



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

Tesis

**Deshidratación de la mezcla acetona, butanol y etanol mediante
sistemas acuosos de dos fases**

Que presenta:

JOSÉ OMAR GARCÍA GÓMEZ

A la División de Estudios de Posgrado de la Facultad
de Ingeniería Química como requisito parcial
para obtener el grado de:

Doctor en Ciencias en Ingeniería Química

Directores de tesis:

Dr. Agustín Jaime Castro Montoya

Dra. Ana Alejandra Vargas Tah

Morelia, Mich.

Marzo 2023



Asunto: Impresión de Tesis.

M.P.P. Venecia Azereet Medina Ortiz.
Jefe del Departamento de Titulación de la
U.M.S.N.H.

Por este medio nos dirigimos a usted de la manera más atenta para notificarle, que después de haberle dado seguimiento al desarrollo de la tesis: "DESHIDRATACIÓN DE LA MEZCLA ACETONA, BUTANOL Y ETANOL MEDIANTE SISTEMAS ACUOSOS DE DOS FASES", después de haber revisado el manuscrito que presentó el alumno **José Omar García Gómez**, con matrícula **0851254B**, concluimos que cumple con los requisitos académicos y con lo establecido en el Reglamento General de Estudios de Posgrado para el desarrollo de su Tesis.

Por lo anterior este Comité Tutorial da el aval para su impresión final.

Directo de Tesis: Dr. Agustín Jaime Castro Montoya 01000179

Codirector: Dra. Ana Alejandra Vargas Tah 18001467

Vocales:

Dra. Ma. del Carmen Chávez Parga 07001002

Dr. José María Ponce Ortega 03002829

Dr. Marco Antonio Rito Palomares EXT23029

Atentamente.
Morelia, Michoacán a 10 de marzo 2023.

Dr. Jaime Espino Valencia
Coordinador del Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química.



V/mcpa.

DEPARTAMENTO DE POSGRADO

Agradecimientos

Señor, mi Dios, al contemplar el firmamento y las innumerables estrellas, escucho tu voz en medio de los potentes truenos y veo brillar el sol en tu senil, mi corazón se enamora por saber cuán grande eres. Escribo este apartado de agradecimientos para finalizar mi trabajo de Tesis de doctorado en ciencias en ingeniería química. Ha sido un período de aprendizaje importante en mi vida y agradezco a todas las personas que fueron adicionando a mi vida, todos son importantes en este corazón. Agradezco mucho a todos aquellos que me ayudaron a superar los desafíos académicos y de mi vida personal.

Agradezco a mi familia, gracias mamá por tu amor y cariño. Estoy muy agradecido por la confianza y cariño que me han brindado mis hermanos. Sandra, Juan Carlos y Marco Antonio quiero que sepan que estoy muy orgullosos de ustedes, recuerdo mi infancia y hoy no puedo estar más que agradecido por lo muchos que Dios nos ha dado y especialmente por permitirme aprender muchos de ustedes.

Agradecer a la División de Estudios de Posgrados de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo que mediante sus espacios, docentes, comunidad, valores y principios me han impulsado a ser profesionalmente cada día mejor. Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por apoyarme con recursos financieros necesarios durante el desarrollo de este proyecto.

Agradezco a mis asesores: Dr. Agustín Jaime Castro Montoya y Dra. Alejandra Vargas Tah, gracias por permitirme formarme académicamente en su equipo de investigación, y muchas gracias por su ayuda y apoyo para lograr este proyecto de investigación. Agradezco a los miembros de mi mesa de sinodales por su tiempo y sus valiosas aportaciones para la realización de esta tesis.

Finalmente, quiero agradecer y dedicar este resumen final de doctorado a los que ya no están. En este periodo me tuve que despedir de muchos amigos, a los que extraño mucho, y solo quiero decirles que siempre estarán en mis recuerdos. Especialmente a mi mentor, Julio Cesar Rivera Solórzano, decirle que mi ética seguirá fundamentada por su ejemplo y mi moral tendrá su presencia; no se educa a un hombre sin el ejemplo de un mentor, y tuve la oportunidad de aprender del mejor, decirle que trabajare mucho para saldar mi derecho a vivir, y muchas gracias mentor.

Amigos todos, muchas gracias.

RESUMEN

DESHIDRATACIÓN DE LA MEZCLA ACETONA, BUTANOL Y ETANOL MEDIANTE SISTEMAS ACUOSOS DE DOS FASES.

Presenta: José Omar García Gómez. Marzo 2023.

Doctorado en ciencias en ingeniería química

Director: Dr. Agustín Jaime Castro Montoya, Dra. Ana Alejandra Vargas Tah

En esta investigación se propone un proceso alternativo para la deshidratación de la mezcla acetona/butanol/etanol (ABE) mediante sistemas acuosos de dos fases (ATPS), empleando sales inorgánicas, componente-ATPS, para formar una fase concentrada rica en el bioproducto ABE, reduciendo etapas en la deshidratación convencional para operar con menos energía. Utilizando datos de la bibliografía y complementándolas con datos experimentales se diseñó un proceso alternativo de deshidratación de un caldo de fermentación, formado por el 97.50% de agua y 2.5% de ABE, en concentración másica, el cual se comparó energéticamente con el proceso de separación convencional. La base de cálculo fue de una alimentación de 312,362.12 kg/h del caldo de fermentación. Se encontró que la característica dominante en la propuesta es la recuperación de sal. Se determinó que un proceso que usa KF y K_2CO_3 eran las sales que permiten lograr una buena deshidratación, con una alta pureza y una recuperación casi total.

Se descubrió que la evaporación de efecto múltiple es un medio rentable para la recuperación de sal, ya que, aunque un salino logra ser más energéticamente eficiente aún tiene algunas cuestiones operativas a superar. El proceso de separación utilizando KF y evaporación para la recuperación de sal, en una salmuera, tienen requerimientos energéticos del 36% menores al método convencional. Con base en estos resultados, se hacen recomendaciones para optimizar el proceso propuesto para su posible uso en la recuperación de ABE de fermentaciones y también para investigar la aplicación de esta técnica de separación a otros sistemas.

Palabras clave: Proceso de deshidratación; Separación de bioproductos; Efecto salino; Equilibrio de fases; correlación de solubilidad.

ABSTRACT

DEHYDRATION OF THE ACETONE, BUTANOL AND ETHANOL MIXTURE BY MEANS OF AQUEOUS TWO PHASE SYSTEMS.

Thesis submitted by: José Omar García Gómez. March 2023.

Directed by: Dr. Agustín Jaime Castro Montoya and Dra. Ana Alejandra Vargas Tah

The use of inorganic salts as agents that form aqueous two-phasic systems (ATPS) was investigated to induce the separation of mixtures of bioproducts and water, forming two phases, one rich in bioproducts and the other rich in water and the agent-ATPS. A flow diagram of the dehydration process is analyzed to compare the energy requirements with traditional separation processes. The analyzed feed flow was based on a design of 312,362.12 kg/h composed of 97.50% water and 2.50% ABE product in mass fraction, the ABE product was studied in its mass ratio 2.5:6.5:1 of acetone, butanol and ethanol, respectively. Equilibrium data were obtained from the literature and experimentally. Different separation processes were designed and compared by energy analysis with the conventional separation technique. The salt recovery for recycling is the fundamental characteristic of the proposed dehydration, which can be achieved through a separation scheme that uses evaporation for recovery of salt, through a brine, which represents comparable energy saving of approximately 36%.

Keywords: Dehydration process; Biofuel separation, Salting-out effect; phase equilibria; inorganic salts.

ÍNDICE

RESUMEN.....	i
ABSTRACT	ii
Índice de Figuras	v
Índice de Tablas	viii
GLOSARIO.....	x
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Generalidades	1
1.2 Antecedentes	1
1.3 Estado del arte en deshidratación con sales inorgánicas	2
1.4 Estado del arte en separación de sal y agua	3
1.5 Planteamiento del problema	4
1.6 Justificación.....	5
1.7 Hipótesis.....	5
1.8 Objetivo general	5
1.9 Objetivos específicos.....	5
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	6
2.1 Fermentación ABE	6
2.2 Recuperación convencional del bioproducto ABE.....	7
2.2.1 Destilación a vacío.....	7
2.2.2 Adsorción por tamices	8
2.2.3 Gas de arrastre	9
2.2.4 Extracción por líquido-líquido.....	10
2.2.5 Pertracción	11
2.2.6 Ósmosis inversa	12
2.2.7 Pervaporación	12
2.2.8 Destilación con membranas.....	13
2.3 Comparación de los procesos de extracción.....	13
2.4 Sistemas acuosos de dos fases.....	15
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA	17
3.1 Selección de componentes-ATPS a experimentar.....	17
3.2 Medición de datos de equilibrio de fases	17
3.3 Correlación de datos experimentales.....	18

3.4 Simulación de la deshidratación de ABE por ATPS	19
3.5 Evaluación del proceso de deshidratación.....	20
CAPÍTULO 4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	21
4.1 Equilibrio de fases	21
4.1.1 Sistemas ternarios, cuaternarios y quaternarios.....	21
4.1.2 Efecto de la temperatura en el equilibrio	27
4.1.3 Componente-ATPS experimental.....	28
4.1.4 Diagramas de equilibrio.....	31
4.1.4.1 Sistema Agua - Carbonato de potasio - Bioproducto	32
4.1.4.2 Sistema Agua - Fluoruro de potasio - Bioproducto	35
4.1.4.3 Sistema Agua - Fosfato de potasio - Bioproducto	37
4.1.4.4 Sistema Agua - Fosfato dipotásio - Bioproducto.....	39
4.1.4.5 Sistema Agua - Pirofosfato de potasio - Bioproducto	40
4.1.5 Eficiencia de separación del componente-ATPS.....	41
4.1.6 Correlación de ATPS.....	46
4.2 Diseño del proceso de deshidratación	49
4.2.1 Simulación de la extracción de ABE.....	49
4.2.1.1 Empleando fluoruro de potasio	49
4.2.1.2 Empleando carbonato de potasio.....	54
4.2.2 Recuperación de la sal inorgánica	55
4.2.2.1 Evaporador	56
4.2.3 Destilación posterior	60
4.3 Comparación del proceso propuesto con el proceso convencional	62
4.3.1 Caso de estudio y variables de diseño	63
4.3.2 Diagrama de flujo	64
4.3.3 Evaluación del proceso	66
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	69
5.1 Conclusiones.....	69
5.2 Recomendaciones.....	71
REFERENCIAS	72

Índice de figuras

<i>Figura 2.1</i> Diagrama de bloques de la bioconversión	6
<i>Figura 2.2</i> Separación de ABE por destilación a vacío	8
<i>Figura 2.3</i> Separación de ABE por adsorción	9
<i>Figura 2.4</i> Separación de ABE por gas de arrastre	10
<i>Figura 2.5</i> Separación de ABE por ELL.....	10
<i>Figura 2.6</i> Separación de ABE por pertracción.....	11
<i>Figura 2.7</i> Separación de ABE por pervaporación.....	12
<i>Figura 2.8</i> Requerimientos energéticos en los procesos de recuperación: a) MJ/kg de ABE. b) MJ/kg de butanol.....	14
<i>Figura 2.9</i> Extracción y destilación para recuperar ABE.....	14
<i>Figura 2.10</i> Destilación mejorada para recuperar ABE.....	15
<i>Figura 2.11</i> Equilibrio en un ATPS usando una sal inorgánica	15
<i>Figura 3.1</i> Esquema experimental.....	18
<i>Figura 3.2</i> Alternativa de separación propuesta.....	19
<i>Figura 4.1</i> Sistema de equilibrio con fase sólida a 25°C, de agua–NaCl–Butanol	22
<i>Figura 4.2</i> Diagrama de equilibrio ternario sin fase sólida. Sistema agua–KCl–2-propanol a 25°C.....	22
<i>Figura 4.3</i> Tetraedro regular del equilibrio de fases del sistema agua–etanol–butanol–NaCl a 25°C.....	23
<i>Figura 4.4</i> Equilibrio de dos fases líquidas a 25°C del sistema agua–NaCl–butanol	25
<i>Figura 4.5 a)</i> Equilibrio de dos fases líquidas a 25°C: agua–NaCl–butanol–acetona. <i>b)</i> Efecto de la acetona en agua–butanol, representado en diagrama agua–NaCl–butanol	26
<i>Figura 4.6 a)</i> Equilibrio de dos fases líquidas a 25°C: agua–NaCl–butanol–etanol. <i>b)</i> Efecto del etanol en agua–butanol, representado en diagrama agua–NaCl–butanol	26
<i>Figura 4.7 a)</i> Representación de la curva de solubilidad de la región 2L para el sistema agua–NaCl–butanol–acetona seccionado en planos (SP): A (85% acetona + 15% agua), B ₁ (90% agua + 10% NaCl), B ₂ (87.8% agua + 12.2% NaCl), B ₃ (86% agua + 14% NaCl), C ₁ (80% butanol + 20% agua), C ₂ (82.2% butanol + 17.8% agua), C ₃ (84% butanol + 16% agua). <i>b)</i> Representación cualitativa de los planos SP1, SP2 y SP3	26
<i>Figura 4.8</i> Equilibrio de fases del sistema agua–KCl–2-propanol a diferentes temperaturas	27

Figura 4.9 Efecto de la temperatura en el equilibrio de fases: agua–butanol–NaCl	28
Figura 4.10 Efecto de la temperatura en el equilibrio de fases: agua–K ₂ HPO ₄ –etanol	28
Figura 4.11 Efecto de la temperatura en el equilibrio de fases: agua–Li ₂ SO ₄ –acetona.....	28
Figura 4.12 Comparación de sal inorgánica para extraer butanol	29
Figura 4.13 Sistema ABE(2.5:6.5:1)–Agua–K ₂ CO ₃	33
Figura 4.14 Sistema: a) Acetona–Agua–K ₂ CO ₃ , b) Butanol–Agua–K ₂ CO ₃	34
Figura 4.15 Sistema Etanol–Agua–K ₂ CO ₃	34
Figura 4.16 Sistema ABE(2.5:6.5:1)–Agua–KF.....	36
Figura 4.17 Sistema etanol–Agua–KF	36
Figura 4.18 Sistema: a) Acetona–Agua–KF, b) Butanol–Agua–KF	37
Figura 4.19 Sistema: a) ABE(2.5:6.5:1)–Agua–K ₃ PO ₄ , b) Acetona–Agua–K ₃ PO ₄	38
Figura 4.20 Sistema: a) Butanol–Agua–K ₃ PO ₄ , b) Etanol–Agua–K ₃ PO ₄	38
Figura 4.21 Sistema ABE(3:6:1)–Agua–K ₂ HPO ₄	39
Figura 4.22 Sistema: a) Acetona–Agua–K ₂ HPO ₄ , b) Butanol–Agua–K ₂ HPO ₄	39
Figura 4.23 Sistema Butanol–Agua–K ₂ HPO ₄	40
Figura 4.24 Sistema: a) ABE(2.5:6.5:1)–Agua–K ₄ P ₂ O ₄ , b) Acetona–Agua–K ₄ P ₂ O ₄	41
Figura 4.25 Sistema: a) Butanol–Agua–K ₄ P ₂ O ₄ , b) Etanol–Agua–K ₄ P ₂ O ₄	41
Figura 4.26 Recuperación de acetona respecto al porcentaje inicial de sal	43
Figura 4.27 Recuperación de butanol respecto al porcentaje inicial de sal.....	44
Figura 4.28 Recuperación de etanol respecto al porcentaje inicial de sal.....	44
Figura 4.29 Recuperación de ABE respecto al porcentaje inicial de sal.....	44
Figura 4.30 Recuperación de etanol respecto al porcentaje inicial de sal.....	45
Figura 4.31 Pureza del producto ABE respecto al porcentaje inicial de sal.....	45
Figura 4.32 Recuperación de etanol respecto al porcentaje inicial de sal.....	45
Figura 4.33 Diagrama de equilibrio de fase experimental y estimado a 25 °C para los sistemas K ₂ CO ₃ –ABE/Acetona/Butanol/Etanol–Agua.....	47
Figura 4.34 Diagrama de equilibrio de fase experimental y estimado a 25 °C para los sistemas KF–ABE/Butanol/Etanol–Agua.....	48

Figura 4.35 Diagrama de equilibrio de fase experimental y estimado a 25 °C para los sistemas $K_3PO_4/K_4P_2O_7$ -ABE-Agua.....	48
Figura 4.36 Deshidratación de ABE por ATPS.....	49
Figura 4.37 Simulación de la extracción ABE en: a) una etapa y b) dos etapas.....	50
Figura 4.38 Método de Hunter-Nash para extraer ABE en una etapa empleando KF a 25°C.....	50
Figura 4.39 Método de Hunter-Nash para extraer ABE en dos etapa empleando KF a 25°C.....	52
Figura 4.40 Análisis de sensibilidad: Concentración de KF en la salmuera contra la pureza y recuperación de ABE lograda, agua a remover de la salmuera y flujo necesario para una etapa de extracción a 25°C.....	53
Figura 4.41 Análisis de sensibilidad: Concentración de KF en la salmuera contra la pureza y recuperación de ABE lograda, agua a remover de la salmuera y flujo total S (S_1+S_2) necesario para dos etapa de extracción a 25°C.....	53
Figura 4.42 Método de Hunter-Nash para extraer ABE en una y dos etapa con K_2CO_3 a 25°C.....	54
Figura 4.43 Análisis de sensibilidad: Concentración de K_2CO_3 en la salmuera contra la pureza y recuperación de ABE lograda, y flujo total S (S_1+S_2) necesario para dos etapa de extracción a 25°C.....	55
Figura 4.44 Evaporación de simple efecto.....	58
Figura 4.45 Evaporación multiefecto: cuatro etapas.....	59
Figura 4.46 Energía requerida en la evaporación en varios efectos.....	59
Figura 4.47 Destilación de la fase orgánica.....	60
Figura 4.48 Diagrama 1: Proceso convencional para deshidratar el producto ABE.....	65
Figura 4.49 Diagrama 2: Deshidratación de ABE por ATPS y destilación.....	65
Figura 4.50 Diagrama 3: Deshidratación de ABE por ATPS y destilación utilizando un concentrador.....	65

Índice de tablas

Tabla 1.1 Sales reportadas para extraer diferentes bioproductos	3
Tabla 3.1 Variables experimentales.....	18
Tabla 4.1 Constantes de la ecuación de Setschenow y coeficientes de determinación R^2 para el sistema agua-butanol-sal	31
Tabla 4.2 Datos de equilibrio agua- K_2CO_3 -acetona-butanol-etanol a 25 °C.....	32
Tabla 4.3 Datos de equilibrio agua- K_2CO_3 -ABE (2.5:6.5:2) a 25 °C	33
Tabla 4.4 Datos de equilibrio agua-KF-acetona-butanol-etanol a 25 °C.....	35
Tabla 4.5 Datos de equilibrio agua-KF-ABE(2.5:6.5:1) a 25 °C.....	35
Tabla 4.6 Datos de equilibrio agua-KF-etanol a 25 °C.....	35
Tabla 4.7 Datos de equilibrio agua- K_3PO_4 -acetona-butanol-etanol a 25 °C	37
Tabla 4.8 Datos de equilibrio agua- K_3PO_4 -ABE (2.5:6.5:1) a 25 °C.....	38
Tabla 4.9 Datos experimentales sistema: agua- K_2HPO_4 -Etanol a 25 °C.....	40
Tabla 4.10 Constantes de Setschenow y coeficiente de determinación R^2 para el sistema agua-ABE(2.5:6.5:1)-Sal inorgánica	41
Tabla 4.11 Orden de efectividad de las sales para extraer ABE de acuerdo a la pureza, recuperación, deshidratación, porciento de ABE en fase acuosa y porciento de sal inicial ..	43
Tabla 4.12 Parámetros de interacción binaria del modelo e-NRTL-RK del sistema Acetona/Butanol/Etanol/ABE-agua- K_2CO_3 a 25°C.....	46
Tabla 4.13 Parámetros de interacción binaria del modelo e-NRTL-RK del sistema Butanol/Etanol/ABE-agua- KF a 25°C.....	47
Tabla 4.14 Fracción másica y flujos totales de la separación ABE en una etapa experimental y simulación utilizando KF a 25°C	51
Tabla 4.15 Fracción másica y flujos totales de la separación ABE en dos etapa experimental y simulación utilizando KF a 25°C	51
Tabla 4.16 Fracción másica y flujos totales de la separación ABE en una etapa experimental y simulación utilizando K_2CO_3 a 25°C	54
Tabla 4.17 Fracción másica y flujos totales de la separación ABE en dos etapa experimental y simulación utilizando K_2CO_3 a 25°C	54
Tabla 4.18 Temperatura de ebullición de la solución acuosa de KF a diferentes concentraciones obtenidos experimentalmente y estimados por el modelo e-NRTL.....	57
Tabla 4.19 Temperatura de ebullición de la solución acuosa de K_2CO_3 a diferentes concentraciones obtenidos experimentalmente y estimados por el modelo e-NRTL-RK.....	58

Tabla 4.20 <i>Propiedades físicas de componentes en la destilación, a 1 atm</i>	60
Tabla 4.21 <i>Fracción y balance másico del proceso de extracción, con KF, y empleando destilación</i>	61
Tabla 4.22 <i>Fracción y balance másico del proceso de extracción, con K₂CO₃, empleando destilación</i>	61
Tabla 4.23 <i>Demanda de energía, MJ/kg BuOH (butanol), en la destilación de la fase orgánica obtenida por KF y K₂CO₃</i>	62
Tabla 4.24 <i>Variables de diseño</i>	63
Tabla 4.25 <i>Fracción másica y balance de flujos másicos totales de caso A (método convencional)</i>	66
Tabla 4.26 <i>Fracción másica y balance de flujos másicos totales del caso B (KF con evaporación efecto múltiple)</i>	66
Tabla 4.27 <i>Fracción másica y balance de flujos másicos totales del caso D (extracción con K₂CO₃ y evaporación de múltiple efecto)</i>	66
Tabla 4.28 <i>Fracción másica y balance de flujos másicos totales del caso C (extracción con KF utilizando concentrador previo a la extracción)</i>	67
Tabla 4.29 <i>Fracción másica y balance de flujos másicos totales del caso E (extracción con K₂CO₃ empleando concentrador previo a la evaporación)</i>	67
Tabla 4.30 <i>Demanda de energía, servicios de calentamiento, entre proceso convencional y procesos mejorados (alternativas) (MJ/kg BuOH)</i>	68
Tabla 4.31 <i>Servicios de enfriamiento (MJ/kg BuOH)</i>	68
Tabla 4.32 <i>Costos de capital inicial estimados</i>	68

GLOSARIO

ATPS: Siglas de *Aqueous Two-Phase Systems*. Son los sistemas acuosos de dos fases, formadas por la mezcla de dos solutos incompatibles en una solución con alto contenido de agua.

ABE: producto o mezcla de acetona, butanol y etanol.

Biomasa: Materia orgánica que proviene de plantas y animales para producir energía o productos químicos renovables.

Bioproducto: Son productos o energía derivados de la biomasa mediante herramientas biotecnológicas.

BuOH: Butanol

Correlación de solubilidad: Proporciona una estimación cuantitativa del grado de interacción entre un solvente y un soluto.

Curva binodal: Es la curva de solubilidad que encierra, delimita o separa las regiones de equilibrio de fases, formada por todos los puntos de pliegue de las líneas de reparto.

Deshidratación: Eliminación de agua de una muestra problema. Eliminación del agua de la solución agua-ABE.

Efecto salino: Alteración de propiedades termodinámicas en una solución electrolítica producida por el aumento de la fuerza iónica. Representa la alteración de la solubilidad del bioproducto para separarlo, si se aumenta la solubilidad el efecto se conoce como *salting-in* y si disminuye se conoce como *salting-out*.

Equilibrio de fases: Coexistencia de dos o más fases en contacto físico y químico, las unas con respecto a las otras sin que produzca ninguna transferencia neta de una fase a la otra, a una cierta temperatura y presión.

Extracción: Representa la recuperación del bioproducto concentrado.

HPLC: Siglas de *High Performance Liquid Chromatography*.

Recuperación: Cantidad de bioproducto obtenido en la concentración o separación dividido por la cantidad de bioproducto en la muestra problema.

Línea de reparto: líneas que van desde la zona de la fase orgánica hasta la de la fase acuosa, relacionando el equilibrio de la fase orgánica y la fase acuosa.

NRTL: Siglas del modelo termodinámico *Non-Random Two-Liquid*.

e-NRTL: Representa al modelo termodinámico *electrolyte NRTL*.

e-NRTL-RK: Representa al modelo termodinámico *electrolyte NRTL con Redlich-Kwong*.

Pureza: Sustancia química individual que no presenta contaminantes o cuya fracción es cercana al 100%.

Proceso de deshidratación: Proceso en el cual se logra eliminar casi la totalidad del agua de una corriente de alimentación.

Separación de bioproductos: Es un proceso físico mediante el cual logra apartar los componentes de una mezcla.

UNIQUAC: Acrónimo de *universal quasichemical*.

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades

La disminución de las reservas fósiles, que por más de un siglo han sido el punto de inicio de las cadenas petroquímicas, ha llevado a la búsqueda de materias primas que sustituyan a éstas y que además no dañe al ambiente. La biomasa se alista a atender estas necesidades de energía y de más productos químicos, con la ventaja de tratarse una fuente renovable. Es de resaltar que una de las características principales de los procesos biotecnológicos es que se realizan en fase acuosa, los bioproductos se obtienen en bajas concentración, varios de los bioproductos son termosensibles y en ocasiones presentan una termodinámica no ideal, como la forman mezclas azeotrópicas, por lo que, es difícil su recuperación por vías convencionales.

La fermentación para obtener ABE es una de las más importantes transformaciones de biomasa debido a que los productos obtenidos permiten ser una alternativa al uso de derivados del petróleo, menos dañino al ambiente. El butanol posee potencial como biocombustible, lo que ha motivado a realizar investigación en este tipo de fermentación con el objetivo de superen los retos que esta presenta, que son, el obtener producciones más eficientes y en el desarrollo de métodos de recuperación energéticamente eficientes.

Es por ello, que el objetivo principal de este trabajo es evaluar la viabilidad energética de utilizar una sal inorgánica para lograr la deshidratación de un bioproducto, buscando una operación sencilla, con pocas etapas de extracción, así como también, que el funcionamiento del proceso de recuperación no tenga alta dependencia de restos fósiles, para, contribuir a esa transición del uso de productos alternativos a los derivados de petróleo.

1.2 Antecedentes

Un caldo de fermentación o una mezcla de bioproducto y agua puede ser sometidos a diferentes procesos para su separación, como la destilación (ya sea a vacío, azeotrópica o extractiva), adsorción por tamices, extracción con solventes, pervaporación o alguna otra técnica o una combinación de ambas, donde, se logra conseguir una alta pureza del bioproducto, sin embargo, estas operaciones unitarias requieren altas demandas de energía, lo que ha limitado la bioconversión a escala industrial.

Las técnicas anteriormente mencionadas se llaman técnicas convencionales, las cuales son ampliamente descritas en diferentes fuentes bibliográficas [1-8] y las cuales se resumirán en el

siguiente capítulo. En esencia, estos procesos de separación utilizan la preconcentración, mediante destilación simple, y posteriormente, en la parte crítica o dónde se forma algún azeótropo se aplica la técnica para alta purificación, donde el problema energético se da, ya sea, para crear la diferencia de potencial, de temperatura o de presión, si se usa la pervaporación, o en la energía para recircular la sustancia incorporada, si se considera a la destilación azeotrópica o extractiva, etcétera.

Una alternativa de separación, detallada por Rito-Palomares (2017) [9], son los sistemas acuosos de dos fases, conocidos como ATPS, por sus siglas en inglés de *Aqueous Two-Phase Systems*, entendidos como: sistemas bifásicos líquido-líquido en equilibrio, formados cuando al mezclar dos componentes hidrofílicos estos presentan incompatibilidad.

La formación de ATPS implica la adición de un componente formador de fases, (componente-ATPS), en este caso, sales inorgánicas, que dé como resultado una fase orgánica, rica en bioproducto, y una fase acuosa, rica en el agente formador de la fase y agua, si la extracción opera a temperatura ambiente y se logra recircular el componente ATPS utilizando energía renovable se tendrá bajos requerimientos de energía en la separación de los bioproductos.

1.3 Estado del arte en deshidratación con sales inorgánicas

El estado de avance de las investigaciones en la aplicación de sales inorgánicas para extraer bioproductos de los caldos de fermentación está centrada únicamente a la parte de equilibrio de fases, es decir, no como un proceso de separación como tal, sino, solamente al reporte de datos de equilibrio de sistemas ternarios. Se identificaron cerca de 50 sistemas de producto-agua-sal reportados en la literatura, en su mayoría reportados para el etanol, algunos pocos para 1-propanol, 2-propanol, acetona, metanol y butanol.

En la **Tabla 1.1** se mencionan las sales reportadas en la bibliografía en el equilibrio de fase de algunos alcoholes y agua, así como a la acetona. Es de resaltar que en algunos sistemas los datos de equilibrio son incompletos y falta explorar en la zona de alta pureza, sin embargo, los reportes muestran que la pureza que se alcanza en los productos individuales, en su mayoría, es arriba del 90% en fracción masa. Así también, la pureza que logran las sales tiene mejor efecto de mayor a menor para: butanol > acetona > 2-propanol > etanol, se requieren más datos de equilibrio para determinar si esta afirmación es correcta, pero, para el caso de la sal de K_2HPO_4 se cumple esta condición, donde la separación del sistema etanol/agua fue aún más efectiva en los sistemas de butanol/agua, acetona/agua y 2-propanol/agua, lo que motiva a aplicar esta idea

para la mezcla combinada de acetona/butanol/etanol (ABE) y propanol/butanol/etanol (PBE), en este estudio se aplica a la mezcla acuosa ABE.

Tabla 1.1 Sales reportadas para extraer diferentes bioproductos

	Sal inorgánica	Pureza lograda	Referencia		Sal inorgánica	Pureza lograda	Referencia
Acetona	K ₂ HPO ₄	95.47%	[21]	Etanol	K ₂ HPO ₄	67.00%	[26]
	K ₄ P ₂ O ₄	96.71%			K ₃ PO ₄	60.00%	
	K ₃ PO ₄	94.74%			NaH ₂ PO ₃	60.00%	
	K ₂ CO ₃	96.37%			Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	49.70%	[27]
Butanol	KF	98.00%	[22]		K ₃ C ₆ H ₅ O ₇	65.11%	
	K ₂ CO ₃	96.00%			NaCl	90.00%	[28]
	K ₂ HPO ₄	98.10%	[23]		NaF	90.00%	
	KBr	90.00%	[24]		KF	91.90%	[29,30]
	NaBr	91.00%			K ₂ CO ₃	90.00%	
	KI	82.00%			2-propanol	K ₂ HPO ₄	92.41%
	LiCl	77.00%		K ₄ P ₂ O ₄		93.00%	
	(NH ₄) ₂ SO ₄	96.00%	NaCH ₃ COO	86.40%		[20]	
(NH ₄)Cl	92.00%	[25]	KCH ₃ COO	88.63%			
NaCl	90.00%	[20]	Prop anol	NaCH ₃ COO	71.65%		
NH ₄ CH ₃ COO	75.91%		KCH ₃ COO	70.91%			

Adicionalmente a los sistemas con alcoholes mencionados se encuentran reportados sales para la purificación otros sistemas, como la piridina [10-11], tetrahydrofurano [12], acetonitrilo [13], trietilenglicol [14], 2,3-butanodiol [15], entre otros. Para el producto de la fermentación ABE se ha cuantificado el efecto de la sal K₂CO₃ y K₂HPO₄ [16,17], así como en un prefraccionador [18,19], de diferentes sales inorgánicas sobre su equilibrio líquido-líquido y reduciendo etapas de extracción y como consecuencia ahorrando energía en la deshidratación. En los datos reportados se observa una curva de equilibrio (curva binodal) limpias, es decir, una fase orgánica libre de sal, y una fase acuosa libre de ABE.

Para el diseño del proceso de separación de la mezcla ABE mediante ATPS se requiere obtener datos de equilibrio con una amplia variedad de sales, con lo que se pueda determinar cuáles son eficientes en la formación de las dos fases, cuál de ellas tiene mayor efecto salino en el agua, que permita mejor eficiencia en la recuperación del bioproducto, y para hacerlo rentable atender la recirculación del componente ATPS para la extracción.

1.4 Estado del arte en la separación de sal y agua

La fase acuosa del ATPS se compone de agua y la sal inorgánica, es necesario plantear una etapa de recirculación de la sal. Existen varios procesos de desalinización, que difieren en términos de costo, impacto ambiental, calidad del producto y consumo de energía. Débora *et al.* (2013) [32] plantea la desalinización del agua de mar por evaporación (destilación solar,

destilación súbita, destilación de efecto múltiple o termocompresión de vapor), cristalización (Congelación o formación de hidratos), destilación con membranas (filtración y evaporación), compresión mecánica con vapor, osmosis inversa, electrodiálisis e intercambio iónico.

La evaporación es el método elegido en la en la destilación extractiva con sales, para eliminar el agua de las sales inorgánicas. Xie *et al.* (2013, 2014, 2015) [18,19,16] utilizan evaporación de sal-agua a 110°C, para circular sales inorgánicas y hacer posible el la recuperación de ABE en un proceso utilizando un prefraccionador con efecto salino, en el cual se utiliza la sal para facilitar la destilación. Mora (2018) [33], demostró a través de un diseño preliminar los beneficios económicos, energéticos y ambientales de realizar la precipitación de sal de mar empleando un solvente orgánico y asistido por energía solar. El proceso hace uso de la filtración y la destilación por lote (*batch*). Es de resaltar que logró realizar la destilación *batch* asistiendo con energía solar a través de colector solar tipo tubo de vacío, el cual logra una temperatura de 70°C.

