



**Universidad de Valladolid**



**ESCUELA DE INGENIERÍAS  
INDUSTRIALES**

**UNIVERSIDAD DE VALLADOLID**

**ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES**

**Grado en Ingeniería Química**

**OPTIMIZACIÓN DE LA ETAPA DE SEPARACIÓN DE  
2,3-BUTANODIOL EN CALDOS DE FERMENTACIÓN,  
MEDIANTE EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO**

**Autor:**

**Rodríguez Antolínez, Antonio**

**Tutores:**

**García Cubero, María Teresa**

**López Linares, Juan Carlos**

**Dpto. Ingeniería Química Y Tecnología del Medio Ambiente**

**Valladolid, junio de 2022**



## Resumen y palabras clave

En este trabajo se ha realizado un estudio experimental y bibliográfico con el objeto de optimizar la etapa de separación del 2,3-butanodiol. Para ello se han comparado distintas alternativas como son la separación con membranas, la extracción líquido-líquido y el salting out. Experimentalmente, se han realizado ensayos de salting out y se ha obtenido el diagrama de equilibrio ternario de extracción líquido-líquido utilizando dos disolventes como son el 1-Butanol y el 2-Etil-1-Hexanol.

Finalmente, se ha hecho un estudio tecnoeconómico con ASPEN para determinar las condiciones de operación más adecuadas. Se han estudiado dos escenarios distintos: un escenario con el 2-Etil-1-Hexanol y otro con el 1-Butanol. Específicamente, el 2-Etil-1-Hexanol puede alcanzar una pureza del 99% tratando alimentaciones con una concentración del 30% en masa de 2,3-BDO. Por otro lado, el 1-Butanol solo es capaz de obtener una pureza del 94,9% tratando alimentaciones con solamente un 10% en masa de 2,3-BDO.

Palabras clave: 2,3-butanodiol, extracción líquido-líquido, salting out, equilibrio líquido-líquido, disolvente.

## Abstract and Key words

In this work, an experimental and bibliographic study has been carried out with the aim of optimising the 2,3-butanediol separation step. For this purpose, different alternatives have been compared, such as separation with membranes, liquid-liquid extraction and salting out. Experimentally, salting out tests have been carried out and the ternary equilibrium diagram of liquid-liquid extraction has been obtained using two solvents such as 1-butanol and 2-ethyl-1-hexanol.

Finally, a techno-economic study was carried out with ASPEN to determine the most suitable operating conditions. Two different scenarios have been studied: one scenario with 2-Ethyl-1-Hexanol and the other with 1-Butanol. Specifically, 2-Ethyl-1-Hexanol can reach 99% purity by treating feeds with a 30% mass concentration of 2,3-BDO. On the other hand, 1-Butanol is only able to obtain a purity of 94.9% by treating feeds with only 10% by mass of 2,3-BDO.

Key words: 2,3-Butanediol, Liquid-Liquid extraction, salting out, Liquid-Liquid equilibrium, solvent.



## Índice

1. Introducción.....	1
1.1 Procesos químicos.....	2
1.2 Procesos de fermentación.....	3
2. Objetivos.....	5
3. Métodos de separación.....	6
3.1 Separación con membrana.....	6
3.1.1 Ósmosis inversa.....	6
3.1.2 Membrana de PTFE.....	6
3.1.3 Proceso en serie: Ósmosis y nanofiltración.....	7
3.1.4 Comparación de los distintos tipos de membranas.....	7
3.2 Extracción líquido-líquido.....	9
3.3 Salting out.....	13
3.4 Resumen de las alternativas estudiadas.....	14
4. Procedimiento experimental.....	15
4.1 Materiales y métodos.....	15
4.2 Recuperación de 2,3-butanodiol mediante extracción líquido-líquido: Obtención de diagramas de equilibrio.....	17
4.3 Recuperación de 2,3-butanodiol mediante salting-out.....	18
4.4 Resultados obtenidos.....	19
4.4.1 Diagrama de equilibrio sistema Butanol-Agua-2,3-Butanodiol.....	19
4.4.2. Diagrama de equilibrio sistema 2-Etil-2-Hexanol-Agua-2,3-Butanodiol.....	21
4.4.3 Resultados del Salting Out.....	23
4.5 Conclusiones.....	28
5. Evaluación tecnoeconómica del proceso de separación por extracción líquido-líquido.....	29
5.1 Introducción. Proceso de extracción.....	29
5.2 Estudio de los posibles escenarios.....	30
5.2.1 Escenario 1: 2-Etil-1-Hexanol como disolvente.....	30
5.2.2 Escenario 2: 1-Butanol como disolvente.....	39
5.3 Discusión de los escenarios.....	47
6. Conclusiones.....	48
7. Bibliografía.....	49

## Lista de tablas

Tabla 1:Ventajas en inconvenientes del uso de membranas.....	7
Tabla 2: Comparación entre distintos tipos de membrana.....	8
Tabla 3: Comparación del porcentaje de recuperación de distintos sistemas alcohol/sal [16] .	14
Tabla 4: Comparación de las distintas alternativas de purificación del 2,3-BDO.....	15
Tabla 5: Relación entre concentración de 2,3-BDO y el área obtenido .....	16
Tabla 6: Valores obtenidos del diagrama de equilibrio añadiendo 2,3-BDO.....	19
Tabla 7: Valores obtenidos del diagrama de equilibrio añadiendo agua.....	19
Tabla 8: Valores obtenidos del diagrama de equilibrio añadiendo 1-Butanol.....	19
Tabla 9: Valores obtenidos del diagrama de equilibrio añadiendo 2,3-BDO.....	21
Tabla 10: Valores obtenidos del diagrama de equilibrio añadiendo agua.....	21
Tabla 11: Valores obtenidos del diagrama de equilibrio añadiendo .....	21
Tabla 12: Tabla con las cantidades utilizadas para el salting out con el $K_2HPO_4$ .....	24
Tabla 13: Volúmenes y cantidades obtenidas de 2,3-BDO con el $K_2HPO_4$ .....	24
Tabla 14: Parámetros del $K_2HPO_4$ .....	24
Tabla 15: Tabla con las cantidades utilizadas para el salting out con el $(NH_4)_2SO_4$ .....	26
Tabla 16: Volúmenes y cantidades obtenidas de 2,3-BDO con el $(NH_4)_2SO_4$ .....	26
Tabla 17: Parámetros del $(NH_4)_2SO_4$ .....	26
Tabla 18: Fracción másica del azeótropo formado entre el 2,3-BDO y el 2-Etil-1-Hexanol.....	30
Tabla 19: Temperaturas de ebullición de los componentes del proceso .....	30
Tabla 20: Valores tomados como base de cálculo .....	30
Tabla 21: Punto óptimo de la extracción con 2-Etil-1-Hexanol.....	33
Tabla 22: Composición del Extracto (C3) para el escenario 1 .....	34
Tabla 23:Características de las torres de destilación para el escenario 1.....	34
Tabla 24: Corrientes del proceso de extracción y destilación para el escenario 1 .....	34
Tabla 25: Desglose de los precios de corrientes y equipos escenario 1 .....	35
Tabla 26: Balance económico para el escenario 1 .....	36
Tabla 27: Valores del VAN y el TIR para el escenario 1 .....	37
Tabla 28: Punto óptimo de la extracción con 1-Butanol.....	41
Tabla 29: Composición del Extracto (C3) para el escenario 2 .....	42
Tabla 30: Características de las torres de destilación en el escenario 2 .....	42
Tabla 31: Corrientes del proceso de extracción y destilación para el escenario 2 .....	42
Tabla 32: Desglose de los precios de corrientes y equipos escenario 2 .....	43
Tabla 33: Balance económico para el escenario 2 .....	44
Tabla 34: Valores del VAN y el TIR para el escenario 2 .....	45

## Lista de figuras

Figura 1: Estereoisómeros del 2,3-Butanodiol.....	1
Figura 2: Reacción de hidrólisis.....	2
Figura 3: Ruta metabólica para la producción de 2,3-BDO utilizando <i>Saccharomyces cerevisiae</i> [7]. .....	4
Figura 4: Proceso general de extracción líquido-líquido.....	9
Figura 5: Diagrama de equilibrio A: 1-Butanol B: 2,3-Butanodiol C: Agua UNIFAC .....	10
Figura 6: Diagrama de equilibrio A: 2-Etil-1-Hexanol B: 2,3-Butanodiol C: Agua UNIFAC .....	11
Figura 7: Diagrama de equilibrio A: Oleyl alcohol B: 2,3-Butanodiol C: Agua Bibliografía [12] (UNIFAC).....	11
Figura 8: Diagrama de equilibrio del 2-Etil-1-Hexanol a distintas temperaturas.....	12
Figura 9: Diagrama de equilibrio del 1-Butanol a distintas temperaturas.....	13
Figura 10: Recta de calibrado para la cromatografía del 2,3-BDO.....	16
Figura 11: Decantador utilizado para llevar a cabo el salting out.....	18
Figura 12: Diagrama de equilibrio experimental. Línea azul valores de bibliografía (UNIFAC) [17]. Cuadrados valores experimentales.....	20
Figura 13: Diagrama de equilibrio experimental. Línea azul valores de bibliografía (UNICUAQ) [18]. Cuadrados valores experimentales.....	22
Figura 14: Comparativa de los distintas cantidades de sal y su porcentaje de recuperación con el $K_2HPO_4$ .....	25
Figura 15: Comparativa de los distintas cantidades de sal y su porcentaje de recuperación con el $(NH_4)_2SO_4$ .....	27
Figura 16: Diagrama de bloques del proceso .....	29
Figura 17: Relación entre la cantidad de 2-Etil-1-Hexanol y el 2,3-BDO recuperado .....	31
Figura 18: Relación entre el número de etapas y el 2,3-BDO recuperado (Escenario 1).....	31
Figura 19: Relación entre la temperatura y el 2,3-BDO recuperado (Escenario 1).....	32
Figura 20: % recuperado de 2,3-BDO en función del número de etapas y de la cantidad de disolvente (Escenario 1) .....	33
Figura 21: Flujos de caja para el escenario 1.....	36
Figura 22: Variación del VAN en función de distintos parámetros en el escenario 1.....	37
Figura 23: Variación del TIR en función de distintos parámetros en el escenario 1.....	38
Figura 24: Relación entre la cantidad de 1-Butanol y el 2,3-BDO recuperado .....	39
Figura 25: Relación entre el número de etapas y el 2,3-BDO recuperado (Escenario2).....	40
Figura 26: Relación entre la temperatura y el 2,3-BDO recuperado (Escenario 2).....	40
Figura 27: % recuperado de 2,3-BDO en función del número de etapas y de la cantidad de disolvente (Escenario 2) .....	41
Figura 28: Flujos de caja para el escenario 2.....	44
Figura 29: Variación del VAN en función de distintos parámetros en el escenario 2.....	45
Figura 30: Variación del TIR en función de distintos parámetros en el escenario 2.....	46

## 1. Introducción.

El 2,3-Butanodiol es un compuesto orgánico formado por dos grupos alcohol en el segundo y tercer carbono de una cadena de carbonada compuesta por cuatro carbonos. Es un líquido en condiciones estándar carente de olor y color. De ahora en adelante, por comodidad, se referirá al 2,3-Butanodiol como 2,3-BDO. Debido a los grupos alcohol presentes en la molécula, el 2,3-BDO tiene dos centros quirales lo que se traduce en tres estereoisómeros. Dichos estereoisómeros se muestran a continuación:

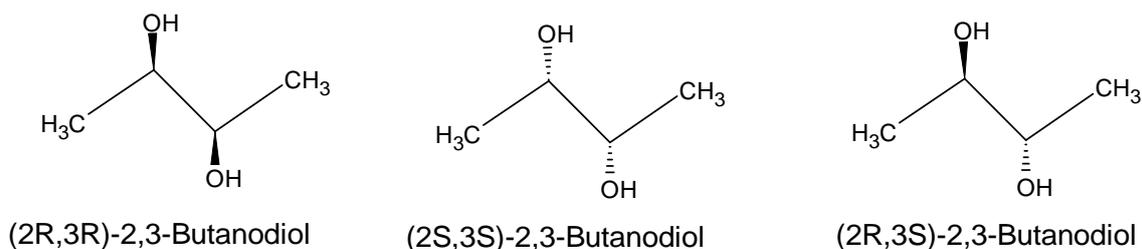


Figura 1: Estereoisómeros del 2,3-Butanodiol

Cada uno de estos tres estereoisómeros tiene distintas propiedades y por lo tanto distintas aplicaciones. Debido al tipo de interacciones moleculares a las que está sometido el 2,3-BDO, es soluble en compuestos polares como el agua u otros alcoholes.

Es bien sabido que el petróleo es un recurso natural limitado y, por lo tanto, los combustibles procedentes del mismo también lo son. Una de las soluciones para este problema son los biocombustibles. Cuando el 2,3-BDO parte de la biomasa como materia prima, es considerado un producto químico renovable. Sin embargo, puesto que los productos de la industria petroquímica y los derivados de la industria química convencional se producen con propósitos similares, es difícil que el 2,3-BDO compita en el mercado de los combustibles [1].

Convencionalmente, el 2,3-BDO se ha utilizado en la industria química y de los combustibles. No obstante, esto está empezando a cambiar ya que el 2,3-BDO se ha abierto camino en industrias como la cosmética, agricultura, farmacéutica y alimentaria. Eso ha hecho que recientemente se haya puesto en el punto de mira al 2,3-BDO como materia prima.

Fue durante la segunda guerra mundial cuando el interés por el 2,3-BDO comenzó ya que, a través de un proceso industrial, se podía sintetizar goma sintética pasando del 2,3-butanodiol al 1,3-butadieno. A día de hoy, la producción de 2,3-BDO asciende a las 74000 toneladas anuales y con un coste estimado de 1600 USD por tonelada [1]. El 2,3-BDO junto con la butanona (también denominada metiletilcetona) se utiliza para la producción de querosenos de alto octanaje a través de una reacción de hidrogenación. En relación con los combustibles, el enantiómero (2R,3R)-2,3-BDO se utiliza también como anticongelante debido a su bajo punto de fusión.

Actualmente, grandes empresas de cosmética se han comprometido a utilizar los denominados como compuestos químicos verdes. El 2,3-BDO es parte de estos químicos verdes y una de las opciones a considerar en la producción de cosméticos. En la agricultura también se utiliza el 2,3-BDO como agente inmunizante contra ciertas bacterias y hongos. De hecho, éste es producido de manera natural en algunas frutas lo que lo clasifica como químico saludable.

Puesto que recientemente se ha demostrado que el 2,3-BDO ayuda a la inmunidad innata y da lugar a la eliminación de células hepáticas dañadas, la industria farmacéutica también se ha sumado al uso del 2,3-BDO [2]. Además, tiene propiedades antiinflamatorias. Existen estudios en los que se tratan dolores pulmonares producidos en ratas utilizando medicamentos derivados del 2,3-BDO [3].

La producción del 2,3-BDO puede proceder principalmente de procesos químicos o de fermentaciones.

### 1.1 Procesos químicos

Actualmente, la industria del petróleo es la base de muchos productos químicos. El 2,3-BDO no es una excepción y a día de hoy es la forma más común de sintetizar dicho compuesto.

El proceso parte de la destilación fraccionada del petróleo. Tras la eliminación del butadieno y el isobuteno de los gases de craqueo, se obtiene una fracción de hidrocarburos con cuatro carbonos que contiene aproximadamente un 77% de butenos y un 23% de una mezcla de butano e isobutano. Por clorohidratación de esta fracción con una solución de cloro en agua y posterior ciclación de las clorohidrinas con hidróxido de sodio, se obtiene una mezcla de óxidos de buteno con una composición del 55% de óxido de trans-2,3-buteno, un 30% de óxido de cis-2,3- óxido de buteno y un 15% óxido de 1,2-buteno. Tras una reacción de hidrólisis se produce una mezcla de butanodiolos entre los que se encuentra el 2,3-BDO. Finalmente, esta mezcla es separada por destilación al vacío.

La reacción de hidrólisis simplificada en cuestión es:

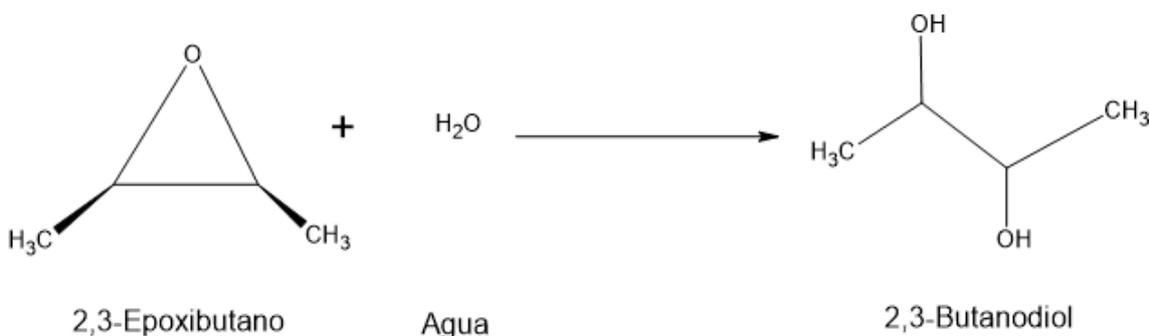


Figura 2: Reacción de hidrólisis

Como ya se ha explicado anteriormente, hay distintos isómeros. Estos isómeros dependen de la de la estereoquímica del 2,3-Epoxibutano. Con el fin de evitar la formación de poliéteres durante la hidrólisis, debe utilizarse un exceso de agua. El fraccionamiento de los butanodiolos es más fácil que el de los óxidos de buteno. Mediante esta secuencia de reacción secuencia, el meso-2,3-butanodiol se obtiene a partir del trans-2-buteno a través del óxido de trans-2,3-buteno; la mezcla racémica de R, R- y S, S-2,3-butanediol se forma análogamente a partir del cis-2-buteno mediante cis-2,3-buteno [1].

## 1.2 Procesos de fermentación

Aunque inicialmente se utilizó un desarrollo microbiano para producir 2,3-BDO, esto fue debido al desabastecimiento de recursos para la producción del butadieno, y como ya se ha mencionado antes, se puede producir butadieno partiendo del 2,3-BDO. Hoy en día la producción del 2,3-BDO a escala industrial se basa en los recursos fósiles. No obstante, su producción es muy cara debido al uso de catalizadores muy concretos, el inestable precio del petróleo, reactivos muy costosos y así como el hecho de que es un proceso con unos requerimientos energéticos muy grandes [4]. Por esta razón se están buscando alternativas para producirlo de manera biológica.

Debido a las preocupaciones por las emisiones de dióxido de carbono, el agotamiento de los recursos fósiles y la acumulación de residuos no degradables, una de las mejores soluciones es la producción de 2,3-BDO a través de un proceso de fermentación. Esto supondría un abaratamiento de los catalizadores ya que éstos serían de origen biológico además de utilizar una tecnología mucho más segura, barata y sostenible. Puesto que este proceso de obtención de 2,3-BDO utiliza unas condiciones mucho más moderadas y el catalizador tiene una alta selectividad, el consumo energético es mucho menor y, por lo tanto, se disminuyen los costes de producción y la cantidad y la peligrosidad de los productos residuales [1].

Por su gran contenido en carbonos y su bajo precio, los productos derivados de la caña de azúcar son muy apropiados para llevar a cabo fermentaciones. En función de la cepa microbiana utilizada para llevar a cabo la fermentación, se obtienen distintas concentraciones de 2,3-BDO. Algunas de las bacterias más prometedoras son la *K. pneumoniae* o la *Klebselia oxytoca* [5]. Aunque de manera menos frecuente, también se pueden utilizar ciertos tipos de microalgas o levaduras. De forma general, se alcanzan concentraciones comprendidas entre los 30 y 150 g/L de 2,3-BDO en función del microorganismo y del proceso utilizado.

Algunos de los productos derivados de la biomasa lignocelulósica como la mazorca, los desechos del maíz o los jugos de manzana, se han utilizado en procesos industriales para la producción del 2,3-BDO [6]. De hecho, uno de los procesos de producción del 2,3-BDO más prometedores es con el uso de derivados del maíz. Hay estudios en los que se ha conseguido obtener concentraciones de hasta 119,5 g/L de 2,3-BDO en 52 horas [6].

Existen varias rutas metabólicas mediante las cuales se puede producir el 2,3-BDO. Estas rutas las llevan a cabo microorganismos en procesos de fermentación. Algunos de estos microorganismos son la *K. pneumoniae*, la *K. oxytoca*, de las que ya se ha hablado, o la *K. terrigena*. Normalmente se parte de una fuente de glucosa hasta llegar al 2,3-BDO a través de una ruta metabólica muy concreta. Una manera de producir 2,3-BDO de manera eficiente es partiendo de un microorganismo mundialmente conocido: la levadura *Saccharomyces cerevisiae*. Esta levadura se utiliza en la producción de la cerveza, el pan o el vino. Es por su ya generalizado uso que sería fácil de obtener para un proceso industrial. No solo eso, si no que además hay estudios que demuestran altos rendimientos de producción del 2,3-BDO [7]. La fuente de glucosa de la que se parte es la raíz de yuca, un arbusto originario de América del Sur y cultivado por sus raíces ricas en almidón. El proceso mediante el cual se obtiene el 2,3-BDO por esta vía catabólica es:

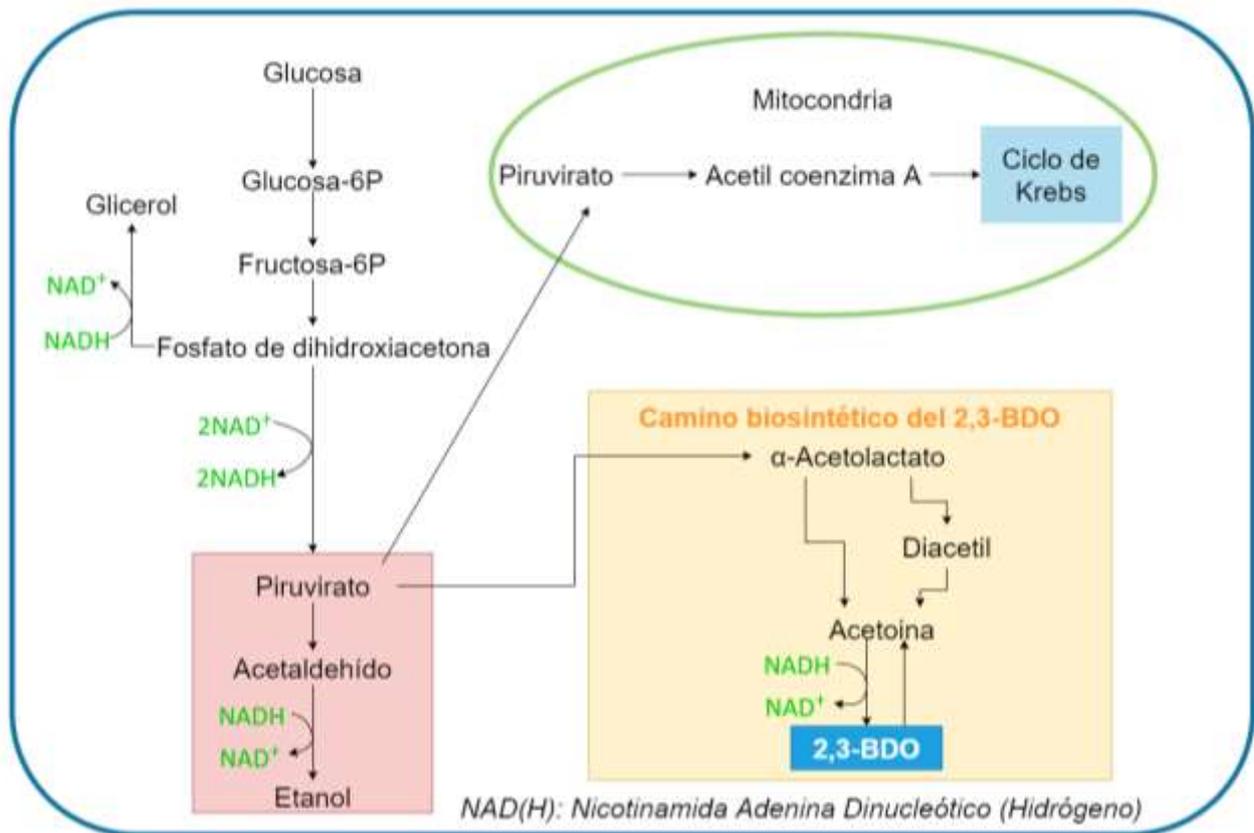


Figura 3: Ruta metabólica para la producción de 2,3-BDO utilizando *Saccharomyces cerevisiae* [7].

