

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Ingeniería Química



TESIS DOCTORAL

**Recuperación de biobutanol para la producción de combustibles
mediante ciclos de adsorción-desorción**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Álvaro García Rodríguez

Directores

**María Ángeles Uguina Zamorano
Vicente Ismael Águeda Maté**

Madrid, 2017

© Álvaro García Rodríguez, 2017

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



**RECUPERACIÓN DE BIOBUTANOL PARA LA
PRODUCCIÓN DE COMBUSTIBLES MEDIANTE
CICLOS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Álvaro García Rodríguez

Directores

María Ángeles Uguina Zamorano

Vicente Ismael Águeda Maté

Madrid, 2017

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



**RECUPERACIÓN DE BIOBUTANOL PARA LA
PRODUCCIÓN DE COMBUSTIBLES MEDIANTE
CICLOS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN**

TESIS DOCTORAL

ÁLVARO GARCÍA RODRÍGUEZ

Madrid, 2017



MARÍA ÁNGELES UGUINA ZAMORANO, CATEDRÁTICA DE UNIVERSIDAD,
Y **VICENTE ISMAEL ÁGUEDA MATÉ**, PROFESOR CONTRATADO DOCTOR,
DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD
COMPLUTENSE DE MADRID,

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo de investigación, titulado “**RECUPERACIÓN DE BIOBUTANOL PARA LA PRODUCCIÓN DE COMBUSTIBLES MEDIANTE CICLOS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN**”, constituye la Tesis Doctoral que presenta el ingeniero químico **D. Álvaro García Rodríguez** para aspirar al grado de Doctor, y ha sido realizada en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid bajo nuestra dirección.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Madrid a 20 de abril de 2017.

D^a. María Ángeles Uguina Zamorano

D. Vicente Ismael Águeda Maté

ÍNDICE

1. RESUMEN / ABSTRACT.	- 1 -
2. EXTENDED ABSTRACT.	- 12 -
2.1. Introduction.	- 12 -
2.2. Liquid adsorption experiments.	- 16 -
2.2.1. Monocomponent breakthrough curves and adsorption equilibrium.....	- 16 -
2.2.2. Multicomponent adsorption: kinetics and adsorption equilibrium.....	- 18 -
2.3. Adsorption equilibrium isotherms in vapour phase.	- 21 -
2.4. Regeneration experiments with hot air.	- 21 -
2.4.1. Profiles of mass and temperature in the bed.....	- 21 -
2.4.2. Composition and recovery of the products.....	- 23 -
2.5. Stability of the adsorbents with the number of adsorption-desorption cycles.	- 29 -
2.5.1. Adsorption-drying-desorption (ADD) process with silicalite.	- 29 -
2.5.2. Adsorption-desorption process with Resin SP270 [®]	- 30 -
2.5.3. Adsorption-drying-desorption process with activated carbon F400 [®]	- 35 -
2.6. Process Modelling	- 37 -
2.6.1. Adsorption kinetics.	- 37 -
2.6.2. Desorption kinetics.....	- 42 -
2.7. Energy requirement and optimization.	- 47 -
2.7.1. Adsorption-drying-desorption (ADD) process with silicalite.	- 47 -
2.7.2. Adsorption-desorption process with Resin SP270 [®]	- 51 -
2.8. Comparison of main parameters in the three proposed recovery processes.	- 56 -

3. INTRODUCCIÓN.....	- 61 -
3.1. Contexto energético: biocombustibles.....	- 61 -
3.2. Propiedades del butanol.....	- 64 -
3.2.1. Isómeros de butanol y propiedades.....	- 64 -
3.2.2. Biobutanol como combustible.....	- 68 -
3.3. Producción de butanol.....	- 69 -
3.3.1. Producción química de butanol (petrobutanol).....	- 69 -
3.3.2. Producción biológica de butanol (biobutanol).....	- 71 -
3.4. Adsorbentes.....	- 84 -
3.4.1. Silicalita-1.....	- 84 -
3.4.2. Resinas poliméricas.....	- 89 -
3.4.3. Carbón activado.....	- 92 -
3.5. Fundamentos de la adsorción.....	- 95 -
3.5.1. Equilibrio de adsorción.....	- 96 -
3.6. Adsorción en lecho fijo.....	- 103 -
3.7. Regeneración del adsorbente.....	- 104 -
3.8. Objetivo y alcance de la presente investigación.....	- 105 -
4. MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES.....	- 109 -
4.1. Materiales.....	- 109 -
4.1.1. Líquidos.....	- 109 -
4.1.2. Gases.....	- 109 -
4.1.3. Adsorbentes.....	- 110 -
4.2. Técnicas de caracterización aplicadas a los adsorbentes.....	- 110 -
4.2.1. Isotherma de adsorción de N ₂ a 77 K.....	- 110 -
4.2.2. Porosimetría de mercurio.....	- 110 -
4.2.3. Difracción de rayos X (DRX).....	- 111 -
4.2.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	- 111 -
4.2.5. Fluorescencia de rayos X (FRX).....	- 111 -
4.3. Técnicas de análisis para las muestras.....	- 111 -
4.3.1. Detector de índice de refracción (IR) acoplado a una bomba HPLC.....	- 111 -
4.3.2. Cromatografía de gases con detector de ionización de llama (GC-FID).....	- 112 -
4.3.3. Valoración coulombimétrica de Karl Fischer.....	- 112 -
4.4. Instalaciones experimentales.....	- 112 -
4.4.1. Instalaciones tipo A (adsorción en fase líquida y desorción con aire).....	- 112 -
4.4.2. Instalación B (adsorción en fase vapor).....	- 114 -
4.4.3. Instalación C (ciclos de adsorción-desorción).....	- 115 -

4.5. Procedimientos experimentales.....	- 116 -
4.5.1. Experimentos de volumen muerto.....	- 116 -
4.5.2. Experimentos de adsorción en fase líquida.....	- 117 -
4.5.3. Adsorción en fase vapor.....	- 118 -
4.5.4. Experimentos de regeneración con aire y temperatura.....	- 119 -
4.5.5. Experimentos de regeneración-condensación.....	- 120 -
4.5.6. Experimentos cíclicos de adsorción-desorción.....	- 121 -
5. MODELOS CINÉTICOS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN.....	- 125 -
5.1. Cinética de adsorción.....	- 125 -
5.1.1. Modelo I.....	- 125 -
5.1.2. Modelo II.....	- 128 -
5.2. Cinética de desorción.....	- 130 -
6. CARACTERIZACIÓN DE LOS ADSORBENTES.....	- 139 -
6.1. Pellets de silicalita-1.....	- 140 -
6.1.1. Isoterma de adsorción de N ₂ a 77 K.....	- 140 -
6.1.2. Porosimetría de Hg.....	- 140 -
6.1.3. Fluorescencia de rayos X (FRX).....	- 141 -
6.1.4. Difracción de rayos X (DRX).....	- 141 -
6.1.5. Microscopia de barrido electrónico (SEM).....	- 142 -
6.2. Resina Sepabeads SP-207.....	- 143 -
6.2.1. Porosimetría de Hg.....	- 143 -
6.3. Carbón activado Filtrasorb® 400.....	- 144 -
6.3.1. Porosimetría de Hg.....	- 144 -
7. PROCESO DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN CON PELLETS DE SILICALITA COMO ADSORBENTE.....	- 147 -
7.1. Determinación del volumen muerto del sistema.....	- 147 -
7.2. Adsorción en fase líquida.....	- 148 -
7.2.1. Curvas de rotura monocomponente.....	- 148 -
7.2.2. Isoterma de adsorción monocomponente.....	- 150 -
7.3. Adsorción en fase vapor de butanol: estimación del calor de adsorción.....	- 151 -
7.4. Regeneración mediante purga con aire y temperatura.....	- 152 -
7.4.1. Evolución de la masa y temperatura en el lecho: etapa de secado y desorción...-	- 152 -
7.4.2. Composición y grado de recuperación de los productos.....	- 154 -
7.5. Estabilidad del adsorbente con el número de ciclos.....	- 157 -
7.5.1. Evolución de la capacidad de adsorción.....	- 157 -
7.6. Adsorción en fase líquida con pellets de silicalita desactivada.....	- 158 -
7.6.1. Curvas de rotura monocomponente.....	- 158 -
7.6.2. Isotermas de adsorción monocomponente.....	- 161 -
7.6.3. Curvas de rotura de mezclas multicomponente.....	- 163 -

7.7. Regeneración mediante purga con aire y temperatura.	- 165 -
7.7.1. Evolución de la masa y temperatura en el lecho.	- 165 -
7.7.2. Composición y grado de recuperación de los productos.	- 165 -
7.7.3. Mezclas butanol-agua.	- 166 -
7.7.4. Mezclas multicomponente de acetona-butanol-etanol-agua.	- 167 -
7.8. Cinética de adsorción.	- 168 -
7.8.1. Determinación de la dispersión axial (D_L).	- 168 -
7.8.1. Simulación de las curvas de rotura monocomponente.	- 168 -
7.9. Cinética de la etapa de regeneración.	- 170 -
7.10. Estimación energética del process.	- 172 -
8. PROCESO DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN CON RESINA SEPABEADS® SP207 COMO ADSORBENTE.	- 177 -
8.1. Determinación del volumen muerto de la instalación (V_m).	- 177 -
8.2. Adsorción en fase líquida.	- 178 -
8.2.1. Curvas de rotura monocomponentes.	- 178 -
8.2.2. Isotermas de adsorción monocomponente.	- 182 -
8.2.3. Curvas de rotura multicomponente.	- 186 -
8.2.4. Isotherma de adsorción multicomponente.	- 189 -
8.3. Adsorción de butanol en fase vapor: estimación del calor de adsorción.	- 190 -
8.4. Regeneración mediante purga con aire y temperatura.	- 191 -
8.4.1. Evolución de la masa y temperatura en el lecho.	- 191 -
8.4.2. Composición, producción y productividad de los productos.	- 194 -
8.5. Estabilidad del adsorbente con los ciclos de adsorción-desorción.	- 203 -
8.5.1. Ciclos de adsorción-desorción empleando caldos de fermentación modelo: efecto de la presencia de glucosa.	- 204 -
8.5.2. Ciclos con caldos de fermentación ABE reales.	- 214 -
8.6. Cinética de adsorción.	- 223 -
8.6.1. Determinación de la dispersión axial (D_L).	- 223 -
8.6.2. Simulación de las curvas de rotura monocomponentes.	- 224 -
8.6.3. Simulación de las curvas de rotura multicomponente.	- 228 -
8.7. Cinética de desorción.	- 230 -
8.7.1. Simulación de los perfiles de masa y temperatura en el lecho y de la composición del condensado.	- 230 -
8.7.2. Efecto del caudal de aire (Q_{aire}) y la temperatura de desorción final ($T_{des\ fin}$) sobre la presión parcial de orgánicos totales ($p_{Org\ tot\ salida\ col}$).	- 238 -
8.7.3. Perfiles de masa, temperatura y presión a lo largo del lecho y su evolución con el tiempo de desorción.	- 239 -
8.8. Estimación energética y optimización del proceso.	- 242 -
8.8.1. Ciclo de adsorción-desorción alimentado con una mezcla butanol-agua.	- 242 -
8.8.2. Ciclo de adsorción-desorción alimentado un caldo de fermentación.	- 250 -

9. PROCESO DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN CON CARBÓN ACTIVADO FILTRASORB® 400 COMO ADSORBENTE.	263 -
9.1. Determinación del volumen muerto de la instalación (V_m).	263 -
9.2. Adsorción en fase líquida.	264 -
9.2.1. Curvas de rotura monocomponentes.	264 -
9.2.2. Isoterma de adsorción monocomponente.	265 -
9.2.3. Efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción.	267 -
9.2.4. Curvas de rotura multicomponente.	268 -
9.3. Adsorción de butanol en fase vapor: estimación del calor de adsorción.	270 -
9.4. Regeneración mediante purga con aire y temperatura.	271 -
9.4.1. Evolución de la masa y temperatura en el lecho.	271 -
9.4.2. Composición, producción y productividad de los productos.	273 -
9.5. Estabilidad del adsorbente con el número de ciclos.	282 -
9.6. Cinética de adsorción.	288 -
9.6.1. Determinación de la dispersión axial (D_L).	288 -
9.6.2. Simulación de las curvas de rotura monocomponente.	289 -
9.7. Cinética de desorción.	291 -
9.7.1. Simulación de los perfiles de masa y temperatura en el lecho.	291 -
10. CONCLUSIONS	297 -
11. NOMENCLATURA	302 -
12. BIBLIOGRAFÍA.	309 -

1. RESUMEN/ABSTRACT

1. RESUMEN / ABSTRACT.

RECUPERACIÓN DE BIOBUTANOL PARA LA PRODUCCIÓN DE COMBUSTIBLES MEDIANTE CICLOS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN (Biobutanol recovery to produce fuels by adsorption-desorption cycles)

Introducción.

