



Universidad de Valladolid



**ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES**

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES

Grado en Ingeniería Química

**Alternativas para la recuperación de
biocombustibles oxigenados de caldos de
fermentación**

Autor:

Del Río Alegre, Olga

Tutor:

**Cartón López, Angel María
García Cubero, María Teresa**

**Departamento de Ingeniería
Química y Tecnología del Medio
Ambiente**

Valladolid, Septiembre 2015.

AGRADECIMIENTOS

Sin duda alguna, este Trabajo de Fin de Grado no hubiera podido realizarse sin el apoyo y el cariño de la gente que me rodea, y en este momento quiero agradecerérselo, porque “es de bien nacido ser agradecido”:

A Maite, por su implicación, su entrega, sus ánimos y su paciencia, porque gracias a ella he conseguido llegar a límites insospechados para lograr mi objetivo, siempre con un cierto aire maternal pero severo al mismo tiempo.

A mis chicas: Bea, Marta, Celia y Celsius, porque su amistad es uno de los mayores regalos que me llevo de esta etapa que acaba para mí, y que dure muchos años.

A Ángel y Gerardo, por esas visitas al laboratorio en las que la simple pregunta de “¿ya tengo combustible para mi coche?” me daba ánimos para seguir experimentando e investigando.

A Jesús, por su inestimable ayuda y su siempre predisposición a hacer de las largas mañanas de experimentación más llevaderas, y a Carol, por sus constantes esperanzas, sobre todo cuando las cosas no iban tan bien como quería.

A mi madre, porque su amor (y también alguna que otra colleja) no ha faltado en ningún momento durante esta etapa en la que tantos sentimientos distintos he tenido y en la que tanto he crecido.

A Chisco, por su constante preocupación por mí y por mis estudios, porque sus besos y mensajes de ánimo siempre llegaban, no cuando más los quería, sino cuando más los necesitaba.

Y, por último, a mi padre, porque esta etapa me ha acercado un poco más a él aun siendo infinita la distancia que nos separa, porque soy como soy gracias a él y porque he logrado conseguir mi sueño y el suyo, el que jamás pudo conseguir.

Gracias a todos.

Olga.



ÍNDICE

RESUMEN	7
1. INTRODUCCIÓN	13
1.1. La importancia del butanol como combustible	13
2. OBJETIVOS	21
3. ESTADO DEL ARTE	25
3.1. Fermentación ABE	25
3.1.1. Desarrollo histórico	25
3.1.2. Proceso de fermentación	27
3.2. Composición de los caldos de fermentación	30
3.3. Estrategias de separación	34
4. SELECCIÓN DE ALTERNATIVAS	39
4.1. Selección de la técnica de separación	39
4.1.1. Gas stripping	39
4.1.2. Adsorción	40
4.1.3. Extracción líquido-líquido	42
4.1.4. Perstracción	43
4.1.5. Pervaporación	44
4.1.6. Otras tecnologías	46
4.2. Selección de las condiciones de operación	49
4.2.1. Tipos de membranas	49
4.1.2. Variables de operación	51
5. MATERIALES Y MÉTODOS	55
5.1. Planta piloto-laboratorio de pervaporación	55
5.1.1. Protocolo de puesta en marcha y operación	60
5.1.2. Ensayos previos	62
5.2. Métodos analíticos para la determinación de la concentración	63
5.3. Descripción de experimentos	64



6. RESULTADOS	67
6.1. Influencia de la presión de vacío	67
6.2. Influencia de la temperatura de alimentación	71
6.1. Influencia de la concentración de la alimentación	75
7. CONCLUSIONES	81
8. BIBLIOGRAFÍA	85

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Comparación de parámetros energéticos de diferentes biocombustibles.	15
Tabla 2. Porcentaje de productos formados en la fermentación ABE.	32
Tabla 3. Consumo energético de las diferentes técnicas de separación por cada kg de butanol separado.	47
Tabla 4. Listado de elementos de la planta piloto-laboratorio de pervaporación.	56
Tabla 5. Listado de experimentos realizados con la planta piloto-laboratorio de pervaporación.	64
Tabla 6. Listado de experimentos realizados para el estudio de la influencia de la presión de vacío.	67
Tabla 7. Resultados de los experimentos con cambio en la presión de vacío.	68
Tabla 8. Butanol recuperado en los experimentos con cambio de presión de vacío.	69
Tabla 9. Listado de experimentos realizados para el estudio de la influencia de la temperatura de alimentación.	71
Tabla 10. Resultados de los experimentos con cambio en la temperatura de alimentación.	72
Tabla 11. Butanol recuperado en los experimentos con cambio de temperatura de alimentación.	72



Tabla 12. Listado de experimentos realizados para el estudio de la influencia de la concentración de la alimentación. 75

Tabla 13. Resultados de los experimentos con cambio en la concentración de la alimentación. 75

Tabla 14. Butanol recuperado en los experimentos con cambio en la concentración de la alimentación. 76

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Evolución del mercado de la fermentación desde el siglo XX. 27

Figura 2. *Clostridium acetobutylicum*. 28

Figura 3. Ruta metabólica completa del proceso de fermentación ABE. 30

Figura 4. Metabolismo simplificado de *Clostridium sp.* 31

Figura 5. Composición de los caldos de fermentación ABE obtenida en un reactor fed-batch en diferentes experimentos. 33

Figura 6. Variación de la concentración de solventes con el tiempo de fermentación. 33

Figura 7. Esquema del proceso de separación mediante destilación. 35

Figura 8. Esquema simplificado del proceso de gas stripping. 39

Figura 9. Esquema simplificado del proceso de adsorción. 40

Figura 10. Esquema del proceso de separación de butanol mediante adsorción. 41

Figura 11. Esquema simplificado del proceso de extracción líquido-líquido. 42

Figura 12. Esquema simplificado del proceso de pervaporación. 45

Figura 13. Comparación de necesidades energéticas entre técnicas de separación. 47

Figura 14. Polidimetilsiloxano (PDMS). 50

Figura 15. Polipropileno (PP). 50

Figura 16. Polifluoruro de vinilideno (PVDF). 51

Índice 3



Figura 17. Poli(1-(trimetilsilil)-1-propino) (PTMSP).	51
Figura 18. Diagrama de flujo de la planta piloto-laboratorio de pervaporación.	57
Figura 19. Planta piloto-laboratorio de pervaporación.	57
Figura 20. Bomba de alimentación y depósito.	58
Figura 21. Serpentín metálico y baño calefactor.	59
Figura 22. Módulo de separación.	59
Figura 23. Trampas de condensación.	59
Figura 24. Bomba de vacío.	60
Figura 25. Bomba de vacío, indicador de presión y criostato.	60
Figura 26. Variación del flujo de permeado con la presión de vacío.	69
Figura 27. Variación en la cantidad de butanol recuperada con la presión de vacío.	70
Figura 28. Variación del flujo de permeado con la temperatura de alimentación.	73
Figura 29. Variación en la cantidad de butanol recuperada con la temperatura.	74
Figura 30. Variación del flujo de permeado con la concentración de la alimentación.	76
Figura 31. Variación en la cantidad de butanol recuperada con la concentración.	77



RESUMEN

En los últimos años, la preocupación por el agotamiento del petróleo ha desencadenado una preocupación mundial por los combustibles alternativos. Numerosos estudios demuestran que el butanol tiene unas propiedades energéticas muy parecidas a la gasolina, lo que lo convierte en un potencial sustituto de la misma.

Junto con esta nueva preocupación surge un renacimiento de la fermentación acetobutílica o fermentación ABE para la obtención de biobutanol. La separación del butanol obtenido en el caldo de fermentación es un aspecto importante que compromete la viabilidad del proceso. La destilación convencional en este caso es una técnica que implica un gran coste energético, por lo que surgen una serie de técnicas integradas en el proceso de fermentación denominadas técnicas in-situ que disminuyen este coste energético y otra serie de problemas asociados a la propia fermentación.

La pervaporación se coloca como mejor técnica para la separación de solventes del caldo de fermentación, por lo que se decide elaborar una experimentación con una planta piloto de pervaporación en la que se determinen las condiciones óptimas del proceso, así como la influencia de las distintas variables en el proceso.

Palabras clave: butanol, fermentación ABE, pervaporación, membrana, planta piloto.

1. INTRODUCCIÓN



1. INTRODUCCIÓN

1.1. LA IMPORTANCIA DEL BUTANOL COMO COMBUSTIBLE

Los combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural) han sido utilizados desde la Antigüedad como fuentes de energía, así como materias primas fundamentales en la industria, en la producción de numerosos productos derivados de ellos.

A nivel mundial, el crecimiento de la población y la industrialización de numerosas ciudades han provocado un aumento considerable en el consumo de energía [14]. El alto consumo de petróleo como energético principal es uno de los causantes del notable calentamiento global que ha experimentado el planeta en las últimas décadas. Es por ello que surge desde las diferentes potencias mundiales una preocupación ecológica que desemboca en el replanteamiento urgente de estructuras alternativas, tanto industriales como económicas, viables para sustituir o, por lo menos, disminuir, el uso de este combustible fósil y sus derivados.

A raíz dicha preocupación, se elabora un marco legal en el que se fijan una serie de objetivos con los que reducir los efectos del cambio climático. [7] El Libro Blanco de la Comisión Europea establece que el 12% del consumo bruto de energía proceda en el año 2010 de fuentes renovables, medida que en cierto modo complementa el compromiso del Protocolo de Kyoto adquirido para el periodo 2008 - 2012 por la Unión Europea, que consiste en reducir las emisiones a la atmósfera de gases de efecto invernadero un 8% con respecto a los niveles de emisión de 1990. A nivel nacional se desarrolla el Plan de Energías Renovables 2005 - 2010, con el que se pretende alcanzar los objetivos marcados a nivel europeo y mundial.



Una vez finalizado el periodo de vigencia del PER 2005 – 2010, se elabora el nuevo Plan de Energías Renovables para el periodo 2011 – 2020, en el que no sólo se incluyen nuevos escenarios energéticos, sino que también incorpora los nuevos objetivos acordes con la Directiva 2008/28/CE del Parlamento Europeo, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables. Estos objetivos son: [17]

- Conseguir una cuota mínima del 20% de energía procedente de fuentes renovables en el consumo final bruto de energía de la Unión Europea.
- Conseguir una cuota mínima del 20% de energía procedente de fuentes renovables en el consumo final bruto de energía de España.
- Conseguir una cuota mínima del 10% de energía procedente de fuentes renovables en el consumo de energía en el sector del transporte en cada Estado miembro para el año 2020.

La Directiva 2009/28/CE es parte del denominado Paquete Europeo de Energía y Cambio Climático, que establece las bases para que la UE logre sus objetivos para 2020: un 20% de mejora de la eficiencia energética, una contribución de las energías renovables del 20% y una reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) del 20%, que podría aumentar hasta el 30%.

Las fuentes de energía renovables a las que se refiere el Plan de Energías Renovables 2011 – 2020 son las siguientes: biocarburantes y biolíquidos, biogás, biomasa, energías del mar, eólica, geotermia y otras energías del ambiente, hidroeléctrica, residuos (municipales, industriales y lodos de EDAR) y solar (fotovoltaica, térmica y termoeléctrica). [17]

En cuanto a la utilización de energías renovables en el transporte y al consumo de biocarburantes en este sector, el favorable tratamiento fiscal y la obligación de su utilización han llevado a un crecimiento del consumo de biocombustibles sobre el consumo de gasolina y gasóleo desde el 0,39% en 2004 al 4,99% en 2010 (aplicando la metodología definida en el PER 2005 – 2010).

Respecto del mercado internacional de biocombustibles, el bioetanol se consume principalmente en Norteamérica y Brasil y el biodiesel se consume mayoritariamente en la Unión Europea. En España, la capacidad de producción instalada a finales de 2010 era de 464.000 toneladas de bioetanol, repartida en 4 plantas, y 4.318.400 toneladas de biodiesel, repartida en 47 plantas.

La perspectiva tecnológica del sector de los biocarburantes se encuentra en un proceso de cambio que afecta principalmente a la variedad de las materias primas a utilizarse y a las tecnologías de producción, basadas en procesos termoquímicos y bioquímicos. Durante los últimos años, la búsqueda de nuevos biocombustibles se vuelve un campo de investigación de gran importancia, sobre todo, los **biocombustibles oxigenados**. En este aspecto, el **butanol** se posiciona como un potencial biocarburante, ya que se trata del biocombustible oxigenado más parecido a la gasolina, principalmente la proporción de mezcla aire – combustible y su contenido energético.

