

Universitatea POLITEHNICA din București
Facultatea Chimie Aplicată și Știința Materialelor
Departamentul de Inginerie Chimică și Biochimică

Teză de doctorat - Rezumat

**Proiectarea și Controlul Proceselor Eficiente
Energetic pentru Deshidratarea Bioetanolului și a
Biobutanolului**

Conducător:

Prof. Dr. Ing. Costin Sorin Bîldea

Student:

Ing. Iulian Patrașcu

București

2020

Cuprins

INTRODUCERE

Motivație	7
Contribuție originală	7
Prezentare generală	10

CAPITOLUL 1 DE LA SUBSTRAT LA BIOETANOL

1.1. Introducere	20
1.2. Proces de pretratare	21
1.2.1. Pretatare fizică	21
1.2.2. Pretratare chimică	21
1.2.3. Pretratare fizico-chimică.....	22
1.2.4. Pretratare biologică.....	22
1.3. Hidroliză.....	23
1.4. Proces de fermentare	24
1.5. Proces de recuperare	27

CAPITOLUL 2 PROCES CONVENȚIONAL DE DESHIDRATARE A BIOETANOLULUI

2.1. Introducere	34
2.2. Descrierea procesului	35
2.3. Dinamica și controlul	37
2.4. Concluzii	41

CAPITOLUL 3 COLOANĂ CU PERETE DESPĂRȚITOR EXTRACTIVĂ ASISTATĂ DE POMPĂ DE CĂLDURĂ PENTRU DESHIDRATAREA BIOETANOLULUI

3.1. Introducere	44
3.2. Specificarea problemei.....	45
3.3. Rezultate și discuții	46
3.4. Dinamica Procesului	46
3.5. Controlul Procesului	49
3.6. Concluzii	56

CAPITOLUL 4 DE LA SUBSTRAT LA BIOBUTANOL ÎN PROCESUL ABE

4.1. Introducere	60
4.2. Regenerabile vs. materii prime fosile	61
4.3. Proces de pretratare	62
4.4. Proces de fermentare	63
4.4.1. Fermentație continuă și semicontinuă	64
4.4.2. Imobilizarea celulară și bioreactorul cu pat fibros	64
4.4.3. Fermentația continuă în vas lichid-vapori	65
4.5. Proces de recuperare	65

CAPITOLUL 5 SEPARAREA BUTANOLULUI ÎN PROCESUL DE FERMENTARE ABE PRIN COLOANE CONVENȚIONALE ȘI CU PERETE DIVIZOR

5.1. Introducere	72
5.2. Specificarea problemei.....	73
5.3. Modelarea procesului	74
5.3.1. Selectarea procesului	75
5.3.2. Optimizarea procesului	76
5.4. Rezultate și discuții	78
5.4.1. Proces de bază	78
5.4.2. Proces alternativ intensificat.....	81
5.4.3. Coloană cu perete de divizare integrat termic	86
5.4.4. Evaluare economică.....	88
5.4.5. Simulare dinamică și controlul procesului	89
5.5. Concluzii	93

CAPITOLUL 6 SEPARAREA BIOBUTANOLULUI ÎNTR-O COLOANĂ CU PERETE DIVIZOR ASISTAT CU POMPĂ DE CĂLDURĂ

6.1. Introducere	98
6.2. Specificarea problemei.....	100
6.3. Abordare și metodologie	100
6.4. Rezultate și discuții	109
6.5. Evaluarea procesului	114
6.6. Concluzii	116

**CAPITOLUL 7 DINAMICA ȘI CONTROLUL UNEI COLOANE CU PERETE DIVIZOR
ASISTAT DE POMPĂ DE CĂLDURĂ PENTRU PURIFICAREA BIOBUTANOLULUI**

7.1. Introducere	120
7.2. Specificarea problemei.....	121
7.3. Modelarea procesului	121
7.4. Rezultate și discuții	124
7.4.1. Dinamica procesului.....	124
7.4.2. Controlul procesului	129
7.5. Concluzii	133

**CAPITOLUL 8 PROCESUL DE SEPARARE HIBRID PENTRU PURIFICAREA
BUTANOLULUI**

8.1. Introducere	138
8.2. Specificarea problemei.....	139
8.3. Abordarea problemei.....	140
8.4. Modelarea procesului	141
8.5. Optimizarea procesului	146
8.6. Evaluarea economică	148
8.7. Concluzii	151

CONCLUZII

Mulțumiri

Cuvinte cheie: Bioetanol, Biobutanol, proiectare proces, control proces, optimizare, integrare termică, evaluare economică, coloană de distilare cu perete despărțitor, recompresie de vapori

INTRODUCERE

Consumul mondial de energie este în continuă creștere, iar energia regenerabilă devine mai atractivă datorită încălzirii globale cauzată de emisiile mari de CO₂ provenite din combustibilii fosili. Biomasa este una dintre sursele de energie regenerabile care poate genera biocombustibili prin procesul de fermentare. Bioetanolul și biobutanolul sunt considerați buni competitori valoroși pentru biocombustibili. Bioetanolul este deja utilizat în amestec cu benzină la motoarele auto, dar biobutanolul are un conținut energetic mai mare (36 MJ / kg), ceea ce îl face să poată fi utilizat ca biocombustibil independent, fără modificarea actualelor motoare [1]. Pentru a beneficia de acești biocombustibili, costurile cu procesarea în amonte și în aval a biomasei trebuie să fie profitabile. Ingineria chimică este cea care se ocupă cu obținerea unei concentrații mai mari de biocombustibil prin fermentare, precum și cu eficiența proceselor de separare. Principalele tehnici de separare raportate pentru separarea etanolului și butanolului sunt distilarea, adsorbția, eliminarea gazelor, extracția lichid-lichid, osmoza inversă, perstracția, pervaporarea și separările hibride [1]. Dintre acestea, distilarea este tehnica de separare utilizată în mare măsură la scară industrială, cu un potențial ridicat de intensificare a procesului și integrare a căldurii. Una dintre cele mai cunoscute tehnici avansate de distilare este coloana cu perete despărțitor care poate integra mai multe coloane de distilare într-una singură pentru a reduce costurile de investiție și operare [2]. De exemplu, o astfel de coloană de distilare a fost proiectată de Kiss și Ignat pentru deshidratarea bioetanolului [3]. Economii de energie de până la 40% au fost realizate prin integrarea căldurii și adăugarea tehnologiei de recompresie a vaporilor (pompă de căldură) [4]. Separarea amestecului ABE diluat ar trebui abordată în acest mod pentru a proiecta un proces eficient din punct de vedere energetic. Extracția lichid-lichid poate fi, de asemenea, considerată pentru a reduce necesarul de energie pentru îndepărtarea apei. Mai mult, aplicabilitatea fiecărui proces de separare ar trebui să fie dovedită printr-un studiu dinamic și de control al procesului.

CAPITOLUL 1 – *De la substrat la bioetanol*

În producția de bioetanol, procesul din amonte joacă un rol important în eficiența procesului din aval. Cu cât concentrația de etanol este mai mare după fermentare, cu atât este mai mic costul procesării în aval. Bioetanolul poate fi obținut din diferite tipuri de materii prime (produse agricole, biomasă lignocelulozică, deșeuri agricole sau alge) care sunt supuse pretratării (fizice, chimice sau biologice), hidrolizei și fermentării.

Prima generație de materii prime (FGF) pentru producția de bioetanol provine din produse agricole (porumb, grâu, orz și trestie de zahăr). Dezavantajele utilizării acestor materii prime sunt costurile de producție, tipul de plantă și climatul necesar creșterii acesteia. Materiile prime de a doua generație (SGF) și materiile prime de generația a treia (TGF), care nu concurează cu culturile alimentare, sunt biomase lignocelulozice provenite din deșeuri agricole și, respectiv, alge / alge marine, cu un conținut scăzut de lignină [5]. Cu toate acestea, doar FGF și SGF au potențial industrial. Cele mai scumpe procese din amonte la scară industrială sunt pre-tratarea și hidroliza. Oricum, procesul de pre-tratare a biomasei trebuie făcut pentru a obține un randament ridicat de etanol în procesul de hidroliză și fermentare [6]. Procesul de pre-tratare este împărțit în mai multe clase: fizic, chimic, fizico-chimic și biologic [7].

Scopul pre-tratamentului fizic este de a reduce dimensiunea plantei și de a crește suprafața pentru a face zaharurile mai accesibile enzimelor [8]. Pre-tratarea fizică se poate face folosind următoarele tehnici: măcinare, auto-hidroliză (explozie de abur necatalizată) și presiunea apei calde lichide [9]. Pre-tratarea chimică este utilizată în principiu pentru degradarea ligninei și hemicelulozei din biomasă prin hidroliza acidă, hidroliza alcalină sau oxidare [10]. Pre-tratarea fizico-chimică poate influența foarte mult randamentul materiei prime lignocelulozice. Hemiceluloză este cea mai sensibilă componentă termică (150 °C), prin urmare sunt necesare un pH, umiditate și temperatură bune [11]. Pre-tratarea biologică este un proces care consumă mult timp (4 - 8 săptămâni) și oferă un randament ridicat al produsului fără compuși toxici sau inhibitori. Deși procesul este ieftin și nu necesită multă energie, acesta nu poate fi aplicat la scară industrială [12]. Există trei tipuri de pre-tratare biologică: cu ciuperci microbiene, enzimatice și cu putregai moale.

Procesul de hidroliză are ca scop depolimerizarea celulozei și hemicelulozei în glucoză respectiv pentoză și hexoză, prin utilizarea apei cu enzime sau acizi. O bună calitate a hidrolizatului poate genera un randament mai mare de etanol în timpul etapei de fermentare, la costuri reduse. De exemplu, materiile prime de a doua generație conțin glucoză, galactoză,

manoză, xiloză și arabinoză care furnizează un randament ridicat de etanol în etapa de fermentare, fiind, de asemenea, mai complexe decât amidonul materiilor prime din prima generație, care conțin doar glucoză [13; 14]. Hidroliza acidă implică tratarea substratului cu acid sulfuric și acid clorhidric la o anumită temperatură și perioadă de timp pentru a permite conversia hemicelulozei și celulozei în zaharuri. Hidroliza enzimatică este condusă de enzime scumpe, cum ar fi celulaza și hemicelulosa, pentru a rupe legăturile dintre celuloză și hemiceluloză. Celulaza poate fi produsă de diferite tipuri de bacterii, cum ar fi Clostridium, Cellulomonas, Thermomonospora, Bacillus, Bacteriodes, Acetovibrio și Streptomyces [15].

Procesul de fermentare este cel mai important pas pentru conversia glucozei și a xilozei în etanol. Pentru a realiza această transformare, substratul trebuie amestecat cu apă și microorganisme și scufundat sau lăsat pentru fermentare în stare solidă în sistem discontinuu, alimentat în lot sau continuu [16]. Drojdiile, bacteriile și ciupercile sunt cunoscute sub numele de microorganisme de fermentație capabile să fermenteze zaharurile și să transforme piruvatul în etanol. Eficiența conversiei poate depinde și de bioreactorul ales. Bioreactorul este ales în funcție de următoarele variabile: modul de funcționare (discontinuu, alimentat-discontinuu sau continuu), compoziția materiei prime, productivitatea, condițiile de funcționare, dimensiunea și forma reactorului, produsul dorit, economia de proces și siguranța [17; 18]. Modul de funcționare este ales pe baza stabilității genetice a microorganismelor, tipului de substrat, productivitate, flexibilitate, control, risc de contaminare bacteriană și economia procesului.

Bioetanolul produs în procesul de fermentare poate atinge o concentrație la care microorganismele pot fi inhibitate, oprind astfel producția de etanol. Prin urmare, procesul de fermentare este combinat cu o tehnică de recuperare pentru a separa continuu etanolul de bulionul de fermentare. Etanolul poate fi recuperat din fermentare prin tehnici de separare, cum ar fi distilarea, pervaporarea, adsorbția, eliminarea gazelor, fermentarea în vid sau extracția solventului [19]. Distilarea este o tehnică de separare bazată pe volatilitatea componentelor, utilizată de mai mulți ani pentru recuperarea etanolului. Tehnica de adsorbție folosește un adsorbant poros capabil să adsorbă și să desorbă etanolul în timpul procesului de fermentare, bulionul fiind reciclat constant. Tehnica de stripare a gazelor folosește gaz anaerob, cum ar fi dioxidul de carbon și azotul pentru a recupera etanolul din bulionul de fermentație. Pervaporizarea este tehnica de separare aplicată de obicei pentru separarea amestecurilor azeotrope, a amestecurilor organice sau a soluțiilor.

În acest capitol au fost prezentate câteva rezultate experimentale din literatura privind concentrația și randamentul bioetanolului obținut din biomasa lignocelulozică.

CAPITOLUL 2 – Proces convențional de deshidratare a bioetanolului

Deshidratarea bioetanolului prin distilare este un proces consumator de energie datorită concentrației scăzute de etanol (10-12% în greutate) obținută din fermentație și a azeotropului etanol-apă. Procesul tipic de deshidratare a etanolului implică o etapă de preconcentrare, în care se obține un amestec aproape azeotrop de etanol-apă, urmat de ruperea azeotropului etanol-apă prin distilare extractivă folosind etilen glicol ca agent de separare (Figura 2.1). Kiss și Ignat [20] discută despre proiectarea optimă a unei instalații de deshidratare a bioetanolului, arătând că concentrația optimă de etanol preconcentrat este de 91% în greutate. Dinamica și controlul sunt la fel de importante ca optimizarea economică. Kiss, Ignat și Bildea [21] au dezvoltat o simulare dinamică Aspen Dynamic a instalației de deshidratare a etanolului, care a fost utilizată pentru a dovedi controlabilitatea designului optim. Deși simularea bazată pe flux poate fi utilizată pentru o evaluare rapidă a controlabilității instalației, este necesară o simulare bazată pe presiune atunci când este necesar un model dinamic mai realist. Cu toate acestea, simularea dinamică bazată pe presiune este mai dificilă, deoarece implică o modelare mai detaliată a schimbărilor de presiune din instalație prin intermediul pompelor, compresoarelor, supapelor și altor elemente hidraulice. Prin urmare, scopul acestui capitol este de a dezvolta o simulare dinamică a instalației de deshidratare a bioetanolului bazată pe presiune și de a utiliza acest model pentru un studiu de controlabilitate.

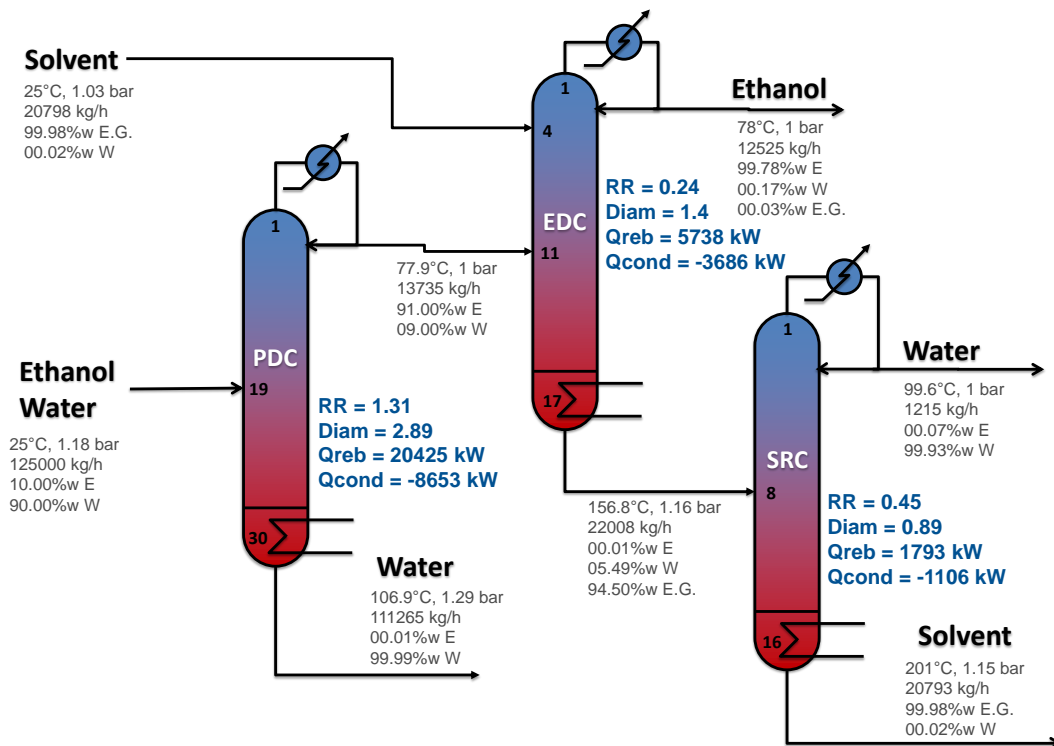


Figura 2.1. Bilanțul masic și date de dimensionare instalației de deshidratare a bioetanolului

O simulare în stare staționară a fost dezvoltată în Aspen Plus [21; 22], pe baza parametrilor de proiectare furnizați de referința [20]. Modelul NRTL [23] a fost utilizat pentru a reprezenta non-idealitatea fazei lichide, toți parametrii de interacțiune binară fiind disponibili în baza de date Aspen Plus.

O simulare dinamică bazată pe presiune a fost dezvoltată folosind Aspen Dynamics. Toate vasele au fost dimensionate pe baza unui timp de ședere de 10 minute. Diametrul coloanei a fost obținut folosind funcția de „dimensionare a talerelor” oferită de Aspen Plus.

Procesul complet, inclusiv bucelele de control este prezentată în Figura 2.2. Controlul fiecărei coloane de distilare este standard: presiunea este controlată prin utilizarea condensatorului; nivelurile tamburului și ale tamburului de reflux sunt controlate prin deschiderea supapei din fluxul de blaz și, respectiv, pe fluxurile de distilat; o temperatură în secțiunea de stripping este controlată de sarcina de reîncălzire. În PDC, rata de reflux este menținută constantă. În EDC și SRC, refluxul de masă este utilizat pentru a controla o temperatură în secțiunea de rectificare. Talerele utilizate pentru controlul temperaturii au fost alese ca cele mai „sensibile” talere ale profilului de temperatură al coloanelor [24]. Frația de masă a apei din produsul cu etanol este măsurată de un analizor de concentrație și menținută la punctul său de referință prin schimbarea raportului EDC solvent / alimentare. Nivelul din rezervorul tampon de solvent este controlat de compoziția solventului.

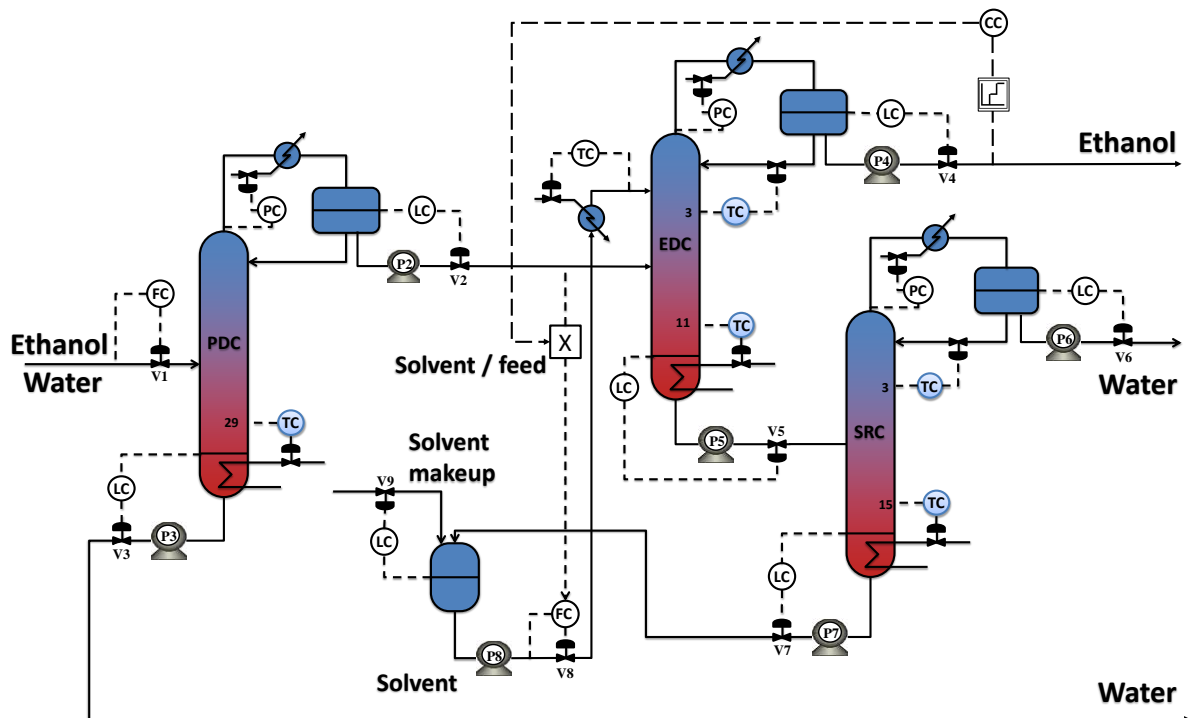


Figura 2.2. Structură de control a instalației de purificare a bioetanolului

Toate controlerile sunt de tip PI. Acordarea controlerului a fost realizată prin următoarea procedură. Pentru fiecare buclă de control, intervalele corespunzătoare ale variabilei de proces PV și ieșirii controlerului OP au fost alese în jurul valorilor nominale, pe baza variației acceptate a PV din punctul de referință și a modificării maxime a variabilei manipulate OP. Apoi, câștigul controlerului a fost setat la 1 %/%. Timpul de resetare a fost stabilit egal cu o valoare estimată a constantei de timp a procesului. Reglarea controlorului de concentrație a etanolului a fost realizată prin găsirea limitei de stabilitate utilizând procedura ATV [25] și folosind setările Tyreus-Luyben [25].