Las investigaciones recientes muestran una tendencia a procesos de desalación con energías renovables, donde se destaca la propuesta de Torres (2007) quién utilizó osmosis inversa mediante energía solar térmica [34], Alarcón *et al.* (2002) mostró la desalinización por evaporación múltiple efecto con energía solar [35], mientras que Santos *et al.* (2006) estudió sistemas destilación solar por membranas [36]. Tradicionalmente, se ha utilizado una salina o salobral (salino) para eliminar el agua de la sal, una técnica que evapora el agua a temperatura ambiente con un mínimo de energía a través de la acción directa de la radiación sol y el viento, lo que sugiere que ATPS sería un método de separación atractivo para la fermentación ABE, si es posible atender los desafíos de tiempo y espacio que requiere una salinas.

1.5 Planteamiento del problema

Se atenderá la deshidratación del producto ABE de un caldo de fermentación simulado. La corriente de alimentación investigada es una mezcla de 97.5% en masa de agua y 2.5% en masa de ABE, se trabajan con la composiciones de ABE formado por el 25% en masa de acetona, 65% en masa de butanol y 10% en masa de etanol, que es una mezclas típicas de los productos de fermentación de la bacteria *Clostridia*, que es un sistema de fermentación bien conocido y de interés general. Interesa descubrir la eficacia de la sal en la separación del sistema ABE/agua, determinar la eficiencia energética, así como la economía del proceso de purificación para una base de cálculo de 312,362.12 kg/h, similar al estudio de Patrascu *et al.* (2017) [48], así mismo el comparar estos resultados con sistemas similares en diferentes aplicaciones.

1.6 Justificación

Recientemente, muchos estudios se han centrado en la biotransformación para obtener productos a partir de recursos renovables. Para que estos bioproductos sean utilizados en forma industrial o comercial se requieren de altas purezas; sin embargo, en los procesos de biotransformación, estos productos se obtienen en bajas concentraciones, lo que hace necesario impulsar tecnologías que ayuden a mejorar la recuperación de bioproductos como los obtenidos del proceso de fermentación ABE. Ante esta situación, una propuesta es emplear el método de separación por ATPS que ha sido empleado con bajos requerimientos energéticos, comparados con otros procesos de separación.

1.7 Hipótesis

Al adicionar una sal inorgánica a la mezcla acuosa ABE, a condiciones normales de presión y temperatura (25°C y 1 atm), la sal actuará como un componente ATPS deshidratando el producto ABE, lo que permite el desarrollo de un proceso de separación de bajo consumo de energía.

1.8 Objetivo General

Desarrollar un proceso de deshidratación para la mezcla acuosa acetona/butanol/etanol (ABE) usando una sal inorgánica como agente formador de sistemas acuosos bifásicos.

1.9 Objetivos específicos

- Generar datos de equilibrio líquido-líquido de los sistemas ATPS.
- Evaluar la eficiencia en la separación el proceso de deshidratación propuesto en el simulador Aspen Plus.
- Comparar requerimientos energéticos del método propuesto con tecnología convencional.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1 Fermentación ABE

La fermentación ABE es un proceso de transformación bioquímica que convierte la biomasa en acetona, n-butanol y etanol. Este tipo de fermentación requiere microorganismos anaerobios. Dependiendo del microorganismo utilizado y de las condiciones del proceso fermentativo, estos bioproductos se encuentran en la proporción 3:6:1 [37,38], respectivamente. La metodología utilizada en la producción de bioproductos es el descrito en el diagrama de la **Figura 2.1**.

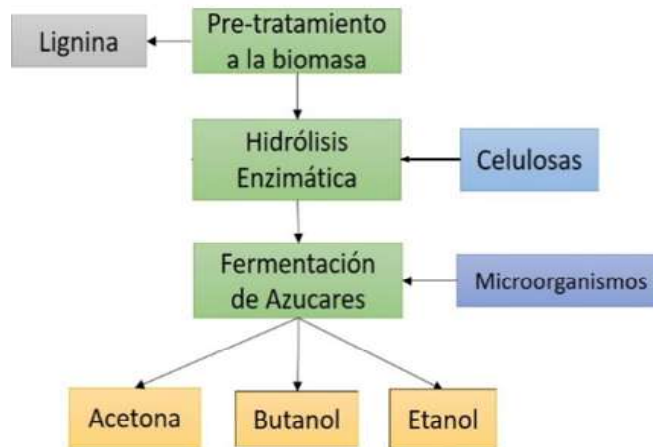


Figura 2.1 Diagrama de bloques de la bioconversión

La fermentación ABE emplea una cepa perteneciente a la clase de bacterias *Clostridias*, que consumen sacarosa, fructosa, glucosa, manosa, lactosa, dextrina, almidón, glicerol, pentosas (xilosa, arabinosa) [39]. La producción ABE por fermentación sufre de bajos rendimientos, generados principalmente por la alta toxicidad del butanol. Existen diferentes alternativas en investigación para mejorar la fermentación, se han propuesto diferentes sustratos, nuevos métodos de pretratamientos, nuevas condiciones de hidrolizado, nuevas bacterias o nuevas modificaciones a las bacterias, con la finalidad de aumentar las eficiencias en la producción.

También se han explorado métodos de recuperación y purificación de los productos para hacer de la fermentación ABE un proceso económicamente atractivo. Hasta el momento no se ha encontrado un método que disminuya los altos requerimientos energéticos que hagan a este proceso atractivo para su aplicación a escala industrial. Fermentadores integrados con técnicas de recuperación para remover selectivamente el butanol, reactores integrados con suplemento de ácidos elevan la productividad volumétrica del reactor, reducen el consumo de energía en la separación y mejoran el consumo de sustrato [40].

De las técnicas de recuperación, se especula que la separación por ATPS es muy prometedora porque no es perjudicial para los microorganismos y tiene un bajo consumo de energía, no obstante, para determinar la viabilidad de esta tecnología, es necesario asimilar mejor, es decir, realizar pruebas experimentales, tanto de manera interna (integración fermentación-separación) como externa (fermentar y después separar), para determinar el agente formador de fase que permita una buena eficiencia, determinar los rendimientos alcanzables, realizar análisis económicos y optimizar las condiciones del sistema híbrido de fermentación y separación.

2.2 Recuperación convencional del bioproducto ABE

Con la intención de hacer de la fermentación ABE un proceso económicamente atractivo, se han sugerido varias técnicas de recuperación de bioproductos a partir de los caldos de fermentación, entre estos se incluyen la destilación por arrastre con gas, pervaporación, extracción con membranas, adsorción y ósmosis inversa. Sin embargo, ninguno ha sido trabajado a nivel industrial.

Mediante la destilación convencional se logra concentrar a un 40-45 % (masa) de butanol, debido a que se forma un azeótropo con el agua. Después se aplica alguna técnica de separación, como los métodos de pervaporación expuestos por Kujawska *et al.* (2015) [40]. Los sistemas integrados, expuestos por Grisales (2012) [41], también han logrado buenos resultados en la purificación de ABE. A continuación, se describen los métodos de deshidratación con buenos resultados para la fermentación ABE.

2.2.1 Destilación a vacío

Este proceso se muestra en la **Figura 2.2**. Roffler *et al.* (1997) [42] propone que la mezcla a separar primero se precalienta a 100 °C para mandarla a una columna de destilación convencional donde se eliminan del caldo por una corriente de vapores, estos vapores obtenidos contienen aproximadamente el 70% (masa) de agua y el 30% (masa) de ABE. Los vapores se separan en series de cuatro columnas de destilación, la primera columna opera a 0,7 atm, obteniendo el 99.5% (masa) de acetona, mientras que los residuos de la primera columna se transportan a la segunda columna, columna de etanol, que opera a 0.3 atm, para obtener el 95% (masa) de etanol. Los productos de fondo se dirigen al decantador, donde se separan el agua y el n-butanol. La fase del agua (con el 9.5% en masa de n-butanol) se transporta a un extractor de agua, mientras que, la fase rica en n-butanol (con un 23% en masa de agua) se redirige al eliminador de n-butanol. En el extractor de n-butanol obtiene 99,7% en masa de n-butanol.

La destilación es un proceso robusto y comprobado que se utiliza para la recuperación de productos de fermentación ABE, pero está presenta desventajas como el requerir mucha energía, baja selectividad y altos costos de inversión.

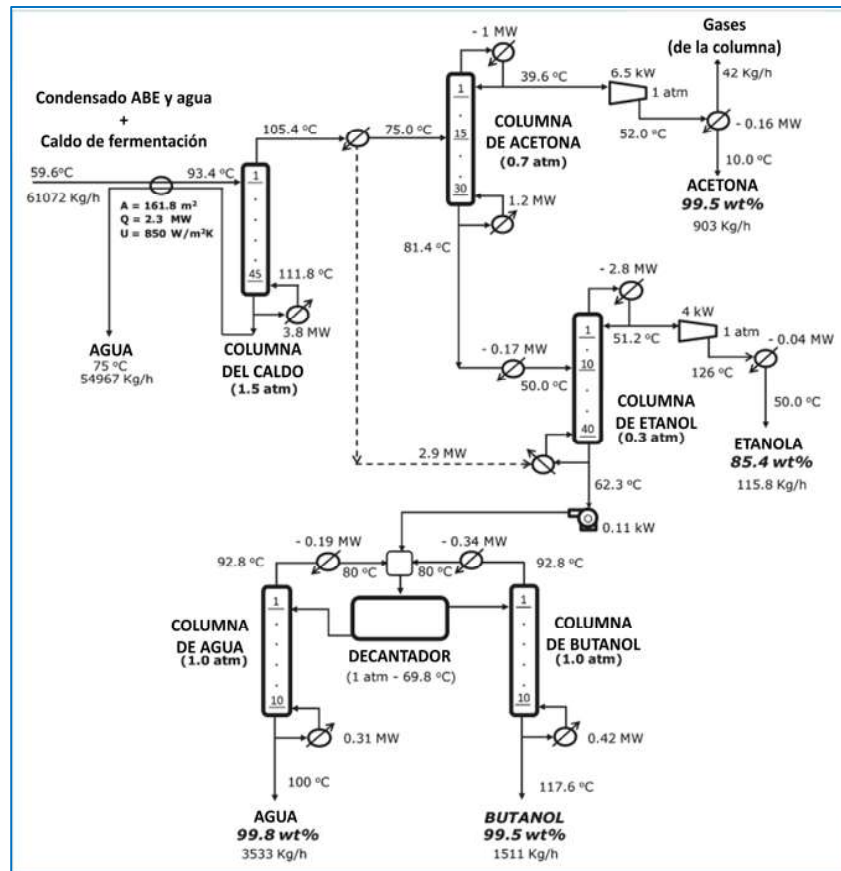


Figura 2.2 Separación de ABE por destilación a vacío. [Tomada de (Roffler et al., 1997)]

2.2.2 Adsorción por tamices

La adsorción se describe como un proceso en el que las partículas de una mezcla de líquidos o gases se unen preferentemente a una superficie sólida. La idea es utilizar una substancia adsorbente para que adsorba los productos de la fermentación para después ser desorbido a través del calentamiento gradual del adsorbente que logra la desorción por etapas, obteniendo una fracción enriquecida de acetona, n-butanol y etanol, cómo se ilustra en *Figura 2.3*.

Aunque los adsorbentes utilizados en la técnica de adsorción poseen una alta selectividad hacia el butanol sobre el agua, el costo de los adsorbentes es relativamente alto, existen varios problemas durante la recuperación de los productos de fermentación ABE por adsorción, una de las mayores dificultades en la desorción de compuestos orgánicos previamente adsorbidos en el adsorbente es que deben usarse varios métodos de separación para realizar este proceso.

Además, las bacterias pueden adherirse al adsorbente y disminuir la eficiencia de adsorción, especialmente si el adsorbente se recicla. Aplicando un sistema de recirculación celular antes de la adsorción se disminuye el ensuciamiento y se alcanza un mayor grado de separación.

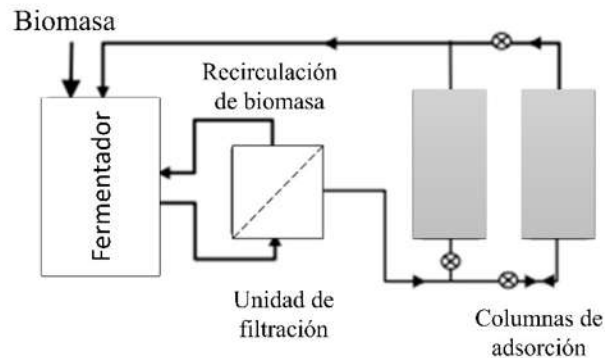


Figura 2.3 Separación de ABE por adsorción. [Adaptada de (Grisales, 2012)]

Este método aprovecha la diferencia en los tamaños de las moléculas de los bioproductos, el agua y demás sustancias presentes, para realizar la separación, por ejemplo, la molécula del etanol es 1.071 veces mayor que la del agua por lo que la mezcla etanol-agua pasa a través de los tamices y debido a la diferencia en la afinidad de las moléculas de agua y etanol por el adsorbente, el agua queda atrapada en los poros del matiz, mientras que el etanol pasa a través del tamiz y así la concentración del alcohol aumenta en la corriente de salida [43]. Una desventaja del método es que se requieren ciclos regenerativos para poder reutilizar el material absorbente, aunque, los costos energéticos del proceso de adsorción son más bajos que la destilación azeotrópica.

2.2.3 Gas de arrastre

La **Figura 2.4** muestra como el H_2 y CO_2 que se producen en la misma fermentación se burbujan directamente al fermentador para arrastrar los bioproductos los cuales posteriormente se condensarán. El método arrastra únicamente al producto ABE y agua con una selectividad en relación a la concentración de agua del 4 al 30% (masa) de agua y el resto los bioproductos, del cual el 60% es butanol, 30% acetona y el resto etanol [38].

La fermentación en reactores semicontinuos es usada con el objetivo disminuir el efecto tóxico del sustrato a altas concentraciones, el sustrato utilizado por el cultivo es reemplazado por la adición de una solución de azúcares, manteniendo la concentración de glucosa entre 60 y 100 g/L. Utilizando esta técnica se ha logrado obtener concentraciones ABE de 233 g/L, y mejorar la productividad de butanol.

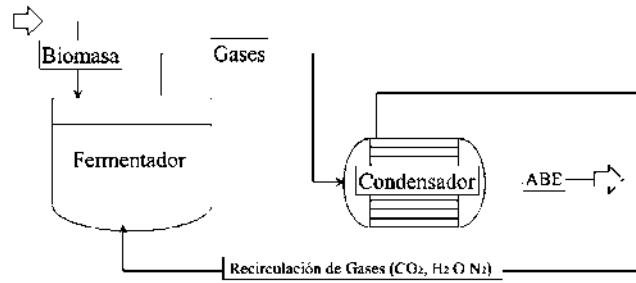


Figura 2.4 Separación de ABE por gas de arrastre

El proceso de extracción de gas posee varias ventajas sobre otras técnicas de eliminación, como la simplicidad, el bajo costo de operación y la eficiencia no se ve afectada por el ensuciamiento o la obstrucción debido a la presencia de biomasa. Una de las desventajas es que las pequeñas burbujas, producidas en la extracción de gas, crean una cantidad excesiva de espuma en el biorreactor, lo que hace necesario agregar un antiespumante, que puede ser tóxico para las bacterias. Esto, a su vez, resulta en una productividad más baja de la fermentación ABE.

2.2.4 Extracción líquido-líquido

En este método, el extractante se agrega al reactor para que el producto ABE se concentre selectivamente en la fase orgánica. Dado que el extractante no es miscible con agua, la fase orgánica, que contiene a ABE, se puede separar del medio de fermentación, como se ilustra en la **Figura 2.5**.

Se han investigado diferentes solventes con el objetivo de encontrar un agente de extracción con alta selectividad al butanol y compatibilidad con el microorganismo, donde el alcohol oleico es el más usado porque no es tóxico para la bacteria, y tiene un alto coeficiente de partición [40]. Los líquidos iónicos, un tipo de componente de ATPS, también han llamado la atención como solventes alternativos en la extracción líquido-líquido (ELL) pues son capaces de separar el butanol a partir de soluciones acuosas diluidas con selectividades que están en el rango de 30 a 300 y coeficientes de distribución entre 1.5 a 6.

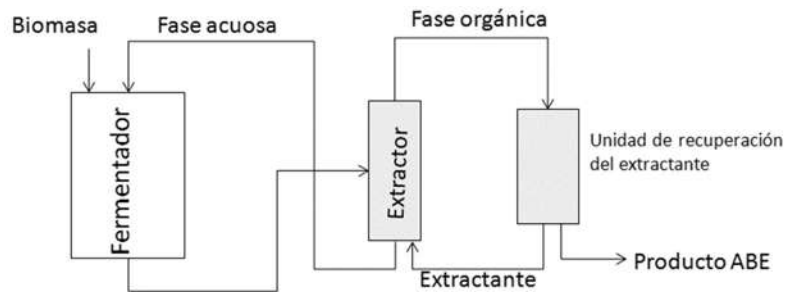


Figura 2.5 Separación de ABE por ELL. [Adaptada de (Grisales, 2012)]

Comparando el ELL con otras técnicas de separación, se puede obtener una alta capacidad del extractante y una alta selectividad de la separación de n-butanol/agua, sin embargo, la principal desventaja de utilizar la extracción directa en la recuperación de productos de fermentación es la creación de emulsiones y el ensuciamiento del extractor. Tales fenómenos pueden provocar problemas con la separación de fases y, en consecuencia, con una contaminación significativa de las corrientes acuosas con productos químicos.

2.2.5 Pertracción

La **Figura 2.6** muestra el proceso de pertracción. El método logra disminuir los problemas asociados a la ELL colocando una membrana permeable entre la extracción del solvente y el medio de fermentación. La membrana proporciona la superficie donde las dos fases no miscibles pueden intercambiar el butanol. Como no hay contacto directo entre las dos fases, la toxicidad del extractante, la fase de dispersión, emulsión y la acumulación de células en la interface acuosa orgánica son drásticamente reducidos o eliminados. El butanol difunde preferiblemente a través de la membrana líquida, mientras que otros componentes de fermentación y productos intermedios se mantienen en la fase acuosa.

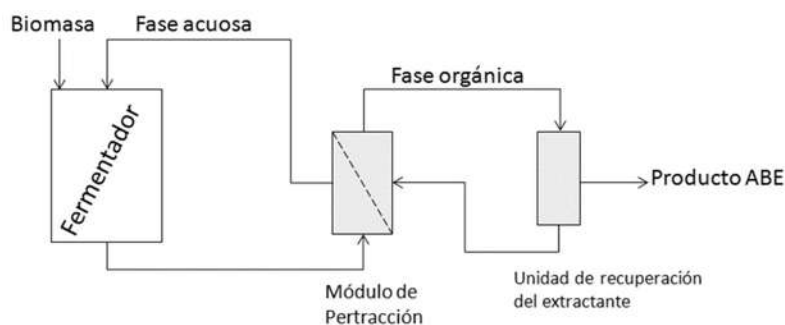


Figura 2.6 Separación de ABE por pertracción. [Adaptada de (Grisales, 2012)]

El flujo total de butanol desde el medio de fermentación a la fase orgánica, depende principalmente de la permeabilidad del butanol en la membrana. Por lo cual, la membrana representa una barrera física que limita la velocidad de extracción del butanol.

La pertracción posee algunas limitaciones, como los coeficientes de transferencia de masa más bajos en comparación con la ELL y la inestabilidad de los módulos de fibra hueca en contacto con el disolvente. La principal ventaja es el poder conectar las propiedades selectivas de la membrana con la capacidad del extractor y minimiza el paso del extractante a la fase acuosa y todos evitan algunos problemas comunes del proceso de ELL, como la toxicidad del extractante para las células.

2.2.6 Ósmosis inversa

La ósmosis inversa (OI) es una tecnología de membrana semipermeable que separa la solución de alimentación en dos tratamientos: permeado (producto purificado) y concentrado (solución con sales y compuestos retenidos). García *et al.* (2009) [44] describen las membranas de poliamida como buenos materiales para la recuperación de butanol en OI, obteniendo tasas de rechazo en el rango del 98%. Ito *et al.* (2013) [45] patentaron un método de OI para separar butanol altamente puro, el método implica una nanofiltración del caldo de fermentación, como primer paso. En el siguiente paso, la solución filtrada se envía a una OI, la retención contiene dos fases del sistema enriquecido en butanol. El paso final es recuperar la fase rica en butanol.

2.2.7 Pervaporación

Como se muestra en la **Figura 2.7** este proceso permite remover selectivamente los compuestos volátiles del medio de fermentación usando una membrana, aumentando así la productividad y la concentración total del bioproducto. Se basa en la separación de una mezcla líquida de dos componentes bajo un gradiente de presión a través de una serie de módulos de membranas selectivas no porosas, que aprovecha la diferencia en el tamaño de las partículas para concentrando los productos.

El transporte a través de la membrana se produce debido a la diferencia en potenciales químicos entre ambos lados de la membrana, esta diferencia en los potenciales químicos se puede crear por la diferencia de temperatura (termo-pervaporación), la aplicación de un gas de barrido en el lado permeado (pervaporación del gas de barrido) y la diferencia de presión (pervaporación de vacío) entre ambos lados de la membrana.

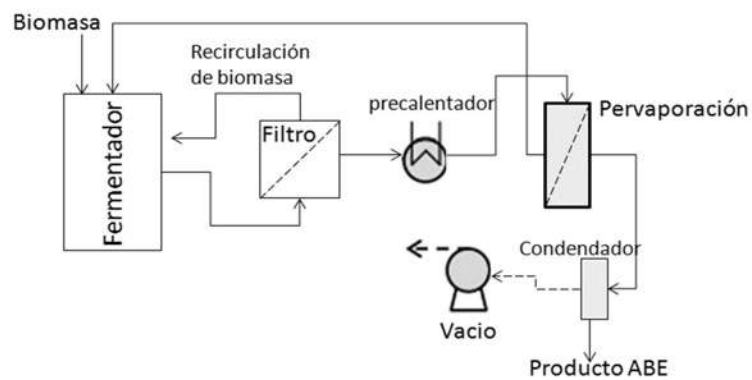


Figura 2.7 Separación de ABE por pervaporación. [Adaptada de (Grisales, 2012)]

La ventaja de este método es que el producto no contiene trazas de solvente o sustancia acarreadora y el equipo requiere de trabajo mínimo y poco espacio. Sin embargo, la necesidad

de un equipo de vacío y, en general, el montaje de los módulos del sistema de per-vaporación, hacen de ésta y de los sistemas de permeación de vapor procesos costosos en comparación con otras técnicas que utilizan membranas [46].

2.2.8 Destilación con membranas

La destilación con membrana (DM) es un proceso de separación de soluciones acuosas a diferentes temperaturas utilizando membrana microporosa e hidrófoba [40]. El proceso es similar a la destilación convencional, se basa en el equilibrio vapor/líquido. La diferencia de temperatura entre ambos lados de la membrana microporosa da como resultado una diferencia de presión de vapor que hace que las moléculas de vapor se transporten a través de la membrana desde la presión de vapor más alta hasta el lado de presión de vapor más bajo de la membrana.

La membrana utilizada en el proceso debe ser altamente porosa, además, la humectación de la membrana no puede ocurrir, y los vapores deben transportarse a través de los poros de la membrana. En la literatura se describen cinco modos de destilación de membrana: contacto directo, a vacío, espacio de aire, gas de barrido y con osmótica.

2.3 Comparación de los procesos de extracción

Los principales problemas asociados con la fermentación ABE son la baja selectividad del butanol, la baja productividad, el bajo rendimiento y los altos costos de recuperación debido a las bajas concentraciones de ABE. Existen diferentes alternativas de solución para hacer eficiente la fermentación, tales como el uso de sustratos alternativos, inmovilización celular, suplemento de ácidos, recirculación celular, inserción de genes de productoras ABE tradicionales en microorganismos más resistentes, y sistemas de fermentación integrados con técnicas de recuperación tales como pervaporación, pertracción, extracción, gas de arrastre y adsorción.

Para Grisales (2012) [41], la pervaporación es más atractiva para un sistema de fermentación integrado debido a que no es tóxica para las células, como la extracción y la pertracción, no remueve nutrientes ni intermediarios de la fermentación como en la adsorción. En comparación al gas de arrastre su velocidad de remoción de solventes no es limitada, además, es una técnica con requerimientos energéticos que están entre los más bajos de las técnicas de recuperación, como se ve en la **Figura 2.8** donde Groot *et al.* (1992) [79] reporta 9MJ/kg de ABE (a) y Qureshi *et al.* (2005) [80] reporta 14 MJ/kg butanol (b).

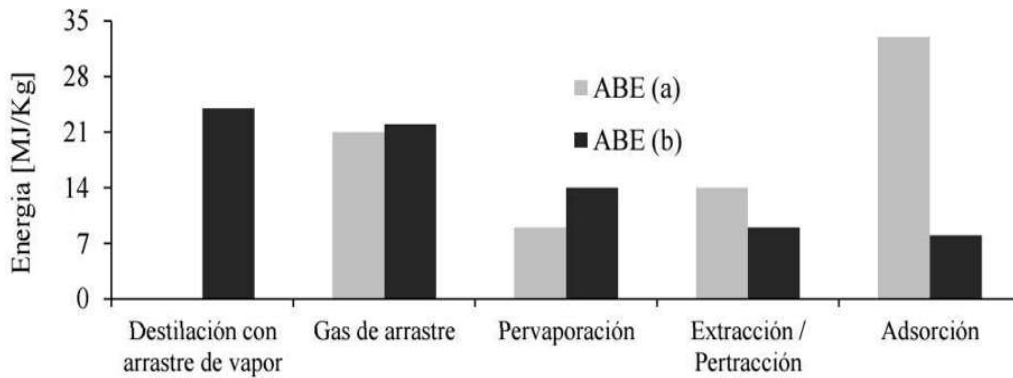


Figura 2.8. Requerimientos energéticos en los procesos de recuperación. a) MJ/kg de ABE. b) MJ/kg de butanol. [Tomada de (Grisales, 2012)]

No obstante, Kraemer *et al.* (2011) [47] publicaron un proceso combinado (híbrido) de extracción con solvente y destilación, utilizando mesitileno como un solvente de extracción ABE del caldo de fermentación. La estructura básica de procesos híbridos de extracción-destilación con diferentes secuencias de columnas de destilación dentro de la "purificación" se muestra en la **Figura 2.9**.

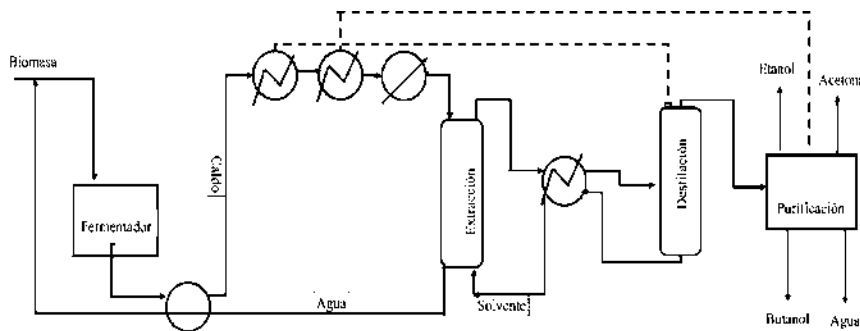


Figura 2.9. Extracción y destilación para recuperar ABE. [Adaptada de (Kraemer *et al.*, 2011)]

Patrascu *et al.* (2017) [48] reporta la recuperación de ABE mediante destilación mejorada, columna de pared divisoria, la cual utilizando pocas unidades de destilación en secuencia logrando obtener butanol al 99.4 % (masa), acetona al 99.4 % (masa) y etanol al 91.4 % (masa) de etanol, utilizando 1,24 KWh/kg de butanol y mencionan que pueden emplearse fácilmente a gran escala para mejorar la economía de la producción de biobutanol.

El proceso se describe en la **Figura 2.10** usando el decantador al principio de la secuencia de separación evitando el uso de un preconcentrador y previniendo la separación de fases en las columnas de separación y destilación, colocando la columna de separación de etanol en el circuito de reciclaje de la separación de agua de butanol para evitar la acumulación de etanol, usando una columna de pared divisoria como método de mejora de la intensificación del proceso, así como empleando la integración de calor.

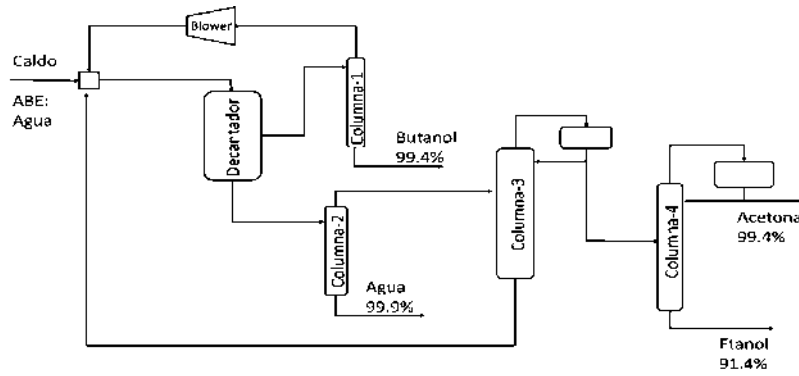


Figura 2.10. Destilación mejorada para recuperar ABE. [Adaptada de (Patrascu et al., 2017)]

2.4 Sistemas acuosos de dos fases

Los sistemas acuosos de dos fases (ATPS, por sus siglas en inglés) están compuestos de una solución acuosa la cual por sus solutos disueltos se reparten en dos fases en equilibrio, los que las hacen un tipo de ELL, permitiendo que los ATPS sean un sistema de separación y recuperación de productos.

Los ATPS se producen cuando hay una combinación de solutos hidrofílicos que presentan incompatibilidad en la solución acuosa por encima de la concentración crítica [49], lo que permite que, los ATPS alcancen un alto rendimiento de recuperación y que sean fáciles de aplicar a otros productos. Además, los ATPS son amigable con el ambiente y permiten reducir costos por la simplicidad en la extracción del producto y la recuperación del agente formador de fase. La **Figura 2.11** muestra la partición de las fases, lo que, permite obtener un producto altamente puro.

Los mecanismos que rige la separación en estos sistemas son desconocidos, por lo que el procedimiento para determinar la manera de hacer un ATPS es a base de prueba y error. Se han realizado muchas sugerencias, la idea planteada para la elección de sales inorgánicas como formadores de fases es que las ATPS resultarán de las interacciones de atracción entre las moléculas presentes (agua-bioproducto) y el soluto adicionado (sal).



Figura 2.11 Equilibrio en un ATPS usando una sal inorgánica. [Adaptado de (Gama, 2018) y (Morandeira, 2017)]

Ante los problemas de saber cuáles sustancias logran formar las dos fases, los ATPS han resultado ser altamente eficientes en la purificación de materiales biológicos, lo cual motiva a investigación para más moléculas [50]. El alto contenido de agua en cada fase del sistema garantiza la alta estabilidad de las biomoléculas durante todo el proceso de extracción, lo que puede resultar en mayores rendimientos [51]. Otras ventajas de utilizar ATPS como método de separación se encuentran, es que el equilibrio de la partición se alcanza rápido, tienen bajo costo, por su potencial reciclaje de los materiales utilizados para formar los sistemas, además del uso mínimo de energía, son fáciles de aplicar por su capacidad de integración de procesos y operación continua, se requieren poco equipo de laboratorio para su investigación, y son aconsejables para cuando las sustancias a separar se descompongan térmicamente [9, 52-54].

Al ser agua el componente principal de ambas fases los ATPS forma un entorno suave para que las biomoléculas se separen y que el medio mantenga su estructura, para la fermentación ABE mantienen la actividad biológica de los microorganismos involucrados y se conservan las condiciones de fermentación para mantener la eficiencia en la producción. El desconocimiento del mecanismo por el cual se lleva a cabo la separación de las dos fases líquidas, es una limitante para una aplicación más amplia de los ATPS a nivel comercial para la purificación de biomoléculas, pero, sus ventajas son muy atractivas para ser aplicadas en la separación de productos obtenidos a bajas concentraciones, como los productos obtenidos a través de vía fermentativa.

La separación de bioproductos ha tenido un creciente e importante interés como un método de mejora la producción biotecnológica; por lo anterior, los ATPS pueden convertirse en una técnica que impulse la producción ABE por fermentación.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

3.1 Selección de componentes-ATPS a experimentar

De acuerdo con la hipótesis planteada: una sal inorgánica logrará actuar como agente formador de ATPS con la mezcla bioproducto-agua, lo que permite la recuperación de ABE en una mezcla acuosa. Esta investigación inicia con la selección del agente formador de fases (sal inorgánica) para estudiar. Mediante la revisión del estado del arte se revisa la pureza y la recuperación que logra alcanzar las sales reportadas en la extracción de bioproductos. Se determina las sales que pueden ser aplicadas para purificar ABE, y si de estas es necesario obtener datos de equilibrio experimentalmente. Al mismo tiempo, se tendrá que revisar la solubilidad de las sales con agua, acetona, etanol y butanol, ya que si, las sales tienen una alta y fuerte afinidad con el agua, solo son solubles en agua y esta solubilidad es baja, haciendo suponer, que se tendrá alta eficiencia en la separación y la cantidad de sal empleada sería menor a una sal con alta solubilidad si se forman los ATPS.

De la selección de sales reportadas para bioproductos individuales y de las resultantes del análisis de solubilidad se tendrá que realizar pruebas exploratorias para determinar si estas sales son componentes-ATPS para la mezcla ABE-Agua, ya que, como se indicó en el marco teórico, es la forma para determinar si realmente las sales forman ATPS. Estas pruebas exploratorias serán de tipo cualitativo, se pondrá en un tubo de ensayo una solución de ABE con agua y se le adicionará sal para visualizar la formación de fases.

3.2 Medición de datos de equilibrio de fases

Para obtener los datos de equilibrio se realizó el procedimiento mostrado en la *Figura 3.1*. Se preparan mezclas de los sistemas (ABE + Agua + Sal Inorgánica), para esto se mantiene la cantidad de bioproducto constante y se varía la fracción masa de la sal. Se homogeneizan las mezclas a máxima agitación empleando un equipo Vortex®. Posteriormente se mantuvieron en reposo para permitir la formación de fases. El proceso se realizó a 25°C.