Combustible	Densidad Energética	Proporción de Mezcla Aire - Combustible	Energía Específica	Calor de Vaporización	RON	MON
Gasolina y Biogasolina	32 MJ/L	14.6	2.9 MJ/kg air	0.36 MJ/kg	91–99	81–89
Butanol	29.2 MJ/L	11.1	3.2 MJ/kg air	0.43 MJ/kg	96	78
Etanol	19.6 MJ/L	9.0	3.0 MJ/kg air	0.92 MJ/kg	107	89
Metanol	16 MJ/L	6.4	3.1 MJ/kg air	1.2 MJ/kg	106	92

Tabla 1. Comparación de parámetros energéticos de diferentes biocombustibles.

[25]



Las principales ventajas del empleo de butanol como combustible frente al uso de otros bioalcoholes son las siguientes:

- Los motores convencionales pueden trabajar con combustibles que incorporan de 5% a 10% de etanol, mientras que en el caso del butanol se pueden llegar a mezclas de hasta un 20% sin necesidad de modificar el motor debido a la menor presión de vapor del butanol.
- El número de octano mide el comportamiento de la gasolina en dos situaciones diferentes: el comportamiento a bajo régimen con numerosas aceleraciones se miden con el Research Octane Number (R.O.N.) y el comportamiento a alto régimen y conducción regular se mide con el Motor Octane Number (M.O.N.). [23] El etanol tiene un número de octano superior al butanol, de 107 frente a 96, si bien el del butanol es más próximo al de la gasolina, que oscila entre 91 y 99.
- El poder calorífico del butanol es más próximo al de la gasolina, mientras que el del etanol es significativamente menor al de ambos compuestos. Esto implica que el etanol produce un 75% de la energía que produce el mismo volumen de gasolina, mientras que el butanol produce un 95%.
- La utilización de etanol como combustible lleva implícito el inconveniente de que este producto tiene una gran afinidad con el agua, de tal forma que de aparecer ésta en las mezclas de etanol y gasolina, se producirá una separación de fases, que redundará en un combustible de peor calidad. El butanol tiene una solubilidad en agua de un 8% aproximadamente, por lo que en las mezclas de butanol y gasolina no surgirá este problema. Además, al ser menos susceptible a esta separación de fases, los tanques de almacenamiento y bombas empleadas no necesitan una modificación para su uso.



En la actualidad, las empresas BP y DuPont ya han comenzado a trabajar con este nuevo biocombustible. A finales de 2007 lanzaron al mercado un biobutanol de primera generación y su objetivo es mejorar la tecnología para que sea competitivo con la gasolina, incluso cuando su precio es tan bajo como 30\$ ó 40\$ por barril. Ambas empresas estiman que la demanda mundial de biobutanol alcanzará los 330 billones de litros en 2020 y afirman que en un futuro no muy lejano será posible emplear mezclas con un 100% de butanol en los motores actuales sin incluir ninguna modificación. [22]

2. OBJETIVOS



2. OBJETIVOS

- Estudiar las nuevas técnicas de separación de solventes de los caldos de fermentación procedentes de la fermentación ABE.
- Estudiar en profundidad la técnica de pervaporación y de la experimentación con una planta piloto-laboratorio.
- Determinar la influencia de las variables de operación en la cantidad de butanol obtenido procedente de una mezcla binaria de agua y butanol.
- Elegir las condiciones óptimas de operación para la planta piloto-laboratorio de pervaporación.

3. ESTADO DEL ARTE



3. ESTADO DEL ARTE

3.1. FERMENTACIÓN ABE

La **fermentación acetobutílica** es un proceso biológico en el que se obtiene butanol como producto mayoritario mediante la degradación de azúcares, provenientes de diversas materias vegetales como maíz, girasol o remolacha. Aunque el butanol es el componente mayoritario de este tipo de fermentación, se obtiene también acetona y, en menor cantidad, etanol, por lo que comúnmente se conoce a este proceso como **fermentación ABE** (acetona-butanol-etanol).

3.1.1 DESARROLLO HISTÓRICO

La fermentación ABE es uno de los bioprocesos conocidos y aplicados a nivel industrial más antiguos, con una historia de más de 100 años.

La primera vez que se llevó a cabo la producción de butanol por medio de métodos biológicos fue en 1861, de la mano del químico y microbiólogo Louis Pasteur. Casi medio siglo después, en 1905, el bioquímico austriaco Franz Schardinger descubrió que se podía producir acetona mediante un proceso similar.

Durante la primera mitad del siglo XX, la fermentación acetobutílica fue ampliamente investigada. El hecho clave con el que se comenzó la explotación industrial de este proceso tuvo lugar en 1916, cuando Chaim Weizmann logró aislar cepas de la bacteria *Clostridium acetobutylicum*, que tenían rendimientos de producción de butanol más elevados respecto a las utilizadas anteriormente. Este nuevo proceso se extendió con rapidez durante los siguientes años debido a que la demanda de acetona durante la Primera y Segunda Guerra Mundial era muy elevada, ya que era un componente necesario para la obtención de cordita, un tipo de pólvora sin humo ampliamente utilizado en ambas guerras. El butanol era utilizado como disolvente de laca de secado rápido para el recubrimiento de automóviles.



En la década de los años 40, dos tercios del butanol y una décima parte de la acetona producida en Estados Unidos era a través de la fermentación ABE, utilizando principalmente maíz, trigo y centeno como sustrato. Los procesos de fermentación a gran escala también tuvieron lugar en Europa en la Unión Soviética y en otros países del mundo como China, Japón, Australia y Sudáfrica. [24]

A partir de 1950, la industria petroquímica experimenta un florecimiento con el que se consigue obtener mayores cantidades de butanol y acetona de una forma más barata, lo que supone el cese de las plantas industriales de fermentación ABE de Europa y Norteamérica, aunque se mantiene en países como Sudáfrica, Rusia y China debido al bajo coste de la melaza como sustrato.

La crisis del petróleo en 1973 impulsó de nuevo la búsqueda de procesos relacionados con el metabolismo y genética de bacterias, por lo que en los últimos años ha resurgido el interés en la búsqueda de alternativas no basadas en el petróleo para la obtención de diversos productos, entre ellos el butanol.

Finalmente, a partir de 2008 se observa el comienzo de una tercera etapa que predice un resurgimiento de la fermentación ABE a lo largo del siglo XXI. Prueba de ello es el acuerdo alcanzado entre la petrolera BP y la industria química DuPont para investigar y desarrollar una tecnología de producción de biobutanol con el objetivo de desarrollarlo y comercializarlo como biocombustible en un futuro cercano, así como el creciente mercado de otros biocombustibles en Estados Unidos, China y Brasil.

La siguiente figura representa la evolución del mercado de la fermentación ABE durante el siglo XX, en la que se observa con claridad el desarrollo de la fermentación ABE durante la primera mitad de siglo, su posterior caída y, por tanto, el auge de la industria petroquímica en la segunda mitad de siglo y, por último, un resurgimiento de la fermentación ABE a principios del siglo XXI.

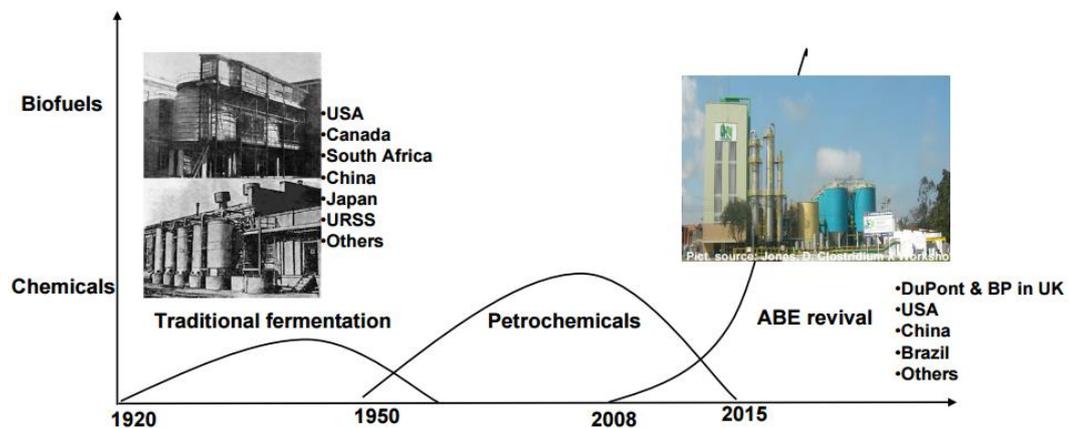


Figura 1. Evolución del mercado de la fermentación ABE desde el siglo XX. [12]

3.1.2 PROCESO DE FERMENTACIÓN

La producción microbiológica de butanol es un proceso que ocurre de manera natural en algunos microorganismos. Las cepas más utilizadas en la fermentación ABE industrial son las del género *Clostridium*, ya que se trata de un grupo de bacterias anaerobias capaces de convertir un amplio rango de fuentes de carbono, tales como glucosa, galactosa, celobiosa, manosa, xilosa y arabinosa, en combustibles y productos químicos como butanol, etanol y acetona.

Tradicionalmente se ha utilizado la cepa *Clostridium acetobutylicum* ya que fue la más investigada en la primera mitad del siglo XX. Se trata de una bacteria estrictamente anaerobia, del grupo de las gram positivas, con un tamaño entre 1 y 1,5 μm , flageladas y que forman esporas bajo condiciones desfavorables. Recientemente se están descubriendo nuevas cepas modificadas genéticamente encaminadas a mejorar la productividad y el rendimiento global en la producción de solventes, como el caso de *Clostridium beijerinckii*, que es capaz de fermentar una mayor cantidad de azúcares y presenta un rango de pH óptimo de crecimiento y producción de solventes más amplio que el de la cepa tradicional.

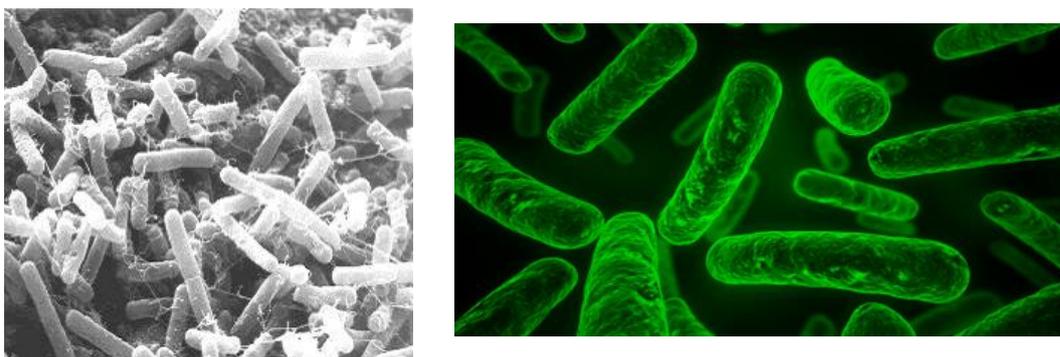


Figura 2. *Clostridium acetobutylicum*

En cuanto a los sustratos de fermentación, ambas bacterias son capaces de fermentar una gran variedad de materias primas de origen no celulósico, tales como las melazas de remolacha, la caña de azúcar, el almidón de cereales o el suero lácteo [4]. En los últimos años, se está estudiando la posibilidad de utilizar nuevos sustratos como algas marinas, patata o sustratos lignocelulósicos.

En España, debido a que la clave de que la fermentación ABE sea viable económicamente es que el sustrato tenga un precio asequible y cuente con un medio de transporte rápido y eficaz, las materias primas a utilizar son el trigo y la remolacha azucarera. Por ello, se suele utilizar melaza, un medio rico en azúcares potencialmente convertibles a butanol, aunque hay que tener en cuenta que, dependiendo de su procedencia, es posible que esta fuente de carbono no contenga los nutrientes necesarios para la fermentación (nitrógeno, fósforo y sales) y por ello, puede ser necesaria una fuente externa de dichos nutrientes.

La producción de solventes con *Clostridium sp.* es una fermentación que tiene lugar en dos fases principales: [13]

- Acidogénesis: los microorganismos metabolizan los azúcares y se genera masa celular, aunque esta generación es baja dado que la cinética exponencial de crecimiento sólo tiene lugar durante las 3 o 4 primeras horas. Como consecuencia del metabolismo, se produce una excreción de ácido acético y ácido butírico, que hace descender el pH del medio (hasta 4 aproximadamente). También se produce un desprendimiento de hidrógeno y dióxido de carbono de igual composición en volumen. Esta etapa tiene un tiempo de duración de entre 12 y 18 horas.

- Solventogénesis: durante esta etapa, el metabolismo de los azúcares sufre una reorientación y los ácidos producidos anteriormente son reasimilados, con una consecuente subida del pH. Se produce un bajo crecimiento celular y una pequeña generación de gases, que en este caso es mucho mayor para el dióxido de carbono que para el hidrógeno. En esta fase es en la que tiene lugar la formación de acetona, butanol y etanol, por lo que es necesario controlar una serie de factores determinantes para que este proceso se desarrolle correctamente:
 - pH del medio de cultivo (factor clave para la fase).
 - Factor de esporulación de la bacteria.
 - Concentración de los productos ácidos.
 - Nivel de nutrientes en el medio.
 - Temperatura del medio.
 - Concentración de oxígeno.