Performanța sistemului de control în ceea ce privește perturbațiile de debit la alimentare este prezentată în Figura 2.3 (stânga). Simularea începe de la starea de echilibru. Debitul de alimentare este crescut de la 125.000 kg / h la 150.000 kg / h în două etape la momentul $t = 6$ h și $t = 14.5$ h. Apoi, debitul este redus la 100.000 kg / h în mai multe etape (la momentul $t = 24$, 34, 43 și 49 h) și apoi (la momentul $t = 54$ h) readus la valoarea inițială. Debitele produsului (apă și etanol) se modifică în funcție de debitul de alimentare. Mai mult, debitul solventului către coloana EDC este ajustat pentru a se potrivi cu debitul amestecului de etanol-apă alimentat în coloana EDC. În ciuda tulburărilor mari, puritățile produsului rămân ridicate.

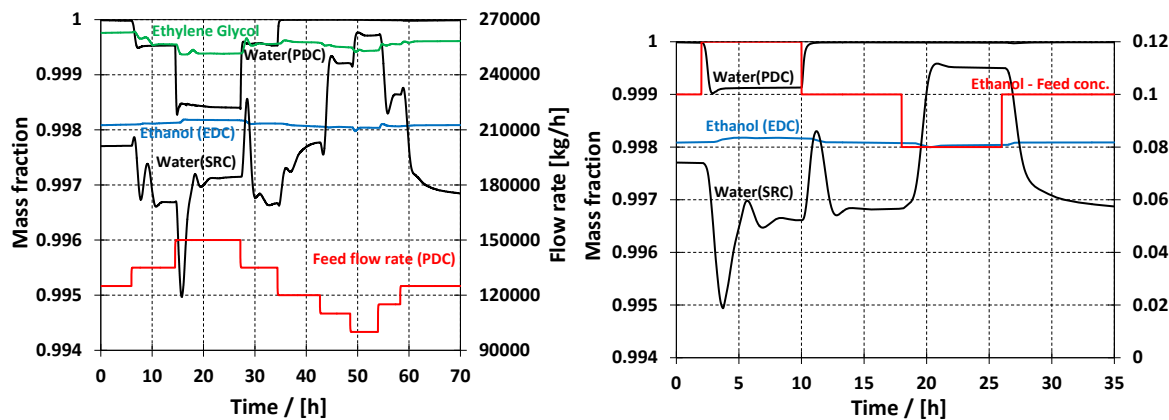


Figura 2.3. Rezultatele simulării dinamice - schimbarea debitului de alimentare (stânga); schimbarea compoziției la alimentare (dreapta)

Performanța sistemului de control în ceea ce privește tulburările de compoziție la alimentare este prezentată în Figura 2.3 (dreapta). Deoarece concentrația de etanol este modificată de la 10% masic. până la 12% masic sau 8% masic, puritatea produsului cu etanol depășește 99,8% masic specificat. Puritatea produsului de apă rămâne, de asemenea, ridicată.

Instalația proiectată în mod optim, investigată în această lucrare prezintă proprietăți excelente de controlabilitate: puritățile produsului sunt menținute la specificație, în ciuda perturbațiilor mari în debitul și compoziția de alimentare.

CAPITOLUL 3 – Coloană cu perete despărțitor extractivă asistată de pompă de căldură pentru deshidratarea bioetanolului

Bioetanolul este un combustibil regenerabil produs în cantități mari, pe diferite căi: porumb la etanol, trestie de zahăr la etanol, biomasă lignocelulozică la etanol. În toate cazurile, materiile prime sunt pre-tratate și apoi fermentate pentru a se obține bioetanol diluat cu o concentrație de 5-12% [26; 27; 28]. Acest lucru trebuie concentrat în continuare la 99-99,8% în greutate, într-un proces intens energetic care implică distilarea combinată de obicei cu distilarea extractivă [20]. Concentrația fluxurilor diluate din fermentație nu este o problemă legată doar de etanol, ci o problemă mai generică întâlnită în biorafinării [5]. S-au propus diferite îmbunătățiri energetice ale procesului de distilare pentru separarea și purificarea etanolului, cum ar fi utilizarea coloanelor de distilare integrate termic (HIDiC) care se bazează pe principiile de recompresie a vaporilor [29; 30]. Cu toate acestea, tehnologia HIDiC este împiedicată de costurile mari ale echipamentelor (ducând la perioade lungi de recuperare) și se limitează, de asemenea, la producerea numai a etanolului hidratat.

Într-un studiu recent, Kiss și Ignat (2012) au propus o nouă configurație extractivă DWC care integrează cele trei coloane de distilare ale unui proces clasic - coloană de distilare pre-concentrare (PDC), coloană de distilare extractivă (EDC) și coloană de recuperare a solventului (SRC) - într-o singură unitate [3]. Pe lângă acest sistem extractiv integrat DWC, Luo și colab. (2015) au adăugat, de asemenea, o pompă de căldură cu recompresie de vapori (VRC) pentru a crește în continuare economiile de energie până la 40% (Figura 3.1) [4]. Această soluție elegantă a fost prezentată și la conferința comună PSE-2015 și ESCAPE-25 printre cele mai bune contribuții la secțiunea de proiectare a proceselor. Dar autorii au fost, de asemenea, provocați să demonstreze controlabilitatea unui astfel de sistem extrem de integrat.

Combinarea inteligentă a pompelor de căldură (de exemplu, recompresia vaporilor) cu tehnologia extractivă a coloanei cu perete despărțitor (E-DWC) oferă avantaje semnificative în ceea ce privește costurile anuale totale scăzute și economiile majore de energie de aproximativ 40%. Dar controlabilitatea procesului este la fel de importantă ca și economiile de costuri, având în vedere că instalația trebuie să fie disponibilă și complet funcțională pentru a asigura economiile de proiectare așteptate. Problema este că un sistem mai integrat are mai puțină flexibilitate și mai puține grade de libertate, fiind astfel mai dificil de controlat. Pentru a rezolva această problemă, investigăm dinamica procesului și propunem o structură de control a procesului destul de simplă, dar eficientă, care este capabilă să respingă tulburările obișnuite.

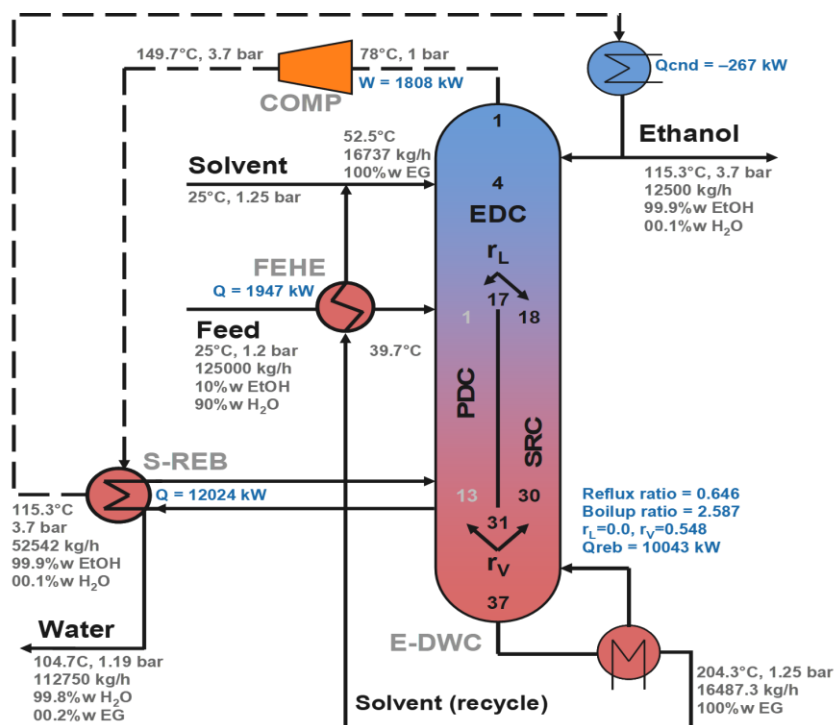


Figura 3.1. Schema flux a DWC extractiv - asistat de VRC pentru deshidratarea bioetanolului

În acest capitol, se dezvoltă o structură de control eficientă prin abordarea acestor sarcini de control la nivelul întregii instalații. Pentru a atinge acest obiectiv, simulările dinamice (efectuate în Aspen Dynamics) au fost utilizate pentru a înțelege dinamica procesului și pentru a dovedi eficacitatea structurilor de control propuse. Punctul de plecare este proiectarea E-DWC asistată de VRC propusă de Luo și colab. (2015), care realizează economii de energie de 40% comparativ cu secvența de separare convențională [4]. Rețineți că integrarea energetică suplimentară ar putea fi încercată prin utilizarea fluxurilor de produse pentru preîncălzirea alimentărilor. Cu toate acestea, deoarece nu există flux de lichid din coloana principală către pre-fracționare, fluxul de alimentare acționează ca reflux. Prin urmare, alimentarea sub punctul de fierbere îmbunătățește eficiența separării. Figura 3.1 prezintă detalii despre E-DWC asistat de VRC, inclusiv bilanțul de masă și energie.

Simularea originală Aspen Plus a fost exportată în Aspen Dynamics. Simularea constă din două modele RADFRAC separate care corespund părților PDC și EDC-SRC ale coloanei cu perete despărțitor și sunt interconectate prin fluxuri de vapori și lichide. Modelul de simulare dinamică este prezentat în Figura 3.2, care include punctul de referință al controlerelor principale. Siguranța unui proces este obținută de obicei printr-o combinație de design, supape de siguranță și funcții de protecție a instrumentului. Sistemul de control al procesului sprijină siguranța prin controlul nivelurilor de lichid și a presiunii vaporilor, asigurându-se astfel că tot materialul este conținut în limitele procesului.

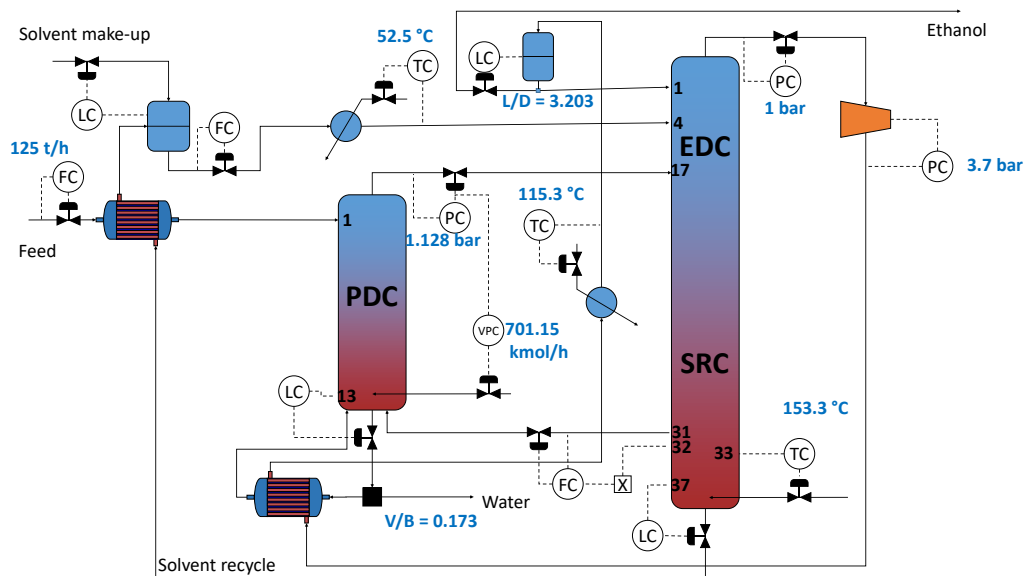


Figura 3.2. Model de simulare dinamică a DWC extractiv asistat VRC pentru deshidratarea bioetanolului, inclusiv buclele de control necesare pentru stabilizarea procesului

După implementarea reguletoarelor de bază, simularea poate fi rulată. Pornind de la starea de echilibru, atâta timp cât sistemul nu este deranjat, variabilele procesului (debitele, temperaturile, presiunile) rămân la valorile lor nominale. Cu toate acestea, simularea se întrerupe pentru orice tulburări mici. Astfel, au fost adăugate bucle de control al calității, după cum urmează: un regulator de temperatură a fost adăugat pe fluxul de condens; a fost adăugat un controler de temperatură pentru talerul 33 (cel mai sensibil taler) prin manipularea sarcinii reținerii EDC-SRC.

După aceste modificări, simularea este reușită atâta timp cât începe de la starea de echilibru și nu se introduce nicio perturbare. Cu toate acestea, simularea încă se strică pentru orice creștere mică a debitului de alimentare, ceea ce arată că punctul de operare este instabil. Creșterea debitului de alimentare PDC (lichid rece) duce la un debit de vapori mai mic de-a lungul PDC. Ca rezultat, scade presiunea și mai puțini vapori sunt alimentați la secțiunea EDC-SRC (regulatorul de presiune PDC închide supapa de distilare a vaporilor). Presiunea pe secțiunea EDC-SRC scade, iar regulatorul de presiune EDC-SRC scade debitul vaporilor de distilat EDC-SRC. Apoi, mai puțină căldură este transferată în schimbătorul lateral (integrată termic), urmată de o scădere suplimentară a debitului de vapori de-a lungul PDC. În același timp, mai mult EG se găsește în secțiunea inferioară a EDC-SRC, ceea ce duce la creșterea suplimentară a temperaturii (în ciuda presiunii mai mici). Regulatorul de temperatură SRC-EDC reacționează și scade sarcina de reîncălzire, ducând la o reducere suplimentară a debitului de vapori de-a lungul secțiunii EDC-SRC (și, prin urmare, la o scădere suplimentară a debitului de distilat al vaporilor SRC-EDC). În mod clar, este necesară o structură de control adecvată.

Cheia stabilizării sistemului este adăugarea unei sarcini mici la ultimul taler a coloanei PDC. Această sarcină poate fi apoi utilizată ca nouă variabilă manipulată într-o buclă de control care asigură că debitul de vapori de la PDC la partea SRC-EDC este constant atunci când sistemul este afectat de perturbări.

Când se adaugă regulatorul de poziție a supapei VPC (Figura 3.3), pot fi introduse perturbări ale debitului și compoziției fără a afecta stabilitatea procesului. Cu toate acestea, structura de control prezentată în Figura 3.3 nu este capabilă să mențină calitatea produselor, și anume puritatea fluxurilor de apă și etanol. Mai mult, măsurarea debitului vaporilor care merg de la PDC la SRC-EDC este dificilă în practică. Simulările dinamice arată, de asemenea, că alimentarea cu solvent și schimbătoarele de căldură din fundul PDC necesită încălzire sau răcire, în funcție de perturbare.

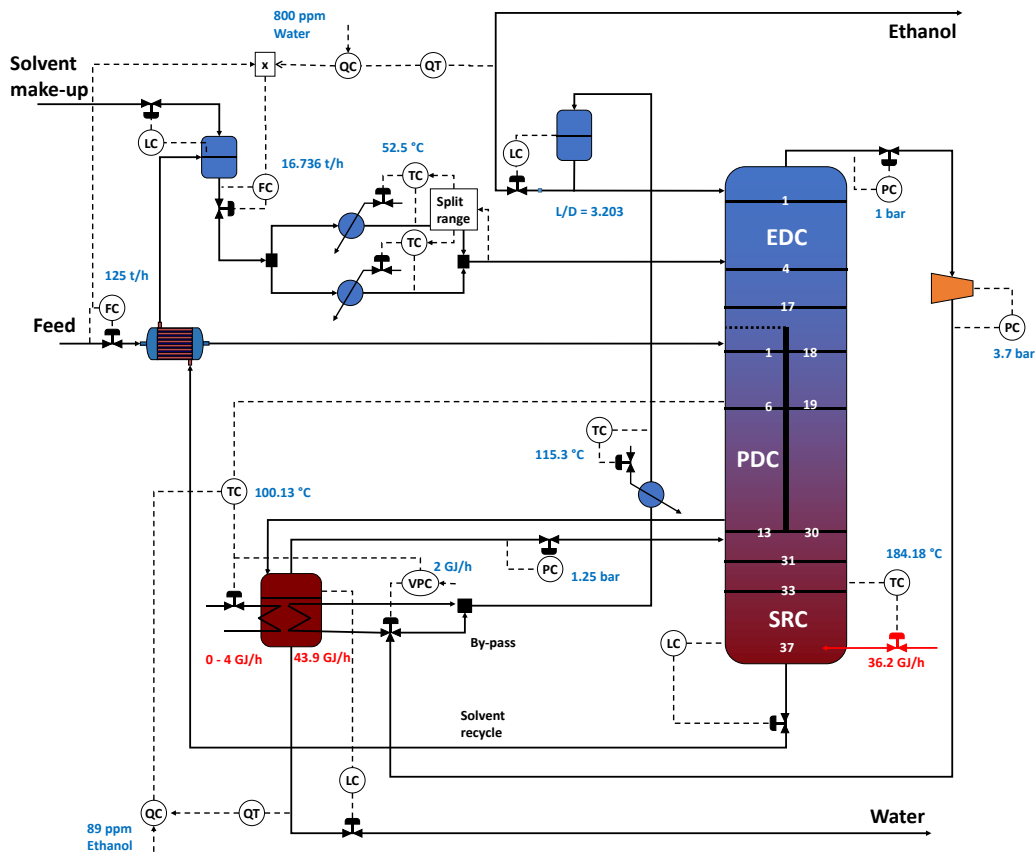


Figura 3.3. Structura de control a E-DWC asistată de VRC pentru deshidratarea bioetanolului

Figura 3.3 prezintă structura de control pentru E-DWC asistat de VRC. Pentru comoditate, este inclus punctul de referință al mai multor controlere. Producția este stabilită prin modificarea valorii de referință a regulatorului de debit manipulând debitul fluxului de alimentare. Un controler de raport asigură faptul că cantitatea de solvent utilizat (make-up și flux de reciclare) este proporțională cu debitul de alimentare. Acest raport este stabilit de un

controler de calitate care realizează o fracție de masă constantă a impurității apei în produsul cu etanol. Temperatura solventului adăugat la unitatea E-DWC este controlată printr-o configurare de interval divizat, în care unul dintre schimbătoarele de căldură răcește sau încălzește fluxul de solvent, după cum este necesar.

Compresorul este acționat la o presiune constantă de ieșire - presiunea la care se deschide supapa de pe conducta de ieșire - și debit variabil, care se realizează prin intermediul unei reciclări interne sau a altor mijloace. Sarcina refierbătorului PDC (extern) este asigurată de o fracțiune din vaporii comprimați (aproximativ 94% în condiții de proiectare) și de utilitatea fierbinte. Sarcina externă furnizată de utilitatea fierbinte este utilizată pentru a controla temperatura pe partea PDC a coloanei de perete despărțitor. Când reglarea acestei bucle este suficient de agresivă (câștig mare, timp integral mic), sistemul este stabilizat.

Bucula de „control al poziției supapei” (VPC) asigură atât răspunsul rapid la perturbări, cât și eficiența energetică. Astfel, atunci când regulatorul de temperatură PDC necesită o sarcină mai mare, debitul utilității fierbinți este crescut. Acest lucru are un efect rapid asupra variabilei controlate. Ulterior, controlerul VPC crește treptat debitul vaporilor comprimați care trec prin preîncălzitor, până când debitul utilității revine la valoarea de proiectare.

Punctul de referință al regulatorului de temperatură PDC este dat, în cascadă, de un controler de calitate care menține constantă fracția de masă a impurității etanolului în fluxul de apă. Rețineți că dinamica transmițătoarelor de concentrație (măsurători) pe etanol și fluxurile de apă a fost modelată, incluzând un interval de eșantionare și un timp mort de 1 minut.

Pornind de la starea de echilibru, debitul de alimentare este crescut cu 10% (de la $t = 2$ h la $t = 4$ h), readus la valoarea inițială (la $t = 12$ h), scăzut cu 10% (la $t = 22$ h) și a readus din nou la valoarea inițială (la $t = 32$ h). Atât etanolul, cât și debitul apei se modifică în funcție de debitul de alimentare și ating noile valori ale stării de echilibru într-un timp destul de scurt (Figura 3.4, stânga). Este remarcabil faptul că compoziția etanolului și a produselor din fluxul de apă rămân practic neschimbate (Figura 3.4, dreapta).