El aumento de los precios del petróleo, las emisiones de CO₂ o la necesidad de reducir la dependencia energética actual han impulsado la producción de biocombustibles como bioetanol o biobutanol. El butanol, como combustible, presenta varias ventajas sobre el etanol, como su mayor contenido energético (33,1 MJ/kg vs 26,8 MJ/kg) y mejor miscibilidad con gasolina.

El biobutanol se produce mediante la fermentación ABE, normalmente empleando microorganismos del género *Clostridium*. Los productos principales de esta fermentación son acetona, butanol y etanol, junto con intermedios de reacción (ácido acético y ácido butírico) y algunos gases (H₂ y CO₂). La concentración total de acetona, butanol y etanol en estos caldos suele estar en torno al 2 % en peso, con un ratio de 3:6:1 respectivamente. El butanol a partir de concentraciones entre el 0,7-1,3 % en peso es tóxico para los microorganismos productores, inhibiendo así su crecimiento.

La recuperación del butanol de una mezcla tan diluida mediante destilación clásica requiere un elevado consumo energético. Además, el sistema butanol-agua presenta un azeótropo, lo que dificulta aún más la separación. Por todo ello, surge la necesidad de desarrollar nuevos procesos de separación que presenten bajo consumo energético y permitan retirar y recuperar el butanol producido en los caldos, reduciendo al mismo tiempo la inhibición de los microorganismos y, por tanto, prolongando el proceso de fermentación.

Actualmente se están estudiando diferentes tecnologías de separación para la recuperación de butanol de caldos de fermentación, tales como, gas stripping, pervaporación, adsorción o extracción. De entre todas ellas, varios trabajos en bibliografía consideran que la adsorción es una de las técnicas más prometedoras para recuperar biobutanol con un bajo consumo energético (Abdehagh *et. al.*, 2014; Huang *et. al.*, 2014).

Objetivo del trabajo.

El objetivo de este trabajo es estudiar experimentalmente la recuperación de butanol de mezclas butanol-agua, caldos de fermentación modelo y caldos de fermentación reales. La Figura 1.1 muestra el diagrama de flujo del proceso de adsorción-desorción estudiado y su integración con el fermentador. La etapa de adsorción tiene lugar en fase líquida y la etapa de desorción se realiza con aire caliente (*Temperature Swing Adsorption* (TSA)). Se emplearon tres adsorbentes hidrofóbicos comerciales en este trabajo: silicalita (en forma de pellets), resina SP207[®] (en esferas) y carbón activado F400[®] (en gránulos).

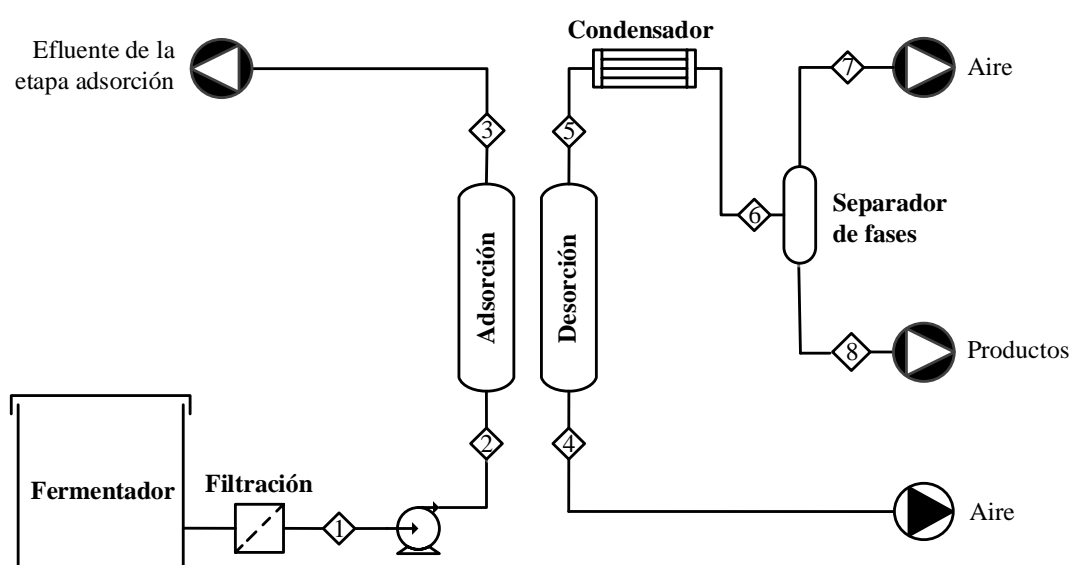


Figure 1.1. Proceso de adsorción-desorción con aire caliente para la recuperación de biobutanol.

Principales resultados.

Para desarrollar y diseñar este proceso de adsorción-desorción, se necesita obtener experimentalmente la siguiente información:

i) Equilibrio y cinética de adsorción en fase líquida.

Se estudia la adsorción en lecho fijo de butanol y de los principales co-productos en los caldos de fermentación ABE. Los tres adsorbentes mostraron una elevada afinidad hacia el butanol presente en mezclas butanol-agua. La mayor capacidad de equilibrio de adsorción, para una mezcla en equilibrio de un 1 % en peso de butanol en agua, la presentó el carbón activado F400[®] ($200 \cdot 10^{-3}$ kg/kg_s), seguido de la resina SP207[®] ($115 \cdot 10^{-3}$ kg/kg_s) y, por último, de la silicalita ($98 \cdot 10^{-3}$ kg/kg_s). Los resultados indicaron que la acetona, el etanol y los ácidos se adsorbían débilmente sobre los adsorbentes en presencia de butanol, empleando para todos ellos concentraciones típicas de los caldos de fermentación ABE.

Las isotermas de adsorción experimentales se ajustaron a varios modelos de equilibrio de adsorción. Introduciendo estas ecuaciones en los modelos cinéticos propuestos se simuló las curvas de rotura satisfactoriamente, obteniendo los parámetros cinéticos de esta etapa.

ii) Equilibrio de adsorción en fase vapor: entalpía de adsorción.

Se obtuvieron experimentalmente las isotermas de equilibrio de adsorción de butanol en fase vapor a varias temperaturas con los tres adsorbentes propuestos. Los datos experimentales se ajustaron al modelo de Langmuir para calcular la entalpía de adsorción. El sistema butanol-silicalita presentó la mayor entalpía de adsorción (69,8 kJ/mol), seguido de butanol-carbón activado F400[®] (68,5 kJ/mol) y, por último, de butanol-resina SP207[®] (59,5 kJ/mol). Estas ecuaciones y parámetros se emplearon en el modelo cinético propuesto para describir la etapa de regeneración del lecho.

iii) Cinética de regeneración y condensación de productos.

Se obtuvieron los perfiles de masa y temperatura en el lecho durante la etapa de regeneración para diferentes condiciones de operación. En los experimentos con silicalita y carbón activado F400[®], la velocidad de evaporación del líquido no ligado (líquido no adsorbido que llena tuberías, intersticios y macroporos) fue mucho mayor que la velocidad de evaporación del líquido ligado (adsorbido en microporos), dando lugar a una regeneración en dos etapas diferentes: secado del líquido no ligado y desorción del ligado.

Se concluyó que la etapa de secado podía llevarse a cabo a temperaturas más bajas (323-343 K) empleando calor residual y que la etapa de desorción requería temperaturas superiores (403-423 K) debido a su menor velocidad de evaporación. En el caso de la resina SP207[®], no se observaron diferencias entre la velocidad de evaporación del líquido ligado y no ligado. En este caso, la regeneración completa del adsorbente se realiza en una única etapa con temperaturas más bajas (323-343 K), debido a su estructura macroporosa con una interacción adsorbato-adsorbente más débil.

La concentración de butanol en el producto condensado fue del 97-98 % en peso empleando silicalita como adsorbente. La concentración de butanol en el condensado fue del 22-10 % en peso con resina SP207[®]. Aunque esta pureza es menor que la obtenida con silicalita, cabe destacar que las temperaturas de regeneración requeridas para la resina SP207[®] son muy inferiores que aquellas para silicalita. En el caso del carbón activado F400[®], se obtuvieron dos condensados ricos en butanol: el primero con un 22 -10 % en peso de butanol durante la etapa de secado y el segundo con un 90- 98 % en peso de butanol durante la etapa de desorción.

Se propuso un modelo basado en balances de masa, energía y cantidad de movimiento para simular los perfiles de masa y temperatura en el lecho durante la regeneración del adsorbente, obteniendo los parámetros cinéticos de esta etapa. La composición de los condensados fue predicha utilizando Aspen Plus[®] para simular la condensación del efluente de la columna.

iv) Estabilidad de los adsorbentes con el número de ciclos de adsorción-desorción.

Se han realizado ensayos cíclicos para estudiar la posible desactivación del adsorbente.

Una vez realizados 50 experimentos de adsorción-secado-desorción con silicalita, la capacidad de adsorción de butanol en el equilibrio (q_i^{eq}) disminuyó un 15 %, estabilizándose a los pocos experimentos y manteniéndose constante durante los 100 experimentos siguientes. A partir de 150 experimentos, esta capacidad de adsorción volvió a disminuir, pero esta vez, sin observarse ninguna estabilización.

Se realizó un estudio de 33-35 ciclos de adsorción-desorción empleando resina SP207[®] como adsorbente. Se alimentaron dos caldos de fermentación modelo con un contenido de glucosa de 0 y 10 % en peso y un caldo real de fermentación. Ni la alta concentración de glucosa, ni el medio de fermentación real (sin microorganismos), afectaron a la estabilidad del adsorbente en las condiciones de operación.

Además, se realizó un pequeño estudio de 7 ciclos de adsorción-secado-desorción con carbón activado F400[®] y un caldo de fermentación modelo (0 % de glucosa) como alimento. Todos los parámetros del proceso se mantuvieron constantes a lo largo de los experimentos realizados.

v) Requerimiento energético.

Los modelos desarrollados anteriormente se emplearon para estimar el consumo energético de los procesos propuestos, incluyendo mejoras en la etapa de regeneración-condensación y la optimización de los tiempos de desorción. El consumo energético fue de 3,4 MJ/kg_{ButOH} con silicalita y de 2,1 MJ/kg_{ButOH} con resina SP207[®].

Conclusiones

Se han desarrollado tres procesos de adsorción-desorción empleando tres adsorbentes comerciales hidrofóbicos.

El proceso con silicalita produce butanol de alta pureza (97-98 % en peso) a partir de mezclas de butanol-agua muy diluidas (0,5- 2 % en peso), empleando una única etapa de purificación y un consumo energético de 3,4 MJ/kg_{ButOH}.

El proceso de adsorción-secado-desorción con carbón activado F400[®] produce dos condensados ricos en butanol: el primero con un 21-10 % en peso de butanol durante la etapa de secado y el segundo con un 90-98 % en peso de butanol durante la etapa de desorción. Este enriquecimiento se obtiene mediante una única etapa de purificación, empleando unas condiciones de regeneración similares a las del proceso con silicalita

El proceso diseñado con resina SP207[®] produce butanol al 18 % en peso. Aunque, esta pureza sea mucho menor que la obtenida con silicalita o carbón activado F400[®], las condiciones de regeneración para la resina SP207[®] (323-343 K) son mucho más suaves que para los otros dos adsorbentes (403-423 K), conduciendo a un consumo energético menor (2,1 MJ/kg_{ButOH}). Este enriquecimiento reduciría notablemente la energía consumida para la posterior purificación de butanol hasta el grado de combustible mediante destilación. La productividad de butanol en el proceso completo con resina SP270[®] es superior a las obtenidas con silicalita y carbón activado F400[®].

Introduction.

The increase of oil prices and CO₂ emissions have motivated the production of biofuels such as bioethanol or biobutanol. This promotes the development of efficient processes with low energy consumption.

Biobutanol presents better properties than ethanol as biofuel, such as, higher energy content (33.1 MJ/kg vs 26.8 MJ/kg) and better miscibility with gasoline. Biobutanol is produced by the well know fermentation process called ABE fermentation, typically by *Clostridium* gender. The main products at the end of the fermentation are acetone, butanol and ethanol, together with some reaction intermediates (acetic and butyric acid) and some gasses (H₂ and CO₂). The total concentration of acetone, butanol and ethanol at the end of the fermentation is typically about 2 % w/w with a ratio of 3:6:1 respectively. The butanol concentration is so low because it is toxic for the producing microorganisms, which hinders the biobutanol separation by traditional distillation. Also, the butanol-water system presents an azeotrope complicating even more the separation.

There are several alternative separation techniques to distillation such as pervaporation, gas stripping, adsorption, extraction or inverse osmosis being studied in the literature. Some studies have concluded that adsorption is one of the most promising techniques to recover biobutanol with low energy consumption (*Abdehagh et. al., 2014; Huang et. al., 2014*).