En la siguiente figura se muestra la ruta metabólica completa empleada por *Clostridium acetobutylicum* en la fermentación de glucosa.

La otra especie empleada habitualmente, *Clostridium beijerinckii*, también produce solventes en esta proporción, aunque se ha logrado que algunas cepas modificadas genéticamente consigan una proporción de 3:16:1.

El proceso global de fermentación ABE (incluyendo también los cambios experimentados por la biomasa fuera de la célula, desde que se introduce en el medio hasta que se transforma en glucosa, xilosa y arabinosa) se puede describir de manera simplificada con el siguiente gráfico.

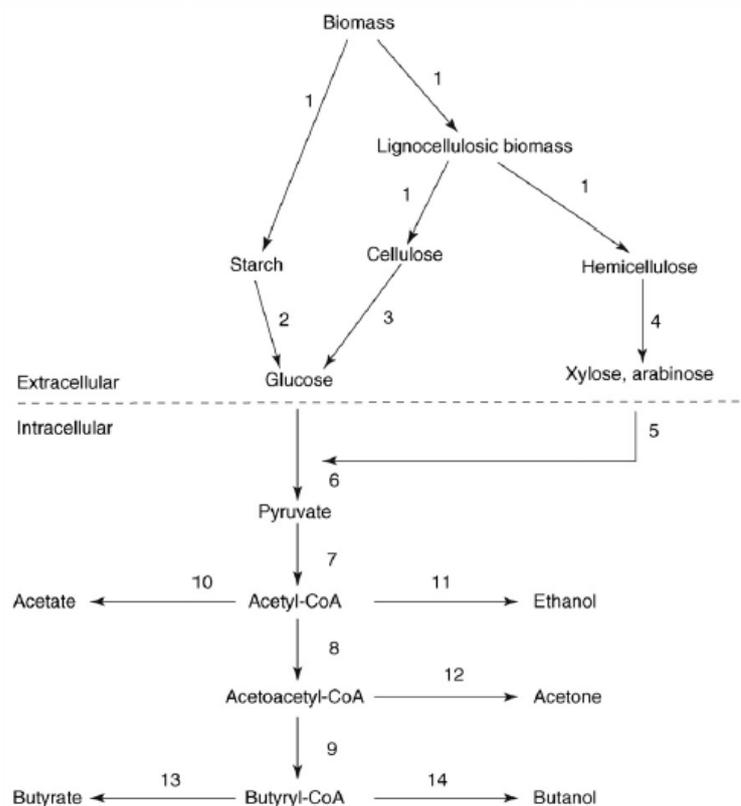


Figura 4. Metabolismo simplificado de *Clostridium* sp. [2]

La bacteria *Clostridium* sp. transforma los azúcares en numerosos productos de fermentación. En el proceso no sólo se forma acetona, butanol y etanol, que son los productos de mayor interés en el proceso, sino que también tiene lugar un cierto crecimiento celular y la excreción de ácidos y de gases.

La composición en peso de estos productos de fermentación, siguiendo la proporción tradicional y suponiendo un rendimiento de 0,3 kg ABE por cada kg de azúcar (valor típico), es aproximadamente la que se muestra a continuación:

Compound	Formula	wt %
Sugars	CH_2O	-
Acetone	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	9
Butanol	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	18
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	3
Acetic acid	CH_3COOH	1.5
Butyric acid	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	1.5
Hydrogen	H_2	1.6
Microbial cells	$\text{CH}_{1.8}\text{O}_{0.5}\text{N}_{0.2}$	12.7
Carbon dioxide	CO_2	49.7

Tabla 2. Porcentaje de productos formados en la fermentación ABE. [12]

En cuanto a la composición final de los caldos de fermentación, es prácticamente imposible determinarla con exactitud debido a que depende de numerosos factores como la materia prima, el tiempo de fermentación o las condiciones iniciales del medio de cultivo. Sin embargo, se pueden establecer una serie de pautas que den una cierta orientación de la composición de los mismos.

- Los caldos de fermentación están formados en su gran mayoría de agua (por encima del 90%).
- La concentración de solventes ABE rara vez supera los 20 g/L. [9]
- La concentración de butanol suele encontrarse en torno a los 10 g/L, salvo en ciertas variantes de las especies utilizadas que sean más resistentes a la inhibición por producto en las que se puede obtener un valor mayor.

Table 2
Production of acetone butanol ethanol in a fed-batch reactor of an integrated fermentation product recovery system using *C. acetobutylicum* and silicalite membrane

Products and fermentation parameters	Fermentation cycle									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Acetone (g/l)	6.12	5.96	3.90	3.32	4.33	6.46	3.87	3.41	5.54	5.32
Butanol (g/l)	12.01	12.81	10.11	9.70	11.01	8.24	10.05	8.83	11.71	10.88
Ethanol (g/l)	0.51	0.43	0.20	0.10	0.04	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00
Acetic acid (g/l)	0.33	0.36	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
Butyric acid (g/l)	0.11	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00
Total ABE (g/l)	18.64	19.20	14.21	13.13	15.38	14.80	13.92	12.24	17.25	16.21
Total acids (g/l)	0.44	0.43	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00
Solvent yield	0.30	0.29	0.34	0.35	0.37	0.37	0.36	0.37	0.35	0.35
Solvent productivity (g/lh)	0.26	0.27	0.20	0.20	0.22	0.15	0.15	0.13	0.16	0.14
Fermentation time (h)	72.0	72.0	70.0	66.0	71.0	96.0	96.0	96.0	111.0	120.0
Fermentation volume (ml) ^a	640	640	708	705	753	748	789	781	839	824
Volume of concentration feed added (ml)	0.0	0.0	58.0	55.0	42.8	42.9	35.7	31.4	50.0	43.0

^a Includes volume of added concentrated feed medium.

Figura 5. Composición de los caldos de fermentación ABE obtenida en un reactor fed-batch en diferentes experimentos [1].

Como ya se ha mencionado anteriormente, la concentración de productos varía dependiendo del tiempo de la fermentación. La siguiente figura determina aproximadamente esta dependencia.

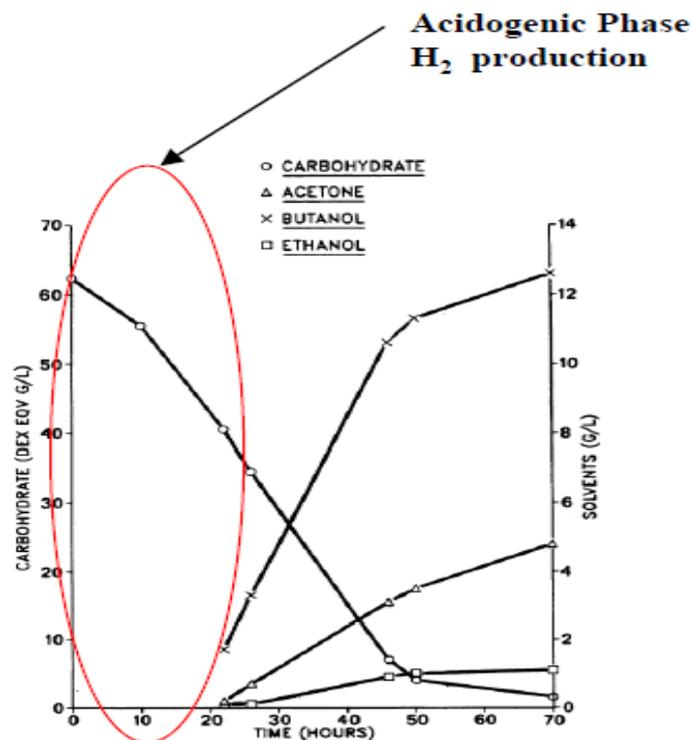


Figura 6. Variación de la concentración de solventes con el tiempo de fermentación. [12]

3.3. ESTRATEGIAS DE SEPARACIÓN

La fermentación acetobutílica tiene una serie de factores que comprometen su viabilidad económica frente a los procesos petroquímicos, entre los que destacan: [13]

- El elevado coste de los sustratos tradicionalmente empleados (maíz y melazas).
- La baja concentración de butanol en el caldo de fermentación (no superior a los 10 g/L), debido a la fuerte inhibición por producto que sufren los microorganismos.
- El bajo rendimiento del proceso, con un rendimiento estequiométrico máximo de 0,41 g de butanol por cada gramo de glucosa.
- La baja productividad volumétrica del proceso, con valores típicos menores de 0,5 g/L.h.
- El elevado coste de los procesos de recuperación debido a la gran cantidad de solventes distintos generados y al elevado punto de ebullición del butanol (118°C).

Por tanto, para tratar de minimizar el efecto de este último punto en la viabilidad del proceso, se están estudiando numerosos procesos de separación de los solventes que permitan obtener el producto deseado sin que el aspecto económico suponga un problema en su implantación.

El proceso convencional de recuperación de productos es mediante destilación. Puesto que la cantidad de agua presente en el caldo es muy superior a la del compuesto de interés, es necesario un gran gasto energético en el proceso. Además, dado que se quieren obtener distintos productos, son necesarias varias columnas, tal y como se muestra de ejemplo en la siguiente figura.

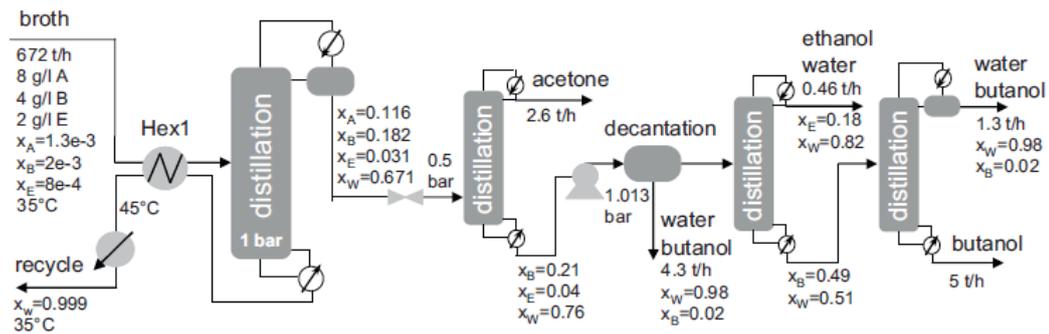


Figura 7. Esquema del proceso de separación mediante destilación. [21]

El principal problema de este sistema de separación es el gran gasto energético que conlleva. Por esta razón, se han desarrollado una serie de procesos de separación denominados in-situ, que son sistemas que integran la etapa de fermentación junto a la de separación de los productos. Además, con este tipo de procesos se consigue disminuir el efecto de inhibición por producto.

4. SELECCIÓN DE ALTERNATIVAS

4. SELECCIÓN DE ALTERNATIVAS

4.1. SELECCIÓN DE LA TÉCNICA DE SEPARACIÓN

Las **técnicas de separación in-situ** son alternativas que surgen principalmente para tratar de disminuir el elevado coste energético de la destilación convencional, de tal manera que el proceso global de obtención de butanol sea económicamente rentable.

4.1.1 GAS STRIPPING

Asociada a la fermentación ABE, se produce una generación de gases: dióxido de carbono e hidrógeno. Con esta técnica de separación, dichos gases son empleados en la recuperación de los compuestos volátiles. Son burbujeados en contracorriente desde la parte inferior de la columna con un difusor, de tal manera que el butanol, la acetona y el etanol son arrastrados y posteriormente recolectados, mientras que el hidrógeno y el dióxido de carbono son devueltos al fermentador. [3,15] También puede llevarse a cabo introduciendo en la columna un gas inerte (como el nitrógeno) o vapor de agua (en este último caso, el proceso se denomina stream stripping). [2]

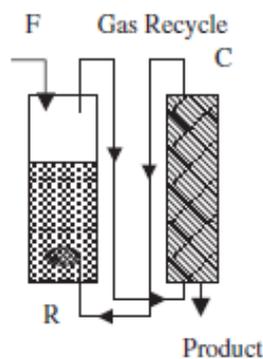


Figura 8. Esquema simplificado del proceso de gas stripping. [3]

La principal ventaja de esta técnica de separación es que permite utilizar y reciclar los gases que se forman en la propia fermentación para separar la acetona, el butanol y el etanol del caldo de fermentación. Sin embargo, dadas las características de dichos caldos, el flujo de condensado es pequeño y los flujos de gas necesarios muy elevados, lo que supone que para una aplicación industrial, el dimensionado del equipo y la demanda energética son muy grandes.