Figura 3.5 prezintă variabilele interne cheie, pentru același scenariu. Diferitele debite interne urmează schimbarea debitului de alimentare (graficul a). Puritya etanolului este menținută prin modificarea raportului solvent / alimentare (graficul b). Când viteza de avans crește (de la $t = 2$ h la $t = 12$ h), este necesară o sarcină mai mare a refierbătorului lateral. Acest lucru se realizează prin creșterea refierbătorului lateral (graficul c) și prin reducerea by-pass-ului în jurul centralei laterale (graficul d).

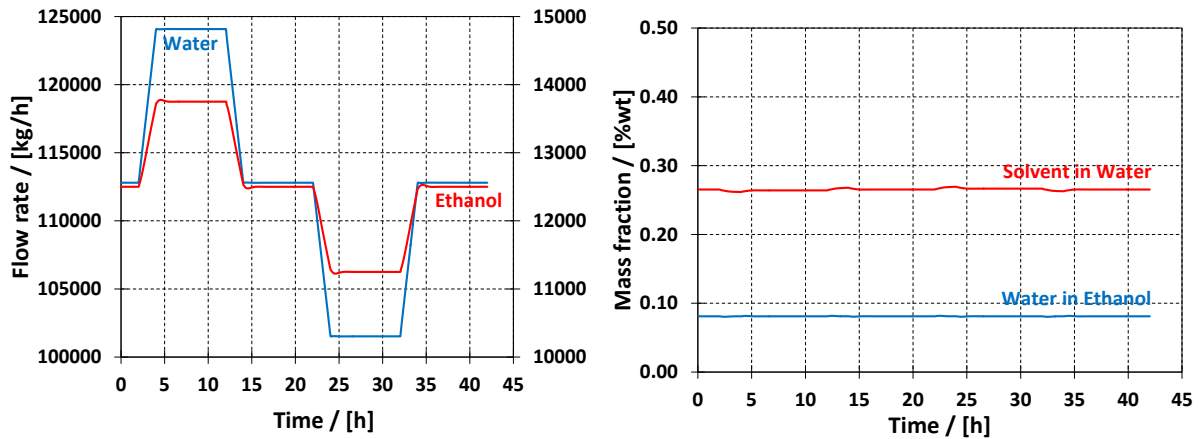


Figura 3.4. Răspunsul dinamic al debitului și purității produselor, pentru schimbări de $\pm 10\%$ a debitului de alimentare

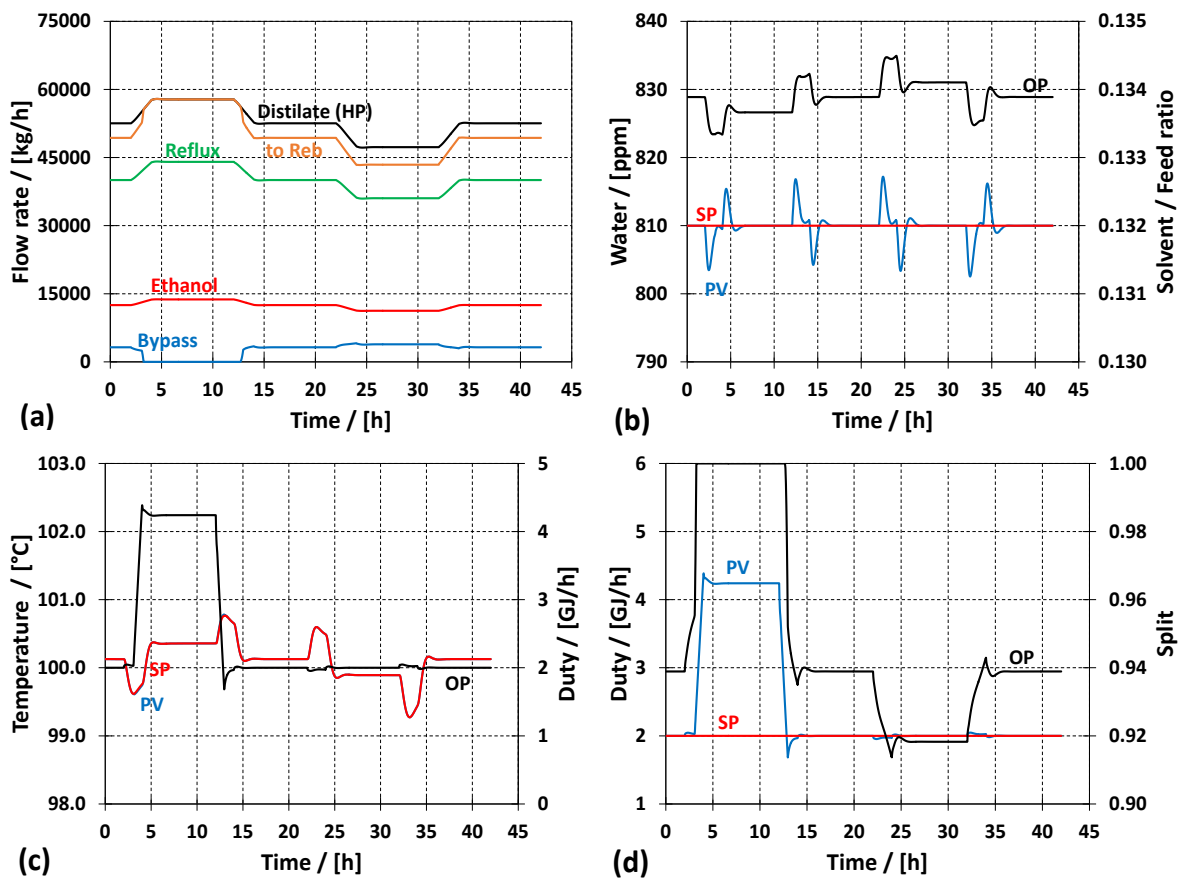


Figura 3.5. Variabile interne cheie pentru $\pm 10\%$ perturbarea debitului. a) Debite; b) Controler al compoziției produsului cu etanol; c) Regulator de temperatură a pre-fracționatorului; d) Controler al sarcinii rețierbătorului lateral (VPC)

O structură eficientă de control care atinge obiectivul de control este rezultatul principal al acestui studiu, care este primul care demonstrează controlabilitatea DWC extractiv asistat de recompresie de vapori. Sistemul este robust pentru a crește viteza de alimentare și perturbațiile compoziției de alimentare și pentru modificările punctului de referință al purității etanolului. Întrucât modificările pasului nu sunt tolerate, acest studiu oferă un avertisment clar inginerilor de proces și de control că astfel de modificări ar trebui să fie puse în aplicare lent.

CAPITOLUL 4 – De la substrat la biobutanol în procesul ABE

Butanolul concurează cu succes printre combustibilii fosili precum benzina, motorina și, de asemenea, cu bioetanolul. Dintre combustibilii de tip alcool care au proprietăți similare benzinei, butanolul are mai multe avantaje față de etanol: densitatea energetică a butanolului este mult mai mare (29,2 MJ / L) permițând un kilometraj mai mare; raportul aer-combustibil este mai mare (AFR = 11,2), deci poate fi utilizat în amestecuri mai mari și poate produce mai multă putere; cifra octanică a butanolului este mai mică (RON = 96), dar similar cu cel al benzinei; iar butanolul are o presiune de vapori mai mică și, prin urmare, este mai sigur de manipulat. La fel ca bioetanolul, butanolul poate fi amestecat cu combustibili fosili pentru reducerea emisiilor de CO₂, dar butanolul poate fi amestecat în orice concentrație și utilizat în motoarele auto existente, fără nicio modificare. Butanolul are un conținut de energie cu 25% mai mare, este mai puțin volatil și mai puțin coroziv, fiind un bun combustibil de transport.

Combustibilul butanol poate fi produs din uleiuri brute sau din surse verzi, dar se obține de preferință din diferite substraturi lignocelulozice precum stuf de porumb, paie de grâu, fibre de porumb, paie de orz, iarbă de schimb și reziduuri de lemn. Biobutanolul este produs în procesul de fermentare acetonă-butanol-etanol (ABE) cu concentrație scăzută <3% [1]. Cu toate acestea, îmbunătățirea microorganismelor de fermentație prin inginerie genetică sau mutație ar putea depăși problemele concentrării scăzute. De exemplu, microorganisme precum *Clostridium Beijerinckii* și *Clostridium Acetobutylicum* produc butanol cu randament.

Se știe că trei generații de biocombustibili (inclusiv butanolul) sunt furnizate prin procese de fermentare. Prima generație este obținută din zaharuri, ulei vegetal, amidon, cereale, semințe și așa mai departe. Această generație reprezintă un inconvenient pentru producția de alimente, crescând costul culturilor și alimentelor. A doua generație de biocombustibili este obținută din biomasă lignocelulozică și deșeuri agricole, care nu afectează producția de alimente și sunt de preferat pentru producția de biobutanol. A treia generație de biocombustibili este obținută din substraturi precum algele și algele marine.

Pre-tratamentul chimic folosește acizi concentrați (H₂SO₄, HCl), acizi diluați (H₂SO₄), percolație reciclată cu amoniac (ARP), soluții alcaline (NaOH, Ca (OH) ₂), solvenți organici (etilen glicol) și lichide ionice. Pre-tratamentul biologic folosește bacterii și ciuperci care produc enzime ca xilanaze și celuloze, care sunt utilizate pentru conversia cu randament ridicat a zaharurilor în butanol. Pot fi utilizate pretratamente fizice, cum ar fi explozia de fibre de amoniac (AFEX), explozia de CO₂, apa caldă lichidă și explozia de abur.

Fermentarea ABE implică două faze: 1) acidogeneză în care se formează acizi acetici și acizi butirici și 2) solventogeneză în care acizii sunt transformați în solvenți (acetonă, butanol și etanol). Cele mai simple reactoare (convenționale) pentru producerea butanolului sunt de tip discontinuu. Aceste reactoare prezintă dezavantaje de inhibare a butanolului, faza de întârziere prelungită și timpul de preparare. Randamentul maxim de solvenți ABE și productivitatea butanolului se realizează atunci când concentrația optimă de butirat este controlată la 4 g / L prin ajustarea pH-ului. Neglijând pH-ul mediului, producția de butanol se poate opri deoarece acidul butiric inhibă creșterea celulară, care scade cu creșterea concentrației de butirat [11].

Fermentarea ABE în bioreactoare continue și semi-continue rezolvă problemele timpului de preparare și a fazei de întârziere, crescând randamentul produsului și productivitatea prin reciclarea celulelor sau imobilizările celulare. Materialul și reactanții pot fi alimentați într-un reactor mic, cu rate de amestecare mai mari și timp de funcționare flexibil.

Datorită forțelor de forfecare de la fluxul continuu de lichid în bioreactor, activitatea catalitică și stabilitatea celulei sunt deteriorate. Ca rezultat, pentru o perioadă lungă de funcționare, reactorul își pierde productivitatea din cauza restricției de transfer de masă și a acumulării de biomasă moartă, ducând la deteriorarea reactorului sau a membranei datorită efectelor de blocare și canalizare. Pentru a rezolva această problemă, imobilizarea celulară în bioreactor ajută producția de butanol să funcționeze continuu. Mai mult, matricile fibroase îmbunătățesc utilitatea celulelor imobilizate. Concentrația de biomasă poate crește cu succes, iar toxicitatea butanolului scade atunci când se combină fermentarea continuă (inclusiv un sistem de retenție a celulei) cu recuperarea produsului într-un rezervor rapid.

Mai multe tehnici pot fi folosite pentru a crește concentrația ABE din fermentare (recuperare): striparea gazelor este o tehnică economică pentru recuperarea in situ a solventului ABE în care gazele de fermentație (CO₂, H₂ și N₂) sunt barbotate prin bulionul de fermentare iar gazele captează ABE. Folosind *Clostridium Beijerinckii* BA 101 în fermentație continuă cuplată cu dezizolarea gazului, concentrația ABE atinge 460 g / L [26]. Extracția lichid-lichid este o tehnică de recuperare care folosește un extractant organic insolubil în apă amestecat cu bulion de fermentare [28]. Tehnica de perstracție utilizează o membrană între bulionul de fermentație și extractant, oferind o suprafață pentru schimbul de butanol. Pervaporizarea este o tehnică pentru îndepărtarea selectivă a componentelor organice din bulionul de fermentație sub formă de vapori printr-o membrană, urmată de recuperare prin condensare. Adsorbția este o tehnică de separare care folosește adsorbanți hidrofobi (adesea silice). Osmoza inversă este o tehnică de recuperare bazată pe îndepărtarea apei de către membranele semipermeabile.

CAPITOLUL 5 – Separarea butanolului în procesul de fermentare ABE prin coloane convenționale și cu perete divizor

Producția de ABE prin fermentare se confruntă cu mari provocări datorită concentrației foarte scăzute (<3% wt. Butanol) și a randamentului datorită toxicității severe a butanolului pentru microorganisme. O modalitate de a rezolva problemele este modificarea microorganismelor pentru fermentarea ABE prin inginerie genetică (pentru a le menține în viață și active sub concentrații mai mari de butanol), ducând la creșterea productivității, randamentului și a concentrației și, astfel, la reducerea costurilor de producție [31]. Dar acesta este un obiectiv nerealizat pe termen lung și chiar dacă modificarea microorganismelor devine realitate, separarea și purificarea produselor vor rămâne în continuare o provocare critică [32]. O abordare este dezvoltarea unor procese mai eficiente în aval pentru recuperarea butanolului.

Mai multe lucrări descriu principalele tehnici de separare utilizate, cum ar fi: distilarea, adsorbția, separarea gazelor, fulgerul în vid, extracția lichid-lichid, osmoza inversă, perstracția, pervaporarea și separările hibride [33]. În timp ce multe dintre aceste tehnologii sunt încă în faza de cercetare și dezvoltare, distilarea rămâne o tehnologie dovedită industrial, cu potențial de a-și îmbunătăți eficiența energetică prin intensificarea procesului [34].

Cu toate acestea, utilizarea distilării pentru recuperarea butanolului este considerată prea solicitantă privitor la necesarul de energie, utilizând până la 220% din conținutul de energie al butanolului. Dar această valoare ar putea fi redusă la aproximativ 20% sau chiar mai puțin atunci când procesul de distilare este combinat cu tehnici de recuperare in situ (ISPR) [35].

Figura 5.1 ilustrează unele dintre opțiunile descrise în literatură [36]. Problema este că toate aceste modele au unele dezavantaje majore care împiedică implementarea lor în practică. De exemplu, în modelele A, B și C, coloana de etanol trebuie să obțină o recuperare extrem de ridicată a acestei componente. În caz contrar, deoarece separarea butanol / apă furnizează produsele ca produse de blaz ale coloanelor de distilare, etanolul se va acumula în fluxurile de reciclare. Acest lucru are în mod clar un impact negativ nu numai asupra investițiilor și costurilor de operare, ci și asupra controlabilității procesului. De asemenea, modelul D implică costuri suplimentare datorită utilizării unei cantități mari de solvent pentru recuperarea apei.

Pentru a rezolva aceste probleme de separare în aval, propunem o nouă secvență de distilare capabilă să reducă costurile distilării în aval a butanolului. Îmbunătățirile includ:

- coloana care separă etanolul face parte din bucla de reciclare a separării butanol-apă, pentru a preveni acumularea de etanol;
- prima unitate a secvenței este un decantor, fără trepte de preconcentrare, îmbunătățind eficiența energetică și prevenind separarea fazelor în primele coloane de distilare;
- două coloane de distilare sunt înlocuite cu o coloană de perete despărțitor mai eficientă;
- integrarea termică este utilizată pentru a minimiza necesarul de energie [37].

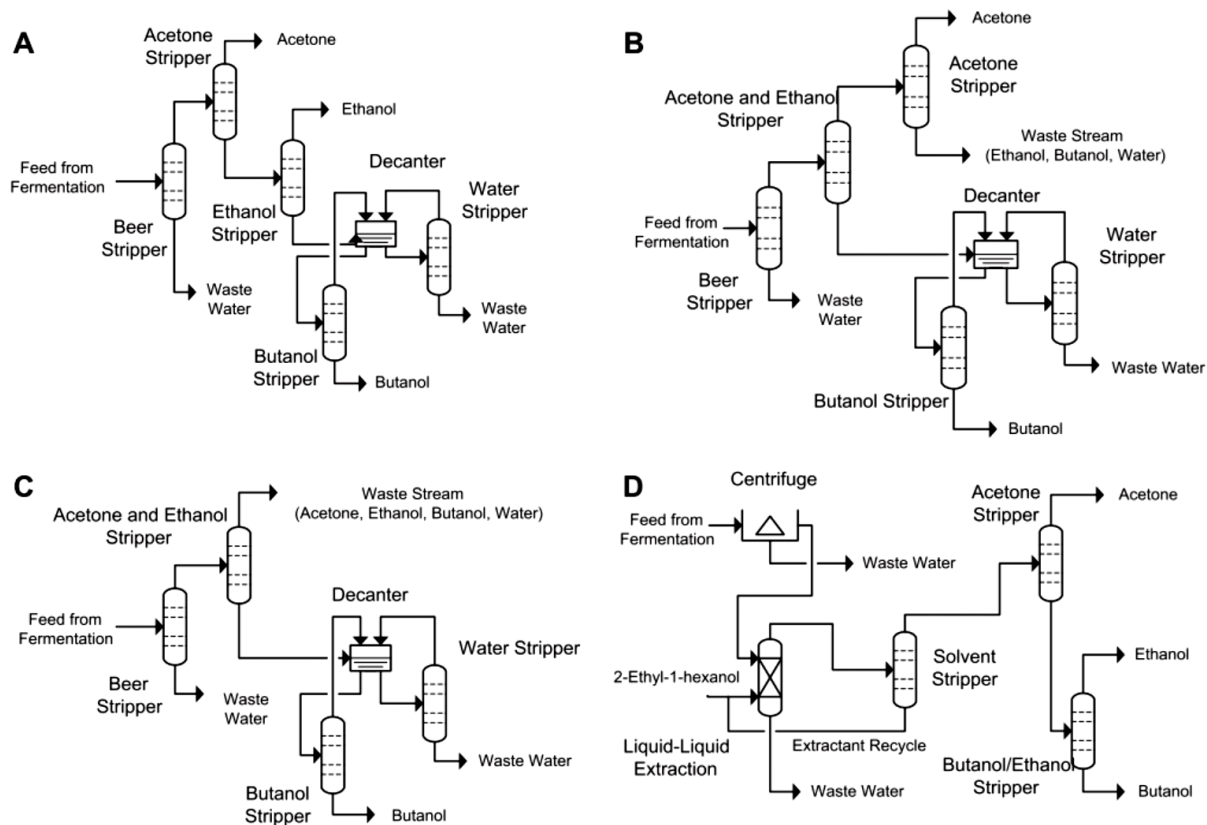


Figura 5.1. Diagramele de flux pentru procesarea în aval a biobutanolului în procesul ABE [36]

Procesul a fost simulat în Aspen Plus folosind modelul de proprietăți NRTL care este cel mai potrivit pentru aceste componente și condiții de proces și în conformitate cu recomandările pentru astfel de sisteme [38]. Mai mult decât atât, compoziția experimentală a sistemului binar n-butanol / apă obținută în intervalul de temperatură 323-393 K și presiuni între 13,4 și 267 kPa [39] a fost utilizată pentru a verifica dacă LLE butanol / apă este corect prezis de modelul NRTL cu parametrii implicați de interacțiune binară Aspen Plus (Figura 5.2, stânga). Apariția unui azeotrop eterogen (Figura 5.2, dreapta) este o caracteristică a amestecului de butanol-apă, care este bine exploatat pentru a traversa limita distilării și, prin urmare, pentru a produce produse de înaltă puritate.

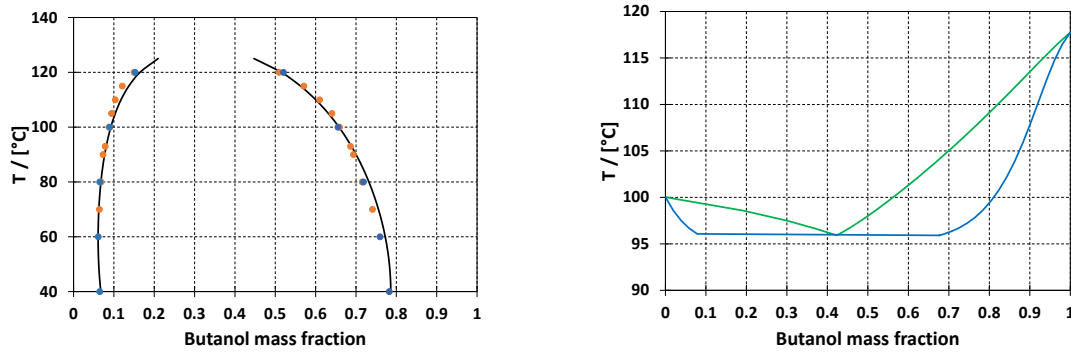


Figura 5.2. Echilibrul fazei amestecului butanol-apă. Stânga: Comparație între LLE prezis de modelul NRTL (linie) și datele experimentale (puncte; Lee și colab., 2004); Dreapta: diagrama T-xy, care arată apariția unui azeotrop eterogen (1 bar).

