Etapas de alimentación de solvente	5	-	-	-
Etapas de salida lateral	-	-	-	-
Diámetro de columna (m)	0.335	0.288	1.24	0.299
Presión de Operación (kPa)	101.353	101.353	101.353	101.353
Flujo de Destilado (kg.h ⁻¹)	-	-	39.07	7.701
Flujo de salida lateral (kg.h ⁻¹)	-	-	-	-
Flujo de líquido de interconexión (kg.h ⁻¹)	-	-	8.912	---
Flujo de vapor de interconexión (kg.h ⁻¹)	-	-	30.667	---
Flujo de solvente (kg.h ⁻¹)	708.549	-	-	-
Solvente fresco (kg.h ⁻¹)	0.709	-	-	-
Carga del condensador(kW)	-	-	-	10.32
Carga del rehervidor (kW)	-	64.7	3.09	1.862
Costo Total Anual(\$/año)		105581		
Eco-indicador 99 (puntos/año)		12926		
Número de Condición		1.76		

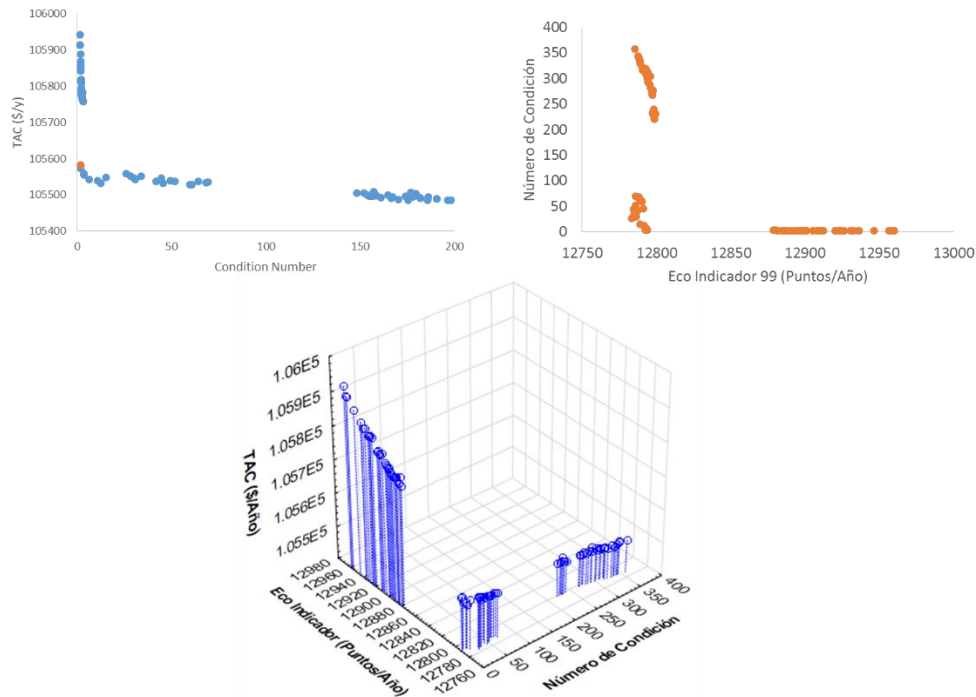


Figura 5.6 Frentes de Pareto obtenidos evaluando el TAC, Eco-indicador 99 y número de condición para el diseño híbrido E.

5.7 Conclusiones

En el presente capítulo se mostró una estrategia de optimización global que permite evaluar de manera conjunta los objetivos económico y ambiental de los procesos de separación involucrados en la purificación de un efluente ABE, sin embargo dicha metodología puede ser empleada a otros casos de estudio.

Referente a los casos de estudio, se observó mediante el análisis de los frentes de Pareto que existen ciertas variables de diseño que impactan de gran manera en los objetivos evaluado, por ejemplo al evaluar el costo total anual se observó que los diseños de mayor dimensión y con mayores requerimientos energéticos mostraron mayor impacto ambiental. En lo que respecta a la propiedades de control, se pudo apreciar el rol que algunas variables tienen en para mejorar o empeorar la controlabilidad del proceso, por ejemplo, se observó una clara dependencia del diámetro de columna y la carga térmica involucrada en la separación, en el número de condición obtenido en cada diseño evaluado.

Al momento de evaluar el impacto ambiental a través del Eco-indicador 99, se observó que mientras se involucraran cargas térmicas menores, así como equipos más pequeños, dicho impacto sería menor, sin embargo esas si hipotéticamente se convergiera en esos parámetros, las otras funciones objetivo se verían comprometidas, por lo que durante el proceso de optimización se debe encontrar una zona que compense todos los objetivos. En términos generales el diseño híbrido E, mostró los mejores valores para las tres funciones objetivo evaluadas simultáneamente.

5.8 Referencias

- Maiti, S. et al. A re-look at the biochemical strategies to enhance butanol production. *Biomass and Bioenergy* 94, 187–200 (2016).
- Lee, S. Y. et al. Fermentative butanol production by Clostridia. *Biotechnol. Bioeng.* 101, 209–28 (2008).
- Mu, X., Sun, W., Liu, C. & Wang, H. Improved efficiency of separate hexose and pentose fermentation from steam-exploded corn stalk for butanol production using *Clostridium beijerinckii*. *Biotechnol. Lett.* 33, 1587–91 (2011).
- Qureshi, N., Saha, B. C. & Cotta, M. a. Butanol production from wheat straw hydrolysate using *Clostridium beijerinckii*. *Bioprocess Biosyst. Eng.* 30, 419–27 (2007).
- Liu, J., Wu, M. & Wang, M. Simulation of the Process for Producing Butanol from Corn Fermentation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 5551–5557 (2009).
- Kiss, A. a. & Suszwalak, D. J.-. P. C. Enhanced bioethanol dehydration by extractive and azeotropic distillation in dividing-wall columns. *Sep. Purif. Technol.* 86, 70–78 (2012).
- Premkumar, R. & Rangaiah, G. P. Retrofitting conventional column systems to dividing-Wall Columns. *Chem. Eng. Res. Des.* 87, 47–60 (2009).
- Amminudin, K. A., Smith, R., Thong, D. Y. & Towler, G. P. DESIGN AND OPTIMIZATION OF FULLY THERMALLY Part 1: Preliminary Design and Optimization Methodology. 79, (2001).
- Agrawal, R. Synthesis of Distillation Column Configurations for a Multicomponent Separation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 1059–1071 (1996).
- Rong, B. & Turunen, I. Process Intensification for Systematic Synthesis of New Distillation Systems with Less Than N-1 Columns ABC 3 f ABCD AB ~ > A ABC ~ ~ < ~ B ABCD ~. 1009–1014 (2006).
- Segovia-Hernández, J. G., Hernández, S. & Bonilla Petriciolet, A. Reactive distillation: A review of optimal design using deterministic and stochastic techniques. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 97, 134–143 (2015).
- Miranda-Galindo, E. Y., Segovia-Hernández, J. G., Herna, S. & Briones-rami, A. Reactive Thermally Coupled Distillation Sequences : Pareto Front. 926–938 (2011).
- Sánchez-Ramírez, E., Quiroz-Ramírez, J. J., Segovia-Hernández, J. G., Hernández, S. & Bonilla-Petriciolet, A. Process Alternatives for Biobutanol Purification: Design and Optimization. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54, 351–358 (2015).
- Sánchez-Ramírez, E., Quiroz-Ramírez, J. J., Segovia-Hernández, J. G., Hernández, S. & Ponce-Ortega, J. M. Economic and environmental optimization of the biobutanol purification process. *Clean Technol. Environ. Policy* 18, 395–411 (2015).
- Zhou, M., Li, L., Xie, L., Cai, Y. & Pan, H. Preparation of Papers for IFAC Conferences & Symposia: Integration of Process Design and Control Using Hierarchical Control Structure. *IFAC-PapersOnLine* 48, 188–192 (2015).