Las concentraciones obtenidas con este tipo de microorganismo alcanzan valores de hasta 178 g/L de 2,3-BDO. Valor muy por encima de otros tipos de fermentaciones. Esto es porque, a diferencia de otros procesos metabólicos, en este caso se consigue desviar la producción hacia el 2,3-BDO en vez de al etanol. Si se han conseguido estas elevadas concentraciones, es porque se ha utilizado un tipo de cepa muy concreta de la *Saccharomyces cerevisiae* [7].

Existen alternativas muy interesantes en las que, en vez de utilizar una fuente de glucosa, se parte de gases residuales. El proceso consiste en utilizar los desechos gaseosos ricos en monóxido de carbono junto con un microorganismo, concretamente de la familia *Clostridium*, para producir 2,3-BDO. La ruta metabólica es mucho más compleja que la mencionada anteriormente, no obstante, al final se llega a la misma ruta mostrada en un recuadro naranja dentro de la figura 3: Se forma  $\alpha$ -Acetolactato y finalmente se llega al 2,3-BDO. Esta ruta metabólica en la que los microorganismos cambian la fuente de carbono convencional (glucosa), por monóxido de carbono se llama ruta metabólica de Wood-Ljungdahl [8].

Debe señalarse, que estas alternativas para producir 2,3-BDO, se han llevado a cabo a escala de laboratorio. A día de hoy, la gran mayoría del 2,3-BDO producido se lleva a cabo por la vía petroquímica.

## 2. Objetivos

El objetivo de este trabajo, es el de optimizar la etapa de purificación del 2,3-BDO. Para ello, se ha realizado una parte experimental en la que se comparan los equilibrios de dos disolventes y ensayos de salting out. También se ha realizado una búsqueda bibliográfica y un estudio tecnoeconómico en el simulador ASPEN para ampliar la comparativa.

Los objetivos específicos del presente trabajo son:

1. En primer lugar, llevar a cabo una comparación de diferentes alternativas de separación del 2,3-BDO procedente de caldos de fermentación. Para ello, hay una búsqueda bibliográfica. En este primer apartado se busca comparar los sistemas de purificación con membrana, así como los distintos tipos que hay, sistemas de extracción líquido-líquido y los ensayos de salting out haciendo uso de la literatura disponible. Para comparar dichos sistemas de separación es necesario buscar parámetros como las condiciones de operación (presión y temperatura) la cantidad de 2,3-BDO recuperada, así como algunas de las ventajas y desventajas de los procesos de separación estudiados
2. Desarrollar experimentalmente a escala laboratorio ensayos de salting out y obtención del diagrama de equilibrio líquido-líquido de dos disolventes: el 2-Etil-1-Hexanol, así como el 1-Butanol. Para ello, se han de realizar los correspondientes experimentos con el propósito de obtener la concentración de equilibrio para los sistemas de ambos disolventes. Además, los ensayos con el salting out se han de llevar a cabo con dos sales: el sulfato de amonio y el hidrógeno fosfato.
3. Modelar el proceso en ASPEN comparando el uso de los dos disolventes utilizados en la parte experimental. Se ha de definir un proceso de extracción líquido-líquido el cual debe estar formado por un extractor en contracorriente y un sistema de destilación en el que se recupera el 2,3-BDO en una primera destilación lo más puro posible y otra segunda destilación en el que se recupera el disolvente. Además, se ha de realizar un análisis de sensibilidad en el que se estudie la recuperación de 2,3-BDO en función de otros parámetros.

### **3. Métodos de separación.**

Aunque sí que es posible producir 2,3-BDO de manera viable económica y ambientalmente, el problema está con el proceso de separación. Es precisamente la fase de purificación del 2,3-BDO la que limita la producción industrial. Existen varios métodos para la separación/purificación del 2,3-BDO. No obstante, algunos de los métodos más prometedores son la separación con membranas, el salting out y la extracción líquido-líquido siendo esta última, junto con la destilación, una de las formas más utilizadas actualmente a escala industrial [1].

#### **3.1 Separación con membrana**

Este método se basa en una membrana selectiva en la que, normalmente, se retiene el 2,3-BDO. El sistema se basa en hacer pasar la mezcla que contiene al 2,3-BDO a través de una membrana para filtrar el 2,3-BDO y purificarlo. Para que la mezcla pase a través de la membrana, es necesaria una diferencia de presión. Un ejemplo de este tipo de membranas sería una membrana de politetrafluoroetileno (PTFE). Si bien es cierto que se recupera bastante cantidad de 2,3-BDO, es un sistema de purificación con ciertos límites. Existen distintas maneras para llevar a cabo la separación con membrana.

##### **3.1.1 Ósmosis inversa**

En caso de partir de un caldo de fermentación, el primer paso implicaría llevar a cabo una centrifugación con el objetivo de eliminar las bacterias presentes en el mismo. Una vez eliminados los microorganismos, se procede a filtrar el caldo de fermentación aplicando una diferencia de presión sobre una membrana. Para la recuperación a partir de la ósmosis inversa, aplicando una diferencia de presión constante comprendida entre 1-2 bar, se obtienen unas concentraciones de 2,3-BDO 135 g/L en el permeado y de menos de 5g/L en el retenido [9]. Teniendo en cuenta que se partía de una concentración de 84 g/L, supone una mejora de, aproximadamente, un 60 % más. Además, las concentraciones de 2,3-BDO en el retenido son bastante bajas.

##### **3.1.2 Membrana de PTFE**

Utilizando una membrana de PTFE e impulsando con una bomba además de hacer vacío a uno de los lados de la membrana para favorecer la separación, se obtienen resultados bastante mejores. Se trata de un proceso de ultrafiltración. En el caso estudiado, se parte de caldos de fermentación con distintas concentraciones de 2,3-BDO. Las condiciones de operación eran de 1034,3 y 930,87 torr en la entrada y la salida del retenido respectivamente. Tras varias filtraciones, se llegó a alcanzar una concentración de 651 g/L de 2,3-BDO partiendo de una mezcla agua-2,3-BDO con una concentración de 98 g/L de 2,3-BDO y una concentración de 430 g/L de 2,3-BDO partiendo de un caldo de fermentación con una concentración inicial de 41 g/L de 2,3-BDO [10]. Hay que destacar que la selectividad de la membrana es bastante baja y que a partir de ciertas concentraciones la cantidad de 2,3-BDO en el retenido aumentaba drásticamente.

### 3.1.3 Proceso en serie: Ósmosis y nanofiltración

En lo que a membranas se refiere, existe un proceso de purificación con membrana aplicado directamente a caldos de fermentación de 2,3-BDO en los que se lleva a cabo una nanofiltración y una ósmosis inversa en serie. La idea es utilizar una serie de membranas para ir eliminando los productos no deseados y obtener el 2,3-BDO. La membrana con mayor capacidad de retención es la BW30. Las concentraciones del caldo de fermentación concreto son de 3,34 g/L de 2,3-BDO al inicio del proceso y de 5,58 g/L al final del proceso. En este proceso, puesto que hay un sistema de membranas, es decir la ósmosis junto con la nanofiltración, la presión era de 15 bar. Hay que señalar que este proceso no pretende obtener grandes concentraciones de BDO si no hacer una primera purificación de bajo coste para facilitar una posterior separación más adelante [11].

### 3.1.4 Comparación de los distintos tipos de membranas

Es importante tener en cuenta que los procesos con membrana no están diseñados para obtener grandes concentraciones de 2,3-BDO si no que están pensados para facilitar la posterior purificación. Una de las principales ventajas de las membranas es que su uso no supone un coste elevado. Las membranas no tienen requerimientos energéticos excesivamente altos y permiten purificar una cantidad nada despreciable de 2,3-BDO. Además, la utilización de membranas permite trabajar con caldos de fermentación directamente a diferencia de otros sistemas de purificación. Cabe destacar que el proceso de purificación con membranas no deja residuos dañinos para el medio ambiente.

Sin embargo, por el hecho de tener una baja capacidad de purificación, el uso de membranas está limitado a ser un complemento de un proceso de separación capaz de obtener un mayor grado de pureza de 2,3-BDO. Por esta razón, aunque no muy alto, supone un coste adicional al proceso. Otro gran inconveniente del uso de membranas, es que la membrana se ensucia y podría darse el caso de tener que reemplazar dicha membrana o de tener que limpiarla, resultando en un proceso más complicado.

A continuación, se muestra una tabla comparando las ventajas e inconvenientes de la separación con membrana.

*Tabla 1:Ventajas en inconvenientes del uso de membranas*

<b>Ventajas</b>	<b>Inconvenientes</b>
Barato económica y energéticamente	Baja pureza del 2,3-BDO
No es dañino para el medioambiente	Ensuciamiento de la membrana y reemplazamiento de la misma
Permite trabajar con caldos de fermentación directamente	Añade una inversión del proceso a mayores

Finalmente se muestra una tabla con las distintas alternativas expuestas anteriormente. En dicha tabla se puede ver que la concentración final que es capaz de purificar cada tipo de membrana. También se indica si las membranas tienen la capacidad para tratar la purificación del 2,3-BDO directamente de caldos de fermentación. Esto podría ser determinante en caso de que el 2,3-BDO haya sido producido con un proceso de fermentación. Además, se muestran las presiones necesarias para llevar a cabo la purificación. De esta forma, se puede observar cuáles de las membranas tienen un mayor coste energético.

*Tabla 2: Comparación entre distintos tipos de membrana*

	<b>Ósmosis Inversa</b>	<b>Membrana PTFE</b>	<b>Ósmosis Inversa y Nanofiltración</b>
<b>Presión (bar)</b>	1-2	1,27-1,41	15
<b>Posibilidad de filtrar directamente de caldos de fermentación</b>	No	Sí	Sí
<b>Concentración de 2,3-BDO inicial (g/L)</b>	84	41	3,34
<b>Concentración de 2,3-BDO final (g/L)</b>	135	430**	5,58

*\*\*Alta concentración pero con muchas pérdidas en el retenido filtrando varias veces el caldo de fermentación*

Cada membrana tiene unas características concretas. En función de la forma en la que el 2,3-BDO es producido, se optaría por una u otra membrana. Por ejemplo, si el 2,3-BDO producido ha sido a través de un proceso químico, se podría implementar una ósmosis inversa. Por otro lado, si el 2,3-BDO procede de un caldo de fermentación esta opción no sería óptima ya que habría que centrifugar el caldo de fermentación. En ese caso, se podría optar por una ósmosis inversa y nanofiltración.

### 3.2 Extracción líquido-líquido.

La extracción líquido-líquido consiste en emplear un disolvente para separar un soluto disuelto en un inerte. El hecho de añadir un disolvente hace que se generen dos fases. Habrá una fase orgánica (extracto) rica en disolvente y soluto y una fase acuosa (refinado) rica en inerte y soluto.

Existen diversas formas de llevar a cabo la extracción líquido-líquido puesto que hay diversas posibilidades a la hora de elegir el disolvente. En el caso del 2,3-BDO existen varias alternativas, por ejemplo: el Oleyl alcohol, el Dodecanol, el Hexadecano, el 2-Etil-1-Hexanol o el 1-Butanol habiendo utilizado los dos últimos disolventes en la parte experimental del presente trabajo. La elección del disolvente viene condicionada por el equilibrio entre fases. Es decir que se tomará un disolvente que permita extraer la mayor cantidad de 2,3-BDO posible. Normalmente, a escala industrial se llevan a cabo extracciones líquido-líquido en varias etapas para obtener una mayor pureza donde finalmente la corriente rica en el soluto es destilada. El proceso tendría una forma tal que:

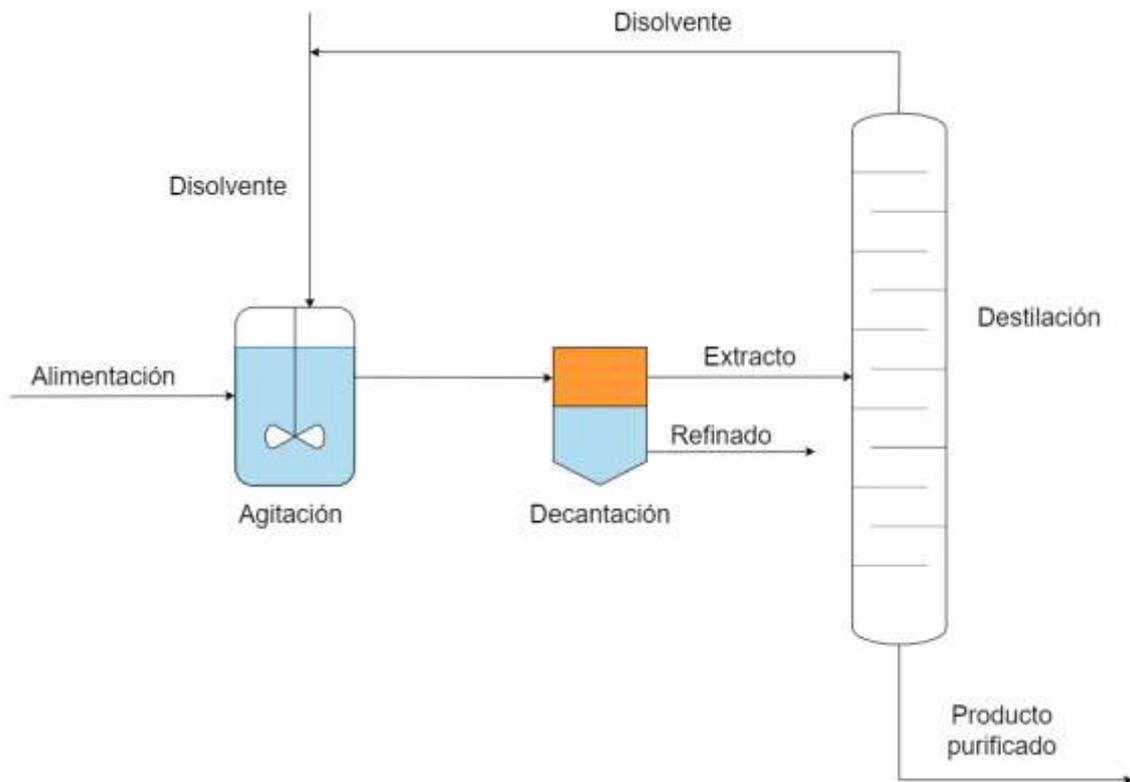


Figura 4: Proceso general de extracción líquido-líquido

Como se puede observar en la figura 4, el proceso de extracción líquido-líquido consta de una primera agitación en el que se mezcla el disolvente junto con la alimentación. Es la alimentación la que contiene el producto deseado, en este caso, el 2,3-BDO. Una vez se ha agitado y se ha homogeneizado la mezcla, se deja decantar para separar las dos fases: el extracto y el refinado. Con la fase de interés, se lleva a cabo una posterior destilación en la que se espera purificar al máximo el 2,3-BDO. El esquema de la figura 4, solo tiene una etapa. No obstante, es posible realizar el anterior proceso en varias etapas en las que se puede obtener un mayor grado de pureza. Por supuesto, el grado de pureza viene determinado por el equilibrio y, por lo tanto, por

el disolvente. Es por eso que la elección de un disolvente es clave para concentrar el 2,3-BDO. Es importante señalar que el equilibrio líquido-líquido se ve afectado por la temperatura, sin embargo, los procesos industriales que llevan a cabo extracciones líquido-líquido, trabajan a temperaturas moderadas ya que una temperatura muy elevada aumentaría el gasto energético y por lo tanto los costes de producción. Normalmente, se trabaja con temperaturas cerca de los 25° C [12] Además, una temperatura muy elevada podría disminuir la cantidad de producto recuperado como ya se verá más adelante. Por ello, la elección de la temperatura correcta es también un factor de vital importancia.

Existen varios disolventes para la extracción del 2,3-BDO, no obstante, se van a comparar tres disolventes:

- 1-Butanol
- 2-Etil-1-Hexanol
- Oleyl alcohol (también denominado como 9-Octadecen-1-ol)

El criterio por el que se escogerá uno u otro disolvente, será por la cantidad de 2,3-BDO que es posible recuperar después de la extracción, es decir, la cantidad máxima que el equilibrio líquido-líquido permita. Para ello, se muestran a continuación los equilibrios de los disolventes nombrados anteriormente. Los diagramas han sido calculados con el modelo termodinámico UNIFAC utilizando ASPEN con una temperatura de 25° C y una presión de 1 bar, salvo el diagrama de equilibrio del Oleyl Alcohol que ha sido obtenido de bibliografía a una temperatura de 27° C [12]. Los diagramas se expresan en tanto por ciento en masa.

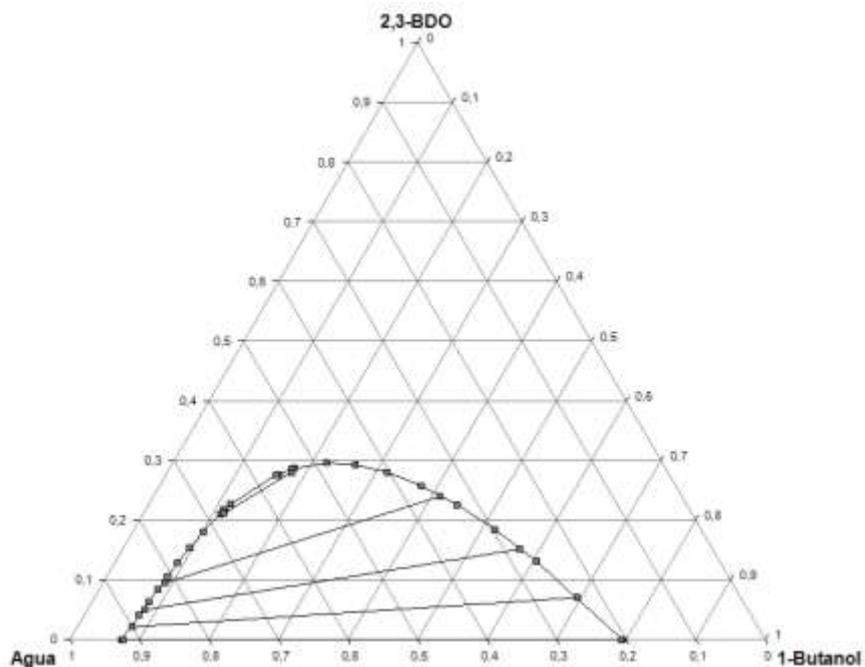


Figura 5: Diagrama de equilibrio A: 1-Butanol B: 2,3-Butanodiol C: Agua UNIFAC

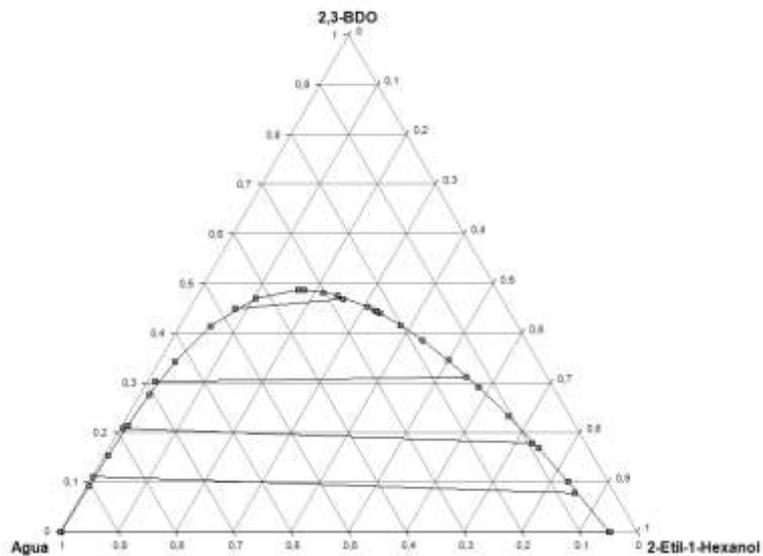


Figura 6: Diagrama de equilibrio A: 2-Etil-1-Hexanol B: 2,3-Butanodiol C: Agua UNIFAC

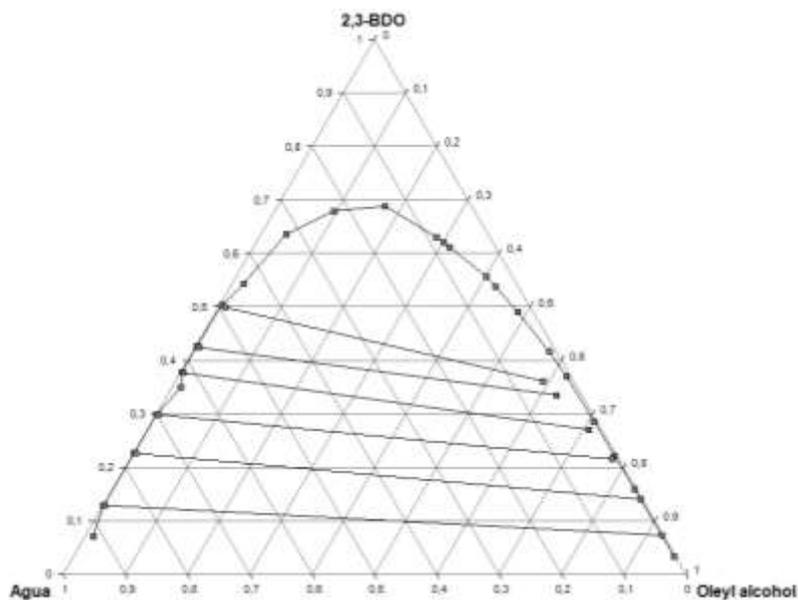


Figura 7: Diagrama de equilibrio A: Oleyl alcohol B: 2,3-Butanodiol C: Agua Bibliografía [12] (UNIFAC)

Los diagramas muestran el equilibrio teórico de los correspondientes alcoholes expresados en porcentaje en masa. Por debajo de la curva binodal, existen las dos fases: una fase orgánica que sería el extracto y una fase acuosa que sería el refinado. La parte derecha de los diagramas se corresponde al extracto y la parte izquierda al refinado. Por encima de la curva binodal, solo hay una fase con los tres componentes. De hecho, en vista a las rectas de reparto de los diagramas, se puede ver que en la figura 5 se llega a un 27% de 2,3-BDO, en la figura 6 a un 47% de 2,3-BDO y en la figura 7 se alcanza el 50% de 2,3-BDO. De ello se hablará más adelante, en el siguiente apartado. Como se puede observar, los equilibrios del 2-Etil-1-Hexanol y del Oleyl alcohol tienen un equilibrio más abierto, es decir, que es posible obtener en el refinado más cantidad de 2,3-BDO. Por otro lado, la curva binodal del equilibrio del 1-Butanol, es más estrecha y por lo tanto se recupera menos cantidad de 2,3-BDO.