Figura 5.3 prezintă bilanțul de masă a două alternative pentru separarea unui amestec de n-butanol - apă cu o compoziție apropiată de cea găsită în procesul ABE. Un bilanț de masă simplificat arată că cantitatea de produse distilate superioare cu compoziție azeotropă obținută cu preconcentrație (Figura 5.3, caz A: 0,6485 kg distilat per kg furaj) este mult mai mare decât cantitatea de distilat obținut când secvența de separare începe cu separarea lichid-lichid (Figura 5.3, caz B: 0,2717 kg distilat per kg furaj).

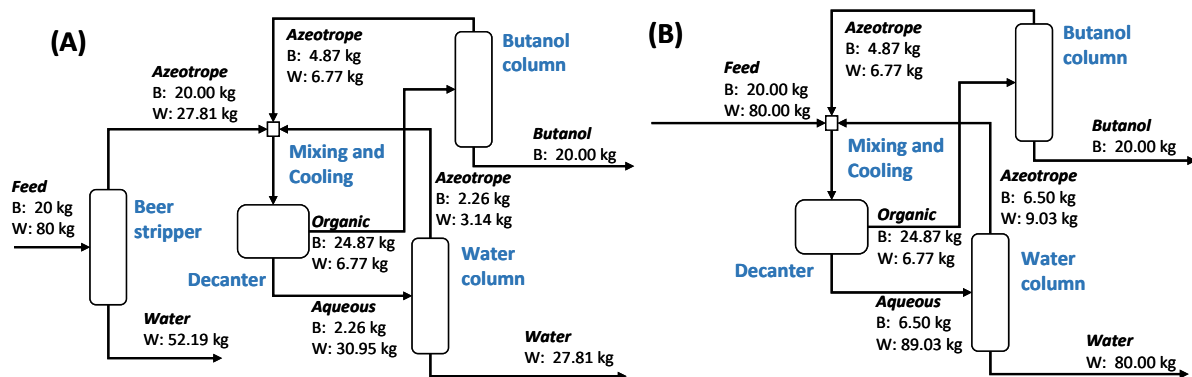


Figura 5.3. Alternative simplificate pentru separarea unui amestec de butanol (20% în greutate) - apă (80% în greutate), cu preconcentrare de alimentare (Caz A: 0,6485 kg distilat total / kg de alimentare) și fără pre-concentrare de alimentare (Caz B: 0,2717 kg distilat total / kg furaj)

Rezultatele sunt furnizate pentru o capacitate a instalației de 40 ktpy butanol, procesând un flux de efluenți dintr-un proces de fermentare ABE cuplat cu striparea gazului și livrând produse cu purități de 99,4% în greutate butanol, 99,4% în greutate acetonă și 91,4% în greutate etanol, îndeplinind astfel specificații standard ASTM D7862-13 de > 96% puritate pentru utilizare ca amestec. Figura 5.4 prezintă schema de flux a noii secvențe de procesare în aval pentru procesul ABE, incluzând structura de control propusă împreună cu echilibrul de masă și parametrii cheie de proiectare. Prima unitate a secvenței este un decantor. Acest lucru minimizează necesarul de energie așa cum sa discutat anterior și, de asemenea, previne separarea potențială a fazelor în coloanele de distilare ulterioare.

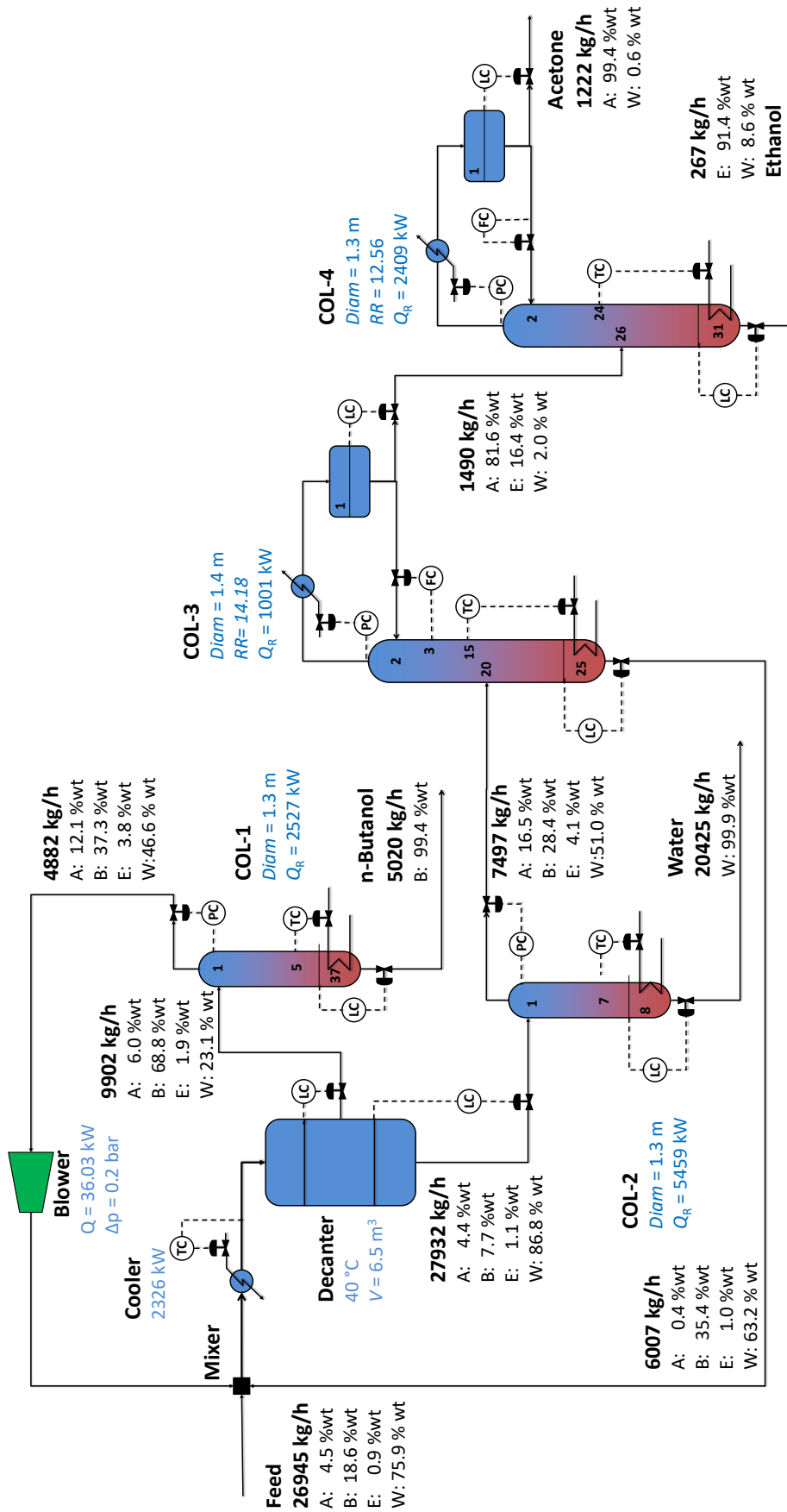


Figura 5.4. Schema flux a noii secvențe de separare în aval

Faza organică (bogată în butanol) merge la prima coloană de dezizolare (COL-1) care separă butanolul ca produs de blaz și un flux de vapori superior, bogat în apă, care este reciclat în decantor cu ajutorul unei suflante. Faza apoasă din decantor este alimentată către coloana de stripare (COL-2) care separă apa ca produs de blaz. Fluxul superior al coloanei de stripare (COL-2) este alimentat la coloana de distilare (COL-3) care separă o fracție bogată în acetonă-etanol (cantitatea de apă corespunde azeotropului etanol / apă) ca flux distilat superior și un curent de blaz butanol-apă care este reciclat în decantor. Fluxul de acetonă-etanol din această coloană (COL-3) este trimis în coloana de distilare (COL-4) care separă etanolul și apa ca produs de blaz și acetonă ca distilat superior. Coloana care separă etanolul (COL-3), care face parte din bucla de reciclare a separării butanol-apă, previne acumularea de etanol, deși nu este necesară o valoare ridicată pentru recuperarea etanolului în distilat.

Având în vedere secvența indirectă a coloanelor (COL-2 și COL-3) care funcționează în condiții similare, cu siguranță merită luată în considerare opțiunea de a utiliza o coloană cu perete despărțitor (DWC) pentru a înlocui aceste două coloane de distilare [40; 33]. Primul pas în proiectarea unui DWC este să verificați într-un model de comandă rapidă modul în care separarea influențează sarcina termică și configurația coloanei. Un DWC este echivalent termodinamic cu un set de distilare Petlyuk format dintr-un prefracționator și o coloană principală [33]. Prefracționatorul (PF) și coloana principală sunt proiectate începând cu un model de comandă rapidă pentru a găsi parametrii de proiectare ai coloanei (numărul talerelor, rația de reflux, sarcina reținerii, raporturile de împărțire a lichidului și vaporilor) și după aceea utilizând un model RADFRAC riguros în Aspen. Următorii parametri sunt utilizați pentru minimizarea sarcinii termice și a costului anual total: numărul de talere în prefracționator și în coloana principală, locația talerului de alimentare, poziția prefracționatorului în coloana principală, raporturile de divizare lichid și vapori. Pentru comoditate, Figura 5.5 prezintă schema de flux actualizată a noii secvențe de proces în aval folosind un DWC care înlocuiește două coloane de distilare (COL-2 și COL-3) ale carcusei de bază, inclusiv structura de control, integrarea termică, echilibrul de masă și designul parametrii.

Costul echipamentului, costul utilităților (proporțional cu necesarul de energie pe fiecare unitate) și costurile anuale totale sunt: pentru cazul de bază ($TAC = 4214,5 \cdot 10^3$ USD / an), și pentru procesul integrat de căldură cu DWC ($TAC = 3390,5 \cdot 10^3$ USD / an). În ceea ce privește cerințele specifice de energie, acesta este 2,28 kWh / kg butanol pentru carcasa de bază, în timp ce pentru procesul termic integrat DWC este de 1,71 kWh / kg butanol (reducere de aproximativ 25%).

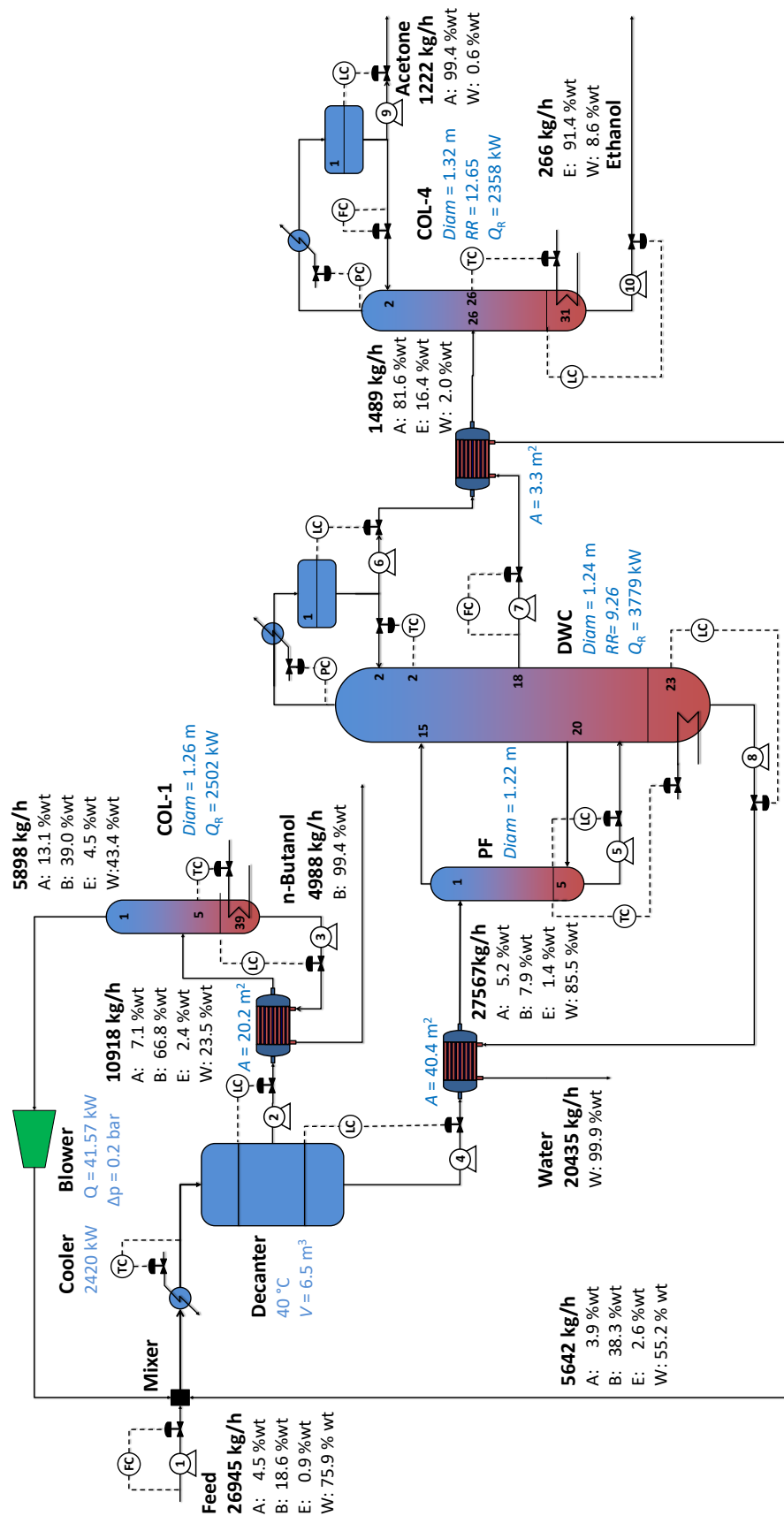


Figura 5.5. Schemă flux a alternativei de intensificare a procesului (folosind DWC) pentru procesarea ABE în aval (butanol 40 ktpy)

Rețineți că utilizarea pompelor de căldură (cum ar fi compresia vaporilor sau recompresia vaporilor) ar putea îmbunătăți în continuare eficiența proceselor de distilare și ar reduce consumul de energie primară, dar în detrimentul unui CAPEX mai mare [4; 41]. De asemenea, noile procese de extracție duală ar putea ajunge la cerințe energetice destul de scăzute, dar cu prețul utilizării suplimentar de solvenți non-biocompatibili [42].

Figura 5.6 și Figura 5.7 prezintă rezultatele simulării condusă de presiune (la momentul $t = 2$ h, debitul de alimentare este crescut cu 10%, apoi la momentul $t = 12$ h, revine la valoarea inițială, iar la momentul $t = 22$ h alimentarea este redusă cu 10%) și compoziția (de la valoarea inițială 18,5% masice, fracția de masă butanol este crescută, la momentul $t = 2$ h, la 20,4% masice, în timp ce fracția masică a celorlalte componente este redusă, proporțional cu concentrația lor. La momentul $t = 22$ h, fracția de masă butanol este redusă la 16,6% masice).

Simularea bazată pe presiune oferă o imagine mai realistă asupra dinamicii proceselor și permite o analiză mai riguroasă a controlabilității. În special, schimbarea curgerii lichidului în prefracționator și DWC, afectează înălțimea lichidului pe fiecare taler și, prin urmare, rezistența la fluxul de vapori. În timp ce simularea condusă de debit presupune că divizarea vaporilor între prefracționator și coloana principală este fixă, simularea de presiune calculează corect debitele pe baza diferenței de presiune și a rezistenței hidraulice a talerelor.

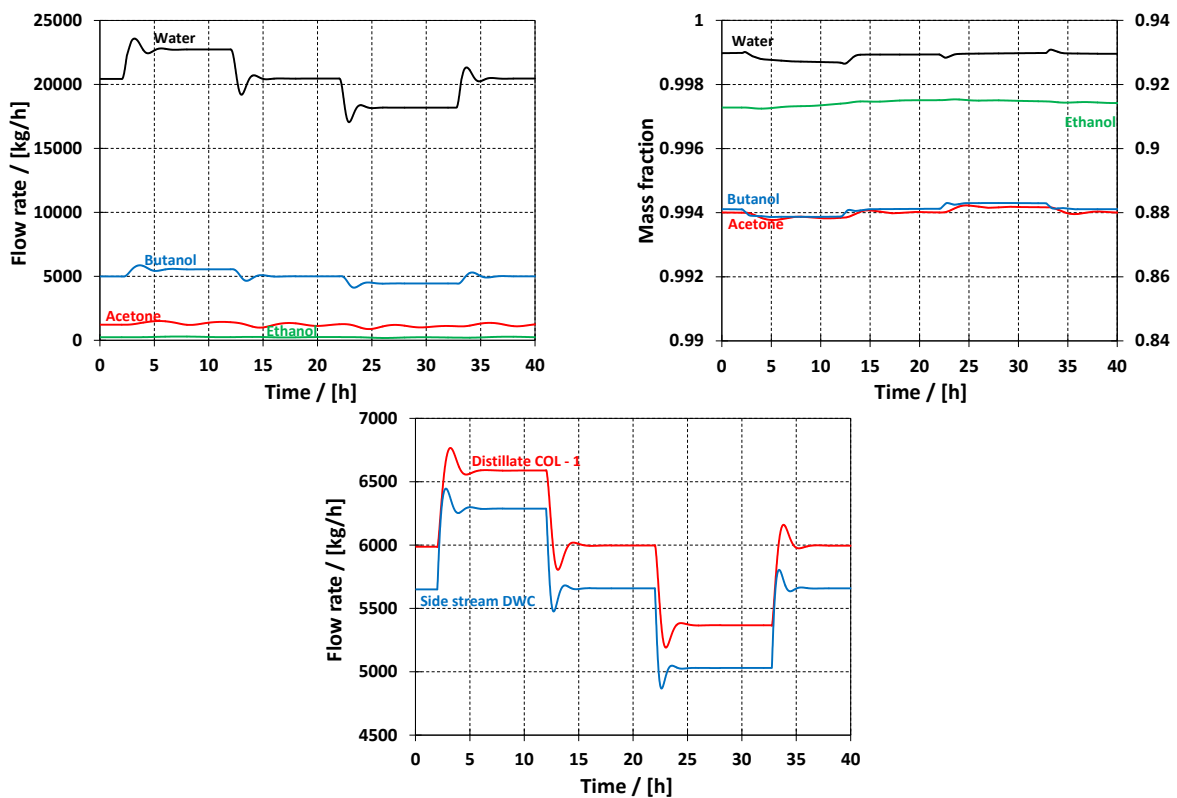


Figura 5.6. Rezultate ale simulărilor dinamice (condus de presiune) - perturbarea debitului de alimentare

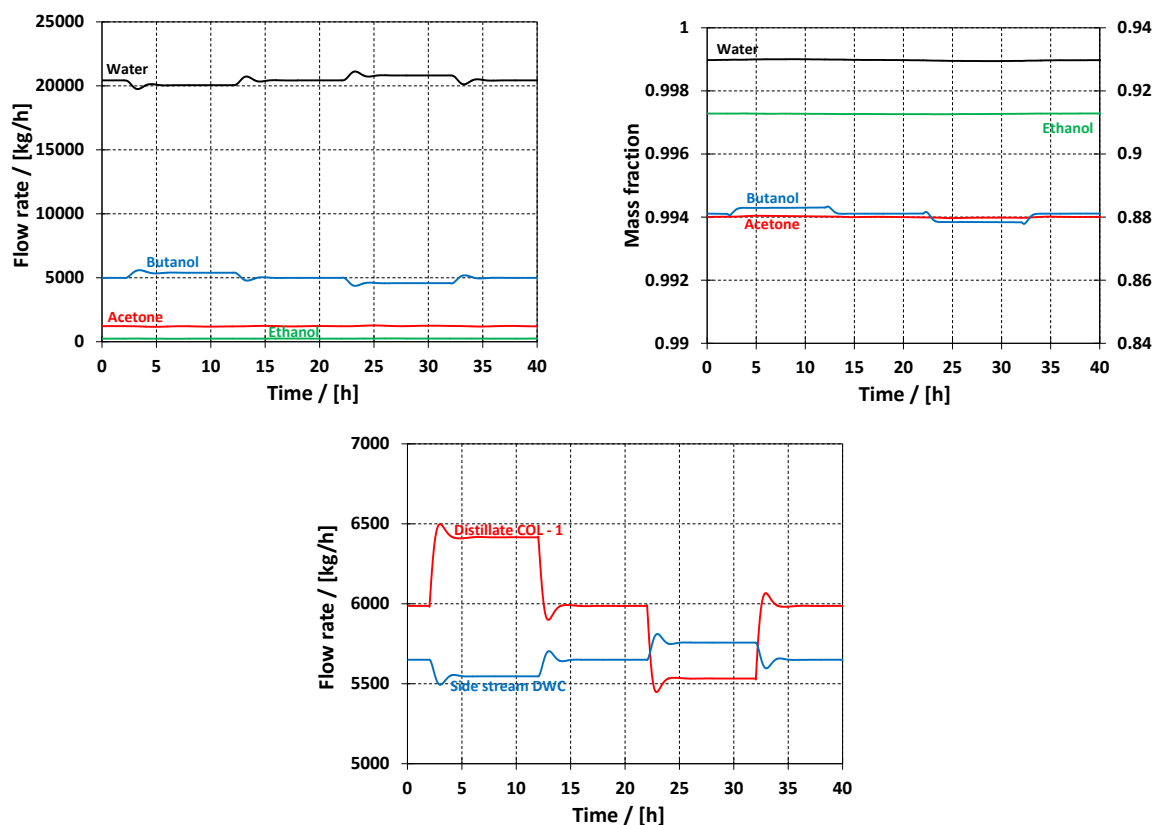


Figura 5.7. Rezultate ale simulărilor dinamice (condus de presiune) - perturbarea concentrației butanolului

Noua secvență de distilare de procesare în aval propusă în această lucrare permite separarea eficientă a butanolului folosind mai puține unități de echipamente și mai puțină energie în comparație cu studiile raportate anterior [43; 36].