- Palazoglu A (Department of Chemical Engineering, University of California, Davis, CA 95616, U. A Multiobjective Approach To Design Chemical Plants With Robust Dynamic Operability. *Comput. Chem. Eng.* 10, (1986).
- Lenhoff, A. M. & Morari, M. Design Of Resilient Processing Plants-I Process Design Under Consideration Of Dynamic Aspects. 17, 245–258 (1982).
- Palazoglu A (Department of Chemical Engineering, University of California, Davis, CA 95616, U. Design Of Chemical Plants With Multiregime. *Comput. Chem. Eng.* 11, 205–216 (1987).
- Ponce-Ortega J. M., Al-Thubaiti M. M., El-Halwagi M.M, Process intensification: new understanding and systematic approach, *Chem. Eng. Process. Process Intensifi*, 53, 63 (2012).
- Luyben, M. L. The Interaction Of Design Control-L _ A Multiobjective Framework And Application To Binary Distillation Synthesis. *Comput. Chem. Eng.* 18, 933–969 (1994).
- M., S. P. G. *The Integration of Process Design and Control.* (Elsevier Science, 2004).
- Vázquez-Castillo, J. A., Segovia-Hernández, J. G. & Ponce-Ortega, J. M. Multiobjective Optimization Approach for Integrating Design and Control in Multicomponent Distillation Sequences. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54, 12320–12330 (2015).
- Morari, M. Design Of Resilient Design Of Energy Management System For Reactors-New Insights. 40, 187–198 (1985).
- Segovia-Hernández, J. G., Bonilla-Petriciolet, A. & Salcedo-Estrada, L. I. Dynamic analysis of thermally coupled distillation sequences with unidirectional flows for the separation of ternary mixtures. *Korean J. Chem. Eng.* 23, 689–698 (2006).
- Green, E. M. Fermentative production of butanol--the industrial perspective. *Curr. Opin. Biotechnol.* 22, 337–43 (2011).
- Vazquez–Castillo, J. A. et al. Design and optimization, using genetic algorithms, of intensified distillation systems for a class of quaternary mixtures. *Comput. Chem. Eng.* 33, 1841–1850 (2009).
- Van der Merwe, a. B., Cheng, H., Görgens, J. F. & Knoetze, J. H. Comparison of energy efficiency and economics of process designs for biobutanol production from sugarcane molasses. *Fuel* 105, 451–458 (2013).
- Chapeaux, A., Simoni, L. D., Ronan, T. S., Stadtherr, M. a. & Brennecke, J. F. Extraction of alcohols from water with 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *Green Chem.* 10, 1301 (2008).
- M.Wu, M. Wang, J. Liu, and H. H. Life-Cycle Assessment of Corn-Based Butanol as a Potential Transportation Fuel. Argonne Natl. Lab. (ANL). (2007).
- Skogestad, S. & Havre, K. The Use Of Rga And Condition Number As Robustness Measures 20, 1005–1010 (2007).

- Kwon Youngwoon and Yoon Sup En (Department of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, K. A Method for Improving Condition Number of Chemical Processes By Sensitivity Analysis. *Comput. Chem. Eng.* 20, (1996).
- M, G. K. Capital cost estimating. *Chem. Eng.* 114 (1969).
- D, U. G. A guide to chemical engineering process design and economics. Wiley 30, 22901 (1984).
- Turton R., Bailie R.C., Whiting W.B., S. J. A. Analysis, Synthesis and Design of Chemical Process. 40, 9823 (2001).
- Luyben, W. L. Principles and Case Studies of Simultaneous Design. (John Wiley & Sons, Inc., 2011). doi:10.1002/9781118001653
- Bildea, C. S. et al. Optimal design and plantwide control of novel processes for di-n-pentyl ether production. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 90, 992–1001 (2015).
- Goedkoop, M., & Spriensma, R. Eco-indicator 99 Manual for Designers. PRe⁷ Consult. Amersfoort, Netherlands. (2000).
- Moore, C. Application of Singular Value Decomposition to The Design, Analysis, and Control of Industrial Processes. *Am. Control Conf.* 643–650 (1986).
- Salehi, G. R., Amidpour, M., Hassanzadeh, K. & Omidkhah, M. R. Controllability analysis of heat integrated distillation systems for a multicomponent stream. *Comput. Chem. Eng.* 36, 282–293 (2012).
- Górak, A., & Olujic, Z. Distillation: equipment and processes. (2014).
- Yiqing, L., Xigang, Y. & Yongjian, L. An improved PSO algorithm for solving non-convex NLP/MINLP problems with equality constraints. *Comput. Chem. Eng.* 31, 153–162 (2007).
- Errico, M., Sanchez-Ramirez, E., Quiroz-Ramirez, J. J., Segovia-Hernandez, J. G. & Rong, B.-G. Synthesis and design of new hybrid configurations for biobutanol purification. *Comput. Chem. Eng.* 84, 482–492 (2016).
- Abbass, H. A., Sarker, R. & Newton, C. PDE : A Pareto – frontier Differential Evolution Approach for Multi-objective Optimization Problems. (1999).
- Storn, R. Differential Evolution – A Simple and Efficient Heuristic for Global Optimization over Continuous Spaces. 341–359 (1997).
- Madavan, N. K. & Field, M. Multiobjective Optimization Using a Pareto Differential Evolution Approach. 1145–1150
- Glover, F. Tabú Search—Part I. *ORSA J. Comput.* 1, 190–206 (1989).
- Das, S. & Suganthan, P. N. Differential Evolution : A Survey of the. 15, 4–31 (2011).
- Sharma, S. & Rangaiah, G. P. A hybrid multi-objective optimization algorithm. 978–981 (2010).

Srinivas, M. & Rangaiah, G. P. Differential Evolution with Tabú List for Solving Nonlinear and Mixed-Integer Nonlinear Programming Problems. 7126–7135 (2007).

Martínez-Iranzo, M., Herrero, J. M., Sanchis, J., Blasco, X. & García-Nieto, S. Applied Pareto multi-objective optimization by stochastic solvers. Eng. Appl. Artif. Intell. 22, 455–465 (2009).

Capítulo 6

Conclusiones Generales

El desarrollo de un enfoque eficiente para la producción de butanol es un área de inmediato interés. Uno de los enfoques más prometedores es la producción y recuperación de butanol a partir de recursos renovables. En lo que refiere al proceso de separación del butanol, es evidente que existen muchas técnicas disponibles en la literatura para hacer atractivo el proceso de fermentación ABE; por tanto debe considerarse que una separación eficiente es uno de los dos puntos medulares y se debe de hacer una elección correcta. Por otro lado, dada la manera tradicional de abordar los problemas de control como tarea secundaria y posterior al diseño, una estrategia de diseño/optimización es necesaria para evaluar globalmente cualquier diseño propuesto.

Conforme a lo mostrado en la literatura, las columnas de destilación convencionales no son de hecho una buena alternativa de separación, debido a que se cuenta con una mezcla altamente diluida, aunado a la propia ineficiencia termodinámica del proceso, hacen que no sea una opción atractiva. Sin embargo, se conforme a los procesos de separación presentados en este trabajo y conforme a lo reportado por varios autores, que los procesos híbridos son actualmente los más promisorios para separar la mezcla ABE. En lo que respecta los proceso híbridos, se ha reportado que la fusión entre la extracción líquido-líquido es una de las mejores alternativas debido a que puede separarse una gran cantidad de agua de la mezcla ABE, justamente donde se utiliza la mayor cantidad de energía.

En el presente trabajo, se mostró que efectivamente los procesos de separación que involucran únicamente columnas de destilación convencionales no son competitivos en cuanto a índices económicos y ambientales se refiere, en comparación con un proceso de separación híbrido que considere una etapa de extracción líquido-líquido. Más aun, con el fin de hacer aún más competitivo dicho proceso, el diseño de separación híbrido se sometió a un proceso de retrofit, que involucra el movimiento/eliminación de secciones de las columnas, así como la introducción de acoplamientos térmicos, lográndose obtener diseños térmicamente acoplados, termodinámicamente equivalentes e intensificados de todos los diseños propuestos, los intensificados fueron los que mostraron menor impacto económico y relativamente bajo impacto ambiental, por lo que dichos diseños fueron considerados como los más promisorios.

En un estudio posterior de las propiedades de control, se realizaron pruebas de control a lazo abierto y a lazo cerrado a los diseños térmicamente acoplados, termodinámicamente equivalentes e intensificados. Como resultado se observó que en el análisis a lazo abierto, el diseño térmicamente acoplado A y el diseño intensificado E mostraron las mejores propiedades dinámicas. Hecho que fue corroborado en un análisis de control a lazo cerrado, donde efectivamente esos dos diseños mostraron los menores tiempos de asentamiento después de una perturbación y un mejor criterio de desempeño. Sin embargo, al ser los diseños intensificados más promisorios en cuanto a impacto económico se refiere, se definieron como la mejor opción al respecto.

Finalmente, se abordó desde una perspectiva global, incluyendo objetivos económico, ambiental y de controlabilidad una serie de diseños híbridos formados por una columna de extracción líquido-líquido y columnas de destilación de pared dividida. Utilizando esa

metodología de diseño/optimización fue posible conocer el rol que tienen las variables de diseño en la controlabilidad del proceso, si bien el indicador de controlabilidad no involucra el estudio de la controlabilidad en todo el intervalo de la frecuencia, permite visualizar los preliminares de un estudio riguroso en toda la frecuencia, además de ser una buena base para un estudio de control a lazo cerrado considerando un control retroalimentado. En el estudio realizado, el diseño híbrido A se mostró como el más promisorio ya que el impacto económico fue el menor en comparación con los diseños estudiados, así como las mejores propiedades teóricas de control. Además, resultó relativamente interesante, la relación observada entre los tres objetivos estudiados, de igual forma las variables de diseño involucradas en cada caso.