Aun así, en vista al diagrama, la máxima cantidad de 2,3-BDO que es posible obtener en el refinado, ronda el 45% con el 2-Etil-1-Hexanol en masa y de casi un 65% en masa con el Oleyl alcohol. Estos valores máximos se corresponden con las ya mencionadas temperaturas de 25°C para el caso del 2-Etil-1-Hexanol y 27° C para el Oleyl alcohol. Fijándose en los diagramas, se podría pensar que a priori el 2-Etil-1-Hexanol presenta un buen equilibrio, sin embargo, el Oleyl alcohol tiene la ventaja de ser biocompatible con los posibles caldos de fermentación en los que se produciría el 2,3-BDO además de un equilibrio más amplio. Esto confiere una gran ventaja al Oleyl alcohol ya que se podría llevar a cabo una recuperación del 2,3-BDO in situ [14]. En caso de partir de una concentración muy baja de 2,3-BDO, se pueden llevar a cabo varias etapas de extracción, pero nunca se podrá conseguir una concentración superior a la del equilibrio. Por esta razón, es necesario una destilación para conseguir una mayor concentración, de otra manera, sería imposible. Existen disolventes orgánicos como el 2-metil-1-naftoato de tetraoctilo y amonio en el que el equilibrio permite separar cantidades de BDO del 72% en masa, aunque solo se ha llevado a cabo experimentalmente [15].

Como ya se ha dicho antes, la temperatura juega un gran papel. La búsqueda de una temperatura óptima es esencial a la hora llevar a cabo la extracción. Como valores orientativos, la temperatura que puede favorecer en mayor medida a la recuperación del 2,3-BDO es de 25°C para el 1-Butanol, de 10°C para 2-Etil-1-Hexanol. En principio, la presión de trabajo es a presión ambiente, no obstante, el equilibrio depende también de la presión y por lo tanto la cantidad de 2,3-BDO también se vería afectada. A continuación, se muestran los diagramas de ambos disolventes a distintas temperaturas:

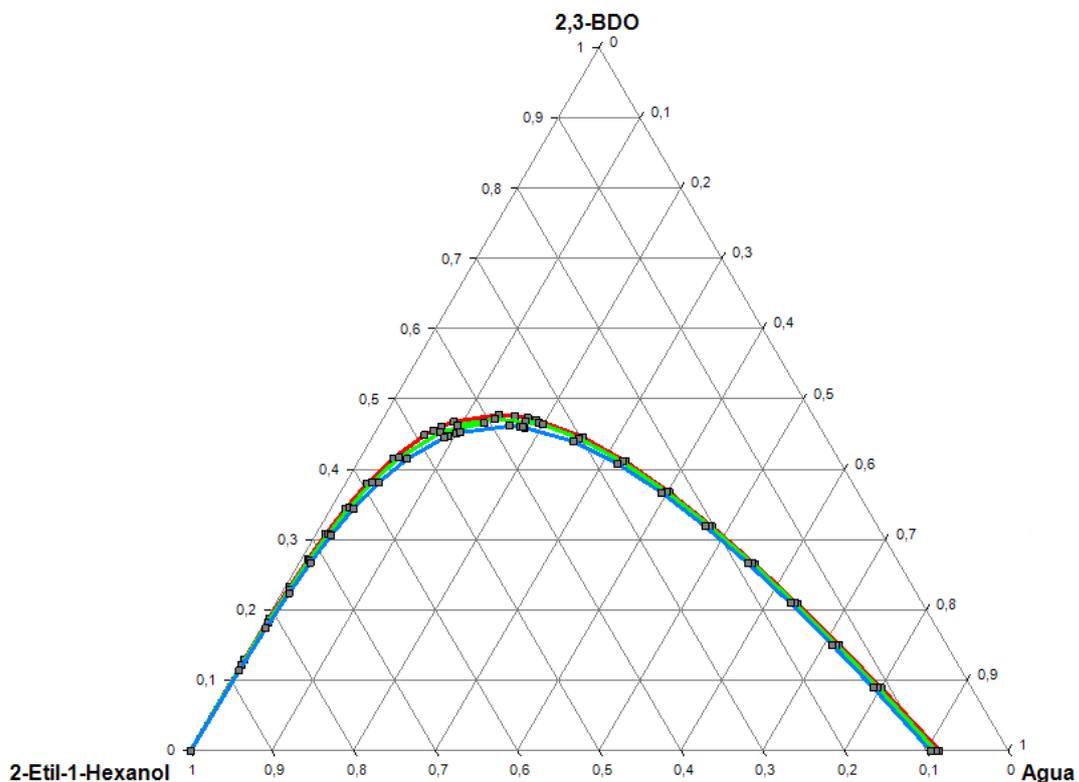


Figura 8: Diagrama de equilibrio del 2-Etil-1-Hexanol a distintas temperaturas

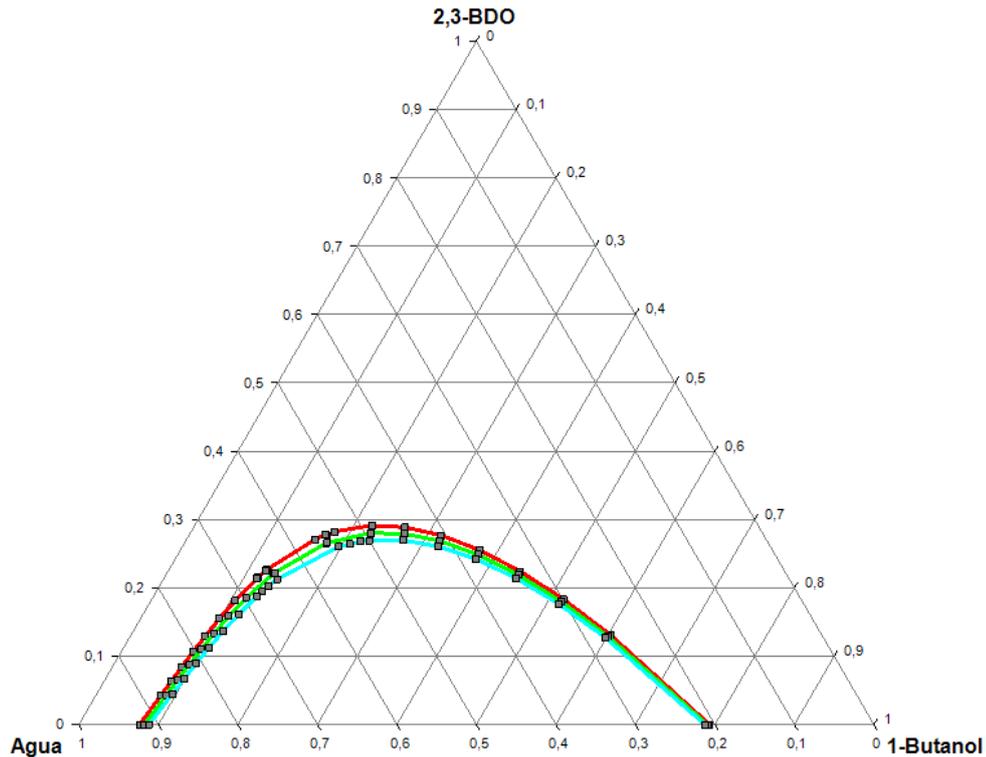


Figura 9: Diagrama de equilibrio del 1-Butanol a distintas temperaturas

Donde en la figura 8 la línea roja se corresponde con el equilibrio a 10°C la línea verde a 35°C y la línea azul con el equilibrio a 70°C. Aunque en este caso la temperatura apenas modifica la amplitud de la curva binodal, sí se puede apreciar una ligera mejora a una temperatura de 10°C.

En la figura 9 el cambio sí que es mucho más notable. En este caso la línea roja se corresponde con el equilibrio a 25°C la línea verde a 35°C y la línea azul con el equilibrio a 45°C. Con temperaturas parecidas, el equilibrio es notablemente mejor a 25°C.

Aun habiendo poca diferencia entre las distintas temperaturas, se podría pensar que a priori no es un factor que sea determinante, sin embargo, una pequeña mejora en la producción de muchos Kg de 2,3-BDO supone un ahorro considerable. Además, el hecho de no tener que gastar una gran cantidad de energía en calentar el proceso de extracción se traduce en una reducción de los costes.

### 3.3 Salting out

El salting out consiste en añadir una sal inorgánica a una disolución en la que haya presencia de 2,3-BDO. Además, se utiliza un alcohol para facilitar la separación de fases aunque es posible prescindir de dicho alcohol. Tras añadir la sal y el alcohol al caldo de fermentación, se agita vigorosamente y se deja decantar haciendo que se formen dos fases: una fase superior y otra fase inferior. Es la fase superior la que tendrá más cantidad de 2,3-BDO y la fase inferior la que tendrá menos. Este tipo de técnica tiene un alto porcentaje de recuperación. Dependiendo de la sal inorgánica utilizada, así como de las cantidades del alcohol y de la propia sal, los valores de recuperación del 2,3-BDO están comprendidos entre el 75 y el 99%. Existe una variante del salting out llamada sugaring out. El principio es el mismo, pero en vez de utilizar una sal para favorecer la separación entre fases, se utiliza un azúcar como puede ser la glucosa. De manera

similar a su homólogo, el sugaring out es capaz de obtener porcentajes de recuperación de 2,3-BDO del 75% [16].

Existen distintos tipos de combinaciones de sal y alcohol. Normalmente, se utilizan sales como el  $K_2HPO_4$  el  $(NH_4)_2SO_4$  o el  $K_2CO_3$  junto con alcoholes como el etanol o el isopropanol. En estudios ya realizados, se han conseguido recuperaciones del 100% utilizando  $K_4P_2O_7$  e isopropanol [16]. Es posible que sea necesario centrifugar el caldo de fermentación ya que los microorganismos presentes en él podrían dificultar la separación [9].

Puesto que existen muchas combinaciones de distintas sales y alcoholes, a continuación se muestra una tabla con los porcentajes de recuperación del 2,3-BDO de distintos sistemas:

*Tabla 3: Comparación del porcentaje de recuperación de distintos sistemas alcohol/sal [16]*

Sistema alcohol-sal en % en masa	Porcentaje de recuperación
24% Etanol/25% $K_2HPO_4$	98,1
34% Isopropanol/ 20% $(NH_4)_2SO_4$	93,7
22% Etanol/ 26% $K_2CO_3$	97
32% Etanol/ 16% $(NH_4)_2SO_4$	91,7
21% Etanol/ 17% $K_2HPO_4$	99
19% Etanol/ 20% $K_2HPO_4$	97,7
38.4%tButanol/ 14.2% glucosa	76,3
30%Acetona/ 35% $K_2HPO_4$	93,2
5.04% Isopropanol/ 42.7% $K_4P_2O_7$	97,69
4.44% Isopropanol/ 47.8% $K_4P_2O_7$	99,63
3.85% Isopropanol/ 52.9% $K_4P_2O_7$	100

*\*\*Valores obtenidos de [16]*

Hay que señalar que a diferencia de las extracciones líquido-líquido, los tiempos de decantación del salting out son muy rápidos, aunque de ello se hablará más adelante, concretamente, en la parte experimental del presente trabajo.

### **3.4 Resumen de las alternativas estudiadas.**

Si bien es cierto que las alternativas anteriormente explicadas no son las únicas opciones, actualmente, son las mejores alternativas de recuperación del 2,3-BDO. De hecho, a día de hoy la separación del 2,3-BDO sigue siendo uno de los factores determinantes de su producción. En vista a los valores de recuperación de 2,3-BDO y al coste energético, el salting out sería una opción que merece la pena implementar a escala industrial. Finalmente se presenta una tabla comparando los distintos métodos de purificación del 2,3-BDO.

Tabla 4: Comparación de las distintas alternativas de purificación del 2,3-BDO

Método	Membranas	Extracción líquido-líquido	Salting out
Condiciones de operación	Presiones moderadas de 1 a 15 bar y temperatura ambiente	Presión atmosférica y Temperaturas moderadas de 25 a 35°C	Presiones y temperatura ambiente
Recuperación de 2,3-BDO	Purificación de 84 g/L a 135 g/L	Recuperación del 80-90% Disolvente: Oleyl Alcohol	Recuperación del 100% utilizando isopropanol y $K_4P_2O_7$
Principales ventajas	Proceso barato económica y energéticamente	Tecnología ampliamente desarrollada	Altos porcentajes de recuperación
Principales desventajas	Ensuciamiento y recambio de la membrana	Proceso costoso económica y energéticamente	Ensayos probados solo a escala de laboratorio

\*\*Datos obtenidos de [9],[10] y [16]

## 4. Procedimiento experimental.

En el presente trabajo se han llevado a cabo de forma experimental los diagramas de equilibrio líquido-líquido de los sistemas 2,3-BDO, Agua, 2-Etil-1-Hexanol y 2,3-BDO, Agua, 1-Butanol. Además, se han realizado ensayos de salting out con dos sales: el  $K_2HPO_4$  (Hidrógeno fosfato de potasio) y el  $(NH_4)_2SO_4$  (Sulfato de amonio).

### 4.1 Materiales y métodos.

Los reactivos utilizados son 2,3-Butanodiol de Sigma Aldrich, el 2-Etil-1-hexanol de Sigma Aldrich y el 1-butanol de PanReac Applichem. La sal  $(NH_4)_2SO_4$  y la sal  $K_2HPO_4$  son ambas de la marca PanReac. El isopropanol utilizado era de la marca PanReac. La balanza tenía una precisión de centésimas de gramo y era de la marca Fisher. El sistema de agitación utilizado también era de la marca Fisher.

La determinación de los diferentes componentes se ha llevado a cabo mediante cromatografía de gases (GC). El cromatógrafo utilizado ha sido el Agilent Technologies 5977E MSD. El gas portador era Helio con un caudal de 1,2 mL/min. La columna era de la marca AGILENT DB-WAX con 30 metros de longitud. El tipo de detector era un espectrómetro de masas de la marca AGILENT MSD 5977E. El inyector era un inyector automático splitless con capacidad para pinchar hasta dieciséis viales seguidos. La temperatura del horno comenzaba en 50° C durante dos minutos y después se llegaba hasta los 100° C con una rampa de temperatura de 2° C/min. El método tenía una duración de 27 minutos siendo el tiempo de retención del 2,3-BDO de aproximadamente 12 minutos.

El primer paso, antes de pinchar las muestras en el cromatógrafo, era el de realizar las rectas patrón con las que después se obtendrían las concentraciones de 2,3-BDO. Para ello se prepararon cinco disoluciones de 2,3-BDO a distintas concentraciones. Con las concentraciones conocidas y expresadas en g/L, se pinchaban en el cromatógrafo y se analizaban las muestras. Una vez analizadas las muestras se obtenía una curva para cada una de ellas.

El área por debajo de esta curva era característica de cada concentración pudiendo relacionar así la concentración con el área obtenida. Graficando los valores con las concentraciones conocidas, se obtuvieron las siguientes áreas:

Tabla 5: Relación entre concentración de 2,3-BDO y el área obtenido

2,3-BUTANODIOL	
C (g/L)	Área (μV*s)
0,157	1091734
0,655	6904503,85
1,96	21708664,5
7,86	101758487,3
11,82	130931858,2

Haciendo una regresión lineal con Excel la pendiente es de  $m = 11588389,45 \left( \frac{L \cdot \mu V \cdot s}{g} \right)$  y la ordenada en el origen  $b = 442545,57 (\mu V \cdot s)$ . Hay que señalar que el  $R^2=0,9894$ . Es con esta recta con la que se han determinado las concentraciones de 2,3-BDO.

Graficando los datos presentados en la anterior tabla, se tiene:

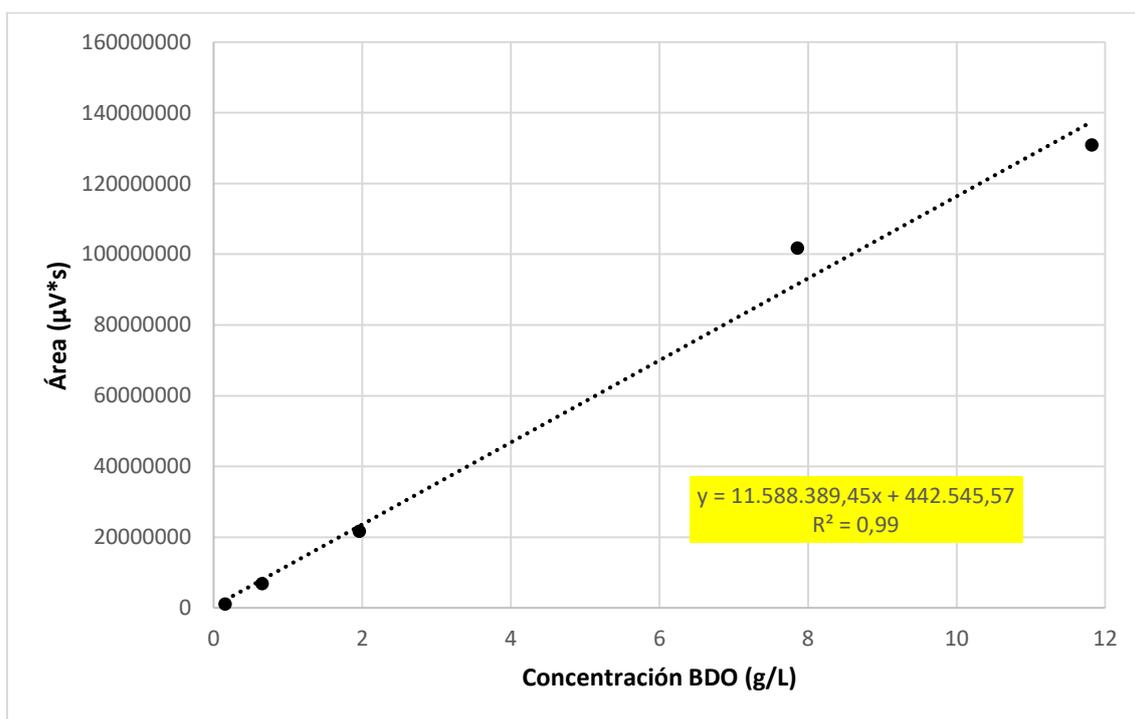


Figura 10: Recta de calibrado para la cromatografía del 2,3-BDO

## 4.2 Recuperación de 2,3-butanodiol mediante extracción líquido-líquido: Obtención de diagramas de equilibrio

El procedimiento para obtener el diagrama líquido-líquido de los dos alcoholes mencionados anteriormente es el mismo, por esta razón, cuando se utiliza el término alcohol dentro de este apartado se hace referencia al 2-Etil-1-Hexanol y al 1-Butanol. En primer lugar, se preparaban los elementos necesarios para determinar uno de los puntos del diagrama, estos eran: un vaso de precipitados de 100 mL, una balanza con precisión de centésimas de gramo, pipetas Pasteur, imán y sistema de agitación. A continuación, se preparaba una disolución de dos de los componentes, es decir:

- Agua-Alcohol (sistema 1)
- Agua-2,3-BDO (sistema 2)
- Alcohol-2,3-BDO (sistema 3)

Junto con el vaso de precipitados y el imán de agitación (ya tarados) se pesaban las cantidades de los dos elementos iniciales. Una vez conocida la masa de ambos compuestos, se taraba la balanza y se llevaba todo el conjunto a un sistema de agitación para homogeneizar la mezcla. La velocidad de giro de agitación era de unas 600 revoluciones por minuto. Con la agitación encendida se iban añadiendo gota a gota las cantidades del elemento que faltara, es decir: Para el sistema 1 se añadía el 2,3-BDO, para el sistema 2 se añadía el alcohol y para el sistema 3 se añadía el agua. Las gotas se iban añadiendo con una pipeta Pasteur hasta que la disolución pasaba de ser transparente a tener una turbidez blanca. A esta turbidez se le denomina cloud point. En ese momento, se paraba la agitación y se pesaba la cantidad de gotas añadidas. De esta forma, se podía determinar el porcentaje en masa de los tres compuestos.

Es importante señalar que los experimentos se han realizado a presión y temperatura ambiente. Se toma como referencia para las estimaciones de los diagramas 1 bar y 21º C. Si bien es cierto que el 2,3-BDO a temperatura ambiente es un líquido, el reactivo utilizado no lo era. Por ello, se fundía previamente en un baño con temperatura controlada a 31º C. A continuación, se dejaba enfriar a temperatura ambiente y se procedía con la parte experimental. Los resultados obtenidos se muestran en el siguiente apartado.

Para calcular el tanto por uno en masa de los diagramas representados anteriormente se hace con la siguiente expresión:

$$\% = \frac{m_i}{\sum m_i}$$

*Ecuación 1: Tanto por uno en masa del componente i*

Donde  $m_i$  es la masa de cada componente, es decir, la masa de 2,3-BDO, agua o el alcohol usado.