4.1.2 ADSORCIÓN

Es una técnica que consiste en que el butanol se quede retenido en un material por el que tiene mayor afinidad que los caldos de fermentación. Es una técnica muy empleada a nivel de laboratorio para la adsorción de butanol tanto de disoluciones acuosas como de caldos de fermentación. El material del adsorbente puede ser de muchos tipos, aunque se recomienda el uso de silicalita, una forma poliforma del sílice que al ser hidrófobo, repele el agua y favorece la adsorción de butanol. La configuración del proceso es muy variada: se puede introducir el adsorbente en el fermentador, en depósitos externos a la fermentación o incluso incrustarlo dentro de membranas de ultrafiltración.

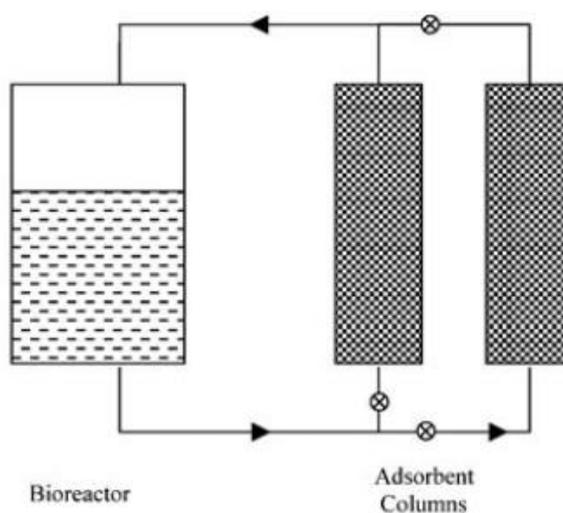


Figura 9. Esquema simplificado del proceso de adsorción. [6]

La eliminación de butanol de los caldos de fermentación mediante adsorción es muy efectiva, por encima del 90% dependiendo de adsorbente utilizado [6]. Sin embargo, tiene el gran inconveniente de que se trata de una técnica que sólo es viable a nivel de laboratorio, pues su implantación a nivel industrial implica la utilización de grandes cantidades de adsorbente y de varias columnas para mantener la continuidad del proceso, ya que es necesaria una desorción posterior para recuperar el butanol y el resto de componentes adsorbidos. Además, es necesario retirar previamente las células de los caldos para evitar problemas de colmatación del adsorbente. Si las células retenidas no se devuelven al fermentador, éste sufre una disminución del rendimiento del proceso importante. Otro problema inherente a la adsorción es que muchos adsorbentes son capaces también de retener los nutrientes disponibles en el medio, por lo que es necesario aportar nuevos nutrientes en la recirculación de las células para que continúe el proceso de fermentación, hecho que incrementa el coste de operación. [6]

La siguiente figura muestra un ejemplo del proceso de adsorción para la obtención de butanol, en el que se observa la complejidad del mismo.

Fig. 2 A schematic diagram of ABE separation and concentration from fermentation broth using adsorbent. 1 Hot air to remove water or ABE from silicalite column, 2 ABE and water stream, 3 ABE water stream, 4 Butanol water stream, 5 ABE water stream, 6 Butanol water stream

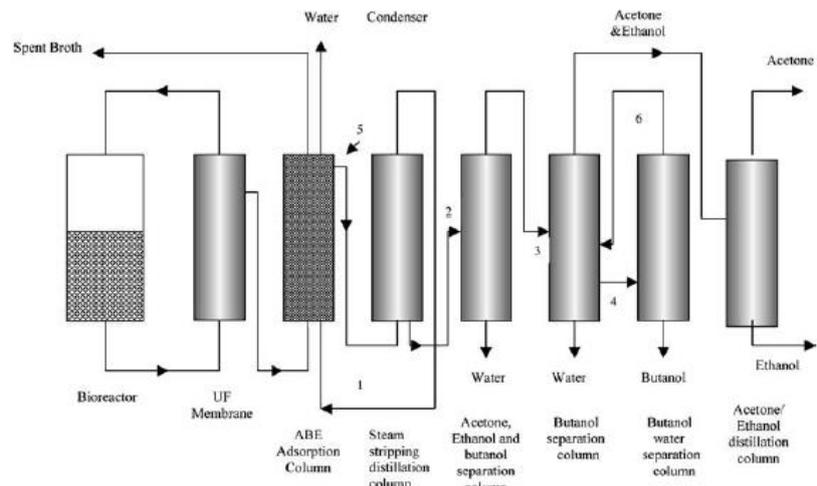


Figura 10. Esquema del proceso de separación de butanol mediante adsorción. [6]

4.1.3 EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO

Es una técnica eficaz para eliminar los disolventes del caldo de fermentación, que consiste en la separación de componentes en base a su solubilidad relativa en dos líquidos inmiscibles diferentes, que generalmente es un disolvente acuoso y un disolvente orgánico.

En el caso concreto de la separación de butanol, el disolvente orgánico se mezcla con el caldo de fermentación. El butanol es más soluble en la fase orgánica que en la acuosa (caldo de fermentación), de tal manera que el butanol se concentra en la fase orgánica [2]. Puesto que ambos líquidos son inmiscibles, la separación de ambos por métodos físicos es sencilla. El extractante más común es el alcohol oleico, debido principalmente a su no toxicidad.

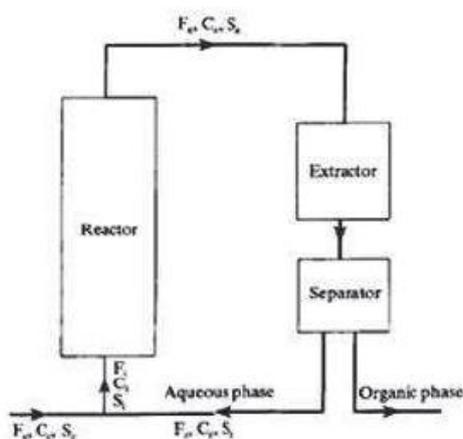


Figura 11. Esquema simplificado del proceso de extracción líquido-líquido.

Se trata de la técnica de separación que menos energía necesita, lo cual es una gran ventaja, además de que no es necesario retirar las células para que se desarrolle correctamente, lo que permite que la separación se realice dentro del propio fermentador. Sin embargo, esta forma de operar está desaconsejada por diferentes razones: [21]



- La transferencia de materia en el extractante es muy lenta, más que la producción de butanol.
- Es habitual la formación de emulsiones y la pérdida de extractante.
- En la interfase entre los dos líquidos se produce una acumulación de células, que dificulta aún más la transferencia de materia y las inhabilita para la fermentación.
- Se trata de un proceso difícil de controlar.

Por ello, se han hecho estudios en los que la extracción tiene lugar en una columna a parte, que se combina con procesos posteriores de destilación.

Además, es imprescindible hacer una elección adecuada del extractante, que debe tener alta capacidad y selectividad para la separación del butanol, de ser no tóxico para las células (cuando la extracción se realiza dentro del fermentador) ni peligroso para el proceso, debe tener baja viscosidad y una densidad distinta a la del agua y debe estar disponible en el mercado a un precio bajo. [21]

4.1.4 PERSTRACCIÓN

Esta técnica se desarrolló para tratar de solucionar algunos de los problemas asociados a la extracción líquido-líquido, por lo que la base del proceso es similar al del sistema anterior. En la perstracción, el caldo de fermentación y el extractante se encuentran separados por una membrana, a través de la cual se produce un flujo de butanol desde la fase acuosa hacia la orgánica. Otros componentes e intermedios de fermentación quedan retenidos en la fase acuosa. [2]



La existencia de una barrera física entre las dos fases supone la reducción drástica o incluso la eliminación de los problemas asociados a la extracción líquido-líquido, principalmente la toxicidad de extractante, la dispersión de fases y la formación de emulsiones. Sin embargo, el factor de separación de butanol queda limitado por la presencia de la membrana y dependerá de las características de la misma, lo que supone un nuevo inconveniente.

El extractante más habitual es alcohol oleico, que a pesar de ser un buen agente de extracción, tiene el problema de que hace que la membrana sea más sensible a ser desgastada y puede formar finas capas sobre la misma que la hace propensa al ensuciamiento.

4.1.5 PERVAPORACIÓN

La pervaporación, denominada así por la contracción de los términos permeación y evaporación, es una técnica que permite la separación selectiva de componentes volátiles de soluciones modelo y caldos de fermentación utilizando una membrana [3]. Dicha membrana se encuentra en contacto con el caldo de fermentación y los componentes volátiles difunden a través de ella como vapor, que se recogen en un posterior condensador. La fuerza impulsora de la transferencia de materia a través de la membrana es el gradiente de potencial químico del componente que permea desde el líquido de alimentación hasta el vapor del permeado. Dicha fuerza impulsora se suele producir aplicando vacío en el lado del permeado. La efectividad de la pervaporación se mide con dos parámetros: la selectividad (una medida de la separación de volátiles) y el flujo a través de la membrana. [2]

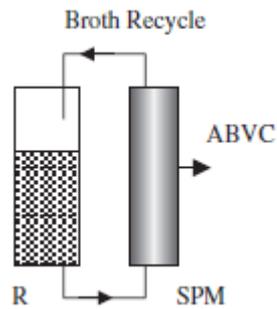


Figura 12. Esquema simplificado del proceso de pervaporación.

La pervaporación presenta tres grandes ventajas frente a la destilación convencional y frente al resto de técnicas de separación in-situ:

- Permite una eliminación selectiva de los compuestos volátiles del caldo de fermentación, es decir, acetona, butanol y etanol.
- Ocurre un cambio de fase de líquido a vapor de los componentes que atraviesan la membrana. Por tanto, no es necesario evaporar toda la alimentación como en el caso de la destilación, así que para esta técnica sólo se requiere de un 10% de la energía que se necesita para la destilación convencional. [19]
- Es una técnica muy buena para la separación de azeótropos, para la separación de componentes con un punto de ebullición muy cercano, para la eliminación de sustancias presentes en baja concentración y para separar compuestos sensibles a la temperatura (puesto que al trabajar con presiones de vacío, el cambio de fase a vapor se produce a temperaturas más bajas).

En cuanto a los inconvenientes, se necesita una gran superficie de membrana, ya que la productividad de la misma es algo baja y, como ocurre en todos los procesos con membranas, es necesario retirar las células antes de la separación para evitar problemas de ensuciamiento y colmatación de la misma.



4.1.6 OTRAS TECNOLOGÍAS

En los últimos años se han desarrollado nuevas técnicas de separación in-situ, que se encuentran aún en fase de desarrollo.

- Ósmosis inversa: se trata de otro proceso de separación con membranas, que consiste en aplicar presión en el lado del retenido, en el que se encuentra el caldo de fermentación, para forzar el transporte de butanol a través de la membrana. De esta manera, se produce un rechazo de butanol de tan sólo un 2%, pero aparecen importantes problemas de obstrucción y ensuciamiento de la membrana. [3]

- Líquidos iónicos: son fluidos constituidos exclusivamente por iones, es decir, sales iónicas cuya temperatura de fusión se encuentra por debajo del punto de ebullición del agua, con muy bajas presiones de vapor y baja solubilidad en agua. La mayoría de los líquidos iónicos poseen una estructura compleja compuesta por un catión orgánico y un anión inorgánico poliatómico. Dado que es necesario conocer las propiedades físicas y químicas de los líquidos iónicos y su aplicación en los diferentes procesos, la inversión necesaria en este campo aún es muy elevada. [10]

Selección de la técnica de separación

Todas estas técnicas de separación in-situ han sido desarrolladas para tratar de disminuir el coste energético de la destilación convencional. La siguiente gráfica compara los gastos energéticos de cada una de las técnicas con la destilación, en la que se comprueba que efectivamente, la reducción de energía es considerable.

TÉCNICA	CONSUMO ENERGÉTICO
Destilación convencional	30000 kcal/kg butanol
Gas stripping	5220 kcal/kg butanol
Pervaporación	3295 kcal/kg butanol
Extracción L-L	2119 kcal/kg butanol
Perstracción	2119 kcal/kg butanol
Adsorción	1948 kcal/kg butanol

Tabla 3. Consumo energético de las diferentes técnicas de separación por cada kg de butanol separado. [5]



Figura 13. Comparación de necesidades energéticas entre técnicas de separación (TD: destilación tradicional; GS: gas stripping; PV: pervaporación; EXT: extracción líquido-líquido; PST: perstracción; ADS: adsorción).

Por último, para hacer una elección final de la técnica de separación más adecuada, se crea una tabla comparativa en la que se puntúan distintos aspectos de los procesos.

- Necesidad energética: se puntúa con un 5 aquella técnica que necesite menos energía para la separación y con un 1 la que necesita más.
- Inconvenientes: se puntúa con un 5 la técnica cuyos inconvenientes son más graves y con un 1 la que tiene inconvenientes menos importantes.
- Ventajas: se puntúa con un 5 aquella técnica que tenga más ventajas o más importantes y con un 1 la que ofrezca menos ventajas.
- Tamaño de la instalación: se puntúa con un 5 el proceso con una instalación más compacta y con un 1 la instalación más grande.