Objective of this work.

The aim of this work is to study experimentally the butanol recovery from aqueous mixtures, model fermentation broths and real fermentation broths by adsorption-desorption cycles. Figure 1.1 shows the process flow diagram of the adsorption-desorption process developed and its integration with the fermenter. The adsorption step takes place in the liquid phase and the regeneration of the adsorbent is carried out with hot air (Temperature Swing Adsorption (TSA)). Three commercial adsorbents have been used in this research: silicalite (in form of pellets), resin SP207[®] (beads) and activated carbon F400[®] (granules).

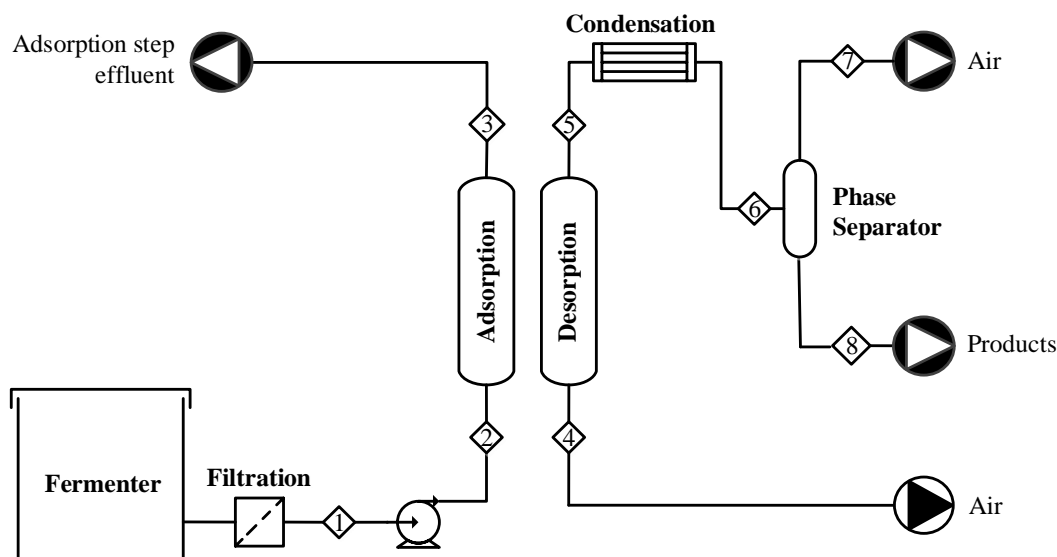


Figure 1.2. Flowsheet for the butanol recovery by adsorption-desorption with hot air.

Main results.

In order to develop and design this purification process by means of adsorption some experimental information is needed:

i) Adsorption equilibrium and kinetics in liquid phase.

The adsorption of butanol and main co-products present in the ABE fermentation broths were studied in fixed bed. The three proposed hydrophobic adsorbents showed a high affinity towards butanol from aqueous mixtures. Activated carbon F400[®] showed the highest equilibrium capacity ($200 \cdot 10^{-3} \text{ kg/kg}_s$) for a 1 % w/w butanol in water (typical butanol concentration in fermentation broths), followed by resin SP207[®] ($115 \cdot 10^{-3} \text{ kg/kg}_s$) and finally by silicalite ($98 \cdot 10^{-3} \text{ kg/kg}_s$). In addition, the results showed that, acetone, ethanol and acids were weakly adsorbed on the solid in presence of butanol for the typical feed concentration range in ABE fermentation broths.

The experimental equilibrium data were fitted to several isotherm models. These equations were required to model the dynamics of the adsorption step. Several mathematical models were used to simulate the monocomponent and multicomponent breakthrough curves, estimating the kinetics parameters of this step.

ii) Equilibrium isotherms in vapour phase: enthalpy of adsorption.

The butanol adsorption equilibrium isotherms in vapour phase were obtained for the three proposed adsorbents. These equilibrium experimental data were fitted with Langmuir model to calculate the enthalpy of adsorption. The results showed a higher enthalpy of adsorption for the butanol-silicalite system (69.8 kJ/mol), followed by butanol-activated carbon (68.5 kJ/mol) and butanol-resin SP207[®] (59.5 kJ/mol). These equations and parameters were required to model the desorption step in fixed bed.

iii) Regeneration kinetics and products condensation.

The mass and temperature profiles in the bed were obtained and the effect of air flow rate and the desorption temperature on regeneration time was determined. The evaporation rate of unbound liquid (liquid in tubes, interstices and macropores) was much higher than evaporation rate of bound liquid (liquid adsorbed in micropores) in the regeneration experiments with silicalite and activated carbon F400[®], giving a regeneration step divided in two regions: drying of unbound liquid and desorption of bound liquid. From these results, it was concluded that the drying step could be performed at lower temperature (about 323-343 K) with the possibility of using waste heat. However, the slow rate of desorption required higher temperatures (403-423 K).

The evaporation rate of unbound and bound liquid is similar when resin SP207[®] was used as adsorbent and the required temperatures for doing the whole regeneration were much lower (323-343 K). In this case, only one region for bound and unbound liquid was observed due to the macroporous structure of the adsorbent with a low adsorbate-solid interaction.

The column effluent was connected to a condenser and the effect of the main operation variables on the composition and recovery of the condensates were studied. The purity of butanol using silicalite was 97-98 % w/w. When resin SP207 was used, the purity of butanol in the product ranged between 10-22 % w/w. Although the butanol purity with resin SP 207[®] was much lower than with silicalite, the regeneration step was carried out in milder conditions. The regeneration-condensation step developed for activated carbon F400[®] involved two butanol-rich condensates; (i) the first one with a butanol concentration of 10-22 % w/w during the drying step and the second one (ii) with a butanol concentration of 90-98 % w/w.

A mathematical model was also proposed to describe the desorption dynamics obtaining the kinetic parameters of this step and predicting the condensates compositions. For this last purpose, Aspen Plus[®] was used as simulation tool to model the condensation of the gaseous bed effluent.

iv) Stability of the adsorbents with the number of adsorption-desorption cycles.

The stability of the adsorbents with the number of adsorption-desorption cycles has been evaluated.

The adsorption equilibrium capacity (q_i^{eq}) and the recovery degree (*Rec*) were tracked with the number of adsorption-desorption experiments using silicalite. After developing 50 adsorption-drying-desorption experiments with fresh silicalite, a decrease of butanol equilibrium adsorption capacity was observed. The butanol adsorption capacity was rapidly stabilized for 100 cycles more. After 150 experiments, the butanol adsorption capacity decreased again, but this time it was not observed any stabilization of adsorption capacity.

A long adsorption-desorption cycles study was performed with resin SP207[®] using model fermentation broths (0-10 % w/w glucose) and a real broth. Neither glucose nor fermentation medium had effect on the stability of adsorbent and the butanol adsorption. The recovery, production and productivity of butanol and total organics kept constant in all studied cycles (33-35).

The adsorption equilibrium capacity and the condensed products properties kept constant in the adsorption-drying-desorption experiments developed with activated carbon F400[®] and a model fermentation broth (0 % glucose) as feed.

v) Energy requirement.

The energy consumption on each proposed process was calculated using the regeneration model developed previously. The energy requirement was 3.4 MJ/kg for the process with silicalite and 2.1 MJ/kg for the process with resin SP207[®]. Improved desorption-condensation schemes were proposed and the desorption times were optimized.

Conclusions.

In this thesis three different adsorption-desorption processes were developed using three commercially available hydrophobic adsorbents.

The process developed for silicalita produced butanol with high purity (97-98 % w/w) from very diluted butanol aqueous mixtures (0.5-2 % w/w) in only one purification step with an energy consumption of 3.4 MJ/kg_{ButOH}.

The process with activated carbon F400[®] involved two butanol-riched condensates (one with 21-10 % w/w in butanol during drying step and the second one with a 90-98 % w/w during the desorption step) from diluted butanol aqueous mixtures (1-1.2 % w/w). This enrichment was achieved in only one adsorption-desorption step using regeneration conditions similar to those used with silicalite.

The process designed with resin SP207[®] produced butanol with a 18 % w/w. Although, the butanol purity with resin SP 207[®] was much lower than for silicalite or activated carbon, the regeneration step was carried out in milder conditions (323-343 K) involving lower energy consumption (2.1 MJ/kg_{ButOH}). This enrichment would reduce notably the energy requirement of the next purification step to produce fuel-grade butanol by distillation. The butanol productivity in the whole process was higher with resin SP270[®] than with silicalite and activated carbon F400[®].

2. EXTENDED ABSTRACT

2. EXTENDED ABSTRACT.

2.1. Introduction.

The increasing demand and costs of fossil fuels, the depletion of fossil resources, the need for reduction in CO₂ emissions or the desire to reduce our dependence on imported oil has attracted renewed interest for biofuels. The most used liquid biofuels have been bioethanol and biodiesel up to now. In this energetic context, biobutanol has appeared as a potential biofuel too.

Biobutanol presents better properties than ethanol as biofuel, such as, higher energy content (33,1 MJ/kg for butanol vs 26,8 MJ/kg for ethanol), lower vapour pressure, higher flash point, lower hygroscopicity or better miscibility with gasoline. Lower vapour pressure and higher flash point makes butanol safer than ethanol. Less hygroscopicity means less corrosion in fuel pipelines and equipment. Butanol is compatible with the current automobile engine design and it can be used in existing transportation fuel distribution infrastructures and presents also a good solubility with diesel. Butanol has great interest as chemical for food and pharmaceutical industries as well as building block for producing a variety of chemical products, such as paints, coatings, biobased polymers or plastics.

Butanol can be produced from fossil resources (petrobutanol) or from biomass (biobutanol). The most used process to produce petro-butanol is the oxo synthesis up to now. Biobutanol is produced by the well-known ABE fermentation. The typical carbon substrates for this fermentation are based on sucrose and starch, such as, corn or molasses, but they present a high cost and compete with food supply. The *Clostridium* gender microorganisms produce naturally biobutanol, e.g. *C. acetobutylicum* or *C. beijerinckii*. The main products at the end of the fermentation are acetone, butanol, ethanol, acetic acid, butyric acid, H₂ and CO₂. The final butanol concentration in the broths is very low (< 20 g/L) due to the inhibition of the producing microorganism. The typical acetone, butanol, ethanol (ABE) ratio is 3:6:1.

The main limitations of the butanol production by fermentation are: (i) high cost of raw materials, (ii) inhibition of the microorganism because butanol is toxic for them, which means that the final butanol concentration in the broths is very low (< 20 g/L), (iii) low yield and productivity of the fermentation and (iv) high purification energy cost due to the low butanol concentration in the broths.

New substrates are studied such as lignocellulosic biomass, algae biomass or glycerol. Among them, the lignocellulosic biomass is considered a very interesting option due to the lower costs, no competition with food supply and availability on the earth. The genetical modification of the microorganism try to improve its tolerance and selectivity towards butanol. Although microorganisms with better performance have been developed, the final butanol concentration in the broths is still very low. The low yield and productivities can be improved with fed-batch fermenters or continuous reactors (tanks in series, reactors with cells recycling or reactors with immobilized cells). In any case, an energy-efficient process to recover butanol from the fermentation broth is necessary, which contributes to eliminate or minimize the inhibition of microorganisms, extends the fermentation process and, in general, improves the performance and viability of the butanol production by fermentation.

The butanol recovery can be realized by distillation but the energy requirement is even higher than the butanol energy content due to the low butanol concentration in the broths. Several studies showed that the energy requirements by distillation is 25-35 MJ/kg_{ButOH} starting from mixtures with about 0.8-1 % w/w in butanol (typical butanol concentration in the broths), but decrease notably up to about 10 MJ/kg_{ButOH} for mixtures with an 8 % w/w in butanol and until about 2 MJ/kg_{ButOH} for mixtures with a 30 % w/w in butanol (Mariano *et al.*, 2011; Luyben *et al.*, 2008; Matsumura *et al.* 1988).

Other separation techniques, such as pervaporation, gas stripping, extraction or adsorption have been studied as alternative to distillation. Several works in the open literature have concluded that adsorption is one of the most promising separation techniques for butanol recovery from dilute mixtures (*Abdehagh et. al., 2014; Huang et. al., 2014*).

Once butanol has been recovered from the dilute mixture or fermentation broth by some of the alternative techniques previously cited, the butanol concentration in the product is usually above 7 % w/w (*Huang et. al., 2014*), which could allow now the application of distillation to purify butanol until the desired composition.