De manera general, mediante el trabajo realizado en este trabajo de tesis, se observó cómo una vez seleccionado un caso híbrido de referencia que previamente mostró buenos resultados, fue posible generar diseños más complejos que involucraron acoplamiento térmico y cierto grado de intensificación de procesos, observando un mejoramiento substancial en indicadores económicos y ambientales. Adicionalmente en un análisis posterior de control se observó que efectivamente se pudieron obtener relativamente buenas propiedades de control de dichos diseños térmicamente acoplados e intensificados. Finalmente se consideraron diseños relativamente más complejos como los son las columnas de pared dividida que mostraron la capacidad de obtener bajos indicadores económicos, ambientales y de control. Dicho comportamiento que mostraron los esquemas de separación involucrada en la purificación de un efluente proveniente de la fermentación nos permite concluir que cuando los esquemas de separación se vuelven más complejos mediante técnicas de síntesis, diseño e intensificación de procesos es posible obtener mejores resultados considerando indicadores económicos, ambientales y de controlabilidad.

Trabajo futuro

Si bien en este trabajo de tesis intento abarcar un punto de vista amplio considerando la evaluación simultánea de tres objetivos (económico, ambiental y de control), es cierto que la aproximación de la controlabilidad se hizo considerando una evaluación a lazo abierto y a frecuencia cero. De esta manera se abre un nicho de oportunidad para evaluar bajo un esquema de control a lazo cerrado los esquemas de separación ya evaluados bajo una política de lazo abierto, esperando obtener a la postre resultados que confirmen los resultados obtenidos previamente.

Por otro lado, si bien en este trabajo se exploraron varias alternativas nuevas para la purificación de biobutanol, es cierto que existen muchas más por investigar y evaluar. Como primer ejemplo, existen aún bastantes arreglos probables en las columnas de pared divisoria que pueden mostrar buenos e incluso mejores resultados a los obtenidos en este trabajo de tesis.

Más allá, dadas las tendencias actuales en el área de síntesis, diseño y optimización de procesos se puede predecir que en un futuro inmediato la seguridad es un indicador que debe ser considerado a la par con otros indicadores, de manera que sea posible obtener en

etapas tempranas de diseño ciertos esquemas de separación con un mínimo impacto económico, ambiental, de igual forma que presente buenos indicios de controlabilidad y de seguridad inherente al proceso.

Recomendaciones

Dentro de la evaluación de múltiples alternativas para la purificación de biobutanol, los mejores resultados se obtuvieron cuando se consideró una metodología de diseño que abarca los problemas de síntesis desde un punto de vista de retrofit. Dicha metodología permite un menor esfuerzo computacional en lo que refiere a la parte de optimización estocástica, debido a que esta metodología de síntesis elimina ciertos grados de libertad conforme se avanza en la síntesis de diseños.

Anexo A: Publicaciones realizadas en el desarrollo de la tesis

A.1 Artículos Publicados (Revistas Internacionales)

- Angelina - Martínez, A.Y., Sánchez – Ramírez, E., Quiroz – Ramírez, J.J., Segovia - Hernández, J.G., 2015, Controllability Analysis of Process Alternatives for Biobutanol Purification, *Chemical Engineering & Technology*, 38, 1591 - 1598.
- Sánchez – Ramírez, E., Quiroz - Ramírez, J.J., Segovia - Hernández, J.G., Hernández, S., Bonilla – Petriciolet, A., 2015, Process Alternatives for Biobutanol Purification: Design and Optimization, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 54, 351 - 358.
- Errico, M., Sánchez - Ramírez, E., Quiroz - Ramírez, J.J., Segovia - Hernández, J.G., Rong, B.G., 2016, Synthesis and Design of New Hybrid Configurations for Biobutanol Purification, *Comput. Chem. Eng.*, 84, 482 - 492.
- Sánchez – Ramírez, E., Quiroz – Ramírez, J.J., Segovia - Hernández, J.G., Hernández, S., Ponce – Ortega, J.M., 2016, Economic and Environmental Optimization of the Biobutanol Purification Process, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 18, 395 - 411.
- González – Bravo, R., Sánchez – Ramírez, E., Quiroz – Ramírez, J.J., Segovia - Hernández, J.G., Lira – Barragán, L.F., Ponce – Ortega, J.M., 2016, Total Heat Integration in the Biobutanol Separation Process, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 55, 3000 - 3012.
- Sánchez – Ramírez, E., Alcocer – García, H., Quiroz – Ramírez, J.J., Ramírez – Márquez, C., Segovia - Hernández, J.G., Hernández, S., Errico, M., Castro – Montoya, A.J., 2016, Control Properties of Hybrid Distillation Processes for the Separation of Biobutanol, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, in press.
- Bildea, C.S., Romuald, G., Sánchez – Ramírez, E., Quiroz – Ramírez, J.J., Segovia - Hernández, J.G., Kiss, T., 2015, Optimal Design and Plantwide Control of Novel Processes for di-n-Pentyl Ether Production, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 90, 992 – 1001.
- Juan Martínez-Gómez, Eduardo Sánchez-Ramírez, Juan José Quiroz-Ramírez, Juan Gabriel Segovia-Hernández, José María Ponce-Ortega, Mahmoud M. El-Halwagi. Involving economic, environmental and safety issues in the optimal purification of biobutanol, *Process Safety and Environmental Protection* 103 (2016) 365–376.
- Ramírez - Márquez, C., Sánchez - Ramírez, E., Quiroz - Ramírez, J.J., Gómez - Castro, F.I., Ramírez - Corona, N., Cervantes - Jauregui, J.A., Segovia – Hernández, J.G., 2016, Dynamic Behavior of a Multi-Tasking Reactive Distillation Column for Production of Silane, Dichlorosilane and Monochlorosilane, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 108, 125 - 138.
- Quiroz-Ramírez, Juan José; Sánchez-Ramírez, Eduardo; Hernández Castro, Salvador; Ramírez-Prado, Jorge; Segovia-Hernández, Juan. Multi-Objective Stochastic Optimization Approach Applied to a Hybrid Process Production-Separation in the Production of Biobutanol, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2017 IN PRESS

A.2 Congresos internacionales

- Distillation and Absorption Meeting. Trabajo Presentado: "Optimization of Process Purification Alternatives for Biobutanol Production". (September 2014 / Friedrichshafen, Germany).
- Errico, M., Sánchez – Ramírez, E., Quiroz – Ramírez, J.J., Segovia - Hernández, J.G., Rong, B.G., 2015, Alternative Hybrid Liquid-Liquid and Distillation Sequences for the Biobutanol Separation, In the Proceedings of European Symposium on Computer Aided Process Engineering - 25 (ESCAPE), Edited by Krist V. Gernaey, Jakob K. Huusom and Rafiqul Gani, Elsevier (ISBN: 978-0-444-63577-8), UK, 1127 - 1132.
- Sánchez – Ramírez, E., Quiroz – Ramírez, J.J., Hernández, S., Segovia - Hernández, J.G., 2016, Economic, Environmental and Dynamic Optimization Applied to Hybrid Processes for the Purification of Biobutanol, In the Proceedings of European Symposium on Computer Aided Process Engineering - 26 (ESCAPE), Edited by Zdravko Kravanja and Miloš Bogataj, Elsevier (ISBN: 978-0-444-63873-1), UK, 367 - 372.

A.3 Congresos nacionales.

- Congreso Nacional de Estudiantes de Energías Renovables CNEER - 2016. Trabajo presentado: "Propiedades de Control de Procesos de Destilación Híbridos para la Purificación de Biobutanol". (Temixco, Mor., México, Noviembre de 2016).
- III Reunión Nacional de la Red Temática de Bioenergía y XII Reunión Nacional de la Red Nacional Mexicana de Bioenergía. Trabajo presentado: "Diseño de Columnas Intensificadas para la Purificación de Biobutanol Considerando Objetivos Económicos, Ambientales y de Controlabilidad". (Morelia, Mich., México, Octubre de 2016).
- III Reunión Nacional de la Red Temática de Bioenergía y XII Reunión Nacional de la Red Nacional Mexicana de Bioenergía. Trabajo presentado: "Optimización Multi-objetivo del Diseño de un Proceso Integrado para la Producción de Biobutanol". (Morelia, Mich., México, Octubre de 2016).
- XXXVII Reunión de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química (AMIDIQ). Trabajo presentado: "Análisis del Impacto Económico, Ambiental y de Seguridad en la Selección Óptima del Proceso de Purificación de Butanol". (Puerto Vallarta, Jalisco, México, Mayo del 2016).
- XXXVII Reunión de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química (AMIDIQ). Trabajo presentado: "Optimización de un Proceso Integrado Reacción – Separación para Producción de Biobutanol". (Puerto Vallarta, Jalisco, México, Mayo del 2016).
- II Reunión Nacional de la Red Temática de Bioenergía y XI Reunión Nacional de la REMBIO. Trabajo presentado: "Optimización de Columnas de Destilación Intensificadas para la Purificación de Biobutanol para Uso Carburante". (Ixtapa-Zihuatanejo, Guerrero, México, Diciembre del 2015).