	Gas stripping	Adsorción	Extracción L-L	Perstracción	Pervaporación
Necesidad energética	1	5	3	4	2
Inconvenientes	2	1	3	4	5
Ventajas	4	1	2	3	5
Tamaño	2	1	4	3	5
TOTAL	9	8	12	14	17

Por tanto, como se puede observar en la tabla, la técnica de separación más adecuada para la obtención de butanol de los caldos de fermentación es la **pervaporación**.

4.2. SELECCIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN

Una vez seleccionada la pervaporación como técnica de separación más adecuada, es el momento de estudiar las condiciones de operación más favorables para el proceso, tomando como base la bibliografía.

4.2.1 TIPOS DE MEMBRANAS

La elección del material con el que se fabrica la membrana es fundamental para que la separación se lleve a cabo de una manera favorable. Los tipos de membrana en función del material se pueden clasificar en dos grandes grupos:

- Membranas hidrofílicas: tienen una cierta afinidad con el agua, por lo que se suelen utilizar en la separación y eliminación de agua de las soluciones orgánicas. [9] La mayoría de las membranas hidrófilas están hechas de alcohol polivinílico (PVA), aunque en los últimos años se están desarrollando membranas cerámicas con esta característica. [8]
- Membranas organofílicas: se usan para recuperar los compuestos orgánicos de soluciones en las que normalmente la concentración del compuesto orgánico en la mezcla es minoritaria, como ocurre en el caso de la recuperación de butanol de caldos de fermentación acetobutílica. Son fabricadas a partir de polímeros elastómeros.

La efectividad de la membrana se valora mediante el uso de dos parámetros: el flujo a través de la membrana y la selectividad. [1]

$$\text{Flujo total} = J_P = \frac{W}{A \cdot t} \left(\frac{g}{m^2 \cdot h} \right)$$

$$\text{Selectividad} = \alpha = \frac{y/1-y}{x/1-x}$$

Donde:

W es el peso del condensado en gramos;

A es el área de la membrana en m²;

t es el tiempo de operación en horas;

x es la fracción másica del componente en el retenido;

y es la fracción másica del componente en el permeado.

El material seleccionado debe tener una buena solubilidad o difusividad de los componentes deseados frente a los no deseados, o lo que es lo mismo, una alta selectividad de los componentes deseados y una baja selectividad de los no deseados. Además, las propiedades químicas y físicas de las membranas son importantes, ya que se desea que la membrana tenga una alta resistencia química y térmica y una fuerte estabilidad mecánica. [8]

Las membranas más utilizadas en la recuperación de butanol de los caldos de fermentación ABE son:

- Polidimetilsiloxano (PDMS): es el tipo de membrana más estudiado y se trata del material más organofílico comercialmente disponible, lo que hace que su selectividad hacia el butanol sea elevada (entre 27 y 50). [8]

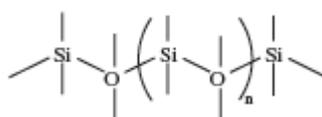


Figura 14. Polidimetilsiloxano (PDMS).

- Polipropileno (PP): es un polímero plástico que se obtiene de la polimerización del propileno. Tiene gran resistencia contra diversos solventes químicos, así como contra ácidos y álcalis.

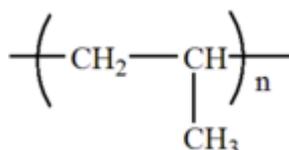


Figura 15. Polipropileno (PP).

- Polifluoruro de vinilideno (PVDF): es un termoplástico altamente inerte químicamente, por lo que se suele emplear en condiciones que requieren mucha pureza, fortaleza y elevada resistencia a compuestos agresivos, temperatura y rayos ultravioleta.

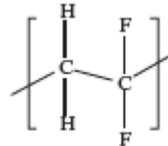


Figura 16. Polifluoruro de vinilideno (PVDF).

- Poli(1-(trimetilsilil)-1-propino) (PTMSP): se trata de un polímero que ofrece una gran selectividad para el butanol (en torno a 115) y elevados flujos de permeado, es decir, se obtiene un mejor resultado que con las membranas de PDMS bajo mismas condiciones. Sin embargo, este material no es muy estable y pierde propiedades a lo largo del tiempo debido, probablemente, a la compactación del polímero o a la saturación de la membrana. [8]

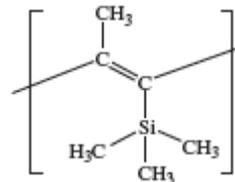


Figura 17. Poli(1-(trimetilsilil)-1-propino) (PTMSP).

4.2.2 VARIABLES DE OPERACIÓN

En la planta de separación de solventes mediante pervaporación se pueden manipular cuatro variables principales:

- Temperatura de la alimentación: es importante que la alimentación tenga una cierta temperatura para que la difusión a través de la membrana se vea favorecida. El rango de temperaturas en el que esta separación es viable va desde los 35°C hasta los 85°C. [16]



- Presión de vacío: es la fuerza impulsora de la transferencia de materia a través de la membrana, por lo que cuanto más baja sea, más favorecida se va a ver esta transferencia. Valores de 40 mbar y menores son adecuados para la operación.
- Flujo de alimentación: varía de una instalación a otra y depende principalmente del área de la membrana utilizada. El flujo debe ser el adecuado para que el tiempo de residencia dentro del módulo de separación permita una correcta difusión del butanol a través de la membrana.
- Concentración de la alimentación: como se ha explicado en apartados anteriores, la composición de los caldos de fermentación es muy variable y depende de numerosos factores. Para la realización de los experimentos es necesario que exista una cierta coherencia con la realidad, por lo que realizar experiencias con concentraciones de solventes mayores de 30 g/L no será necesario.

Selección de las condiciones de operación

El material elegido para la membrana es **polidimetilsiloxano (PDMS)** debido a las buenas características que presenta para este tipo de operación y a la cantidad de estudios existentes, así como su facilidad de adquisición.

En cuanto a las **variables de operación**, se eligen los siguientes intervalos para las experiencias:

- Temperatura de alimentación: 50°C – 70°C.
- Presión: 15 mbar – 30 mbar.
- Flujo: 50 ml/min aproximadamente.
- Concentración alimentación: 10 g/L – 30 g/L.

5. MATERIALES Y MÉTODOS

5. MATERIALES Y MÉTODOS

5.1. PLANTA PILOTO-LABORATORIO DE PERVAPORACIÓN

La planta piloto-laboratorio con la que se han realizado los distintos ensayos actualmente tiene la configuración que muestra el siguiente diagrama de proceso. [6]

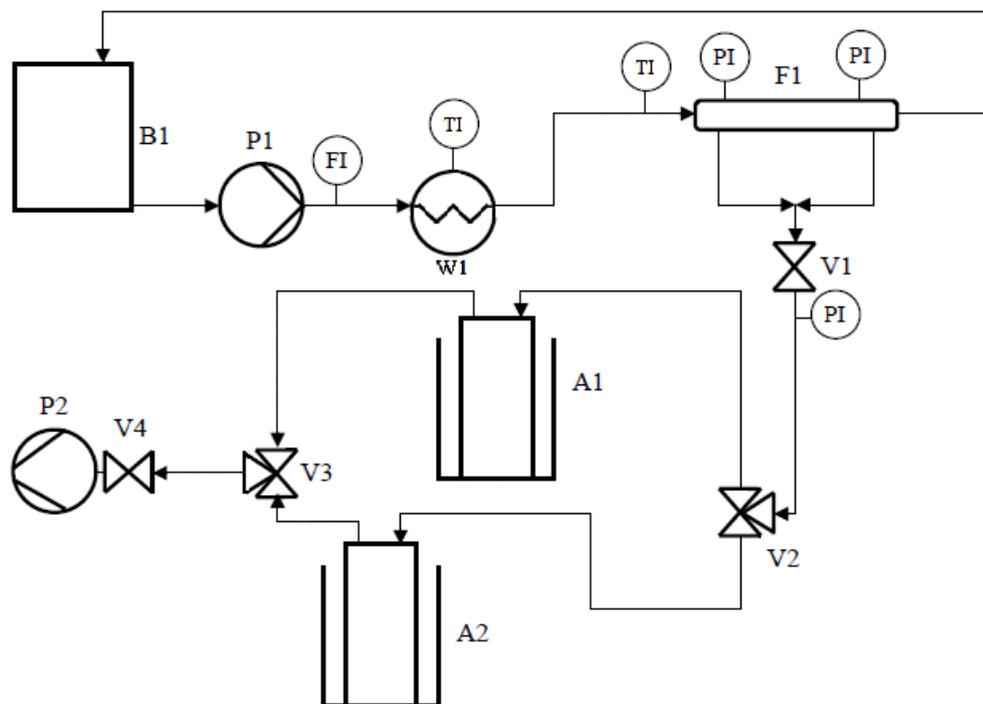


Figura 18. Diagrama de flujo de la planta piloto-laboratorio de pervaporación.

Cada elemento empleado en la planta de laboratorio se denomina en el diagrama con una nomenclatura concreta [6]. La siguiente tabla recoge todos estos equipos y elementos, así como las características básicas de cada uno de ellos.

NOMENCLATURA	EQUIPO	CARACTERÍSTICAS
B1	Depósito	2,5 L de capacidad
W1	Intercambiador de calor	Serpentín metálico introducido en un baño de agua
F1	Módulo de separación (membrana)	Material: polidimetilsiloxano (PDMS) Área de intercambio: 50 cm ² aprox
P1	Bomba de alimentación	Bomba peristáltica con un flujo máximo de 300 ml/min
P2	Bomba de vacío	Vacío máximo permitido: 1 mbar
A1	Trampa de condensado	Introducidas en un baño con refrigerante
A2	Trampa de condensado	
V1	Válvula	
V2	Válvula de tres vías	
V3	Válvula de tres vías	
V4	Válvula	

Tabla 4. Listado de elementos de la planta piloto-laboratorio de pervaporación.

Para poder controlar con más exactitud las distintas variables del proceso, se instalan en la planta diversos medidores e indicadores:

- De presión: la planta cuenta con tres indicadores de presión aunque durante la etapa de experimentación sólo se ha utilizado el indicador principal, que se encuentra situado tras la válvula V1. Se puede afirmar que este indicador de presión es el más importante, ya que la presión de vacío es una de las variables del proceso que se debe controlar con cierta precisión. Los otros dos indicadores de este tipo son dos manómetros situados a la entrada y a la salida de la membrana. Durante esta etapa no son relevantes, puesto que siempre se trabaja con presión atmosférica en la membrana y, por tanto, siempre marcarán 0 bar, pero no se retiran de la instalación por si fueran necesarios para futuras experiencias.

- De flujo: digital e integrado en la bomba de alimentación. El flujo puede determinarse mediante el caudal de alimentación (en ml/min) o en revoluciones de giro de la bomba (rpm). La bomba permite cambiar el flujo de alimentación variando un décima el régimen de giro de la misma, por lo que es posible fijar la alimentación a la instalación con mucha precisión.
- De temperatura: termómetro de mercurio situado a la entrada del módulo de separación, cuyo objetivo es el de conocer la temperatura de la alimentación en la membrana. Los baños que contienen el refrigerante y el agua con el que se calienta el serpentín también disponen de medidores digitales de temperatura.

Descripción del funcionamiento de la planta piloto

La mezcla de alimentación de la planta se vierte en el depósito B1. Tras salir de dicho depósito impulsada por la bomba P1 atraviesa un serpentín metálico sumergido en un baño de agua caliente (W1), que calienta la alimentación hasta la temperatura deseada. La mezcla atraviesa el módulo de separación F1, donde se encuentra la membrana, tras lo cual regresa al depósito B1 y el circuito se cierra.



Figura 19. Planta piloto-laboratorio de pervaporación.

En la instalación, la membrana está formada de un material hidrofóbico, polidimetilsiloxano (PDMS), que permite el paso de butanol y restringe el de agua. El permeado, formado por una mezcla de butanol y agua más concentrada que la alimentación, es forzado por el vacío creado con la bomba de vacío P2 y se vaporiza por completo. Al llegar a la trampa de condensado (A1/A2), puesto que la presión es muy baja, se necesita una temperatura relativamente baja para hacer que la mezcla condense totalmente y se pueda recoger en dichas trampas. Tras el tiempo de operación de la planta, se paran todos los equipos y se desmonta la trampa de condensado correspondiente para recoger el permeado concentrado de butanol.

A continuación se detallan las características técnicas de los equipos utilizados durante la experimentación.

- Bomba de alimentación: bomba peristáltica de la marca Watson Marlow, con un flujo máximo de 300 ml/min que se regula con la variación de 0,1 rpm del régimen de giro. Indicador digital tanto del flujo (previa calibración del mismo) como de las rpm.



Figura 20. Bomba de alimentación y depósito.