The aim of this work is to develop an experimental study about the butanol recovery from diluted aqueous mixtures, model fermentation broths and real fermentation broths by an adsorption-desorption cyclic process. Figure 2.1 shows the process flow diagram of the adsorption-desorption process developed and its integration with the fermenter. The adsorption step takes place in liquid phase in affixed bed and the regeneration of the adsorbent bed is carried out with hot air (Temperature Swing Adsorption (TSA)). Three commercial hydrophobic adsorbents have been used in this research: silicalite (in pellet form), resin SP207[®] (beads) and activated carbon F400[®] (granules).

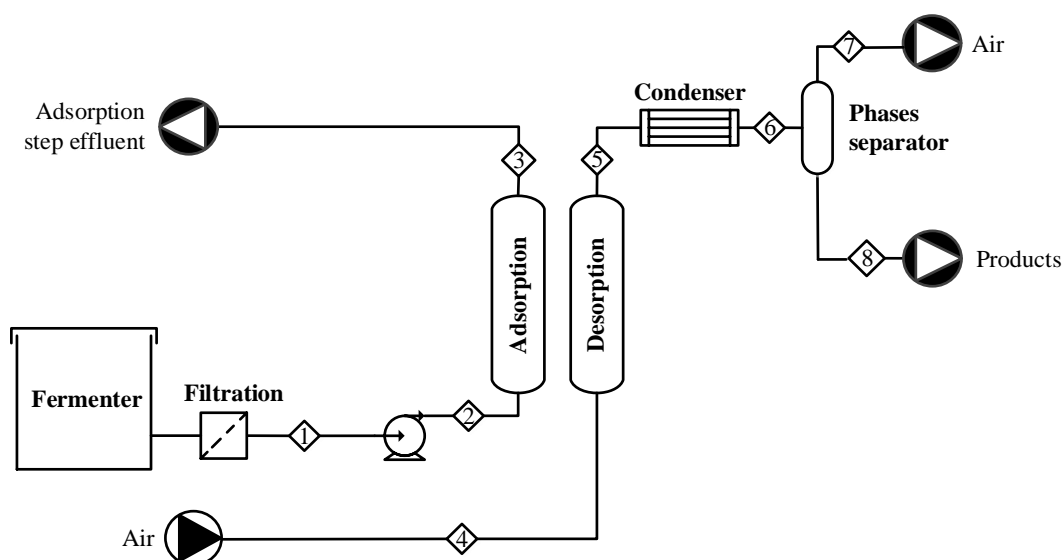


Figure 2.1. Flowsheet for the butanol recovery by adsorption-desorption with hot air

In order to develop and design the purification process by means of adsorption some experimental information is needed:

i) Adsorption of butanol and main co-products present in the fermentation broths, obtaining the monocomponent and multicomponent breakthrough curves for each adsorbent. From these results, the selectivity of the adsorbents was studied and the adsorption equilibrium isotherms were determined. These equations are required to model the dynamics of the adsorption step. Several mathematical models were proposed to simulate the monocomponent and multicomponent breakthrough curves in fixed bed, estimating the kinetics parameters of this step.

ii) The butanol adsorption equilibrium isotherms in vapour phase were obtained for the three proposed adsorbents. The enthalpy of adsorption was obtained. These equations and parameters are required to model the desorption step in fixed bed.

iii) The mass and temperature profiles in the bed were obtained and the effect of air flow rate and the desorption temperature on regeneration time was determined. The column effluent was connected to a condenser and the effect of the main operation variables on the composition and recovery of the condensates were studied. From these results, a specific regeneration step for each adsorbent was proposed to obtain high purity butanol. A mathematical model was also proposed to describe the desorption dynamics obtaining the kinetic parameters of this step and predicting the condensates compositions. For this last purpose, Aspen Plus[®] was used as simulation tool in some cases to model the condensation of the gaseous bed effluent.

iv) The stability of the adsorbents with the number of adsorption-desorption cycles is a key factor for the applicability of this technology. The adsorption equilibrium capacity (q_i^{eq}) and recovery degree (Rec) were tracked with the number of adsorption-desorption experiments using silicalite. A long adsorption-desorption cycles study was performed with resin SP207[®] using model fermentation broths (0-10 % w/w glucose) and a real broth. In these studies, the presence of glucose and the fermentation medium on process performance was evaluated along the developed cycles. The evolution of process parameters as the condensate composition (x), recovery degree (Rec), specific production (PE) or productivity (P) were tracked with the number of cycles. Finally, a short adsorption-desorption cycles study was performed with activated carbon F400[®] using model fermentation broths.

v) The energy requirement is other key factor for the applicability of the proposed technology. It was calculated the energy consumption on each proposed process. Moreover, improved condensation and regeneration schemes have been analysed and proposed, including the optimization of desorption time.

2.2. Liquid adsorption experiments.

In the liquid adsorption experiments, a mixture with a pre-established concentration of organic compounds was fed to the column of the Installation A. The liquid flow rate ranged between $1.67\text{-}3.33 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$ using a HPLC pump. Liquid samples were taken at the bed exit. The samples with a single organic compound were measured by a Refractive Index Detector integrated with a HPLC pump and the samples with several organic compounds were measured by Gas Chromatography (GC) coupled with a Flame Ionization Detector (FID). The regeneration of the adsorbent was carried out by hot air.

2.2.1. Monocomponent breakthrough curves and adsorption equilibrium.

The organic compound concentration in the aqueous binary mixtures ranged between 0-2 % w/w. Consecutive butanol breakthrough curves from aqueous binary mixtures were developed in fixed bed with silicalite at 298 and 323 K. These experiments were carried out one after another, without intermediate regeneration, increasing the butanol concentration in the feed mixture in each experiment (*Section 6.2.1*). In the experiments for SP207[®] and activated carbon F400[®], the breakthrough curves were obtained only at 298 K and with intermediate regeneration using hot air. Applying in each case its corresponding mass balance ((Eq. (6.2), Eq. (7.2), Eq. (8.2))), the adsorption capacities were obtained and finally, the butanol adsorption equilibrium isotherms for each proposed adsorbent (Figure 2.2).

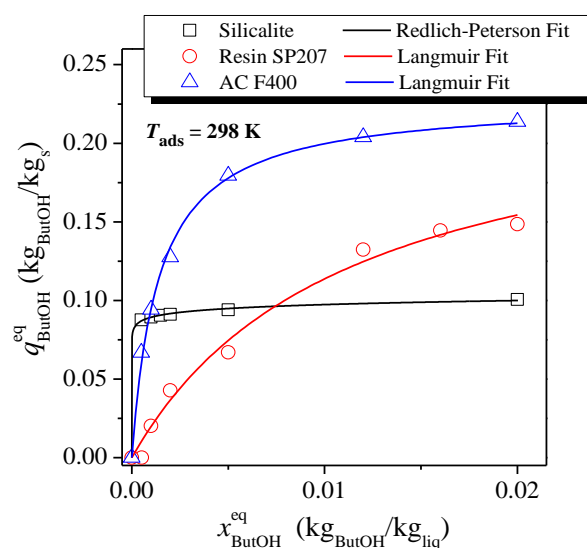


Figure 2.2. Butanol adsorption equilibrium isotherms for silicalite, resin SP207[®] and activated carbon F400[®] using aqueous binary mixtures at 298 K.

Silicalite showed the highest affinity towards butanol, whereas activated carbon F400[®] showed the highest butanol adsorption equilibrium capacities. Resin SP207[®] showed an affinity towards butanol lower than the other two adsorbents and intermediate adsorption equilibrium capacities. These experimental data were fitted to several isotherm models, presenting good results for Langmuir and Redlich-Peterson equations.

Similarly, breakthrough curves of ethanol (EtOH) and acetone (Acet) on silicalite were done at 298 K (*Section 6.6.2*). From them, the adsorption equilibrium isotherms of acetone and ethanol on silicalite were obtained (Figure 2.3 (a)). The adsorption equilibrium isotherms of acetone (Acet), ethanol (EtOH), acetic acid (AA) and butyric acid (AB) on resin SP207[®] at 298 K were also obtained from its corresponding breakthrough curves (Figure 2.3 (b), *Section 7.2.1*).

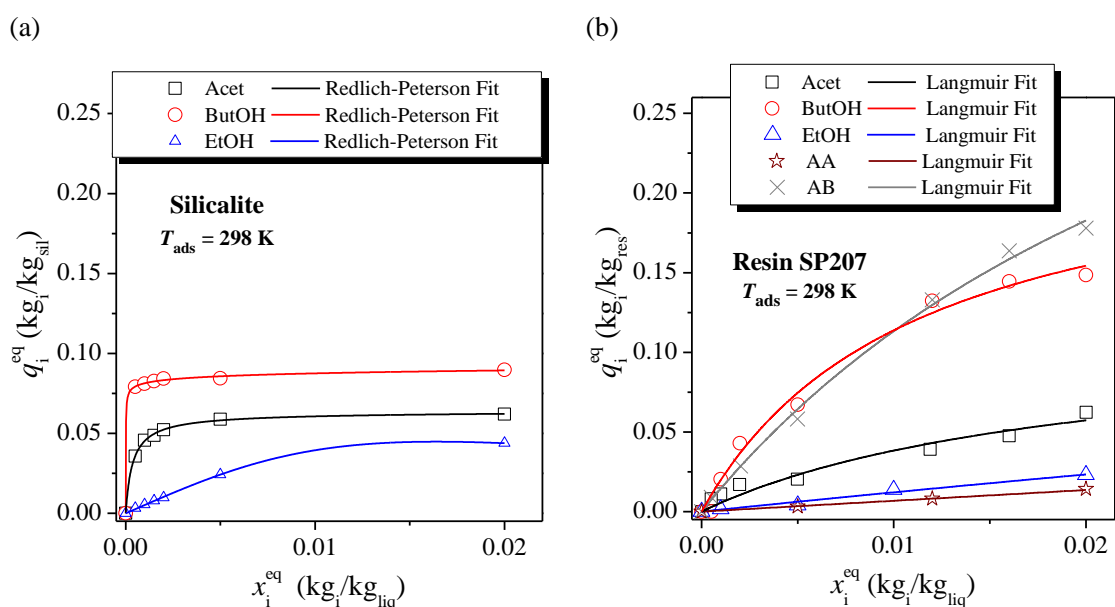


Figure 2.3. (a) Monocomponent adsorption equilibrium isotherms of acetone, butanol and ethanol on silicalite and (b) monocomponent adsorption equilibrium isotherms of acetone, butanol, ethanol, acetic acid and butyric acid on resin SP207[®].

The butanol equilibrium adsorption capacities on silicalite were higher than those for acetone and much higher than those for ethanol. The curvature of the butanol isotherm was higher than the curvature of the acetone isotherm and much higher than the curvature of ethanol isotherm. This means that the affinity of silicalite towards butanol is higher than towards acetone and ethanol. The experimental data were well fitted to Redlich-Peterson model.

The adsorption equilibrium isotherm of butanol and butyric acid on resin SP207[®] were similar. However, the curvature of the butanol adsorption isotherm was higher than the one for butyric acid. The adsorption capacities and affinity of acetone, ethanol and acetic acid were clearly lower than that for butanol. The experimental data were fitted to several isotherms models presenting in general good results with the Langmuir model.

The affinity of adsorption is driven by the molecular weight ($AB > \text{ButOH} > AA \sim \text{Acet} > \text{EtOH}$) and the adsorptive hydrophobicity that is inversely related to the ability to form hydrogen bonds with water as solvent ($\text{Acid} > \text{Alcohol} > \text{Ketone}$).

2.2.2. Multicomponent adsorption: kinetics and adsorption equilibrium.

The composition of the feed mixtures used for the competitive adsorption experiments were: acetone (0-1 % w/w), butanol (0-2 % w/w), ethanol (0-1 % w/w), acetic acid (0-0.5 % w/w) and butyric acid (0-0.5 % w/w). These experiments were carried out at 298 K.

Acetone-butanol-ethanol aqueous mixtures were used with silicalite using a total ABE concentration equal to 2 % w/w and several ABE ratios (Section 6.6.3). Model fermentation broths of acetone, butanol, ethanol, acetic acid and butyric acid were used with resin SP207[®] (Section 7.2.3) and Carbon F400[®] (Section 8.2.4). The Figure 2.4 shows an example of the multicomponent breakthrough curves obtained with each proposed adsorbent. The term of x_i^{alim} is the concentration of compound i in the feed. The term of $x_i^{z=L}$ is the concentration of compound i at the bed exit ($z=L$).