Una vez formadas las fases se separan y se caracterizan utilizando las siguientes técnicas analíticas: a) Cromatografía de líquidos de alta resolución para determinar la cantidad de acetona, butanol y etanol. b) Titulación (Tritación) de agua con el equipo Karl-Fischer, marca Mettler Toledo, para determinar cuánta agua hay en las fases, y c) la técnica de diferencia de masa a masa constante por secado que permita determinar la cantidad de sal en cada fase. Así mismo, el balance de masa de estas tres técnicas permite validar los resultados. Las pruebas se

realizan por triplicado y cada fase de cada prueba se caracteriza por duplicado, los resultados que se reportarán serán los promedios, utilizando la desviación estándar para aceptar el valor promedio como agrupación del conjunto de lecturas.



Figura 3.1 Esquema experimental

La **Tabla 3.1** muestra las variables del proceso para generar los datos de equilibrios de fases, es de mencionar que las mezclas se trabajan a 10 gramos, se utilizan dos relaciones máxicas de ABE, de 3:6:1 y 2.5:6.5:1, se experimentaron con tres sales, se utilizaron nueve fracciones máxicas de cada sal, se operó a 25°C. La estrategia experimental fue preparar una solución madre (ABE/Agua) y soluciones saturadas (sal/agua) para combinarla en diferentes proporciones.

Tabla 3.1 Variables experimentales

<u>Variables manipulables</u>	<u>Constantes</u>	<u>Variables de respuesta</u>
<ul style="list-style-type: none"> - Tipo de sal inorgánica - Relación máxica de ABE - Fracción máxica de sal inorgánica 	<ul style="list-style-type: none"> - Temperatura (25 °C) - Tiempo de reposo - Masa de la mezcla - Fracción masa de ABE 	<ul style="list-style-type: none"> - Fracción masa de componentes en fases. [Coeficientes de partición (Recuperación y pureza)]

3.3 Correlación de datos experimentales

Modelar sistemas de sales inorgánicas donde además de agua se encuentra el producto ABE no es nada simple, si no existen parámetros de interacción que permita incluir la relación de la sal con cada uno de los bioproductos y las interacciones entre el agua y ABE. Para atender esta parte se utiliza la regresión de los datos experimentales en Aspen Plus para determinar valores a los parámetros de interacciones que permitan a los modelos termodinámicos reproducir el equilibrio de fases.

Los modelos termodinámicos a analizar fueron: UNIQUAC, NRTL, e-NRTL y e-NRTL-RK, estos son modelos de coeficientes de actividad que utiliza propiedades de interacción binarias, apropiados para los compuestos y proceso utilizados. Las mezclas de estos compuestos están

regidas por fuerzas intermoleculares, cuando mayor son estas fuerzas más alejado se está del comportamiento ideal, y más difícil modelar el sistema. Para el caso del agua y los bioproductos aparecen, además, enlaces de hidrogeno y fuerzas químicas, las cuales pueden ser bastante fuerte lo que lleva a comportamientos aún más no ideales, como en la formación de azeótropos y la separación de fases, y en este sentido los modelos de coeficientes de actividad son los más apropiados para la precisión del equilibrio de fase de estos ATPS. Para calcular el error en la estimación del modelo termodinámico se utiliza la ecuación (3.1) para cada una de las fases, que es la fórmula usada por Wen y Min (2005) [22] para estimar el error.

$$E_{fase\ j} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |x_{agua}^{Experimental} - x_{agua}^{Estimado}| * 100\% \quad (3.1)$$

Donde:

$E_{fase\ j}$ = Error en la fase j (j= orgánica u acuosa).

N = Número de datos.

$x_{agua}^{Experimental}$ = Fracción masa del agua, dato experimental.

$x_{agua}^{Estimado}$ = Fracción masa del agua, dato estimado.

3.4 Simulación de la deshidratación de ABE por ATPS

La **Figura 3.2** muestra el diagrama de bloques de la alternativa de separación que se propone para la deshidratación del producto ABE mediante los ATPS, el cual consta de una etapa de extracción, donde se alimentara la mezcla problema, agua-bioproductos, y la sal inorgánica para la separación. De esta etapa se obtiene la fase orgánica, con una alta pureza de bioproductos, y la fase acuosa, con el agua removida y la sal inorgánica empleada para formar las fases. La fase acuosa se envía a un proceso de desalinización con el objetivo de recircular la sal a la columna de extracción.

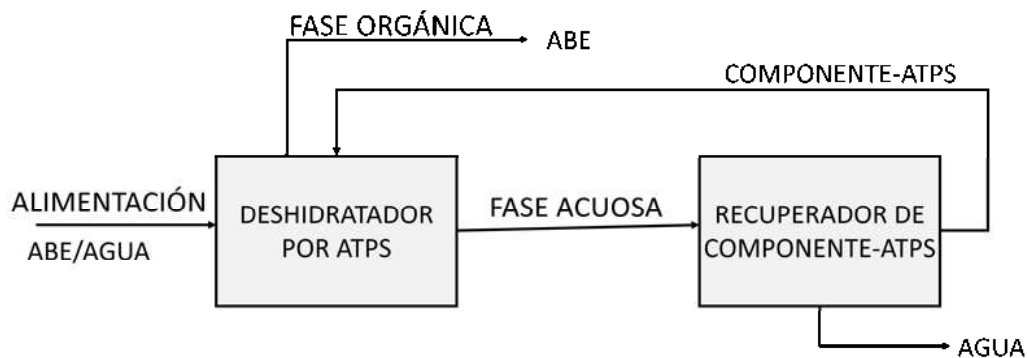


Figura 3.2 Alternativa de separación propuesta

La simulación del deshidratador por ATPS se realiza por un decantador o una serie de decantadores, el equipo de recuperación del componente-ATPS se analiza mediante un evaporador o una serie de evaporadores. Así mismo, se discute la posibilidad de usar un salobral para recuperar las sales inorgánicas empleadas en los ATPS, buscando retomar la idea del estado del arte dónde el método de desalinización es asistido por energía solar. Se realiza un análisis de sensibilidad para encontrar las especificaciones de los equipos.

3.5 Evaluación del proceso de deshidratación

La evaluación del proceso de deshidratación para compararlo con la tecnología convencional se realiza mediante un caso problema que permita evaluar requerimientos energéticos en una misma base de comparativa. Son dos los parámetros estudiados en la evaluación de la alternativa: **i) *Energía unitaria***, que representa la energía necesaria para obtener cada kilogramo de butanol de ABE, y **ii) *Costos unitarios de capital***, que representan la inversión inicial necesaria para producir cada kilogramo de butanol de ABE.

Los consumos de energéticos de los procesos estudiados son calculados mediante simulación, estos resultados representan a la energía térmica necesaria para llevar a cabo estos procesos. La inversión inicial o capital se estima en la simulación únicamente mediante el costo de equipos y de instalación.

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 Equilibrio de fases

El equilibrio entre fases líquidas y sus límites de solubilidad son datos imprescindibles para diseñar equipos de extracción, esta investigación reporta datos experimentales del equilibrio de fases líquidas de sistemas formados por agua, ABE y sal inorgánica. Hasta el apartado **4.1.4 Diagramas de equilibrio** se muestran los resultados experimentales; sin embargo, en los apartados previos se discuten aspectos para entender el equilibrio de fases y el efecto de las sales en la formación de ATPS. El cloruro de sodio (NaCl) se utiliza principalmente para la discusión porque ha sido ampliamente estudiada en la literatura, se disponen de todos los datos de equilibrio (experimentales y bibliográficos), y permite explicar el efecto de las sales al sistema estudiado.

4.1.1 Sistemas ternarios, cuaternarios y quinarios

Un sistema ternario puede ser representado en un diagrama triangular donde los vértices representan componentes puros, los bordes son mezclas binarias y cualquier punto dentro del triángulo es una mezcla de tres componentes. Los resultados en sistemas ternarios donde uno de los componentes es una sal inorgánica muestran distintas regiones de equilibrio que, generalmente, son:

- Una región de tres fases formada por dos líquidos y un sólido (S+2L).
- Dos regiones de un sólido y un líquido (S+L), donde el líquido de cada zona está formado principalmente por uno de los dos componentes del sistema (Lo y La).
- Y una región de dos fases líquidas (2L).

La **Figura 4.1** muestra las regiones de equilibrio para el sistema agua-NaCl-butanol a 25°C, elaborada con datos reportados por Marcilla *et al.* (1995) y Stephen y Stephen (1964) [55,28]. La **Figura 4.2** muestra que el sistema agua-KCl-2-propanol a 25°C no forma región con fase sólida [56]. Es de esperar que un sistema de cuatro y cinco componentes, que involucran una sal inorgánica, también presenten diferentes regiones de equilibrio. Una experimentación sistemática permitirá generar datos de equilibrio de las diferentes regiones; sin embargo, dado que este estudio se enfoca en analizar solamente la región de dos fases líquidas para diseñar un proceso de extracción basado en ATPS, se diseñan experimentos para determinar solo las líneas de enlace de esta región que permite probar la hipótesis planteada: una sal inorgánica modifica

la solubilidad de los bioproductos y su distribución entre las dos fases líquidas, conocido como efecto salino positivo o de salinización (salting-out en inglés).

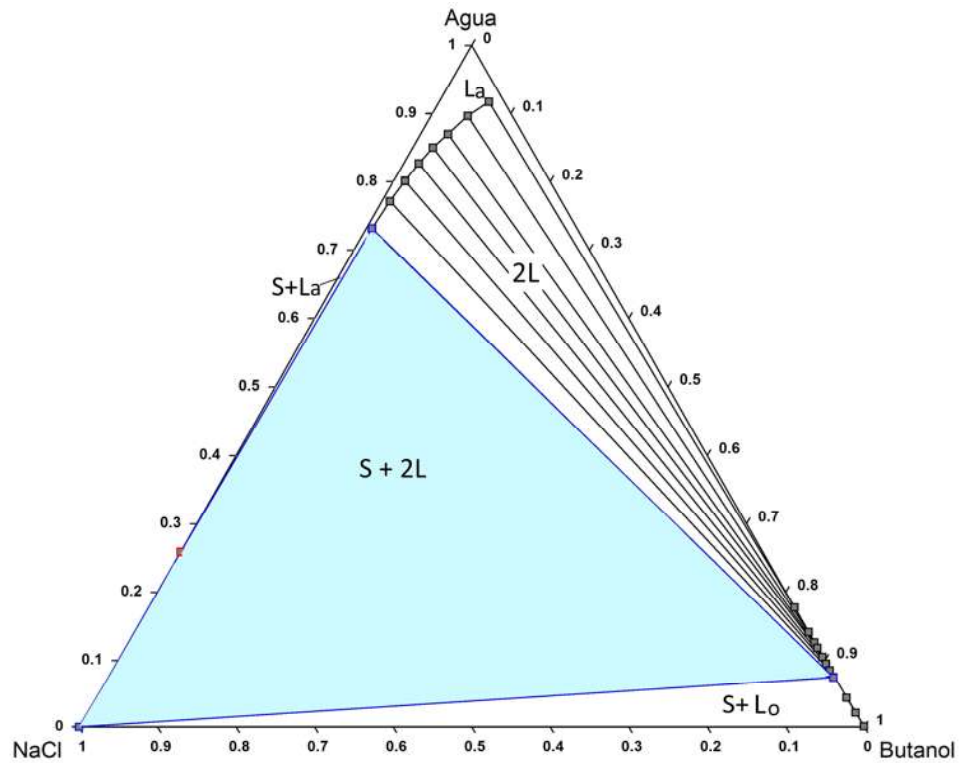


Figura 4.1. Sistema de equilibrio con fase sólida a 25°C, de agua–NaCl–Butanol. [Diagrama elaborada con datos reportados por (Marcilla et al., 1995) y (Stephen y Stephen, 1964)]

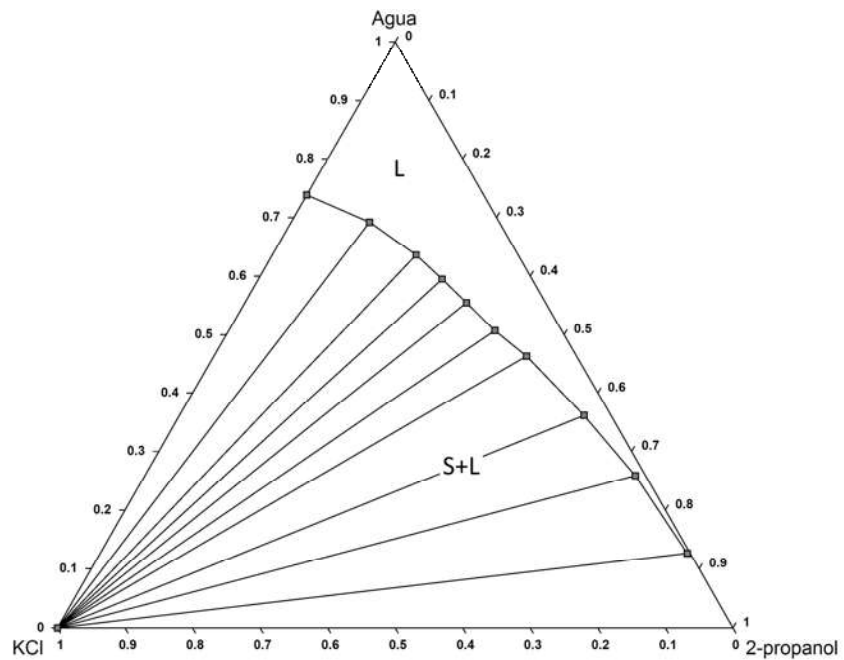


Figura 4.2. Diagrama de equilibrio ternario sin fase sólida. Sistema agua–KCl–2-propanol a 25°C. [Esquema elaborado con datos de (Gomis et al., 1997)]

Los datos de equilibrio de un sistema con cuatro y cinco componentes se representan mediante una pirámide triangular y una pirámide cuadrangular, respectivamente. En este caso no se hizo el intento por representar la superficie tridimensional del equilibrio cuaternario y quinario dentro de las pirámides, ya que en este estudio la concentración de las sales y los bioproductos son tales que los puntos de interés dentro de la pirámide se ubican muy cerca de las caras. Se decidió expresar el diagrama de equilibrio con un tetraedro regular o considerando al producto ABE como un pseudocomponente para graficar el equilibrio en un diagrama triangular (sistema pseudoternario).

La **Figura 4.3** muestra las regiones de equilibrio para el sistema cuaternario agua-etanol-butanol-NaCl utilizando el tetraedro regular, expuesto por Marcilla *et al.* (1995), Labarta *et al.* (1999) [55, 57] y datos experimentales, el cual está representado por cuatro sistemas ternarios: etanol-butanol-NaCl, agua-butanol-NaCl, butanol-etanol-agua y NaCl-agua-etanol.

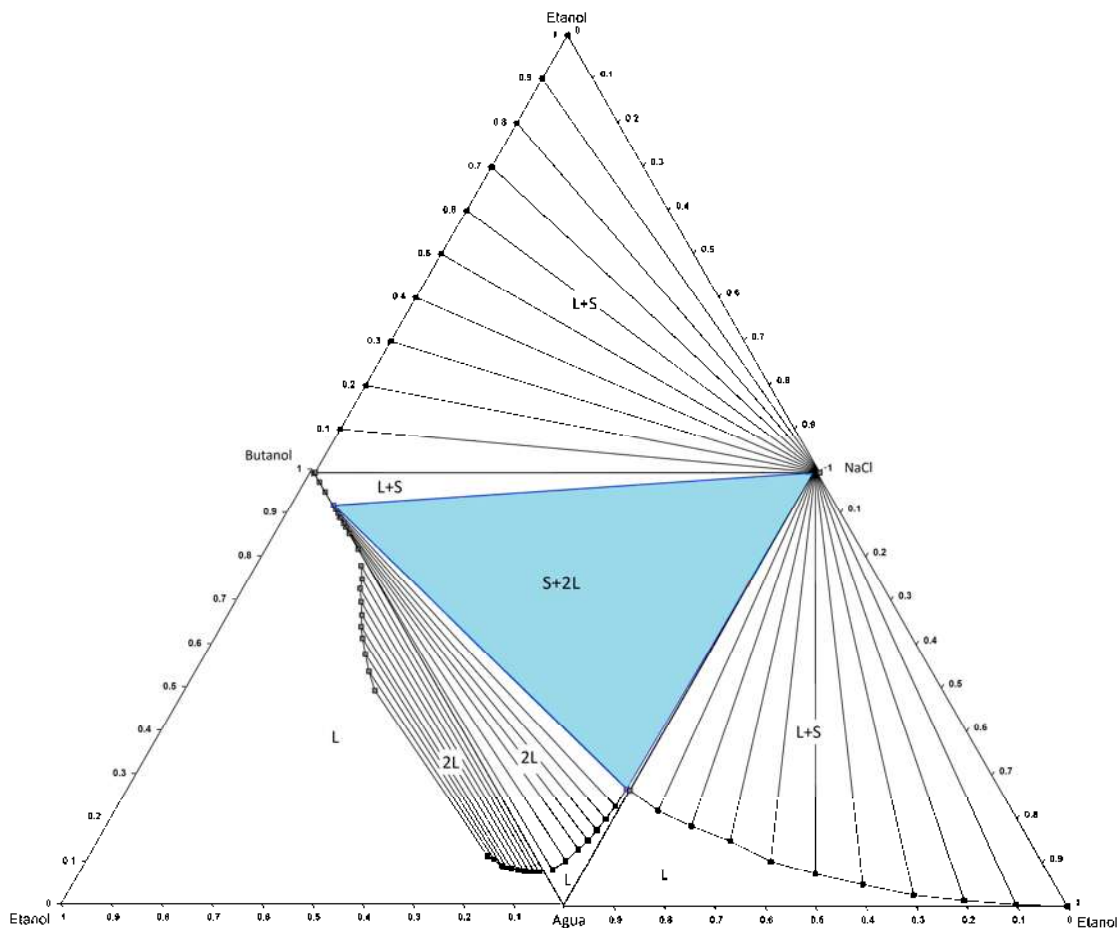


Figura 4.3 Tetraedro regular del equilibrio de fases del sistema agua-etanol-butanol-NaCl a 25°C. [Diagrama elaborada retomando datos reportados por (Marcilla *et al.*, 1995) y (Labarta *et al.*, 1999)]

De manera general, los resultados obtenidos muestran que el efecto de las sales permite la extracción de bioproductos. Ahora bien, cuando se tiene una mezcla de bioproductos este efecto tiende a favorecer la extracción de un bioproducto, reduciendo la efectividad del otro. En los sistemas cuaternarios estudiados con NaCl por Marcilla *et al.* (1995) y Marcilla *et al.* (1996a y 1996b) [55, 58, 59] se tiene que:

- La adición de NaCl mejora la extracción de etanol por butanol, la mejora resulta del efecto salino que modifica los equilibrios de fase del sistema agua-etanol-butanol, aumentando el coeficiente de distribución del etanol y la selectividad del butanol a medida que aumenta la cantidad de sal.
- La adición de NaCl al sistema ternario agua-acetona-butanol aumenta el tamaño de la región 2L debido a la miscibilidad parcial agua-acetona cuando la sal está en el sistema. Así mismo, se mejora la extracción de acetona por butanol, mejora que resulta del efecto salino que modifica los equilibrios de fase del sistema agua-acetona-butanol, aumentando el coeficiente de distribución de la acetona y la selectividad del butanol a medida que aumenta la masa de sal.
- La adición de NaCl al sistema agua-etanol-acetona permite la extracción de etanol utilizando acetona como disolvente, al convertir una mezcla miscible (agua-etanol-acetona) en una mezcla parcialmente miscible (agua-etanol-acetona-cloruro de sodio).

Los experimentos realizados confirmaron lo anterior, no solo, para el NaCl, sino también, para las sales estudiadas; se observa que el butanol favorece la extracción del etanol y de la acetona a expensas de su extracción, así mismo, la acetona favorece la extracción del etanol, acostada de disminuir su extracción, por tanto, en el sistema quinario agua-ABE-sal inorgánica se espera que a comparación de productos individuales el etanol y la acetona mejore su extracción, y que el efecto de la sal disminuya en el butanol. Los resultados experimentales confirman esta afirmación, donde se puede entender el equilibrio de fases del sistema quinario agua-ABE-sal inorgánica recapitulando al tomando al butanol como referencia, debido a que es el que tiene mayor concentración en el producto ABE, de la siguiente manera:

- El equilibrio de dos fases líquidas del sistema agua-butanol-NaCl se ilustra en la **Figura 4.4** donde se puede observar la brecha de miscibilidad entre el agua-butanol (que permite formar el azeótropo heterogéneo si se destilará) desde el punto A (fase rica en agua) hasta

el punto B (fase rica en butanol). También se observa que al incrementar la cantidad de sal en el sistema se produce un salting-out que permite purificar y recuperar el butanol.

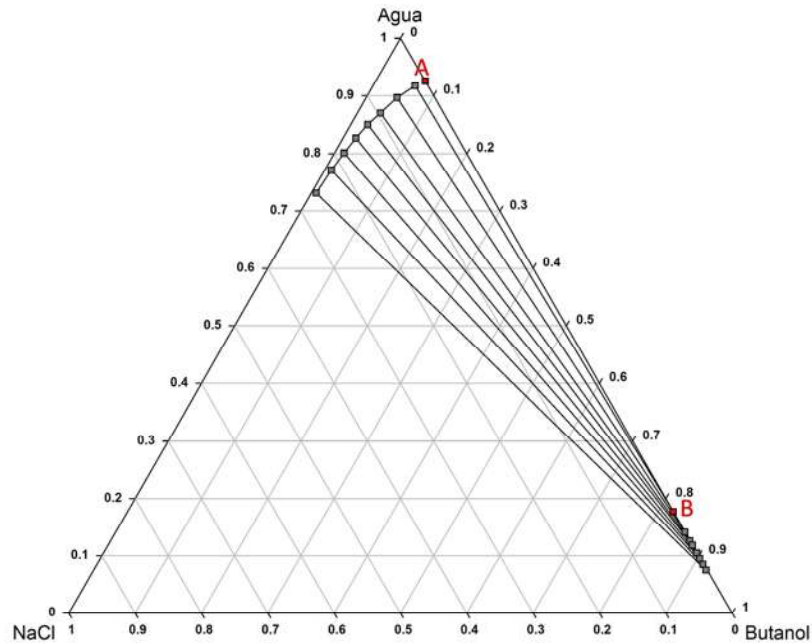


Figura 4.4 Equilibrio de dos fases líquidas a 25 °C del sistema agua–NaCl–butanol

- Al agregar acetona al sistema puede representarse extendiendo la **Figura 4.4** con el diagrama butanol–agua–acetona, como en la **Figura 4.5a**. Agregar el 5%, 10% y 15% de acetona logra ser estimado cortando el diagrama butanol–agua–acetona y proyectando al diagrama agua–NaCl–butanol, **Figura 4.5b**, se establece que cantidades pequeñas de acetona reduce considerablemente la brecha de miscibilidad agua-butanol, al llegar al 15% de acetona la brecha de miscibilidad desaparece por completo. El mismo análisis para el sistema agua–NaCl–butanol–etanol muestra que el etanol tiene un menor efecto al reducir la brecha de miscibilidad del agua–butanol, **Figura 4.6**.
- Respecto al efecto del NaCl sobre los bioproductos se produce salting-out que mejora la extracción de acetona en presencia de butanol y la extracción de etanol se mejora en presencia de butanol o acetona. La **Figura 4.7** tomada de Marcilla *et al.* (1996)[58] demuestra la mejora en la extracción de acetona en presencia de butanol al existir un aumento en el tamaño de la región de dos líquidos.

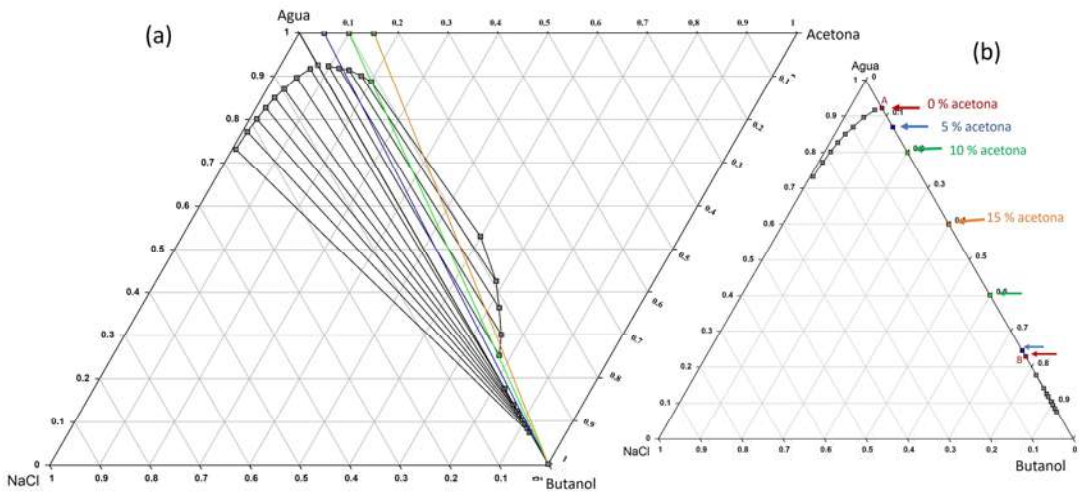


Figura 4.5. a) Equilibrio de dos fases líquidas a 25 °C: agua-NaCl-butanol-acetona. b) Efecto de la acetona en agua-butanol, representado en diagrama agua-NaCl-butanol.

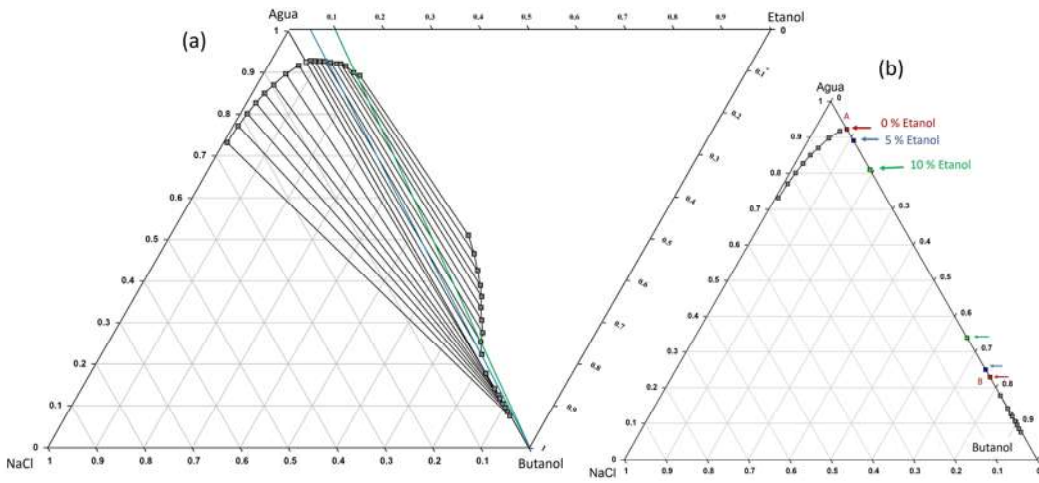


Figura 4.6. a) Equilibrio de dos fases líquidas a 25 °C: agua-NaCl-butanol-etanol. b) Efecto del etanol en agua-butanol, representado en diagrama agua-NaCl-butanol.

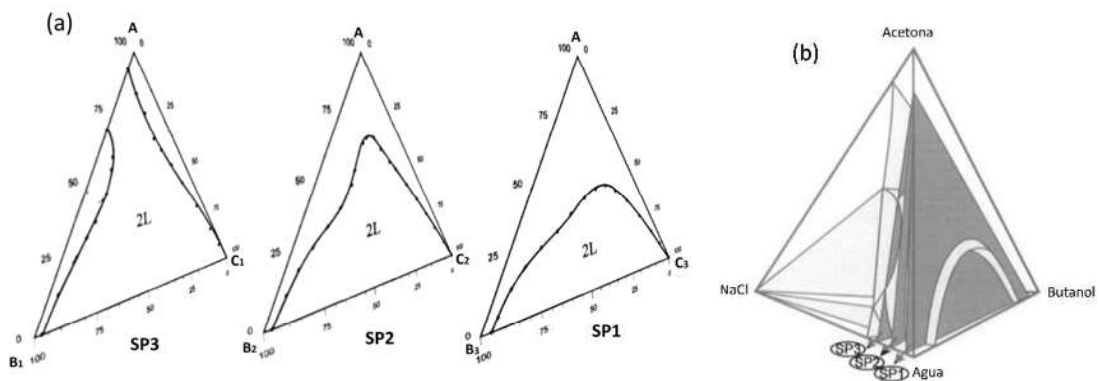


Figura 4.7. a) Representación de la curva de solubilidad de la región 2L para el sistema agua-NaCl-butanol-acetona seccionado en planos (SP): A (85% acetona + 15% agua), B₁ (90% agua +10% NaCl), B₂ (87.8% agua +12.2% NaCl), B₃ (86% agua +14% NaCl), C₁ (80% butanol + 20% agua), C₂ (82.2% butanol + 17.8% agua), C₃(84% butanol + 16% agua) (b) Representación cualitativa de los planos SP1, SP2 y SP3. [Tomadas de (Marcilla et al., 1996)]

El siguiente apartado aborda el efecto salino y al calcular los coeficientes de Setschenow a los datos experimentales se confirma para las sales estudiadas. El interés de este apartado es mostrar que se esperan purezas del butanol en ABE menores a las que la sal produce solo si se tiene butanol, lo que indica que va a requerir una etapa para llevar a una mayor pureza, y que esta etapa requerirá mayor energía entre mayor sea la relación de acetona en el producto ABE (ya que la brecha de miscibilidad butanol–agua se disminuye como se discutió). También permite ser una forma para analizar otros bioproductos, por ejemplo, purificar el producto 2-propanol–butanol–etanol (PBE) utilizando el mismo esquema requiere una etapa posterior a la extracción por ATPS más simple que el producto ABE, ya que la brecha de miscibilidad butanol-agua cambia menos por 2-propanol que con acetona.

4.1.2 Efecto de la temperatura en el equilibrio

En la **Figura 4.2** se puede observar que el KCl a 25°C no logra producir desdoblamiento en dos fases líquidas de la mezcla agua-2-propanol, sin embargo, al incrementar la temperatura, como se muestra en la **Figura 4.8**, el KCl si es capaz de producir el desdoblamiento de las dos fases líquidas, como reporto Gomis *et al.* (1997) [56].

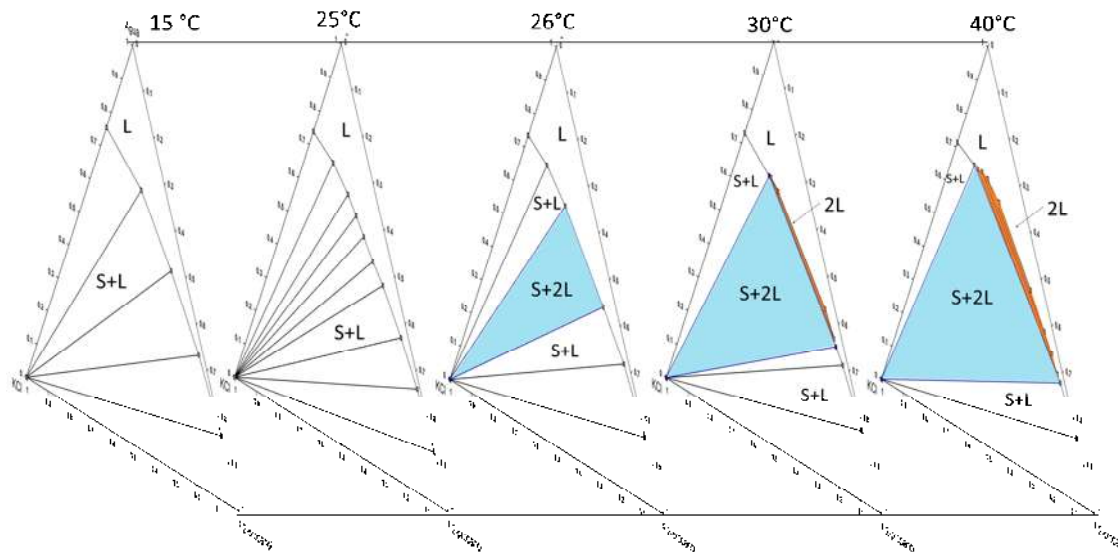


Figura 4.8. Equilibrio de fases del sistema agua–KCl–2-propanol a diferentes temperaturas. [Imagen hecha tomando datos reportados por (Gomis *et al.*, 1997)]

Como solo interesa la región de dos fases líquidas se revisa el efecto de la temperatura en esta zona. La **Figura 4.9** muestra, como lo determino Chawong *et al.* (2017) [60], que al variar la temperatura de 30 a 50°C en el sistema NaCl–agua–butanol la diferencia que existe no es tan notable. Lo mismo sucede para otros sistemas, la **Figura 4.10** retoma el sistema agua–K₂HPO₄–etanol estudiado por Katayama y Miyahara (2006) y Salabat y Hashemi (2006) [26, 29], y la

Figura 4.11 retoma el sistema agua–Li₂SO₄–acetona estudiado por Lu *et al.* (2013) [61], donde la variación es pequeña; lo que motiva a realizar los experimentos para ABE solo a 25°C.