### 4.3 Recuperación de 2,3-butanodiol mediante salting-out

Como ya se ha explicado anteriormente, el salting out consiste en añadir una sal junto con un alcohol para favorecer la separación de fases y obtener el 2,3-BDO. Primeramente, se cogían los materiales necesarios para llevar a cabo el experimento: un vaso de precipitados de 100 mL, pipetas Pasteur, una micropipeta, una balanza con precisión de centésimas de gramo, una cucharilla y un decantador. A continuación, se pesaban las cantidades de 2,3-BDO y agua sobre el vaso de precipitados (ya tarado). Las cantidades se tomaban sobre un total de 25 gramos de disolución y con una concentración de 100 g/Kg de 2,3-BDO, eso se traduce en cantidades de 2,5 g de 2,3-BDO y 22,5 g de agua. A esta mezcla se le añadía un volumen de 7,5 ml de isopropanol utilizando una micropipeta para tal propósito. Además de conocerse el volumen del isopropanol, se conocía también las cantidades de masa de dicho alcohol. Una vez preparada la disolución, se añadía la sal con ayuda de una cucharilla en pequeñas cantidades para ayudar a que se disolviera. Además, se agitaba levemente tras haber añadido la sal. Las sales utilizadas son el  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  y el  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  de las que posteriormente se hará una comparación. La cantidad de sal variaba en cada experimento. Una vez estaba preparada la disolución de agua, 2,3-BDO, isopropanol y sal, se vertía dentro del decantador para luego agitarlo vigorosamente durante tres minutos. Con ayuda de un soporte, el decantador se sujetaba con una pinza. Se dejaba reposar durante un tiempo, hasta que se viera la diferencia de fases y, en ese momento, se anotaban los volúmenes de la fase superior y la fase inferior además de tomar una muestra de ambas fases. Finalmente, se utilizaba la cromatografía de gases para determinar la concentración del 2,3-BDO. Puesto que el cromatógrafo se saturaba, era necesario diluir las muestras hasta una concentración de aproximadamente 12g/L.

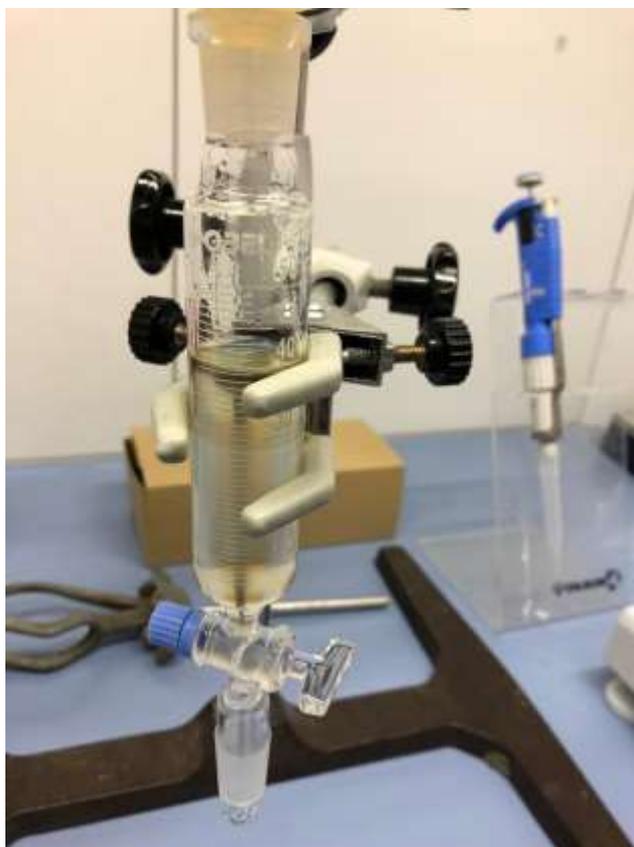


Figura 11: Decantador utilizado para llevar a cabo el salting out

Al igual que el resto de experimentos, el salting out se llevó a cabo con la temperatura y presión ambiente. Al igual que antes, también era necesario fundir el 2,3-BDO en un baño a 31° C. Hay que señalar que la separación entre fases se producía muy rápidamente. Apenas tardaba unos pocos minutos desde el momento en el que se dejaba de agitar.

#### 4.4 Resultados obtenidos.

##### 4.4.1 Diagrama de equilibrio sistema Butanol-Agua-2,3-Butanodiol.

Los datos del diagrama de equilibrio para el sistema ternario con 1-Butanol se muestran a continuación. El porcentaje representado es en masa:

*Tabla 6: Valores obtenidos del diagrama de equilibrio añadiendo 2,3-BDO*

	Añadido 2,3-butanodiol					
	Masa agua (g)	Masa 1-Butanol (g)	Masa 2,3-BDO (g)	%Agua	%1-Butanol	%2,3-BDO
Experimento 1	7,54	17,5	1,83	0,2807	0,6514	0,0679
Experimento 2	10,01	15,04	2,80	0,3594	0,5400	0,1006
Experimento 3	12,51	12,5	3,16	0,4441	0,4437	0,1123
Experimento 4	15,02	10,01	3,48	0,5269	0,3511	0,1220
Experimento 5	17,51	7,53	3,74	0,6083	0,2616	0,1301

*Tabla 7: Valores obtenidos del diagrama de equilibrio añadiendo agua*

	Añadido Agua					
	Masa agua (g)	Masa 1-Butanol (g)	Masa 2,3-BDO (g)	%Agua	%1-Butanol	%2,3-BDO
Experimento 6	43,12	16,26	8,75	0,6329	0,2387	0,1284
Experimento 7	25,4	18,75	6,26	0,5039	0,3720	0,1242
Experimento 8	13,57	21,3	3,79	0,3510	0,5510	0,0980

*Tabla 8: Valores obtenidos del diagrama de equilibrio añadiendo 1-Butanol*

	Añadido 1-Butanol					
	Masa agua (g)	Masa 1-Butanol (g)	Masa 2,3-BDO (g)	%Agua	%1-Butanol	%2,3-BDO
Experimento 9	10,02	2,67	1,5	0,7062	0,1880	0,1057
Experimento 10	13,02	2,20	1,51	0,7784	0,1313	0,0903
Experimento 11	16	2,39	1,51	0,8040	0,1202	0,0759
Experimento 12	19,01	2,46	1,51	0,8274	0,1069	0,0657
Experimento 13	25	2,78	1,5	0,8538	0,0950	0,0512

Graficando los datos del equilibrio con el 1-Butanol anteriormente se obtiene un diagrama ternario:

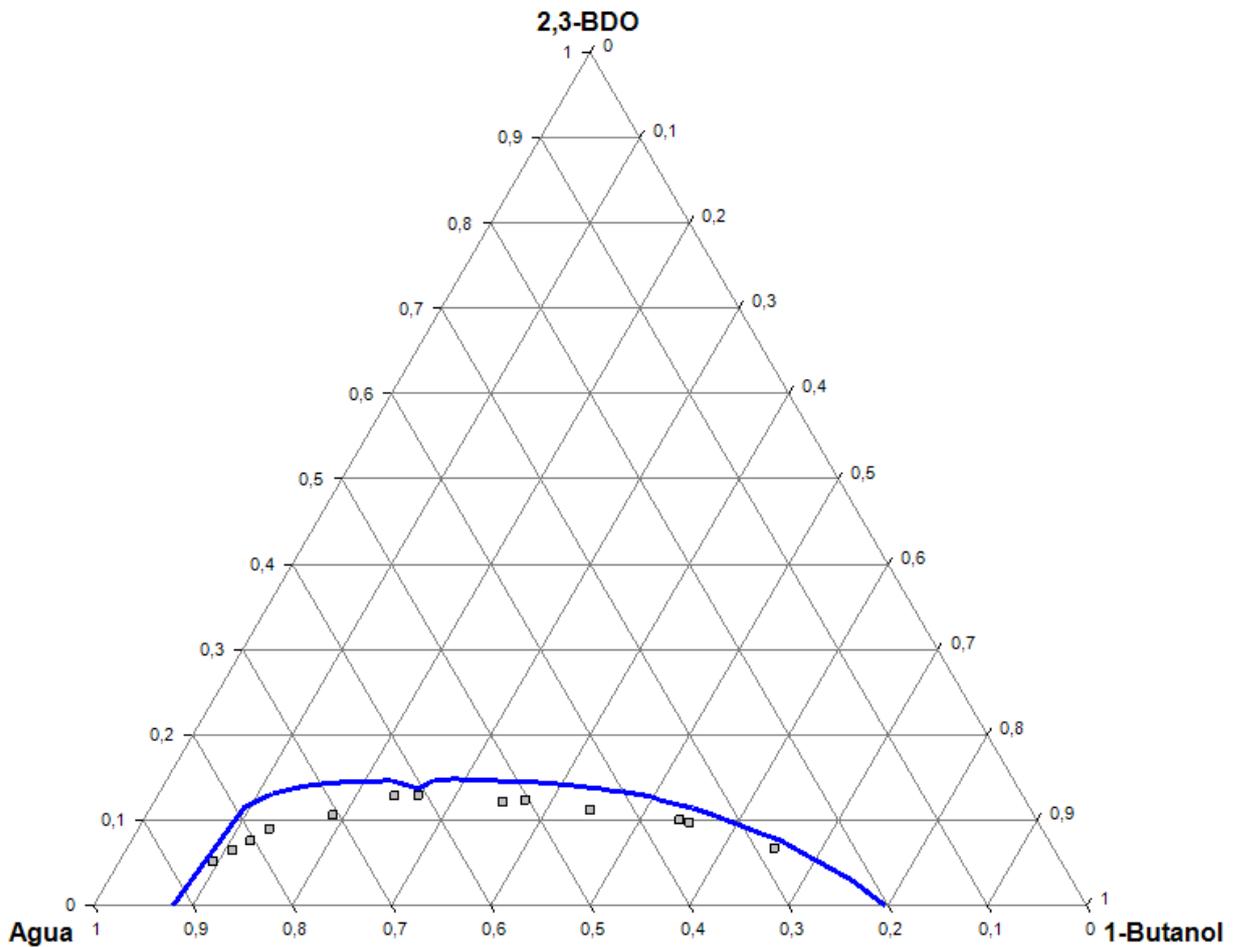


Figura 12: Diagrama de equilibrio experimental. Línea azul valores de bibliografía (UNIFAC) [17]. Cuadrados valores experimentales

Como se puede ver en la figura, los valores obtenidos se ajustan bastante bien a los predichos en bibliografía. Los valores bibliográficos son comparados de forma teórica utilizando el modelo termodinámico UNIFAC. UNIFAC utiliza los grupos funcionales de las moléculas que conforman la mezcla líquida para calcular los coeficientes de actividad. Utilizando las interacciones de cada uno de los grupos funcionales presentes en las moléculas, así como algunos coeficientes de interacción binaria, se puede calcular la actividad de cada una de las soluciones. Esta información se puede utilizar para estimar los equilibrios de los componentes, lo que resulta útil en muchos cálculos termodinámicos, como el diseño de reactores químicos y los cálculos de destilación. Tras revisar bibliografía [17], el modelo termodinámico que mejor se ajusta es el de UNIFAC. Dicho modelo termodinámico se escoge porque satisface los criterios de que la mezcla sea: polar, no electrolítica, la presión de operación es menor de 10 bar, no presenta parámetros de interacción ( $i_j$ ) y la mezcla tiene que estar en fase líquida a 25°C. Al igual que de manera teórica, el equilibrio que se obtiene usando al 1-Butanol como disolvente no es del todo prometedor. No obstante, habría que evaluar el coste de dicho disolvente.

#### 4.4.2. Diagrama de equilibrio sistema 2-Etil-2-Hexanol-Agua-2,3-Butanodiol

Los datos del diagrama de equilibrio para el sistema ternario con 2-Etil-1-Hexanol se muestran a continuación. El porcentaje representado es en masa:

Tabla 9: Valores obtenidos del diagrama de equilibrio añadiendo 2,3-BDO

	Añadido 2,3-Butanodiol					
	Masa agua (g)	Masa Etil hexanol (g)	Masa 2,3-BDO (g)	%Agua	%Etil hexanol	%2,3-BDO
Experimento 1	7,88	17,52	13,46	0,2028	0,4508	0,3464
Experimento 2	10,03	15	16,67	0,2405	0,3597	0,3998
Experimento 3	12,52	12,53	18,59	0,2869	0,2871	0,4260
Experimento 4	15,01	10,01	18,23	0,3471	0,2314	0,4215
Experimento 5	17,5	7,51	16,12	0,4255	0,1826	0,3919

Tabla 10: Valores obtenidos del diagrama de equilibrio añadiendo agua

	Añadido Agua					
	Masa agua (g)	Masa Etil hexanol (g)	Masa 2,3-BDO (g)	%Agua	%Etil hexanol	%2,3-BDO
Experimento 6	2,45	8,01	4,01	0,1693	0,5536	0,2771
Experimento 7	2,59	12,01	4	0,1392	0,6457	0,2151
Experimento 8	2,82	16,02	4,05	0,1232	0,6999	0,1769
Experimento 9	3,07	20,02	4,03	0,1132	0,7382	0,1486
Experimento 10	1,55	12,06	2,01	0,0992	0,7721	0,1287
Experimento 11	1,66	14,01	2,02	0,0938	0,7920	0,1142

Tabla 11: Valores obtenidos del diagrama de equilibrio añadiendo

	Añadido 2-Etil-1-Hexanol					
	Masa agua (g)	Masa Etil hexanol (g)	Masa 2,3-BDO (g)	%Agua	%Etil hexanol	%2,3-BDO
Experimento 12	8,01	1,9	6,03	0,5025	0,1192	0,3783
Experimento 13	10,01	1,29	6,03	0,5776	0,0744	0,3480
Experimento 14	12,01	0,71	6,02	0,6409	0,0379	0,3212
Experimento 15	14	0,4	6,04	0,6849	0,0196	0,2955
Experimento 16	16	0,26	6	0,7188	0,0117	0,2695

Graficando los datos del equilibrio con el 2-Etil-1-Hexanol anteriormente se obtiene un diagrama ternario:

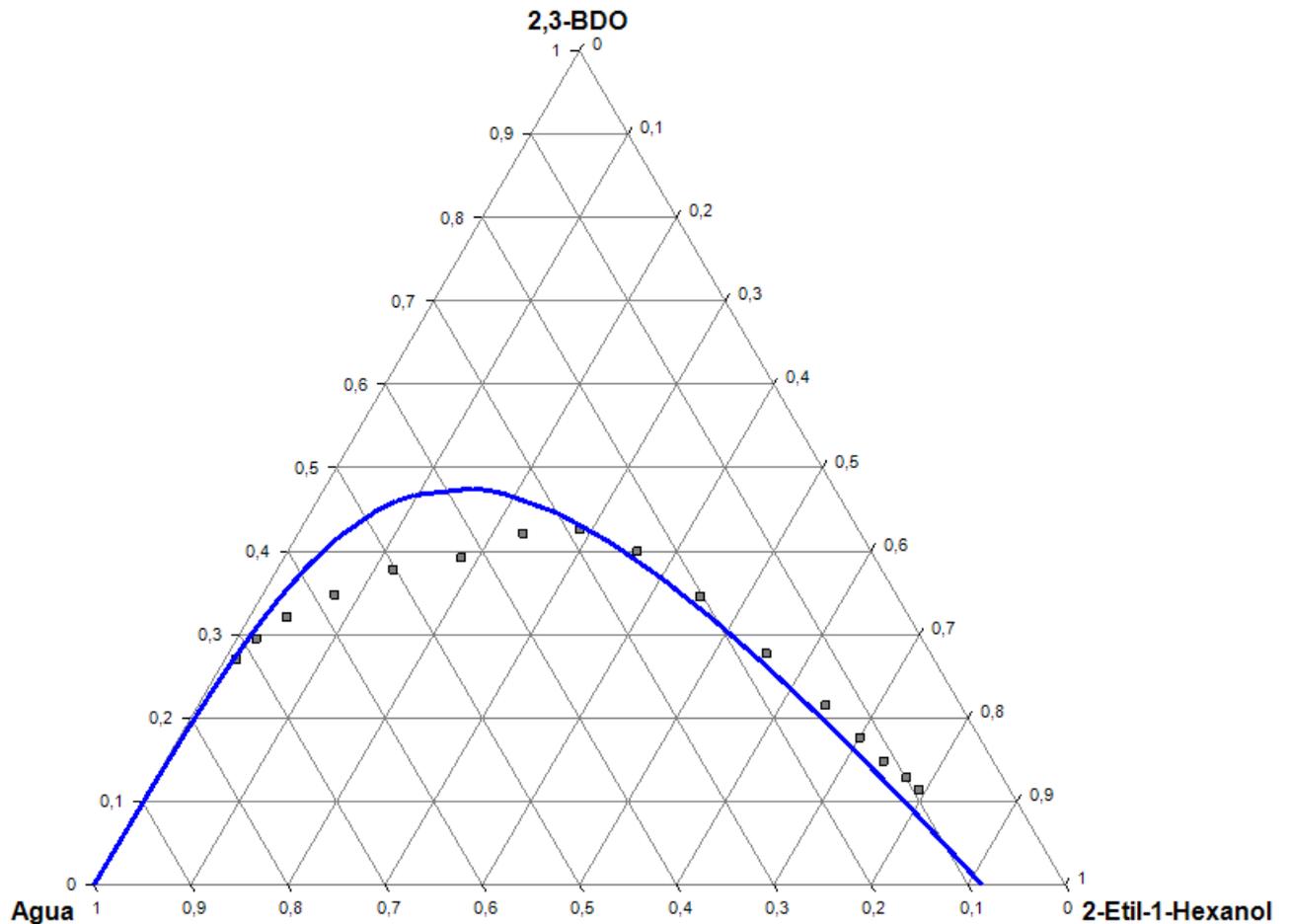


Figura 13: Diagrama de equilibrio experimental. Línea azul valores de bibliografía (UNICUAQ) [18]. Cuadrados valores experimentales

En este caso se puede ver como el diagrama es mucho más amplio lo que permite extraer más cantidad de 2,3-BDO. Los puntos se han ajustado al modelo termodinámico UNICUAQ y se han comparado con la bibliografía [18]. Este modelo termodinámico se aplica a la estimación de equilibrio entre distintas fases. Puesto que la mezcla ternaria es polar, no electrolítica, la presión de operación es menor de 10 bar, presenta parámetros de interacción ( $i_j$ ) y la mezcla tiene que estar en fase líquida a 25°C, UNICUAQ es el modelo elegido. Además, dicho modelo es la base para la estimación de los coeficientes de actividad del modelo termodinámico UNIFAC donde las moléculas se subdividen en grupos funcionales. De hecho, UNIFAC y UNICUAQ son lo mismo en caso de que se trate de un sistema en el que las moléculas no estén subdivididas. Puesto que el 2-Etil-1-Hexanol tiene el grupo funcional alcohol y el grupo funcional etilo, hace que UNICUAQ sea una mejor opción para este tipo de sistemas [18].

#### 4.4.3 Resultados del Salting Out

Para calcular la masa de 2,3-BDO presente en cada fase, se hace con la siguiente ecuación:

$$m_{2,3BDO}(g) = c_i \left( \frac{g}{L} \right) \cdot V_i(L)$$

*Ecuación 2: cálculo de la cantidad de 2,3-BDO en cada fase*

Donde  $c_i$  y  $V_i$  son las concentración y el volumen de la fase superior o la fase inferior. Las concentraciones se obtenían en g/L con la cromatografía de gases (GC). Los volúmenes anotados tenían unidades de mL, es decir, que era necesario transformarlos a L para que las unidades cuadraran. Puesto que solo se midió la concentración de una de las fases, concretamente la fase inferior, para calcular la cantidad de 2,3-BDO se hizo un pequeño balance de materia. Este balance partía de que se conocía la cantidad inicial de 2,3-BDO y la cantidad de 2,3-BDO de la fase inferior. La ecuación del balance sería:

$$m_{2,3BDO\ sup.}(g) = m_{2,3BDO\ inic.}(g) - m_{2,3BDO\ inf.}(g)$$

*Ecuación 3: Balance de materia al 2,3-BDO para conocer la cantidad de 2,3-BDO en la fase superior*

Conocida la masa de 2,3-BDO de la fase superior, es fácil determinar la concentración de dicha fase. Dividiendo la masa de 2,3-BDO entre el volumen de la fase superior, se obtiene la concentración en g/L.

$$c_{2,3BDO\ sup.} = \frac{m_{2,3BDO\ sup.}(g)}{V_{sup.}(L)}$$

*Ecuación 4: Concentración de 2,3-BDO de la fase superior*

Para poder comparar y hacerse una idea de los resultados es necesario definir una serie de parámetros. Estos son: la relación de volúmenes (R), el coeficiente de reparto (K), y el tanto por ciento de recuperación (Y). Las ecuaciones con la que se han calculado dichos parámetros son:

$$R = \frac{V_{sup.}(mL)}{V_{inf.}(mL)}$$

*Ecuación 5: Relación de volúmenes*

$$K = \frac{c_{2,3BDO\ sup.} \left( \frac{g}{L} \right)}{c_{2,3BDO\ inf.} \left( \frac{g}{L} \right)}$$

*Ecuación 6: Coeficiente de reparto*

$$Y = \frac{m_{2,3BDO\ sup.}(g)}{m_{2,3BDO\ inic.}(g)} \cdot 100$$

*Ecuación 7: Porcentaje de recuperación*

#### 4.4.3.1 Resultados con el Hidrógeno Fosfato Potásico

A continuación, se presentan los valores obtenidos para los distintos experimentos realizados con el hidrógeno fosfato como sal. En primer lugar, los valores iniciales de los que se partía para hacer el experimento de salting out.

Tabla 12: Tabla con las cantidades utilizadas para el salting out con el  $K_2HPO_4$

	$K_2HPO_4$							
	S3	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11
<b>BDO (g) inicial</b>	2,53	2,51	2,52	2,51	2,5	2,53	2,52	2,57
<b>Agua (g) inicial</b>	22,5	22,5	22,52	22,51	22,5	22,51	22,5	22,51
<b>Sal (g) inicial</b>	7,51	5,77	6,73	7,55	8,47	9,53	10,49	11,71
<b>Volumen 2-propanol (ml) inicial</b>	12,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
<b>Masa 2-propanol (g) inicial</b>	10,09	5,94	5,83	6,11	6,08	6,11	6,05	6,12
<b>% de sal</b>	17,62	15,71	17,90	19,52	21,42	23,43	25,24	27,29

Los volúmenes, concentraciones y por lo tanto la cantidad de 2,3-BDO en cada fase se muestra a continuación.