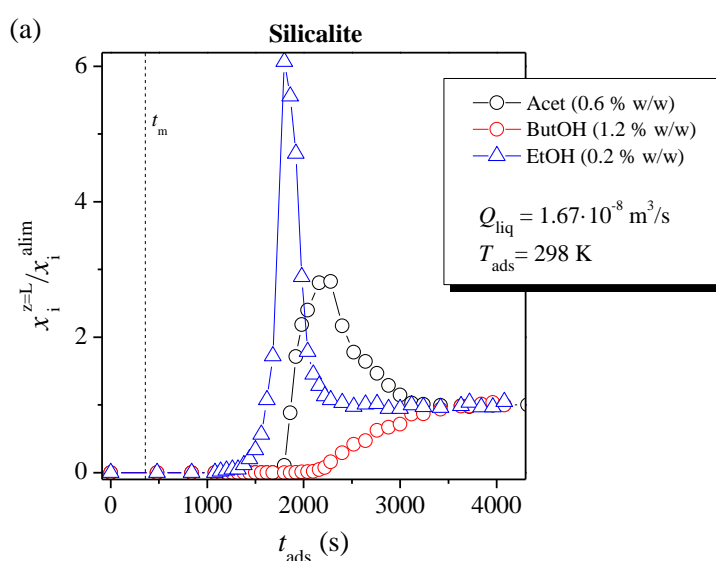


Figure 2.4. Multicomponent breakthrough curves obtained with silicalite (a), resin SP207[®] (b) and activated carbon (c).

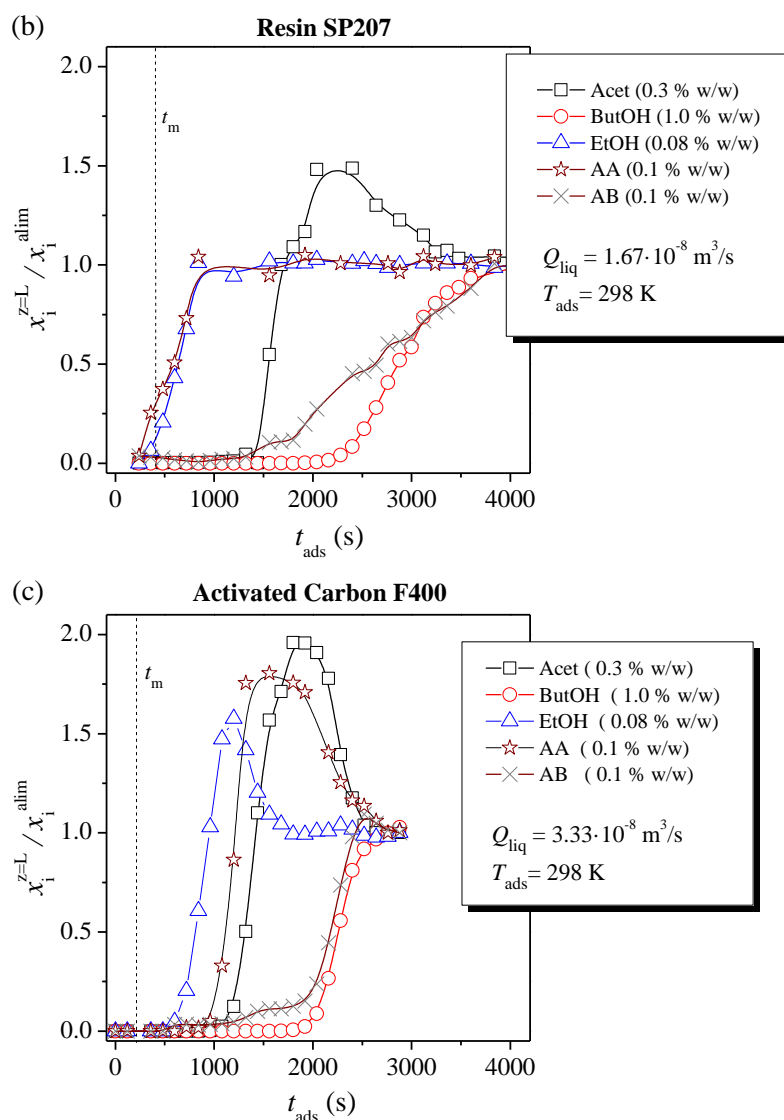


Figure 2.4 (cont.). Multicomponent breakthrough curves obtained with (a) silicalite, (b) resin SP207[®] and (c) activated carbon.

In the breakthrough curves obtained with silicalite at 298 K, acetone and ethanol were notably displaced from the adsorbed phase by butanol adsorption. In the equilibrium, the adsorption capacities of ethanol and acetone were very low (Table 7.5). This behaviour agrees with the trend observed in the monocomponent equilibrium adsorption isotherms (Figure 2.3 (a))

In the competitive adsorption experiments with resin SP207[®] at 298 K, acetone was displaced from the adsorbed phase by the butanol adsorption. The acetone equilibrium adsorption capacities were quite low compared to the butanol adsorption equilibrium capacities (Table 8.3). The breakthrough times for ethanol and acetic acid were similar to the dead time of the installation (t_m). This indicates that the adsorption equilibrium capacities of ethanol and acetic acid were practically negligible in the conditions studied experimentally.

The butyric acid and butanol breakthrough curves were quite similar. Although, the butyric acid adsorption equilibrium capacities were lower than the butanol ones due to the lower butyric acid concentrations in the feed mixtures.

The selectivity of the resin SP207[®] toward butanol was calculated by Eq. (7.5). The results showed that the resin SP207[®] presented a higher selectivity towards butanol than ethanol, acetic acid and acetone. However, the selectivity of the resin SP207[®] towards butanol and butyric acid was similar (Table 8.3). These results agree with the trend of the adsorption equilibrium isotherms obtained for each component (Figure 2.3 (b)).

Acetone, ethanol and acetic acid were displaced from the adsorbed phase in the breakthrough curves obtained with activated carbon F400[®] at 298 K. Thus, the adsorption equilibrium capacities of these compounds were very low. The curves for butyric acid and butanol were also very close. The selectivity of the activated carbon F400[®] towards butanol was also high respect to acetone, ethanol and acetic acid and similar respect to butyric acid.

The main conclusion is that the selected hydrophobic adsorbents adsorbed selectively butanol in the equilibrium despite the presence of acetone, ethanol and acids in typical concentrations in fermentation broths.

i) Multicomponent equilibrium isotherm with resin SP207[®].

The multicomponent equilibrium isotherm for acetone, butanol, ethanol, butyric acid and acetic acid on resin SP207[®] at 298 K were obtained and fitted to the extended Langmuir model (*Section 7.2.4*). Two different fitting procedures were proposed: (i) using q_i^{\max} and $K_{L,i}$ from the Langmuir parameters of the monocomponent equilibrium adsorption isotherms (Table 8.2) and (ii) using q_i^{\max} from the Langmuir parameters of the monocomponent equilibrium adsorption isotherms (Table 8.2) and $K_{L,i}$ as adjustable parameters (Fit 2). The best results were found with the second option which means that using $K_{L,i}$ as adjustable parameter could solve some of the limitations of Langmuir model in real competitive adsorption systems. The estimated parameters for each component ($K_{L,i}$) are shown in Table 8.4.

2.3. Adsorption equilibrium isotherms in vapour phase.

The main objective of these experiments was to obtain the butanol adsorption isotherm in vapour phase and its enthalpy of adsorption, which are required for the proposed desorption kinetics model (*Section 4.2*). These experiments were performed in the Installation B (*Section 3.4.3*). The feed butanol–air gas mixture was obtained by passing one air stream through a bubbler filled with butanol, and mixing it with a second air stream. The flow rates of both streams were set with mass flow controllers, to get the desired butanol partial pressure. Before each experiment, the heat supply to the column was fixed with the potentiometer, and the experiment was conducted until the weight increase stopped, registering the bed temperature at the end of the experiment. The experiments were performed for butanol vapour pressures between 0-1000 Pa and adsorption temperatures between 335-360 K.

The experimental butanol adsorption equilibrium isotherms in vapour phase were obtained for the three proposed adsorbents (*Section 6.3, 7.3 and 8.3*). These equilibrium data were fitted satisfactory to the Langmuir model obtaining the enthalpy of adsorption for each proposed adsorbent. The results showed a higher enthalpy of adsorption for the butanol-silicalite system (69.8 kJ/mol), followed by butanol-activated carbon F400[®] (67.5 kJ/mol) and butanol-resin SP207[®] (59.5 kJ/mol). The enthalpies of butanol adsorption are 1.2-1.4 times higher than the average enthalpy of evaporation for butanol in the studied temperature range (50.1 kJ/mol estimated by Aspen Plus[®]). These results indicate that physisorption is the adsorption mechanism involved in this system.

The butanol isotherms on silicalite presented a Type I (a) shape, which is typical of microporous adsorbents with a saturation plateau at very low equilibrium concentration. The butanol isotherms on activated carbon F400[®] presented a Type I (b) shape, which is typical of microporous adsorbents microporous higher pore distribution. The butanol isotherms on resin SP207[®] showed a more linear trend due to the lower adsorbent-solid interaction and the macroporous pore size of this material.

2.4. Regeneration experiments with hot air.

2.4.1. Profiles of mass and temperature in the bed.

The mass and temperature profiles in the bed during the regeneration step were obtained experimentally for each proposed adsorbent. The effect of the purge air flow rate (Q_{aire}) and final desorption temperature ($T_{\text{des fin}}$) on regeneration time were evaluated (*Section 6.7.1, 7.4.1 and 8.4.1*). The experiments were carried out with the Installation A (*Section 3.4.1*).

The experimental procedure can be summarized as follows (*Section 3.5.4*): (i) The heat supply was previously fixed to set the column temperature to the desired value ($T_{des\ fin}$), (ii) water is feeding to the column with a fixed flow rate to stabilize the column temperature before the beginning of the adsorption step. (iii) The liquid feed mixture was fed to the column up to saturation. (iv) The feed to the column was changed to air with a fixed flow rate (Q_{aire}), and the evolution of the total weight and bed temperature with time was recorded until the weight loss stopped.

Liquid feed mixtures of butanol (2 % w/w)-water were used with silicalite, resin SP207[®] and activated carbon F400[®]. In addition, this kind of experiments were also carried out with a model fermentation broth (acetone (0.3 % w/w)-butanol (1.0 % w/w)-ethanol (0.08 % w/w)-acetic acid (0.1 % w/w)-butyric acid (0.1 % w/w)-water) and resin SP207[®] as adsorbent. Examples of the mass and temperature profiles during the regeneration step for the proposed adsorbent is shown in Figure 2.5. All experimental mass and temperature profiles are presented in *Sections 6.7.1, 7.4.1 and 8.4.1*.

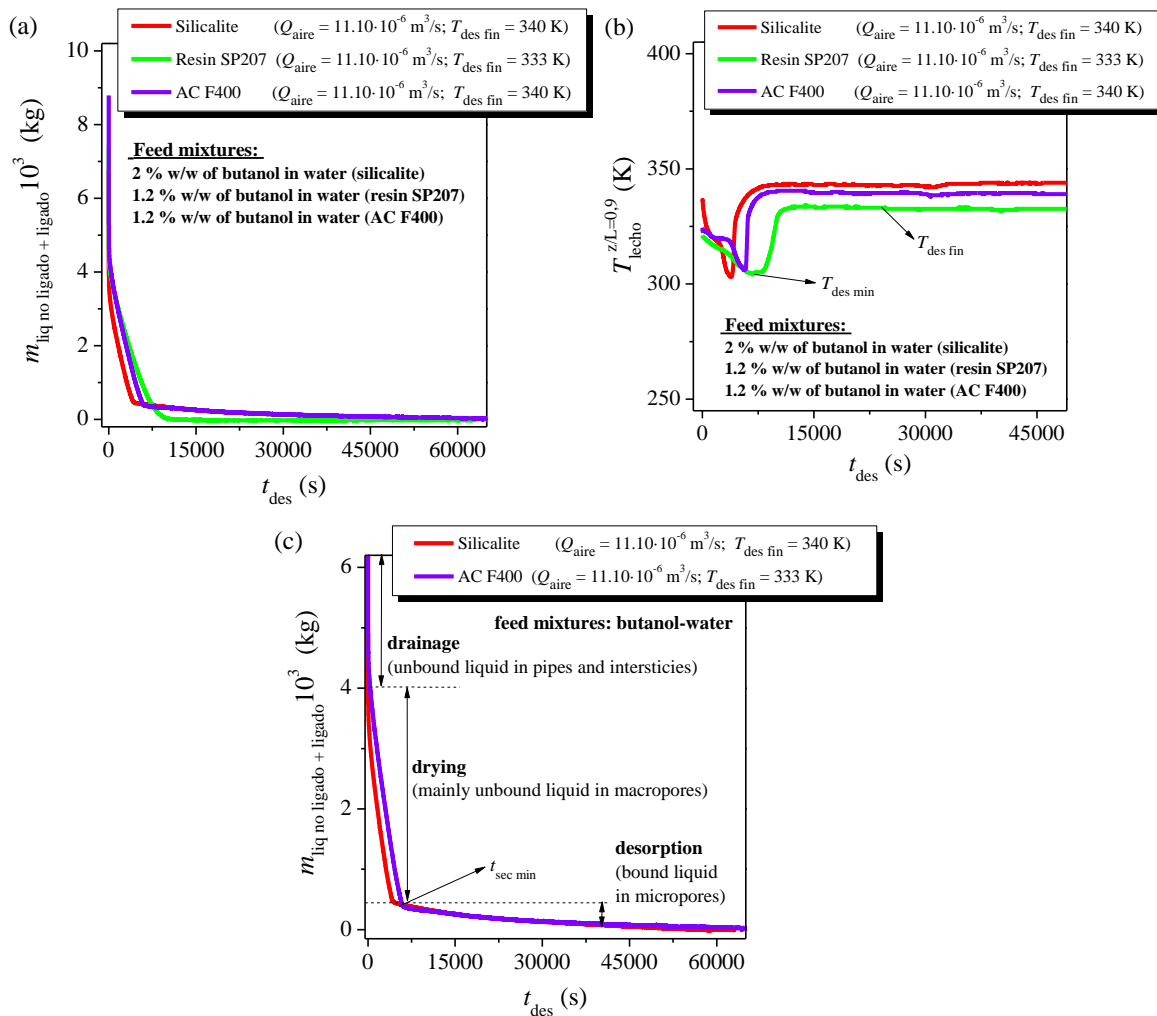


Figure 2.5. Profiles of mass (a) and temperature (b) during the regeneration step for each proposed adsorbent. (c) regions of drying and desorption for silicalite and activated carbon F400[®].