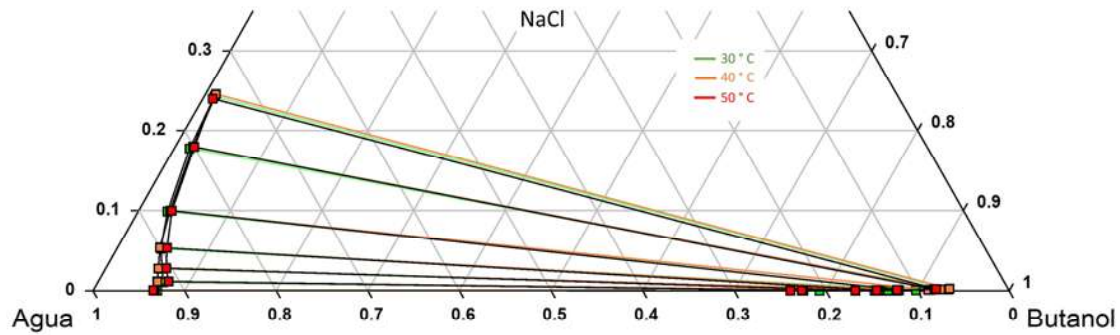


Figura 4.9. Efecto de la temperatura en el equilibrio de fases: agua–butanol–NaCl. [Diagrama elaborado con datos reportados por (Chawong *et al.*, 2017)]

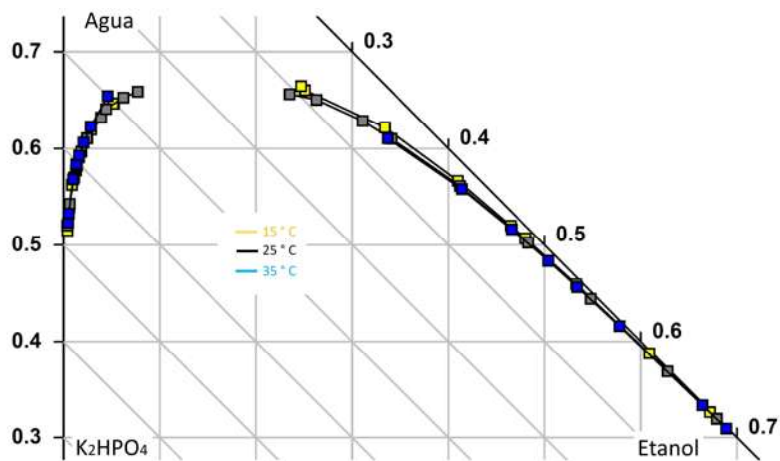


Figura 4.10. Efecto de la temperatura en el equilibrio de fases: agua–K₂HPO₄–etanol. [Diagrama elaborado con datos reportados por (Katayama & Miyahara, 2006) y (Salabat & Hashemi, 2006)]

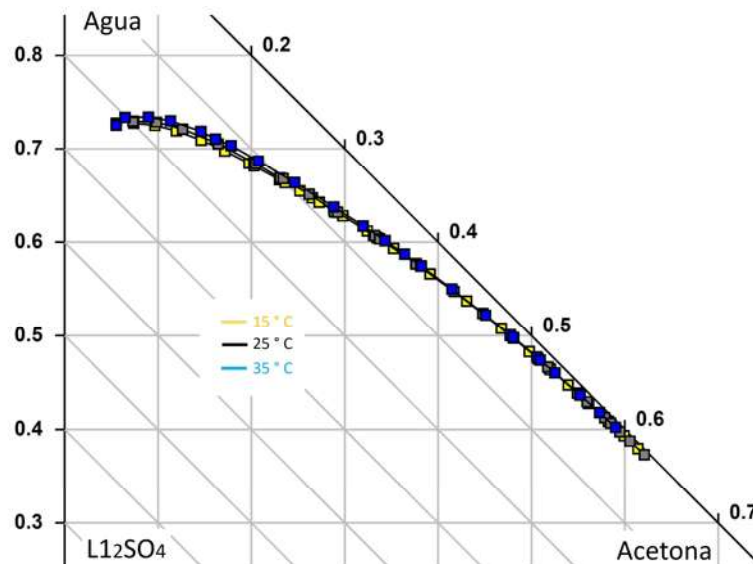


Figura 4.11. Efecto de la temperatura en el equilibrio de fases: agua–Li₂SO₄–acetona. [Diagrama elaborado con datos reportados por (Lu *et al.*, 2013)]

4.1.3 Componente-ATPS experimental

Se realizó una búsqueda bibliográfica del equilibrio de fase para productos individuales, donde se encontró que las sales que lograban una buena separación de fases en los sistemas etanol/agua eran más efectivos en los sistemas butanol/agua y acetona/agua; es decir, una sal inorgánica logra mejores extracciones en el siguiente orden: butanol > acetona > etanol.

Dos fueron los criterios utilizados para determinar la eficiencia de extracción de las sales: la cercanía al vértice de pureza del bioproducto y la cercanía al borde del diagrama ternario. Estas dos características pueden evidenciar que fluoruro de potasio (KF) es más eficaz que carbonato de potasio (K_2CO_3) para purificar butanol. La **Figura 4.12** muestra que para el punto de mezcla **M** se utiliza la misma cantidad de sal para recuperar la misma cantidad de butanol, pero, el KF logra una pureza mayor que K_2CO_3 , la pureza del butanol empleando KF es de 98.24% y empleando K_2CO_3 es de 96.51%. Por otro lado, para lograr llevar una mezcla agua-butanol a una misma pureza se requiere menor cantidad de KF que de K_2CO_3 , se observa que para alcanzar el punto **B** se requiere mayor cantidad de sal que para lograr el punto **A**, es decir, para purificar butanol del 40% al 94% se requiere de un 19% de KF mientras que de un 32% de K_2CO_3 (un 60% más). Esto hace que se utilicen equipos de recuperación de sal más pequeños, lo que a su vez puede reducir los costos de operación y capital.

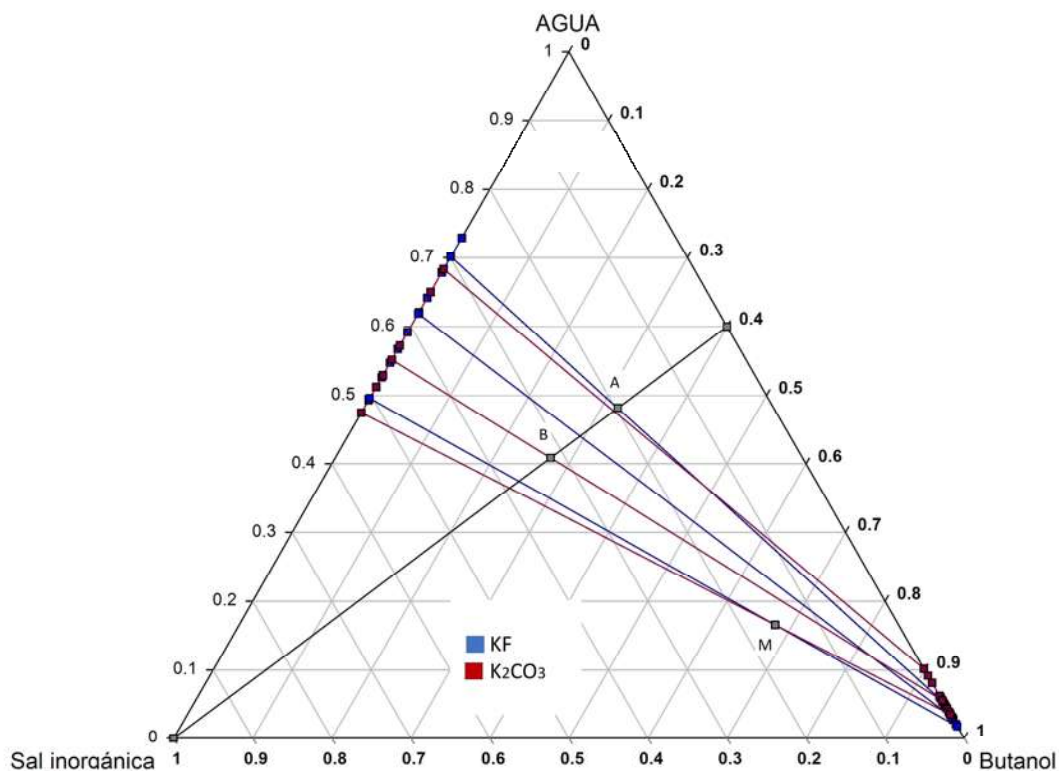


Figura 4.12. Comparación de sal inorgánica para extraer butanol

En otras palabras, la **pureza** y **recuperación** del bioproducto, así como la **cantidad de sal** empleada son los elementos estudiados para determinar la eficiencia del componente ATPS como agente formador de las dos fases. Así mismo, esta eficiencia es comparada o aprobada con el cálculo del efecto salino.

Datos de literatura permiten realizar una compilación de la tendencias en efectividad de las sales al determinar el efecto salino sobre un determinado bioproducto utilizando la ecuación de Setschenow [62], ecuación (4.1), que es aplicada para evaluar el efecto de las sales en los productos a extraer en los ATPS [63]. Valores positivos de la constante de Setschenow significa salting-out y un valor negativo significa salting-in, mientras que su valor nos da la influencia del efecto salino, por tanto, la tendencia en la efectividad.

Ecuación de Setschenow:

$$\ln \left(\frac{S_o}{S} \right) = K_s C_s \rightarrow \ln S = \ln S_o - K_s C_s \rightarrow \ln S_{21} = \alpha b + \beta \quad (4.1)$$

$$S_{21} = \frac{x_{21}}{x_{11}} * 100 \quad b = \frac{x_{31} * 1000}{M * x_{11}}$$

Donde:

S_o es la solubilidad de saturación de un bioproducto en la solución libre de sal.

S es la solubilidad de un bioproducto en presencia de una concentración de sal C_s .

C_s es la concentración de sal.

K_s es el coeficiente de Setschenow.

M es la masa molar de la sal

x_{ij} es la fracción masa de i (1:agua, 2:bioproducto, 3:sal) en la fase j (1:acuosa, 2:orgánica)

α y β son las constantes de la ecuación de Setschenow: $\alpha = -K_s$; $\beta = \ln S_o$

Las constantes de Setschenow basadas en concentraciones molares se determinan mediante la correlación lineal entre el logaritmo de la solubilidad del bioproducto y el contenido de sal en la fase acuosa. La **Tabla 4.1** muestra que, la tendencia de efectividad de las sales para extraer butanol es: $K_4P_2O_7 > K_3PO_4 > K_2HPO_4 > K_2CO_3 > KCl > KBr > NaCl > NaBr > KI > LiCl$. No se calculó el coeficiente de Setschenow para KF debido a que los datos con los que se dispone son en la zona de alta pureza y la ecuación de Setschenow realmente evalúa la rapidez de la sal para llegar a la zona de alta pureza; sin embargo, de acuerdo a los dos criterios de selección de efectividad de las sales, la sal KF es más efectiva para extraer butanol que la sal $K_4P_2O_7$. De manera general, para un catión determinado los aniones se pueden clasificar en orden de efectividad decreciente como $F^- > P_2O_7^{-2} > CO_3^{-2} > Cl^- > Br^- > I^-$. Para un anión dado los cationes clasificados en orden de eficiencia decreciente son $K^+ > Na^+ > Li^+$.

Tabla 4.1 Constantes de la ecuación de Setschenow y coeficientes de determinación R^2 para el sistema agua-butanol-sal

Sal	α	β	R^2
$K_4P_2O_7$	- 2.6266	2.0736	0.9989
K_3PO_4	- 1.8609	2.1156	0.9991
K_2HPO_4	- 1.2376	2.0342	0.9998
K_2CO_3	- 1.2002	2.0284	0.999
NaCl	- 0.3466	2.0109	0.9924
KBr	- 0.3487	2.0001	0.9983
LiCl	- 0.1998	1.9553	0.9932
NaBr	- 0.328	1.9201	0.9947
KI	- 0.2673	2.0657	0.9997
KCl	- 0.5713	1.8566	0.9693

Del análisis anterior, las sales de interés para el producto ABE son: KF, $K_4P_2O_7$, K_2HPO_4 , K_3PO_4 , K_2CO_3 ya que estas reportan purezas y recuperaciones altas en los bioproductos individuales. Al revisar la solubilidad de las sales se considera que también es de interés estudiar las sales K_2SO_4 y Na_2SO_4 , porque la solubilidad en agua era muy baja, lo que hace suponer que, sí logran la formación de fases y son eficientes en la separación, la cantidad de sal empleada sería menor. Las sales reportadas para el producto ABE, en diferentes proporciones, son: K_2CO_3 , K_3PO_4 y K_2HPO_4 [16, 17, 64,19]. Los experimentos a realizar solo serán para complementar la información de los sistemas faltantes. Los resultados experimentales de la presente investigación se reportan en la siguiente sección para las sales de K_2CO_3 y KF considerando el producto ABE en su proporción 2.5:6.5:1, y para la sal K_2HPO_4 con el producto ABE en su proporción 3:6:1.

4.1.4 Diagramas de equilibrio

Se han determinado experimentalmente, a 25°C, las composiciones en equilibrio de la región de dos fases para el producto ABE de 3 sistemas:

- K_2CO_3 – ABE(2.5:6.5:1) – Agua
- KF – ABE(2.5:6.5:1) – Agua
- KH_2PO_4 – ABE(3:6:1) – Agua

Se han retomado de la bibliografía 2 sistemas de equilibrio:

- K_3PO_4 – ABE(2.5:6.5:1) – Agua
- $K_4P_2O_7$ – ABE(2.5:6.5:1) – Agua.

De manera complementaria se grafican los diagramas de equilibrio de sales con los productos individuales, ya que son requeridos para obtener los parámetros de interacción de los modelos termodinámicos. Las otras sales de interés para el producto ABE no se reportan en esta tesis debido a que solo se experimentó la zona de baja pureza y se requiere completar los resultados, esta investigación se centra en la zona de alta pureza.

4.1.4.1 Sistema Agua – Carbonato de potasio – Bioproducto

Las fracciones másicas de los datos experimentales de equilibrio de dos fases a 25°C del sistema agua–K₂CO₃–ABE(2.5:6.5:1) se muestra en la **Tabla 4.2**, donde se puede notar que con poca sal hay bioproductos en la fase acuosa y hasta llevar a una cierta concentración de sal logra estar en cantidades mínimas, la fase orgánica es libre de sal. La **Tabla 4.3** muestra solo los datos donde la fase acuosa está libre de bioproductos, permitiendo mantener la relación de ABE en 2.5:6.5:1 y con esto poder graficar los resultados en un diagrama ternario utilizando ABE como pseudocomponente en la **Figura 4.13**. Xie *et al.* (2015) [17] reporta el equilibrios de este sistema para la proporción 3:6:1 y 1.73:3.40:1.

Tabla 4.2 Datos de equilibrio agua–K₂CO₃–acetona–butanol–etanol a 25 °C

Fase acuosa					Fase orgánica				
K ₂ CO ₃	Acetona	Butanol	Etanol	Agua	K ₂ CO ₃	Acetona	Butanol	Etanol	Agua
0.1420	0.0225	0.0135	0.0123	0.8097	0.0000	0.1549	0.5371	0.0603	0.2477
0.2491	0.0062	0.0022	0.0045	0.7380	0.0000	0.1810	0.5414	0.0708	0.2067
0.3309	0.0018	0.0000	0.0019	0.6654	0.0000	0.1916	0.5562	0.0763	0.1758
0.3864	0.0000	0.0000	0.0000	0.6136	0.0000	0.2212	0.5752	0.0885	0.1152
0.4144	0.0000	0.0000	0.0000	0.5856	0.0000	0.2240	0.5823	0.0896	0.1042
0.4314	0.0000	0.0000	0.0000	0.5686	0.0000	0.2287	0.5947	0.0915	0.0851
0.4541	0.0000	0.0000	0.0000	0.5459	0.0000	0.2315	0.6019	0.0926	0.0740
0.4737	0.0000	0.0000	0.0000	0.5263	0.0000	0.2345	0.6098	0.0938	0.0619
0.4918	0.0000	0.0000	0.0000	0.5082	0.0000	0.2364	0.6145	0.0945	0.0546
0.5142	0.0000	0.0000	0.0000	0.4854	0.0000	0.2375	0.6175	0.0950	0.0500
0.5320	0.0000	0.0000	0.0000	0.4680	0.0000	0.2390	0.6215	0.0956	0.0439

Tabla 4.3 Datos de equilibrio agua–K₂CO₃–ABE (2.5:6.5:2) a 25 °C.

N.	Fase acuosa			Fase orgánica		
	K ₂ CO ₃	ABE	Agua	K ₂ CO ₃	ABE	Agua
1	0.3864	0.0000	0.6136	0.0000	0.8849	0.1152
2	0.4144	0.0000	0.5856	0.0000	0.8958	0.1042
3	0.4314	0.0000	0.5686	0.0000	0.9149	0.0851
4	0.4541	0.0000	0.5459	0.0000	0.9260	0.0740
5	0.4737	0.0000	0.5263	0.0000	0.9381	0.0619
6	0.4918	0.0000	0.5082	0.0000	0.9454	0.0546
7	0.5142	0.0000	0.4854	0.0000	0.9500	0.0500
8	0.5320	0.0000	0.4680	0.0000	0.9561	0.0439

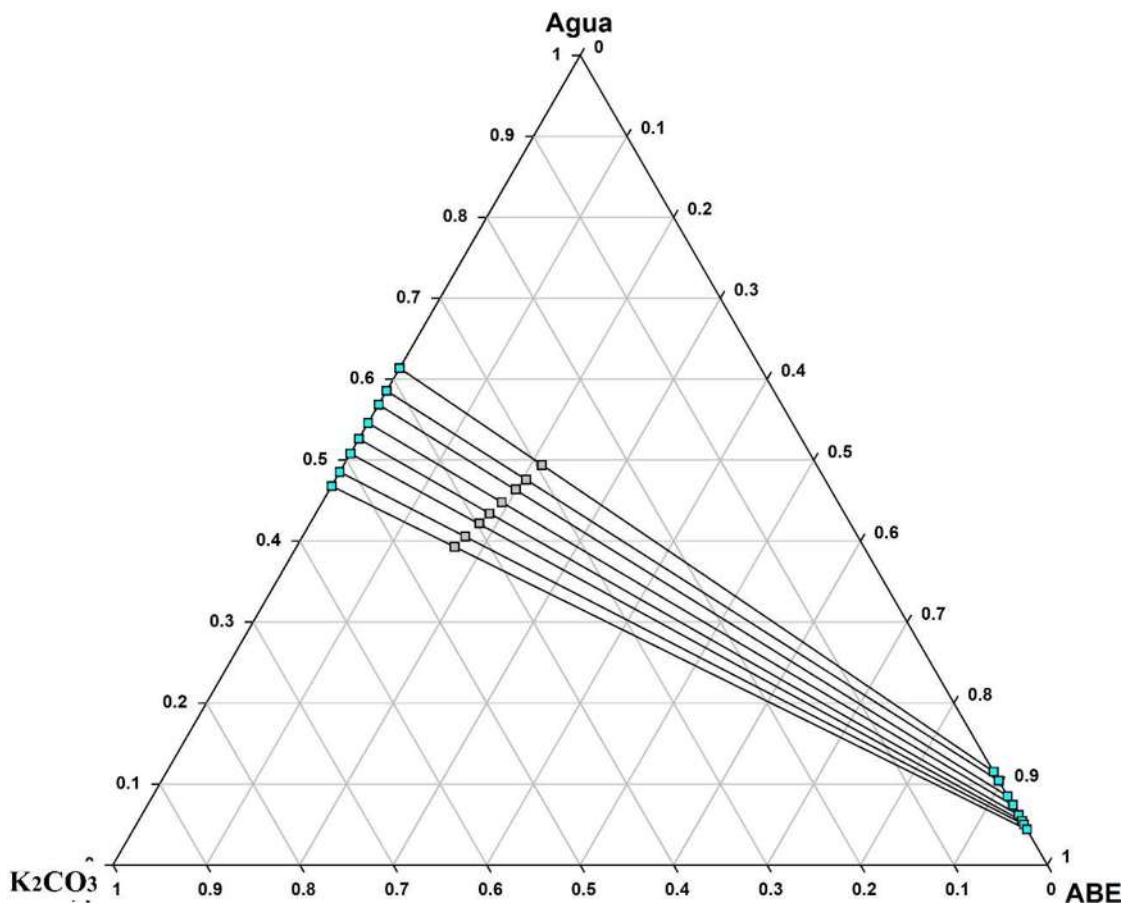


Figura 4.13 Sistema ABE(2.5:6.5:1)–Agua–K₂CO₃.

Los productos individuales ya habían sido analizados con anterioridad, por lo que, no se experimentaron. El sistema agua–K₂CO₃–acetona se retoma de Xie *et al.* (2018) [21] en la **Figura 4.14 a**, y el sistema agua–K₂CO₃–butanol se retoma de Fu *et al.* (2020) [63] en la **Figura 4.14 b**.

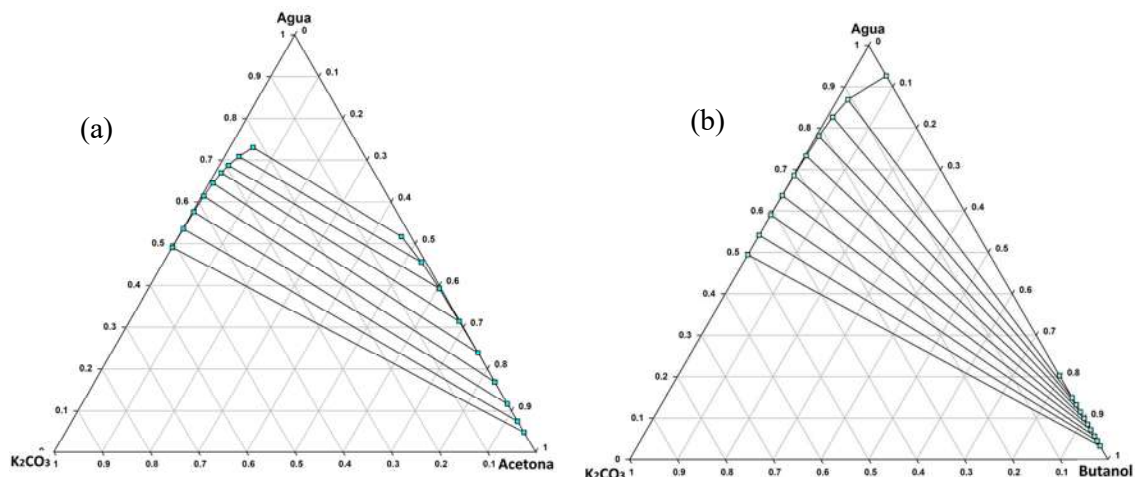


Figura 4.14 Sistema: a) Acetona–Agua– K_2CO_3 , b) Butanol–Agua– K_2CO_3 . [Diagramas elaborado tomando datos reportados por (Xie et al., 2018) y (Fu et al., 2020)]

El sistema agua– K_2CO_3 –etanol se retoma de Xie *et al.* (2017) [65], también se grafican los puntos en la curva binodal de los datos reportados por Wen y Xigang (2002) [30] y Salabat Y Hashemi (2006)[29] y tres puntos experimentales en la **Figura 4.15**.

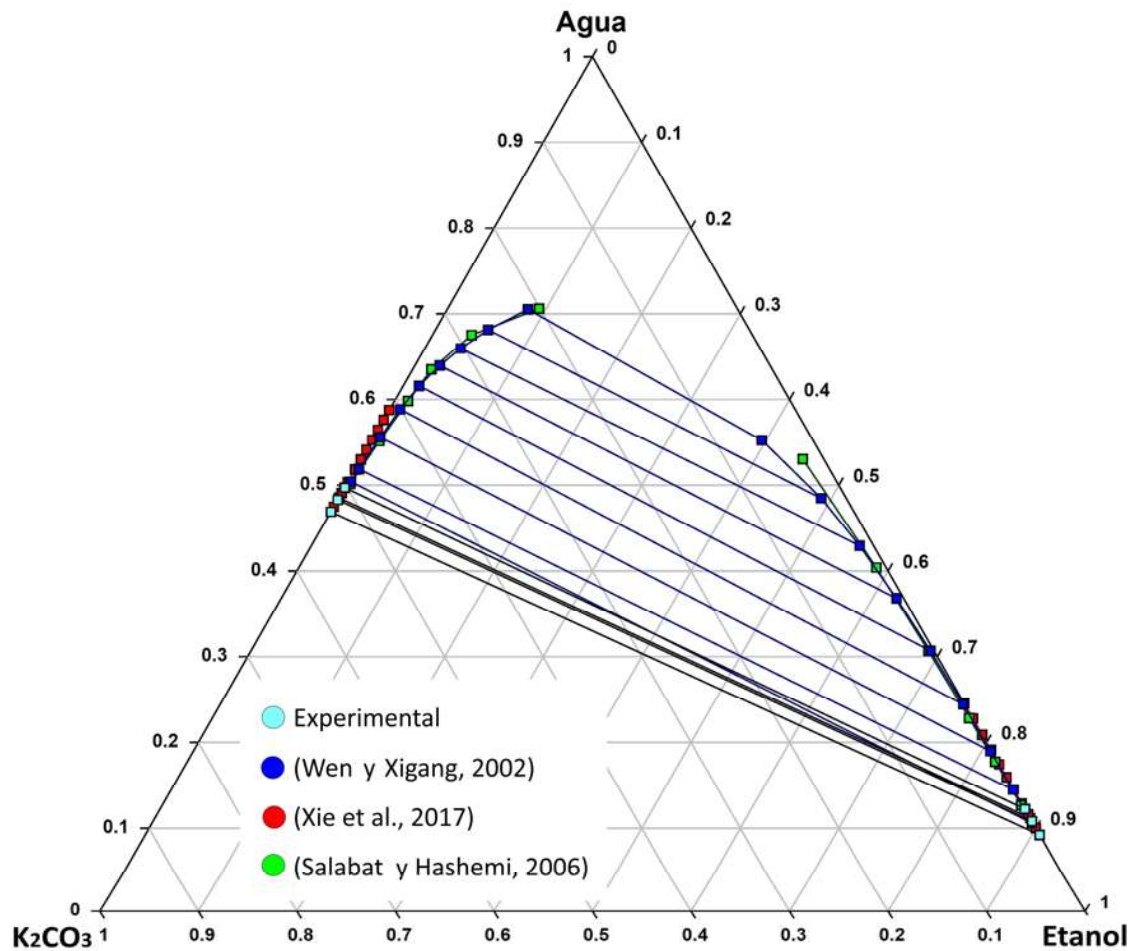


Figura 4.15 Sistema Etanol – Agua – K_2CO_3 .

4.1.4.2 Sistema Agua – Fluoruro de potasio – Bioproducto

Los resultados del equilibrio de dos fases a 25°C del sistema agua–KF–ABE(2.5:6.5:1) se reportan en fracción másica en la **Tabla 4.4**. La **Tabla 4.5** retoma los resultados del sistema considerando ABE como pseudocomponente y se gráfica en la **Figura 4.16**. El sistema agua–KF–etanol se retoma de Wen y Young (2002), la curva de saturación de Stephen y Stephen (1964) [30, 28] y datos experimentales (**Tabla 4.6**) en la **Figura 4.17**. Se retoma la curva de saturación de Stephen y Stephen (1964) [28] del sistema agua–KF–acetona en la **Figura 4.18a**. El sistema agua–KF–butanol se retoma de Wen y Min (2005) [22] en la **Figura 4.18b**.

Tabla 4.4 Datos de equilibrio agua–KF–acetona–butanol–etanol a 25 °C

Fase acuosa					Fase orgánica				
KF	Acetona	Butanol	Etanol	Agua	KF	Acetona	Butanol	Etanol	Agua
0.2499	0.0012	0.0000	0.0012	0.7477	0.0000	0.2192	0.5856	0.0839	0.1113
0.3032	0.0005	0.0000	0.0009	0.6954	0.0000	0.2260	0.5900	0.0887	0.0953
0.3286	0.0000	0.0000	0.0001	0.6713	0.0000	0.2348	0.6104	0.0928	0.0621
0.3538	0.0000	0.0000	0.0000	0.6462	0.0000	0.2351	0.6112	0.0940	0.0597
0.3959	0.0000	0.0000	0.0000	0.6041	0.0000	0.2366	0.6151	0.0946	0.0537
0.4328	0.0000	0.0000	0.0000	0.5672	0.0000	0.2371	0.6163	0.0948	0.0518
0.4665	0.0000	0.0000	0.0000	0.5335	0.0000	0.2393	0.6222	0.0957	0.0427
0.5017	0.0000	0.0000	0.0000	0.4983	0.0000	0.2413	0.6273	0.0965	0.0350

Tabla 4.5 Datos de equilibrio agua–KF–ABE(2.5:6.5:1) a 25 °C

N.	Fase acuosa			Fase orgánica		
	KF	ABE	AGUA	KF	ABE	AGUA
1	0.3286	0.0001	0.6713	0.0000	0.9379	0.0621
2	0.3538	0.0000	0.6462	0.0000	0.9403	0.0597
3	0.3959	0.0000	0.6041	0.0000	0.9463	0.0537
4	0.4328	0.0000	0.5672	0.0000	0.9482	0.0518
5	0.4665	0.0000	0.5335	0.0000	0.9573	0.0427
6	0.5017	0.0000	0.4983	0.0000	0.9650	0.0350

Tabla 4.6 Datos de equilibrio agua–KF–etanol a 25 °C

N.	Fase acuosa			Fase orgánica		
	KF	Etanol	Agua	KF	Etanol	Agua
1	0.1390	0.2330	0.6280	0.1312	0.2680	0.6008
2	0.1976	0.1757	0.6267	0.0472	0.5102	0.4426
3	0.3146	0.0664	0.6190	0.0205	0.7438	0.2357
4	0.4001	0.0224	0.5775	0.0095	0.8452	0.1453
5	0.5019	0.0001	0.4980	0.0000	0.9190	0.0810
6	0.5043	0.0001	0.4956	0.0033	0.9344	0.0623
7	0.5145	0.0001	0.4854	0.0010	0.9563	0.0427

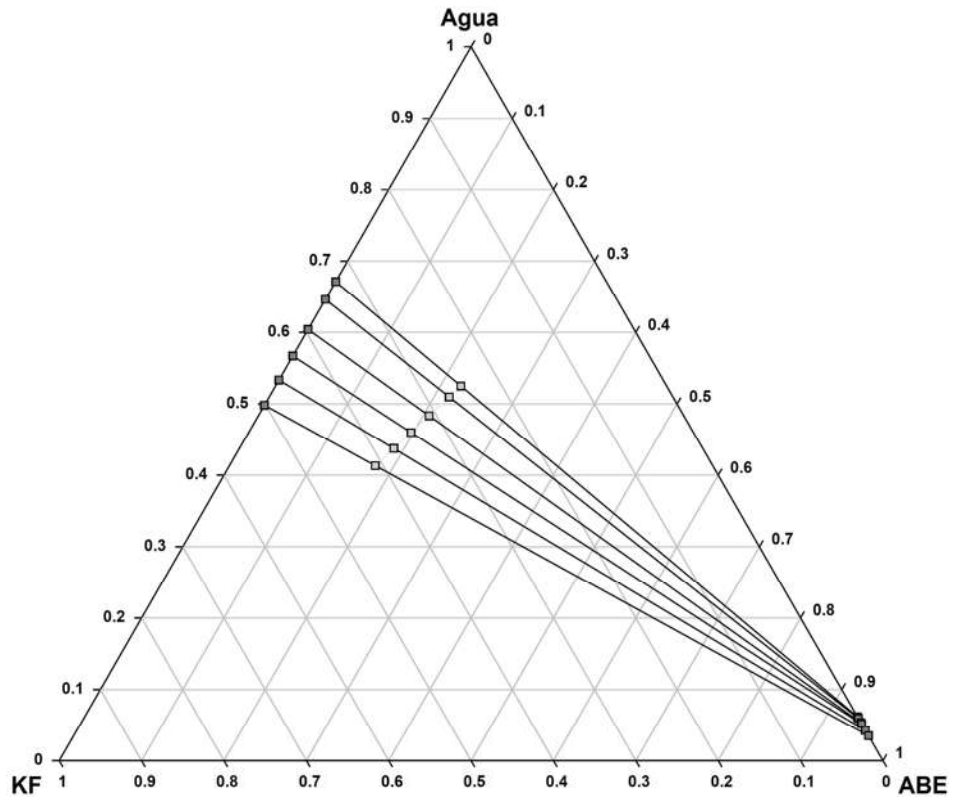


Figura 4.16 Sistema ABE(2.5:6.5:1) – Agua – KF

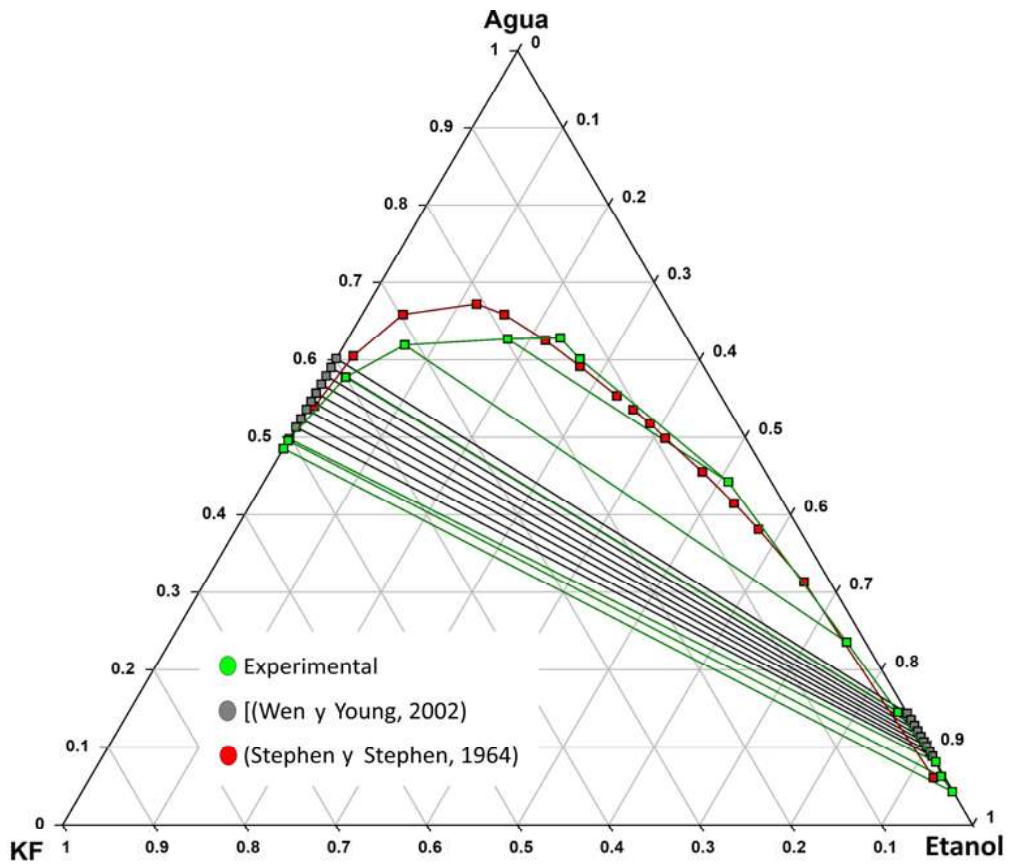


Figura 4.17 Sistema Etanol – Agua – KF

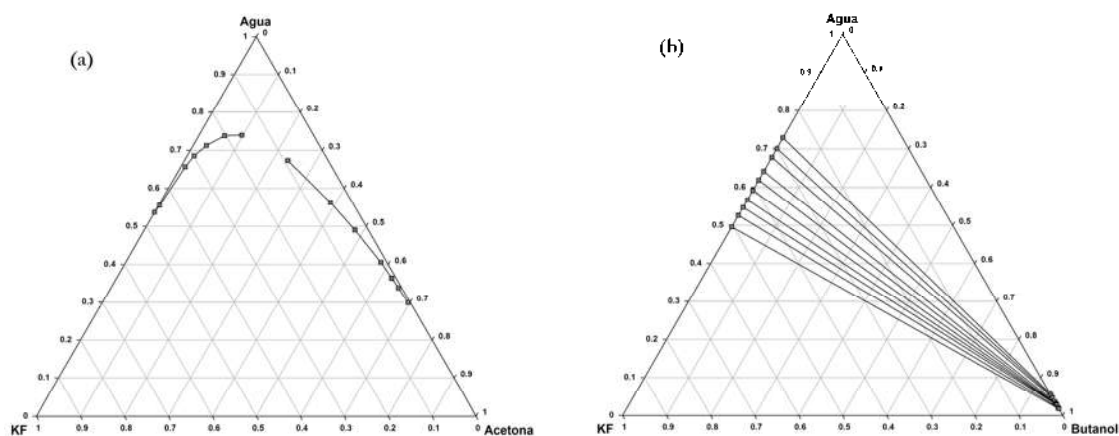


Figura 4.18 Sistema: a) Acetona–Agua–KF, b) Butanol–Agua–KF. [Gráficos realizados con datos reportados por (Stephen y Stephen, 1964) y (Wen y Min, 2005)]

4.1.4.3 Sistema Agua – Fosfato de potasio – Bioproducto

El sistema agua– K_3PO_4 –ABE(2.5:6.5:1) es determinado en fracción másica mediante los datos y parámetros reportados por Xie *et al.* (2015)[66] (**Tabla 4.7**). Se gráfica la parte donde se mantiene constante la relación de ABE en la gráfica de la **Figura 4.19a**, los datos se registran en la **Tabla 4.8**. El sistema agua– K_3PO_4 –acetona se retoma de Xie *et al.* (2018) [21] en la **Figura 4.19b**. El sistema agua– K_3PO_4 –butanol se retoma de Xie *et al.* (2020) [68] en la **Figura 4.20a**. El sistema agua– K_3PO_4 –etanol se retoma de Katayama y Miyahara (2006) [26] en la **Figura 4.20b**.