Tabla 13: Volúmenes y cantidades obtenidas de 2,3-BDO con el  $K_2HPO_4$

	$K_2HPO_4$							
	S3	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11
<b>Volumen superior (ml)</b>	23	23	16	17	15	14	14	14
<b>Volumen inferior (ml)</b>	18	11	18	19	20	21	21	22
<b>Concentración inf. (g/L) BDO</b>	10,69	28,48	13,29	20,19	20,41	12,84	9,61	8,23
<b>Masa BDO inf. (g)</b>	0,19	0,31	0,24	0,38	0,41	0,27	0,20	0,18
<b>Masa BDO sup. (g)</b>	2,34	2,20	2,28	2,13	2,09	2,26	2,32	2,39
<b>Concentración sup. (g/L) BDO</b>	101,64	95,51	142,55	125,08	139,45	161,45	165,59	170,64

Haciendo uso de las ecuaciones presentadas anteriormente los parámetros de relación de volúmenes (R), coeficiente de reparto (K) y el % de Recuperación son los mostrados en la siguiente tabla

Tabla 14: Parámetros del  $K_2HPO_4$

	$K_2HPO_4$							
	17,62% (S3)	15,71% (S5)	17,90% (S6)	19,52% (S7)	21,42% (S8)	23,43% (S9)	25,24% (S10)	27,29% (S11)
<b>Relación de volúmenes R</b>	1,28	2,09	0,89	0,89	0,75	0,67	0,67	0,64
<b>K coeficiente de reparto</b>	9,51	3,35	10,72	6,19	6,83	12,57	17,23	20,74
<b>% Recuperación</b>	92,40	87,52	90,51	84,71	83,67	89,34	91,99	92,96

A continuación, se muestra una comparación de los distintos experimentos realizados con el hidrógeno fosfato potásico para poder comparar la cantidad de sal con el porcentaje de recuperación se presenta la siguiente gráfica. Encima de cada experimento se indica el % de sal utilizado sobre la masa total.

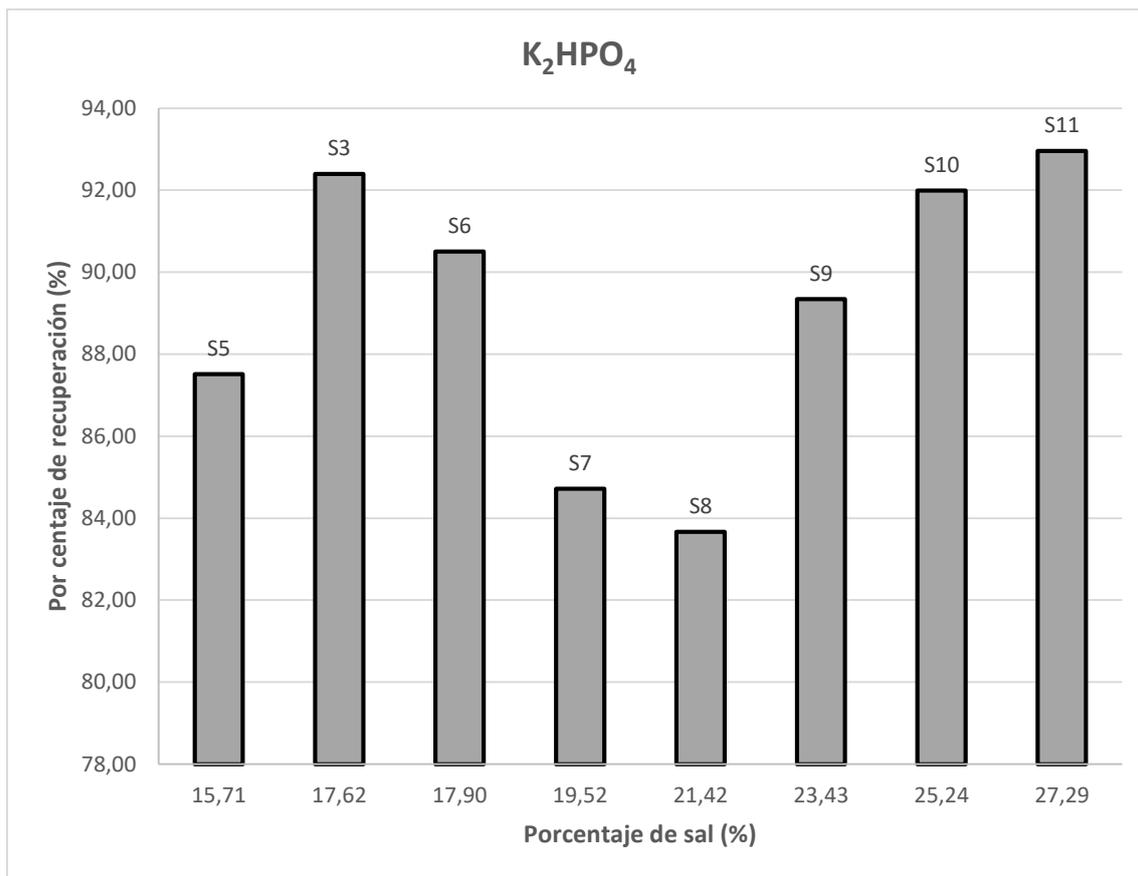


Figura 14: Comparativa de los distintas cantidades de sal y su porcentaje de recuperación con el  $K_2HPO_4$

La concentración de 2,3-BDO es más o menos constante, como se puede comprobar. La cantidad de isopropanol utilizada es siempre la misma, excepto para el experimento S3 en la que se utilizaron 12,5 mL. Por la definición de coeficiente de reparto, interesa que éste sea lo más grande posible, ya que eso se refleja en una mayor cantidad de 2,3-BDO recuperado. Por supuesto, lo mismo ocurre con el porcentaje de recuperación; interesa que sea lo más parecido al 100% posible.

Tal y como se muestra en la figura 14, la cantidad de 2,3-BDO recuperada no varía proporcionalmente con la cantidad de sal utilizada. No obstante, comparando los experimentos S3 y S11 se observa que, pese a tener un porcentaje de sal utilizado diferente, la cantidad de 2,3-BDO recuperada es muy similar. Otro caso llamativo son los experimentos S7 y S8. En este caso, el experimento S7 tiene una menor cantidad de sal, un 19,52% de sal, y sin embargo se recupera más 2,3-BDO llegando a tener un porcentaje de recuperación de 84,71 %. Por el contrario, S8 tiene un 21,42% de sal y se recupera solamente un 83,67% de 2,3-BDO.

El experimento que más cantidad de 2,3-BDO fue capaz de recuperar fue el S11. En este caso sí que se corresponde con el mayor porcentaje de sal, no obstante, el punto S3 en el que se utilizó una cantidad menor de sal, pero mayor de isopropanol no se queda muy lejos. Ambos, S3 y S11 tienen altos porcentajes de recuperación: un 92,4% para S3 y un 92,96 para S11.

#### 4.4.3.2 Resultados con el Sulfato Amónico

Al igual que antes, se muestran los valores iniciales de los que se partía para llevar a cabo los ensayos de salting out.

Tabla 15: Tabla con las cantidades utilizadas para el salting out con el  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$					
	S12	S13	S14	S15	S16	S17
<b>BDO (g) inicial</b>	2,5	2,5	2,52	2,5	2,51	2,51
<b>Agua (g) inicial</b>	22,5	22,5	22,5	22,51	22,51	22,5
<b>Sal (g) inicial</b>	5,46	6,5	7,5	12,24	8,51	9,5
<b>Volumen 2-propanol (ml) inicial</b>	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
<b>Masa 2-propanol (g) inicial</b>	5,94	6,02	5,98	5,91	5,94	5,99
<b>% de sal</b>	15,00	17,32	19,48	28,36	21,56	23,46

En este caso, los volúmenes, concentraciones y por lo tanto la cantidad de 2,3-BDO en cada fase se muestran a continuación.

Tabla 16: Volúmenes y cantidades obtenidas de 2,3-BDO con el  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$					
	S12	S13	S14	S15	S16	S17
<b>Volumen superior (ml)</b>	10	11	11	11	11	11
<b>Volumen inferior (ml)</b>	24	24	25	28	25	27
<b>Concentración inf. (g/L) BDO</b>	77,35	45,34	44,37	21,65	29,14	38,07
<b>Masa BDO inf. (g)</b>	1,86	1,09	1,11	0,61	0,73	1,03
<b>Masa BDO sup. (g)</b>	0,64	1,41	1,41	1,89	1,78	1,48
<b>Concentración sup. (g/L) BDO</b>	64,36	128,36	128,24	172,16	161,96	134,74

Volviendo a hacer uso de las mismas ecuaciones que en el apartado anterior, los parámetros obtenidos con el sulfato amónico

Tabla 17: Parámetros del  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$					
	15,00% (S12)	17,32% (S14)	19,48% (S15)	28,36% (S16)	21,56% (S17)	23,46% (S18)
<b>% de sal</b>						
<b>Relación de volúmenes R</b>	0,42	0,46	0,44	0,39	0,44	0,41
<b>K coeficiente de reparto</b>	0,83	2,83	2,89	7,95	5,56	3,54
<b>% Recuperación</b>	25,74	56,48	55,98	75,75	70,98	59,05

De la misma forma que con el hidrógeno fosfato potásico, se presenta una gráfica con los experimentos realizados con el sulfato amónico. Sobre cada experimento, está representado el porcentaje de sal inicial utilizada.

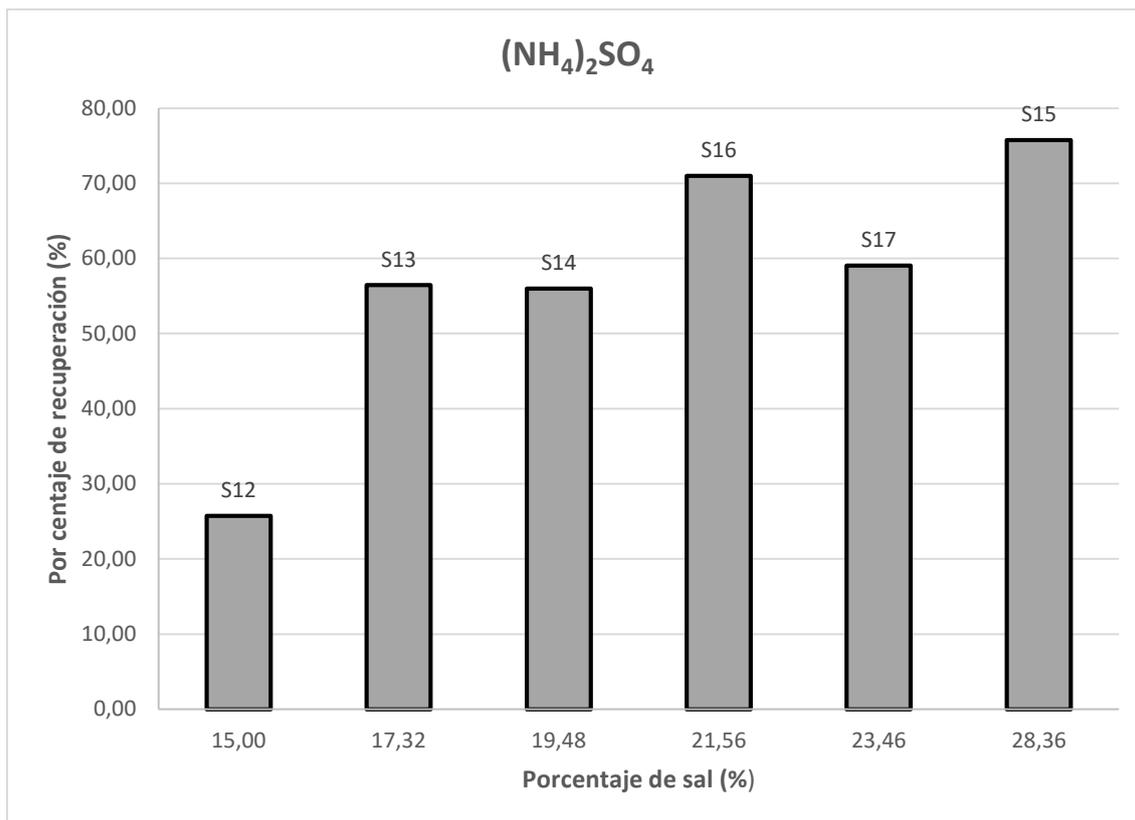


Figura 15: Comparativa de los distintas cantidades de sal y su porcentaje de recuperación con el  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

A diferencia de la otra sal, el sulfato amónico presenta unos resultados bastante peores. Las concentraciones de 2,3-BDO de las que se partía eran más o menos las mismas, es decir, unos 100 gramos de 2,3-BDO por cada Kg de disolución. Estos experimentos se realizaron con una cantidad de isopropanol constante de 7,5 mL.

En esta ocasión la cantidad máxima de 2,3-BDO recuperada es del 75% aproximadamente. Este valor dista mucho del 92% que se podía conseguir con el hidrógeno fosfato potásico. Además, la cantidad de sal utilizada es bastante mayor. Para el caso del experimento S15, se hace uso de más cantidad de sal y, además, se recupera menos cantidad de 2,3-BDO.

## 4.5 Conclusiones

Como se ha podido observar, los diagramas de equilibrio obtenidos experimentalmente se corresponden con los valores predichos por UNIFAC y UNICUAQ, los modelos termodinámicos utilizados en la bibliografía consultada. Además, se ha podido comprobar de primera mano que el diagrama de equilibrio del 2-Etil-1-Hexanol es mucho más abierto que el diagrama de equilibrio del 1-Butanol y, por lo tanto, se podrá recuperar más cantidad de 2,3-BDO. Como se verá más adelante, en el posterior apartado, las cantidades que se pueden recuperar con el proceso de extracción rondan cerca del 99%. De ello se hablará más adelante.

En vista de los resultados obtenidos, la cantidad de sal óptima es de 11,71 g de  $K_2HPO_4$  ya que se puede recuperar hasta casi un 93% de 2,3-BDO. Como se puede comprobar, con cantidades similares de  $(NH_4)_2SO_4$  se recupera mucha menos cantidad que con el  $K_2HPO_4$ .

Por lo general, los ensayos de salting out realizados con el  $K_2HPO_4$  muestran un gran porcentaje de recuperación. Además, se ha podido comprobar experimentalmente que el tiempo que tardaban en separarse la fase superior e inferior en los ensayos de salting out apenas era de unos minutos.

En vista a los datos obtenidos, se ha podido comprobar que la alternativa del salting out como método de separación de 2,3-BDO presente en caldos de fermentación es un muy buen método de purificación. El principal inconveniente es que, a día de hoy, no hay un proceso industrial para obtener el 2,3-BDO de esta manera. Por esta razón, es la extracción líquido-líquido la más utilizada [1].

## 5. Evaluación tecnoeconómica del proceso de separación por extracción líquido-líquido.

Para comprobar la viabilidad económica del proceso, se va a realizar una extracción líquido-líquido utilizando el programa de simulación ASPEN. Con esta herramienta se puede observar la variación del producto deseado, es decir el 2,3-BDO, en función de parámetros como la temperatura, el número de etapas y la concentración inicial del 2,3-BDO. Además, se va a hacer una estimación del tamaño y por lo tanto del coste de los equipos.

### 5.1 Introducción. Proceso de extracción.

El equipo utilizado es un extractor líquido-líquido en contracorriente. Posteriormente, se diseñará una etapa de destilación para obtener la máxima pureza posible del 2,3-BDO. El diagrama de bloques del proceso sería:

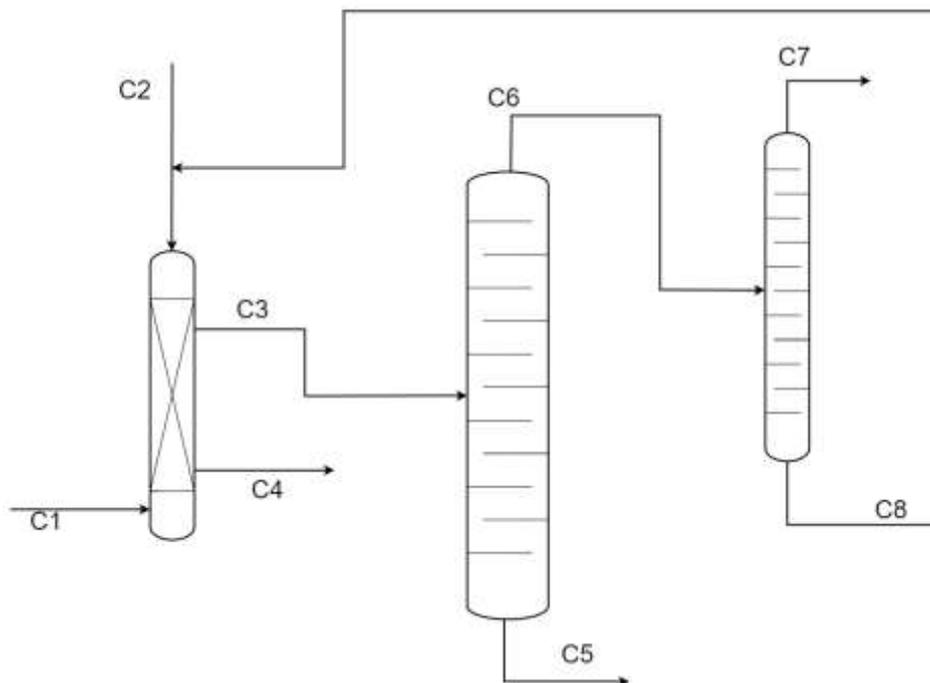


Figura 16: Diagrama de bloques del proceso

Entra una corriente C1 al extractor proveniente de un caldo de fermentación con una cierta concentración de 2,3-BDO que se va a purificar. Para realizar la extracción, entra una corriente de disolvente C2. Una vez separadas las fases, se obtiene una corriente C3 llamada extracto y una corriente C4 llamada refinado. El refinado tiene una gran cantidad de agua y una pequeña fracción de 2,3-BDO. El extracto es rico en 2,3-BDO y disolvente. Es precisamente esta corriente la que se lleva a una torre de destilación en la que se separa del disolvente y se obtiene la mayor pureza posible de 2,3-BDO en la corriente C5 (Colas). El disolvente se recircula tras una segunda destilación (C8) para eliminar el agua (C7) y así volverlo a utilizar en el proceso de extracción.

En el caso de la destilación es importante señalar que es posible que haya azeótropos. De hecho, con el 1-Butanol no hay ningún azeótropo. Sin embargo, con el 2-Etil-1-Hexanol sí que hay un azeótropo. ASPEN lo estima en:

Tabla 18: Fracción másica del azeótropo formado entre el 2,3-BDO y el 2-Etil-1-Hexanol

Temperatura (C)	2,3-BDO	2-Etil-1-Hexanol
174,712	0,457	0,543

Eso significa que ese punto no se va a poder separar lo que implica una pérdida de rendimiento a la hora de purificar al compuesto de interés. Las temperaturas de ebullición de los componentes que entran en contacto con la destilación son:

Tabla 19: Temperaturas de ebullición de los componentes del proceso

P=1 atm	2,3-BDO	2-Etil-1-Hexanol	1-Butanol
Tº Ebullición (ºC)	180,515	184,453	117,749

Se va a utilizar el modelo termodinámico de UNIFAC para el cálculo de propiedades. Como base de cálculo se toma una entrada de 100 kg/h en la corriente C1 con una composición del 30% en masa de 2,3-BDO y del 70% en masa de agua para el caso del 2-Etil-1-Hexanol y del 10% en masa de 2,3-BDO y del 90% en masa de agua para el caso del 1-Butanol. Para el disolvente se toma una base de cálculo de 100 Kg/h para el 2-Etil-1-Hexanol y 50 Kg/h para el 1-Butanol. A continuación, se muestra una tabla con los valores utilizados como bases de partida. Los valores del caso del 1-Butanol se encuentran entre paréntesis

Tabla 20: Valores tomados como base de cálculo

	C1	C2
% Agua	70/(90)	-
% 2,3-BDO	30/(10)	-
% Disolvente	-	100/(100)
Total (Kg/h)	100	100/(50)

## 5.2 Estudio de los posibles escenarios.

### 5.2.1 Escenario 1: 2-Etil-1-Hexanol como disolvente

En primer lugar, se va a estudiar el efecto que tiene el flujo másico de disolvente (2-Etil-1-Hexanol) sobre la cantidad de 2,3-BDO recuperada. Para ello se plantea un análisis de sensibilidad en ASPEN en el que se define el flujo de disolvente como variable independiente y el porcentaje de recuperación de 2,3-BDO como variable dependiente. El porcentaje de recuperación es el cociente de la cantidad final entre la cantidad inicial de 2,3-BDO. Hay que señalar que el modelo planteado no incluye la recirculación del disolvente proveniente de la torre de destilación. Simplemente se calcula a la salida del extractor (corriente C3).