•XXXVI Reunión de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química (AMIDIQ). Trabajo presentado: "Optimización Económica y Ambiental del Proceso para la Purificación de Biobutanol". (Cancún, Quintana Roo, México, Mayo del 2015).

•XXXV Reunión de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química (AMIDIQ). Trabajo presentado: "Optimización Estocástica Mono-Objetivo de Procesos para la Purificación de Biobutanol". (Puerto Vallarta, Jalisco, México, Mayo del 2014).

Anexo B: Ajuste de parámetros termodinámicos

Sin embargo un problema común que trabaja con disolventes son los parámetros binarios que describen el equilibrio líquido-líquido, sobre todo la interacción de la mezcla ABE con agua. Debido a esto es necesario un proceso de optimización para ajustarse a todos los datos experimentales y datos de simulación tal como se realizó para los componentes involucrados en la fermentación ABE considerando la siguiente función objetivo:

$$\begin{aligned} \text{Min}(F_{obj}) &= f(A_{12}, A_{21}, B_{12}, B_{21}, C_{12}, C_{21}) \\ \text{sujeto a:} & \\ & \vec{y}_m \geq \vec{x}_m \end{aligned} \quad (1.1)$$

Donde A_{12} , A_{21} , B_{12} , B_{21} , C_{12} y C_{21} son el parámetro binario del modelo termodinámico.

Para este proceso de optimización se utilizó el modelo NRTL, y los parámetros binarios obtenidos se muestran en la Tabla B. 1

Tabla B.1 Parámetros binarios para el modelo NRTL

	Butanol (1) – agua(2)	Acetato hexilo (1)- agua(2)	de Acetona(1)- agua(2)	Etanol(1)- agua(2)
A₁₂	155.31	150.949	14.865	123.9261
A₂₁	-579.36	142.459	97.472	-226.2537
B₁₂	1.0822	0	-0.019	-0.5395
B₂₁	2.5715	0	0.963	1.1212
C₁₂	-43.711e-4	0	0	4.94e-4
C₂₁	-6.77e-4	0	0	-0.0011
Referencia	Ghanadzadeh H et al	Ghanadzadeh et al	H Ghanadzadeh H et al	Ghanadzadeh H et al

La Figura B.1 muestra la paridad entre los datos experimentales y los datos calculados, también anotar dos líneas que delimitan una región de error del 10% respecto a cada dato, en este proceso de optimización casi todos los datos previstos están dentro de esta región. Sin embargo, este comportamiento cambia a bajas concentraciones, pero consideramos que la predicción líquido-líquido es correcta. La Tabla 1.2 muestra los parámetros elegidos para representar el equilibrio entre todas las especies en todo el proceso.

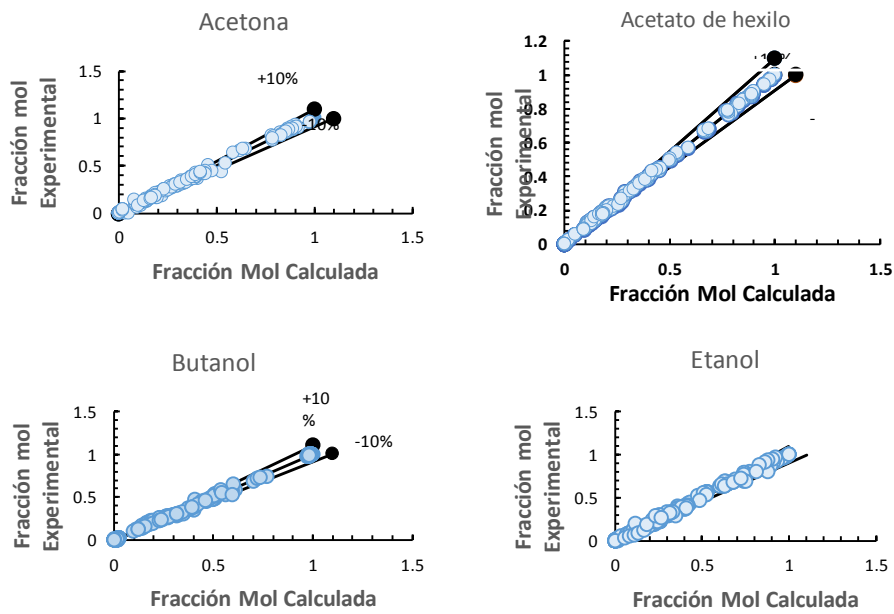


Figura B.1 Diagrama de paridad de la predicción del butanol para el modelo NRTL.

Una vez que se ajustaron de mejor forma los parámetros binarios entre todos los componentes y el agua, se determinó utilizar una alimentación única para todos los casos de estudio.

Process Alternatives for Biobutanol Purification: Design and Optimization

Eduardo Sánchez-Ramírez,[†] Juan José Quiroz-Ramírez,[†] Juan Gabriel Segovia-Hernández,^{*,†} Salvador Hernández,[†] and Adrián Bonilla-Petriciolet[‡]

[†]Departamento de Ingeniería Química, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato, Noria Alta s/n, 36050, Guanajuato, Gto. México

[‡]Departamento de Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Av. Adolfo López Mateos #1801 Ote., Fracc. Bona Gens, C.P. 20256, Aguascalientes, Ags. México

ABSTRACT: Biobutanol is primarily used as a solvent or component in surface coatings. It has characteristics similar to petroleum fuel and is considered as a superior biofuel to ethanol. Biobutanol is more energy dense and less hygroscopic than ethanol, resulting in higher possible blending ratios with gasoline. Development of technologies for biobutanol production by fermentation has resulted in higher final biobutanol concentrations, less fermentation byproducts, and higher volumetric productivities during fermentation, together with less energy intensive separation and purification techniques. These new technological developments have the potential to provide a production process for biobutanol that is economically viable in comparison to the petrochemical pathway for its production. In this study, we have analyzed and compared four different possible process designs for the purification of biobutanol production. Process modeling in Aspen Plus was performed, and the optimization was conducted using a differential evolution algorithm. Our results indicated that the process consisted of a liquid–liquid equilibrium (LLE) column followed by steam stripping distillation proved to be a profitable design in current economic conditions, which was evaluated through total annual cost (TAC) calculation. This alternative process can be employed on an industrial scale to improve the process economics of biobutanol production.

1. INTRODUCTION

With the current reduction of petroleum resources and considering the amounts of fuel used in transportation which have direct impact in environmental concerns, such as climate change, depleting fossil fuel reserves, and reducing reliance on imports, the use of biofuels for transport is becoming very relevant.¹ Some reports indicate that transport could be responsible of 28% of total U.S. greenhouse gas emissions (near to 2000 t of CO₂), this represents a huge impact just below of the electricity sector, also trends reported indicate an increase about 18% since 1990.² Attending to these needs, the renewable fuel standard program (RFS) was created by the United States Environmental Protection Agency; this program established the first renewable volume mandate. The RFS program required 7.5 billion gallons of renewable fuel to be blended into gasoline by 2012, and it will be increased by 36 billion gallons in 2022.³ Thus, several current research projects are leading to identifying new methods, technologies, or routes in order to increase the potential of renewable energy sources to substitute current fuel transportation demands, a good alternative for this could be biobutanol.