Tabla 4.7 Datos de equilibrio agua– K_3PO_4 –acetona–butanol–etanol a 25 °C.

Fase acuosa					Fase orgánica				
K_3PO_4	Acetona	Butanol	Etanol	Agua	K_3PO_4	Acetona	Butanol	Etanol	Agua
0.1138	0.0463	0.0285	0.0221	0.7893	0.0011	0.1495	0.4955	0.0570	0.2968
0.171	0.0284	0.0139	0.0152	0.7715	0.0008	0.1655	0.5082	0.0627	0.2628
0.2277	0.0163	0.0062	0.0102	0.7396	0.0007	0.1781	0.5104	0.0684	0.2425
0.2785	0.0082	0.0026	0.0062	0.7045	0.0006	0.1901	0.5246	0.0739	0.2109
0.3268	0.0039	0.0009	0.0036	0.6647	0.0005	0.2008	0.5391	0.0786	0.1810
0.3729	0.0015	0.0006	0.0021	0.6229	0.0004	0.2100	0.5557	0.0833	0.1506
0.4187	0.0004	0.0000	0.0009	0.5800	0.0004	0.2174	0.5723	0.0874	0.1225
0.4366	0.0000	0.0000	0.0006	0.5628	0.0004	0.2220	0.5795	0.0880	0.1101
0.4547	0.0000	0.0000	0.0000	0.5453	0.0005	0.2254	0.5861	0.0902	0.0979
0.4736	0.0000	0.0000	0.0000	0.5264	0.0005	0.2269	0.5898	0.0907	0.0921
0.4923	0.0000	0.0000	0.0000	0.5077	0.0006	0.2283	0.5938	0.0911	0.0861
0.5111	0.0000	0.0000	0.0000	0.4889	0.0006	0.2297	0.5972	0.0919	0.0806

Tabla 4.8 Datos de equilibrio agua– K_3PO_4 –ABE (2.5:6.5:1) a 25 °C.

N.	Fase acuosa			Fase orgánica		
	K3PO4	ABE	Agua	K3PO4	ABE	Agua
1	0.4187	0.0013	0.5800	0.0004	0.8771	0.1225
2	0.4366	0.0006	0.5628	0.0004	0.8895	0.1101
3	0.4547	0.0000	0.5453	0.0005	0.9016	0.0979
4	0.4736	0.0000	0.5264	0.0005	0.9074	0.0921
5	0.4923	0.0000	0.5077	0.0006	0.9133	0.0861
6	0.5111	0.0000	0.4889	0.0006	0.9188	0.0806

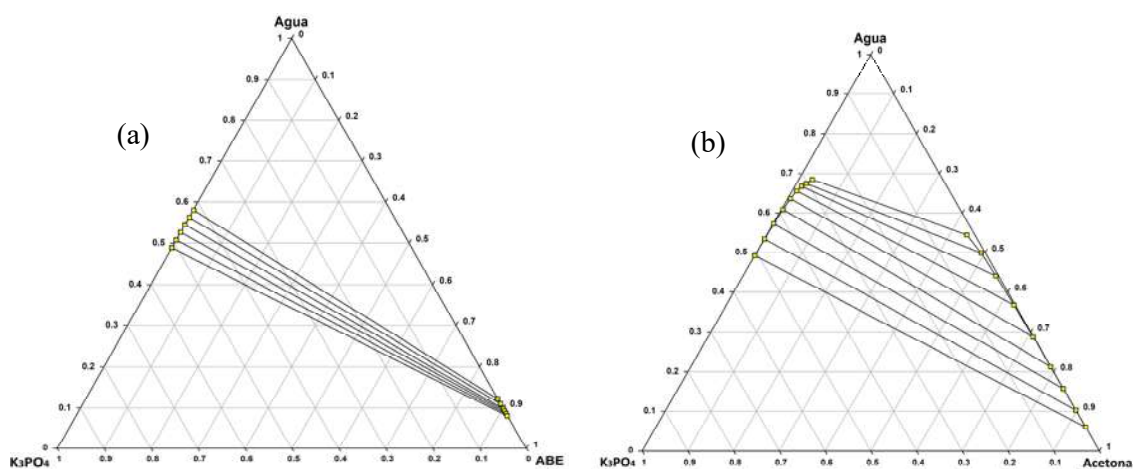


Figura 4.19 Sistema: a) ABE(2.5:6.5:1) – Agua – K_3PO_4 , b) Acetona–Agua– K_3PO_4 . [Diagramas realizados con los resultados de (Xie et al., 2015) y (Xie et al., 2018)]

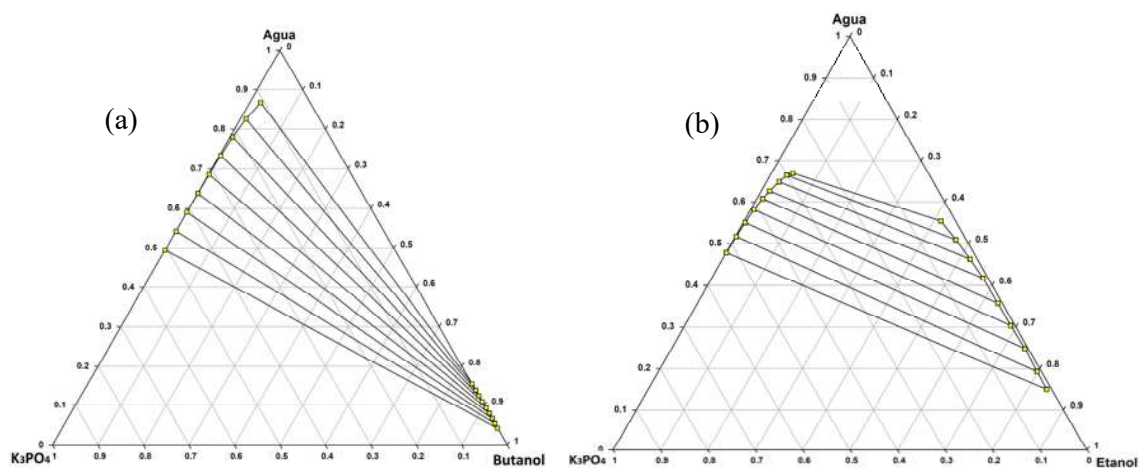


Figura 4.20 Sistema: a) Butanol–Agua– K_3PO_4 , b) Etanol – Agua – K_3PO_4 . [Gráficos elaborados con datos reportados por (Xie et al., 2020) y (Katayama y Miyahara, 2006)]

4.1.4.4 Sistema Agua – Fosfato dipotásico – Bioproducto

La **Figura 4.21** muestra el equilibrio de fases del sistema agua– K_2HPO_4 –ABE(3:6:1) a 25°C experimental. Agua– K_2HPO_4 –acetona se retoma de Xie *et al.* (2018) [21] en la **Figura 4.22a**. El sistema agua– K_2HPO_4 –butanol se retoma de Xie *et al.* (2020) [68] en la **Figura 4.22b**. El sistema agua– K_2HPO_4 –etanol se retoma de Katayama y Miyahara (2006) y de Xie *et al.* (2017) [26, 69] y se grafican datos experimentales (**Tabla 4.9**) en la **Figura 4.23**, en fracción másica.

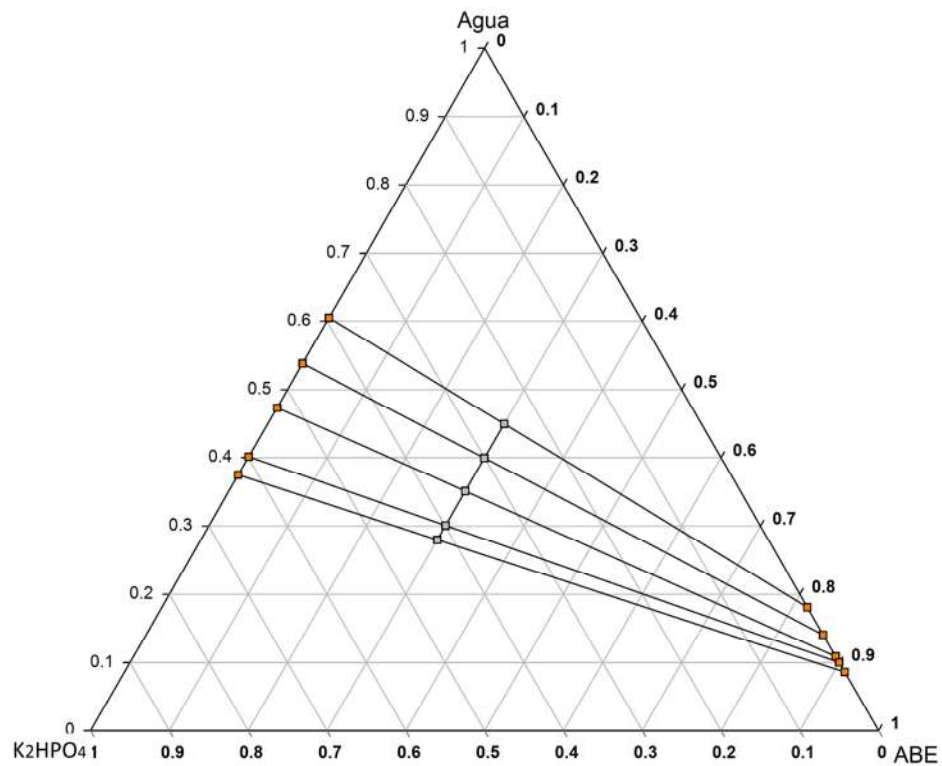


Figura 4.21 Sistema ABE(3:6:1) – Agua – K_2HPO_4

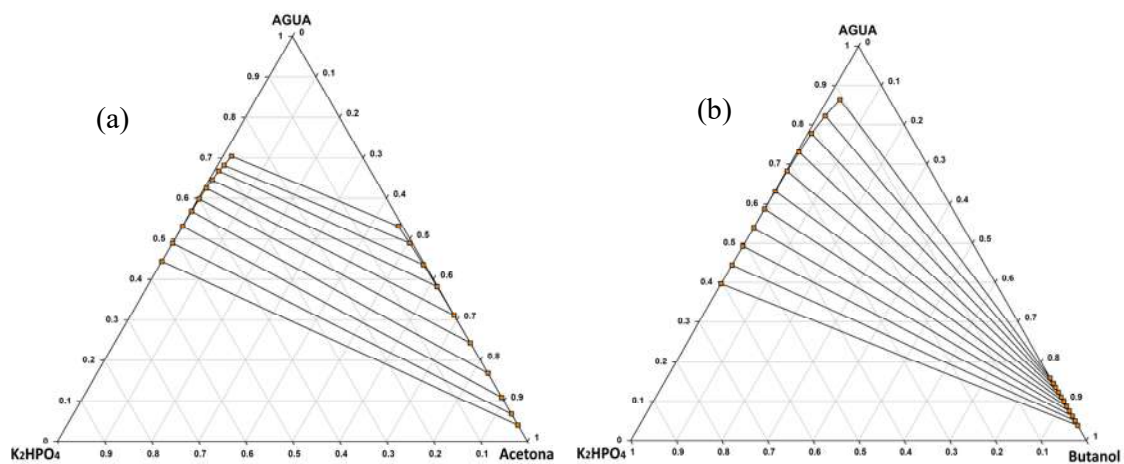


Figura 4.22 Sistema: a) Acetona–Agua– K_2HPO_4 , b) Butanol–Agua– K_2HPO_4 . [Gráficos realizados con datos reportados por (Xie *et al.*, 2018) y (Xie *et al.*, 2020)]

Tabla 4.9 Datos experimentales sistema: agua–K₂HPO₄–Etanol a 25 °C. Fracción másica.

N.	Fase acuosa			Fase orgánica		
	K ₂ HPO ₄	Etanol	Agua	K ₂ HPO ₄	Etanol	Agua
1	0.6194	0.0005	0.3801	0.0001	0.8800	0.1199
2	0.5672	0.0005	0.4323	0.0002	0.8184	0.1814
3	0.5552	0.005	0.4398	0.0003	0.7766	0.2231
4	0.5288	0.0016	0.4696	0.0005	0.7441	0.2554
5	0.5064	0.0042	0.4894	0.0011	0.7255	0.2734

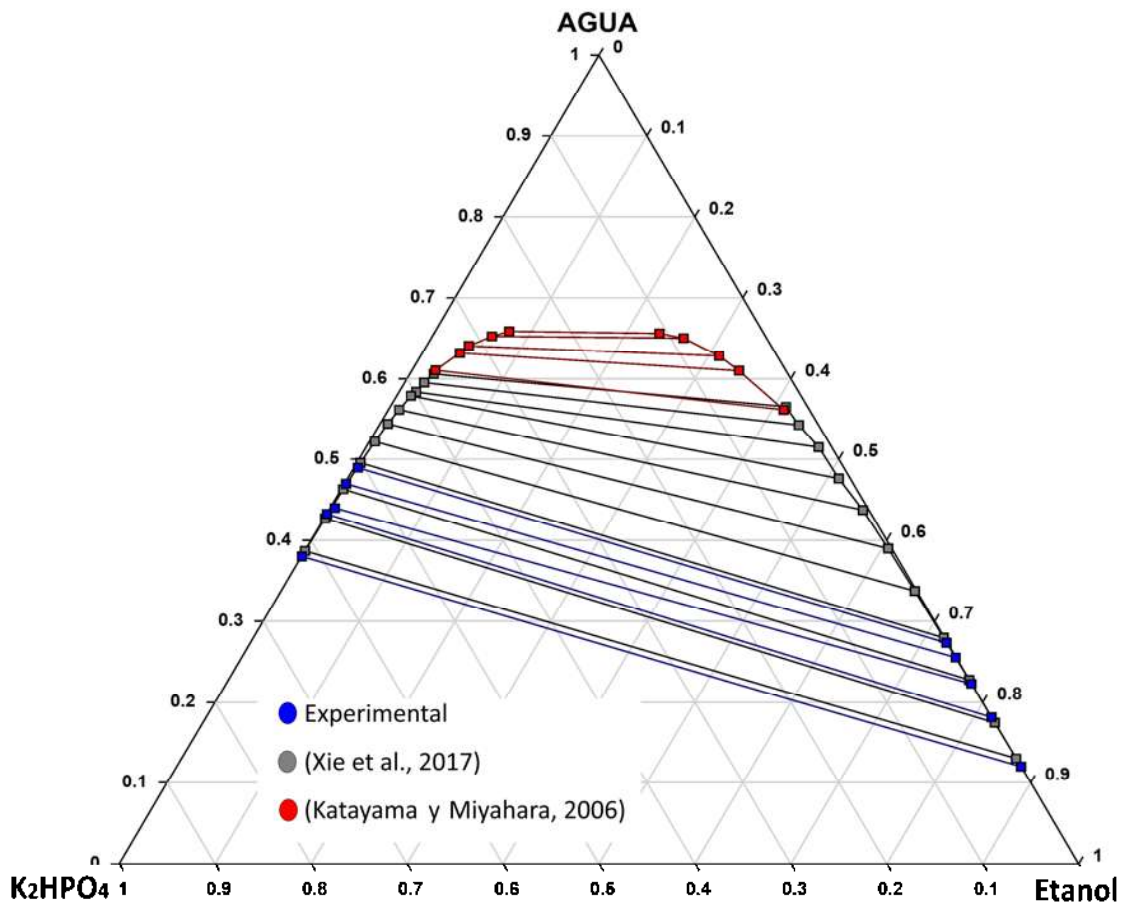


Figura 4.23 Sistema Butanol – Agua – K₂HPO₄.

4.1.4.5 Sistema Agua – Pirofosfato de potasio– Bioproducto

El sistema agua–K₄P₂O₇–ABE (2.5:6.5:1) a 25 °C se reportados por Xie *et al.* (2016)[67] y se grafica los datos donde el producto ABE mantiene su proporción, **Figura 24a**. El sistema agua–K₄P₂O₇–acetona se retoma de Xie *et al.* (2018)[21] en la **Figura 4.24b**. El sistema agua–K₄P₂O₇–butanol se retoma de Xie *et al.* (2020)[68] en la **Figura 4.25a**. El sistema agua–K₄P₂O₇–etanol se retoma de Xie *et al.* (2017)[69] en la **Figura 4.25b**.

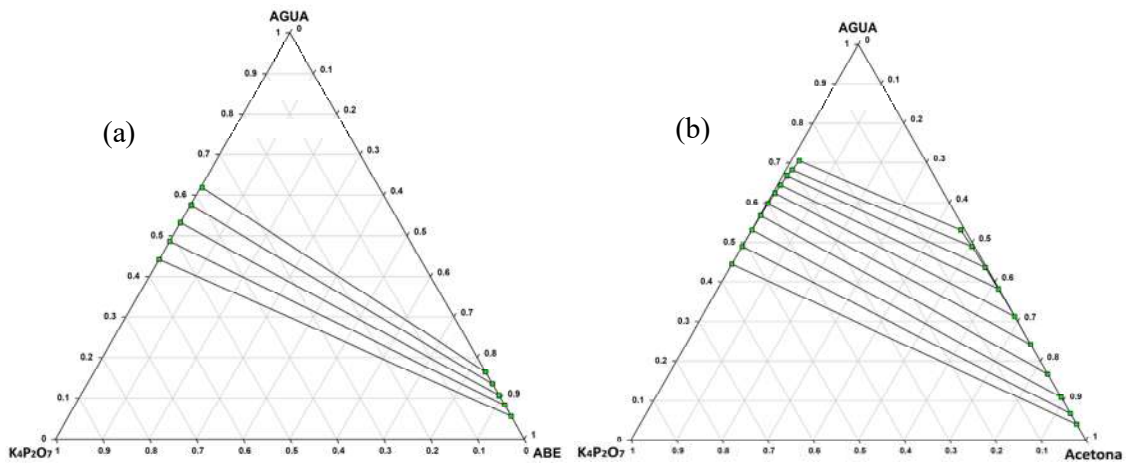


Figura 4.24 Sistema: a) ABE(2.5:6.5:1) – Agua – $K_4P_2O_7$, b) Acetona– Agua – $K_4P_2O_7$. [Gráficos realizados con datos reportados por (Xie et al., 2016) y (Xie et al., 2018)]

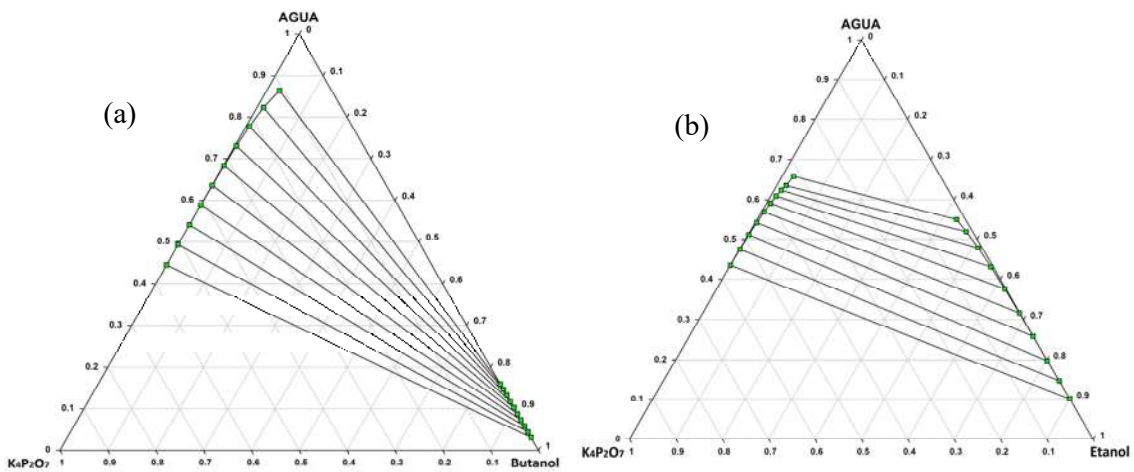


Figura 4.25 Sistema: a) Butanol + Agua + $K_4P_2O_7$, b) Etanol + Agua + $K_4P_2O_7$. [Gráficos realizados con datos reportados por (Xie et al., 2020) y (Xie et al., 2017)]

4.1.5 Eficiencia de separación del componente-ATPS

En los sistemas estudiados es evidente que cuando se introduce sal en la solución agua-ABE se producen los ATPS debido a que la sal es un agente formador de fases, componente-ATPS. Cuando la concentración de la sal en el punto de mezcla es relativamente baja la eficiencia de separación no es significativa, porque el contenido de agua de la fase orgánica y el contenido de ABE de la fase acuosa eran considerablemente demasiado altos. A medida que se adiciona sal se produce la disminución de la solubilidad del producto ABE en la fase acuosa y del agua en la fase orgánica. Lo anterior puede ser analizado mediante la ecuación de Setschenow [62] y contrastado con **los dos criterios de eficiencia en la separación**, la cercanía a la pureza y al borde del diagrama ternario considerando al producto ABE como pseudocomponente.

La ecuación de Setschenow permite comparar el efecto salino de las diferentes sales para producir la deshidratación del producto ABE. La **Tabla 4.10** puede comprobar que los coeficientes de Setschenow son todos positivos, ($\alpha = -K_S$), lo que indica que las cuatro sales provocan el efecto de salting-out. Además puede establecerse que KF provoca mayor efecto salino positivo con un $K_S = 6.7278$.

Tabla 4.10 Constantes de Setschenow y coeficiente de determinación R^2 para el sistema agua-ABE(2.5:6.5:1)-Sal inorgánica

Sal	α	β	R^2
K_2CO_3	-1.0188	3.068	0.9998
KF	-6.7278	19.621	0.9999
K_3PO_4	-0.9989	3.6775	0.988
$K_2P_4O_7$	-0.9428	3.5975	0.9926

Las dos características permiten determinar la eficiencia en la extracción de ABE de las diferentes sales al comparar la recuperación, la pureza, la deshidratación y la fracción en la fase acuosa de ABE, para comparar con el efecto salino y determinar el orden de efectividad, ya que aunque este especifica que KF es la más eficiente, los valores de las constantes de Setschenow para las sales K_3PO_4 y $K_2P_4O_7$ son muy cercanas, por lo que se requiere más información. Definiendo a $x_{i,j}$ como la fracción másica del componente i en la fase j, m_j como la masa total de j. Los componentes son representados con i (1 = acetona, 2 = butanol, 3 = etanol, 4 = Sal, 5 = Agua, ABE = producto ABE), j representa a las fases (1 = fase acuosa, 2 = fase orgánica, 0 = punto de mezcla). Se presentan las siguientes propiedades para evaluar la eficiencia en la extracción de los bioproductos.

- El porcentaje de recuperación se determinó dividiendo la cantidad de bioproducto de la fase orgánica entre la cantidad del punto de mezcla, es decir:

$$R_i = \frac{x_{i,2}m_2}{x_{i,0}m_0} * 100 (\%) \quad (4.2)$$

- El porcentaje de deshidratación se define como la eliminación del agua de la solución agua-bioproducto, como:

$$D = \frac{x_{5,0}m_0 - x_{5,2}m_2}{x_{5,0}m_0} * 100 (\%) \quad (4.3)$$

- La pureza representa el porcentaje del bioproducto en la fase orgánica:

$$P = x_{i,2} * 100 (\%) \quad (4.4)$$

- El porcentaje de ABE en la fase acuosa es la relación del producto ABE con la masa total de la fase.

$$X = x_{ABE.2} * 100 \text{ (\%)} \quad (4.5)$$

Los resultados confirman la efectividad de las sales para extraer el producto ABE en el siguiente orden de efectividad: $KF > K_2CO_3 > K_3PO_4 > K_4P_2O_7$. La **Tabla 4.11** confirma este orden de efectividad, se muestra un resumen de la sal que tiene mejor efecto en determinada propiedad (verde fuerte indica mejor resultado y verde claro indica uno menor). El análisis de sensibilidad para determinar la recuperación de acetona, butanol, etanol y ABE a medida que se agrega sal se muestra de la **Figura 4.26 a la 4.29**, respectivamente, es notable que al aumentar la sal en el punto de mezcla se incrementa la recuperación de los bioproductos. La **Figura 4.30** muestra la deshidratación que logran las sales a medida que se van incrementando en el sistema agua-ABE, logrando remover más del 90%. La pureza lograda de ABE se muestra en la **Figura 4.31**. La **Figura 4.32** muestra que al aumentar la sal en el sistema se tiene una fase acuosa libre de ABE. En todas las propiedades se observa que KF logra mejor extracción de ABE.

Tabla 4.11 Orden de efectividad de las sales para extraer ABE de acuerdo a la pureza, recuperación, deshidratación, porciento de ABE en fase acuosa y porcentaje de sal inicial.

	Pureza	Recuperación	Deshidratación	% ABE en fase acuosa	% Sal en punto de mezcla
KF	96.51	100.00	98.45	0.00	40.96
K₂CO₃	95.61	99.99	98.03	0.00	43.82
K₄P₂O₇	94.45	99.04	97.51	0.01	46.36
K₃PO₄	91.88	100.00	96.24	0.00	41.32

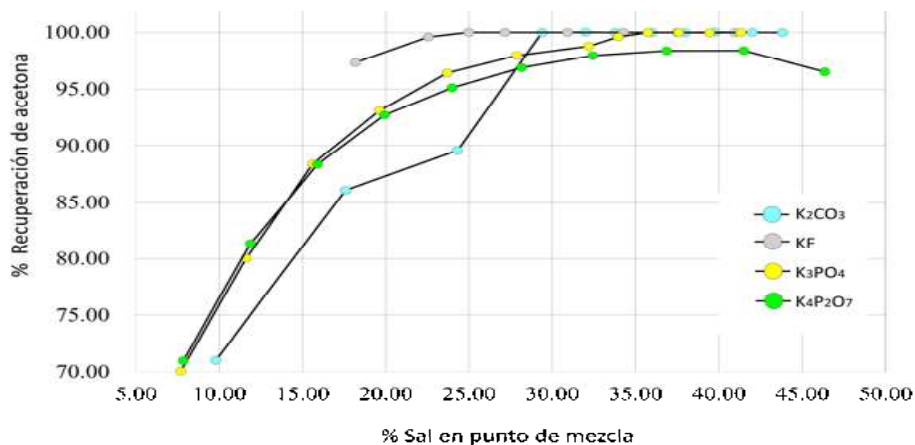


Figura 4.26 Recuperación de acetona respecto al porcentaje inicial de sal

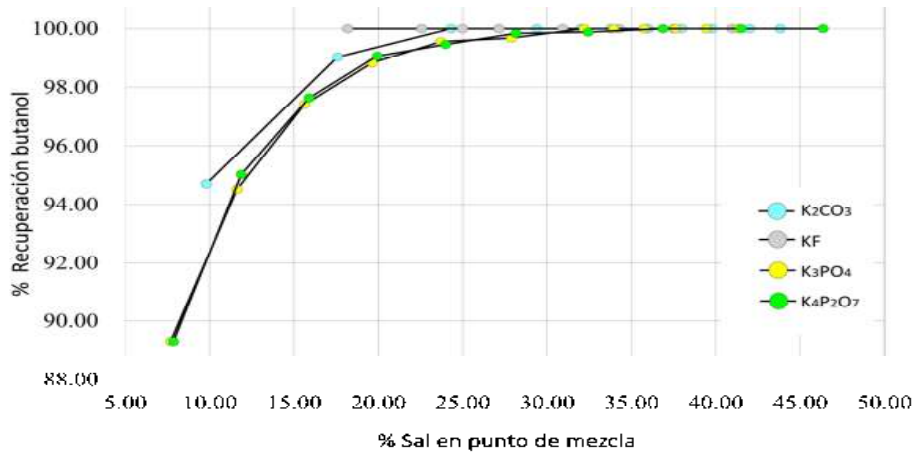


Figura 4.27 Recuperación de butanol respecto al porcentaje inicial de sal

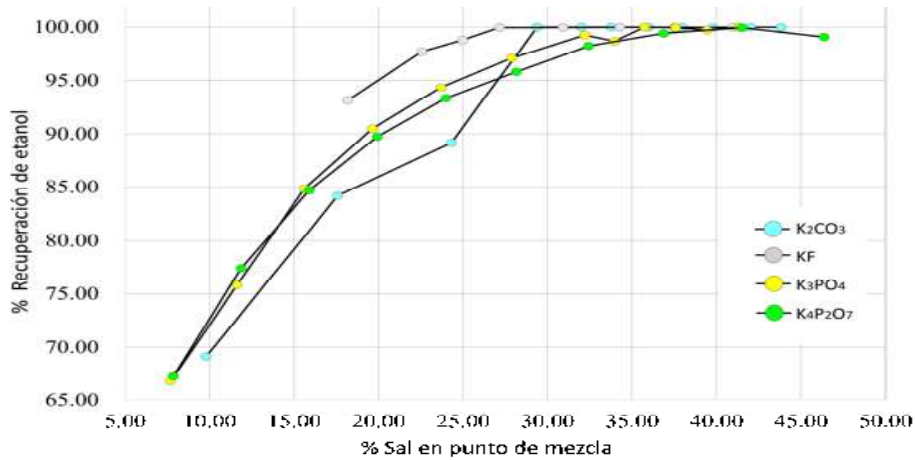


Figura 4.28 Recuperación de etanol respecto al porcentaje inicial de sal

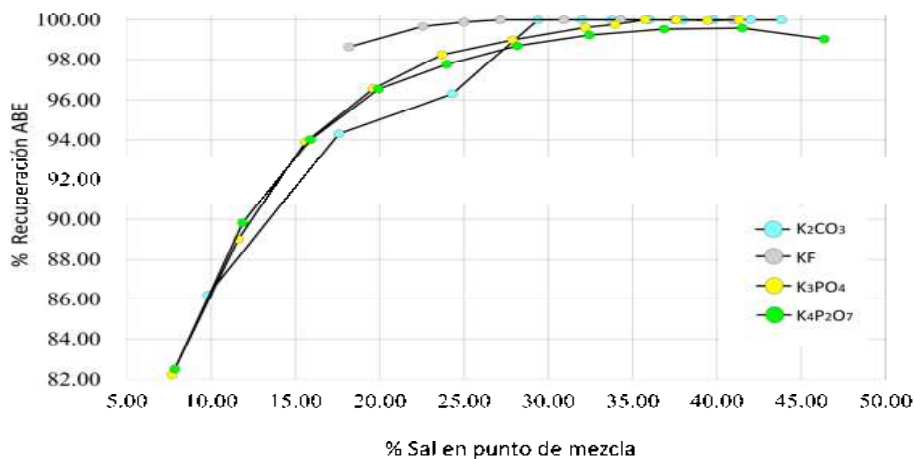


Figura 4.29 Recuperación de ABE respecto al porcentaje inicial de sal

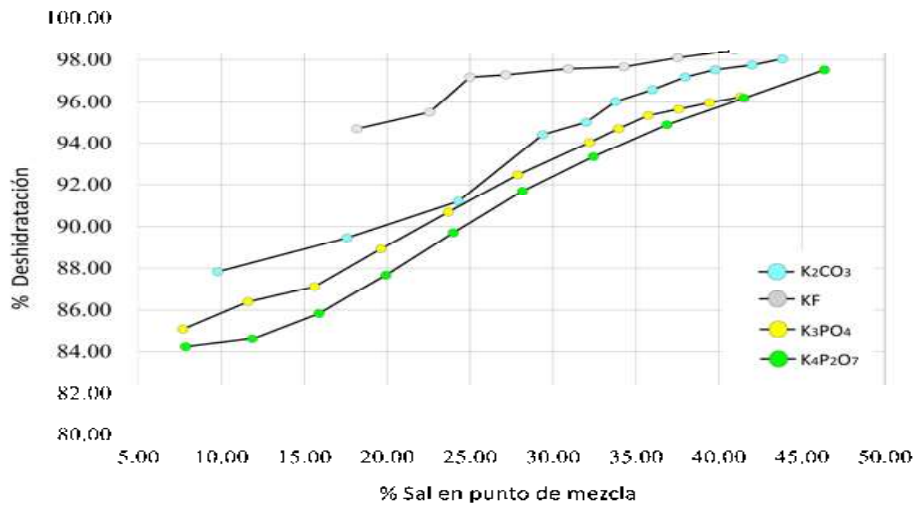


Figura 4.30 Recuperación de etanol respecto al porcentaje inicial de sal

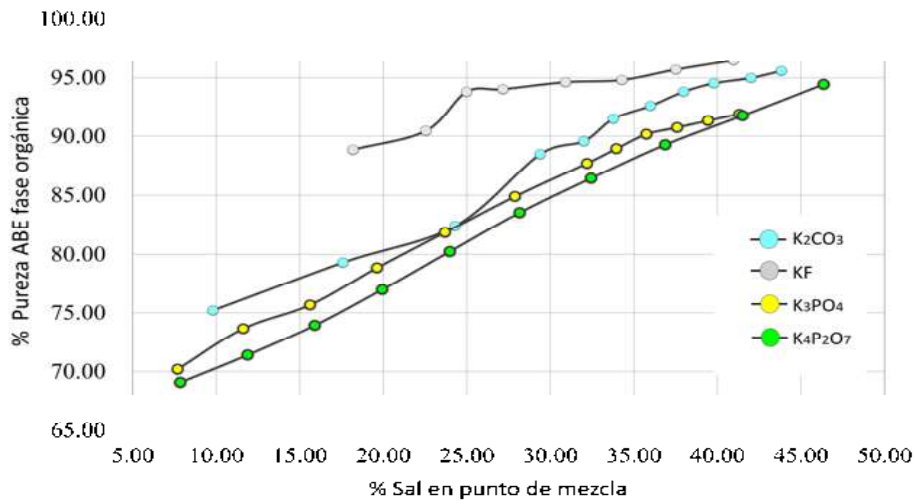


Figura 4.31 Pureza del producto ABE respecto al porcentaje inicial de sal

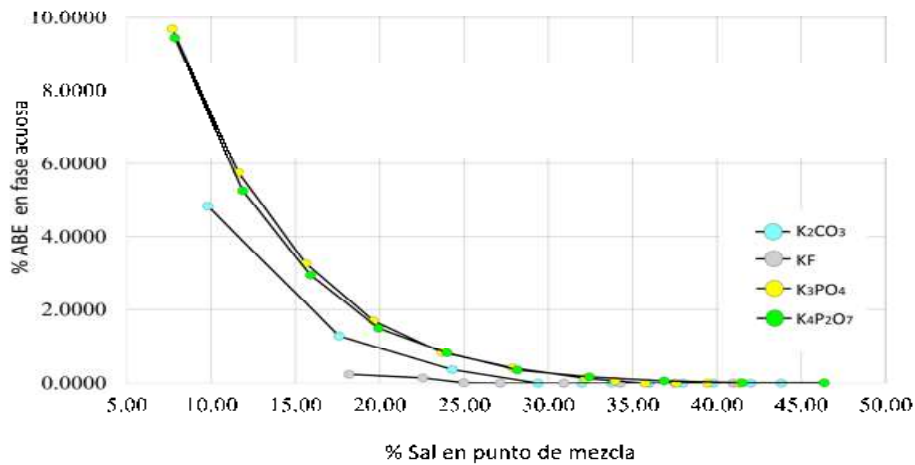


Figura 4.32 Recuperación de etanol respecto al porcentaje inicial de sal

4.1.6 Correlación de ATPS

La modelación de sales inorgánicas es difícil cuando además de agua se encuentra otro componente, como los bioproductos, ya que no existen parámetros para modelar ciertas interacciones que se producen entre estos componentes, y para poder reproducir el equilibrio se tiene que incluir la relación de la sal y de cada bioproducto, así como las interacciones principalmente polares entre el agua y los bioproductos.