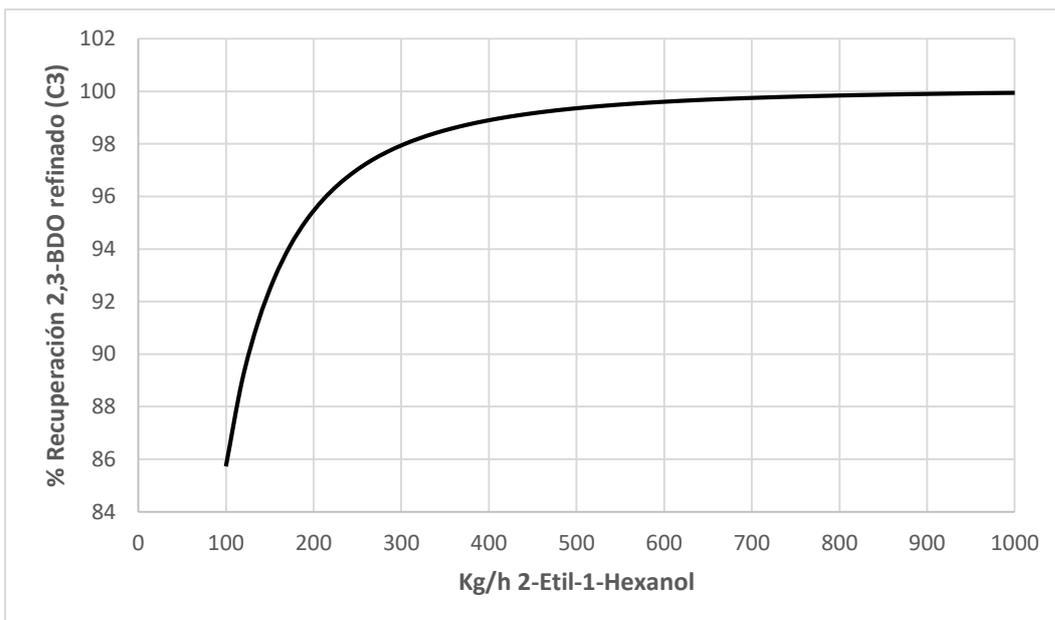


Figura 17: Relación entre la cantidad de 2-Etil-1-Hexanol y el 2,3-BDO recuperado

Como se puede observar en la figura 17, la cantidad de disolvente favorece la extracción del 2,3-BDO, sin embargo, llega un cierto valor a partir del cual la cantidad recuperada no aumenta mucho más. Con los valores tomados como bases de cálculo, la cantidad de disolvente que permitiría recuperar un alto porcentaje de 2,3-BDO, el 99,6%, rondaría los 600 Kg/h. A partir de este valor, la variación es mínima. Con 400 Kg/h de disolvente se obtiene un porcentaje considerablemente menor, de un 98,9%. Puesto que luego se va a llevar a cabo una destilación, se ha tomado el criterio de recuperar más de un 99,5% en la extracción. En este caso, se han mantenido constantes el número de etapas y la temperatura. **Son dos etapas de extracción con una temperatura de 25°C.** En cuanto al número de etapas, el porcentaje de recuperación varía de la siguiente manera:

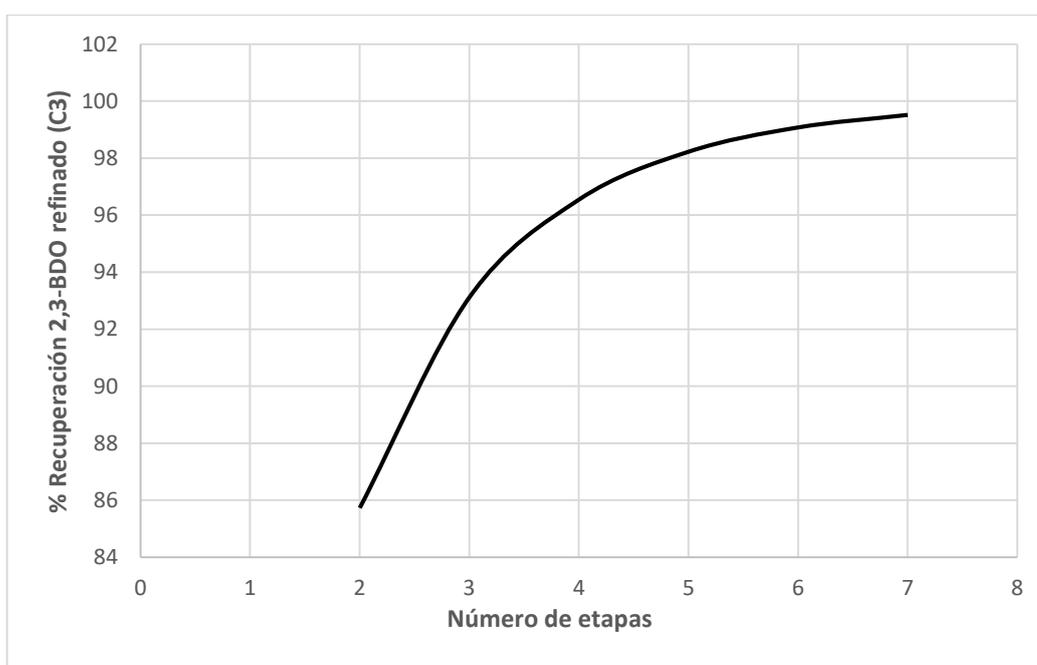


Figura 18: Relación entre el número de etapas y el 2,3-BDO recuperado (Escenario 1)

Como se puede observar, cuanto mayor sea el número de etapas mayor es el porcentaje de recuperación de 2,3-BDO. No obstante, el número de etapas máximo son siete. Como ya se ha explicado antes, la cantidad de 2,3-BDO recuperada viene condicionada por el equilibrio. Cuando se llega a las siete etapas ya se ha llegado al máximo posible por lo que, aunque aumente el número de etapas, el porcentaje de recuperación será el mismo. Para esta situación, **se ha mantenido constante la cantidad de disolvente a 100 Kg/h con una temperatura de 25°C.**

Atendiendo a la temperatura, la variación del porcentaje de recuperación es:

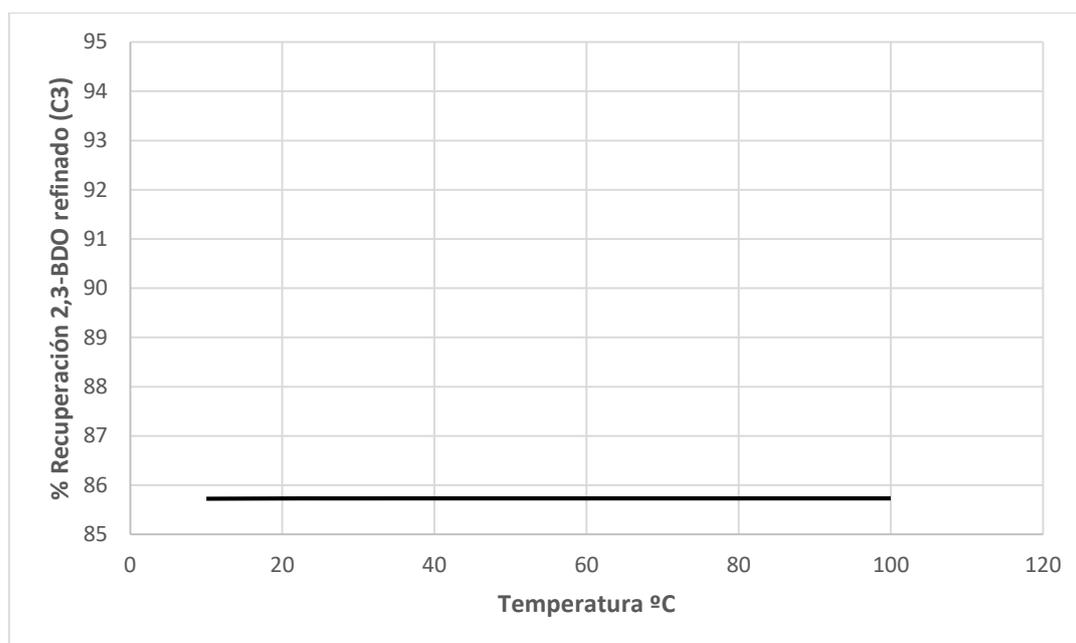


Figura 19: Relación entre la temperatura y el 2,3-BDO recuperado (Escenario 1)

Como se puede comprobar, la influencia de la temperatura es mínima en la cantidad de 2,3-BDO recuperada. **El número de etapas siguen siendo dos, y la cantidad de disolvente sigue siendo de 100 Kg/h.** Aunque sí que afecta al diagrama de equilibrio líquido-líquido, el porcentaje de recuperación apenas varía en los primeros incrementos de temperatura, hasta que llega a los 40º C donde ya no hay variación apreciable. En principio, esto es una ventaja ya que a temperaturas elevadas el coste energético sería mayor y no sería necesario gastar energía en controlar la temperatura. No obstante, la extracción se desarrolla a temperatura ambiente.

Observando las figuras 17, 18 y 19, se puede comprobar de primera mano que el porcentaje de recuperación se ve influido principalmente por la cantidad de disolvente utilizada y por el número de etapas utilizadas. Es importante recordar que el porcentaje de recuperación es el cociente de la cantidad de 2,3-BDO en el extracto (C3) dividido entre la cantidad de 2,3-BDO en la alimentación (C1). Por eso, hay que tener en cuenta que, aunque se recupere mucho 2-3BDO en el extracto, la destilación será más costosa al tener que separar mayor cantidad de disolvente. Aunque luego se planteará la recirculación del disolvente, cuanto mayor sea el flujo de entrada a la torre de destilación más costoso será el proceso. Con las etapas de extracción ocurre exactamente lo mismo: cuanto mayor sea el número de etapas mayor será el coste del equipo.

Por eso, se va graficar el porcentaje de recuperación en función del número de etapas y de la cantidad de disolvente. De esta forma se podrá ver cuál es el valor óptimo.

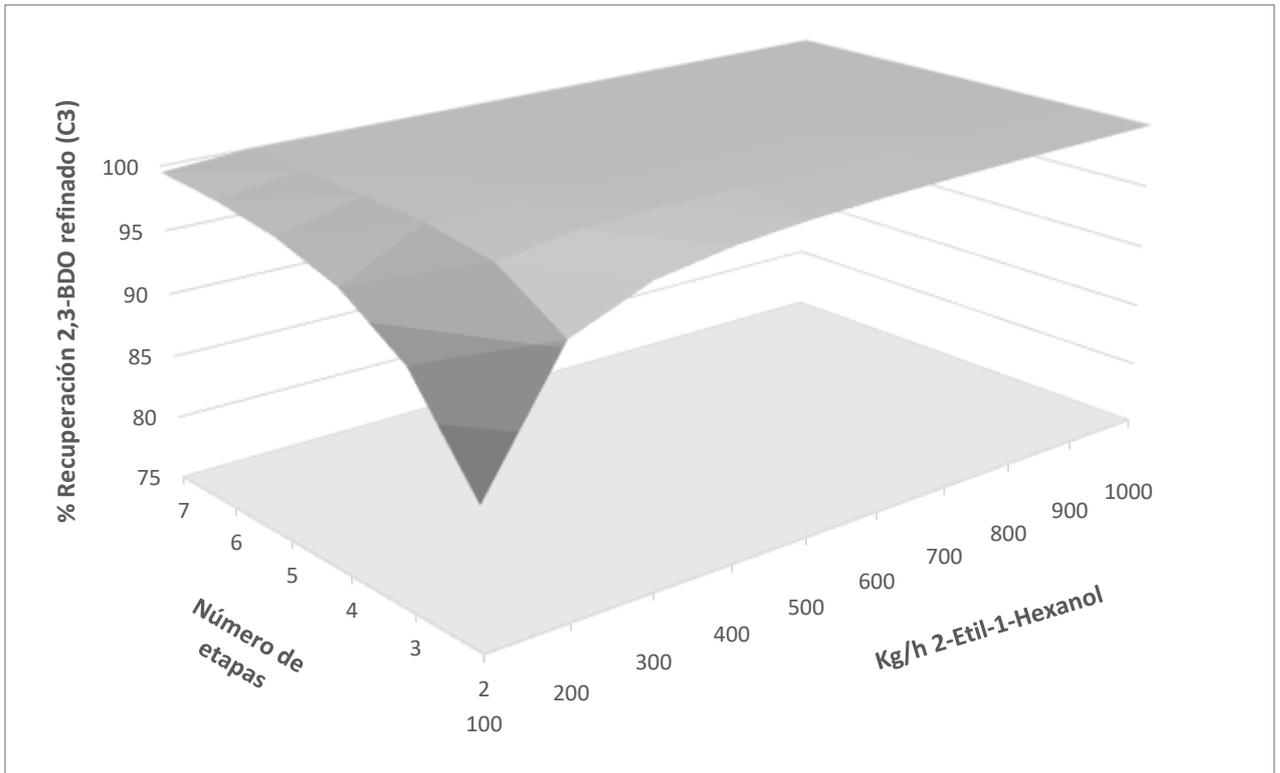


Figura 20: % recuperado de 2,3-BDO en función del número de etapas y de la cantidad de disolvente (Escenario 1)

Observando detenidamente la figura 17, se puede comprobar que el punto óptimo para llevar a cabo la extracción es de 300 Kg/h de disolvente y 4 etapas. En este punto, el porcentaje de recuperación de 2,3-BDO es del 99,93 %. De esta manera se evita el tener que utilizar etapas innecesarias además de reducir considerablemente la posterior destilación.

Es decir, que el punto óptimo utilizando como disolvente el 2-Etil-1-Hexanol es:

Tabla 21: Punto óptimo de la extracción con 2-Etil-1-Hexanol

2-Etil-1-Hexanol (Kg/h)	Número de etapas	% Recuperado 2,3-BDO
300,00	4	99,93

Hasta ahora, se ha buscado el punto óptimo sin tener en cuenta la recirculación de disolvente. Se plantea ahora el caso en el que se recircula el disolvente procedente de la torre de destilación al extractor tal y como se muestra en la figura 16. De esta forma la corriente de entrada de disolvente (C2) será mucho menor y, por lo tanto, el proceso será mucho más eficaz.

Partiendo del punto óptimo y de una temperatura de 25° C, la corriente de extracto (C3) tiene:

Tabla 22: Composición del Extracto (C3) para el escenario 1

	Extracto (C3)
<b>2,3-BDO (Kg/h)</b>	30,00
<b>Etil Hexanol (Kg/h)</b>	426,77
<b>Agua (Kg/h)</b>	29,27
<b>Total (Kg/h)</b>	486,04

En donde se puede observar que se ha recuperado prácticamente casi todo el 2,3-BDO ya que se había tomado una base de cálculo de 30 Kg/h del mismo. Puesto que se tiene este alto porcentaje de recuperación, es necesario que la fase de destilación sea igual de efectiva. Por esta razón, hay que buscar los parámetros óptimos para diseñar la torre de destilación. Tras hacer las correspondientes pruebas probando con distintos parámetros, se ha llegado a la conclusión de que la primera torre de destilación óptima cuenta con 20 etapas y la segunda con 5. Otras características de la torre:

Tabla 23: Características de las torres de destilación para el escenario 1

	Primera destilación	Segunda destilación
Calor necesario(kW)	291,10 (Rebolier) y 269,19 (Condensador)	62,82 (Rebolier) 63,89 (Condensador)
Reflujo L/V)	3,98	1,1
Número de etapas	20	5
Plato de alimentación	11	3

Tras implementar estos valores, la corriente de colas (C5) tiene una pureza del 99,1 %. Puesto que se recircula disolvente, la extracción es mucho más efectiva pudiendo recuperar prácticamente todo el 2,3-BDO en la etapa de extracción. De esta manera, aunque se esté gastando energía en recircular disolvente, se aprovecha gran cantidad del mismo y se ahorra mucho dinero en tener que comprar más disolvente.

La tabla resumen con las corrientes es:

Tabla 24: Corrientes del proceso de extracción y destilación para el escenario 1

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
2,3-BDO (Kg/hr)	30,00	0,00	30,00	0,01	29,70	0,30	0,30	0,00
Etil Hexanol (Kg/hr)	0,00	300,00	426,77	0,13	0,27	426,50	299,60	126,90
Agua (Kg/hr)	70,00	0,00	29,27	40,73	0,00	29,27	29,27	0,00
Total (Kg/hr)	100,00	300,00	486,04	40,87	29,97	456,07	329,17	126,90

## Evaluación económica

Una vez realizada el estudio técnico, se procede a realizar el estudio económico. Hay que señalar, que el proceso estudiado en el presente apartado, es solo la parte de la etapa de separación del 2,3-BDO procedente de un reactor. Puesto que el modelo planteado es a escala laboratorio, las cantidades de dinero generado de una planta industrial podrían ser de diez veces más. Se va a hacer un estudio de sensibilidad en el que se tenga en cuenta las fluctuaciones de mercado. Para ello, es necesario definir dos conceptos: el valor actual neto (VAN) y la tasa interna de retorno (TIR). Ambos se definen como:

$$VAN = \sum_{j=0}^{j=n} \frac{Q_j}{(1+r)^j}$$

*Ecuación 8: Valor Actual Neto*

$$0 = \sum_{j=0}^{j=n} \frac{Q_j}{(1+TIR)^j}$$

*Ecuación 9: Tasa interna de retorno*

Donde  $Q_j$  es el flujo de dinero de cada año, y  $r$  es la tasa interna de retorno.

El VAN es un indicador que sirve para determinar la viabilidad del proyecto. Lo que se hace es analizar los flujos de dinero a lo largo de cierto tiempo y comprobar que se obtiene beneficio. La tasa interna de retorno, el TIR, es el valor que toma  $r$  cuando el VAN se hace cero.

Los costes de los equipos, las corrientes y las necesidades energéticas han sido estimados con ASPEN. Se estudia el caso con los valores de la tabla 21. Dichos valores se presentan a continuación:

<b>Desglose equipos</b>			
<b>Equipo</b>	<b>Precio Equipo €</b>	<b>Precio Instalación €</b>	
Extractor	123200	616000	Inversión total inicial €
D1	77540	387700	
D2	15340	76700	
<b>Total</b>	<b>216080</b>	<b>1080400</b>	<b>1296480</b>
<b>Gasto anual de requerimientos energéticos (€/año)</b>			<b>39892</b>
<b>Desglose corrientes</b>			
	<b>€/kg</b>	<b>Flujo Kg/h</b>	<b>€/h</b>
<b>Disolvente</b>	2,3	300	690
<b>BDO</b>	25	29,7	742,5

*Tabla 25: Desglose de los precios de corrientes y equipos escenario 1*

Donde el precio de la instalación de los equipos se ha estimado como cinco veces el valor del equipo.

El balance con una perspectiva de diez años es:

Descripción (Miles €)	Año										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Capital inmovilizado	-1296,48										
Capital circulante		0									
Fondos invertidos	-1296,48	0									
Ventas		6504	6504	6504	6504	6504	6504	6504	6504	6504	6504
Costes		-6084	-6084	-6084	-6084	-6084	-6084	-6084	-6084	-6084	-6084
Margen Bruto		420	420	420	420	420	420	420	420	420	420
Amortización		-130	-130	-130	-130	-130	-130	-130	-130	-130	-130
Beneficio sin impuestos		290	290	290	290	290	290	290	290	290	290
Beneficio con impuestos		203	203	203	203	203	203	203	203	203	203
Fondos generados por las operaciones	-1296,48	203	203	203	203	203	203	203	203	203	203
Flujo de caja	-1296,48	-1093	-890	-687	-483	-280	-77	126	330	533	736

Tabla 26: Balance económico para el escenario 1

Donde las cantidades están expresadas en miles de euros. Lo más interesante de esta tabla son los flujos de caja, es decir, el flujo de dinero acumulado cada año. Se ha considerado un 30% del beneficio como impuestos. Representando los flujos de caja para este escenario, se puede comprobar que:

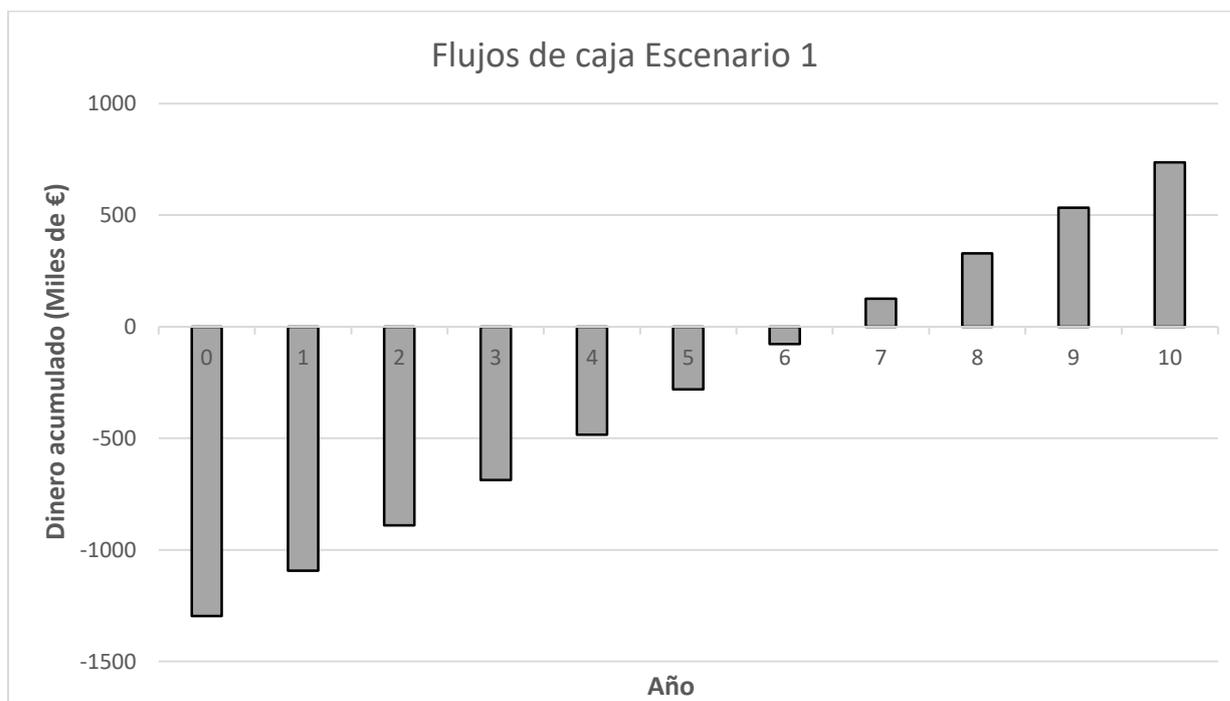


Figura 21: Flujos de caja para el escenario 1

Como se puede comprobar en la anterior figura, no es hasta el séptimo año cuando se empieza a ganar dinero y recuperar la inversión inicial. Esto es, suponiendo que todos los años los beneficios sean constantes a 203.000 € y con un precio de producto constante a 25 €/Kg. Aun así, para este caso queda demostrada la viabilidad del proceso puesto que se recupera el capital inicial invertido. Puesto que el mercado es bastante inestable, esta situación se debe analizar haciendo uso de los conceptos explicados anteriormente: el VAN y el TIR. Para este caso, los valores de ambos son:

<b>VAN</b>	518,87	(Miles de €)
<b>TIR</b>	9%	

Tabla 27: Valores del VAN y el TIR para el escenario 1

Teniendo en cuenta la inestabilidad del mercado, se plantea ahora una variación de ambos parámetros con fluctuaciones de las ventas, los costes y el capital inmovilizado. Para ello se define un factor que multiplica a las tres variables anteriores (las ventas, los costes y el capital inmovilizado). Dicho factor varía entre 0,75 y 1,25, es decir, que los tres parámetros varían entre el 75% y el 125%. A continuación, se muestra la variación del VAN en función de las ventas, los costes y el capital inmovilizado.