- Serpentín metálico: serpentín de acero inoxidable de 1,5 m de longitud y 1 cm de diámetro, sumergido en un baño calefactor de la marca P Selecta. La temperatura máxima alcanzada por el agua es de 80°C.



Figura 21. Serpentín metálico y baño calefactor.

- Módulo de separación: incluye la membrana de polidimetilsiloxano (PDMS) de 50 cm² de superficie. Abastecida por la empresa PERVATECH junto con su correspondiente “test protocol”.



Figura 22. Módulo de separación.

- Trampas de condensación: sumergidas en un baño con una mezcla de etilenglicol y agua con una composición del 30% de etilenglicol, cuyo punto de congelación se encuentra en torno a los -10°C, enfriada mediante un criostato. Tanto el baño como el criostato son de la marca P Selecta.



Figura 23. Trampas de condensación.

- Bomba de vacío seca de volutas IDP-3: distribuida por la empresa Agilent Technologies. Vacío máximo permitido: 1 mbar.



Figura 24. Bomba de vacío.

- Medidor e indicador de presión de vacío: distribuidos por la empresa MKS junto con la hoja de calibración. Indicación máxima visible: 110 mbar.



Figura 25. Bomba de vacío (izquierda), indicador de presión (derecha) y criostato (centro).

5.1.1 PROTOCOLO DE PUESTA EN MARCHA Y OPERACIÓN

Tras más de 400 horas de trabajo con la planta de separación de solventes mediante pervaporación, se puede establecer una pauta o protocolo de funcionamiento tanto para poner en marcha la instalación como para pararla y recoger el permeado. Este protocolo es el más adecuado para que las experiencias se desarrollen correctamente y no se pierda ningún componente separado:



Arranque y funcionamiento de la planta

1) Se enciende el criostato y se pone en marcha el baño que contiene la mezcla de etilenglicol y agua al 30%. Si el refrigerante empleado es nitrógeno líquido, este paso no será necesario. Mientras el baño de refrigeración alcanza la temperatura deseada, se prepara la alimentación, que se introduce en el depósito B1 y se sella la entrada con parafilm para evitar la evaporación de la mezcla.

2) Cuando el baño que contiene el refrigerante alcance una temperatura aproximada de -3°C , se enciende el baño calefactor, fijando unos 6°C más a los que se desean para la alimentación como set point de este baño.

3) En el momento en el que el baño calefactor alcanza una temperatura cercana a la del set point, se cierran las válvulas V1 y V4 por completo y se pone en marcha la bomba de alimentación, fijando el flujo que se quiera para la experiencia. Tras unos minutos funcionando de esta manera, lo que se consigue es que la instalación alcance la temperatura de trabajo de manera uniforme en todo el circuito.

4) Una vez alcanzada la temperatura de trabajo (que se comprueba observando la temperatura que marca el termómetro de la entrada del módulo de separación), se abre la válvula V1 por completo e inmediatamente, se abre la válvula V4 poco a poco hasta que se alcance la presión de vacío deseada. Cabe destacar que cuando la presión está próxima a la deseada, se controla abriendo o cerrando la válvula V4 muy poco, a veces con moverla 1 mm es suficiente. Si el refrigerante es nitrógeno líquido, antes de abrir las válvulas, se rellena la camisa de las trampas con él.

5) Si se quiere cambiar de trampa de condensación utilizada, primero se cambia de posición la válvula V2 y luego la válvula V3 para que el circuito de permeado sea la otra rama. Se ajusta de nuevo la presión de vacío con la válvula V4.

Parada de la planta y recogida de muestras

1) Se cierra por completo la válvula V4 y se apaga el criostato, el baño refrigerante y la bomba de vacío. Se pesan los botes, vacíos y numerados, en los que se recogen las distintas muestras (tara). En este momento, se toman muestras de la alimentación (tomándola directamente del depósito) y del retenido (se saca la tubería de retorno del depósito y se vierte un poco en un vaso de precipitados, del que se extrae una parte para el tubo de muestras).

2) Se apaga la bomba de alimentación y el baño calefactor. Se cierra también la válvula V1 por completo. Las trampas continúan sumergidas en el refrigerante hasta que se deshace buena parte del vacío.

3) Se sacan las trampas del refrigerante y se abren para recoger el permeado, que se introduce en el tubo de muestra (a veces son necesarios más de un tubo). Puesto que se ha deshecho el vacío del circuito, se apaga el indicador de presión principal.

4) Si el permeado presenta equilibrio líquido-líquido, se deja reposar la muestra hasta que la fase acuosa y la orgánica se separan por completo para su posterior separación por decantación. Se pesan los tubos de muestras una vez llenos, de tal manera que se puede saber el peso exacto de ambas fases.

5) Se limpian el depósito de alimentación y las trampas de condensación y se vuelve a colocar todo en la instalación para la próxima experiencia.

5.1.2 ENSAYOS PREVIOS

La planta piloto de pervaporación es una instalación completamente nueva en el laboratorio en el que se ha realizado el estudio, por lo que los conocimientos acerca de sus principios y su funcionamiento eran prácticamente nulos. Por esta razón, el estudio de la instalación se ha comenzado con la lectura de varios artículos en los que se describen los principios de la pervaporación, los factores que influyen en la misma y el funcionamiento de otras plantas piloto-laboratorio en diferentes países.



Tras la adquisición de los conocimientos básicos para poder iniciar la experimentación, tiene lugar una etapa de toma de contacto y familiarización con la instalación. El objetivo es coger una cierta soltura a la hora de manejar los equipos, principalmente las válvulas con las que se controla el funcionamiento de la planta ya que son bastante sensibles. También se estudia qué equipos y elementos son los más adecuados, teniendo en cuenta las dimensiones de la instalación: tipo de bomba de alimentación, flujo (y por tanto, tiempo de residencia en la membrana), refrigerante disponible, etc. Durante toda esta etapa de experimentación preliminar, la alimentación se encuentra a temperatura ambiente.

Por último, se realiza una investigación más profunda centrada en el estudio del rango de valores de cada variable de operación adecuado para las instalaciones de pervaporación. Este estudio, junto con los experimentos preliminares realizados (a pesar de que en ninguno de ellos se logra obtener una muestra de permeado relevante), es clave para dirigir una nueva etapa de experimentación mucho más centrada y sólida.

5.2. MÉTODOS ANALÍTICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN

Las concentraciones de butanol y agua de las muestras de permeados se determinaron mediante un cromatógrafo de líquidos (WATERS HPLC) dotado de un detector con medida del índice de refracción y una columna Aminex HPX-87H. Se utilizó una disolución de ácido sulfúrico 0,01N como fase móvil con un flujo de 0,6 L/min, 60°C de temperatura en la columna, 35°C de temperatura en el detector y 6°C de temperatura en el inyector. Todas las muestras se filtraron (SARTORIUS, 0,20 μm) para eliminar posibles sólidos antes de ser analizadas.

5.3. DESCRIPCIÓN DE EXPERIMENTOS

Las experiencias que se han realizado con la planta de pervaporación han ido encaminadas a conocer la influencia de las variables de operación en la obtención de butanol a partir de una mezcla binaria de butanol y agua, con el objetivo de determinar las condiciones de operación óptimas.

Para ello, las experiencias se dividen en tres fases:

- 1) Variación de la presión de vacío.
- 2) Variación de la temperatura de alimentación.
- 3) Variación de la concentración de alimentación.

La siguiente tabla representa una lista con los diferentes experimentos que se han llevado a cabo, así como las condiciones de operación en las que se han realizado.

Nº exp	Flujo alimentación (ml/min)	Presión de vacío (mbar)	Temperatura alimentación (°C)	Concentración alimentación (g/L)	Tiempo de funcionamiento (horas)
1	50	15	55	30	3
2	50	30	55	30	4
3	50	30	55	30	10
4	50	22	55	30	6
5	50	22	55	30	5
6	50	30	55	30	6
7	50	22	70	30	3
8	50	22	50	30	3
9	50	22	70	30	3
10	50	22	70	30	3
11	50	22	50	30	3
12	50	22	70	20	3
13	50	22	70	10	3
14	50	22	60	30	3
15	50	22	70	20	3

Tabla 5. Listado de experimentos realizados con la planta piloto-laboratorio de pervaporación.

6. RESULTADOS

6. RESULTADOS

6.1. INFLUENCIA DE LA PRESIÓN DE VACÍO

Para el estudio de la influencia en la composición del permeado en función de la presión de vacío de la instalación, se han utilizado los siguientes experimentos:

Nº exp	Flujo alimentación (ml/min)	Presión de vacío (mbar)	Temperatura alimentación (°C)	Concentración alimentación (g/L)	Tiempo de funcionamiento (horas)
1	50	15	55	30	3
2	50	30	55	30	4
3	50	30	55	30	10
4	50	22	55	30	6
5	50	22	55	30	5
6	50	30	55	30	6

Tabla 6. Listado de experimentos realizados para el estudio de la influencia de la presión de vacío.

En todos ellos, se ha mantenido constante el flujo de alimentación en 50 ml/min, puesto que este valor ofrece un tiempo de residencia con el que la transferencia de materia a través de la membrana no se ve afectada, así como la concentración de la alimentación en 30 g/L.

Se hacen experiencias con tres presiones diferentes dentro del rango seleccionado en el apartado 4.2, durante las cuales se recoge el permeado obtenido a cada hora de funcionamiento, razón por la cual el tiempo de operación es distinto para cada experimento.

Tras el análisis de las diferentes muestras obtenidas, se escogen aquellas que son más relevantes para extraer un patrón de comportamiento. También se calcula el flujo a través de la membrana (J_P) a cada hora de funcionamiento con la fórmula mencionada en apartados anteriores:

$$Flujo\ total = \frac{W}{A \cdot t} \left(\frac{g}{m^2 \cdot h} \right)$$

Los resultados obtenidos en esta etapa de experimentación quedan recogidos en la siguiente tabla:

Exp.	Δt (h)	m org. (g)	m ac. (g)	C ac. (g/L)	Permeado (g/h)	J_p (g/cm ² h)	
1	1	0,854	6,851	62,7	7,705	0,154	
	1	0,594	7,618	60,7	8,212	0,164	
	1	1,013	8,384	58,4	9,397	0,188	
	Total	2,461	22,853		25,314	0,169	
2	1	1,238	0,999	56,6	2,237	0,045	
	1	0,334	0,532	63,2	0,866	0,017	
	1	0,471	0,742	60,1	1,213	0,024	
	1	1,194	0,434	62,2	1,628	0,033	
	Total	3,237	2,707		5,944	0,030	
3	1	0,184	0,401	60	0,585	0,012	
	1	0,151	0,173	61	0,324	0,006	
	1	0,67	1,064	60,2	1,734	0,035	
	1	0,207	0,21	61,9	0,417	0,008	
	1	0,952	1,03	57,6	1,982	0,040	
	1	1,251	3,605	58,1	4,856	0,097	
	1	1,184	1,442	59,7	2,626	0,053	
	1	0,613	0,741	59,3	1,354	0,027	
	1	1,383	1,429	61,6	2,812	0,056	
	1	0,235	0,457	59	0,692	0,014	
	Total	6,83	10,552		17,382	0,035	
	4	1	2,753	4,007	60,7	6,76	0,135
		1	3,166	4,847	60	8,013	0,160
1		1,528	4,847	60,7	6,375	0,128	
1		1,294	5,316	62,1	6,61	0,132	
1		1,376	6,69	61,9	8,066	0,161	
1		1,041	4,055	61,7	5,096	0,102	
Total		11,158	29,762		40,92	0,136	
5	1	0,321	2,348	59,2	2,669	0,053	
	1	0,06	2,221	63,8	2,281	0,046	
	1	0,071	2,064	58,3	2,135	0,043	
	1	1,353	4,56	59,8	5,913	0,118	
	1	0,776	5,261	58,2	6,037	0,121	
	Total	2,581	16,454		19,035	0,076	
6	1	0,508	1,371	57,9	1,879	0,038	
	1	0,217	0,291	61,9	0,508	0,010	
	1	1,407	1,382	57,3	2,789	0,056	
	1	0,321	0,419	62,9	0,74	0,015	
	1	0,312	0,347	60,6	0,659	0,013	
	1	1,314	1,141	59,1	2,455	0,049	
	Total	4,079	4,951		9,03	0,030	

Tabla 7. Resultados de los experimentos con cambio en la presión de vacío.

Con el fin de determinar la cantidad de butanol recuperada en el permeado (en ambas fases) se determinó la concentración de butanol en las dos fases (acuosa y orgánica) en que se escinde dicho permeado. Los resultados finales para cada uno de los experimentos se muestran en la siguiente tabla:

Exp.	BuOH en F.O. (g)	BuOH en F.A. (g)	BuOH extraído (g)	H ₂ O extraído (g)	% BuOH
1	1,723	1,382	3,105	22,209	12,266
2	2,267	0,163	2,43	3,514	40,882
3	4,782	0,625	5,407	11,975	31,107
4	7,811	1,822	9,633	31,287	23,541
5	1,807	0,98	2,787	16,248	14,641
6	2,856	0,29	3,146	5,884	34,839

Tabla 8. Butanol recuperado en los experimentos con cambio en la presión de vacío.