The next typical three regions can be observed in a bed mass profile during the adsorbent regeneration step (indicated in Figure 2.5 (c)): (i) An initial fast drop of weight caused by the draining of unbound liquid in pipes and interstices pushed by the incoming air stream (drainage), (ii) a linear decrease of weight, due to the vaporization of unbound liquid (mainly in macropores), and (iii) a much slower decrease of weight, indicating the desorption of bound liquid in micropores (just after the kink). The liquid not adsorbed filling the pipes, interstices and macropores with similar concentration as the feed mixture is called unbound liquid. The liquid adsorbed (in the micropores or the polymeric matrix) was called bound liquid.

The evaporation rate of unbound liquid is much higher than evaporation rate of bound liquid in the regeneration experiments with silicalite and activated carbon F400[®], giving a regeneration step divided in two regions (Figure 2.5 (c)): drying of mainly unbound liquid and desorption of bound liquid. From this results, it was concluded that the drying step can be performed at lower temperature (about 323-343 K) with the possibility of using waste heat. However, the slow rate of desorption requires higher temperatures (403-423 K) which also involves higher energy costs. The two evaporation regions are due to the microporous structure of silicalite and activated carbon F400[®] with a high adsorbate-solid interaction.

The evaporation rate of unbound and bound liquid was similar when resin SP207[®] was used as adsorbent (Figure 2.5 (a)). Besides, the temperatures required to evaporate all liquid in the column were much lower (323-343 K). In this case, only one region for bound and unbound liquid was observed due to the macroporous structure of the adsorbent with a low adsorbate-solid interaction.

In all cases the regeneration time decreased notably with the air flow rate (Q_{aire}) and the desorption temperature ($T_{\text{des fin}}$). These effects can be observed in the profiles shown in *Sections 6.7.1, 7.4.1 and 8.4.1*.

2.4.2. Composition and recovery of the products.

The regenerated-condensation experiments were carried out with the Installation A (*Section 3.4.1*). The experimental procedure is summarized as: (i) the heat supply was previously fixed to set the column temperature to the desired value ($T_{\text{des fin}}$), (ii) water is feeding to the column with a fixed flow rate to stabilizes the column temperature before beginning of adsorption. (iii) The liquid feed mixture was fed onto the column up to saturation. (iv) The feed to the column was changed to air with a fixed flow and the column effluent was connected to the condenser (258-263 K) in the desired regions.

i) Regenerated-condensation experiments with silicalite.

The feed mixtures employed in the regeneration-condensation experiments with silicalite were: (i) butanol (0.5-2% w/w)-water mixtures and (ii) aqueous mixture of acetone (0.6 % w/w)-butanol (1.2% w/w)-ethanol (0.2 w/w). The drying step took place at mild temperature (343 K) and during this step the unbound liquid (liquid not adsorbed filling pipes and interstices with the same concentration as the feed mixture) was removed. In the desorption step, the column is heated at high temperature (403-408 K) and purged with air, for recovering the liquid adsorbed in the silicalite crystals by condensation. The air flow rate used was $3.33 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ in all cases. The influence of the next variables on the purity and recovery degree of the products were studied: drying time (t_{sec}), desorption time (t_{des}), moisture content in the air, condensation temperature (T_{cond}), butanol feed concentration and presence of acetone and ethanol in the feed mixture. All results are shown in *Sections 6.4.2, 6.7.3 and 8.4.2*.

It was observed that there exists a minimum drying time for evaporating all unbound liquid. This time corresponds with the kink observed in the mass profiles during the regeneration step (Figure 2.5 (c)). Above this time, in the desorption step, the composition of the liquid condensed did not vary. If dried air is used the concentration of butanol in the condensed liquid increased from 94 to 98 % in weight. It is considered that this last value corresponds with the butanol purity in the adsorbed phase (without the condensation of water from the air stream). The concentration of butanol in the condensed phase did not vary with the butanol feed concentration (0.5-2 % w/w). The purity of butanol in the condenser did not vary with the condensation temperature. These results showed the high concentrating capability of the proposed process using silicalite in only one cycle (Table 7.3 and 7.6) from 0,5% to 98%.

The butanol recovery was estimated as the ratio between the mass of condensed butanol and the mass of adsorbed butanol. The values of butanol recovery ranged between 40-70 % depending of the experimental conditions. The desorption rate decreased with the desorption time, as it is observed in the mass profiles during this step (Figure 6.8). For this reason, too long desorption times could reach to lower butanol recovery in the condenser. The degree of recovery of butanol in the condenser was never complete, which was attributed to two factors: (i) the partial pressure of butanol in the condenser is not negligible (assuming liquid-vapour equilibrium and pure condensed butanol, it is the butanol vapour pressure at 263 K), and (ii) a poor efficiency of the condenser (a hand-made piece of glassware, which does not provide a heat removal rate and contact time high enough to ensure heat and mass transfer equilibrium condition in the condenser (Table 7.3 and 7.6).

ii) Regenerated-condensation experiments with resin SP207®.

The feed mixtures employed in the regeneration-condensation experiments with resin SP207® were: (i) butanol (1,2 % w/w)-water mixtures and a model fermentation broth (ii) aqueous mixtures of acetone (0.3 % w/w)-butanol (1.0 % w/w)-ethanol (0.08 w/w)-acetic acid (0.1 %)-butyric acid (0.1 %). The flow diagram of the proposed process with this adsorbent is presented in Figure 7.20. The desorption temperatures ($T_{des\ fin}$) ranged between 348-354 K and the air flow rate (Q_{aire}) varied between $3.33 \cdot 10^{-6}$ m³/s. The influence of the next variables on the composition (x), production (PE) and productivity (P) were studied: desorption time (t_{des}), desorption temperature ($T_{des\ fin}$), air flow rate (Q_{aire}) and presence of acetone, ethanol, acetic and butyric acid in the feed mixture. Here, it is summarized only the results with the model fermentation broth (the rest is presented in Section 7.4.2).

The evolution of butanol concentration in the condensate with the desorption time is shown in Figure 2.6 (a). The concentration of butanol in the final product decreased with the desorption time. This values ranged between 22-10 % w/w. In the beginning of the desorption step, the butanol concentration in the condensates was notably higher than the butanol concentration inside the column (about 10 % w/w), even though the water is more volatile. The non-ideal character of the butanol-water system gives this enrichment.

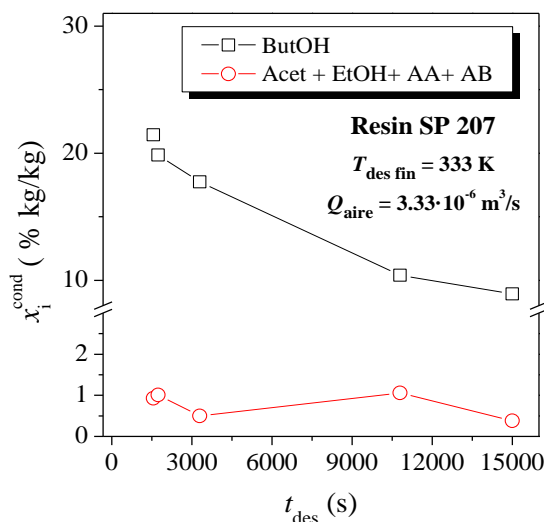


Figure 2.6. Evolution of composition of condensed liquid with the desorption time using a model fermentation broth and resin SP207® as adsorbent (Section 7.4.2).

The butanol concentration values are above of the butanol solubility in water (7.8 % w/w of butanol) presenting two immiscible phases: (i) one butanol-riched phase with a 78 % in weight and (ii) an aqueous phase with a 7 % in weight of butanol. These two phases were experimentally separated by decantation at 298 K, weighed and analysed.

The presence of acetone, ethanol, acetic acid or butyric acid in the feed mixture did not show any effect on concentration capability of the proposed process. The mass of this compounds in the column were quite low in all cases. Thus, the total concentration of them in the condensed samples was quite low too (around 1 % w/w in total).

The butanol concentration in the condensed liquid decreased with an increase in the desorption temperature because of the higher evaporation rate. The butanol concentration in the liquid decreased abnormally when the air flow rate was too high, which suggest that the contact time in the condenser was not enough.

The condensed butanol purity using resin SP207[®] was much lower than for silicalite or activated carbon F400[®]. However, the regeneration step was carried out in milder conditions which would involve a lower energy consumption.

The specific production (PE) and productivity (P) of butanol (ButOH) and total organic compounds (Org tot) in the liquid condensed and its phases in equilibrium were calculated. The Figure 2.7 shows the specific production and productivity for butanol and total organics obtained in the regeneration-condensation experiments with a model fermentation broth.

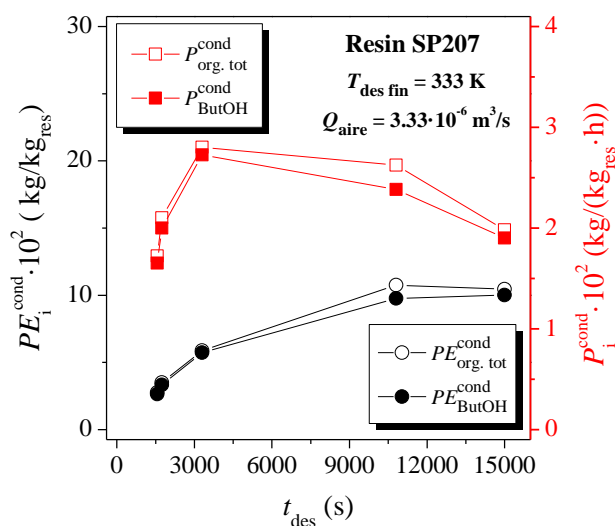


Figure 2.7. Evolution of specific production (PE) and productivity (P) with the desorption time using a model fermentation broth and resin SP207[®] as adsorbent. (Section 7.4.2).

The specific production increased with the regeneration time until all butanol was desorbed. The evolution of experimental butanol productivity with the regeneration time presented a maximum value, which is very interesting for the design and optimization of the desorption step.

iii) Regenerated-condensation experiments with activated carbon F400.

The feed mixtures employed in the regeneration-condensation experiments with activated carbon F400[®] were: (i) butanol (1,2 % w/w)-water mixtures and the model fermentation broth (ii) a model fermentation broth (acetone (0.3 % w/w)-butanol (1.0 % w/w)-ethanol (0.08 w/w)-acetic acid (0.1 %)-butyric acid (0.1 %)-water). The drying step took place at mild temperature (348 K). The air flow rate used was $3.33 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ in all cases. In the desorption step, the column is heated at high temperature (401 K). The column effluent was connected to the condenser (263-268 K) during the drying step as well as during desorption step.

The influence of the next variables on the composition (x), production (PE) and productivity (P) were studied: drying time (t_{sec}), desorption time (t_{des}), and presence of acetone, ethanol, acetic and butyric acid in the feed mixture (Section 7.4.2).

The regeneration-condensation process developed for activated carbon F400 involved two butanol-riched condensates; (i) the first one with a butanol concentration of 10-19 % in weight during the drying step (Figure 2.8) and (ii) the second one with a butanol concentration of 90-98.5 % in weight during the desorption step depending on the feed composition.