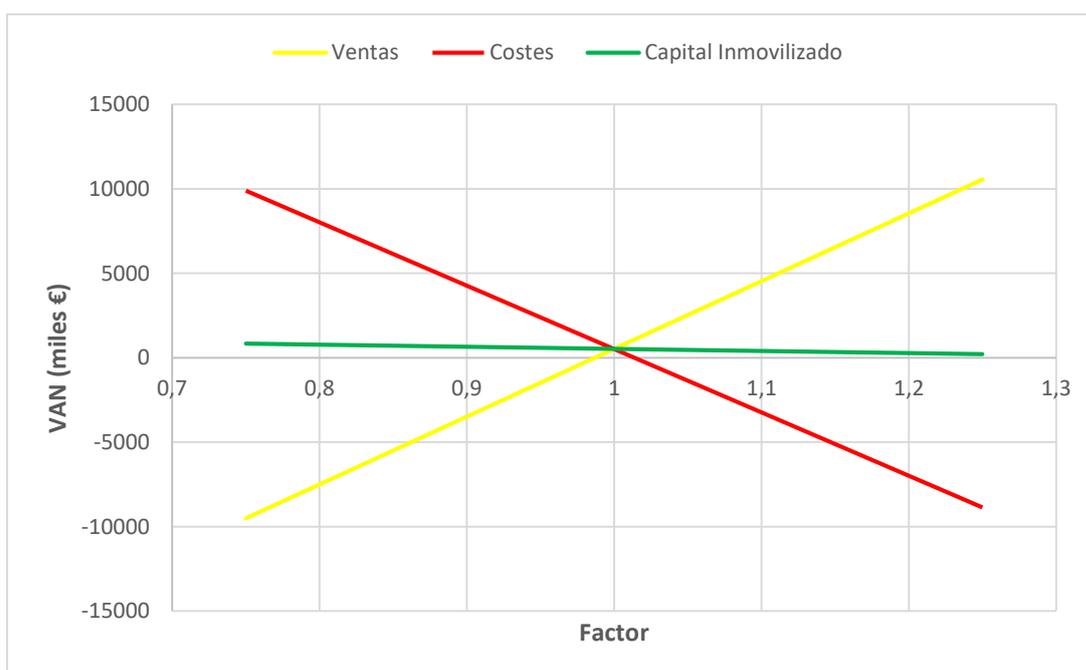


Figura 22: Variación del VAN en función de distintos parámetros en el escenario 1

Como se puede observar en la anterior gráfica, el VAN es muy sensible a la variación de los costes y las ventas, sin embargo, el capital inicial no supone una gran influencia. Para factores en las ventas menores de 1, el VAN toma valores negativos indicando así la no viabilidad del proceso. Ocurre lo mismo con factores para los costes mayores de 1; el VAN vuelve a tener valores negativos resultando en un proceso no rentable. El capital inicial, tiene un gran margen de error puesto que con un 125% de los costes iniciales, el VAN sigue siendo positivo. Eso quiere decir que el coste de los equipos podría valer un 25% más sin que el proceso dejara de ser viable.

Realizando lo mismo con el TIR se tiene que dicho parámetro varía con los costes, las ventas y el capital inicial de la siguiente manera:

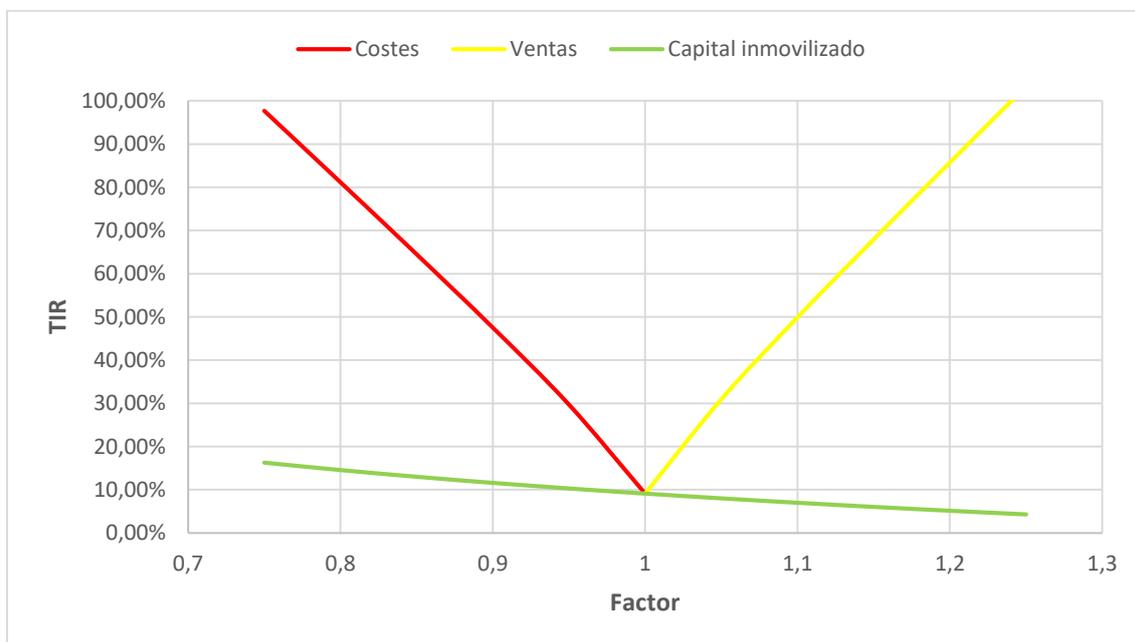


Figura 23: Variación del TIR en función de distintos parámetros en el escenario 1

En este caso, el TIR está acotado por las ventas y los costes: si se rebasa el factor por encima de 1,03, los valores que tomaría el TIR serían negativos y por lo tanto algo imposible. Lo mismo ocurre con las ventas, pero es a partir de 0,97 cuando el TIR se hace cero. De la misma manera que con el VAN, el TIR se ve muy poco influido por el capital inmovilizado, teniendo de esta manera cierto margen de error. En la imagen se ve como con un 25% más del valor inicial, el TIR todavía se mantiene por encima de cero.

Como se puede comprobar, las figuras 22 y 23 muestran como el proceso es muy sensible puesto que el margen de beneficio está muy ajustado. Como se ha dicho antes, este caso es una planta piloto. A escala industrial, estos valores obtenidos del balance económico serían mucho más elevados.

## 5.2.2 Escenario 2: 1-Butanol como disolvente

Al igual que antes, se va a estudiar la variación del % de recuperación de 2,3-BDO en función de distintos parámetros utilizados. Hay una gran diferencia con respecto al caso anterior y es que en este escenario la base de cálculo es distinta. Como ya se ha explicado anteriormente, la cantidad de 2,3-BDO recuperada viene condicionada por el equilibrio. En este caso, el equilibrio es muy estrecho y por lo tanto la cantidad de 2,3-BDO que se puede recuperar es menor. Por esta razón, se parte de una alimentación con una menor cantidad de 2,3-BDO, de lo contrario, sería imposible obtener dicho compuesto. Hay que señalar, que de momento no se tiene en cuenta la recirculación de disolvente procedente de la torre de destilación. La variación del tanto por ciento de 2,3-BDO recuperado en función de la cantidad de disolvente es:

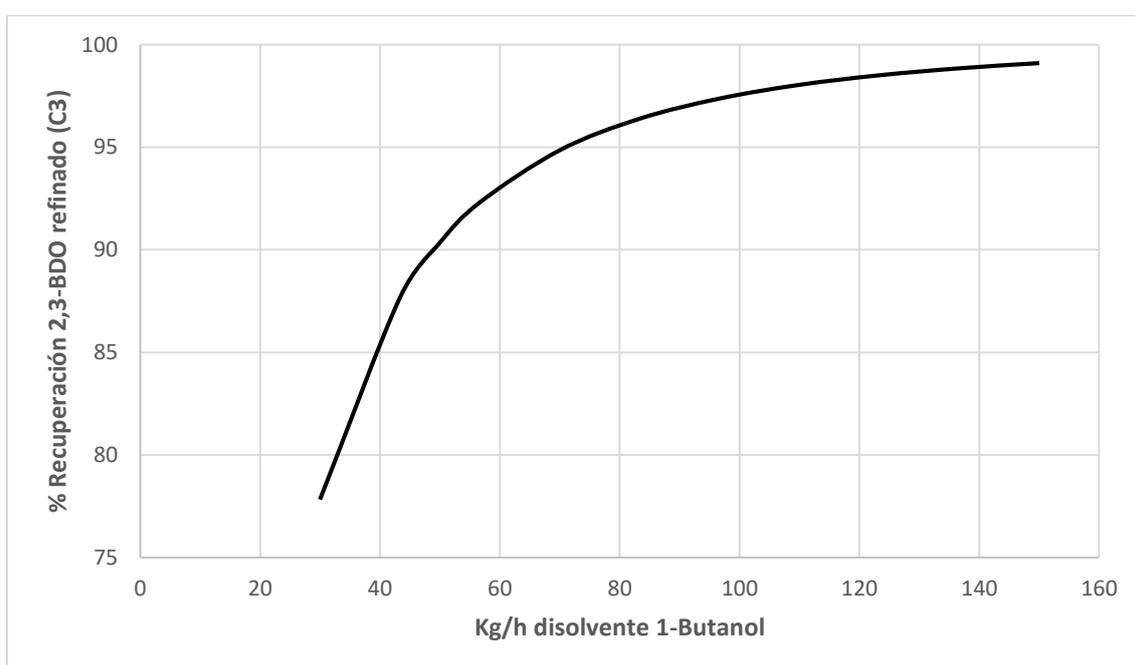


Figura 24: Relación entre la cantidad de 1-Butanol y el 2,3-BDO recuperado

Como se puede observar en la figura anterior, el % de 2,3-BDO recuperado comienza a detenerse a partir de los 140 Kg/h de disolvente alcanzando ya el 99%. A partir de este punto las variaciones son mucho más leves. Esta relación entre Kg/h de 1-Butanol y el % de recuperación se **ha hecho manteniendo el número de etapas de extracción constantes e igual a dos a una temperatura de 25°C.**

Si se aumenta el número de etapas, se aumenta la cantidad de 2,3-BDO recuperada. En este caso, se puede comprobar en la figura 22 que, a partir de las seis etapas de extracción, poco más 2,3-BDO se puede obtener. Este estudio de sensibilidad se ha hecho con la cantidad de **disolvente constante e igual a 50 Kg/h de 1-Butanol a 25°C.** La variación del parámetro estudiado es tal y como se muestra a continuación:

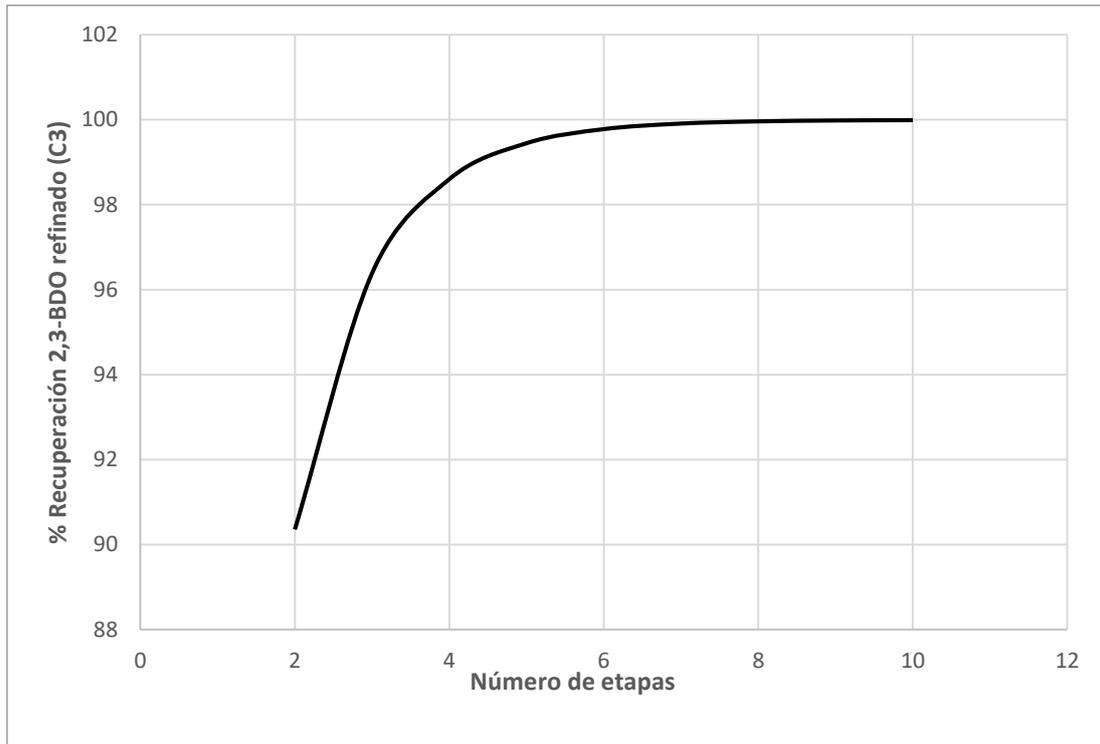


Figura 25: Relación entre el número de etapas y el 2,3-BDO recuperado (Escenario2)

El aspecto que presenta la figura 19 demuestra que la cantidad de 2,3-BDO que se obtiene depende esencialmente del equilibrio, por mucho que se intente refinar partir de la octava etapa ya se ha recuperado casi toda la cantidad posible alcanzando un valor del 99,1%.

La temperatura también afecta al equilibrio, sin embargo, es una variación mínima y por lo tanto el porcentaje de recuperación del 2,3-BDO apenas se ve afectado. **El número de etapas para este caso es de dos etapas con una cantidad de disolvente de 50 Kg/h.** Al igual que en el anterior escenario, la temperatura será la temperatura ambiente.

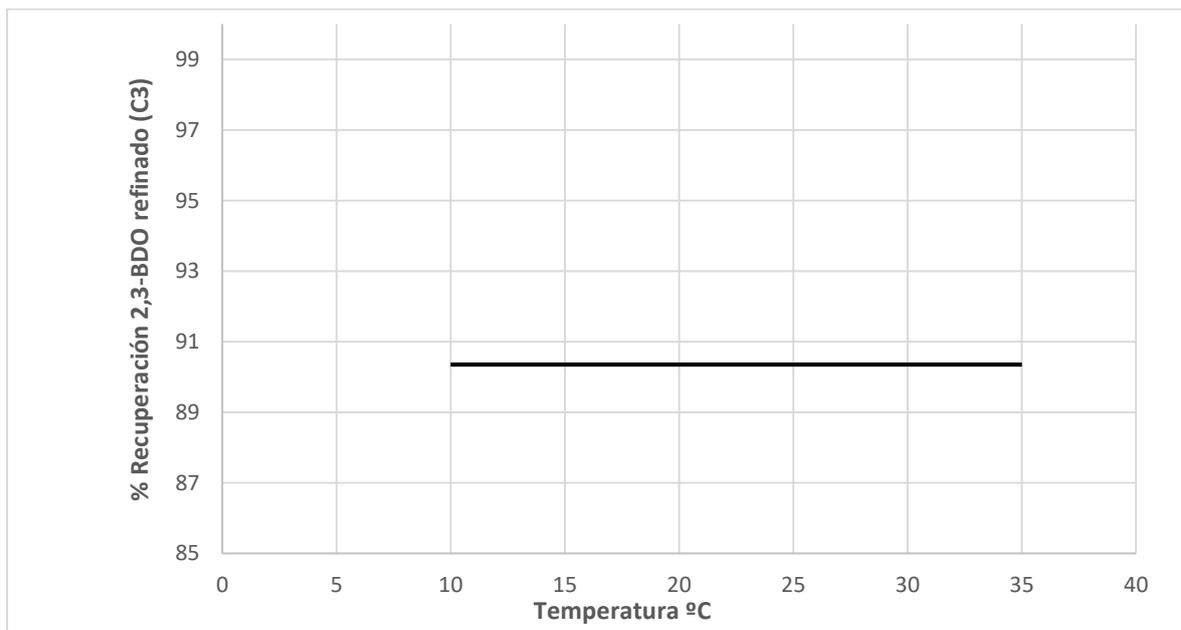


Figura 26: Relación entre la temperatura y el 2,3-BDO recuperado (Escenario 2)

De la misma manera que en el escenario 1, los principales parámetros de estudio son el número de etapas y la cantidad de disolvente utilizada. Siguiendo los mismos razonamientos que los expuestos en el anterior apartado, hay que buscar el punto óptimo del proceso. Graficando el porcentaje de recuperación en función del número de etapas y la cantidad de disolvente utilizado se tiene que:

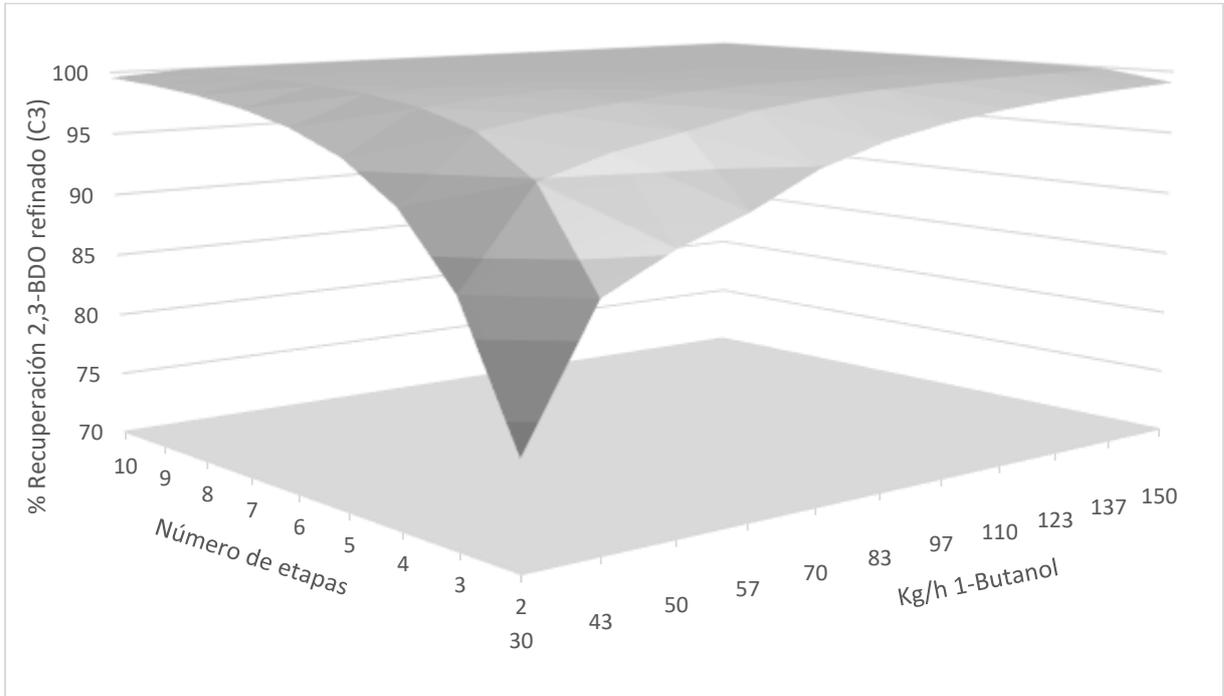


Figura 27: % recuperado de 2,3-BDO en función del número de etapas y de la cantidad de disolvente (Escenario 2)

En este caso el punto óptimo para llevar a cabo la extracción sería:

Tabla 28: Punto óptimo de la extracción con 1-Butanol

1-Butanol (Kg/h)	Número de etapas	% Recuperado 2,3-BDO
56,57	6	99,88

Partiendo de este punto, se estudia ahora el caso en el que se recircula el 1-Butanol para aprovechar así al máximo la cantidad de disolvente. Al igual que en el proceso anterior, de esta forma se consigue ahorrar una gran cantidad de disolvente.

Partiendo del punto óptimo, se obtiene una corriente de extracto (C3):

Tabla 29: Composición del Extracto (C3) para el escenario 2

	Extracto (C3)
<b>2,3-BDO (Kg/h)</b>	9,99
<b>1-Butanol (Kg/h)</b>	50,99
<b>Agua (Kg/h)</b>	21,47
<b>Total (Kg/h)</b>	82,45

Con este disolvente, aunque la cantidad de 2,3-BDO obtenida es limitada, tiene un gran porcentaje de recuperación. Se recuperan 9,99 Kg/h de los 10 Kg/h de los que se partía como base de cálculo. De la misma manera que antes, se han probado distintos parámetros de las torres de destilación resultando tener las siguientes características:

Tabla 30: Características de las torres de destilación en el escenario 2

	Primera destilación	Segunda destilación
Calor necesario(kW)	30,38 (Rebolier) y 24,70 (Condensador)	62,82 (Rebolier) 63,89 (Condensador)
Reflujo L/V)	0,096	1,1
Número de etapas	10	5
Plato de alimentación	5	3

Como se puede observar en la tabla de arriba, la segunda destilación es mucho más pequeña puesto que ya se han separado muchos de los componentes del proceso.

De forma parecida al anterior escenario, la corriente C5 tiene una pureza del 94,96%. Como se está recirculando el disolvente empleado, solo es necesario añadir otros 10,18 Kg/h de disolvente. La tabla resumen con las corrientes es:

Tabla 31: Corrientes del proceso de extracción y destilación para el escenario 2

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
<b>2,3-BDO (Kg/hr)</b>	10	0	9,99	0,01	9,99	0,00	0,00	0,00
<b>1-Butanol (Kg/hr)</b>	0	10,18	50,99	5,68	0,51	50,48	3,99	46,49
<b>Agua (Kg/hr)</b>	90	0	21,47	68,53	0,02	21,45	21,45	0,00
<b>Total (Kg/hr)</b>	100	10,18	82,45	74,22	10,52	71,93	25,44	46,49

### Evaluación económica

Al igual que antes, se va a realizar un estudio de viabilidad económica. En este caso, la tabla de costes y beneficios es:

<b>Desglose equipos</b>			
<b>Equipo</b>	<b>Precio Equipo €</b>	<b>Precio Instalación €</b>	
Extractor	184800	924000	Inversión total inicial €
D1	65980	329900	
D2	15340	76700	
<b>Total</b>	<b>326120</b>	<b>1630600</b>	<b>1596720</b>
<b>Gasto anual de requerimientos energéticos (€/año)</b>		29563	€/año
<b>Desglose corrientes</b>			
	€/kg	Flujo Kg/h	€/h
<b>Disolvente</b>	2,3	56,6	130,18
<b>BDO</b>	25	9,99	249,75

Tabla 32: Desglose de los precios de corrientes y equipos escenario 2

De la misma forma que en el escenario 1, el coste de los elementos presentados en la tabla anterior ha sido calculado con ASPEN. A diferencia de antes, el extractor tiene dos etapas más encareciendo así el valor del equipo. Sin embargo, la primera destilación es menos costosa puesto que los caudales son menores. Esto se traduce en un ahorro energético haciendo que los gastos anuales sean más bajos que en el anterior escenario. Por otro lado, la inversión inicial es menor que en el escenario 1.