Aspen Plus puede realizar una regresión de datos experimentales para calcular ciertos parámetros de interacción para un determinado modelo termodinámico. Saïen y Norouzi (2011) [70] utilizaron el modelo UNIQUAC y NRTL para correlacionar los equilibrios líquido-líquido de sistemas que involucran NaCl y KCl; Chen y Song (2004) [71] empleo el modelo e-NRTL, mientras que, Fu *et al.* (2019) [72] aplico el modelo e-NRTL-RK para predecir el equilibrio de fases del sistema sal–2-Propanol–Agua.

Las correlaciones en Aspen plus utilizando el modelo e-NRTL-RK obtuvo estimaciones para los sistemas que utilizan K_2CO_3 y $K_4P_2O_7$ con errores, respectivos, de 0.44% y 0.61% para la fase acuosa y 1.18% y 1.08% para la fase orgánica. La **Tabla 4.12** presenta los parámetros de interacción binaria del modelo e-NRTL-RK obtenidas en las correlaciones para los sistemas que involucran K_2CO_3 , en la **Figura 4.33** se muestra la comparación entre los datos experimentales con los estimados para estos sistemas.

Tabla 4.12 Parámetros de interacción binaria del modelo e-NRTL-RK del sistema Acetona/Butanol/Etanol/ABE-agua- K_2CO_3 a 25°C.

Compuesto		Parámetros binarios				
I	j	a_{ij}	a_{ji}	b_{ij}	b_{ji}	c_{ij}
Acetona	Agua	0.485101	-1.38953	558.267	1276.63	0.407524
Acetona	K_2CO_3	3.84053	0.00	1435.22	857.784	-0.0877537
Agua	K_2CO_3	0.00	0.00	3409.79	-1205.24	0.214265
Butanol	Agua	5.09927	-18.5624	3385.69	1235.39	-0.00264333
Butanol	K_2CO_3	-0.338761	-20.201	10000	-1371.35	0.0057964
Etanol	Agua	-29.0578	0.00	10000	-1424.73	-0.126215
Etanol	K_2CO_3	30.2244	0.00	-6102.97	-2079.42	-0.0412669
ABE	Agua	94.7599	-104.868	9999.38	-3546.25	0.000598382
ABE	K_2CO_3	51.0191	-47.1968	9992.63	762.093	0.00657004

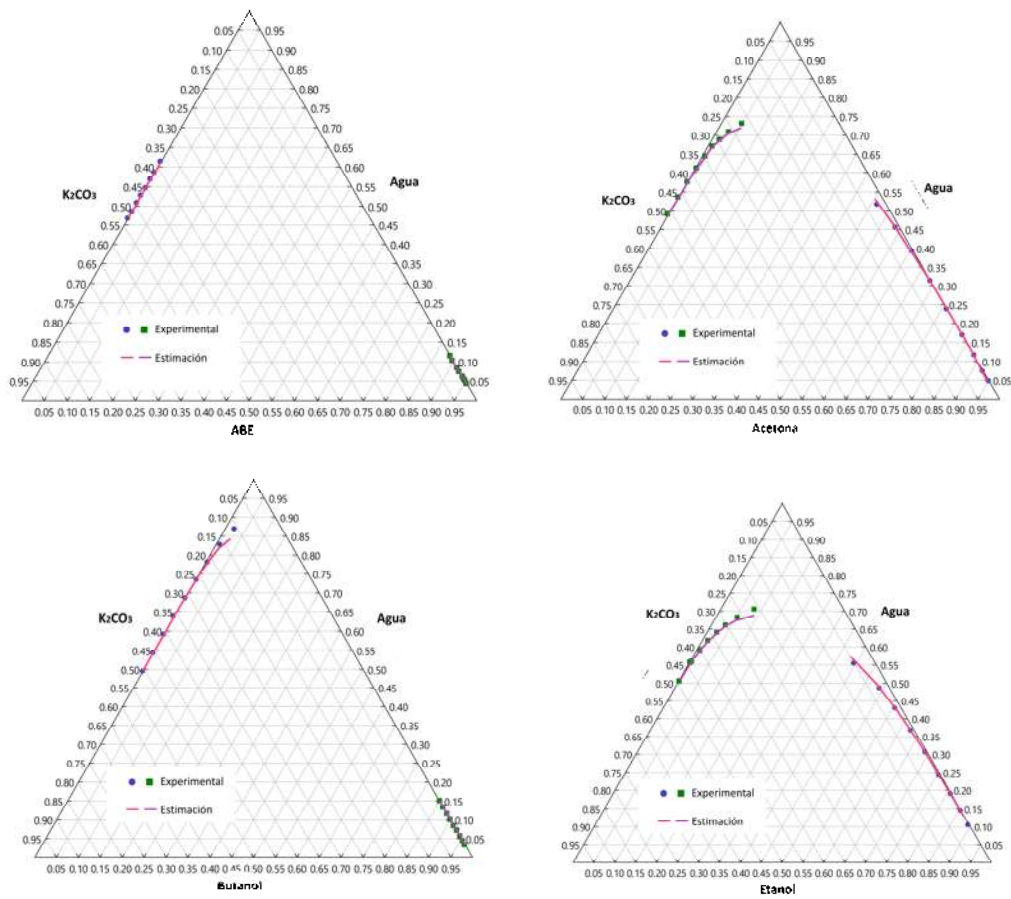


Figura 4.33 Diagrama de equilibrio de fase experimental y estimado a 25 °C para los sistemas K_2CO_3 - ABE/Acetona/Butanol/Etanol - Agua

Las correlaciones en Aspen Plus utilizando el modelo e-NRTL obtuvo estimaciones para los sistemas que utilizan KF y K_3PO_4 con errores, respectivos, de 3.90% y 4.10% para la fase acuosa y 0.63% y 0.51% para la fase orgánica. La **Tabla 4.13** presenta los parámetros de interacción binaria del modelo e-NRTL obtenidas en las correlaciones para el sistema que involucra KF, en la **Figura 4.34** se muestra la comparación entre los datos experimentales con los estimados de los sistemas bioproducto-Agua-KF.

Tabla 4.13 Parámetros de interacción binaria del modelo e-NRTL-RK del sistema Butanol/Etanol/ABE-agua- KF a 25°C.

Compuesto		Parámetros binarios				
I	J	a_{ij}	a_{ji}	b_{ij}	b_{ji}	c_{ij}
Butanol	Agua	10.6792	2.38599	-3155.46	2965.09	0.143383
Etanol	Agua	-5.44693	-17.1855	151.151	5828	-0.385411
Agua	KF	0.00	0.00	75.9695	-115.709	4.13886
Butanol	KF	1.84438	29.3937	10105	355686	0.0986244
Etanol	KF	104.304	-5.45558	-7901.74	-21166.6	0.00275671
ABE	Agua	-0.439857	-0.208285	469.278	430.444	0.107631
ABE	KF	-10.3195	-31.572	5174.17	10306.9	-0.186701

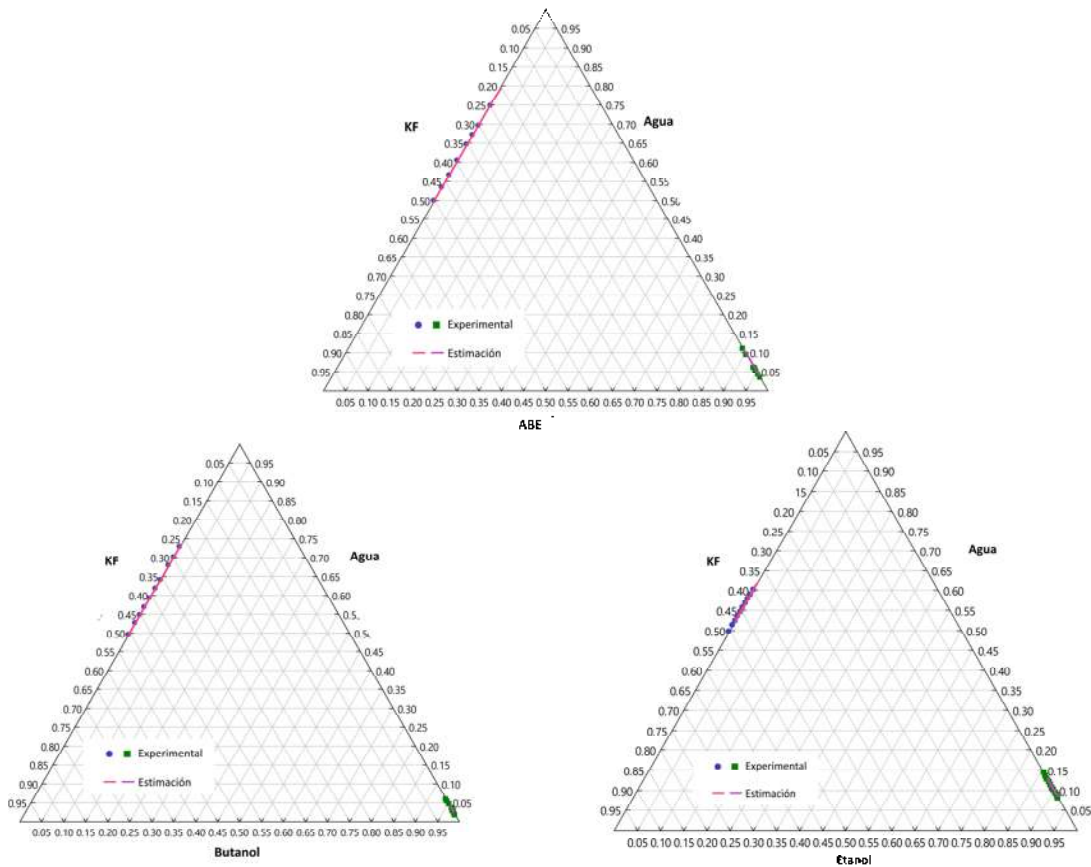


Figura 4.34 Diagrama de equilibrio de fase experimental y estimado a 25 °C para los sistemas KF - ABE/Butanol/Etanol - Agua.

En la **Figura 4.35** se muestra la estimación para K_3PO_4 y $K_4P_2O_7$ con ABE y su comparación con los valores experimentales. El cálculo del error entre el valor del equilibrio estimado por el modelo termodinámico con respecto a los resultados experimentales en ambas fases permite demostrar que los ATPS son reproducibles para los cuatro sistemas.

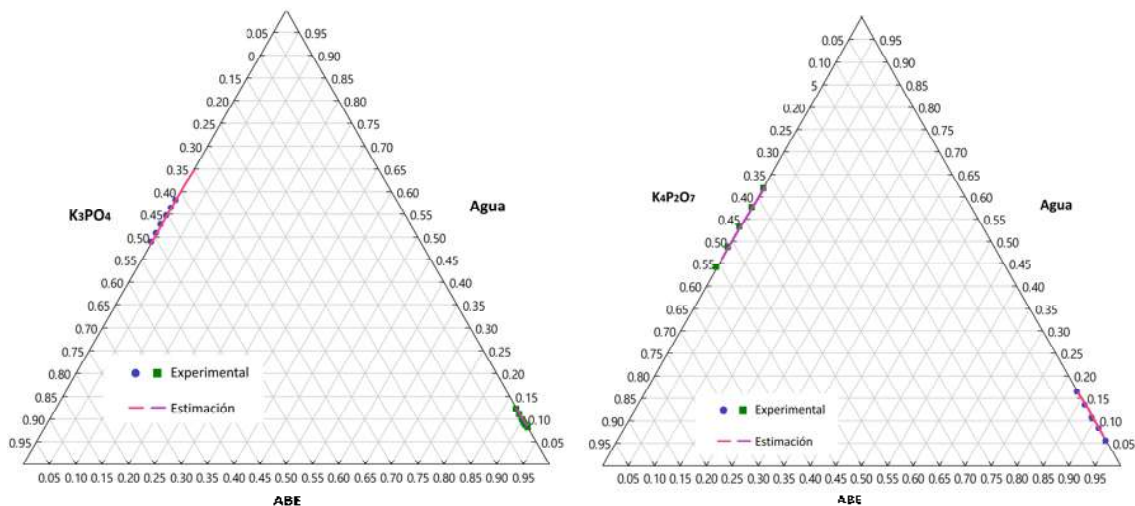


Figura 4.35 Diagrama de equilibrio de fase experimental y estimado a 25 °C para los sistemas $K_3PO_4/K_4P_2O_7$ - ABE - Agua

4.2 Diseño del proceso de deshidratación

El proceso de deshidratación del producto ABE(2.5:6.5:1) mediante ATPS consta de una etapa de extracción, donde se alimenta la mezcla problema, agua-bioproductos, y el componente-ATPS, sal inorgánica. De esta etapa se obtiene la fase orgánica, ABE de alta pureza, y la fase acuosa, sal concentrada. La fase acuosa se envía a un proceso de desalinización con el objetivo de recircular la sal a la etapa de extracción. El proceso se ilustra en la **Figura 4.36**.

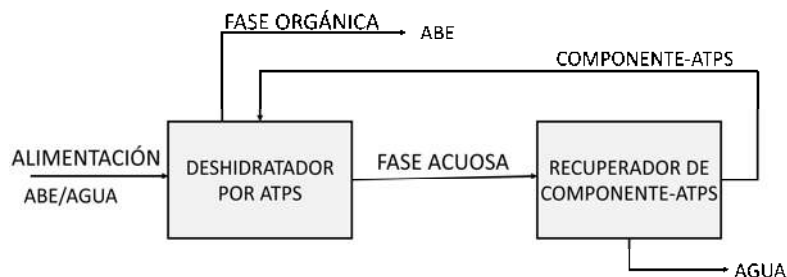


Figura 4.36 Deshidratación de ABE por ATPS

4.2.1 Simulación de la extracción de ABE

En la evaluación de la eficiencia en la separación se determinó que el orden de efectividad de las sales para extraer ABE es $KF > K_2CO_3 > K_3PO_4 > K_4P_2O_7$. Las sales más eficientes que se encontraron para el proceso de extracción fueron KF y K_2CO_3 , por lo que serán las sales estudiadas en la simulación de la extracción. La simulación se realiza en Aspen Plus V.10 y se aplica el método gráfico de Hunter-Nash [1] a los datos experimentales que permite validar los resultados de la simulación, así como, permite ilustrar el proceso de extracción en el equilibrio de fases.

4.2.1.1 Empleando fluoruro de potasio

La simulación en una etapa de extracción utilizando el bloque *decanter*, como el de la **Figura 4.37a**, permite demostrar que para una mezcla problema de 100 kg/h de ABE (2.5:6.5:1) en agua a una concentración másica del 10%, se puede purificar el producto ABE al 96.50% utilizando KF y con una recuperación casi total. En la simulación se especifica una alimentación (F) con un flujo másico de 100 kg/h con un 10% en masa de ABE(2.5:6.5:1) y el resto de agua a 25 °C y 1 atm, y una corriente de sal (S) con un flujo másico de 90.25 kg/h a 25°C y 1 atm. El *decanter* opera a 25 °C y 1 atm. Los resultados de la simulación y su comparación con los resultados experimentales se muestran en la **Tabla 4.14**, logra eliminar el 99% del agua de la alimentación.

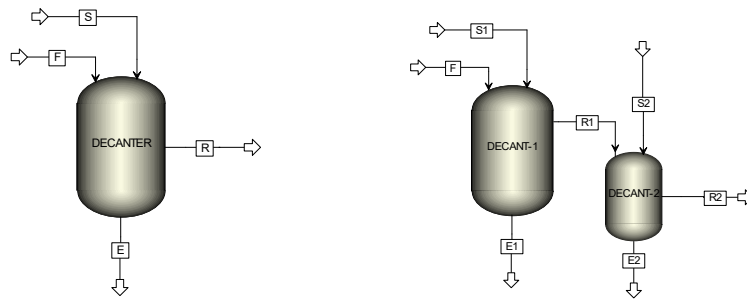


Figura 4.37 Simulación de la extracción ABE en: a) una etapa y b) dos etapas.

En la **Figura 4.38** se reporta la aplicación del método gráfico de Hunter-Nash para la extracción en una etapa con las corrientes de alimentación (F) y de sal (S), en las mismas concentraciones que se emplearon en la simulación, de tal manera que el punto de mezcla (M) se ubique exactamente en la línea de unión (E-R). Los resultados obtenidos se reportan en la **Tabla 4.14**, en donde para un flujo de sal de 90.25 kg/h, se forma una fase orgánica (R) de 10.36 kg/h y una fase acuosa (E) de 179.88 kg/h. La fase orgánica contiene 96.50% de ABE, 3.50% de agua y pequeñas impurezas de KF. La fase acuosa contiene 49.83% de agua, 50.17% de sal y básicamente está libre de ABE.

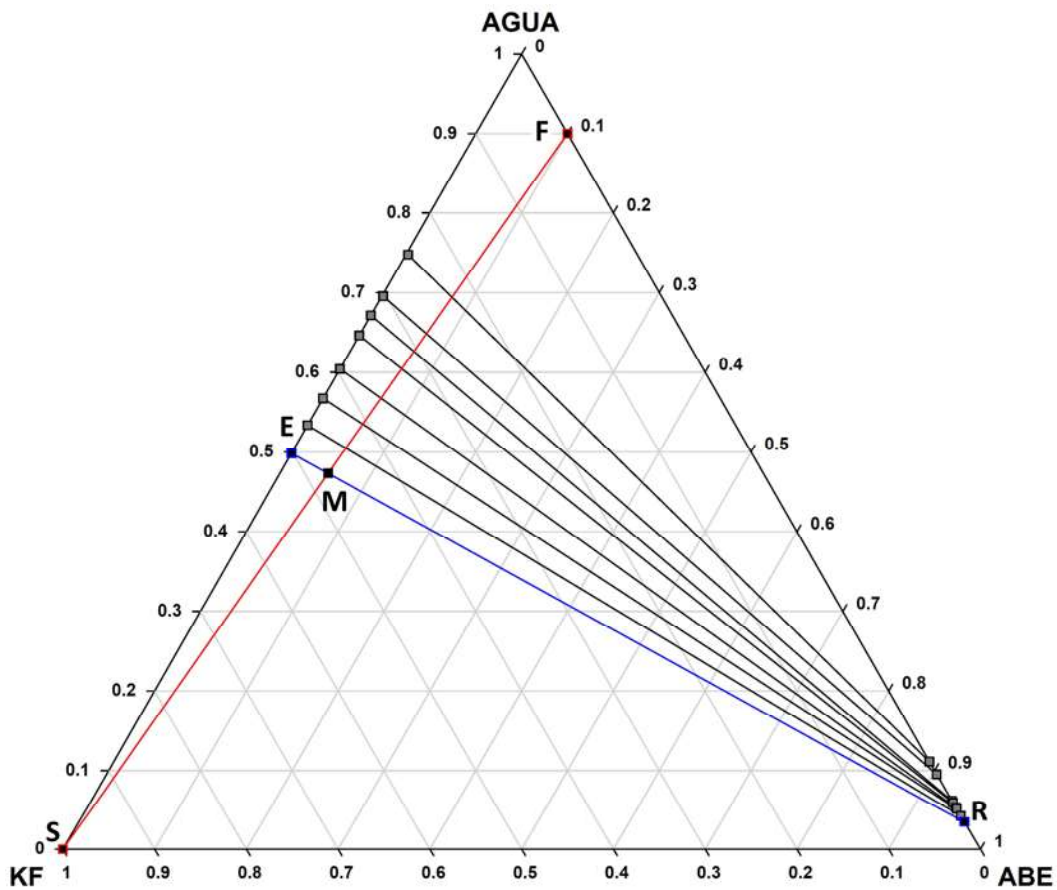


Figura 4.38 Método de Hunter-Nash para extraer ABE en una etapa empleando KF a 25°C.

Tabla 4.14 Fracción másica y flujos totales de la separación ABE en una etapa experimental y simulación utilizando KF a 25°C.

Componente	Alimentación, F	Sal, S	Punto de mezcla, M	Experimental		Simulación	
				Fase acuosa, E	Fase orgánica, R	Fase acuosa, E	Fase orgánica, R
ABE(2.5:6.5:1)	0.10	0.00	0.0526	0.0000	0.9650	0.0000	0.9641
Agua	0.90	0.00	0.4731	0.4983	0.0350	0.4983	0.0359
KF	0.00	1.00	0.4744	0.5017	0.0000	0.5017	0.0000
Total (kg/h)	100	90.25	190.25	179.89	10.36	179.88	10.37

La simulación en Aspen Plus V.10 para la misma alimentación de flujo másico de 100 kg/h con un 10% en masa de ABE en agua a 25 °C y 1 atm, utilizando dos *decanter*, como en la **Figura 4.37b**, que operan a 25 °C y 1 atm, logran remover el 99.61% de agua inicial. La comparación de los resultados de la simulación con los resultados experimentales se muestra en la **Tabla 4.15**. En la **Figura 4.39** se reporta la aplicación del método gráfico de Hunter-Nash para la extracción de ABE en dos etapa con la misma alimentación (F) y un flujo de sal (S₁) de tal manera que el punto de mezcla (M₁) se ubique en la línea de unión (E₁-R₁). La fase orgánica (R₁) se manda al siguiente *decanter* con un flujo de sal (S₂) formando el punto de mezcla (M₂) en la línea de unión (E₂-R₂). Los resultados obtenidos se reportan en la **Tabla 4.15** donde el flujo másico S₁ es de 43.73 kg/h que permite formar una fase orgánica (R₁) de 10.65 kg/h y una fase acuosa (E₁) de 133.08 kg/h, esta primera extracción permite recuperar el 99.88% del ABE, el cual se manda a una segunda extracción con un flujo másico de sal (S₂) de 0.30 kg/h que permite formar una fase orgánica (R₂) de 10.35 Kg/h y una fase acuosa (E₂) de 0.60 kg/h, esta segunda extracción permite una recuperar global de 99.78% de ABE. Al final de la extracción se logra una pureza de ABE de 96.50% con el 3.43% de agua. Logrando eliminar el 99.60% de agua inicial con S = 44.03 kg/h (S₁+S₂).

Tabla 4.15 Fracción másica y flujos totales de la separación ABE en dos etapa experimental y simulación utilizando KF a 25°C.

Experimental									
Componente	F	S ₁	M ₁	E ₁	R ₁	S ₂	M ₂	E ₂	R ₂
ABE	0.10	0.00	0.0696	0.0001	0.9379	0.00	0.9121	0.0000	0.9650
Agua	0.90	0.00	0.6262	0.6713	0.0621	0.00	0.0604	0.4983	0.0350
KF	0.00	1.00	0.3043	0.3286	0.0000	1.00	0.0275	0.5017	0.0000
Total (kg/h)	100	43.73	143.73	133.08	10.65	0.30	10.95	0.60	10.35
Simulación									
Componente	F	S ₁	M ₁	E ₁	R ₁	S ₂	M ₂	E ₂	R ₂
ABE	0.10	0.00	0.0696	0.0001	0.9404	0.00	0.9146	0.0000	0.9657
Agua	0.90	0.00	0.6262	0.6714	0.0596	0.00	0.0579	0.4811	0.0343
KF	0.00	1.00	0.3043	0.3285	0.0001	1.00	0.0275	0.5190	0.0000
Total (kg/h)	100	43.73	143.73	133.11	10.62	0.3	10.92	0.58	10.34

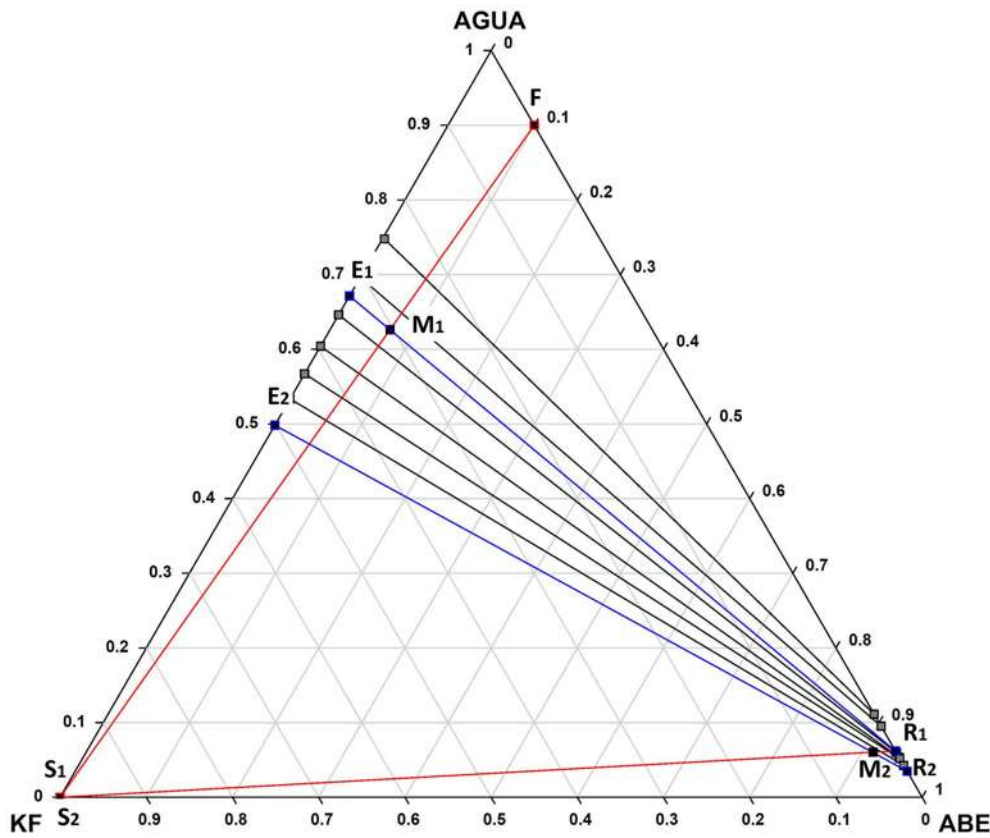


Figura 4.39 Método de Hunter-Nash para extraer ABE en dos etapas empleando KF a 25°C

Se estudió la opción de realizar la extracción de ABE no solo con sal seca, sino, hacerlo de manera acuosa, es decir, como una salmuera (KF-agua). Se realizó un análisis de sensibilidad para determinar el efecto de la concentración de KF de la salmuera para la extracción de ABE, utilizando una alimentación (F) de 100 kg/h de la solución ABE-agua al 10% de ABE. La **Figura 4.40** muestra el análisis de sensibilidad de la salmuera con una concentración másica de 30% a 62% de KF, contra el porcentaje de recuperación y pureza lograda de la mezcla ABE en la fase orgánica, así como, el agua que debe ser removida de la fase acuosa para recircular la salmuera y el flujo de salmuera requerida en la extracción. La **Figura 4.40** muestra además que salmueras con concentración menores al 40% solo se pueden operar en una etapa de extracción y la recuperación y pureza son bajas, que las salmueras en concentraciones superiores es posible operar en dos etapas.

Los resultados muestran que en una etapa de extracción la concentración adecuada de la salmuera sería aquella superior al 57% de KF, la cual logra la recuperación y pureza máxima alcanzada por esta sal, y que solo se tendría que analizar la relación entre el flujo de salmuera y la energía requerida para la recirculación para determinar cuál concentración sería la más apropiada. Este análisis de sensibilidad también mostró que es posible realizar una reducción

del flujo de salmuera para la extracción al realizarse dos etapas de extracción en flujo en paralelo para concentraciones superiores a 57% de KF. La **Figura 4.41** muestra una reducción de la salmuera hasta un flujo total de 148 a 120 kg/h para la extracción, obteniendo los valores máximos de recuperación y pureza de ABE en la fase orgánica para este sistema.

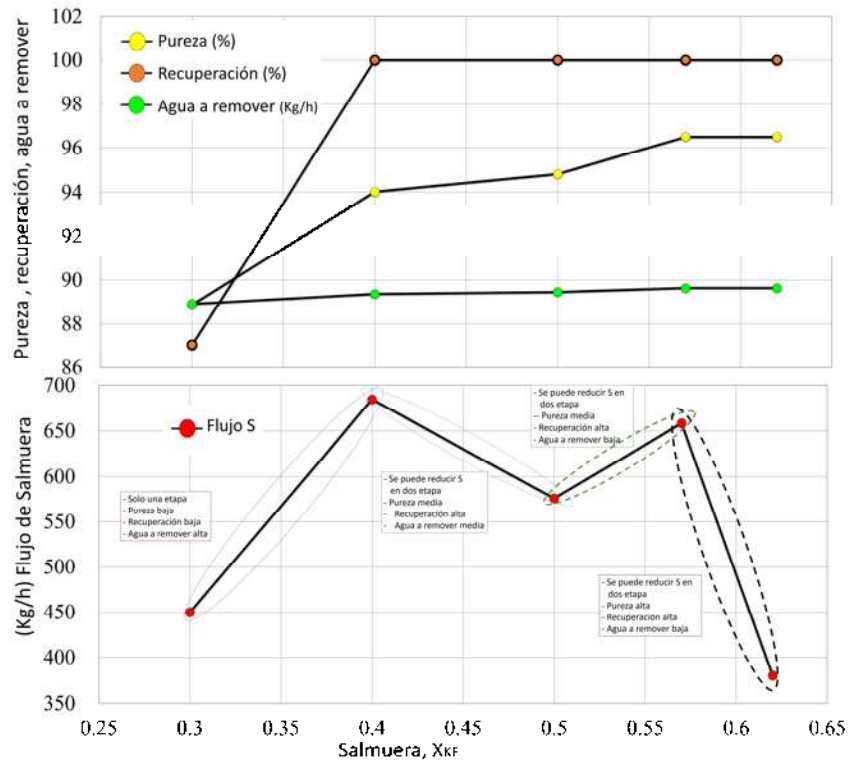


Figura 4.40 Análisis de sensibilidad: Concentración de KF en la salmuera contra la pureza y recuperación de ABE lograda, agua a remover de la salmuera y flujo necesario para una etapa de extracción a 25°C.