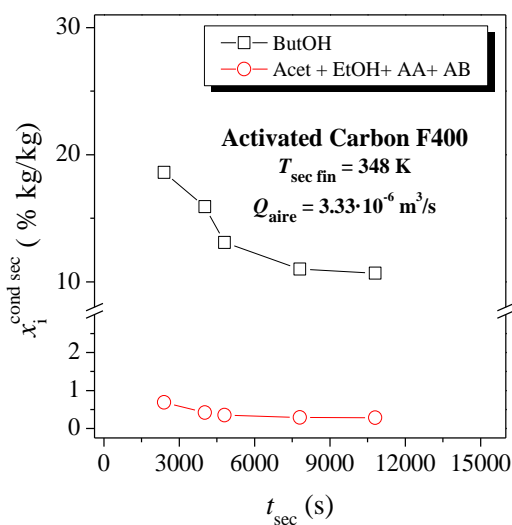


Figure 2.8. Evolution of the composition (x) of butanol and total organic compounds in the condensed liquid with the drying time using a model fermentation broth and activated carbon F400[®] as adsorbent. (Section 8.4.4)

The butanol concentration values in the condensed liquid during the drying step were above of the butanol solubility limit in water (7.8 % w/w of butanol) presenting two immiscible phases: (i) one butanol-riched phase with about 79 % in weight and (ii) an aqueous phase with about 7.5 % in weight of butanol. These two phases were separated experimentally by decantation at 298 K, weighed and analysed.

The butanol concentration in this condensed liquid decreased with the drying time. The total concentration of acetone, ethanol, acetic acid and butyric acid in the condensed samples was lower than 1 % w/w in all cases. The specific production (PE) and productivity (P) of butanol and total organics in the total condensed liquid and its phases in equilibrium were calculated (Figure 2.9).

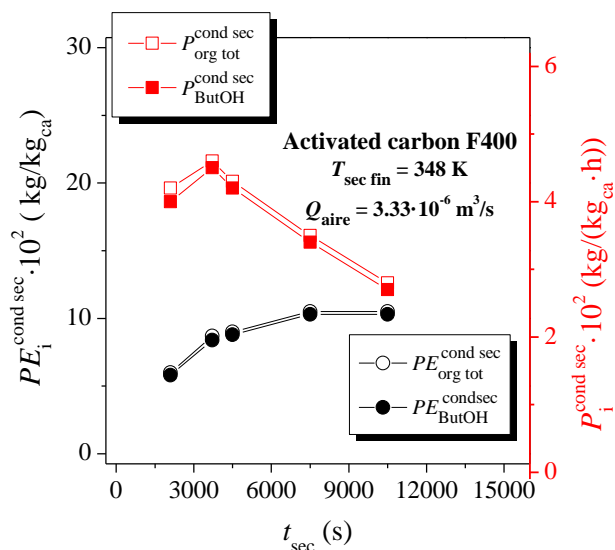


Figure 2.9. Evolution of specific production (PE) and productivity (P) of butanol and total organic compounds in the condensed liquid with the drying time using a model fermentation broth as feed (Section 8.4.4)

The specific production increased with the regeneration time until butanol was totally desorbed. The evolution of butanol productivity with the regeneration time presented a maximum value.

The butanol purity during the desorption step was 98,5 % w/w when a butanol (1,2 % w/w) -water mixture was used as feed. However, the purity decreased until 90 % w/w when a model fermentation broth (1 % w/w of butanol) was used as feed. In this last case, butyric and acetic acid (less volatile compounds) appeared in the condensed liquid reducing the butanol concentration. The water concentration was about 1-2 % in all cases. The butanol purity in the liquid condensed during the desorption step did not vary with the desorption time. The evaporation rate decreased notably at high desorption times resulting also in a decrease of productivity.

2.5. Stability of the adsorbents with the number of adsorption-desorption cycles.

2.5.1. Adsorption-drying-desorption (ADD) process with silicalite.

The evolution of the butanol adsorption capacity was tracked along the number of the adsorption-drying-desorption experiments performed in this work (*Section 6.5.1*). All these experiments were performed in the Installation A. The Figure 2.10 shows the evolution of the butanol adsorption equilibrium capacity with the number of experiments performed using a butanol (2 % w/w)-water mixture as feed at 298 K.

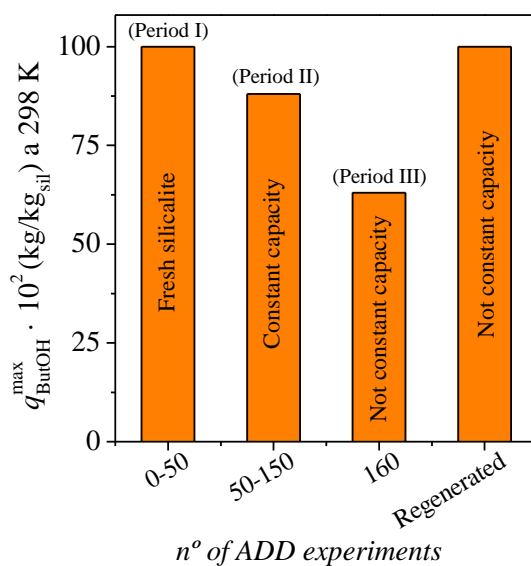


Figure 2.10. Evolution of butanol adsorption capacity on silicalite with the number of adsorption-drying-desorption experiments using butanol (2 % w/w)-water mixture at 298 K.

After developing 50 experiments with fresh silicalite, a decrease of butanol equilibrium adsorption capacity was observed (Period I, Figure 2.10). Although the butanol adsorption capacity was rapidly stabilized running 100 cycles more with a constant adsorption capacity (Period II). In this plateau, the butanol adsorption capacity of deactivated silicalite was a 12 % lower than the one for fresh silicalite. After 150 experiments, the butanol adsorption capacity decreased again, but this time it was not observed any stabilization of adsorption capacity. The last cycle (cycle 160) presented a butanol adsorption capacity a 40 % lower than the fresh silicalite. This deactivation phenomenon is attributed to a coking process probably caused by the pellet binder. The deactivated silicalite was calcinated at 823 K recovering fully its capacity, but only for a few cycles (about 10).

The kinetics and adsorption equilibrium for butanol-water mixtures and acetone-butanol-ethanol-water mixtures were studied with deactivated silicalita in period I (between 50-150 cycles). All these results are shown in *Sections 6.6* and *6.7* of this work. Despite of deactivation, the silicalita affinity towards butanol kept constant and the purity of butanol in the condensate was practically the same (97 % w/w). The butanol recovery degree was lower using deactivated silicalite (61 for deactivated silicalite vs 69 % for fresh silicalite using the same experimental conditions), which is attributed to the lower evaporation rate observed during the desorption step when deactivated silicalite is used instead of fresh silicalite. This fact decreases the driving force in the condenser, which can hinder the achievement of the equilibrium in these experimental conditions.

2.5.2. Adsorption-desorption process with Resin SP270®.

A long adsorption-desorption cycle study was carried out with resin SP207® (*Section 7.5*) using the Installation C (*Section 3.4.3*). The diagram of the process proposed for this adsorbent is shown in Figure 2.11. The experimental conditions are summarized in Table 2.1.

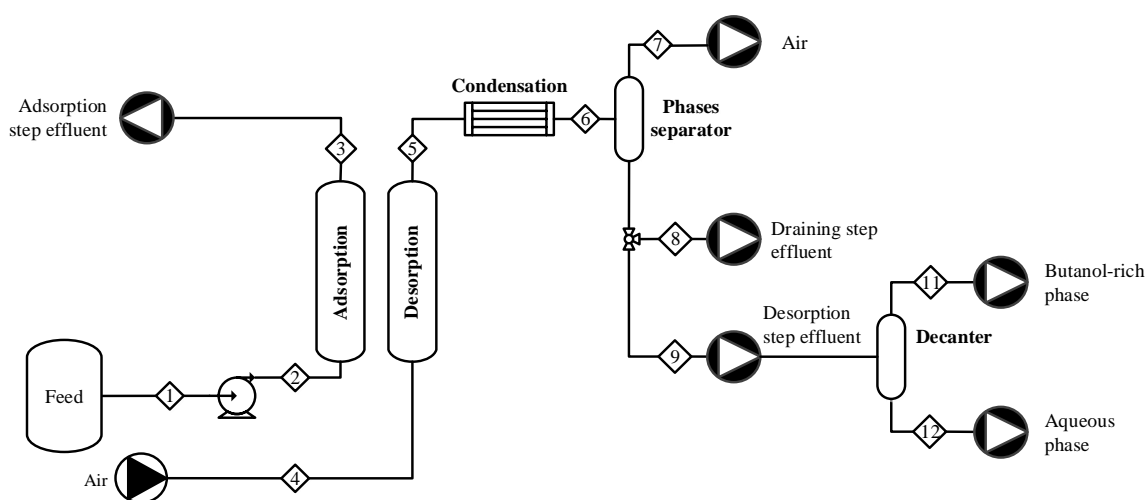


Figure 2.11. Flowsheet for the adsorption-desorption process proposed with resin SP207®.

Table.2.1 Experimental conditions of the adsorption-desorption cycles performed with model fermentation broths (0-10% w/w) and real fermentation broths.

Step	Q (m ³ /s)	T (K)	t (s)
Adsorption	$1.67 \cdot 10^{-8}$ (liq)	333	4200 ^a / 4800 ^b
Drainage	$3.33 \cdot 10^{-6}$ (air)	333	300
Desorption	$3.33 \cdot 10^{-6}$ (air)	333	3300
Condensation	$3.33 \cdot 10^{-6}$ (air)	268	3300

a) time for cycles with model fermentation broths (0-10 % glucose). The first cycle was run during 4800 s to ensure the complete saturation of the bed.

b) time for cycles with real fermentation broths.

The adsorption and desorption steps were performed at 333 K without complete regeneration of the adsorbent letting it wet at the end of the regeneration. The incomplete regeneration avoids the accumulation of non-volatile compounds such as glucose in the column, which hinders the access of molecules to the pores of the material. A model fermentation broth with glucose (0-10 % w/w) and a real fermentation broth were used as feed. The glucose concentration was determined thermogravimetrically by heating at 393 K.

i) Effect of the glucose on the performance of the proposed adsorption-desorption process using model fermentation broths (*Section 7.5*).

In this study, 35 adsorption-desorption cycles were run using two different model fermentation broths:

Broth 1: acetone (0.3 % w/w), butanol (1.0 % w/w), ethanol (0.08 % w/w), acetic acid (0.1 % w/w), butyric acid (0.1 % w/w) and water (98.4 %).

Broth 2: acetone (0.3 % w/w), butanol (1.0 % w/w), ethanol (0.08 % w/w), acetic acid (0.1 % w/w), butyric acid (0.1 % w/w), glucose (10 % w/w) water (88.4 %).

Breakthrough curves were collected in alternative adsorption-desorption cycles in both cases. The evolution of the butanol breakthrough curves with the number of adsorption-desorption cycles is shown in Figure 2.12. These curves were obtained from the cycles developed with the model fermentation broth with a 10 % w/w of glucose. The glucose breakthrough curve in the cycle 23 is also presented in Figure 2.12. The breakthrough curves collected in the cycles with the model fermentation broth without glucose are presented in *Section 7.5.1* of this work.

The butanol concentration in the adsorption step effluent (stream (3)) during the cycles 2-35 was not zero because the column was not regenerated completely in the previous cycle. The butanol breakthrough times and the shape of its curves did not vary from the cycle 2 to 35 indicating that the steady state was achieved. The adsorption step effluent washed the non-evaporated glucose in the previous cycle.

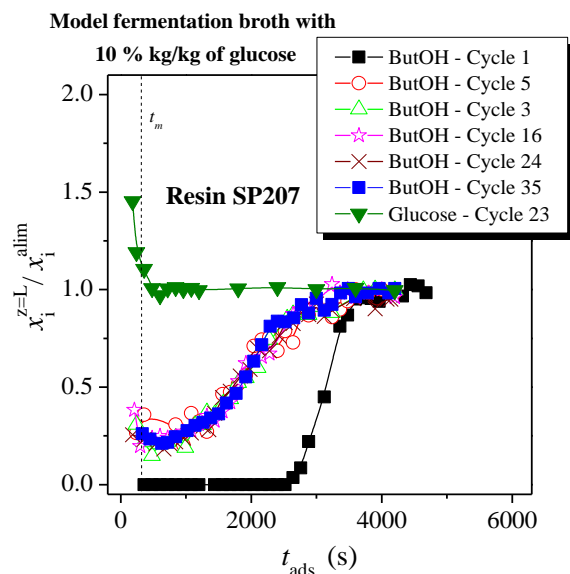


Figure 2.12. Evolution of the butanol breakthrough curves with the number of adsorption-desorption cycles (cycles 1-35) using a model fermentation broth with 10 % w/w of glucose and resin SP207® as adsorbent. Glucose breakthrough curve for cycle 23.

The evolution of the working adsorption capacity with the number of adsorption-desorption cycles for the model fermentation broths (0-10 % w/w glucose) is shown in Figure 2.13.