Tras el análisis de los experimentos más relevantes, se puede establecer un patrón de comportamiento del flujo de permeado y de la cantidad de butanol en la fase acuosa y en la fase orgánica en función de la presión de vacío.

Presión de operación (mbar)	Flujo de permeado J_p (g/cm ² ·h)
15	0,169
22	0,136
30	0,03

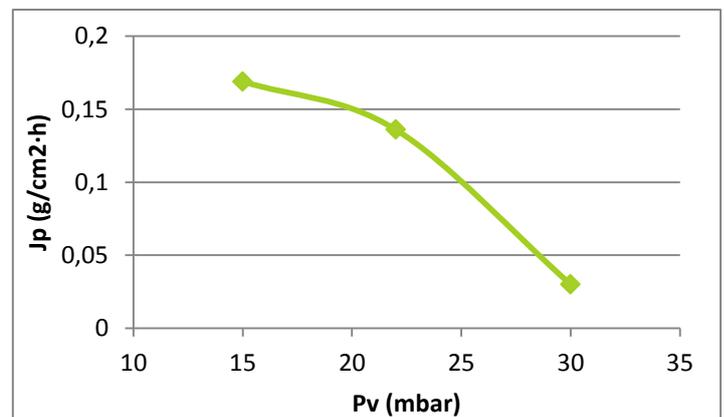


Figura 26. Variación del flujo de permeado con la presión de vacío.

Se puede observar que a medida que aumenta la presión de vacío en el sistema, disminuye el flujo de permeado a través de la membrana. Por tanto, en principio, es mejor operar a la menor presión posible. Sin embargo, es mejor operar a una presión en la que la separación sea buena sin que el coste de operación aumente mucho, es decir, es más favorable operar con unas condiciones en las que la relación entre la presión de vacío y el coste de operación sea más beneficiosa.

Presión de operación (mbar)	Butanol en la fase acuosa (g)	Butanol en la fase orgánica (g)	Permeado (g)
15	1,382	1,723	3,105
22	1,822	7,811	9,633
30	0,29	2,856	3,146

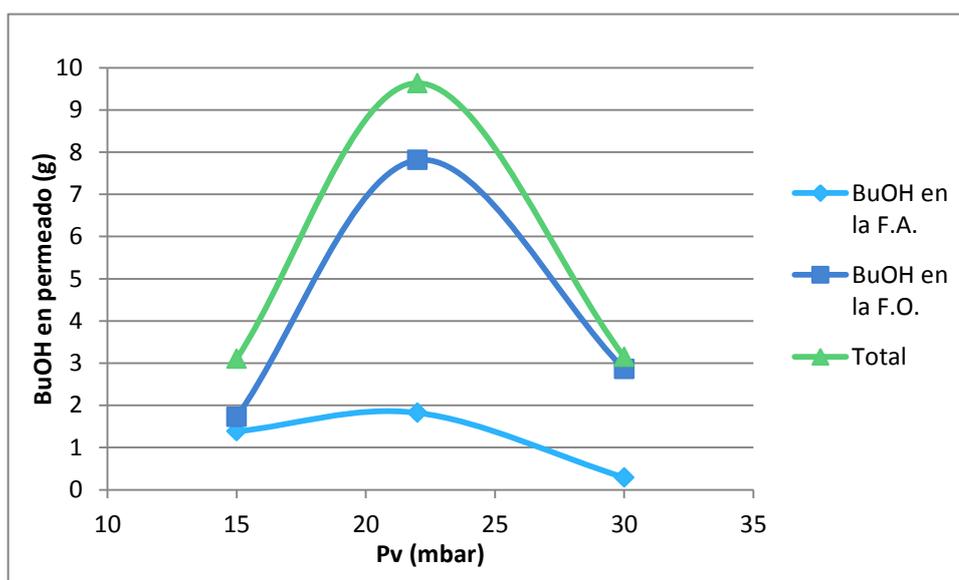


Figura 27. Variación de la cantidad de butanol recuperada con la presión de vacío.

Se observa un aumento importante del butanol extraído a una presión de operación de 22 mbar para un mismo tiempo de operación. Además, puesto que la presión de vacío no es tan baja como la de otros experimentos, el gasto energético en este caso es ligeramente menor, lo que supone un cierto ahorro económico.

Por tanto, tras los resultados obtenidos en esta fase de experimentación, se puede concluir que la presión de operación más adecuada para el funcionamiento de la instalación es **22 mbar**.

6.2. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE ALIMENTACIÓN

Tras finalizar los ensayos de variación de presión de vacío, se inicia una nueva etapa de experimentación en la que el objetivo es el estudio de la influencia de la temperatura de alimentación en la cantidad de butanol recuperada.

Nº exp	Flujo alimentación (ml/min)	Presión de vacío (mbar)	Temperatura alimentación (°C)	Concentración alimentación (g/L)	Tiempo de funcionamiento (horas)
7	50	22	70	30	3
8	50	22	50	30	3
9	50	22	70	30	3
10	50	22	70	30	3
11	50	22	50	30	3
14	50	22	60	30	3

Tabla 9. Listado de experimentos realizados para el estudio de la influencia de la temperatura de alimentación.

En esta etapa se mantiene el flujo y la concentración de la alimentación en los valores fijados anteriormente. La presión de vacío se mantiene constante en el valor en el que se ha determinado como óptimo para la planta piloto, es decir, 22 mbar, y el tiempo de operación se fija en 3 horas para todos los experimentos, pasadas las cuales se recoge el permeado obtenido.

En cuanto a la temperatura de alimentación, se realizan experimentos con valores incluidos en el intervalo seleccionado en el apartado 4.2, es decir, con temperaturas comprendidas entre 50°C y 70°C inclusive.

Los resultados obtenidos, junto con el cálculo del flujo a través de la membrana (utilizando la fórmula anteriormente mencionada), se representan en la siguiente tabla:

Exp.	M org. (g)	Conc. org. (g/L)	M ac. (g)	Conc. ac. (g/L)	Permeado (g)	J_p (g/cm ² h)
7	7,099	674,6	11,315	81,23	18,414	0,123
8	2,616	671,8	4,18	78,78	6,796	0,045
9	2,951	665,3	4,511	97,95	7,462	0,05
10	7,021	680,4	17,176	93,1	24,197	0,161
11	1,898	670,4	11,601	93,16	13,499	0,09
14	2,196	642,3	19,946	87,75	22,142	0,148

Tabla 10. Resultados de los experimentos con cambio en la temperatura de alimentación.

Una vez conocidas la masa y la concentración de las dos fases en las que se separa el permeado, es posible calcular la cantidad de butanol que se recupera con los diferentes experimentos, que se muestran a continuación en una tabla.

Exp.	BuOH en F.O. (g)	BuOH en F.A. (g)	BuOH extraído (g)	H ₂ O extraído (g)	% BuOH
7	4,789	0,919	5,708	13,296	31,00
8	1,757	0,329	2,086	4,597	30,71
9	1,963	0,442	2,405	3,900	32,23
10	4,777	1,599	6,376	18,339	26,35
11	1,272	1,081	2,353	10,198	17,43
14	1,410	1,750	3,160	18,731	14,27

Tabla 11. Butanol recuperado en los experimentos con cambio en la temperatura de alimentación.

Para estudiar la influencia de la temperatura de la alimentación en el flujo de permeado y en la cantidad de butanol obtenida, se eligen los experimentos más representativos y se deduce un patrón de comportamiento.

Temperatura de alimentación (°C)	J_p (g/cm ² ·h)
50	0,09
60	0,148
70	0,161

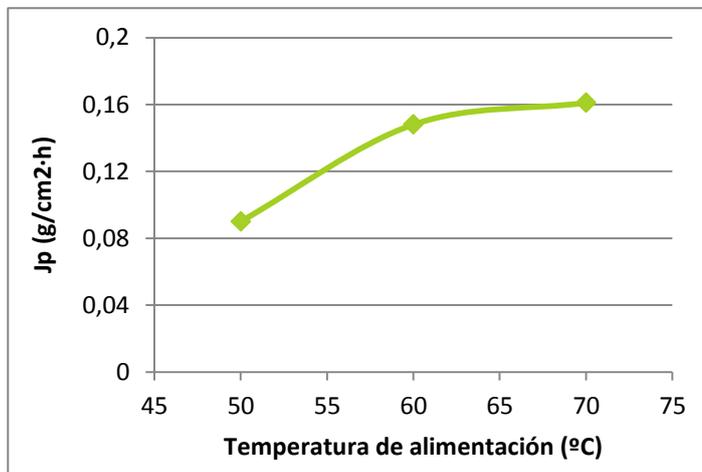


Figura 28. Variación del flujo de permeado con la temperatura de alimentación.

Los resultados de los experimentos muestran que a temperaturas relativamente bajas, con un pequeño aumento de la temperatura de entrada a la membrana se consigue un aumento importante en el flujo a través de la misma. Este comportamiento cambia a los 60°C, temperatura a partir de la cual, el flujo de permeado apenas aumenta aunque se varíe considerablemente la temperatura de alimentación.

Temperatura de alimentación (°C)	Butanol en la fase acuosa (g)	Butanol en la fase orgánica (g)	Permeado (g)
50	1,081	1,272	1,353
60	1,75	1,41	2,35
70	1,599	4,777	6,376

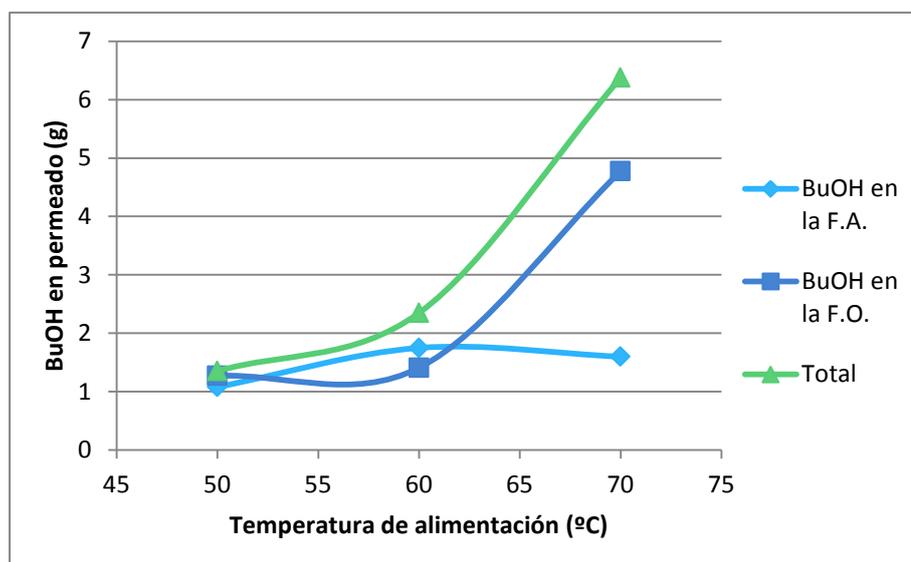


Figura 29. Variación de la cantidad de butanol recuperada con la temperatura.

En esta figura se observa un importante aumento de la cantidad de butanol recuperado al aumentar la temperatura por encima de los 60°C. Por tanto, cuanto mayor sea la temperatura a la que entra la alimentación a la membrana, mayor cantidad de butanol se va a obtener. Además, se puede apreciar que a temperaturas mayores de 60°C, la cantidad de butanol en la fase orgánica aumenta y la de la fase acuosa disminuye con respecto a temperaturas más bajas, lo cual es beneficioso en el caso de que se quiera hacer una separación y purificación posterior.

Por tanto, tras el estudio de los resultados obtenidos, se puede concluir que la temperatura óptima del proceso es **70°C**, ya que, aunque el flujo de permeado sea ligeramente mayor que a temperaturas menores, la cantidad de butanol recuperado en la planta de pervaporación es notablemente mayor.

6.3. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE LA ALIMENTACIÓN

La última etapa de la experimentación consiste en estudiar la influencia de la concentración de la alimentación en la composición del permeado. Los ensayos que se han llevado a cabo son los siguientes:

Nº exp	Flujo alimentación (ml/min)	Presión de vacío (mbar)	Temperatura alimentación (°C)	Concentración alimentación (g/L)	Tiempo de funcionamiento (horas)
10	50	22	70	30	3
12	50	22	70	20	3
13	50	22	70	10	3
15	50	22	70	20	3

Tabla 12. Listado de experimentos realizados para el estudio de la influencia de la concentración de la alimentación.