Principalele îmbunătățiri includ utilizarea unui decantor ca primă unitate a secvenței de separare, evitând utilizarea unei etape de preconcentrare și prevenind separarea fazelor în coloanele de separare și distilare, plasând coloana care separă etanolul în bucla de reciclare a separării butanol-apă pentru a preveni acumularea de etanol, folosind coloana cu perete despărțitor ca metodă de îmbunătățire a intensificării procesului, precum și folosind integrarea termică. Pentru o capacitate comercială de 40 ktpy butanol, costul total al echipamentului (inclusiv decantorul, suflanta, toate coloanele de distilare și schimbătoarele de căldură) este de $4232 \cdot 10^3$ USD, în timp ce costurile totale ale energiei sunt de $2128 \cdot 10^3$ USD / an.

În mod remarcabil, cerințele specifice de energie pentru separarea și purificarea butanolului sunt foarte mici ($1,24$ kWh / kg butanol), mai ales având în vedere că combustibilul butanol are o densitate energetică de aproximativ 10 kWh / kg (36 MJ / kg). Deoarece acest proces nou îmbunătățit folosește doar tehnologie dovedită, acesta poate fi utilizat cu ușurință la scară largă pentru a îmbunătăți economia procesării în aval în procesul de fermentare ABE.

CAPITOLUL 6 – Separarea biobutanolului într-o coloană cu perete divizor asistat cu pompă de căldură

Provocările cheie în producția de biobutanol subliniază ideea îmbunătățirii eficienței procesului ABE prin modificarea etapelor din amonte și din aval (recuperarea și purificarea produsului) prin diferite metode [44]. Concentrația ABE poate fi crescută prin metode de recuperare in situ a produsului (ISPR), cum ar fi tehnologia de stripare cu gaz, la: 4,5% masice, 18,6% masice, butanol și 0,9% masice etanol [45]. Au fost raportate, de asemenea, alternative de proces bazate pe tehnologii avansate de distilare [46]. Mai multe informații despre selecția și proiectarea adecvată a proceselor de separare a fluidelor (aplicabile și biocombustibililor) au fost raportate într-o lucrare recentă [47].

Această lucrare propune un nou proces în aval de biobutanol bazat pe combinarea distilării azeotrope într-o coloană cu perete despărțitor (DWC) cu tehnologia de recompresie a vaporilor [38, 41]. În mod remarcabil, DWC azeotropic integrează trei coloane de distilare într-o singură unitate cu eficiență termodinamică sporită și reduce și mai mult energia primară utilizată pentru separare prin utilizarea pompei de căldură și a integrării energetice.

Capacitatea instalației luate în considerare aici este de 40 ktpy butanol. Pentru a ține cont de o compoziție realistă a amestecului ABE, cum este raportat în literatura de specialitate [45], se iau în considerare și impuritățile, prin urmare amestecul care trebuie separat în mod eficient conține: 4,5% masice acetonă, 18,6% masice butanol și 0,9% masice etanol, 0,1% masice CO₂, 0,08% masice acid butiric și 0,04% masice acid acetic. Puritățile necesare ale produsului sunt butanolul 99,4% masice și apă 99,8% masice.

Fluxul de alimentare și toate produsele sunt la 25 °C. În ceea ce privește constrângerile de proiectare și de funcționare, atunci când se utilizează tehnologia cu perete despărțitor, fiecare parte a peretelui despărțitor trebuie să aibă același număr de talere, iar diferența de temperatură dintre cele două părți nu trebuie să depășească 20 °C. Mai mult, utilizarea recompresiei vaporilor este limitată de temperatura maximă a vaporilor comprimați, care este de 150 °C.

Procesul este simulat în Aspen Plus, utilizând două lichide non-aleatorii (NRTL) ca model de proprietate. Tabelul 6.1 listează punctele de fierbere ale componentelor, în timp ce Figura 6.1 ilustrează diagrama T-xy a amestecului binar butanol-apă. În special, atât azeotropi eterogeni cât și omogeni se formează în acest sistem apos, iar acest lucru complică și mai mult separarea.

Tabelul 6.1. Punctele de fierbere ale substanțelor chimice pure și azeotropilor

Componenți	Puncte de fierbere °C (at 1.013 bar)
Acetone	56.14
Homogeneous azeotrope:	78.15
Ethanol (95.63% wt) / Water	78.31
Ethanol	78.31
Heterogeneous azeotrope:	95.91
n-Butanol (42% wt) / Water	95.91
Water	100
n-Butanol	117.75
Acetic acid	118.01
n-Butyric acid	163.28

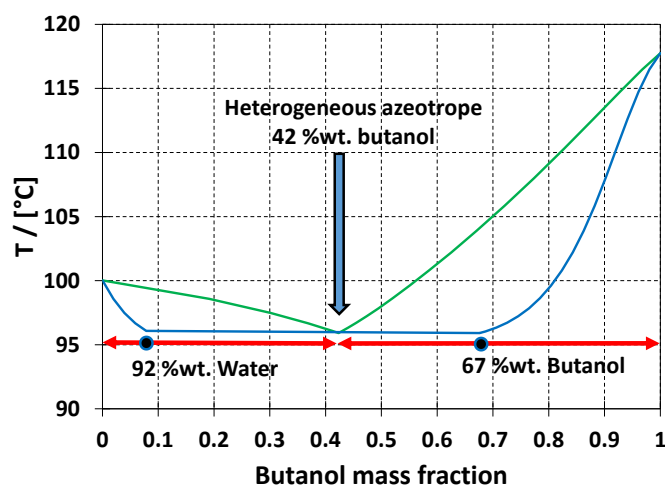


Figura 6.1. Diagrama T-xy pentru amestecul binar butanol-apă

Figura 6.2 prezintă proiectarea conceptuală a procesului. În primul rând, este sugerată o secvență de distilare (Figura 6.2, sus) bazată pe mai multe euristici, după cum urmează [37]:

- Îndepărtați mai întâi cea mai abundentă componentă: coloana de prefracționare COL-1 îndepărtează o cantitate mare de apă ca produs de blaz. Acest lucru reduce atât costurile de investiții, cât și cele de operare ale unităților ulterioare. Distilatul conține amestec de acetonă, etanol și apă-butanol cu o compoziție aproape azeotropică. COL-1 poate funcționa ca un separator (se alimentează pe una dintre talerele superioare), deoarece funcția sa principală este de a îndepărta componentele ușoare astfel încât să se obțină apă de înaltă puritate în fluxul inferior, fără a avea o specificație strânsă asupra distilatului.
- Componentii ușori mai întâi: din distilatul COL-1, componentele cele mai ușoare (acetonă și azeotropul etanol-apă) sunt îndepărtate ca distilat al coloanei COL-2. Este necesară o secțiune de rectificare pentru a asigura o puritate ridicată a distilatului, în timp ce specificațiile fluxului inferior nu sunt stricte (vezi mai jos).

- Efectuați ultima separare cea mai dificilă: îndepărtarea acetonei, etanolului și a unei părți de apă din COL-2 este compatibilă cu această euristică, deoarece produsul de bază al COL-2 este un amestec azeotropic apă-butanol, cel mai dificil de separat în produse de înaltă puritate.
- Realizați separarea lichid-lichid pentru a traversa limita de distilare indusă de un azeotrop eterogen: azeotropul butanol-apă este răcit și separat într-o fază organică și apoasă. Faza apoasă poate fi împărțită în apă (produs greu) și azeotrop butanol-apă (produs ușor). Deoarece coloana COL-1 îndeplinește deja această funcție, faza apoasă este trimisă acolo. Acest lucru asigură, de asemenea, că orice acetonă și etanol rămase în blazul COL-2 sunt reciclate într-o locație care încă permite separarea lor (împiedicând, prin urmare, acumularea). Compoziția fazei organice permite separarea în butanol (produs greu) și butanol-apă azeotrop (produs ușor). Acest lucru se realizează în coloana COL-3, care poate funcționa și ca un striper. Azeotropul butanol-apă este trimis la decantor.

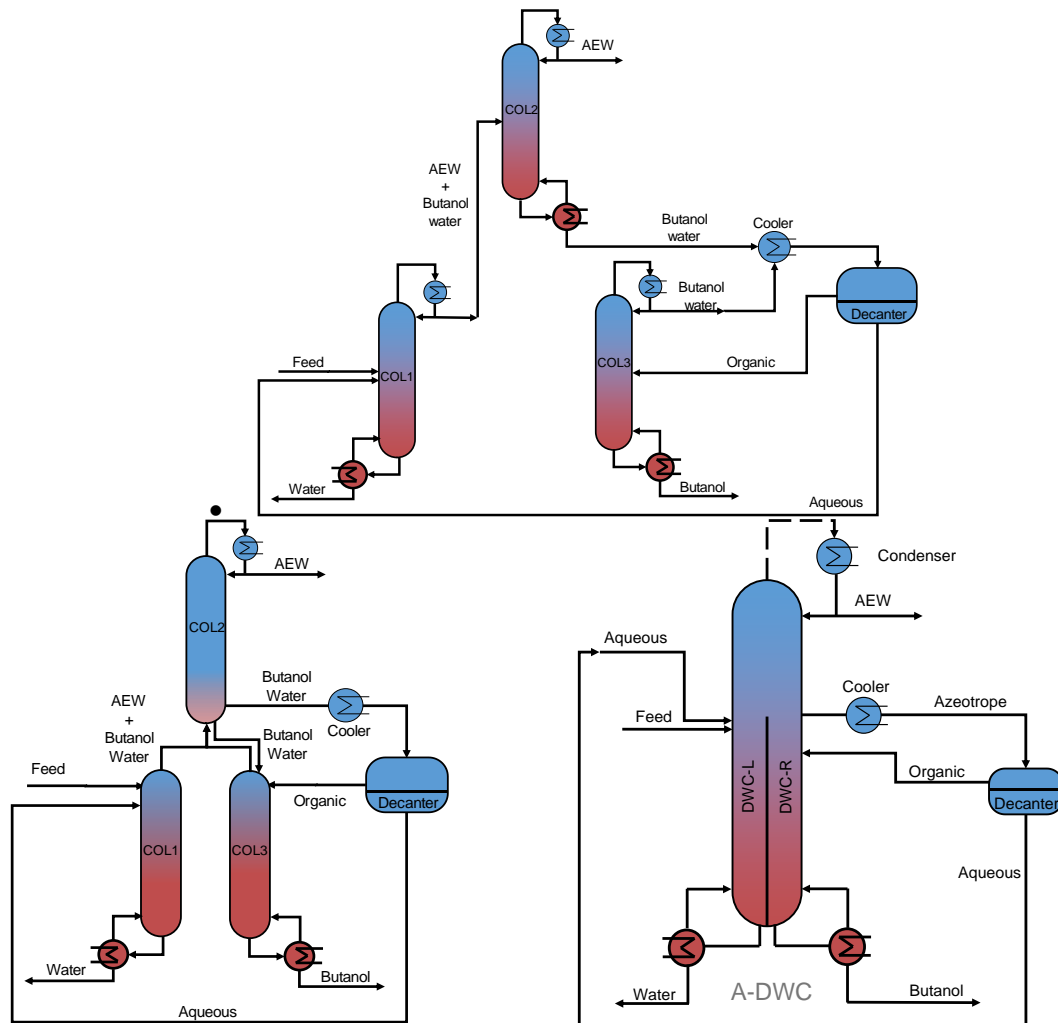


Figura 6.2. Proiectarea conceptuală a separării butanolului: secvență (de sus) bazată pe distilarea convențională; (stânga) coloană cuplată termic (dreapta) configurație echivalentă DWC

Apoi, se poate lua în considerare cuplarea energiei prin combinarea condensatoarelor COL-1 și COL-3 cu rețierbătorul COL-2. Aceasta duce la schema de flux prezentată în Figura 6.2 (stânga). Rețineți că rețierbătoarele COL-1 și COL-3 furnizează vaporii necesari pentru coloana COL-2. În cele din urmă, se poate observa că punctele de fierbere ale fluxurilor de distilat COL-1 și COL-3 sunt aproape aceleași, corespunzând practic punctului de fierbere al azeotropului butanol-apă. Mai mult, deoarece fluxurile inferioare au și puncte de fierbere similare (apă: 100 °C, butanol: 117,7 °C), profilurile de temperatură de-a lungul COL-1 și COL-3 sunt de așteptat să fie similare. Prin urmare, coloanele COL-1 și COL-3 pot fi integrate într-o singură secțiune prevăzută cu un perete despărțitor. Astfel, toate cele trei coloane de distilare pot fi combinate într-o singură unitate, așa cum se arată în Figura 6.2 (dreapta).

Optimizarea procesului se realizează prin minimizarea costului anual total. Pentru optimizarea TAC, sunt luate în considerare următoarele variabile de decizie și restricții:

- Numărul de talere din coloana de distilare (ambele părți). Același număr de talere pe fiecare parte a peretelui despărțitor a fost luat în considerare la optimizare, deoarece aceasta este soluția constructivă normală pentru coloanele DWC. Cu toate acestea, numărul de talere ar putea fi diferit pe ambele părți, în special atunci când se utilizează ambalarea (structurată).
- Specificațiile de proiectare pentru puritatea fluxului de produs (de exemplu, produs butanol 99,4% în greutate, subprodus de apă 99,8% masice).
- Max. 0,1 kg / h butanol în produsul apei (calitatea apei) prin modificarea debitului de vaporii
- Puritatea butanolului min. 99,4% masice prin manipularea debitului distilatului.
- Max. 30 kg / h apă în distilat (calitate AEW), obținut prin manipularea raportului de reflux.
- Recuperarea CO₂ în distilat se obține manipulând debitul lateral.

Amestecul de alimentare, faza organică și faza apoasă sunt preîncălzite la 97 ° C. Acest lucru reduce necesarul de energie în rețierbătoare, apoi prin integrarea căldurii, fluxurile calde vor asigura încălzirea necesară pentru fluxurile de alimentare reci.

Analiza pinch oferă înțelegerea obiectivelor energetice și proiectarea ulterioară a rețelei optime de schimb de căldură (HEN). Procedura a fost aplicată în conformitate cu literatura de specialitate [48]. A fost utilizată o diferență minimă de temperatură de 10 K. Nu a fost utilizat niciun factor de corecție suplimentar, întrucât au fost luați în considerare doar schimbătoarele de căldură cu o trecere - dar pot fi necesari alți factori de corecție pentru alte tipuri de schimbătoare de căldură. Coeficientul de performanță (COP) este utilizat pentru evaluarea fezabilității utilizării unei pompe de căldură, contabilizând totodată costurile suplimentare și timpul de recuperare.

Figura 6.3 prezintă bilanțul de masă și energie din jurul coloanei azeotrope cu perete despărțitor, împreună cu parametrii principali de proiectare. Coloana are un total de 45 de talere, 13 talere pentru secțiunea de fracționare și 32 de talere pentru secțiunile de stripare. Butanolul și apa sunt produsele de blaz, în timp ce acetonă și etanol cu puțină apă (AEW) sunt obținute ca distilat. Alimentarea ABE și faza apoasă reciclată din decantor sunt alimentate pe primul taler a secțiunii de stripare (al 14-a taler a A-DWC), care separă apa ca produs de blaz. Lichidul care curge pe coloană este direcționat către secțiunea dreaptă de stripare. Se pe talerul al 13-a, un amestec apropiat de compoziția azeotropă este retras ca flux lateral, răcit și trimis la separarea lichid-lichid. Faza organică este reciclată pe al 2-a taler a secțiunii de stripare dreapta (al 15-a taler al A-DWC), din care butanolul este obținut ca produs de blaz. Faza apoasă este reciclată în secțiunea de stripare din stânga.

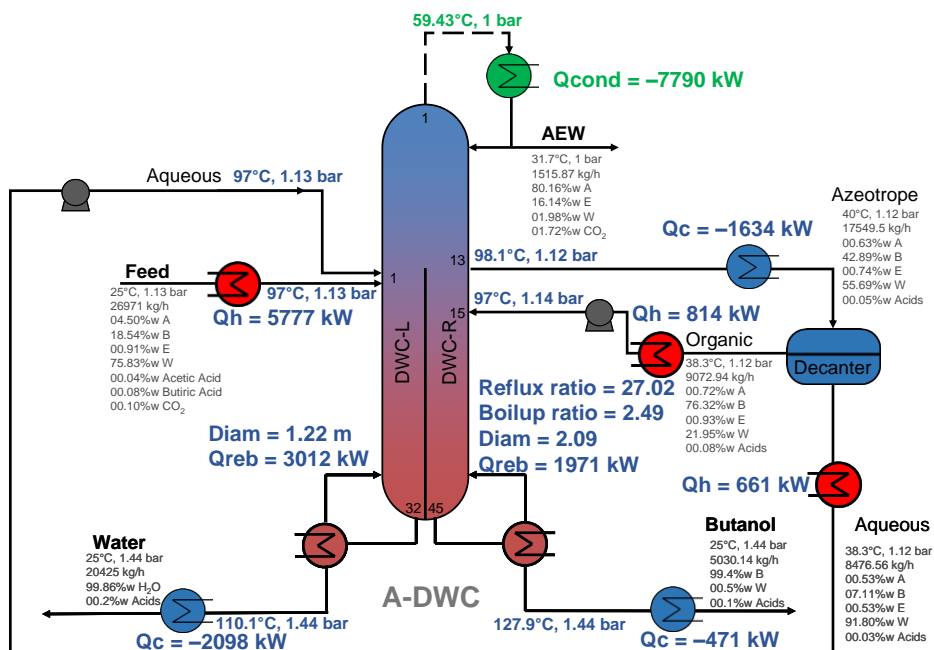


Figura 6.3. Coloana cu perete despărțitor azeotrop (fără integrare termică)

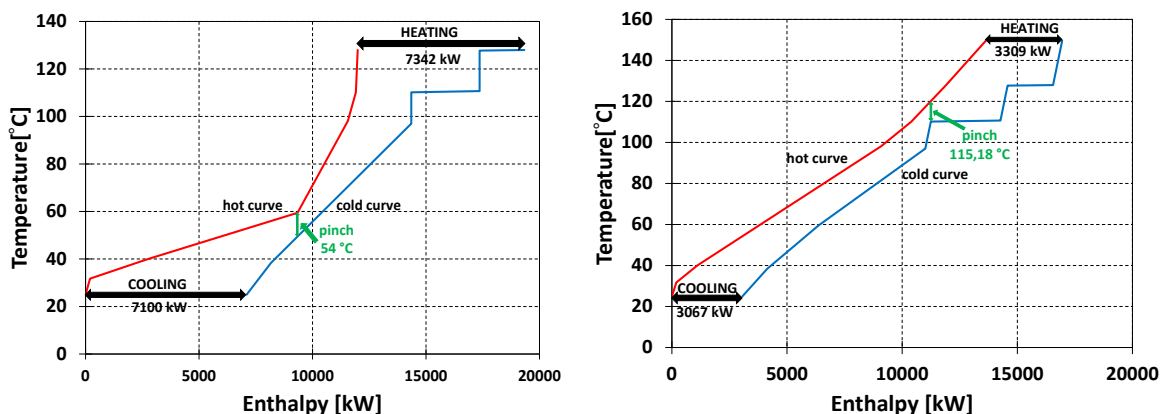


Figura 6.4 Curbă compoziție - integrare de căldură (stânga) și pompă de căldură asistată (dreapta)

Figura 6.4 (stânga) prezintă curbele compozite care dezvăluie țintele de energie. Integrarea căldurii poate duce la reducerea importantă a cerințelor de încălzire și răcire. Cu toate acestea, economiile de energie sunt destul de mici în comparație cu secvențele de separare raportate anterior [46]. În special, fluxul de vapori din partea superioară a A-DWC nu poate fi utilizat pentru integrarea căldurii datorită temperaturii sale scăzute. Cu toate acestea, prin recompresie la 5,8 bari (care necesită 1646 kW), poate fi încălzit la 150 ° C, ceea ce este util pentru integrarea termică. Mai precis, condensarea parțială a fluxului de vapori, la aproximativ 116 °C, asigură căldura (3012 KW) necesară pentru a acționa un boiler al unității A-DWC. Condensarea suplimentară și sub-răcirea la 54,5 °C fac disponibile 5777 kW, care sunt folosite pentru preîncălzirea fluxului de alimentare. Figura 6.4 (dreapta) arată că (pentru un raport Q / W de 7.43) pompa de căldură/de recompresie a vaporilor ajută la reducerea cerințelor de încălzire și răcire cu aproximativ 50% (echivalent cu 2,7 MJ / kg butanol). Cerințele de utilități la cald pot fi reduse de la 7342 la 3309 kW, în timp ce nevoile de utilități la rece pot fi reduse de la 7100 la 3067 kW (restul fiind asigurat prin transferul fluxurilor între proces).