Biobutanol is a fuel that can be obtained from renewable sources, such as rice straw, corn fiber, and so on, further using *Clostridium acetobutylicum* or *Clostridium beijerinckii* either hexoses and pentoses, contrary to traditional production of ethanol, where only hexoses can be utilized. Biobutanol from renewable sources has some interesting thermodynamic properties that other fermentation-derived products do not have. The average energy density of biobutanol represents 30% more than ethanol, closer to gasoline, moreover biobutanol's

vapor pressure facilitates its applications, and it is less soluble to water, has a lower volatility, and can be blended with gasoline in any proportion.⁴ Biobutanol produced by fermentation (acetone butanol ethanol (ABE) or AB) is a very old fermentation process employed for commercial production, its production was discovered by Pasteur in 1861. However, currently, the major production of butanol proceeds from petroleum sources by the oxo process.⁵ In recent decades, big efforts were made in genetic studies in some *Clostridium* species used in ABE fermentation, with focus on improved fermentation characteristics. Nevertheless, the major hurdles making this kind of biological process profitable are the high cost of the substrate, the low solvent concentration in fermentation broth, and finally the high product recovery and purification cost as analyzed by Van der Merwe et al.⁶ On the basis of these developments, it is expected that biobutanol could help in several factors such as instability of oil supplies from the Middle East, a readily available supply of renewable agricultural-based biomass, and the reduction of greenhouse gas emissions.⁶ Traditionally, ABE fermentation is carried out in a batch reactor, and after that, product is purified using distillation. Despite ABE fermentation having been studied by several researchers, the concentration of biobutanol in broth is pretty low because of toxicity problems. Additionally other components, such as ethanol and acetone are produced, which

Received: October 8, 2014

Revised: November 24, 2014

Accepted: December 11, 2014

Published: December 11, 2014

Economic and environmental optimization of the biobutanol purification process

Eduardo Sánchez-Ramírez¹ · Juan José Quiroz-Ramírez¹ ·
Juan Gabriel Segovia-Hernández¹ · Salvador Hernández¹ ·
José María Ponce-Ortega²

Received: 19 January 2015 / Accepted: 19 August 2015
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2015

Abstract Current technologies for the production of biobutanol by fermentation have improved the production processes. These new technology improvements are economically viable with respect to the petrochemical pathway. For this, the aim of this paper is to compare four different process designs for the purification of biobutanol by solving a multi-objective optimization process involving two objective functions: the total annual cost and return of investment as economic functions and the associated eco-indicator 99 as an environmental function. The process associated to the routes A, B, and C consists of a steam stripping distillation and distillation columns, while the process D includes distillation columns with a liquid–liquid extraction column. Process modeling was performed in the Aspen Plus software, and the multi-objective optimization was conducted using differential evolution with tabu list as a stochastic optimization method. Results indicate that the process route D is the most profitable design and the process route C has the lowest environmental impact measured through the eco-indicator 99 method. Additionally, the use of a solar collector against steam has been compared in order to produce the required heat duty needed in every single distillation column to have a broader view about the environmental and economic impact of these devices.

Keywords Biobutanol separation · Economic and environmental optimization · Differential evolution with tabu list · Biofuels · Solar collector

List of symbols

ABE	Acetone–butanol–ethanol
C_{TM}	Capital cost of the plant
C_{ut}	Utility costs
DDE	Dynamic data exchange
DE	Differential evolution
DETL	Differential evolution with tabu list
D_{cn}	Column diameter
ETSC	Evacuated tube solar collector
F_m	Distillate fluxes
GAs	Genetic algorithms
LLE	Liquid–liquid extraction
LCA	Life-cycle assessment
N_{tn}	Total column stages
N_{fn}	Feed stages
ROI	Return of investment
RFS	Renewable fuel standard program
R_m	Reflux ratio
TAC	Total annual cost
TL	Tabu list
x_m	Vectors of required purities
y_m	Vectors of obtained purities

✉ Juan Gabriel Segovia-Hernández
gsegovia@ugto.mx

¹ Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato, Campus Guanajuato, Noria Alta s/n, 36050 Guanajuato, GTO, Mexico

² Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, 58060 Morelia, MICH, Mexico

Introduction

During the last decades, there has been an increasing interest for renewable energy sources because of the problems associated to global warming, climate change, and volatile oil supply (Brekke 2007). Further environmental



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Process Safety and Environmental Protection

journal homepage: www.elsevier.com/locate/psep


Involving economic, environmental and safety issues in the optimal purification of biobutanol

Juan Martínez-Gómez^a, Eduardo Sánchez-Ramírez^b,
 Juan José Quiroz-Ramírez^b, Juan Gabriel Segovia-Hernández^b,
 José María Ponce-Ortega^a, Mahmoud M. El-Halwagi^{c,d,*}

^a Chemical Engineering Department, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Mich 58060, Mexico

^b Chemical Engineering Department, Universidad de Guanajuato, Noria Alta s/n, Guanajuato, Gto. 36050, Mexico

^c Chemical Engineering Department, Texas A&M University, College Station, TX 77843, USA

^d Adjunct Faculty at the Chemical and Materials Engineering Department, Faculty of Engineering, King Abdulaziz University, Jeddah 21589, P.O. Box 80204, Saudi Arabia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 November 2015

Received in revised form 18 April 2016

Accepted 19 April 2016

Available online 27 April 2016

Keywords:

Safety

Risk assessment

Environmental impact

Biobutanol separation

Solar collector

Multi-objective optimization

ABSTRACT

Traditionally, the design of a separation sequence for the biobutanol production has been based primarily on economic criteria with little or no consideration to the environmental and safety issues. Since biobutanol is produced from acetone–butanol–ethanol (ABE) fermentation, the process involves several substances that may cause fire and explosion and can lead to negative environmental and health impact. Hence, it is desirable to incorporate safety and environmental issues in the design objectives to determine the optimal separation route. This work presents an optimization approach for the biobutanol separation process from the ABE fermentation while accounting simultaneously for economic, environmental and safety objectives. The optimization is carried out through a differential evolution with a Tabu search algorithm, where several Pareto solutions are identified and some routes are highlighted to determine the best compensated solutions. In this case, the best economic solution involves elevated values of the Eco-Indicator 99, the best environmental solution incurs high costs, and the safest solution features less separation columns. The most compensated solutions include configurations that represent a balance among the economic, environmental and safety objectives.

© 2016 Published by Elsevier B.V. on behalf of Institution of Chemical Engineers.

1. Introduction

Biofuels are positioned to play an important role in the energy mix because of their ability to reduce CO₂ emissions. Although the search for renewable and sustainable biofuel additives that can be blended with gasoline has focused largely on bioethanol, there are merits for considering biobutanol. For instance, the energy density of bio-isobutanol is 26.5 MJ/l while for bioethanol it is 21.1 MJ/l. It should be noted that 8.27

billion of gallons/year of biobutanol can replace 7.55 billion of gallons/yr of gasoline (see Swanaa et al., 2011). In addition, biobutanol has desirable properties for use in internal combustion engines including lower corrosion, flammability and water miscibility compared with bioethanol. While much work has been reported for the design, environmental assessment, and safety enhancement for methanol (e.g., Ehlinger et al., 2014; Julián-Durán et al., 2014) and ethanol (Murillo-Alvarado et al., 2014; Conde-Mejía et al., 2013, 2012;


* Corresponding author at: Chemical Engineering Department, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Mich, 58060, Mexico.

E-mail address: el-halwagi@tamu.edu (M.M. El-Halwagi).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2016.04.018>

0957-5820/© 2016 Published by Elsevier B.V. on behalf of Institution of Chemical Engineers.

Multiobjective Stochastic Optimization Approach Applied to a Hybrid Process Production–Separation in the Production of Biobutanol

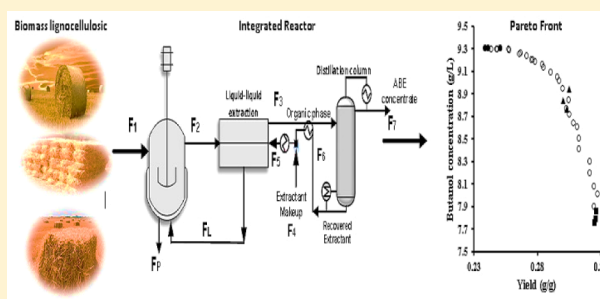
Juan José Quiroz-Ramírez,[†] Eduardo Sánchez-Ramírez,[†] Salvador Hernández,[†] Jorge Humberto Ramírez-Prado,[‡] and Juan Gabriel Segovia-Hernández^{*,†} 

[†]Universidad de Guanajuato, Campus Guanajuato, Departamento de Ingeniería Química, Noria Alta s/n, 36050, Guanajuato, Gto. México

[‡]Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., Unidad de Biotecnología, Calle 43 No. 130, Colonia Chuburná de Hidalgo, CP 97200, Mérida, Yucatán México

Supporting Information

ABSTRACT: Acetone, butanol, and ethanol are produced in an acetobutylic fermentation, butanol being the main interest product because of its superior properties making it a feasible substitute for fuels coming from fossil sources. In this work we have simulated and optimized under a rigorous scheme an integrated process to produce acetone, butanol, and ethanol from lignocellulosic biomass. Since ABE fermentation presents several hurdles such as low concentration broths or inhibitory effects during fermentation, here is proposed a hybrid simultaneous system of saccharification–fermentation–separation in which inhibition products during both fermentation and enzymatic hydrolysis are limited. A liquid–liquid extraction step is selected as the recovery technique. The reactor was modeled and simulated using Matlab software coupled with Aspen Plus which simulated the separation step. The entire optimization was developed taking into consideration several objective targets such as the total annual cost and some bioindexes involved in fermentation such as productivity, yield, and butanol concentration. Our results allowed us to find a feasible operative zone where all our objective targets were not compromised when the goal was the improvement of the process to produce biobutanol.