De la misma manera que antes, se plantea un balance económico con vistas a diez años. Al igual que antes, los impuestos supondrían el 30% y la instalación de los equipos valdría cinco veces el valor del mismo. Las cantidades están expresadas en miles de €. Dicho balance se presenta a continuación:

Descripción (Miles €)	Año											
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
<b>Capital inmovilizado</b>	-1596,72											
<b>Capital circulante</b>		0										
<b>Fondos invertidos</b>	-1596,72	0										
<b>Ventas</b>		6504	6504	6504	6504	6504	6504	6504	6504	6504	6504	6504
<b>Costes</b>		-1418	-1418	-1418	-1418	-1418	-1418	-1418	-1418	-1418	-1418	-1418
<b>Margen Bruto</b>		5086	5086	5086	5086	5086	5086	5086	5086	5086	5086	5086
<b>Amortización</b>		-160	-160	-160	-160	-160	-160	-160	-160	-160	-160	-160
<b>Beneficio sin impuestos</b>		4927	4927	4927	4927	4927	4927	4927	4927	4927	4927	4927
<b>Beneficio con impuestos</b>		3449	3449	3449	3449	3449	3449	3449	3449	3449	3449	3449
<b>Fondos generados por las operaciones</b>	-1596,72	3449	3449	3449	3449	3449	3449	3449	3449	3449	3449	3449
<b>Flujo de caja</b>	-1596,72	1852	5301	8750	12198	15647	19096	22545	25993	29442	32891	

Tabla 33: Balance económico para el escenario 2

Representando los flujos de caja gráficamente, se obtiene:

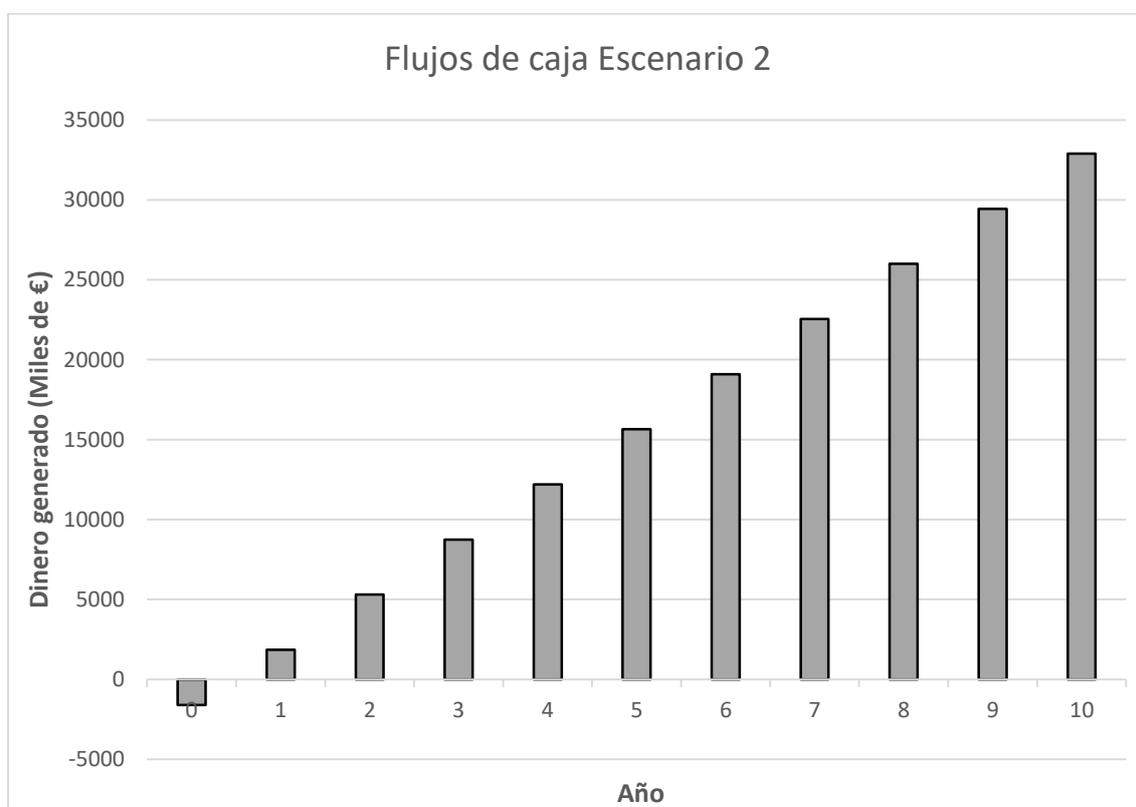


Figura 28: Flujos de caja para el escenario 2

En este caso, con los precios fijados en la tabla 32, se recupera la inversión inicial el primer año. Esto es gracias a que se utiliza muchos menos disolvente. Aun obteniendo menos cantidad de 2,3-BDO, el beneficio es mucho mayor, de 3449000 € anuales. Esto es porque los costes anuales de necesidades energéticas y materias primas (el 1-Butanol), suponen unos 1418000 € al año. Debido a esto, se obtiene más beneficio en este segundo escenario resultando en unos flujos de caja que permiten recuperar antes la inversión inicial. En vista a la figura 28, queda demostrada la viabilidad económica del proceso.

Al igual que antes, se calculan el VAN y el TIR, resultando ser:

VAN	28805,82	Miles de €
TIR	216%	

Tabla 34: Valores del VAN y el TIR para el escenario 2

Datos que demuestran la gran rentabilidad de este escenario. Con un VAN de 28,8 Millones de € y un TIR del 216%, avalan el gran beneficio que se obtiene.

Volviendo a realizar el estudio de sensibilidad, se tiene que el VAN puede variar al igual que antes: con las ventas, los costes y el capital inmovilizado. De la misma manera que antes, se define un factor que varía de 0,75 a 1,25 y multiplica a las variables. Es decir, que se estudia la fluctuación del VAN con un 25% más de los costes, las ventas y el capital inicial y un 25% menos de los costes, las ventas y el capital inicial. Graficando el VAN en función de las tres variables queda:

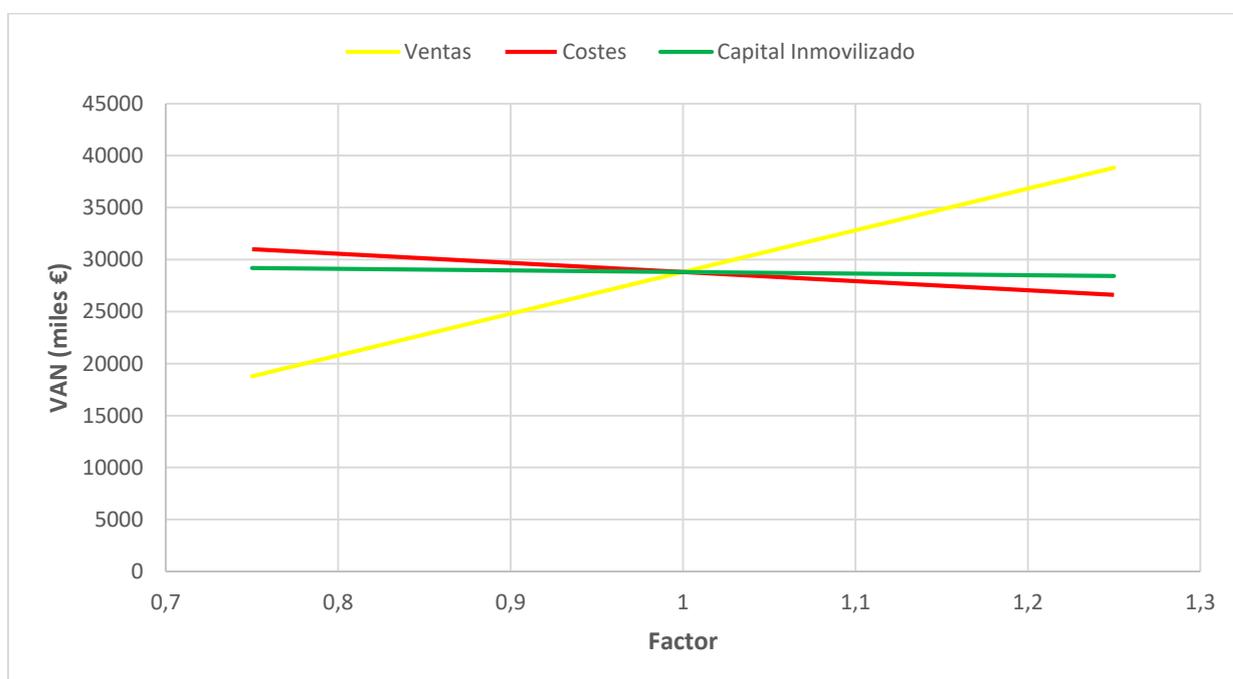


Figura 29: Variación del VAN en función de distintos parámetros en el escenario 2

En este caso, el modelo económico es más consistente puesto que hay un mayor margen de beneficio. Como se puede ver en la figura anterior, el VAN no toma valores negativos. Esto hace que el proceso sea rentable. En el peor de los casos estudiado, cuando el factor de ventas es del 75% el VAN tiene un valor de 18,7 millones de €. Eso se traduce en que el precio del 2,3-BDO podría bajar más de un 25% y que el proceso siguiera siendo viable. Por otro lado, aunque los costes aumentaran un cuarto de su valor más, el VAN todavía estaría en torno a 26,6 millones de €. Al igual que en antes, en este escenario el capital inmovilizado no supone una gran influencia en el VAN.

Haciendo lo mismo con el TIR se tiene:

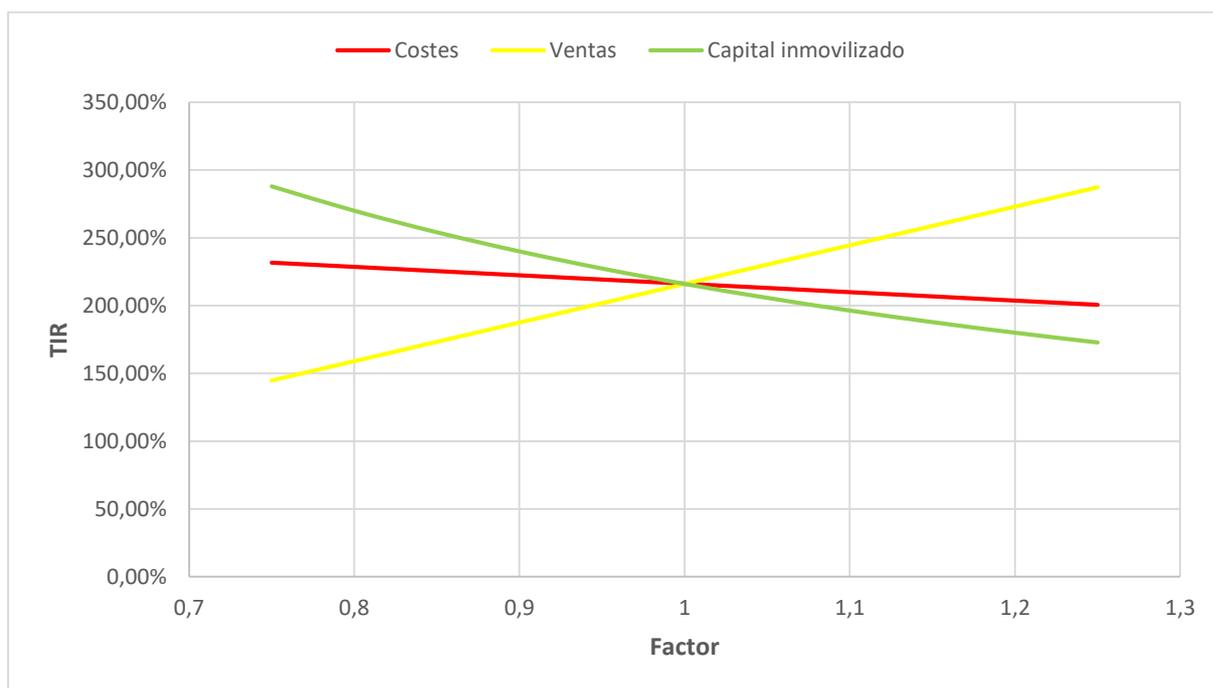


Figura 30: Variación del TIR en función de distintos parámetros en el escenario 2

De la misma manera que con el VAN, puesto que hay un margen de beneficio muy grande, el TIR toma valores muy elevados. Puede llegar a disminuir hasta un 144% para un factor del 75% en las ventas. No obstante, sigue siendo un valor muy elevado lo que da estabilidad al modelo económico. En esta ocasión, a diferencia del anterior caso los costes no suponen tanta influencia en el TIR como el capital inmovilizado. De hecho, una inversión inicial con unos costes un 25% mayor que los previstos, supondría que el TIR disminuyera hasta el 172%. Aunque, por supuesto no dejaría de ser un proceso rentable económicamente.

Esta evaluación se ha hecho para una planta piloto. A nivel industrial los valores obtenidos son mucho mayores y, por lo tanto, las cantidades de dinero también lo serían. En vista de los resultados, se puede asegurar que el 1-Butanol supone un escenario mucho más estable, es decir, que con el margen de beneficio que tiene podría soportar mejor las fluctuaciones del mercado.

### 5.3 Discusión de los escenarios.

En vista a los resultados obtenidos, se puede comprobar que el 2-Etil-1-Hexanol es mucho mejor disolvente puesto que permite extraer mucha más cantidad de 2,3-BDO: una concentración inicial de 2,3-BDO del 30% frente al 10% que es capaz de tratar el 1-Butanol. Además, hay que señalar que la etapa de destilación es mucho mejor para el caso del 2-Etil-1-Hexanol, puesto que se separa más fácilmente y por lo tanto se obtiene mayor pureza alcanzando el 99,09% de 2,3-BDO.

Los resultados obtenidos tienen sentido porque como ya se ha explicado antes, el equilibrio del 2-Etil-1-Hexanol es mucho más amplio y, por lo tanto, es posible recuperar más cantidad de 2,3-BDO. Los caudales y los equipos del primer escenario son más grandes y por lo tanto más costosos, pero es que la cantidad de 2,3-BDO recuperada es mucho mayor (29 Kg/h con el 2-Etil-1-Hexanol frente a los 9,9 Kg/h del 1-Butanol) haciendo de esta segunda opción la mejor alternativa.

No obstante, teniendo en cuenta el apartado económico, el 1-Butanol tiene unos beneficios insuperables. Como se ha podido observar, con el 2-Etil-1-Hexanol se empieza a recuperar el capital inicial a partir del séptimo año mientras que con el 1-Butanol, la inversión inicial se recupera el primer año. No solo eso, si no que el escenario dos presenta una mejor estabilidad frente a los cambios del mercado. Un elevado VAN y un alto TIR demuestran la solidez económica del escenario dos.

En conclusión, dependiendo de la cantidad que se produzca de 2,3-BDO es conveniente utilizar un disolvente u otro. Para fermentaciones con concentraciones de 2,3-BDO bajas, sería más rentable utilizar 1-Butanol. Por el contrario, con concentraciones más elevadas, se tendría que utilizar el 2-Etil-1-Hexanol ya que la cantidad recuperada viene condicionada por el equilibrio líquido-líquido y, de otra manera, no se podría llevar a cabo la extracción puesto que el 1-Butanol no tendría la capacidad de alcanzar el equilibrio y entrar en la zona de dos fases.

## 6. Conclusiones

En este trabajo se ha realizado un trabajo experimental y una búsqueda bibliográfica de las distintas alternativas existentes para purificar caldos de fermentación del 2,3-BDO. En la parte experimental, se han realizado ensayos de salting out y se han obtenido los diagramas de equilibrio de dos disolventes: el 1-Butanol y el 2-Etil-1-Hexanol. También se ha realizado un estudio tecnoeconómico comparando la eficacia de los ya mencionados disolventes.

En cuanto a la búsqueda bibliográfica, se han podido comparar los rendimientos de purificación del 2,3-BDO utilizando un proceso de membranas, una extracción líquido-líquido y un proceso de salting out. En vista a los resultados, la mejor alternativa para purificar el 2,3-BDO sería la extracción líquido-líquido. Es un proceso que obtiene purezas elevadas de 2,3-BDO además de ser un método de uso generalizado y por ello es el método que se ha elegido.

Experimentalmente, se han obtenido los diagramas del 1-Butanol y el 2-Etil-1-Hexanol. Cuanto más amplio sea el diagrama, mayor es la cantidad del 2,3-BDO recuperada. Como ya se ha dicho antes, el equilibrio del 2-Etil-1-Hexanol es mucho más amplio y por lo tanto se puede recuperar más cantidad de 2,3-BDO. Esto se traduce en que se pueden tratar flujos con más cantidad de 2,3-BDO. Es decir, que en conclusión se considera mejor disolvente para realizar la extracción el 2-Etil-1-Hexanol. De acuerdo con los ensayos realizados del salting out, se puede comprobar que los porcentajes obtenidos con el hidrógeno fosfato potásico tienen elevados porcentajes de recuperación llegando a alcanzar el 92,96%. Por otro lado, la eficacia de purificación obtenida con el sulfato amónico, no es muy elevada descartando por lo tanto esta opción. Esto quiere decir que es mejor sal el hidrógeno fosfato potásico.

Finalmente, en el estudio tecnoeconómico, se ha podido comprobar que el 2-Etil-1-Hexanol tiene una mayor capacidad de refinamiento del 2,3-BDO. Esto permite recuperar más 2,3-BDO con un extractor de 4 etapas, a 25°C y un flujo de disolvente de 300 Kg/h. Si se comparan ambos disolventes, se puede observar que el 2-Etil-1-Hexanol tiene un mejor equilibrio y así ha quedado demostrado con los datos obtenidos en el estudio tecnoeconómico. No obstante, en el balance económico se ha podido comprobar que es mucho más rentable el 1-Butanol. Entonces, la elección de uno u otro disolvente dependerá de la cantidad de 2,3-BDO procedente del caldo de fermentación. Para concentraciones bajas el 1-Butanol tiene la capacidad de alcanzar el equilibrio y además se obtiene un mayor beneficio. Por el contrario, si el caldo de fermentación tiene una mayor concentración de 2,3-BDO se tendría que utilizar el 2-Etil-1-Hexanol puesto que tiene un equilibrio más abierto y tiene la capacidad de extraer más cantidad de 2,3-BDO. De otra forma, no se podría alcanzar el equilibrio con el 1-Butanol.

## 7. Bibliografía

- [1] Segovia-Hernandez JG, Sanchez-Ramirez E, Ramirez-Marquez C, Contreras-Zarazúa G. Improvements in Bio-based Building Blocks Production Through Process Intensification and Sustainability Concepts. Elsevier; 2021 Oct 6.
- [2] Lai HC, Chang CJ, Yang CH, Hsu YJ, Chen CC, Lin CS, Tsai YH, Huang TT, Ojcius DM, Tsai YH, Lu CC. Activation of NK cell cytotoxicity by the natural compound 2, 3-butanediol. *Journal of Leukocyte Biology*. 2012 Oct;92(4):807-14.
- [3] Hsieh SC, Lu CC, Horng YT, Soo PC, Chang YL, Tsai YH, Lin CS, Lai HC. The bacterial metabolite 2, 3-butanediol ameliorates endotoxin-induced acute lung injury in rats. *Microbes and infection*. 2007 Oct 1;9(12-13):1402-9.
- [4] Shrivastav A, Lee J, Kim HY, Kim YR. Recent insights in the removal of *Klebsiella* pathogenicity factors for the industrial production of 2, 3-butanediol. *Journal of microbiology and biotechnology*. 2013;23(7):885-96.
- [5] Ji XJ, Huang H, Zhu JG, Ren LJ, Nie ZK, Du J, Li S. Engineering *Klebsiella oxytoca* for efficient 2, 3-butanediol production through insertional inactivation of acetaldehyde dehydrogenase gene. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2010 Feb;85(6):1751-8.
- [6] Thomsen MH, Thygesen A, Thomsen AB. Identification and characterization of fermentation inhibitors formed during hydrothermal treatment and following SSF of wheat straw. *Applied microbiology and biotechnology*. 2009 Jun;83(3):447-55.
- [7] Lee YG, Seo JH. Production of 2, 3-butanediol from glucose and cassava hydrolysates by metabolically engineered industrial polyploid *Saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnology for biofuels*. 2019 Dec;12(1):1-2.
- [8] Köpke M, Mihalcea C, Liew F, Tizard JH, Ali MS, Conolly JJ, Al-Sinawi B, Simpson SD. 2, 3-Butanediol production by acetogenic bacteria, an alternative route to chemical synthesis, using industrial waste gas. *Applied and environmental microbiology*. 2011 Aug 1;77(15):5467-75.
- [9] Priya A, Dureja P, Rathi R, Lal B. Comparative assessment of separation techniques for downstream processing of 2, 3-Butanediol. *Fuel*. 2021 May 15;292:120351.
- [10] Qureshi N, Meagher MM, Hutkins RW. Recovery of 2, 3-butanediol by vacuum membrane distillation. *Separation science and technology*. 1994 Aug 1;29(13):1733-48.
- [11] Davey CJ, Havill A, Leak D, Patterson DA. Nanofiltration and reverse osmosis membranes for purification and concentration of a 2, 3-butanediol producing gas fermentation broth. *Journal of Membrane Science*. 2016 Nov 15;518:150-8.
- [12] Birajdar SD, Rajagopalan S, Sawant JS, Padmanabhan S. Continuous countercurrent liquid-liquid extraction method for the separation of 2, 3-butanediol from fermentation broth using n-butanol and phosphate salt. *Process Biochemistry*. 2015 Sep 1;50(9):1449-58.
- [13] Khayati G, Pahlavanzadeh H, Vasheghani-Farahani E, Ghaemi N. (Liquid+ liquid) phase equilibria for (water+ 2, 3-butanediol+ oleyl alcohol) at T=(300.2, 307.2, and 314.2) K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2009 Feb 1;41(2):150-4.

- [14] Anvari M, Khayati G. In situ recovery of 2, 3-butanediol from fermentation by liquid–liquid extraction. *Journal of industrial microbiology and biotechnology*. 2009 Feb 1;36(2):313-7.
- [15] Chavez LG, Shazad M, Schuur B, de Haan AB. Liquid-liquid equilibrium data for the separation of 2, 3-butanediol from aqueous streams using tetraoctyl ammonium 2-methyl-1-naphthoate. *Journal of chemical thermodynamics*. 2012;55:85-91.
- [16] Li H, Zhao L, Yin S, Chen C, Liu H, Fang J. A novel isopropanol salt aqueous two-phase system and its applications for 2, 3-butanediol extraction. *Desalination*. 2021 Dec 15;520:115234.
- [17] Wu YY, Zhu JW, Chen K, Wu B, Fang J, Shen YL. Liquid–liquid equilibria of water+ 2, 3-butanediol+ 1-butanol at T= 298.15 K, T= 308.15 K and T= 318.15 K. *Fluid phase equilibria*. 2008 Mar 25;265(1-2):1-6.
- [18] Gilani HG, Khiati G, Haghi AK. Liquid–liquid equilibria of (water+ 2, 3-butanediol+ 2-ethyl-1-hexanol) at several temperatures. *Fluid phase equilibria*. 2006 Sep 15;247(1-2):199-204.