Figura 6.5 prezintă schema de rețea utilizată pentru dezvoltarea rețelei schimbătorului de căldură (HEN), pe baza analizei Pinch. HEN propus reduce necesarul de energie pentru separare aproape de valorile calculate în curba compozită și curba compozită mare.

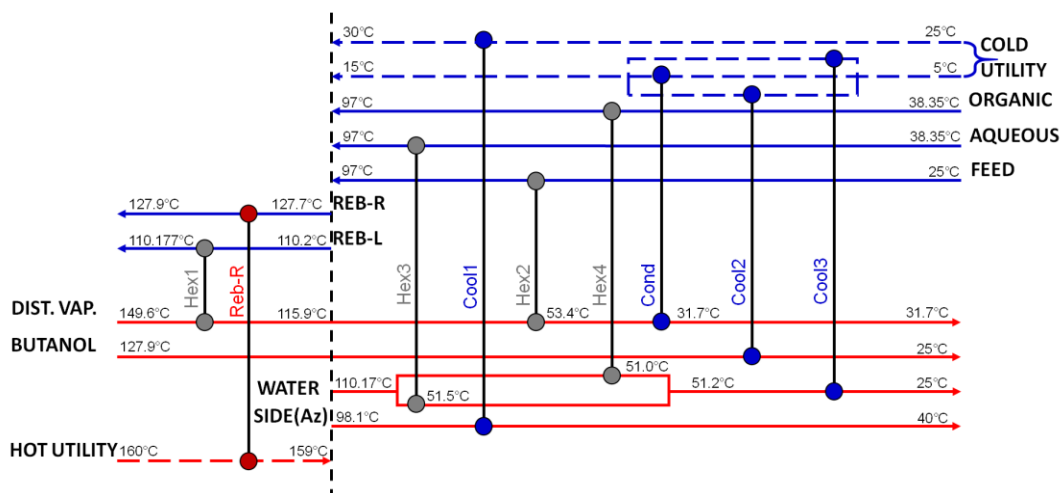


Figura 6.5. Diagrama de rețea care arată fluxurile de proces și rețeaua schimbătorilor de căldură

Figura 6.6 prezintă schema de flux a procesului, incluzând recompresia vaporilor și integrarea energiei. Comparativ cu Figura 6.3, o diferență esențială este că fluxul superior de vapori este comprimat de la 1 la 5,8 bari (pentru a-și crește temperatura de la aproximativ 60 °C la 150 °C), îmbunătățindu-și astfel energia termică pentru a furniza căldură la (stânga) refierbătorul lateral (HEX1), apoi pentru a preîncălzi alimentarea ABE diluată (HEX2) și în cele din urmă se condensează.

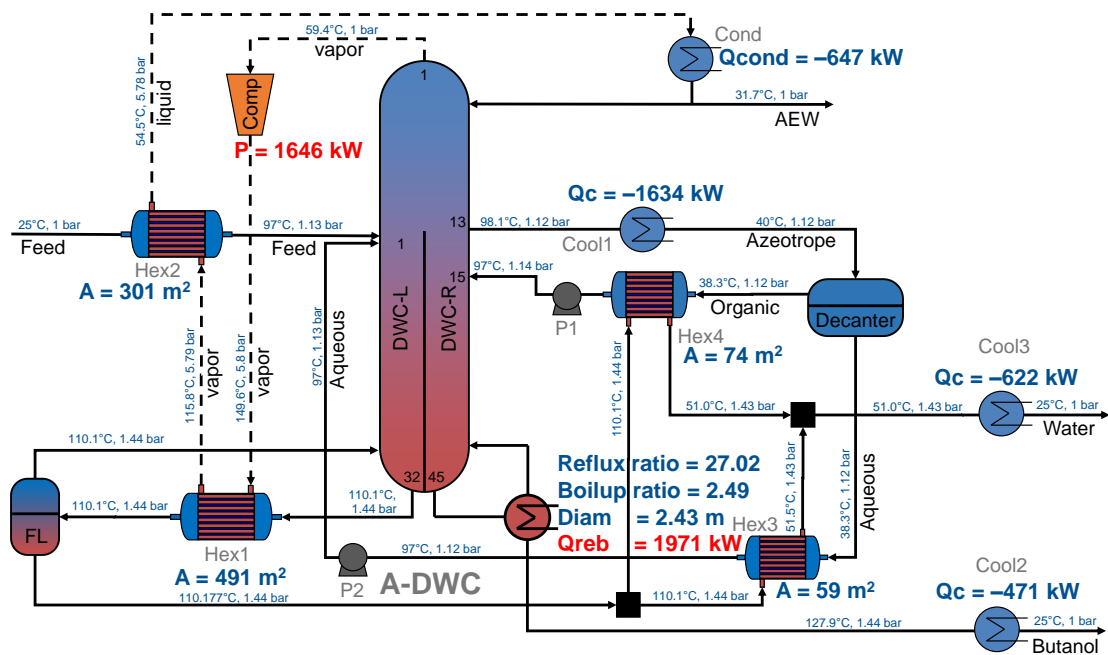


Figura 6.6. Schema flux a noului proces de separare în aval, bazată pe A-DWC asistată de pompă de căldură (căldură integrată)

Energia necesară încălzirii fără integrare de căldură și fără asistență de pompă de căldură este de 8,78 MJ / kg butanol. Dar proiectarea A-DWC asistată de pompă de căldură necesită doar 2,7 MJ / kg butanol (cu 58% mai puțin decât secvența convențională de separare). Costul investiției procesului (cu o capacitate de 40 ktpy) este de $5250 \cdot 10^3$ USD, iar costul total de funcționare este de $1434 \cdot 10^3$ USD / an. Cu toate acestea, utilizarea unei pompe de căldură crește costul de capital datorat compresorului scump (1581,5 k \$). Având în vedere economiile de energie (1,69 MJ / kg butanol) evaluate la 1893 k \$ / an, timpul de recuperare a pompei de căldură este de numai 10 luni.

Recuperarea biobutanolului din amestecul ABE obținut prin fermentare poate fi realizată eficient doar în câteva unități de separare: trei coloane clasice de distilare sunt combinate într-o singură coloană azeotropă de perete despărțitor (A-DWC) care este efectiv cuplată cu un compresor pentru recompresia vaporilor, și un decantor care este utilizat pentru divizarea lichid-lichid a azeotropului butanol-apă eterogen. Noul proces din aval propus a fost proiectat cu succes, optimizat și integrat termic folosind principiile de intensificare a proceselor și simulatoarele de proces.

Trebuie remarcat faptul că, în ciuda gradului ridicat de integrare, o coloană de perete despărțitor asistată de recompresie de vaporii este încă bine controlabilă, deși ar putea fi necesare câteva modificări minore de proiectare pentru o procedură ușoară de pornire - așa cum se demonstrează în literatura recentă [49]. ; 50; 51].

CAPITOLUL 7 – Dinamica și controlul unei coloane cu perete divizor asistat de pompă de căldură pentru purificarea biobutanolului

În timp ce procesarea în amonte rămâne o provocare pe termen lung, dezvoltarea unor procese mai eficiente în aval pentru recuperarea butanolului este de fapt o opțiune realizabilă [33; 46; 52]. De fapt, realizarea separărilor rentabile și integrarea proceselor s-a dovedit a fi o cerință esențială pentru biorefinăriile durabile [35]. O lucrare de analiză recentă oferă mai multe informații despre selecția și proiectarea proceselor de separare a fluidelor, care sunt aplicabile și biocombustibililor [47].

Această lucrare se concentrează pe dinamica și controlul unei coloane cu perete despărțitor azeotropic asistat de pompă de căldură, cu scopul de a demonstra că un astfel de sistem extrem de integrat este controlabil și astfel economiile de energie sunt realizabile și în practică [52]. Adăugarea unei pompe de căldură în acest proces de integrare aduce provocări suplimentare de control pe lângă cele întâlnite în controlul clasic al DWC [41; 53]. Provocarea în ceea ce privește configurația DWC este oarecum similară cu separarea terț-butanol / apă într-o DWC asistată de recompresie de vapori folosind ciclohexan ca antrenor în distilarea azeotropă eterogenă [18] sau deshidratarea bioetanolului într-o DWC extractivă asistată de pompa de căldură [49].

Cu toate acestea, în loc să exploateze eterogenitatea azeotropului ciclohexan / apă / terț-butanol [50] sau modificarea volatilității relative a etanolului / apei indusă de etilen glicol [49], proiectul analizat aici exploatează eterogenitatea n-butanolului - azeotrop de apă, fără a adăuga un agent de separare a masei. Mai mult, traversarea limitei de distilare prin divizarea lichid-lichid are loc într-un decantor lateral.

O structură de control eficientă este dezvoltată în această lucrare prin abordarea sarcinii principale a controlului la nivelul întregii instalații, și anume strategia de rezolvare a problemelor dinamice ale unui proces sub producția (rata și calitatea) și constrângerile de siguranță, reducând în același timp costurile. Atingerea acestui obiectiv necesită simulări dinamice (efectuate în Aspen Plus Dynamics) pentru a înțelege dinamica procesului și pentru a dovedi eficacitatea structurilor de control propuse. Punctul de plecare este proiectarea A-DWC asistată VRC integrată termic, propusă de Patrașcu și colab. (2018), care realizează economii de energie de 59,75% comparativ cu secvența convențională de separare. Figura 7.1 prezintă coloana cu perete despărțitor azeotrop (care combină trei coloane de distilare într-o singură coloană unitară) cu balanța de masă și câteva detalii tehnice suplimentare.

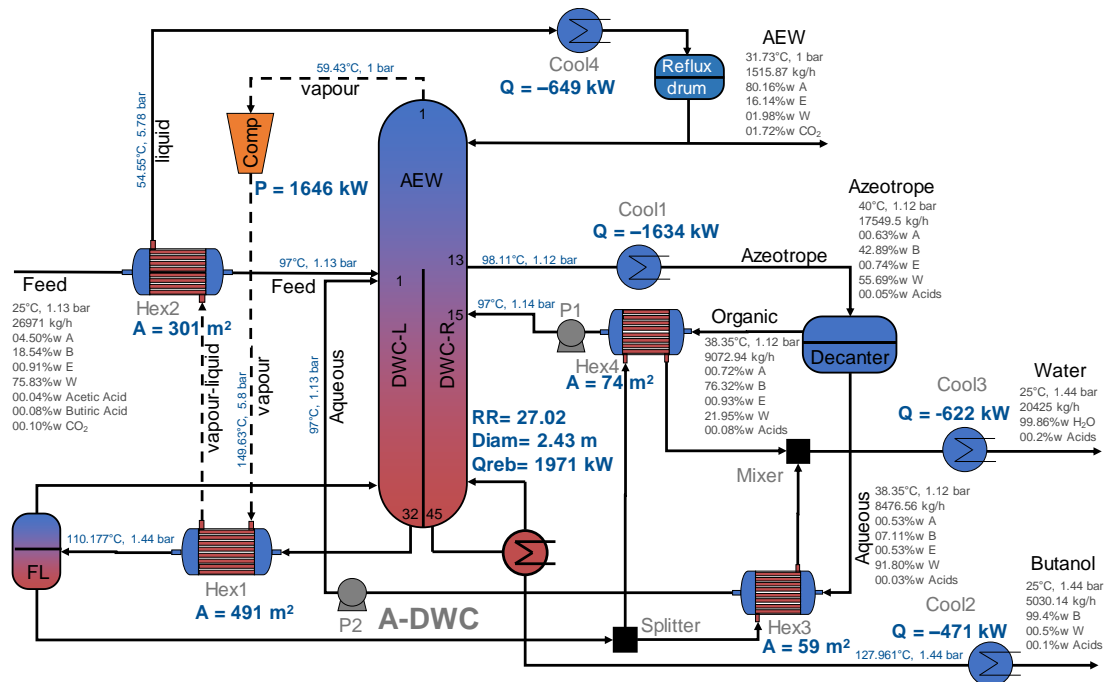


Figura 7.1. Schema flux de proces și echilibrul de masă al pompei de căldură asistat A-DWC (proces integrat termic) pentru purificarea butanolului.

Noul model are două secțiuni de stripare și o secțiune de fracționare. Fluxul proaspăt rece este preîncălzit și parțial vaporizat de la 25 ° C la 97 ° C, în apropierea punctului de fierbere a apei-butanol azeotrop eterogen. Secțiunea de stripare pe partea de alimentare (DWC-L) îndepărtează acetonă, etanol și butanol (cu puțină apă implicată în azeotropul etanol-apă și butanol-apă) și furnizează apă de înaltă puritate ca produs de blaz. Prin urmare, aici se obține cea mai abundentă componentă. Secțiunea rectificatoare (AEW) furnizează componentelor ușoare (acetonă și etanol, cu puțină apă implicată în azeotropul etanol-apă) ca distilat. Lichidul care curge în jos din secțiunea de fracționare este direcționat către a doua secțiune de stripare (DWC-R, opusă alimentării). O mare parte din lichid (cu o compoziție aproape azeotropă) este răcită la 40 ° C și trimisă la decantare. Faza organică, care este returnată în coloană, se află pe partea butanolică a azeotropului. Prin urmare, butanolul de înaltă puritate poate fi obținut ca produs de blaz secțiunii DWC-R. Faza apoasă obținută din decantare este amestecată cu alimentarea și trimisă la secțiunea de eliminare a apei. Pentru a realiza economii de energie, fluxul superior de vapori este comprimat de la 1 bar la 5,8 bar. În acest fel, temperatura crește de la 60 ° C la 150 ° C, care este suficient de ridicată pentru a acționa boilerul secțiunii de îndepărtare a apei și pentru a preîncălzi fluxul proaspăt. Mai mult, produsul cu apă fierbinte este utilizat pentru preîncălzirea fazelor organice și apoase obținute din decantare, înainte de a fi returnate în coloană. În acest fel, se realizează economii de energie de 69% (57% datorită utilizării pompei de căldură, 12% datorită schimbului de căldură proces-proces) în comparație cu o coloană simplă A-DWC.

Simularea bazată pe presiune este construită în Aspen Plus, apoi exportată în Aspen Dynamics. Două unități RADFRAC sunt utilizate pentru modelarea secțiunii de eliminare a apei (DWC-L) și a secțiunilor combinate de rectificare (AEW) și de purificare a butanolului (DWC-R). Boilerul de pe partea de îndepărtare a apei este reprezentat ca un schimbător de căldură contracurent urmat de un vas lichid-vapori.

Mai multe pompe și valve sunt furnizate pe fluxurile următoare: fluxul inferior al secțiunii de îndepărtare a apei, fluxul lateral, fluxurile de apă și butanol, distilatul, refluxul, fluxul de fază organică și apoasă. Nu sunt necesare supape pe fluxurile (debitele interne) care leagă eliminarea apei de secțiunea de fracționare, separatorul vapori-lichid (FLASH) la secțiunea de eliminare a apei și coloana principală superioară la compresor.

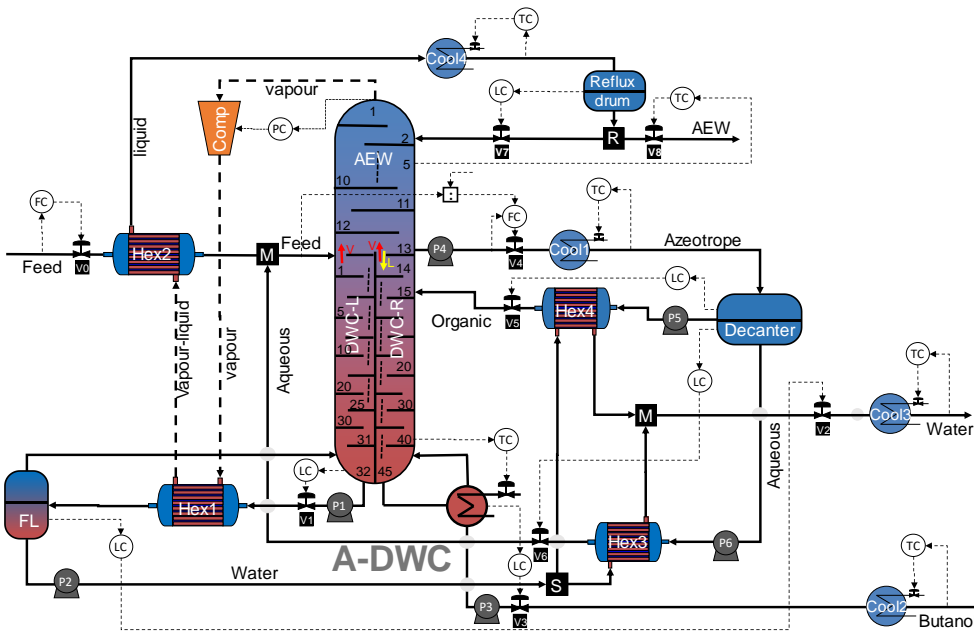


Figura 7.2. Structura de control a A-DWC asistată de pompă de căldură extrem de integrată pentru purificarea butanolului - reglatoare de bază

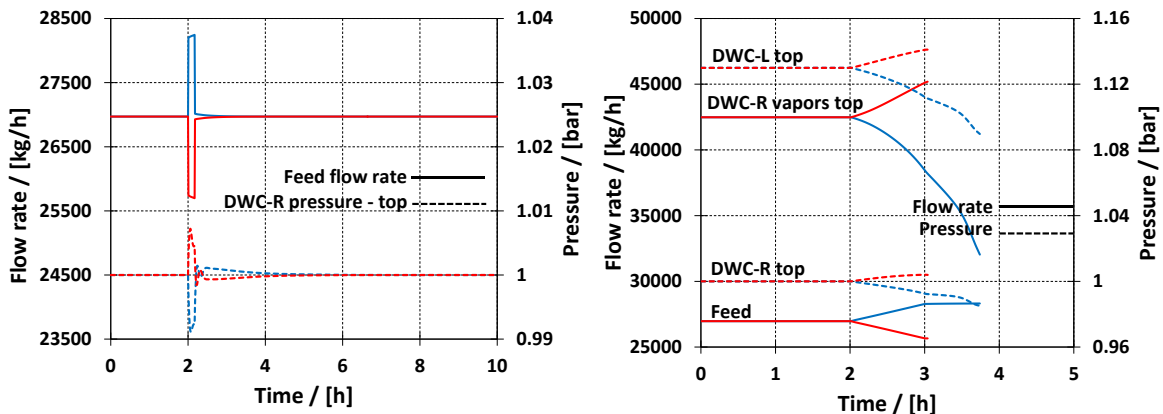


Figura 7.3. Test de stabilitate al structurii de control de bază, pentru perturbare nepersistentă (stânga) / perturbare persistentă (dreapta) - perturbare 5% în debitul de alimentare

O structură de control de bază (Figura 7.2) poate stabiliza procesul împotriva tulburărilor mici și nepersistente. De exemplu, atunci când debitul de alimentare s-a modificat cu $\pm 5\%$ timp de 10 minute, procesul revine la punctul de funcționare inițial atunci când perturbarea este eliminată (Figura 7.3 - stânga). Cu toate acestea, atunci când debitul de alimentare este crescut cu 5% în decurs de o oră, fluxul care intră în coloană se răcește, presiunea și temperatura în coloană scad, mai puțini vapori sunt trimiși la secțiunea de rectificare și la compresor (Figura 7.3 - dreapta). Acest lucru duce la o scădere suplimentară a temperaturii în coloană. Între timp, regulatorul de temperatură al temperaturii talerului 40 a purificării butanolului încearcă să compenseze perturbarea prin creșterea sarcinii pe reboiler. Acest lucru afectează temperatura talerului 5, astfel încât regulatorul de temperatură de sus închide valva de curgere a distilatului. Mai mult, regulatorul de presiune reduce puterea pompei, încercând să crească presiunea coloanei. Ca urmare, fluxul de vapori este prea mic pentru a conduce secțiunea de eliminare a apei. Prin urmare, este necesară o nouă variabilă manipulată pentru a furniza căldura suplimentară necesară pentru a respinge această perturbare.