1. INTRODUCTION

During the acetobutylic fermentation process acetone, butanol, and ethanol (ABE) are produced, butanol being the main interest product. In the early twentieth century began the development of the platform for the ABE fermentation in response to a high demand in the production of acetone. This led, in 1916, to the use of the Weizmann process (by means of the microorganism *Clostridium acetobutylicum*) in the first industrial-scale ABE fermentations. A quick progress in petrochemical production during the second half of the twentieth century meant a decline in the use of ABE fermentation for obtaining butanol. However, the problems currently afflicting the energy sector (i.e., depletion of natural resources, climate change, environmental pollution, etc.) have led to a reappraisal of ABE fermentation for sustainable production of butanol, considered as a possible biofuel and increasing its demand. One of the main factors impacting its performance and total cost of production is the selection of the substrate to ferment. Since the strains of Clostridia are able to use a wide range of carbon sources this flexibility makes them excellent options for integration into biofuels production according to the cost-benefit of substrates which are the most

suitable locally).¹ Traditionally several species of the *Clostridium* genus are involved in this fermentation process such as *Clostridium acetobutylicum*, *C. beijerinckii*, *C. saccharobutylicum*, *C. saccharoperbutylicum*, and *C. saccharoperbutylacetonicum*.^{2,3} These are strict anaerobic Gram-negative bacteria whose metabolic pathways carry out the ABE fermentation on two distinctly divided phases: acidogenesis (sugars are converted to acetic and butyric acids accompanied by a decrease in culture pH), and solventogenesis (sugars and some of the acids are metabolized into acetone, butanol, and ethanol, accompanied by an increase in culture pH).^{3–6} Presently, the use of strains of *C. saccharoperbutylacetonicum* are preferred over other species due mainly for two characteristics: first, a higher yield and better butanol/acetone ratio (>4:1) in the final solvents mix;⁸ and second, as mentioned above, its ability to ferment a great variety of substrates that could be enriched in glucose,

Received: October 31, 2016

Revised: January 16, 2017

Accepted: January 26, 2017

Published: January 26, 2017

Control properties of hybrid distillation processes for the separation of biobutanol

Eduardo Sánchez-Ramírez,^a Heriberto Alcocer-García,^a Juan José Quiroz-Ramírez,^a César Ramírez-Márquez,^a Juan Gabriel Segovia-Hernández,^{a*} Salvador Hernández,^a Massimiliano Errico^b and Agustín J Castro-Montoya^c

Abstract

BACKGROUND: Butanol produced from fermentation has attracted the interest of research groups because its physicochemical properties show several enhancements over bioethanol. Recent studies have proposed alternative methods to separate and purify biobutanol from a fermentation broth. These alternatives offer energy and economic savings; in addition, a reduction in environmental impact is observed. However few studies have analyzed the control properties of the process which involves separation of an acetone–butanol–ethanol (ABE) mixture.

RESULTS: A controllability analysis using the singular value decomposition technique and a closed-loop dynamic analysis was performed on several hybrid distillation processes including conventional, thermally coupled, thermodynamically equivalent and intensified designs. The results indicated that under the closed-loop control policy, an intensified design which is integrated for only two distillation columns instead of three distillation columns, showed good dynamic properties. In addition, thermally coupled sequence A showed better control properties under open-loop analysis.

CONCLUSIONS: Using both SVD analysis and closed-loop tests the dynamics properties were obtained for several hybrid processes to separate an effluent produced by fermentation. It was possible to control all schemes under both methodologies and it was clear that when the base case became more complex with thermal coupling, section movement or elimination of a column section improved the control properties.

© 2016 Society of Chemical Industry

Keywords: control properties; thermal couplings; ABE fermentation; biobutanol

INTRODUCTION

At the end of the Second World War in 1945, nearly 66% of butanol consumed was produced by fermentation through ABE (acetone–butanol–ethanol) fermentation. After this, butanol production was completely supplied by the petrochemical industry through the oxo process. However, the necessity for renewable energy sources, the volatility in crude oil prices, environmental pollution and greenhouse gas emissions have become major issues.

Over the last two decades, society and research groups have focused their efforts on exploring options that could either replace or be blended with petroleum fuels. Among several biofuels, biobutanol has shown properties such as energy density (27.8 MJ L⁻¹), a low vapor pressure at ambient temperature (5.6 hPa) and a higher flash point (35 °C).¹ Furthermore, engine modifications are unnecessary to completely replace fossil fuels with biobutanol.¹ Currently, biobutanol produced from fermentation broth is attracting the attention of research groups due to its potential for reducing the dependence on crude oil as a main energy source. Nevertheless, the main hurdle with biobutanol fermentation is the use of dilute sugar solutions, because of the toxicity/inhibition to the culture and the highly demanding energy process for separating and purifying the biobutanol produced from fermentation broth.² Under this scenario, a solution to these

issues could lead to the use of engineering techniques in fermentation cultures. Furthermore, the recovery technique should show high selectivity and high energy savings.³ To separate the ABE mixture, several operations have been proposed; some do not show promising results because the presence of two azeotropes renders the ABE mixture difficult to handle, i.e. some adsorbent materials have been tested with poor results in industrial applications.⁴ Gas stripping is the usual technique applied to processes where low yields are present.³ When the distillation process is considered, several hurdles must be overcome. Errico *et al.*⁵ presented several

* Correspondence to: JG Segovia-Hernández, Universidad de Guanajuato, Campus Guanajuato, Departamento de Ingeniería Química, Noria Alta s/n, 36050, Guanajuato, Gto., México. Email: gsegovia@ugto.mx

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

b University of Southern Denmark, Department of Chemical Engineering, Biotechnology and Environmental Technology, Campusvej 55, DK-5230 Odense M, Denmark

c Chemical Engineering Department, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Mich, Mexico 58060



Contents lists available at ScienceDirect

Computers and Chemical Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/compchemeng

Synthesis and design of new hybrid configurations for biobutanol purification

Massimiliano Errico^{a,*}, Eduardo Sanchez-Ramirez^b, Juan José Quiroz-Ramírez^b, Juan Gabriel Segovia-Hernandez^b, Ben-Guang Rong^a^a University of Southern Denmark, Department of Chemical Engineering, Biotechnology and Environmental Technology, Campusvej 55, DK-5230 Odense M, Denmark^b Universidad de Guanajuato, Campus Guanajuato, Division de Ciencias Naturales y Exactas, Departamento de Ingeniería Química, Noria Alta S/N, Guanajuato, Gto. 36050, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 April 2015

Received in revised form 6 October 2015

Accepted 7 October 2015

Available online 23 October 2015

Keywords:

Biobutanol

Biofuels

Process synthesis

Process optimization

ABSTRACT

The development of new technologies for biobutanol production by fermentation has resulted in higher butanol concentrations, less by-products and higher volumetric productivities during fermentation. These new technology developments have the potential to provide a production process that is economically viable in comparison to the petrochemical pathway for butanol production. New alternative hybrid configurations based on liquid–liquid extraction and distillation for the biobutanol purification were presented. The alternatives are designed and optimized minimizing two objective functions: the total annual cost (TAC) as an economical index and the eco-indicator 99 as an environmental function. All the new configurations presented reduced the TAC compared to the traditional hybrid configuration, in particular a thermally coupled alternative exhibited a 24.5% reduction of the TAC together with a 11.8% reduction of the environmental indicator. Also intensified sequences represented a promising option in the reduction of the TAC but with some penalty in the eco-indicator.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Butanol is a clear, colorless liquid alcohol widely used as a solvent, as a chemical intermediate, in cosmetic products, in drugs and in many other applications. After 2005, when David Ramey drove from Ohio to California and back his unmodified car, using 100% butanol, the interest in developing an efficient and sustainable butanol production process has raised due to its possible employ as gasoline additive as well as a fuel (Dürre, 2007).

The production of butanol through anaerobic bacteria fermentation of starchy substrates has been reported by Pasteur in 1862. Acetone, butanol and ethanol are the main compounds obtained; the process is usually referred as ABE fermentation, and the butanol produced is called biobutanol.

The considerable request of acetone during World War 1 and 2 and the isolation of high solvent yield strains patented by Weizmann (1916) makes ABE fermentation the second largest bio-process ever performed. Until 1950, two-thirds of the total butanol production came from biological processes (Dürre, 2007). In the

post-war years the simultaneous increasing of the substrate cost, the huge amounts of effluents produced during the fermentation and most of all, the growing of the new petrochemical industry, has settled forth the decreasing of the ABE fermentation process (Gibbs, 1983).