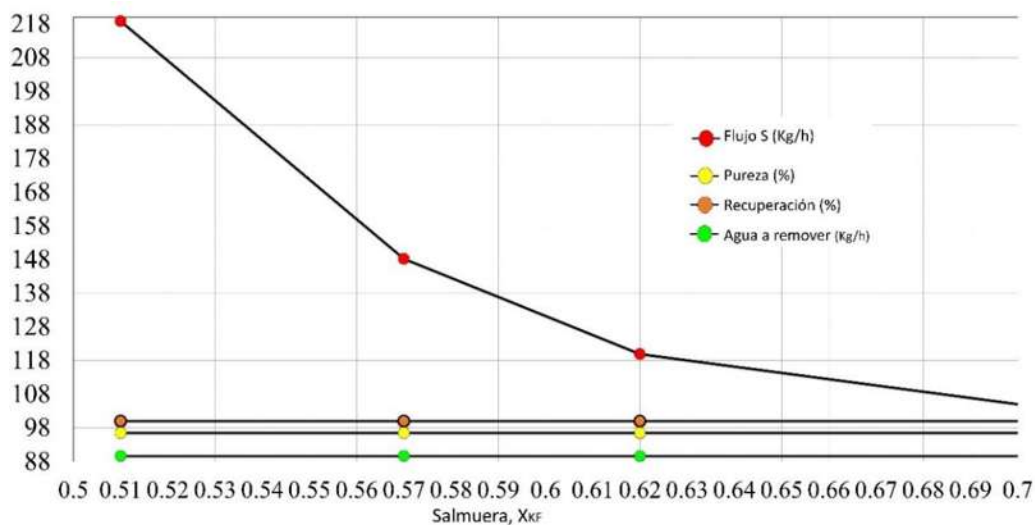


Figura 4.41 Análisis de sensibilidad: Concentración de KF en la salmuera contra la pureza y recuperación de ABE lograda, agua a remover de la salmuera y flujo total S (S_1+S_2) necesario para dos etapas de extracción a 25°C.

4.2.1.1 Empleando carbonato de potasio

El mismo análisis realizado para la extracción de ABE(2.5:6.5:1) con sal KF es realizado para K_2CO_3 . Los resultados demuestran que se logra concentrar al producto ABE de una solución agua-ABE del 10% al 95.61% utilizando 101.79 kg/h de sal en una etapa y 56.82 kg/h en dos etapas en flujo en paralelo. La **Figura 4.42** ilustra el método gráfico de Hunter-Nash de la extracción en una y dos etapas, así mismo, en la **Tabla 4.16** y **4.17** se muestra la comparación entre los resultados experimentales con los resultados de la simulación utilizando un y dos *decanters*, respectivamente.

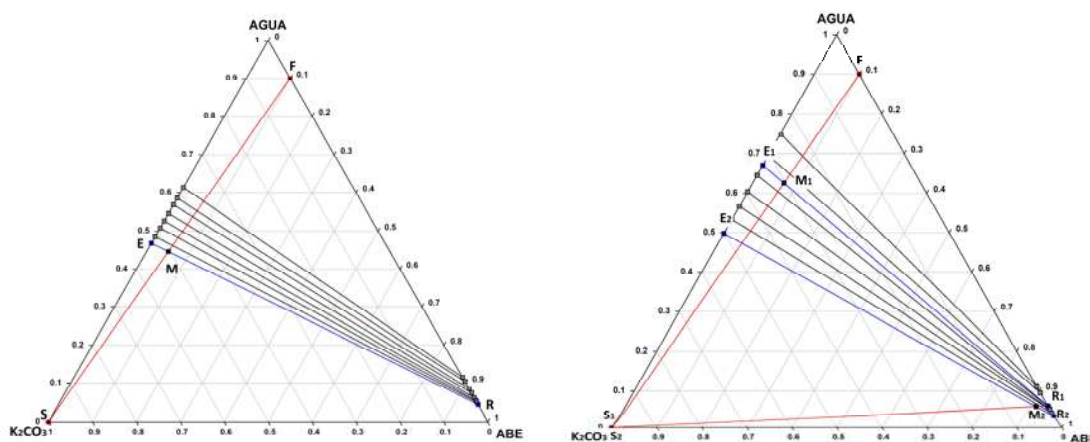


Figura 4.42 Método de Hunter-Nash para extraer ABE en una y dos etapas con K_2CO_3 a 25°C

Tabla 4.16 Fracción másica y flujos totales de la separación ABE en una etapa experimental y simulación utilizando K_2CO_3 a 25°C.

Componente	F	S	M	Experimental		Simulación	
				E	R	E	R
ABE (2.5:6.5:1)	0.10	0.00	0.0496	0.0000	0.9561	0.0000	0.9737
Agua	0.90	0.00	0.4460	0.4680	0.0439	0.4685	0.0263
K	0.00	1.00	0.5044	0.5320	0.0000	0.5315	0.0000
Total (kg/h)	100	101.79	201.79	191.33	10.46	191.52	10.27

Tabla 4.17 Fracción másica y flujos totales de la separación ABE en dos etapas experimental y simulación utilizando K_2CO_3 a 25°C.

Experimental									
Componente	F	S ₁	M ₁	E ₁	R ₁	S ₂	M ₂	E ₂	R ₂
ABE	0.10	0.00	0.0642	0.0000	0.8849	0.00	0.8158	0.0000	0.9561
Agua	0.90	0.00	0.5775	0.6136	0.1151	0.00	0.1061	0.4680	0.0439
K ₂ CO ₃	0.00	1.00	0.3584	0.3864	0.0000	1.00	0.0780	0.5320	0.0000
Total (kg/h)	100	55.86	155.86	144.56	11.30	0.96	12.26	1.80	10.46
Simulación									
Componente	F	S ₁	M ₁	E ₁	R ₁	S ₂	M ₂	E ₂	R ₂
ABE	0.10	0.00	0.0642	0.0000	0.9666	0.00	0.9480	0.0000	0.9791
Agua	0.90	0.00	0.5775	0.6161	0.0334	0.00	0.0331	0.4034	0.0209
K ₂ CO ₃	0.00	1.00	0.3584	0.3839	0.0000	1.00	0.0190	0.5966	0.0000
Total (kg/h)	100	55.86	155.86	145.51	10.35	0.20	10.55	0.34	10.21

La extracción de ABE utilizando una salmuera (agua-K₂CO₃) se examina con el análisis de sensibilidad, estudiando la concentración de K₂CO₃ frente a la pureza y recuperación de ABE en la fase orgánica y el flujo de salmuera necesario para la extracción. La **Figura 4.43** muestra el resultado para dos etapas de extracción, dónde se puede ver que a partir de una concentración de 55% de K₂CO₃ se logran obtener las máxima pureza y recuperación que logra obtener esta sal; sin embargo, el flujo de salmuera requerida en la extracción se encuentra con la salmuera entre el 60 y 65% de K₂CO₃.

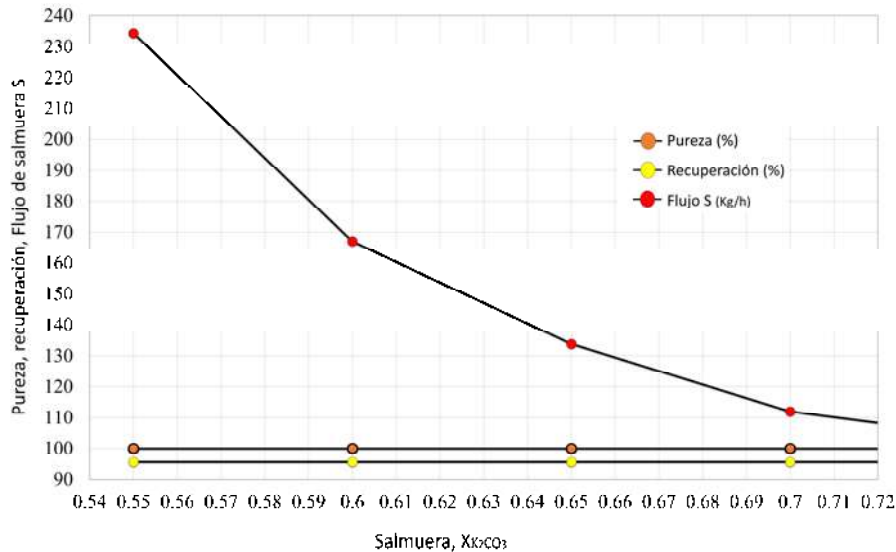


Figura 4.43 Análisis de sensibilidad: Concentración de K₂CO₃ en la salmuera contra la pureza y recuperación de ABE lograda, y flujo total S (S₁+S₂) necesario para dos etapa de extracción a 25°C.

4.2.2 Recuperación de la sal inorgánica

Para que la deshidratación del producto ABE mediante ATPS sea posible requiere una eficiente recirculación del componente-ATPS, lo que significa, bajos requerimientos energéticos o no agregar costos operativos grandes. Debido a que a nivel industrial la sal sólida no es fácil de reciclar, y como se determinó en los análisis de sensibilidad, es posible y más apropiado emplear una salmuera concentrada que es fácil de recuperar y reciclar. Se selecciona la salmuera, 57% para KF y 60% para K₂CO₃, como agente de extracción de ABE.

La fase acuosa contiene el agua removida de la alimentación y la sal empleada para la extracción, sal que requiere ser recirculada al proceso para su operación continua. En la sección del estado del arte se mostraron diferentes tecnologías utilizadas en los últimos cinco años para la desalinización, por ejemplo, la precipitación con solventes y secado empleando energía solar, así como, la evaporación empleando calor recuperado del mismo proceso de separación

convencional. Este estudio se centra deshidratar el producto ABE de una alimentación que es una solución agua-ABE; sin embargo, cuando se tiene un caldo de fermentación se requiere aplicar un separador (concentrador) para obtener la solución agua-ABE y remover otros componentes del caldo de fermentador. Lo anterior plantea dos alternativas, la primera es que el concentrador requiere de servicios enfriamiento para eliminar calor, el cual pudiera ser suministrado para operar un evaporador, la segunda es que el concentrador requiere de servicios de calentamiento para suministrar calor, el cual puede ser suministrado por el vapor del evaporador. La recuperación de la salmuera se analiza mediante el proceso de evaporación. Y en la última sección con la que se finalizar este trabajo de investigación se estudia un caso problema donde se analiza la opción de operar el evaporador con energía suministrada con el concentrador.

4.2.2.1 Evaporador

La simulación del evaporador requiere reproducir la relación del punto de ebullición de la salmuera y su concentración. La **Tabla 4.18** y **4.19** muestra datos experimentales y estimados del punto de ebullición del agua en una mezcla con KF y K₂CO₃. La simulación del evaporador se inicia estimando la temperatura de ebullición de la fase acuosa en función de la concentración de la sal obtenida utilizando el modelo e-NRTL, para KF, y e-NRTL-RK, para K₂CO₃. Los resultados experimentales demuestran que el evaporador se debe operar a 135 °C para obtener una salmuera con el 57% de KF y a 125 °C para obtener una salmuera con el 60% de K₂CO₃. Las estimaciones en Aspen Plus V.10 muestran errores promedio del 2.57% para KF y 13.51% para K₂CO₃. El error es calculado con la ecuación (4.6).

$$Error = \frac{1}{N} \sum \left| \frac{Experimental - Estimada}{Experimental} \right| * 100\% \quad (4.6)$$

Es de resaltar que la experimentación para determinar la temperatura de ebullición de la salmuera se realiza preparando mezclas concentradas en un vaso de precipitado con un termómetro de mercurio, se pone a fuego y se mide la temperatura al momento cuando la columna del termómetro no avanza. Así mismo, la estimación en Aspen Plus se realiza utilizando un flujo de vapor de baja presión (70 psia [73]) en el cambiador de calor utilizado (**Figura 4.43**), y el flujo de fase acuosa que entra al evaporador se especifica con una concentración másica inicial del 10% de sal. Precisamente, esto es lo que provoca que el error en la estimación para el K₂CO₃ sea alto. En la experimentación el calor suministrado es constante y en la simulación se aumenta el flujo del vapor suministrado, lo que hace que la

energía necesaria sea la misma, pero a una menor temperatura. Es decir, aunque el error en la temperatura de ebullición es alto, el error en la energía necesaria es menor (aceptable) lo que permite considerar la simulación aceptable.

Estudios, como el de Das et. al. (2020) [74], demuestran que al agregar una sal a la agua se producen dos efectos: primero un aumento en la temperatura de ebullición, como se evidencia con los resultados experimentación (**Tabla 4.18** y **4.19**), y segundo es una disminución de la capacidad calorífica específica. Así mismo, estos efectos son más notorio en concentraciones altas. El segundo efecto permite demostrable la afirmación anterior, donde al tener la salmuera a una cierta concentración se empieza a tener aumentos en la capacidad calorífica cada vez más pequeños. Tomando como referencia a la concentración de la salmuera a 50% de K_2CO_3 , donde la experimentación indica una temperatura de ebullición del 115 °C y la estimación 116.17 °C. Podemos notar que la estimación a 115°C en la simulación permite obtener una salmuera al 44.09% y que la energía por unidad de solución es de 2.08 MJ/kg, para una concentración del 50% se requiere 2.14MJ/kg.

Tabla 4.18 Temperatura de ebullición de la solución acuosa de KF a diferentes concentraciones obtenidos experimentalmente y estimados por el modelo e-NRTL.

Temperatura de ebullición	Experimental	Estimado en Aspen Plus V10	
	Salmuera (Agua-KF)	Salmuera (Agua-KF)	Energía / Solución al 10% de KF
(°C)	$[X_{KF}] * 100$	$[X_{KF}] * 100$	[MJ/kg]
105	20	20.27	1.44
110	30	31.04	1.84
115	40	38.98	1.99
120	45.5	45.42	2.09
125	50	50.89	2.15
130	54.72	55.65	2.20
135	57	59.85	2.23
140	62	63.60	2.26
142.81	-	65.52	2.28
142.81	-	70.00	2.31
142.81	-	80.0	2.36

Tabla 4.19 Temperatura de ebullición de la solución acuosa de K_2CO_3 a diferentes concentraciones obtenidos experimentalmente y estimados por el modelo e-NRTL-RK.

Temperatura de ebullición	Experimental	Estimado en Aspen Plus V10	
	Salmuera (Agua- K_2CO_3)	Salmuera (Agua- K_2CO_3)	Energía / Solución (10% de K_2CO_3)
(°C)	$[X_{K_2CO_3}] * 100$	$[X_{K_2CO_3}] * 100$	[MJ/kg]
105	32	23.75	1.61
110	44	35.33	1.94
115	50	44.09	2.08
120	56	-	-
125	60	-	-
116.17	-	50.00	2.14
116.17	-	60.00	2.22
116.17	-	70.00	2.27
116.17	-	80.00	2.31
116.17	-	90.00	2.34

Se realizó la simulación de la recuperación de la salmuera utilizando un evaporador, como el de la **Figura 4.44**, y en varios evaporadores, como el de la **Figura 4.45**. Para la fase acuosa utilizando KF se realiza para el flujo total de salmuera, S (S_1+S_2), de un proceso de extracción de dos etapas igual a 148.24 kg/h, y la fase acuosa total de alimentación a la evaporación igual a 237.88 kg/h compuesta por el 35.52% de KF, que equivale a la suma de las dos fases acuosas formadas (E_1+E_2).

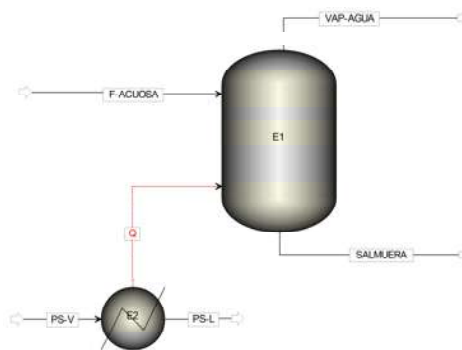


Figura 4.44 Evaporación de simple efecto

Para la fase acuosa utilizando K_2CO_3 se realiza para el flujo total de salmuera, S (S_1+S_2), de un proceso de extracción de dos etapas igual a 167.04 kg/h y la fase acuosa total de alimentación a la evaporación igual a 256.58 kg/h compuesta por el 39.06% de K_2CO_3 , que equivale a la suma de las dos fases acuosas formadas (E_1+E_2).

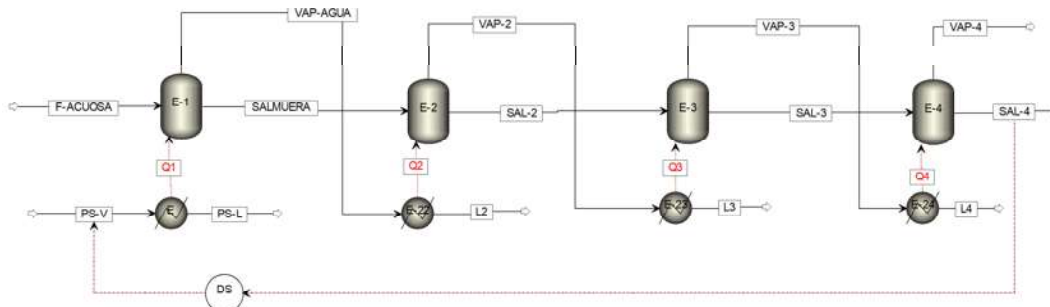


Figura 4.45 Evaporación múltiple efecto: cuatro etapas

Se realizó un análisis de sensibilidad para determinar la energía necesaria para operar la evaporador en uno y varios efectos. Los resultados muestran la superioridad de la evaporación en dos efectos que en efecto simple, disminuyendo un 40% de la energía requerida, y a medida que se aumentan los efectos se va reduciendo la disminución de energía. La **Figura 4.46** muestra los resultados de este análisis donde se puede aseverar, además, que la salmuera formada por K_2CO_3 requiere menos energía que la formada por KF, y que para que el proceso de extracción por ATPS empleando estas sales, pueda competir con procesos de deshidratación convencionales, y por tanto, declarar la hipótesis de esta investigación como cierta solo si se trabaja con múltiples efectos o analizando si se utiliza un concentrador inicial acoplado al evaporador en un solo efecto, ya que la energía reportada del proceso convencional para un producto ABE, con una relación másica diferente a la estudiada en este trabajo, esta de 38 a 43 MJ/kg de butanol [48]. El evaporador en un solo efecto requiere de 40MJ/kg de energía y se tendría que adicionar energía para llevar al producto ABE a una mayor pureza. Para que sea atractivo el utilizar extracción por ATPS usando sales inorgánicas la evaporación múltiple efecto sería lo apropiado.

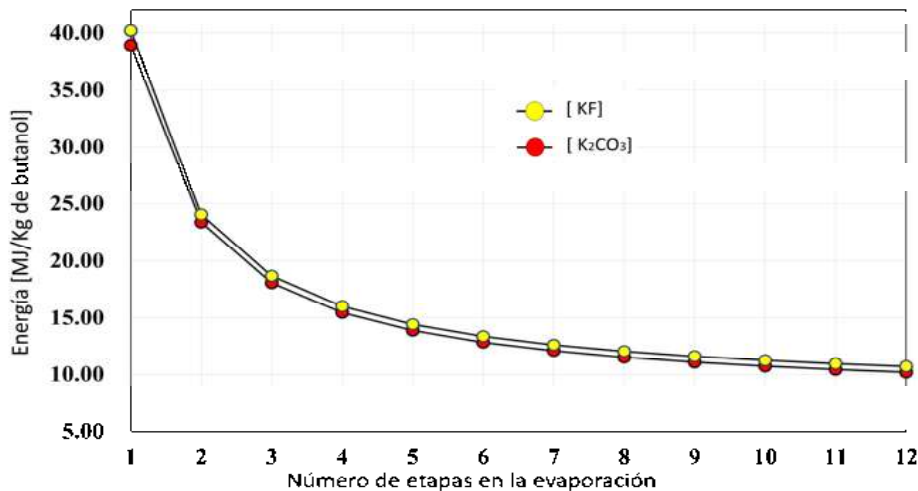


Figura 4.46 Energía requerida en la evaporación en varios efectos

Los balances de masa obtenidos como resultado de la simulación para la fase orgánica, obtenida por la extracción con KF se muestran en la **Tabla 4.21**, tomando la misma alimentación problema, F=100 kg/hr al 10% de ABE (2.5:6.5:1). Los resultados muestran que la pureza lograda es de 99.48 % de butanol, 99.48% de acetona y 95.19% de etanol. Las recuperaciones globales obtenidas son de 99.98% para butanol, 99.94% para acetona y 99.84% para etanol.

Tabla 4.21 Fracción y balance másico del proceso de extracción, con KF, y empleando destilación

Componente	F	Salmuera	V	S ₁	E ₁	R ₁	S ₂	E ₂
Agua	0.9000	0.4300	0.99998	0.4300	0.67139	0.06028	0.4300	0.4983
Acetona	0.0250	0.0000	0.00001	0.0000	0.00001	0.23486	0.0000	0.0000
Butanol	0.0650	0.0000	0.00001	0.0000	0.00001	0.61087	0.0000	0.0000
Etanol	0.0100	0.0000	0.00000	0.0000	0.00000	0.09399	0.0000	0.0000
KF	0.0000	0.5700	0.00000	0.5700	0.32860	0.0000	0.5700	0.5017
Total (kg/h)	100.000	125.5905	89.9063	121.640	211.0005	10.6396	3.9506	4.4884

Componente	F. Orgánica	C. Butanol	C. Acetona	C. Etanol	RC
Agua	0.03430	0.00500	0.00508	0.04780	0.69411
Acetona	0.24143	0.00000	0.99480	0.00030	0.07839
Butanol	0.62771	0.99480	0.00000	0.00000	0.19741
Etanol	0.09657	0.00020	0.00012	0.95190	0.03009
KF	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
Total (kg/h)	10.4736	6.5333	2.5116	1.0488	0.3799

Los balances de masa obtenidos como resultado de la simulación para la fase orgánica, obtenida por la extracción con K₂CO₃ se muestran en la **Tabla 4.22**, tomando a F=100 kg/h al 10% de ABE(2.5:6.5:1). Los resultados muestran que la pureza lograda son: 99.64% de butanol, 99.48% de acetona y 95.20% de etanol. Las recuperaciones global obtenidas son de 99.98% para butanol, 99.95% para acetona y 99.90% para etanol.

Tabla 4.22 Fracción y balance másico del proceso de extracción, con K₂CO₃, empleando destilación

Componente	F	Salmuera	V	S ₁	E ₁	R ₁	S ₂	E ₂
Agua	0.9000	0.4000	0.99997	0.4000	0.61359	0.11534	0.4000	0.4680
Acetona	0.0250	0.0000	0.00001	0.0000	0.00001	0.22114	0.0000	0.0000
Butanol	0.0650	0.0000	0.00001	0.0000	0.00001	0.57507	0.0000	0.0000
Etanol	0.0100	0.0000	0.00001	0.0000	0.00001	0.08845	0.0000	0.0000
K ₂ CO ₃	0.0000	0.6000	0.00000	0.6000	0.38640	0.0000	0.6000	0.5320
Total (kg/h)	100.000	167.9152	89.9245	160.4573	249.1574	11.3006	7.4579	8.4111

Componente	F. Orgánica	C. Butanol	C. Acetona	C. Etanol	RC
Agua	0.02090	0.00360	0.00500	0.04050	0.22227
Acetona	0.24478	0.00000	0.99480	0.00030	0.19482
Butanol	0.63642	0.99640	0.00000	0.00000	0.50480
Etanol	0.09791	0.00000	0.00020	0.95920	0.07811
K ₂ CO ₃	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
Total (kg/h)	10.7328	6.5222	2.5118	1.0415	0.6573

La simulación de la destilación de la fase orgánica arroja los requerimientos energéticos de las columnas. En la **Tabla 4.23** se muestra la demanda de energía requerida en la destilación de ABE, tanto para la fase orgánica obtenida en la extracción con KF y K₂CO₃, la cual se define básicamente por la energía total de *reboiler* (hervidor), la cual es de 2.03 MJ/kg BuOH y 1.76MJ/kg BuOH, respectivamente. Se puede ultimar que esta energía adicionada a la energía requerida en la extracción utilizando evaporación es energéticamente comparable con la requerida por tecnologías convencionales.

Es de resaltar que la experimentación en la extracción mostró una fase orgánica con pureza de ABE mayor al utilizar KF que K₂CO₃ (de 96.50% y 95.61%); sin embargo, la simulación de la fase orgánica para estos sistemas presenta un menor error al reproducir esta pureza en la extracción de KF que K₂CO₃ (de 96.57% y 97.91%), lo que hace la energía necesaria para destilar la fase orgánica obtenida con K₂CO₃ sea menor a la obtenida por KF.

Tabla 4.23. Demanda de energía, MJ/kg BuOH (butanol), en la destilación de la fase orgánica obtenida por KF y K₂CO₃.

Columna	Por KF		Por K ₂ CO ₃	
	Hervidor	Condensador	Hervidor	Condensador
	MJ/kg	MJ/kg	MJ/kg	MJ/kg
A	1.48	-	1.31	-
B	0.18	0.61	0.18	0.58
C	0.11	0.06	0.06	0.05
D	0.25	0.25	0.21	0.21
TOTAL	2.03	0.92	1.76	0.84

4.3 Comparación del proceso propuesto con el proceso convencional

En esta sección se realizará la comparación de la separación de un caldo de fermentación. En el marco teórico se estableció que un caldo de fermentación no solo tiene agua y ABE, sino, también tiene otros sólidos. El objetivo de este estudio es la separación del producto ABE, y por tanto, no se contempla la separación y secado de sólidos, ya que para la comparación y evaluación nos permiten tener procesos en igualdad de condiciones. Sin embargo, la integración energética y la concentración lograda con el tratamiento de sólidos es algo importante en los procesos convencionales, por lo que, para realizar el análisis comparativo con el proceso convencional se tomará una mezcla problema que considere el porcentaje de agua y ABE libre de sólidos en un caldo de fermentación, donde la remoción del agua para llegar a una alimentación F permita considerar energía en una etapa de preconcentración para el proceso convencional.

Para definir el caso de estudio se considere el informe de Chen (1991)[75], que es reportado por Xie *et al.* (2013)[76] para describir el método convencional de la siguiente manera:

- El caldo de la fermentación tiene el 98% (masa) de agua y 2% (masa) de ABE, porcentajes libres de sólidos y otros componentes de fermentación. La temperatura en la salida del fermentador es de 37 °C.
- El caldo se manda a un concentrador para obtener la solución ABE enriquecida y remover los sólidos de la fermentación.
- El concentrador lleva el caldo en una solución que contiene las fracciones másica de 60.0% de agua, 10.0% de acetona, 26.0% de butanol y 4.0% de etanol.
- El producto de desecho del concentrador es una vinaza, que contiene la mayor parte del agua del caldo, y restos de cultivo como: proteínas, almidones, azúcares, células y otras impurezas. Los compuestos de la vinaza, a excepción del agua no tienen impacto en las etapas subsecuentes de deshidratación de ABE.
- El caldo se calienta en el concentrador entre 110-115°C para el enriquecimiento de los bioproductos. La temperatura de la solución concentrada de ABE esta entre 95-105 °C.
- La fracción de masa del bioproducto en el fondo del concentrador representó el 0.05% (masa) en la vinaza.

4.3.1 Caso de estudio y variables de diseño

El caso de estudio consiste en la producción de 40.4 kilotoneladas de butanol por año, capacidad estudiada por Patrascu *et al.* (2017) [48], equivalentes a 5,101.53 kg/h de flujo de butanol al 99.48% en la producción, considerando que el producto ABE se encuentra en su relación másica de 2.5:6.5:1, correspondiente a un caldo de 312,362.12 kg/h asumiendo una concentración de ABE de 2.5%, esta especificación del caldo de fermentación se tomó cercana a la reportado por Chen (1991) [75] y se reportan como variables de diseño en la **Tabla 4.24**. No se contempla la separación y secado de sólidos, ya que para la comparación y evaluación nos permiten tener procesos en igualdad de condiciones. Así mismo, aunque el caldo de fermentación sale a 37°C, en este caso de estudio se considera que se encuentra a 25°C.

La Tabla 4.24. Variables de diseño

Composición del caldo de fermentación:	2.5 % ABE, 97.5% Agua
Composición de ABE:	25% Acetona, 65 % Butanol y 10% Etanol
Capacidad de planta:	40 Ktpa de butanol producido
Operación en planta:	330 días/año

4.3.2 Diagramas de flujo

El análisis comparativo del caso problema se realiza con el diseño de dos diagramas de la separación alternativa propuesta por extracción con ATPS, además de un diagrama de flujo del proceso convencional y mencionando requerimientos energéticos de los procesos mencionados en el estado del arte. La **Figura 4.48** muestra el diagrama de flujo para el proceso convencional de purificación de ABE, el cual emplea columnas de destilación para la separación. La **Figura 4.49** y **4.50** muestra los dos diagramas de flujo para la deshidratación de ATPS utilizando dos etapas de extracción con sales, la evaporación para la recirculación del componente-ATPS, para el caso del segundo diagrama utilizando una concentración previo a la extracción. Estos tres diagramas se utilizaron en los siguientes escenarios.

Caso A: Es el método convencional, descrito por el diagrama 1, **Figura 4.47**. El caldo de fermentación se manda a un concentrador (C-1) para remover agua en el fondo y obtener un concentrado de ABE(2:5:6.5:1), el cual, es mandado a la columna C-2 para obtener en el fondo el azeótropo butanol-agua, que es mandado a un decantador (D-1) para mandar la parte azeotrópica rica en butanol a una columna de separación (C-6), y la parte rica en agua es recirculada al concentrador. El destilado de la columna C-2 se manda a la columna C-3 para obtener un destilado rico en acetona. El fondo de la columna C-3 se manda a la columna C-4 para obtener como destilado la acetona, agua y etanol que se recircula a la columna C-2, y el fondo es mandado a la columna C-5 donde se obtiene el azeótropo etanol-agua como destilado y el producto de fondo, por tener butanol y agua, es recirculado al concentrador C-1.

Caso B: Es el diagrama 2, **Figura 4.48**, el cual consiste en extracción por ATPS en dos etapas utilizando KF acoplada con destilación simple. Se utiliza evaporación de efecto múltiple, 7 efectos, para recircular la sal.

Caso C: Es el diagrama 3, **Figura 4.49**, que consiste en la extracción por ATPS en dos etapas utilizando KF acoplada con destilación simple, empleando un concentrador previo a la extracción. Se utiliza un evaporador para recircular la sal, y parte del calor del evaporador es empleado en el concentrador.

Caso D: Es la extracción por ATPS en dos etapas utilizando K_2CO_3 acoplada con destilación simple, explicado por el diagrama 2. Se utiliza evaporación en 7 efectos para recircular la sal.

Caso E: Es la extracción por ATPS en dos etapas utilizando K_2CO_3 acoplada con destilación simple, empleando un concentrador previo a la extracción, explicado por el diagrama 3. Se

utiliza un evaporador para recircular la sal, y parte del calor del evaporador es empleado en el concentrador.