Para estos ensayos, se mantienen el resto de variables en los valores que se han determinado como óptimos en las etapas de experimentación anteriores. La concentración de la alimentación, que hasta ahora se había fijado en 30 g/L, disminuye su valor hasta los 10 g/L, que es valor típico de concentración de butanol en los caldos de fermentación.

Los resultados obtenidos del permeado y del flujo a través de la membrana se resumen en la siguiente tabla:

Exp.	M org. (g)	Conc. org. (g/L)	M ac. (g)	Conc. ac. (g/L)	Permeado (g)	J_p (g/cm ² h)
10	7,021	680,4	17,176	93,1	24,197	0,161
12	2,429	596,6	22,867	88,7	25,296	0,169
13	1,3	654,3	9,904	87,54	11,204	0,075
15	2,591	632,9	25,112	79,67	27,703	0,185

Tabla 13. Resultados de los experimentos con cambio en la concentración de la alimentación.

Utilizando los mismos cálculos que en etapas anteriores y utilizando los datos obtenidos de masa y concentración de cada una de las fases del permeado, es posible conocer la cantidad de butanol recuperado en los experimentos.

Exp.	BuOH en F.O. (g)	BuOH en F.A. (g)	BuOH extraído (g)	H ₂ O extraído (g)	% BuOH
10	4,777	1,599	6,376	17,820	26,35
12	1,449	2,028	3,477	21,819	13,75
13	0,850	0,867	1,717	9,486	15,33
15	1,640	2,001	3,641	24,062	13,14

Tabla 14. Butanol recuperado en los experimentos con cambio en la concentración de la alimentación.

Los resultados obtenidos de los experimentos se emplean en el estudio de la influencia de la concentración de la alimentación en el flujo a través de la membrana y en la cantidad de butanol recuperada.

Concentración de la alimentación (g/L)	Jp (g/cm ² h)
10	0,075
20	0,185
30	0,161

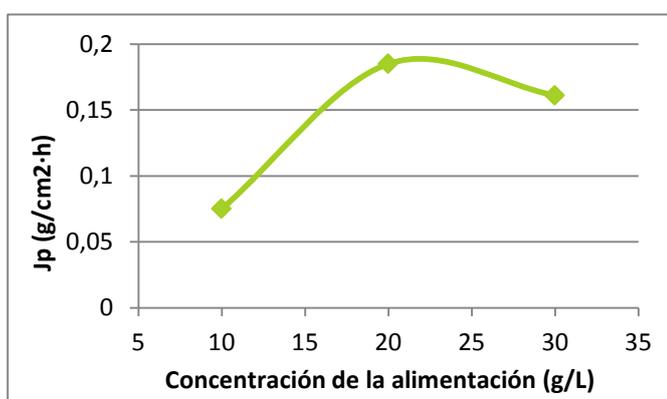


Figura 30. Variación del flujo de permeado con la concentración de la alimentación.

Se observa un ligero descenso del flujo a través de la membrana a partir de una concentración de 20 g/L, probablemente causado por una mayor colmatación de la membrana. A existir una mayor concentración, existe una mayor transferencia de materia, por lo que la probabilidad de que una parte del permeado se quede retenido en los poros de la membrana aumenta.

Concentración de la alimentación (g/L)	Butanol en la fase acuosa (g)	Butanol en la fase orgánica (g)	Permeado (g)
10	0,867	0,851	1,718
20	2	1,64	3,64
30	1,599	4,777	6,376

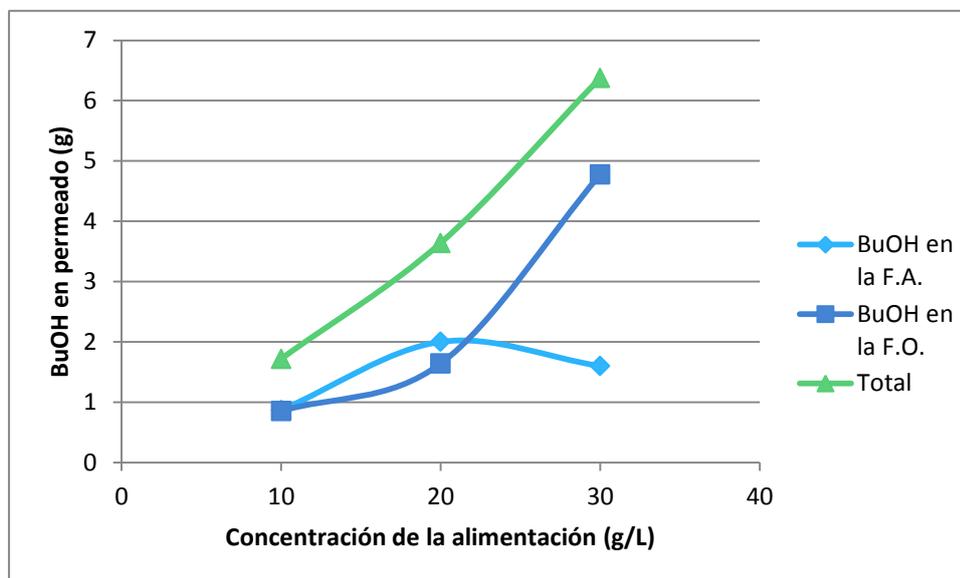


Figura 31. Variación de la cantidad de butanol recuperada con la concentración.

Como es de esperar, cuanto mayor es la cantidad de butanol disponible en la alimentación, mayor es la cantidad recuperada en la planta. Además, para valores de unos 30 g/L, la cantidad de butanol en la fase orgánica aumenta considerablemente, mientras que la de la fase acuosa disminuye. Esto indica que en el momento que se consigue una cierta concentración, la separación se va a ver favorecida, por lo que etapas posteriores de separación y purificación son viables.

Dado que la composición de los caldos de fermentación no es una variable que se pueda fijar, sino que depende de la propia fermentación, en este caso no se puede hablar de un valor óptimo para el proceso.

7. CONCLUSIONES



7. CONCLUSIONES

Tras el desarrollo del presente Trabajo de Fin de Grado sobre las Alternativas para la recuperación de biocombustibles oxigenados de caldos de fermentación, se llega a las siguientes conclusiones:

- Aunque en la actualidad se ha desarrollado el bioetanol como fuente energética alternativa a la gasolina, el **biobutanol** se posiciona como un biocombustible más atractivo debido a la similitud de sus propiedades energéticas con las de la gasolina.

- La producción de butanol mediante fermentación acetobutílica es viable si se desarrolla una adecuada técnica de separación de solventes. Tras un estudio comparativo de diferentes procesos de separación, la **pervaporación** se sitúa como la técnica más atractiva para concentrar los caldos de fermentación, puesto que es la que más ventajas aporta al proceso y la más favorable de cara a su implantación a nivel industrial.

- Asociadas a la pervaporación y a la planta piloto-laboratorio con la que se han realizado las experiencias, existen una serie de variables de operación que influyen notablemente en la composición del permeado. Dichas variables tienen unos valores óptimos con los que la recuperación de butanol se ve más favorecida:

- Flujo de alimentación: 50 ml/min.
- Presión de vacío: 22 mbar.
- Temperatura de alimentación: 70°C.

8. BIBLIOGRAFÍA



8. BIBLIOGRAFÍA

8.1. DOCUMENTOS Y ARTÍCULOS CIENTÍFICOS

- [1] ***“Acetone butanol ethanol (ABE) recovery by pervaporation using silicate-silicone composite membrane from fed-batch reactor of Clostridium acetobutylicum”*** N. Qureshi, M.M. Meagher, Jicai Huang, R.W. Hutkings. Elsevier. November 2000.
- [2] ***“Bioproduction of butanol from biomass: from genes to bioreactors”*** Thaddeus Chukwuemeka Ezeji, Nasib Qureshi, Hans Peter Blaschek. Elsevier. April 2007.
- [3] ***“Butanol, ‘a superior biofuel’ production from agricultural residues (renewable biomass): recent progress in technology”*** Nasib Qureshi, Thaddeus C. Ezeji. Biofuels, bioproducts & biorefining. June 2008.
- [4] ***“Butanol production from wheat straw hydrolysate using Clostridium beijerinckii”*** N. Qureshi, Badal Saha. Bioprocess and Biosystems Engineering. December 2007.
- [5] ***“Diagrama de flujo de plantas de proceso. Reglas generales”*** UNE-EN ISO 10628. AENOR. Septiembre 2001.
- [6] ***“Energy efficient recovery of butanol from fermentation broth by adsorption”*** N. Qureshi, Stephen R. Hughes. Bioprocess and Biosystems Engineering. August 2005.
- [7] ***“Entendiendo la producción sostenible de biocombustibles: directive de la UE sobre energías renovables e iniciativas internacionales para verificar la sostenibilidad”*** David Glenister, Vanda Nunes. SGS. Julio 2011.
- [8] ***“Membrane pervaporation”*** Yan Wang, Natalia Widjojo, Panu Sukitpaneenit, Tai-Shung Chung. Separation and Purification Technologies in Biorefineries First Edition. 2013.



- [9] ***“Pervaporation performance of composite poly(dimethyl siloxane) membrane for butanol recovery from model solutions”*** Johanna Niemisto, Wojciech Kujawski, Riitta L. Keiski. Elsevier. February 2013.
- [10] ***“Pervaporative recovery of n-butanol from aqueous solutions and ABE fermentation broth using thin-film silicate-filled silicone composite membranes”*** Jicai Huang, M.M. Meagher. Elsevier. May 2001.
- [11] ***“Phase separation of an acetone-butanol-ethanol (ABE)-water mixture in the permeate during pervaporation of a dilute ABE solution”*** Haoli Zhou, Yi Su, Yinhua Wan. Elsevier. June 2014.
- [12] ***“Process design and evaluation of butanol production from lignocellulosic biomass”*** C.M. Daza Montaña. Energy research Centre of the Netherlands. September 2009.
- [13] ***“Producción de biobutanol mediante fermentación ABE a partir de suero lácteo. (Efecto de suplementar el medio de fermentación con nutrientes esenciales)”*** Rebeca Díez Antolín, Jesús Martín Gil. Universidad de Valladolid.
- [14] ***“Producción microbiológica de butanol”*** Etienne Rajchenberg-Ceceña, José Alberto Rodríguez-Ruíz, Katy Juárez López, Alfredo Martínez Jiménez, Sandra Morales Arrieta. Biotecnología Vol. 13 N° 3. 2009.
- [15] ***“Production of acetone butanol ethanol by Clostridium beijerinckii BA101 and in-situ recovery by gas stripping”*** Thaddeus Ezeji, N. Qureshi, Hans P. Blaschek. World Journal of microbiology and biotechnology. August 2003.
- [16] ***“Recovery of butanol from model solutions and fermentation broth using a silicate/silicone membrane”*** N. Qureshi, M.M. Meagher, R.W. Hutkins. Elsevier. December 1998.
- [17] ***“Resumen del Plan de Energías Renovables 2011-2020”*** Ministerio de Industria, Turismo y Comercio. Gobierno de España.



[18] ***“Selección de un modelo matemático y diseño de un sistema de control para la fermentación ABE a partir de glucosa empleando Clostridium acetobutylicum ATCC 824”*** Viviana María Fuciños Manrique, Andrea Katherine Pallares Pallares. Universidad Industrial de Santander. 2011.

[19] ***“Separation of acetone-butanol-ethanol (ABE) from dilute aqueous solutions by pervaporation”*** Fangfang Liu, Li Liu, Xianshe Feng. Elsevier. August 2004.

[20] ***“Separation of acetone-butanol-ethanol (ABE) from dilute aqueous solutions by silicate-1/PDMS hybrid pervaporation membranes”*** Haoli Zhou, Yi Su, Xiangrong Chen, Yinhua Wan. Elsevier. March 2011.

[21] ***“Separation of butanol from acetone-butanol-ethanol fermentation by a hybrid extraction-distillation process”*** Korbinian Kraemer, Andreas Harwardt, Rob Bronneberg, Wolfgang Marquardt. Elsevier. March 2011.

8.2. ENLACES DE INTERÉS

[22] *A competitor for ethanol?* Artículo publicado en la revista Forbes por Kerry A. Dolan el 20/06/2006.

http://www.forbes.com/2006/06/20/ethanol-fuel-biobutanol-cz_kad_0620ethanol.html

[23] Número de octano.

https://es.wikipedia.org/wiki/N%C3%BAmero_de_octano

[24] Historia de la fermentación ABE.

[http://www.responsiblebusiness.eu/display/rebwp7/Acetone,+Butanol,+Ethanol+\(ABE-\)+Fermentation](http://www.responsiblebusiness.eu/display/rebwp7/Acetone,+Butanol,+Ethanol+(ABE-)+Fermentation)

[25] Introducción a la fermentación ABE.

https://es.wikipedia.org/wiki/Fermentaci%C3%B3n_ABE