Nowadays butanol is mainly produced as a petro-derived by catalytic hydroformylation of propylene and hydrogenation of the formed aldehydes; this process is known as oxo-synthesis (Matar and Hatch, 2001). Since its production is related to the propylene availability, butanol profitability is deeply related to the crude oil price fluctuations.

The overconsumption of petro-derived products and the necessity to reduce the greenhouse gas emissions, particularly the ones related to the transport sector, has catalyzed the interest in developing bio-derived fuels, like bioethanol and biodiesel. The transition between non-renewable energy sources and biofuels is also promoted by political actions and different guidelines are given, as for example by the European Parliament (Directive, 2003/30/EC, 2003).

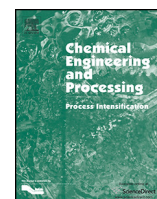
Compared to other biofuels like bioethanol, biobutanol has different benefits. It has a higher energy density, it has a lower vapor pressure, it is less corrosive, it is not hygroscopic and it can be blended in any concentration with gasoline or used as a pure fuel without any change in car's engines (Dürre, 2007; Swana

* Corresponding author. Tel.: +45 65507482; fax: +45 65507354.
E-mail address: maer@kbm.sdu.dk (M. Errico).



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering and Processing: Process Intensification

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cep

Dynamic behavior of a multi-tasking reactive distillation column for production of silane, dichlorosilane and monochlorosilane



César Ramírez-Márquez^a, Eduardo Sánchez-Ramírez^a, Juan José Quiroz-Ramírez^a,
Fernando I. Gómez-Castro^a, Nelly Ramírez-Corona^b, Jorge A. Cervantes-Jauregui^c,
Juan Gabriel Segovia-Hernández^{a,*}

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

^b Universidad de las Américas Puebla, Departamento de Ingeniería Química, Alimentos y Ambiental, Ex Hacienda Sta. Catarina Mártir 72820, San Andrés Cholula, Puebla, México

^c Universidad de Guanajuato, Departamento de Química, Noria Alta s/n, 36050, Guanajuato, Gto., México

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 April 2016

Received in revised form 27 July 2016

Accepted 8 August 2016

Available online 9 August 2016

Keywords:

Reactive distillation

Multitasking column

Silane

Control properties

ABSTRACT

Solar cell manufacturing is based on solar grade silicon which can be obtained using silane as precursor. Silane is produced by redistribution reactions of trichlorosilane. The aim of the present work is to study the control properties of a multitasking reactive distillation column to produce silane, dichlorosilane and monochlorosilane. Control adjustment was defined in such way that the column may work in multitasking mode producing the three interest components in high purity. Several control strategies were studied to define the best dynamic performance which allow to produce those three components within the same column. In order to observe the dynamic behavior of the multitasking reactive distillation column, this system was tested under various control strategies: temperature, composition and cascade (temperature/composition), having as target to keep silanes purity in 99.5%mol. The results indicated that is possible to obtain a conceptual design of a single reactive distillation column which would be able to produce all products. The proposed multitasking column avoids all hurdles involved in the traditional way to produce and purify all those three components. It was observed those evaluated control structures can stabilize the system against tested disturbances, even the simplest temperature control structure.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Globally, since reserves of crude oil are continuously decreasing there is an increasing interest of having other kind of energy sources, mainly renewable, clean and environmental friendly. Currently, several research groups are focus on finding a competitive energy source in comparison with fossil fuels. Solar photovoltaic energy as well as other renewable energy sources are attempting to diminish the energetic dependence of fossil fuels. Moreover, wind, hydroelectric and solar energies have been recently relevant. Particularly, solar energy has been exploiting in many ways, the most known method is to use solar cells based in silicon, which transform solar light into electricity through the photovoltaic effect (PV).

The growing interest to obtain silicon as raw material for solar cells has evolved significantly in recent decades [1]. It is expected a growing demand of 30% per year for the next 10 years [2]. A more detailed analysis indicates that photovoltaic market has increased an average rate of 45% per year over the past decade showing a major demand between 2007 and 2011, up to 70% per year; with a decrease of 15% in 2012 because some european countries reduced the incentives for its implementation. Although several reports indicate continuous growing in this sector, the entire capacity installed in 2011 was 27 GW which only represents 1% of the total energy production considering all available sources [3].

Even when silicon solar cells are competing with other kind of cells made of advanced material, it has predicted that silicon solar cells will continue making an important contribution to the market depending on the maturity of the technology, its availability and especially its cost [4]. For such reasons, the assessment of new alternatives for its production with competitive costs constitutes an area of opportunity for research in solar technology [3,4]

* Corresponding author

E-mail addresses: gsegovia@ugto.mx, g_segovia@hotmail.com (J.G. Segovia-Hernández).

Optimal design and plantwide control of novel processes for di-n-pentyl ether production

Costin Sorin Bildea,^a Romuald György,^a Eduardo Sánchez-Ramírez,^b Juan José Quiroz-Ramírez,^b Juan Gabriel Segovia-Hernández^b and Anton A Kiss^{c,d*}

Abstract

BACKGROUND: Di-n-pentyl ether (DNPE) is a good candidate for diesel fuel formulations due to its blending cetane number, good cold flow properties and effectiveness in reducing diesel exhaust emissions, particulates and smokes. However, novel processes are required in order to drive the production costs down and to increase the efficiency at industrial scale.

RESULTS: The dehydration of 1-pentanol to yield DNPE is catalyzed by thermally stable resins, such as Amberlyst 70 which has high activity and selectivity at temperatures up to 190 °C. Two process options are proposed for a plant capacity of 26.5 ktpy: a reaction–separation–recycle (R–S–R) system based on an adiabatic tubular reactor and a catalytic distillation process. Both processes were optimized in terms of total annual costs (481 and 523 k\$ year⁻¹), leading to specific energy requirements of 225 and 256 kWh ton⁻¹ DNPE, respectively. The controllability was assessed by dynamic simulation performed in Aspen Dynamics.

CONCLUSION: Compared with the membrane reactor reported earlier, the new DNPE process alternatives (i.e. conventional reaction–separation–recycle system and catalytic distillation) are better process candidates, requiring simpler units leading to much smaller investment costs, while also having good controllability.

© 2015 Society of Chemical Industry

Keywords: reaction–separation–recycle system; reactive distillation; design and control

NOTATION

a	Activity, –
A	Area, m ²
C	Cost, US \$
D	Distillate flow rate, kmol h ⁻¹
F	Feed flow rate, kmol h ⁻¹
F_i	Correction factor ($i = d, p, m$ / e.g. design, pressure, material), –
K	Reaction constant, kmol kg ⁻¹ cat s ⁻¹
K_{eq}	Equilibrium constant, –
L	Length, m
m	Mass, kg
N_T	Number of trays, –
P	Pressure, bar
Q	Heat duty, kW
t	Time, min
T	Temperature, K
x	Liquid mol fraction, –
ω	Volume fraction, –

Subscripts

Cat	Catalyst
D	Di-n-pentyl ether
eq	Equilibrium
max	Maximum
P	1-Pentanol
R	Reactive
W	Water

Abbreviations

CAPEX	Capital expenditures
COM	Component object model
DIPE	Di-isopropyl ether
DNPE	Di-n-pentyl ether
ETBE	Ethyl tert-butyl ether
FEHE	Feed-effluent heat exchanger
HP	High pressure
LP	Low pressure
MP	Medium pressure
M&S	Marshall and Swift index
MTBE	Methyl tert-butyl ether
OPEX	Operating expenditures
PID	Proportional integral derivative

* Correspondence to: Anton A Kiss, AkzoNobel – Supply Chain, Research & Development, Process Technology SRG, Zutphenseweg 10, 7418 AJ Deventer, The Netherlands. E-mail: Tony.Kiss@akzonobel.com; tonykiss@gmail.com

^a University “Politehnica” of Bucharest, Polizu 1-7, 011061 Bucharest, Romania

^b Universidad de Guanajuato, Campus Guanajuato, División de Ciencias Naturales y Exactas, Dept. de Ingeniería Química, Noria Alta s/n, 36050 Guanajuato, Gto., México

^c AkzoNobel – Supply Chain, Research & Development, Process Technology SRG, Zutphenseweg 10, 7418 AJ Deventer, The Netherlands

^d Sustainable Process Technology Group, Faculty of Science and Technology, University of Twente, PO Box 217, 7500 AE, Enschede, The Netherlands

Anyeli Yahaira Angelina-Martínez¹
Eduardo Sánchez-Ramírez²
Juan José Quiroz-Ramírez²
Juan Gabriel Segovia-Hernández²

¹Departamento de Ingeniería Ambiental, Universidad del Mar, Ciudad Universitaria, Puerto Ángel, Distrito de San Pedro Pochutla, Oax., México.