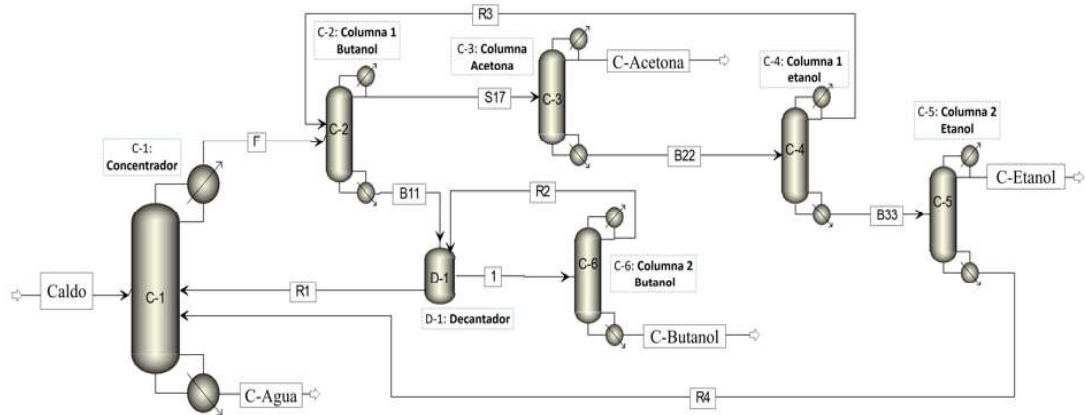


Figura 4.48 Diagrama 1: Proceso convencional para deshidratar el producto ABE

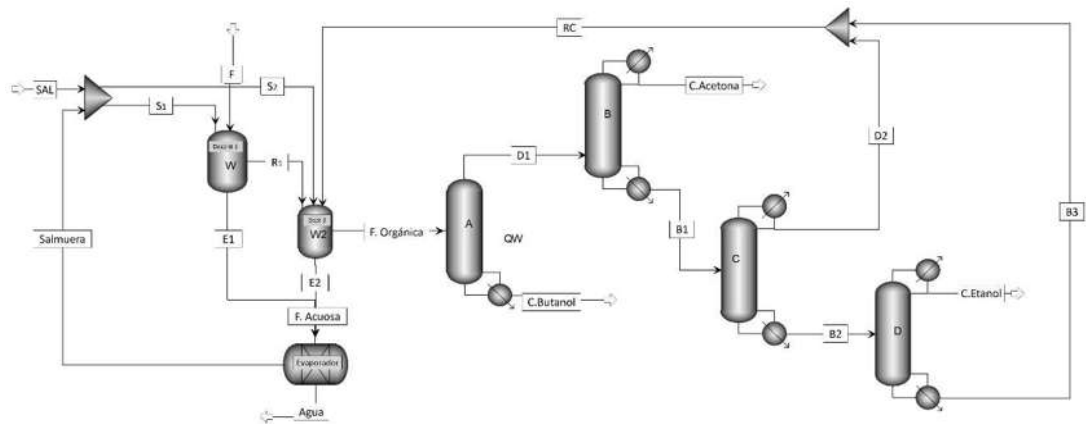


Figura 4.49 Diagrama 2: Deshidratación de ABE por ATPS y destilación

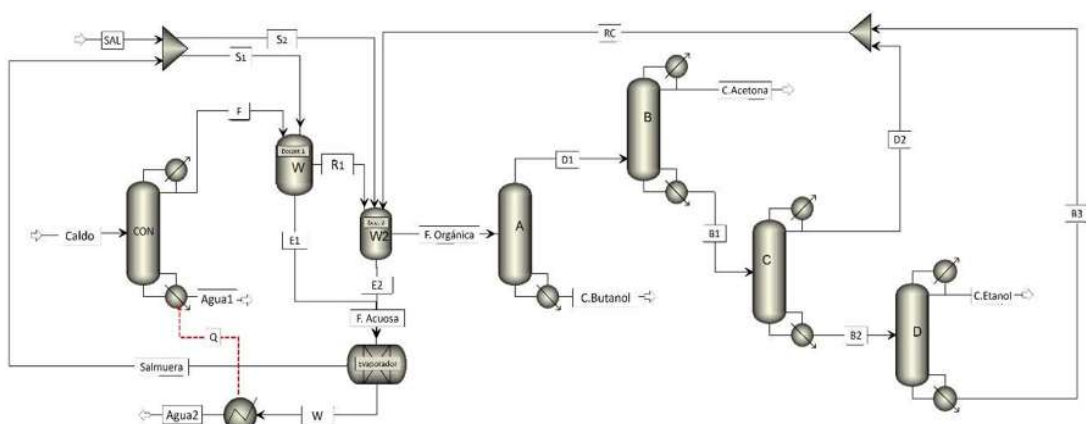


Figura 4.50 Diagrama 3: Deshidratación de ABE por ATPS y destilación utilizando un concentrador

4.3.3 Evaluación del proceso

Se reportan los balances de masa globales realizados en la simulación de los escenarios en las **Tablas 4.25, 4.26, 4.27, 4.28 y 4.29**, también se indican los flujos internos másicos totales de la salmuera empleada (S_1+S_2), la fase acuosa (E_1+E_2) y fase orgánica (R_2) que permiten completar y dimensionar la evaporación y destilación. Los resultados indican el logro de pureza y recuperación comparables de cada bioproducto en los diferentes escenarios. La pureza para cada bioproducto se encuentra en un 99.48% para acetona, 99.48% para butanol y 94.1% para etanol, así mismo, el porcentaje en la recuperación lograda para cada bioproducto se estima de 99.62% para acetona, 99.99% para butanol y 96.08% para etanol.

Tabla 4.25 Fracción másica y balance de flujos másicos totales del caso A (método convencional)

Componente	Caldo	C-Agua	C-Acetona	C-Butanol	C-Etanol
Agua	0.97500	0.99992	0.00000	0.00469	0.05947
Acetona	0.00625	0.00000	0.99462	0.00000	0.00042
Butanol	0.01625	0.00000	0.00000	0.99498	0.00000
Etanol	0.00250	0.00008	0.00537	0.00033	0.94012
Total (kg/h)	312362.12	304552.04	1962.45	5101.53	797.96

Tabla 4.26 Fracción másica y balance de flujos másicos totales del caso B (extracción con KF y evaporación de efecto múltiple)

Componente	F	Sal	C-Agua	C-Acetona	C-Butanol	C-Etanol	Salmuera	F. Acuosa	F. Orgánica
Agua	0.97500	0.00	0.99997	0.0015	0.00078	0.05880	0.43000	0.645545	0.032630
Acetona	0.00625	0.00	0.00002	0.9948	0.00000	0.00022	0.00000	0.000009	0.240873
Butanol	0.01625	0.00	0.00000	0.0000	0.99480	0.00000	0.00000	0.000001	0.629760
Etanol	0.00250	0.00	0.00000	0.0038	0.00440	0.94098	0.00000	0.000000	0.096736
KF	0.00000	1.00	0.00000	0.0000	0.00002	0.00000	0.57000	0.354445	0.000001
Total (kg/h)	312362.12	0.01	304507.31	1955.04	5101.90	797.88	500725.16	805240.07	8777.35

Tabla 4.27 Fracción másica y balance de flujos másicos totales del caso D (extracción con K_2CO_3 y evaporación de múltiple efecto)

Componente	F	Sal	C-Agua	C-Acetona	C-Butanol	C-Etanol	Salmuera	F. Acuosa	F. Orgánica
Agua	0.97500	0.00	0.999982	0.00148	0.002198	0.04663	0.4000	0.612388	0.030300
Acetona	0.00625	0.00	0.000002	0.99475	0.000000	0.00877	0.0000	0.000001	0.239516
Butanol	0.01625	0.00	0.000000	0.00000	0.994900	0.00000	0.0000	0.000000	0.634183
Etanol	0.00250	0.00	0.000017	0.00377	0.002900	0.94460	0.0000	0.000006	0.096000
K_2CO_3	0.00000	1.00	0.000000	0.00000	0.000002	0.00000	0.6000	0.387606	0.000011
Total (kg/h)	312362.12	0.01	304507.31	1955.04	5101.90	797.88	555716.64	860230.03	8769.87

Tabla 4.28 Fracción másica y balance de flujos másicos totales del caso C (Extracción con KF utilizando concentrador previo a la extracción).

Componente	Caldo	Sal	C-Agua1	C-Agua2	C-Acetona	C-Butanol	C-Etanol
Agua	0.97500	0.00000	1.00000	0.99929	0.00149	0.00010	0.05880
Acetona	0.00625	0.00000	0.00000	0.00062	0.99476	0.00000	0.00022
Butanol	0.01625	0.00000	0.00000	0.00004	0.00000	0.99480	0.00000
Etanol	0.00250	0.00000	0.00000	0.00005	0.00375	0.00510	0.94098
KF	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
Total (kg/h)	312362.12	0.01	292839.49	11671.82	1955.04	5101.90	793.88

Componente	F	Salmuera	F. Acuosa	F. Orgánica
Agua	0.60000	0.43000	0.63003	0.03030
Acetona	0.10000	0.00000	0.00022	0.24242
Butanol	0.26000	0.00000	0.00002	0.63321
Etanol	0.04000	0.00000	0.00002	0.09406
KF	0.00000	0.57000	0.36972	0.00000
Total (kg/h)	19522.63	21603.24	33305.60	8777.35

Tabla 4.29 Fracción másica y balance de flujos másicos totales del caso E (extracción con K₂CO₃ empleando concentrador previo a la evaporación)

Componente	Caldo	Sal	C-Agua1	C-Agua2	C-Acetona	C-Butanol	C-Etanol
Agua	0.97500	0.0000	1.0000	0.99952	0.0015	0.0022	0.0466
Acetona	0.00625	0.0000	0.0000	0.00004	0.9948	0.0000	0.0088
Butanol	0.01625	0.0000	0.0000	0.00000	0.0000	0.9949	0.0000
Etanol	0.00250	0.0000	0.0000	0.00043	0.0038	0.0029	0.9446
K ₂ CO ₃	0.00000	1.0000	0.0000	0.00000	0.0000	0.0000	0.0000
Total (kg/h)	312362.12	0.01	292839.49	11667.82	1955.04	5101.90	797.88

Componente	F	Salmuera	F. Acuosa	F. Orgánica
Agua	0.60000	0.4000	0.58423	0.030300
Acetona	0.10000	0.0000	0.00001	0.2414550
Butanol	0.26000	0.0000	0.00000	0.6312730
Etanol	0.04000	0.0000	0.00013	0.0969699
K ₂ CO ₃	0.00000	0.6000	0.41563	0.0000011
Total (kg/h)	19522.63	26439.16	38167.59	8769.86

La eficiencia energética es la purificación de ABE es un requisito indispensable para llevar a la fermentación ABE a escala industrial, en este sentido la viabilidad en este tipo de procesos está en función de la energía necesaria para operar, por lo que solo es necesario la comparación de la energía requerida en la operación del proceso de separación para definir la mejor alternativa. El análisis energético para evaluar el proceso estudiado se refiere a la energía térmica necesaria para llevar a cabo la deshidratación, es decir, la energía involucrada en estos procesos se centra en los servicios de calentamiento, pues se requiere consumo bajo de energía y que esta energía sea menor a los que aporta el butanol.

En la **Tabla 4.30** se muestra la demanda de energía requerida por los procesos estudiados, definida por la energía total de hervidores. Se puede observar que el escenario A (método convencional) requiere 34.61 MJ/kg BuOH, mientras que las alternativas propuestas logran disminuir entre un 17.60% al 68.94% de energía, siendo el escenario B el que logra los menores requerimientos energéticos (10.75 MJ/kg BuOH) y que se puede elegir la opción C o E para continuar investigando, ya que son los más apropiados para incluir con el tratado de sólidos.

La **Tabla 4.31** muestra los requerimientos de servicios de enfriamiento. No se realiza análisis exhaustivo de integración energética en los procesos, ya que no se trabajó directamente con el proceso de fermentación y el manejo de sólidos es necesario considerar para disminuir servicios auxiliares. Así mismo, no se considera la energía necesaria en bombas.

Tabla 4.30 Demanda de energía, servicios de calentamiento, entre proceso convencional y procesos mejorados (alternativas) (MJ/Kg BuOH)

Equipos	Caso A	Caso B	Caso C	Caso D	Caso E
Concentrador	24.98	-	8.71	-	8.77
Evaporador	-	2.34	4.99	20.00	6.13
Columnas butanol	5.22	1.11	1.11	1.11	1.11
Columna acetona	3.14	3.74	3.74	3.74	3.74
Columnas etanol	1.28	3.57	3.57	3.68	3.68
Total (MJ/kg BuOH)	34.61	10.75	22.12	28.52	23.43

Tabla 4.31 Servicios totales de enfriamiento (MJ/Kg BuOH)

Equipos	Caso A	Caso B	Caso C	Caso D	Caso E
Total (MJ/kg BuOH)	14.89	7.83	7.83	7.95	7.95

La estimación del costo de capital se hace en Aspen Plus valorando costo de equipos y el costo instalación, los resultados se muestran en la **Tabla 4.32**. Los costos de capital para las columnas se asocian a su altura, número de platos y a su diámetro, los equipos para la extracción (mezcladores y decantadores) y para la evaporación se asocia al área, así mismo, se consideran tanques de acero inoxidable. Se puede notar que la inversión inicial es menor para las alternativas que en el método convencional, siendo el escenario C y B los que presentan menores costos unitarios de capital.

Tabla 4.32 Costos de capital inicial estimados

	Capital inicial (US\$)	Capital inicial unitario (US\$/kg)
Caso A	7,680,700.00	0.1901
Caso B	5,116,900.00	0.1266
Caso C	4,746,500.00	0.1175
Caso D	5,318,400.00	0.1316
Caso E	6,304,600.00	0.156

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

De manera general, se puede concluir que es factible utilizar una sal inorgánica como agente formador de ATPS para separar el sistema agua-acetona-butanol-etanol con ahorros energéticos del 38.73% (promedio) y de capital inicial del 30% (promedio) en comparación con el proceso convencional. A continuación, se muestran las conclusiones específicas logradas en la investigación:

- La sal KF y K_2CO_3 logran deshidratar la mezcla acetona, butanol y etanol. El equilibrio de fases muestra que es posible purificar el producto ABE a un 96.7% y 95.61% empleando KF y K_2CO_3 respectivamente, con recuperaciones del 99.98%.
- Las constantes de Setchenow, la pureza y recuperación lograda, así como la cantidad de sal empleada para deshidratar el producto ABE, demuestran la efectividad de las sales en el siguiente orden: $KF > K_2CO_3 > K_3PO_4 > K_4P_2O_7$.
- La eficiencia en extracción de los productos individuales de ABE, empleando las sales antes mencionadas, tiene el siguiente orden: butanol > acetona > etanol. Cuando se encuentran mezcla el efecto salino tienden a favorecer la extracción de un bioproducto por acción de otro bioproducto. En este caso, el butanol favorece la extracción del etanol y de la acetona a expensas de su extracción.
- Los ATPS, que involucran cinco elementos compuestos por agua, sal, acetona, butanol y etanol pueden ser simulados utilizando el modelo termodinámico e-NRTL y e-NRTL-RK, lo cual permite simulaciones confiables para estudiar y diseñar el proceso de separación.
- La deshidratación de ABE mediante ATPS es lograda mediante: i) La extracción del bioproducto, simulado por un mezclador y un decantador, y ii) La recuperación del componente-ATPS, simulado con un evaporador.
- La extracción del producto ABE en dos etapas en flujo en paralelo logra obtener la pureza y recuperación máxima alcanzada por las sales; sin embargo, el agua a remover en la fase acuosa y el flujo de sal a recircular son menor que al utilizar en una etapa de extracción.

- Es factible recircular una salmuera para deshidratar el producto ABE. Concentraciones adecuadas para las salmuera son de 57% y 60% de KF y K_2CO_3 respectivamente.
- La evaporación, es el método de desalinización apropiado para su obtener las salmueras concentradas. Los resultados experimentales demuestran que el evaporador se debe operar a 135 °C para obtener una salmuera con el 57% de KF y a 125 °C para obtener una salmuera con el 60% de K_2CO_3 . La energía requerida en la evaporación para obtener la salmuera de K_2CO_3 es ligeramente menor (0.45% menos) a la que se requiera para obtener la salmuera de KF. El flujo de la fase acuosa con KF es menor a la fase acuosa con K_2CO_3 .
- La evaporación solo es energéticamente factible si se opera en múltiples efectos o utilizando un solo efecto acoplándolo con un concentrador previo a la extracción.
- La destilación simple puede ser empleada para lograr una mayor pureza de la acetona, el butanol y etanol.
- El método de deshidratación convencional (destilación a vacío) tiene consumos energéticos y costos de capital altos que no es atractiva para su implementación. La alternativa propuesta logra reducir los requerimientos energéticos y costos de capital a los estimados para el método convencional. Lo que permite decir que es mejor la alternativa propuesta.
- Utilizar un concentrador del caldo de fermentación, una extracción en dos etapas, recirculando salmuera concentrada al 57% de KF en un evaporador, y utilizando destilación permite ahorros de energía de 36.09% y de capital inicial de 38.19%, ideal para manejar un caldo de fermentación real. Lo que motiva continuar su estudio.

5.2 Recomendaciones

La investigación permite exponer la viabilidad de los ATPS para separar y purificar bioproductos, que la generación de datos experimentales es requerida para estudiar estos procesos, que se requiere un enfoque termodinámico apropiado para reproducir el equilibrio de fases en los simuladores, que la simulación de procesos representa un alternativa conveniente para diseñar y analizar etapas de separación y purificación de bioproductos. Por lo que se hacen las siguientes recomendaciones:

- La medición y correlación del equilibrio de fases, así como el análisis en las simulaciones de los procesos de deshidratación motivan a continuar su estudio para explorar otros bioproductos, como el producto PBE (2-propanol, butanol, etanol), butanodiolos (como 1,4-butanediol), ácido láctico, etcétera. La recuperación de ABE con sales es efectiva y se recomienda una mayor investigación. Se debe investigarse el uso de este proceso para otras separaciones orgánico-acuosa.
- Un sistema agua-bioproducto que involucre la adición de una sal inorgánica es de esperar la presencia de diferentes regiones de equilibrio. Se recomienda realizar una experimentación sistemática para generar todos los datos de equilibrio de las diferentes regiones de equilibrio, para tener datos completos que permitan tener enfoques termodinámicos adecuados y con esto poder estudiar simulaciones en diferentes procesos que se aproveche estas regiones.
- La diferencia del equilibrio de dos fases líquidas no es afectada notablemente por variar la temperatura de 30 a 50°C; sin embargo, no hay estudios a una temperatura mayor. Se recomienda estudiar el proceso de extracción a temperatura de ebullición de acetona para lograr rendimientos en ABE cercanos a los obtenidos solo para butanol y aprovechando la energía a la que sale la salmuera de evaporador.
- Se recomienda realizar un estudio paramétrico para optimizar el diseño de la deshidratación.
- Se recomienda realizar el estudio de la separación y purificación de los productos con la etapa de fermentación para realizar integración energética y poder extender la evaluación economía para poder determinar todos los costos de operación y tener una adecuada integración energética.

REFERENCIAS

- [1] Seader, J.D., Henley, E.J., Roper, D.K., (2016), Separation process principles with applications using process simulators, Fourth edition, John Wiley & Sons, USA.
- [2] Warren, L., Warren, L., McCabe, W. L., & Smith, J. C. (1976). Unit operations of chemical engineering. Mc Graw Hill Company.
- [3] Treybal, R.E., Mass-Transfer Operations, 3rd ed., McGraw-Hill, New York, 1980.
- [4] Benedict, M., & Rubin, L. C. (1945). Extractive and azeotropic distillation. Theoretical Aspects. Trans. Am. Inst. Chem. Eng, 41, 353-370.
- [5] Smith, B. D., Bolles, W. L., & Fair, J. R. (1963). Design of equilibrium stage processes. McGraw-Hill Companies.
- [6] Roffler, S., Blanch, H. W., & Wilke, C. R. Extractive fermentation of acetone and butanol: process design and economic evaluation. Biotechnology Progress, 3(3), 131-140. (1987)
- [7] Liu, F., Liu, L., & Feng, X. (2005). Separation of acetone–butanol–ethanol (ABE) from dilute aqueous solutions by pervaporation. Separation and Purification Technology, 42(3), 273-282.
- [8] Kraemer, K., Harwardt, A., Bronneberg, R., & Marquardt, W. (2011). Separation of butanol from acetone–butanol–ethanol fermentation by a hybrid extraction–distillation process. Computers & Chemical Engineering, 35(5), 949-963.
- [9] Palomares, R. y Benavides, J., “Aqueous Two-Phase Systems for Bioprocess Development for the Recovery of Biological Products”, 2017, Springer.
- [10] xu wenyong and yuan xigang. liquid-liquid phase equilibrium of the pyridine-water-potassium fluoride system. tianjin university journal: natural sciences and engineering technology edition, 37(8), 667-669.
- [11] xu wenyong, chen xiaoping, miao hua and ji min. (2007). liquid-liquid phase equilibrium of the pyridine-water-potassium carbonate system. Taiwan University Journal (Natural Sciences and Engineering Edition), 20(2), 136-140.
- [12] Xu Wenyong, Chen Xiaoping, Sun Liegang, & Zhao Qi. (2002). Determination and correlation of phase equilibrium data of tetrahydrofuran-water-potassium salt system. Chinese Journal of Process Engineering, 2(1), 36-39.
- [13] Wenyong, X. (2001). Measurement and correlation of liquid-liquid equilibrium data for acetonitrile-water-potassium fluoride and acetonitrile-water-potassium carbonate. Journal of Chemical Industry and Engineering, 52(8), 742-745.
- [14] Salabat, A. (2010). Liquid–liquid equilibrium in the ternary systems triethylene glycol+ salts+ water at different temperatures: Experimental determination and correlation. Fluid phase equilibria, 288(1-2), 63-66.
- [15] Matsumoto, M., Okuno, R., & Kondo, K. (2014). Extraction of 2, 3-butanediol with aqueous two-phase systems formed by water-miscible organic solvents and inorganic salts. Solvent Extraction Research and Development, Japan, 21(2), 181-190.

- [16] Xie, S., Qiu, X., & Yi, C. (2015). Salting-out effect of tripotassium phosphate on the liquid–liquid equilibria of the (water+ acetone+ 1-butanol+ ethanol) system and the salting-out recovery. *Fluid Phase Equilibria*, 386, 7-12.
- [17] Xie, S., Yi, C., & Qiu, X. (2015). Salting-out of acetone, 1-butanol, and ethanol from dilute aqueous solutions. *AIChE Journal*, 61(10), 3470-3478.
- [18] Xie, S., Yi, C., & Qiu, X. (2013). Energy-saving recovery of acetone, butanol, and ethanol from a prefractionator by the salting-out method. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 58(11), 3297-3303.
- [19] Yi, C., Xie, S., & Qiu, X. (2014). Salting-out effect of dipotassium hydrogen phosphate on the recovery of acetone, butanol, and ethanol from a prefractionator. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 59(5), 1507-1514.
- [20] Sewn Cen Lo, Ramakrishnan Nagasudara Ramanan, Beng TI tey, Tau Chuan Ling, Pau Loke Show, and Chien Wei Ooi. 2015 "liquid-liquid equilibrium of Alcohols + Ammonium/Potassium/Sodium Acetate + water Systems: experimental and Correlation" *J. Chem. Eng.* 60, 2848-2857
- [21] Xie, S., Song, W., Fu, C., Yi, C., & Qiu, X. (2018). Separation of acetone: From a water miscible system to an efficient aqueous two-phase system. *Separation and Purification Technology*, 192, 55-61.
- [22] Wen-you, X., Min, J. Liquid-liquid equilibrium for 1-butanol-water-KF and 1-butanol-water-K₂CO₃ systems. *Wuhan Univ. J. Nat. Sci.* **10**, 892–896 (2005) doi:10.1007/BF02832434
- [23] Greve, A., & Kula, M. R. (1991). Phase diagrams of new aqueous phase systems composed of aliphatic alcohols, salts and water. *Fluid Phase Equilibria*, 62(1-2), 53-63.
- [24] Al-Sahhaf, T. A., & Kapetanovic, E. (1997). Salt effects of lithium chloride, sodium bromide, or potassium iodide on liquid– liquid equilibrium in the system water+ 1-butanol. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 42(1), 74-77.
- [25] Chawong, K. (2013). Effect of inorganic salts on liquid-liquid equilibrium in extraction of lactic acid using 1-butanol (Doctoral dissertation, School of Chemical Engineering Institute of Engineering Suranaree University of Technology).
- [26] Katayama, H., & Miyahara, M. (2006). Liquid– liquid phase equilibria of (ethanol or methanol+ water) containing either dipotassium hydrogen phosphate or sodium dihydrogen phosphate. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 51(3), 914-918. [38] (Katayama y Miyahara, 2006)
- [27] Wang, Y., Mao, Y., Han, J., Liu, Y., & Yan, Y. (2010). Liquid– liquid equilibrium of potassium phosphate/potassium citrate/sodium citrate+ ethanol aqueous two-phase systems at (298.15 and 313.15) K and correlation. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(12), 5621-5626.
- [28] Stephen, H., and T. Stephen, eds. (1964), *Solubilities of Inorganic and organic Compounds*, vol. 2, Ternary Systems-part 1, MacMillan company, New York.
- [29] Salabat, A., & Hashemi, M. (2006). Temperature effect on the liquid– liquid equilibria for some aliphatic alcohols+ water+ K₂CO₃ systems. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 51(4), 1194-1197.

- [30] Wen-you, X. and Xigang, Y. 许文友, & 袁希纲. (2002). Measurement and Correlation of Liquid—Liquid Equilibrium Data for Ethanol—Water—KF and Ethanol—Water—K₂CO₃ Systems. *过程工程学报*, 2(3), 209-213.
- [31] Fu, C., Song, W., Yi, C., & Xie, S. (2019). Creating efficient novel aqueous two-phase systems: Salting-out effect and high solubility of salt. *Fluid Phase Equilibria*, 490, 77-85.
- [32] Dévora-Isiordia, G. E., González-Enríquez, R., & Ruiz-Cruz, S. (2013). Evaluación de procesos de desalinización y su desarrollo en México. *Tecnología y ciencias del agua*, 4(3), 27-46.
- [33] Mora Patiño, F. D. (2018). Desalinización de agua marina por precipitación empleando un solvente orgánico y asistida con energía solar.
- [34] Torres, A. M. D. (2007). Diseño preliminar de un sistema de desalación por ósmosis inversa mediante energía solar térmica. Universidad de La Laguna (Canary Islands, Spain).
- [35] Alarcón, D., Blanco, J., Zarza, E., Malato, S., & León, J. (2002). Comparación económica de procesos de desalación de agua de mar: el reto de la destilación multi-efecto con energía solar. In Congreso Ibérico. CIEMAT-PSA, Tabernas (Almería), España.
- [36] Santos, A. C., Gil, M. A. C., & García, C. (2006). Desalación solar indirecta: sistemas de desalación con energía solar térmica. *Era solar: Energías renovables*, (132), 68-79.
- [37] Ni, Y., & Sun, Z. (2009). Recent progress on industrial fermentative production of acetone–butanol–ethanol by *Clostridium acetobutylicum* in China. *Applied microbiology and biotechnology*, 83(3), 415-423.
- [38] Qureshi N, Blaschek, HP. 2001. Recent advances in ABE fermentation: hyper-butanol producing *Clostridium beijerinckii* BA101. *J Ind Microbiol Biotechnol* 27
- [39] Jones D, Woods D. Acetone-butanol fermentation revisited. *American Society for Microbiology* 1986;50(4):484–524.
- [40] Kujawska, A., Kujawski, J., Bryjak, M., & Kujawski, W. (2015). ABE fermentation products recovery methods—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 48, 648-661.
- [41] Grisales, V. H. D. Separación de butanol por pervaporación a partir de soluciones acuosas diluidas. DÍAZ, Víctor Hugo Grisales. Separación de butanol por pervaporación a partir de soluciones acuosas diluidas.
- [42] Roffler, S., Blanch, H. W., & Wilke, C. R. (1987). Extractive fermentation of acetone and butanol: process design and economic evaluation. *Biotechnology Progress*, 3(3), 131-140.
- [43] 8] Jacques, K. Lyons, T. and Kelsall, D. (1999) “The Alcohol Textbook”, 3rd edition, Nottingham University Press, Chapters 17 and 19.
- [44] García, V., Pongrácz, E., Muurinen, E., & Keiski, R. L. (2009). Recovery of n-butanol from salt containing solutions by pervaporation. *Desalination*, 241(1-3), 201-211.
- [45] Ito M, Morita I, Yamane S, Yamada K. Butanol Manufacturing Method. Google patents; 2013.

- [46] 24] Hömmerich, U. y Rautenbach, R., (1998) "Design and Optimization of Combined Pervaporation/Distillation Processes for The Production of MTBE", *Journal of Membrane Science*, Vol. 146, pp. 53-64.
- [47] Kraemer, K., Harwardt, A., Bronneberg, R., & Marquardt, W. (2011). Separation of butanol from acetone–butanol–ethanol fermentation by a hybrid extraction–distillation process. *Computers & Chemical Engineering*, 35(5), 949-963.
- [48] Patraşcu, I., Bîldea, C. S. y Kiss, A. A. (2017). Separación eco-eficiente de butanol en el proceso de fermentación ABE. *Tecnología de separación y purificación*, 177, 49-61.
- [49] Rito-Palomares, M. (2004). Practical application of aqueous two-phase partition to process development for the recovery of biological products. *Journal of Chromatography B*, 807(1), 3-11.
- [50] Zaslavsky, B. Y. (1994). *Aqueous two-phase partitioning: physical chemistry and bioanalytical applications*. CRC Press.
- [51] Alcântara, L. A. P., do Nascimento, K. S., Mourão, C. A., Minim, V. P. R., & Minim, L. A. (2013). Aqueous two-phase poly (ethylene glycol)–sodium polyacrylate system for amyloglucosidase purification: Equilibrium diagrams and partitioning studies. *Separation and Purification Technology*, 118, 888-894.
- [52] Reh, G., Spelzini, D., Tubío, G., Picó, G., & Farruggia, B. (2007). Partition features and renaturation enhancement of chymosin in aqueous two-phase systems. *Journal of Chromatography B*, 860(1), 98-105.
- [53] Rito-Palomares, M., & Benavides, J. (Eds.). (2017). *Aqueous Two-Phase Systems for Bioprocess Development for the Recovery of Biological Products*. Springer International Publishing.
- [54] Hardt, S., & Hahn, T. (2012). Microfluidics with aqueous two-phase systems. *Lab on a Chip*, 12(3), 434-442.
- [55] Marcilla, A., Ruiz, F., & Olaya, M. M. (1995). Liquid-liquid-solid equilibria of the quaternary system water-ethanol-1-butanol-sodium chloride at 25 C. *Fluid phase equilibria*, 105(1), 71-91.
- [56] Gomis, V., Ruiz, F., Boluda, N., & Saquete, M. D. (1997). The influence of temperature on the liquid-liquid-solid equilibrium of the ternary system water-potassium chloride-2-propanol. *Fluid phase equilibria*, 130(1-2), 223-229.
- [57] Labarta, J. A., Olaya, M. D. M., Gómez-Siurana, A., & Marcilla, A. (1999). Graphical analysis of the phase equilibria diagram.
- [58] Olaya, M. M., García, A. N., & Marcilla, A. (1996a). Liquid–Liquid–Solid Equilibria for the Quaternary System Water+ Acetone+ 1-Butanol+ Sodium Chloride at 25° C. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 41(4), 910-917.
- [59] Olaya, M. M., García, A. N., & Marcilla, A. (1996b). Liquid–Liquid–Solid Equilibria for the Quaternary System Water+ Acetone+ 1-Butanol+ Sodium Chloride at 25° C. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 41(4), 910-917.
- [60] Chawong, K., Daengpradab, B., & Rattanaphanee, P. (2017). Liquid–Liquid Equilibrium of Water+ 1-Butanol+ Inorganic Salt Systems at 303.15, 313.15 and 323.15 K: Experiments and Correlation. *Journal of Solution Chemistry*, 46(5), 1077-1091.

- [61] Lu, Y., Hao, T., Hu, S., Han, J., Tan, Z., & Yan, Y. (2013). Measurement and correlation of phase diagram data for acetone and sulfate aqueous two-phase systems at different temperatures. *Thermochimica Acta*, 568, 209-217.
- [62] Setschenow, J. (1889). Über die konstitution der salzlösungen auf grund ihres verhaltens zu kohlendäure. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 4(1), 117-125.
- [63] Fu, C., Li, Z., Song, W., Yi, C., & Xie, S. (2020). A new process for separating biofuel based on the salt+ 1-butanol+ water system. *Fuel*, 278, 118402.
- [64] Xie, S., Ji, W., Zhang, Y., Zhou, Y., Wang, Z., Yi, C., & Qiu, X. (2016). Biobutanol recovery from model solutions/fermentation broth using tripotassium phosphate. *Biochemical Engineering Journal*, 115, 85-92.
- [65] Xie, S., Song, W., Yi, C., & Qiu, X. (2017). Salting-out extraction systems of ethanol and water induced by high-solubility inorganic electrolytes. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 56, 145-150.
- [66] Xie, S., Qiu, X., & Yi, C. (2015). Salting-out effect of tripotassium phosphate on the liquid-liquid equilibria of the (water+ acetone+ 1-butanol+ ethanol) system and the salting-out recovery. *Fluid Phase Equilibria*, 386, 7-12.
- [67] Xie, S., Yi, C., & Qiu, X. (2016). Salting-out effect of potassium pyrophosphate (K₄P₂O₇) on the separation of biobutanol from an aqueous solution. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 91(6), 1860-1867.
- [68] Fu, C., Li, Z., Song, W., Yi, C., & Xie, S. (2020). A new process for separating biofuel based on the salt+ 1-butanol+ water system. *Fuel*, 278, 118402.
- [69] Xie, S., Song, W., Yi, C., & Qiu, X. (2017). Salting-out extraction systems of ethanol and water induced by high-solubility inorganic electrolytes. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 56, 145-150.
- [70] Saien, J., & Norouzi, M. (2011). Salting-out effect of NaCl and KCl on the liquid-liquid equilibrium of water+ 2-methylpropanoic acid+(1-methylethyl)-benzene system at several temperatures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(6), 2892-2898.
- [71] Chen, C. C., & Song, Y. (2004). Generalized electrolyte-NRTL model for mixed-solvent electrolyte systems. *AIChE Journal*, 50(8), 1928-1941.
- [72] Fu, C., Song, W., Yi, C., & Xie, S. (2019). Creating efficient novel aqueous two-phase systems: Salting-out effect and high solubility of salt. *Fluid Phase Equilibria*, 490, 77-85.
- [73] Jo Chon, J. (2015). Evaluación y optimización del proceso de generación y uso de vapor en una industria alimenticia (Doctoral dissertation, Universidad de San Carlos de Guatemala).
- [74] Das, R., Mukherjee, A., Sinha, I., De, A., Roy, K. y Sirkar, A. (2020). Estudios sobre la elevación del punto de ebullición del agua y su correlación con las concentraciones de sal para su aplicación en el diseño de evaporadores. En *Actas de la Conferencia Internacional sobre Avances en Ingeniería Química (AdChE)*.
- [75] T. S. Chen, *Production Technology of Acetone and Butanol Fermentation*, Chemical Industry Press, Beijing 1991.

- [76] Xie, S., Yi, C., & Qiu, X. (2013). Energy-saving recovery of acetone, butanol, and ethanol from a prefractionator by the salting-out method. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 58(11), 3297-3303.
- [77] Gama, E. M. (2018). Desenvolvimento de métodos para determinação de analitos inorgânicos em bebidas empregando procedimentos mínimos de preparo de amostras.
- [78] Morandeira Conde, L. (2017). Aplicación de sistemas acuosos bifásicos para la separación de contaminantes emergentes.
- [79] Groot, W. J., Soedjak, H. S., Donck, P. B., Van der Lans, R. G. J. M., Luyben, K. C. A., & Timmer, J. M. K. (1990). Butanol recovery from fermentations by liquid-liquid extraction and membrane solvent extraction. *Bioprocess Engineering*, 5, 203-216.
- [80] Qureshi, N., Hughes, S., Maddox, I. S., & Cotta, M. A. (2005). Energy-efficient recovery of butanol from model solutions and fermentation broth by adsorption. *Bioprocess and biosystems engineering*, 27, 215-222.