Când debitul de alimentare este scăzut cu 5% și perturbarea persistă o perioadă lungă de timp (Figura 7.3 - dreapta), alimentarea intră în coloană la o temperatură mai mare. În acest caz, mai mulți vapori sunt trimiși la secțiunea de rectificare și mai mulți vapori sunt comprimați, ceea ce duce la creșterea continuă a temperaturii în secțiunea de eliminare a apei. Ca urmare, mai multă apă este vaporizată și ajunge în cele din urmă la produsul butanol. O astfel de perturbare ar putea fi respinsă prin controlul temperaturii fluxului care intră în coloană.

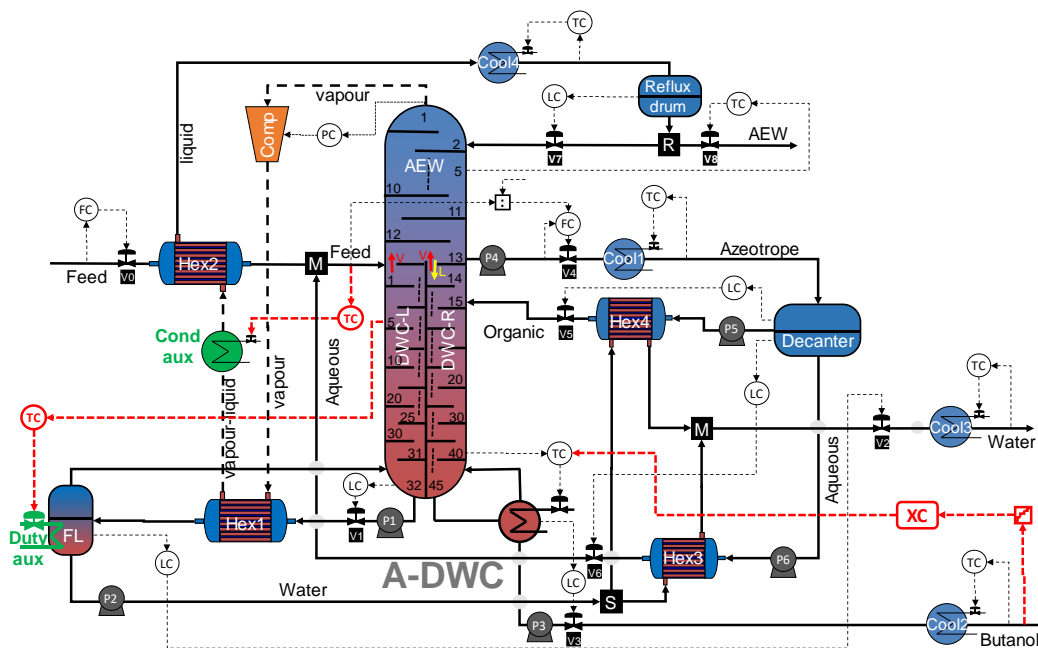


Figura 7.4. Structura de control pentru A-DWC asistată de pompă de căldură

Pentru a depăși aceste dificultăți de control, au fost adăugate două noi variabile care trebuie manipulate (Figura 7.4). Primul este o mică sarcină auxiliară (Duty-aux, 0,3 MW) pe separatorul de vapori-lichid (reboilerul secțiunii de eliminare a apei), care reprezintă 10% din energia necesară. Al doilea este un răcitor suplimentar (Cond-aux, -0,68 MW) plasat pe fluxul de vapori comprimați, între reîncălzitor și preîncălzirea alimentării. Aceste variabile sunt utilizate în noile bucle de control după cum urmează: temperatura alimentării preîncălzite, prin manipularea sarcinii răcitorului suplimentar; temperatura pe talerul 5 în secțiunea de îndepărtare a apei (DWC-L), prin manipularea sarcinii suplimentare a vasului vapori-lichid.

Prin introducerea acestor controlere, procesul poate face față tulburărilor mari ale debitului de alimentare. Atâta timp cât fluxul corect de vapori este asigurat de noile variabile (sarcini suplimentare), presiunea și temperatura din partea superioară a coloanei principale pot fi ușor controlate de puterea compresorului și respectiv de debitul distilatului (Figura 7.5).

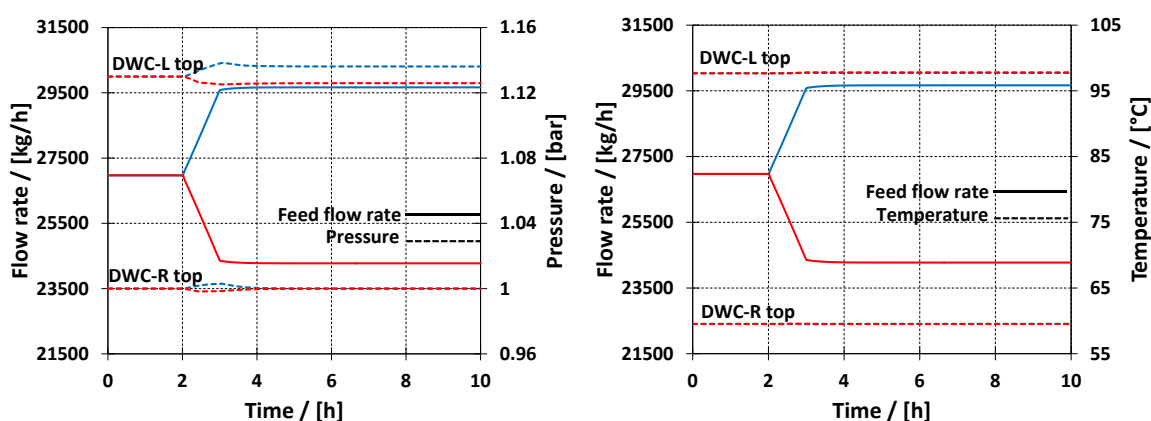


Figura 7.5. Test de stabilitate al structurii de control prezentat în Figura 7.4, pentru perturbări persistente - schimbare de 10% a debitului de alimentare

Rețineți că alegerea unui taler din partea superioară a secțiunii de eliminare a apei (DWC-L) pentru controlul temperaturii este esențială. De exemplu, s-ar putea alege o etapă în partea inferioară (de exemplu, etapa 25) cu ideea că aceasta ar menține puritatea produsului de apă mai aproape de valoarea necesară, evitând utilizarea unei bucle de control al concentrației. Cu toate acestea, simulările dinamice au arătat că perturbările din fluxul proaspăt sunt văzute de sistemul de control prea târziu, după ce se propagă de la talerul 1 la talerul 25 a secțiunii DWC-L. Până acum, secțiunea de rectificare este, de asemenea, grav afectată. Astfel, creșterea sarcinii reboilerului auxiliar nu este eficientă, iar puterea compresorului trebuie folosită și în scopuri de control al temperaturii (controlul suprasolicității ar trebui inclus pentru a evita ca temperatura de ieșire a compresorului să nu crească peste o anumită limită). Apoi, singura modalitate de a controla presiunea coloanei este prin utilizarea refluxului sub-răcit.

Dacă se dorește păstrarea purității produselor de butanol și apă exact la valorile lor stabilite, sunt necesare măsurători ale concentrației. Dinamica lentă a acestor măsurători a fost luată în considerare prin utilizarea modelului „senzor” Aspen Plus Dynamics cu o perioadă de eșantionare de 5 minute și timp de 5 minute de acționare. Este prevăzut un singur controler de concentrație. Aceasta reglează punctul de referință al regulatorului de temperatură al secțiunii de purificare a butanolului (talerul 40). Figura 7.6 prezintă rezultatul simulării dinamice pentru structura de control care folosește controlerele de concentrație.

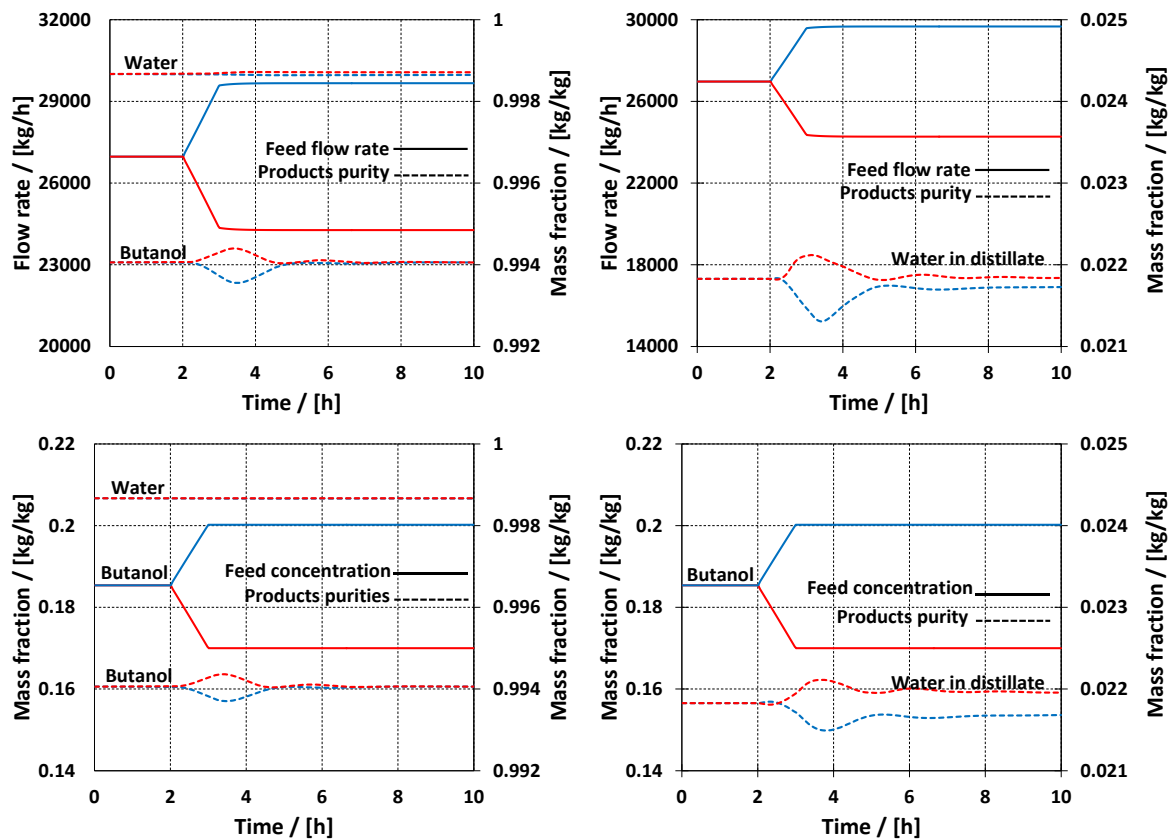


Figura 7.6. Performanța structurii de control prezentată în Figura 7.4. Sus - 10% tulburări ale debitului de alimentare. Jos - Perturbări ale concentrației la alimentare.

Prelucrarea în aval a biobutanolului în procesul ABE poate fi efectuată eficient într-o coloană de perete despărțitor azeotropic asistată de pompă de căldură, care este integrată termic și permite economii de energie de 59,75% în comparație cu o secvență de separare convențională. Astfel de procese integrate au mai multe interacțiuni între variabile și mai puține grade de libertate în comparație cu sistemele convenționale DWC, ceea ce face dificilă controlul și punerea la îndoială a beneficiilor scontate.

Dinamica și controlul acestui proces extrem de integrat au fost explorate cu succes prin utilizarea unor simulări dinamice riguroase, bazate pe controlul presiunii, dezvoltate în Aspen Plus Dynamics.

CAPITOLUL 8 – *Procesul de separare hibrid pentru purificarea butanolului*

Biobutanolul este considerat un combustibil bio-derivat cu conținut ridicat de energie care poate fi produs în procesul de fermentare acetonă-butanol-etanol (ABE). Prin procesul de fermentare, butanolul nu poate depăși 3% în greutate. în bulion, deoarece butanolul inhibă activitatea microorganismelor [44]. Oricum, concentrația de butanol poate fi crescută la 18,6% masice folosind tehnica de stripping a gazelor [54]. Separarea amestecului ABE prin distilare este o metodă consumatoare de energie (14,7 până la 79,05 MJ / kg butanol) [1]. Acest capitol prezintă două secvențe de separare hibridă care combină extracția lichid-lichid cu coloane de distilare convenționale. Extracția lichid-lichid se realizează cu doi solvenți diferiți (mezitilen și 2-etil-1-hexanol). Ambele secvențe de separare sunt proiectate și optimizate pentru un minim al costului anual total (TAC). Cea mai eficientă secvență hibridă este supusă în continuare intensificării procesului prin tehnologia coloanei cu pereți despărțitori și integrarea căldurii. Prin urmare, este proiectată o nouă secvență de separare hibridă care prezintă economii de energie de 34% și 25% TAC în comparație cu secvența de separare hibridă convențională.

Amestecul ABE obținut din procesul de fermentare conține o cantitate mare de apă. Separarea acestei ape prin distilare necesită o cantitate mare de energie. Tehnica de extracție lichid-lichid poate rezolva această problemă și poate elimina apa fără costuri energetice. Această tehnică necesită un solvent cu vâscozitate redusă, densitate diferită de apă, selectivitate ridicată pentru butanol și care nu formează azeotropi cu componentele din amestec [43; 55].

Există mai mulți solvenți utilizați pentru recuperarea ABE, de ex. alcool oleilic, acetat de n-hexil, mesitylene și 2-etil-1-hexanol [43; 54; 55; 32; 36]. Cele mai eficiente procese hibride din punct de vedere energetic sunt obținute folosind mesitylene (4,8 MJ / kg butanol) și 2-etil-1-hexanol (9,37 MJ / kg butanol) [43; 36]. Aceste două studii neglijează impuritățile (acid acetic și acid butiric) prezente în amestecul ABE. Conform datelor azeotrope precise de Aspen Plus, mesitylene formează cu acidul butiric un azeotrop cu punct de fierbere ridicat. Mai mult, acest azeotrop se poate acumula în fluxul de reciclare a solventului și trebuie îndepărtat, ducând la o penalizare economică ridicată.

Această lucrare are în vedere un amestec de flux de alimentare de 4,5% în greutate. acetonă, 18,6% în greutate. butanol, 0,9% în greutate. etanol, 75,9% în greutate. apă și ppm acid butiric și acid acetic, care pot fi recuperate din fermentație prin eliminarea gazelor [54].

Constrângerile procesării în aval sunt: o producție de 40 kt / an butanol la 99,4% în greutate. puritate și îndepărtarea apei la 99,8% masice.

Proiectarea conceptuală se bazează pe următoarea abordare:

- îndepărtați cea mai abundentă componentă (apă) prin extracție lichid-lichid;
- recuperează solventul cu puritate ridicată;
- efectuați ultima separare cea mai dificilă (purificarea butanolului);
- purificați produsul de apă prin îndepărtarea componentelor ușoare (acetona, etanol)

Proiectarea procesului utilizând mesitylene ca solvent de extracție (Figura 8.1):

Amestecul diluat ABE și solventul sunt alimentate pe talerul superior și respectiv pe talerul inferior al coloanei de extracție lichid-lichid. Rafinatul care conține apă, acetona și etanol este trimis în continuare pentru purificare în coloana de distilare COL-3. Extractul conține în principal solvent, butanol, acetona și etanol. Cu toate acestea, selectivitatea de extracție lichid-lichid nu este de 100% și o cantitate mică de apă rămâne în extract. Prima coloană de distilare (COL-1) servește pentru recuperarea solventului. Datorită prezenței acidului butiric - mesitylene azeotrop, este necesar un flux lateral pentru a evita acumularea de acizi în fluxul de reciclare a solventului. Fluxul lateral de COL-1 este alimentat în a patra coloană (COL-4) pentru a evita pierderea solventului.

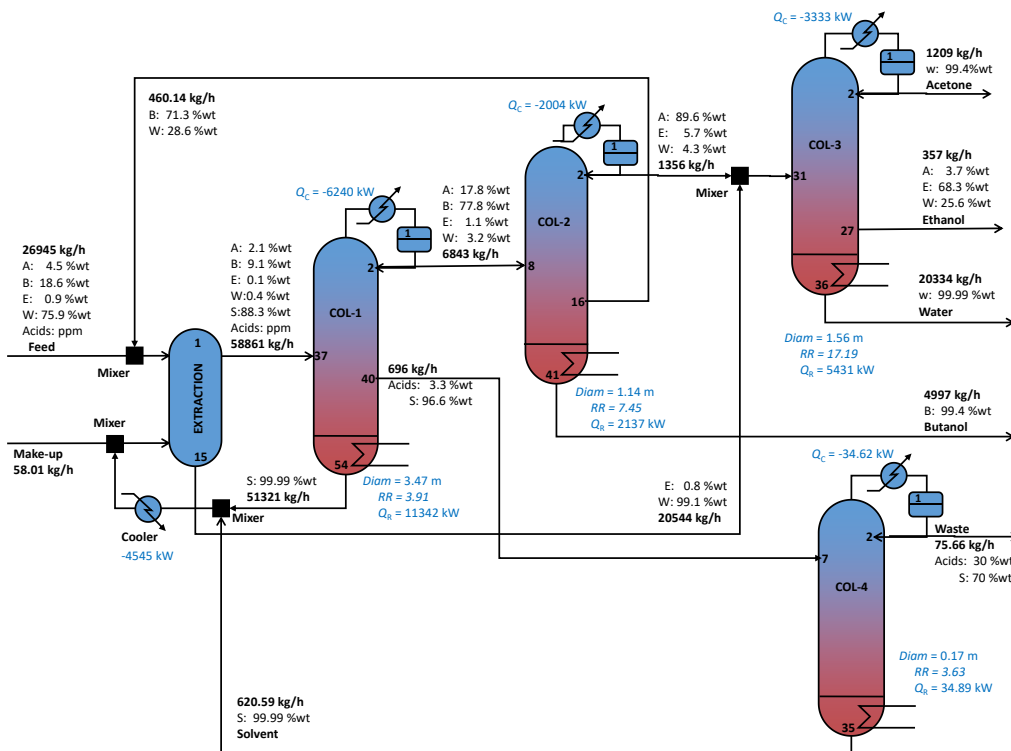


Figura 8.1. Secvență de separare cu mesitylene ca solvent

Proiectarea procesului folosind 2-etil-1-hexanol ca solvent de extracție (Figura 8.2):

Amestecul ABE este alimentat în coloana de extracție lichid-lichid pe talerul superior și 2-etil-1-hexanol este alimentat pe talerul inferior. Rafinatul (apă cu puțin etanol și acetonă) este trimis în coloana COL-3 pentru purificarea apei. Deoarece procesul de extracție lichid-lichid nu atinge 100% selectivitate, o cantitate mică de apă se găsește în extract. Extractul este alimentat la COL-1. Solventul este recuperat cu o puritate ridicată ca produs de blaz și reciclat. Distilatul este alimentat în coloana COL-2, care furnizează butanol de înaltă puritate ca produs de blaz, acetonă și etanol cu cantități mici de apă ca distilat și un flux lateral care conține butanol și apă este trimis la un decantor. Faza apoasă este reciclată în coloana de extracție și faza organică este alimentată pe un taler inferior al coloanei COL-2. Rețineți că acest proces este mai promițător: nu implică formarea unui azeotrop cu solventul, deci sunt necesare mai puține coloane în comparație cu procesul anterior.

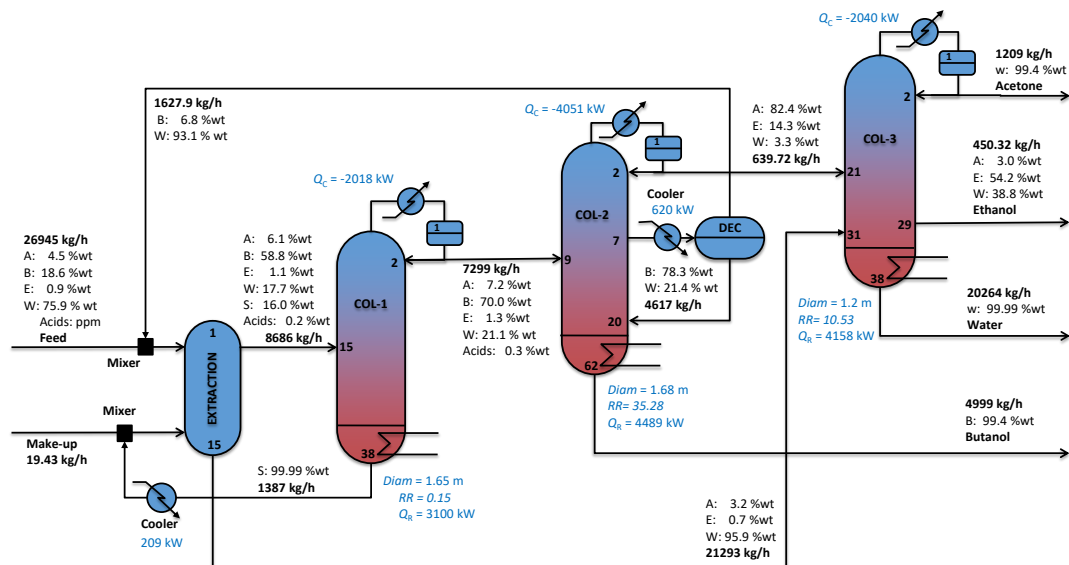


Figura 8.2. Secvență de separare cu 2-etil-1-hexanol ca solvent

Alternativă de proces (2-etil-1-hexanol ca solvent de extracție - Figura 8.3): Noua secvență folosește 2-etil-1-hexanol pentru extracția lichid-lichid. Acest design utilizează o coloană cu perete de divizare (DWC) pentru a integra coloana de recuperare a solventului (COL-1) și coloana de purificare a butanolului (COL-2). Butanol cu puritate ridicată (99,4% masice) este recuperată în fluxul lateral. Coloana cu perete despărțitor este simulată în Aspen Plus ca prefracționator (PF) și coloană principală (DWC). În acest design, integrarea termică este aplicată pentru minimizarea necesității de energie. Prin urmare, extractul este preîncălzit la 60 °C înainte de a fi alimentat în prefracționator (PF), utilizând fluxul lateral DWC. Rafinatul este, de asemenea, preîncălzit de la 25 °C la 95 folosind curentul inferior DC, înainte de a fi amestecat cu distilatul DWC și alimentat în coloana DC.