²Universidad de Guanajuato, Campus Guanajuato, Departamento de Ingeniería Química, Guanajuato, Gto., Mexico.



Supporting Information
available online

Controllability Analysis of Process Alternatives for Biobutanol Purification

Biobutanol has characteristics similar to petroleum fuel and is considered as a superior biofuel compared to ethanol. The development of technologies for biobutanol production by fermentation has resulted in higher final biobutanol concentrations together with less energy-intensive separation and purification techniques. These new technological developments have the potential to provide a production process for biobutanol that is economically viable in comparison to the petrochemical pathway for its production. The control properties of four different possible process designs for biobutanol purification are analyzed. The results, using the singular value decomposition technique, indicated that the scheme where only biobutanol flow is purified, and both ethanol and acetone leaving the purification process mixed with water and biobutanol traces, showed the best control properties.

Keywords: Acetone-butanol-ethanol fermentation, Biobutanol, Distillation, Singular value decomposition

Received: February 20, 2015; revised: June 13, 2015; accepted: June 24, 2015

DOI: 10.1002/ceat.201500103

1 Introduction

The increasing industrialization of the world has led to a steep rise for the demand of petroleum-based fuels. Today, fossil fuels take up 80 % of the primary energy consumed in the world, of which 58 % is only consumed by the transport sector. The sources of these fossil fuels are becoming exhausted; moreover, there has been a major contribution in greenhouse gas emissions by consumption of fossil fuels to fulfill the energy demand, which leads to many negative effects including climate change, receding of glaciers, rise in sea level, loss of biodiversity, etc. [1]. The increasing energy demand leads to a higher crude oil price, directly affecting the global economic activity.

Progressive depletion of conventional fossil fuels with increasing of energy consumption and greenhouse gas emission have led to alternative, renewable, sustainable, efficient, and cost-effective energy sources with less emissions. Butyl alcohols, such as butanol and isobutanol, are attracting attention as renewable liquid biofuels. The reasons for this interest include higher energy density, lower water sorption, and improved blending with gasoline in comparison with ethanol. Acetone-butanol-ethanol (ABE) fermentation employing solventogenic *Clostridium* species, such as *Clostridium acetobutylicum* and *Clostridium beijerinckii*, was conducted industrially during the

first half of the last century. Before 1950, ABE fermentation using corn and molasses as substrates was ranked second after ethanol fermentation in importance and scale of production, but subsequently decreased owing to increasing substrate (corn and molasses) costs and the cheaper availability of petrochemically derived butanol [2].

Butanol is currently used in industries as a feedstock chemical for the manufacture of products such as butyl amines, amino resins, butyl acetates, and tires. With concerns regarding energy security and global warming, and the interest in the use of renewable raw materials for the production of fuels and chemicals, biobutanol has been touted as another source of biofuel that could advance in energy security and help mitigating global warming. The potential use of biobutanol as fuel or fuel additive represents a prospective new market for biobutanol. The fermentation process for acetone and butanol production has been studied in depth by many researchers. However, the concentration of *n*-butanol produced in the batch fermenter is quite low (20 g L⁻¹) because of toxicity problems [3]. In addition, acetone and ethanol are also produced, which must be removed from the mixture coming from the fermenter.

Little attention has been paid to the distillation process in the production of butanol and its optimization. In the distillation process, energy consumption and separation efficiency can be greatly influenced by the water and butanol content in the overhead distillate of the butanol column. Therefore, reduction of water and butanol content in the overhead distillate of the butanol column can effectively reduce the cost of butanol fermentation.

Some studies about design and optimization of the process for the purification of butanol obtained via the ABE process

Correspondence: Prof. Juan Gabriel Segovia-Hernández (gsegovia@ugto.mx), Universidad de Guanajuato, Campus Guanajuato, Departamento de Ingeniería Química, Noria Alta s/n, Guanajuato, Gto., 36050, Mexico.

Total Heat Integration in the Biobutanol Separation Process

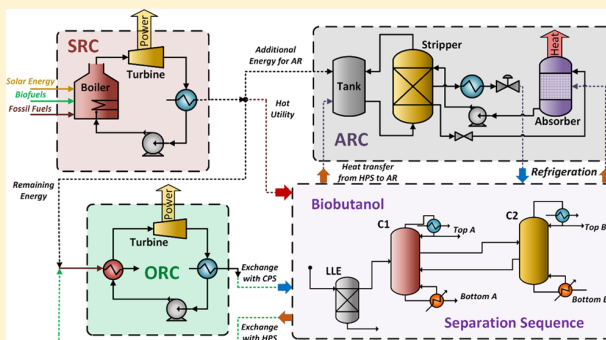
Ramón González-Bravo,[†] Eduardo Sánchez-Ramírez,[‡] Juan José Quiroz-Ramírez,[‡]
Juan Gabriel Segovia-Hernández,[‡] Luis Fernando Lira-Barragán,[†] and José María Ponce-Ortega^{*,†}

[†]Chemical Engineering Department, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Michoacán 58060, México

[‡]Chemical Engineering Department, Universidad de Guanajuato, Guanajuato, Guanajuato 36050, México

Supporting Information

ABSTRACT: The global warming and climate change problems have become more serious because of the high consumption of fossil fuels during the past century. Recently, biofuels have attracted interest as an option to reduce the extensive use of fossil fuels; particularly, biobutanol appears as an option to replace the petroleum-based fuels. However, the separation process to produce biobutanol requires a lot of energy and yields lots of waste heat at low temperature. Therefore, there is a need to propose options to reduce the required energy in the biobutanol separation process. Consequently, this paper presents an optimization approach for designing energy integrated biobutanol separation processes. The optimization incorporates attractive separation options such as ABE fermentation using different solvents as well as incorporating several options for waste heat recovery involving integrated heat exchanger networks, stream Rankine cycles, organic Rankine cycles, and absorption refrigeration cycles. The results show significant economic and environmental benefits for the simultaneous consideration of the optimization of the separation process with the waste heat recovery for the biobutanol separation process.



1. INTRODUCTION

The huge energy consumption from fossil fuels over the past century has led to a significant increment in greenhouse gas emissions (GHGEs) promoting global warming and climate change. Furthermore, the high variability in the cost of fossil fuels together with the decrement in oil reserves have promoted research into alternative energy forms.^{1,2} This way, biofuels (i.e., fuels from biomass) appear as attractive options for replacing fossil fuels and, at the same time, to attack the global warming problem, decreasing the net carbon dioxide in the atmosphere.^{3,4} Recent studies have been focused on synthesizing biogasoline (i.e., bioethanol) and biodiesel; and less attention has been incorporated to the biobutanol.^{2,5} It should be noted that biobutanol can be produced from agricultural crops, molasses, and whey permeate; unlike bioethanol, biobutanol can be produced mainly from second generation biosources (e.g., agriculture and forest wastes), which do not compete with food feedstock.^{6,7} Biobutanol is currently used as an extractant in the food, pharmaceutical, and flavor industries and as a solvent in cosmetics, hydraulic fluids, detergents, drugs, antibiotics, hormones, vitamins, and also for the synthesis of butyl acrylate and methacrylate.⁸ Biobutanol has a higher energy value (27.8 MJ/L) than bioethanol (21.1 MJ/L), closer to the low heating value of gasoline (32.3 MJ/L). Biobutanol can be used as a gasoline replacement and can be blended in any proportion without any car engine modifications or equipment distribution and storage; also it is very hydrophobic with a water solubility of

7.7 g/100 mL at 20 °C. It has a higher boiling point (117.7 °C) and flash point (29 °C) making it less hazardous than other lower alcohols.^{7,9} One important problem associated with biobutanol production is the separation process, because there is involved an azeotrope in the mixture acetone–butanol–ethanol obtained from the fermentation process (ABE fermentation). The main strategies identified for the separation of this mixture are adsorption, pervaporation, gas stripping, membrane distillation, and liquid–liquid extraction (LLE).^{6,10,11} It should be noted that adsorption has lower energy requirements but it is subjected to fouling, and its recovery and selectivity is low. On the other hand, pervaporation offers a selective separation of organics from water; however, more development is needed in the membranes to improve the recovery ratio. Gas stripping does not suffer from clogging or fouling by biomass, nevertheless this process leads insufficient recovery of solvents.¹² Membrane distillation shows high selectivity for solvents, but also its membrane suffers from clogging and fouling which reduces the recovery rate.^{10,12} Nowadays, biobutanol production is facing some engineering challenges in terms of energy due to its low concentration at the end of the fermentation. This low concentration is because butanol is toxic to microorganisms that rarely tolerate more than

Received: August 27, 2015

Revised: February 19, 2016

Accepted: March 2, 2016

Published: March 3, 2016