Acest design este cu 25% mai economic decât designul convențional. Necesarul de energie pentru purificarea butanolului este redus cu 34% comparativ cu secvența convențională de separare hibridă.

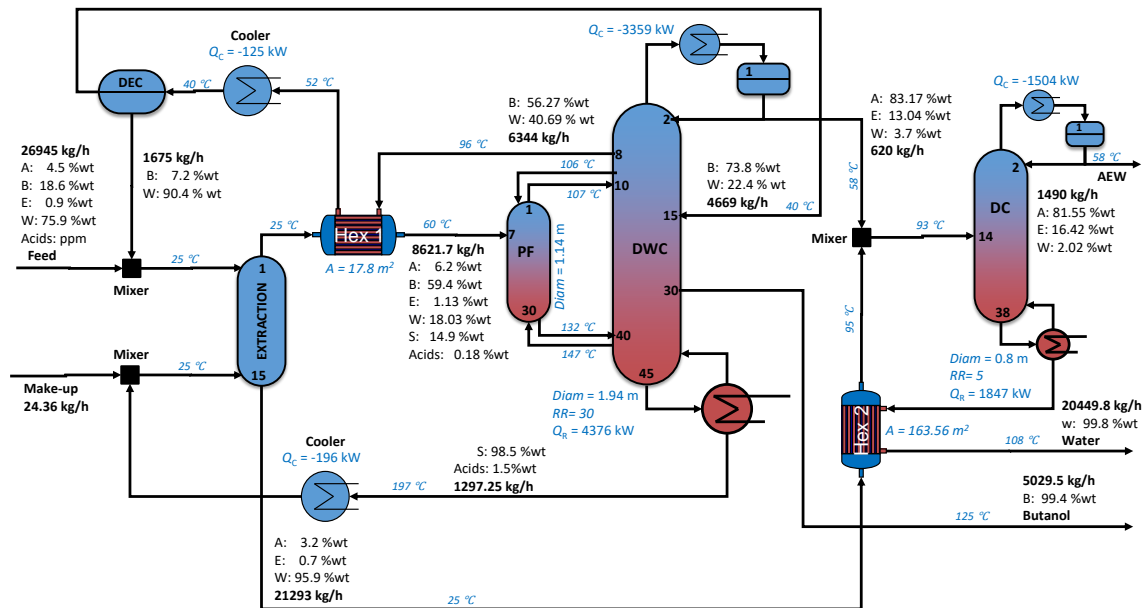


Figura 8.3. Schemă de flux DWC integrată termic (2-etil-1-hexanol)

Proiectarea și optimizarea fiecărei secvențe de separare s-a realizat cu simulatorul Aspen Plus utilizând metoda proprietății NRTL pentru a modela non-idealitatea fazei lichide. În ambele secvențe de separare convenționale, coloanele de distilare sunt optimizate pentru un minim al costului anual total (TAC). Procedura de optimizare pentru coloanele de distilare a fost realizată urmând pașii următori: specificați numărul de etape; stabiliți specificațiile de proiectare pentru a păstra constrângerile purității produsului; efectuați o analiză de sensibilitate pentru a găsi talerul de alimentare cu cea mai mică cerință de energie; calculați TAC.

Secvența convențională de separare hibridă care folosește mesitylene ca agent de separare este un proces intensiv energetic (11,05 MJ / kg butanol cu un TAC de $6890,6 \cdot 10^3$ USD / an.) Datorită cantității mari de solvent utilizat și azeotropului acidului butiric-mesitylene. Pierderea de solvent cu acest azeotrop este de aproximativ $424 \cdot 10^3$ kg / an, ceea ce înseamnă o pierdere de $1695 \cdot 10^3$ USD / an. Cu toate acestea, necesarul de energie este mult mai mic atunci când se utilizează 2-etil-1-hexanol ca solvent (6,76 MJ / kg butanol cu un TAC de $4659,9 \cdot 10^3$ USD / an). De asemenea, a fost studiat un proces alternativ integrat termic ultima secvență convențională. Noul design utilizează o coloană de perete despărțitor pentru a integra două coloane convenționale într-una singură. Astfel, costul anual total este redus la $3029,8 \cdot 10^3$ USD / an, iar necesarul de energie este minimizat prin integrare termică la 4,46 MJ / kg butanol.

CONCLUZII

Producția de biocombustibili din materii prime de biomasă uzată necesită multă energie pentru a obține produse de înaltă puritate în procesele din aval, datorită concentrației scăzute de alcool din amestecurile fermentate. Cu toate acestea, necesarul de energie și costurile totale anuale (TAC) pot fi reduse prin intensificarea procesului, integrarea căldurii sau utilizarea unei pompe de căldură. În această teză, separarea amestecului de acetonă-butanol-etanol (ABE) a fost abordată în trei metode (figura 9.1):

- Efectuarea mai întâi a decantării (FD)
- Îndepărtarea mai întâi a celei mai abundente componente (apă) și decantarea ultima (LD)
- Efectuarea separării lichid-lichid utilizând un solvent în coloana de extracție (LLE)

Conform unui bilanț preliminar de masă, necesarul de energie pentru separarea ABE este mai mic atunci când decantarea are loc înainte de distilare (FD-Conv vs LD-Conv). Folosind trei coloane de distilare convenționale (FD-Conv) și neglijând purificarea acetonă-etanol, necesarul de energie pentru încălzire este de 1,8 kWh / kg butanol, cu un cost total anual de $3231 \cdot 10^3$ USD. Cercetări suplimentare au condus la o secvență de separare integrată termic în care coloanele convenționale au fost combinate pas cu pas într-o coloană simplă cu perete despărțitor (DWC), apoi în DWC azeotrop. Coloana simplă cu perete despărțitor (FD-HI-DWC) care combină două coloane convenționale de distilare necesită 1,24 kWh / kg butanol pentru încălzire și un TAC de $2421,4 \cdot 10^3$ USD. Cu toate acestea, atunci când cele trei coloane convenționale de distilare au fost combinate într-un singur DWC azeotrop, necesarul de energie și TAC au fost aceleași.

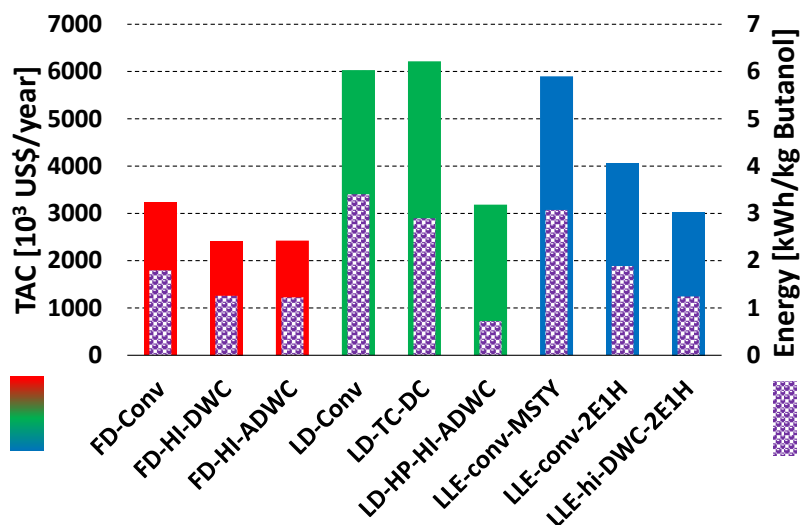


Figura 9.1. Costul anual total și necesarul de energie pentru diferite procese de separare ABE

Îndepărtarea unei cantități mari de apă din amestecul ABE printr-o coloană de distilare (LD-Conv) necesită multă energie (3,4 kWh / kg butanol) datorită unei cantități mari de amestec care trebuie vaporizat. Necesarul de energie scade la 2,9 kWh / kg butanol atunci când coloanele de distilare convenționale sunt cuplate termic (LD-TC-Conv), dar TAC este chiar mai mare. Cu toate acestea, cantitatea mare de vapori care ajung în partea de sus a coloanei ar putea fi utilizată pentru integrarea termică. Combinarea celor trei coloane de distilare într-un singur DWC azeotrop, utilizarea pompei de căldură și integrarea căldurii au dus la o secvență de separare eficientă (LD-HP-HI-ADWC). Prin urmare, necesarul de energie este redus la 0,75 kWh / kg butanol cu un TAC de $3184 \cdot 10^3$ USD. Chiar dacă TAC este mai mare decât secvența de separare anterioară, timpul de amortizare al pompei de căldură este de numai 10 luni.

Considerarea extracției lichid-lichid pentru îndepărtarea apei a fost realizată cu doi solvenți diferiți (mesitylene și 2etil-1-hexanol). Procesul care folosește mesitylene ca solvent (LLE-conv-MSTY) are dezavantajul de a forma un azeotrop cu punct de fierbere ridicat cu acidul butiric prezent ca impuritate în amestecul ABE. Acest lucru duce la necesități ridicate de energie (3,07 kWh / kg butanol), TAC ridicat ($5898 \cdot 10^3$ USD) și pierderea solventului ca produs secundar. Cu toate acestea, folosind 2etil-1-hexanol ca solvent, necesarul de energie și TAC sunt cu 30% mai mici (LLE-conv-2E1H). Mai mult, combinând două coloane de distilare convenționale într-un DWC și aplicând integrarea termică, necesarul de energie a fost redus la 1,24 kWh / kg butanol și TAC-ul a fost minimizat la $3029 \cdot 10^3$ USD.

Pentru dinamica și controlul proceselor de bioetanol sau biobutanol, sa asigurat o structură de control pentru a gestiona modificări de $\pm 10\%$ din debitul de producție și de $\pm 2\%$ concentrație a alcoolului în alimentare. Secvențele de separare care utilizează coloane de distilare convenționale pot fi ușor controlate folosind reglatoare de debit, presiune, nivel, temperatură și raport. Cu toate acestea, atunci când procesul este extrem de integrat, este implicată o coloană azeotropă sau cu perete despărțitor și se folosește o pompă de căldură, procesul devine instabil și greu de controlat. Dinamica acestui tip de procese a fost studiată în această teză și s-a dezvoltat o structură de control pentru fiecare din procesele ce separă bioetanol și biobutanol. O sarcină suplimentară de încălzire a fost necesară pentru fiecare instalație, cu un control al temperaturii aproape de secțiunea talerului de alimentare pentru a obține o reacție rapidă și pentru a asigura un debit de vapori prin pompa de căldură atunci când au fost introduse perturbări în sistem.

REFERINȚE

1. Abdehagh N., Tezel F. H., Thibault J., Separation techniques in butanol production: Challenges and developments, *Biomass and Bioenergy*, 60, 222-246 (2014).
2. Kiss A. A., *Advanced distillation technologies - Design, control and applications*. Wiley, Chichester, UK, (2013).
3. Kiss A. A., Ignat R. M., Innovative single step bioethanol dehydration in an extractive dividing-wall column, *Separation & Purification Technology*, 98, 290-297 (2012)
4. Luo H., Bildea C. S., Kiss A. A., Novel heat-pump-assisted extractive distillation for bioethanol purification, *Industrial & Eng. Chemistry Research*, 54, 2208-2213 (2015).
5. Dalena F., Senatore A., Basile M., Knani S., Basile A., Iulianelli A., Advances in methanol production and utilization, with particular emphasis toward hydrogen generation via membrane reactor technology, *Membranes* 8 (4), 98 (2018).
6. Balat M., Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: a review, *Energy Convers, Manage*, 52 (2), 858-875 (2011).
7. Zabed H., Sahu J. N., Boyce A. N., Faruq G., Fuel ethanol production from lignocellulosic biomass: an overview on feedstocks and technological approaches, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 66, 751-774 (2016).
8. Kumar P., Barrett D. M., Delwiche M. J., Stroeve P., Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48 (8), 3713-3729 (2009).
9. Zheng Y., Pan Z., Zhang R., Overview of biomass pretreatment for cellulosic ethanol production, *Int. J. Agric. Biol. Eng.*, 48 (8), 3713-3729 (2009).
10. Hassan S. S., Williams G. A., Jaiswal A. K., Emerging technologies for the pretreatment of lignocellulosic biomass, *Bioresour. Technol.*, 262, 310-318 (2018).
11. Brodeur G., Yau E., Badal K., Collier J., Ramachandran, K. B., Ramakrishnan, S., Chemical and physicochemical pretreatment of lignocellulosic biomass: a review. *Enzyme Res*. Available from: <https://doi.org/10.4061/2011/787532>, (2011).
12. Sindhu R., Binod P., Pandey A., Biological pretreatment of lignocellulosic biomass - an overview, *Bioresource Technology*, 199, 76-82 (2016).
13. Aditiya H. B., Mahlia T. M. I., Chong, W.T., Nur, H., Sebayang, A.H., Second generation bioethanol production: a critical review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 66, 631-653 (2016).

14. Mupondwa E., Li, X., Tabil L., Sokhansanj S., Adapa P., Status of Canada's lignocellulosic ethanol. Part II: Hydrolysis and fermentation technologies, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 79, 1535-1555 (2017).
15. Sarkar N., Ghosh S. K., Bannerjee S., Aikat K., Bioethanol production from agricultural wastes: an overview, *Renew. Energy*, 37 (1), 19-27 (2012).
16. Mohapatra S., Mishra C., Behera S. S., Thatoi, H., Application of pretreatment, fermentation and molecular techniques for enhancing bioethanol production from grass biomass - a review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 78, 1007-1032 (2017).
17. Peacock D. G., Richardson J. F., *Chemical Engineering, Volume 3: Chemical and Biochemical Reactors and Process Control*, Elsevier (2012).
18. Hill C. G., Root T. W., *Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design*. John Wiley & Sons, Incorporated, Somerset, USA, (2014).
19. Hamid Z., Zurina Z. A., Robiah Y., Dayang R. A. B., Danil K., Overview of Alternative Ethanol Removal Techniques for Enhancing Bioethanol Recovery from Fermentation Broth, *Processes*, 7, 458 (2019).
20. Kiss A. A., Ignat R. M., Optimal Economic Design of an Extractive Distillation Process for Bioethanol Dehydration, *Energy Technology*, 1, 2-3, 166-170 (2013).
21. Kiss A. A., Ignat R. M., Bildea C. S., Optimal Extractive Distillation Process for Bioethanol Dehydration, *Computer Aided Chemical Engineering*, 33, 1333-1338 (2014).
22. Stanley I. Sandler, *Using Aspen Plus in Thermodynamics Instruction: A Step-by-Step Guide*.
23. Poling B. E., Prausnitz J. M., O'Connell J. P., *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, New York (2004).
24. Luyben W. L., *Distillation Design and Control Using AspenTM Simulation*, John Wiley & Sons, Hoboken, (2006).
25. Luyben W. L., Luyben M. L., *Essentials of Process Control*, McGraw-Hill, New York, (1998).
26. Vane L. M., Separation technologies for the recovery and dehydration of alcohols from fermentation broths, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2, 553-588 (2008).
27. Huang H. J., Ramaswamy S., Tschirner U. W., Ramarao B. V., A review of separation technologies in current and future biorefineries, *Sep. and Purif. Tech.* 62, 1-21 (2008).
28. Frolkova A. K., Raeva V. M., Bioethanol dehydration: State of the art, *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 44, 545-556 (2010).

29. Kiss A. A., Lange J. P., Schuur B., Brilman D. W. F., van der Ham A. G. J., Kersten S. R. A., Sep. tech. - Making a difference in bioref., *Biomass and Bioen.*, 95, 296-309 (2016).
30. Kiss A. A., Olujic Z., A review on process intensification in internally heat-integrated distillation columns, *Chem. Eng. and Processing: Process Intensif.*, 86, 125-144 (2014).
31. Green E. M., Fermentative production of butanol - The industrial perspective, *Current Opinion in Biotechnology*, 22, 337-343 (2011).
32. Huang H. J., Ramaswamy S., Liu Y-Y., Separation and purification of biobutanol during bioconversion of biomass, *Separation and Purification Technology*, 132, 513-540 (2014).
33. Kujawska A., Kujawski J., Bryjak M., Kujawski W., ABE fermentation products recovery methods - A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 48, 648-661 (2015).
34. Kiss A. A., Distillation technology - Still young and full of breakthrough opportunities, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 89, 479-498 (2014).
35. Kiss A. A., Lange J. P., Schuur B., Brilman D. W. F., van der Ham A. G. J., Kersten S. R. A., Sep. technology - Making a difference in biorefineries, *Biomass and Bioenergy*, 95, 296-309 (2016).
36. 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).
37. Dimian A. C., Bildea C.S., Kiss A. A., *Integrated design and simulation of chemical processes*, 2nd edition, Elsevier, Amsterdam, (2014).
38. Kiss A. A., *Advanced distillation technologies - Design, control and applications*. Wiley, Chichester, UK, (2013).
39. Lee M-J., Tsai L-H., Hong G-B., Lin H-M., Multiphase equilibria for binary and ternary mixtures containing propionic acid, n-butanol, butyl propionate, and water, *Fluid Phase Equilibria*, 216, 219-228 (2004).
40. Yildirim O., Kiss A. A., Kenig E. Y., Dividing-wall columns in chemical process industry: A review on current activities, *Separation and Purification Technology*, 80, 403-417 (2011).
41. Kiss A. A., Infante Ferreira C. A., *Heat pumps in chemical process industry*, CRC-Press, Taylor & Francis Group, (2016).
42. Kurkijärvi A., Lehtonen J., Linnekoski J, Novel dual extraction process for acetone-butanol-ethanol fermentation, *Separation and Purification Technology*, 124, 18-25 (2014).
43. 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*, 35, 949-963 (2011).

44. Garcia V., Pääkkilä J., Ojamo H., Muurinen E., Keiski R. L., Challenges in biobutanol production: How to improve the efficiency?, *Renew. Sust. Ene. Rev.*, 15, 964-980 (2011).
45. Xue C., Zhao J-B., Liu F-F., Lu C-G., Yang S-T., Bai F-W., Two-stage in situ gas stripping for enhanced butanol fermentation and energy-saving product recovery, *Bioresources Technology*, 135, 396-402 (2013).
46. Patrascu I., Bildea C. S., Kiss A. A., Eco-efficient butanol separation in the ABE fermentation process, *Separation and Purification Technology*, 177, 49-61 (2017).
47. Blahusiak M., Kiss A. A., Babic K., Kersten S. R. A., Bargeman G., Schuur B., Insights into the selection and design of fluid sep. proc., *Sep. Purif. Techn.*, 194, 301-318 (2018).
48. Smith R., *Chemical process design and integration*, 2nd Edition, Wiley-Blackwell, Chichester, UK, (2016).
49. Patrascu I., Bildea C. S., Kiss A. A., Dynamics and control of a heat pump assisted extractive DWC for bioethanol dehydration, *Chem. Eng. Res. Des.*, 119, 66-74 (2017).
50. Luyben W. L., Control of an azeotropic DWC with vapor recompression, *Chem. Eng. Process.*, 109, 114-124 (2016).
51. Luyben W. L., Improved plantwide control structure for extractive divided-wall columns with vapor recompression, *Chem. Eng. Res. Des.*, 123, 152-164 (2018).
52. Patrascu I., Bildea C. S., Kiss A. A., Eco-efficient downstream processing of biobutanol by enhanced process intensification and integration, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6, 5452-5461 (2018).
53. Rewagad R. R., Kiss A. A., Dynamic optimization of a dividing-wall column using model predictive control, *Chemical Engineering Science*, 68, 132-142 (2012).
54. Jin C., Yao M., Liu H., Lee C. F., Ji J., “Progress in the production and application of n-butanol as a biofuel”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, 4080–4106 (2011).
55. Errico M., Sanchez-Ramirez E., Quiroz-Ramírez J. J., Segovia-Hernández J. G., Rong B.G., “Alternative hybrid liquid-liquid and distillation sequences for the biobutanol separation”, *Computer Aided Chemical Engineering*, vol. 37, 1127-1132 (2015).