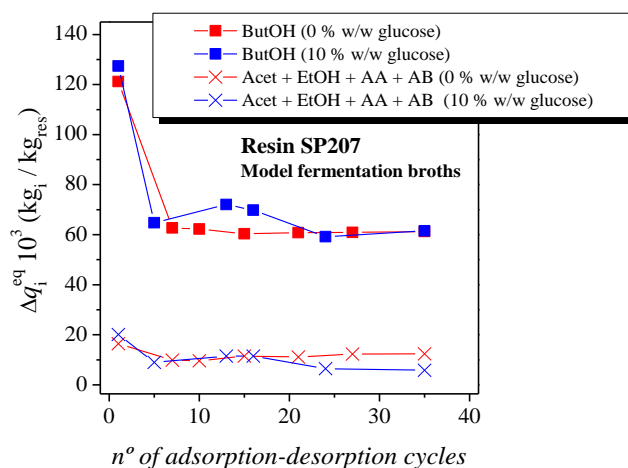


Figure 2.13. Evolution of working adsorption capacity with the number of adsorption-desorption cycles using model fermentation broths with glucose (0-10 % w/w) and resin SP207® as adsorbent.

The adsorption working capacity for butanol was about $60 \cdot 10^{-3} \text{ kg/kg}_{\text{res}}$ in steady state. The sum of this value for the others solvents was about $10 \cdot 10^{-3} \text{ kg/kg}_{\text{res}}$. The glucose was not adsorbed on the resin SP207® (*Section 7.2*) and its presence did not affect to the butanol adsorption.

In this process, the glucose and the acids would be recycled to the fermenter by the adsorption and drainage steps effluents (stream (3) and (11)), which would allow that they were consumed in the fermenter. This process recycles the 85-90 % of fed ethanol and acetone to the fermenter. Thus, an experimental study about the effect of the accumulation of ethanol and acetone on the fermenter should be performed.

The condensed product (stream (9)) in the cycles with model fermentation broth with 10 % glucose presented a butanol concentration about a 14-15 % w/w in the studied cycles. This stream was separated experimentally by decantation at 298 K giving the next two streams. (i) the stream (11) with about an 81 % of w/w butanol, 18 % w/w of water and 1 % w/w of acetone, ethanol and acids. (ii) the stream (12) with about a 7.5 % w/w of butanol, about a 92 % w/w of water and about a 0.5 % w/w of acetone, ethanol and acids.

The butanol recovery (about 98 %), butanol specific production ($6.5 \text{ kg/kg}_{\text{res}}$) and butanol productivity ($3.2 \text{ kg}/(\text{kg}_{\text{res}}\cdot\text{h})$) were kept constant in the studied cycles with the model fermentation broth with 10 % glucose. The recovery degree was defined as the ratio between the mass of compound i in the outlet streams ((3) + (8) + (11) + (12)) and the mass of compound i in the feed stream ((2)). The time of cycle required for the productivity estimation was calculated as the addition of the adsorption time and the desorption time (3600 s), considering as adsorption time the butanol saturation time obtained from the experimental breakthrough curves (3600 s).

The results of purity, production and productivity for the model fermentation broth without glucose were determined in the regeneration-condensation experiments (*Section 1.4.2* of this summary or *Section 7.4.2*).

ii) Effect of the fermentation medium on the performance of proposed adsorption-desorption process (*Section 7.5.2*).

In this study, 33 adsorption-desorption cycles were run with a real fermentation broth. The composition of this broth was: acetone (0.24 % w/w), butanol (0.73 % w/w), ethanol (0.073 % w/w), acetic acid (0.12 % w/w), butyric acid (0.14 % w/w), glucose (0.01 % w/w), non-volatile compounds (1.2 % w/w) and water (97.48 %). The non-volatile compounds concentration was determined thermogravimetrically by heating at 393 K. This broth was produced at Bioprozesstechnik Department at Beuth Hochschule für Technik Berlin. The broth was filtrated to remove the cells and suspended solids before adsorption step occurred.

Breakthrough curves were collected in alternative adsorption-desorption cycles. The evolution of the butanol breakthrough curves with the number of adsorption-desorption cycles is shown in Figure 2.14 (a). The non-volatile breakthrough curve in the cycle 23 is presented in Figure 2.14 (b).

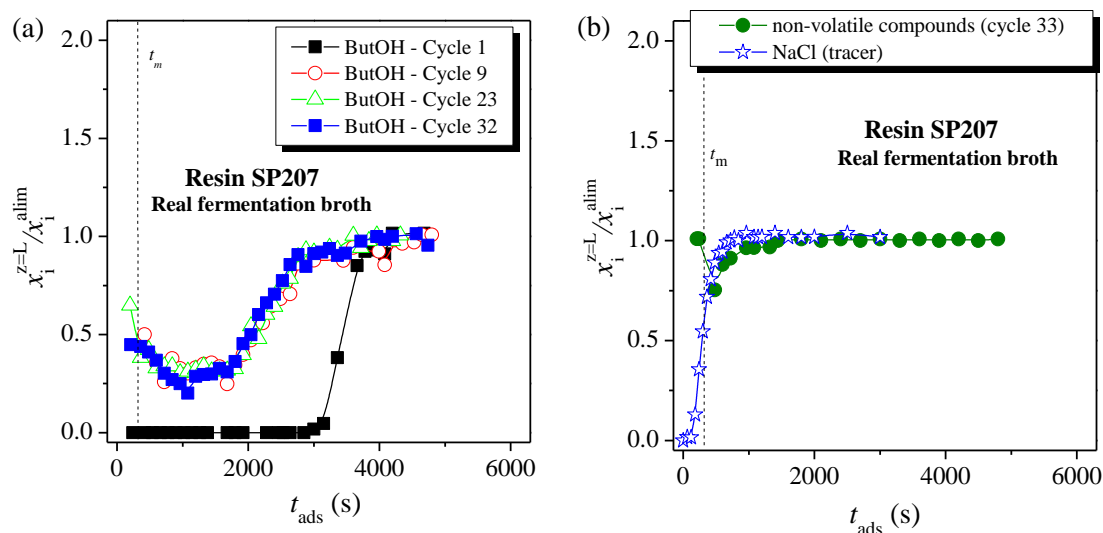


Figure 2.14. Evolution of butanol breakthrough curves with the number of adsorption-desorption cycles (cycles 1-32) using a real fermentation broth and resin SP207[®] as adsorbent. Non-volatile compounds breakthrough curve for the cycle 33.

The butanol breakthrough times and the shape of its curves did not vary from the cycle 2 to 32 indicating that the steady state was achieved. The evolution of working adsorption capacity with the adsorption-desorption cycles using this real fermentation broth is shown in Figure 2.15.

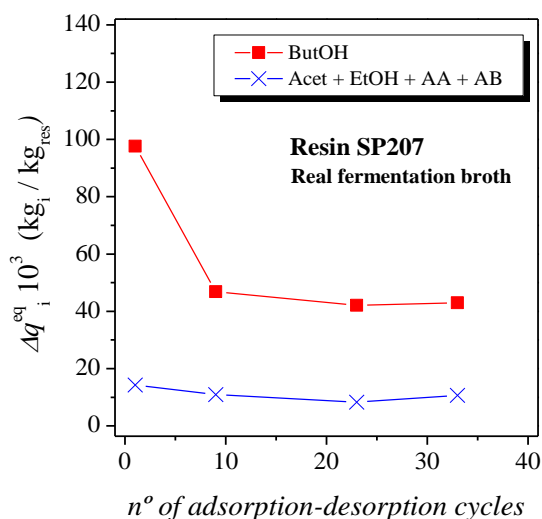


Figure 2.15. Evolution of working adsorption capacity with the adsorption-desorption cycles using this real fermentation broth and resin SP207[®] as adsorbent.

The adsorption working capacity for butanol was about $40 \cdot 10^{-3}$ kg/kg_{res} in the steady state (cycles 9-33) while the sum of this value for the others solvents was about $10 \cdot 10^{-3}$ kg/kg_{res}.

The condensed product (stream (9)) presented a butanol concentration ranging between 11-14 % w/w in the studied cycles. This stream was separated experimentally by decantation at 298 K giving the next two streams. (i) the stream (11) with about a 78 % w/w of butanol, 21 % w/w of water and 1 % w/w of acetone, ethanol and acids. (ii) the stream (12) with about a 7 % w/w of butanol, 92 % of w/w of water and 1 % w/w of acetone, ethanol and acids.

A mass balance of non-volatile compounds was developed in the system, collecting all outlet streams and heating them at 393 K to determine the non-volatile concentration. This balance was also calculated with the non-volatile compounds breakthrough curve. In both cases, the results showed that the 98,5 % of the non-volatile compounds was eluted from the column, mainly in the adsorption step effluent (95 %) and the drainage step effluent (3 %). These compounds would be recycled to the fermenter together to the acids and nutrients (stream (3) and (8)) to be consumed in the fermenter. The 80-90 % of fed ethanol and acetone must be also recycled to the fermenter with the proposed process.

The butanol recovery (about 97 %), butanol specific production (about 4.1 kg/kg_{res}) and butanol productivity (about 2 kg/(kg_{res}.h)) were kept constant in the studied cycles with a real fermentation broth. These values are lower than those obtained with the model fermentation broths due to that the butanol concentration in real fermentation broth is lower than in the model fermentation broths (0.75 vs 1 % w/w). Despite that, the process keep working with mixtures of butanol concentration lower than 1 % w/w and producing a high butanol concentration (78 % w/w).

2.5.3. Adsorption-drying-desorption process with activated carbon F400®.

Seven adsorption-drying-desorption consecutive experiments were carried out with activated carbon F400® (*Section 8.5*). The Figure 2.16 shows the flowsheet of adsorption-desorption process used with activated carbon F400®. These experiments were carried out in the Installation A (*Section 3.4.1*). A model fermentation broth was used as feed and its composition was: acetone (0.3 % w/w), butanol (1.0 % w/w), ethanol (0.08 % w/w), acetic acid (0.1 % w/w), butyric acid (0.1 % w/w) and water (98.4 %). The experimental conditions of these experiments are summarized in Table 2.2.

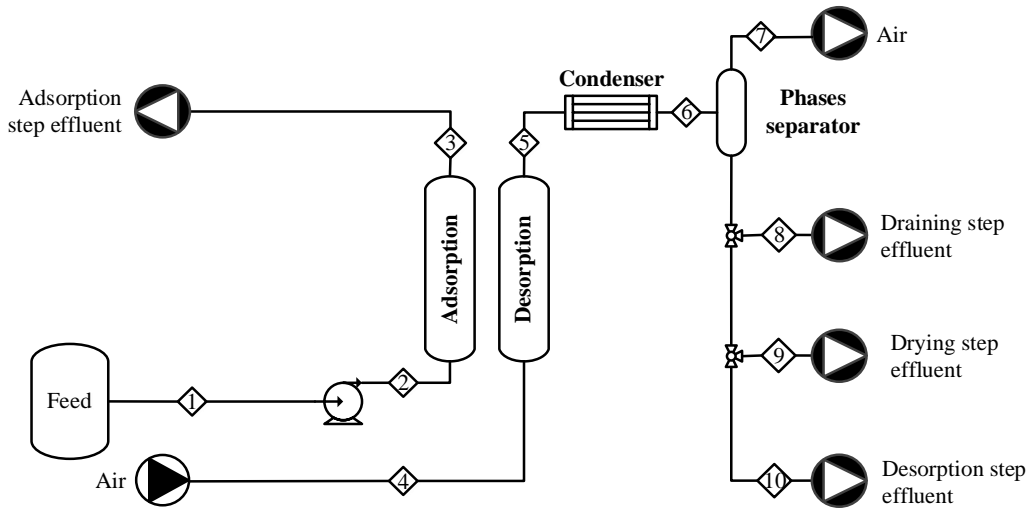


Figure 2.16. Flowsheet for the adsorption-drying-desorption process used with activated carbon F400®.

Table 2.2. Experimental conditions of adsorption-drying-desorption cycles performed with model fermentation broths and activated carbon F400® as adsorbent.

Step	Q (m ³ /s)	T (K)	t (s)
Adsorption	$3.33 \cdot 10^{-8}$ (liq)	318	4200
Drainage	$3.33 \cdot 10^{-6}$ (air)	318	300
Drying	$3.33 \cdot 10^{-6}$ (air)	348	10500
Desorption	$3.33 \cdot 10^{-6}$ (air)	401	54000
Condensation	$3.33 \cdot 10^{-6}$ (air)	268	10500 (drying) / 7400 (des)

Breakthrough curves were collected in alternative adsorption-drying-desorption experiments. The butanol breakthrough curves are shown in Figure 2.17 (a). The rest of breakthrough curves are shown in *Section 8.5* of this work.

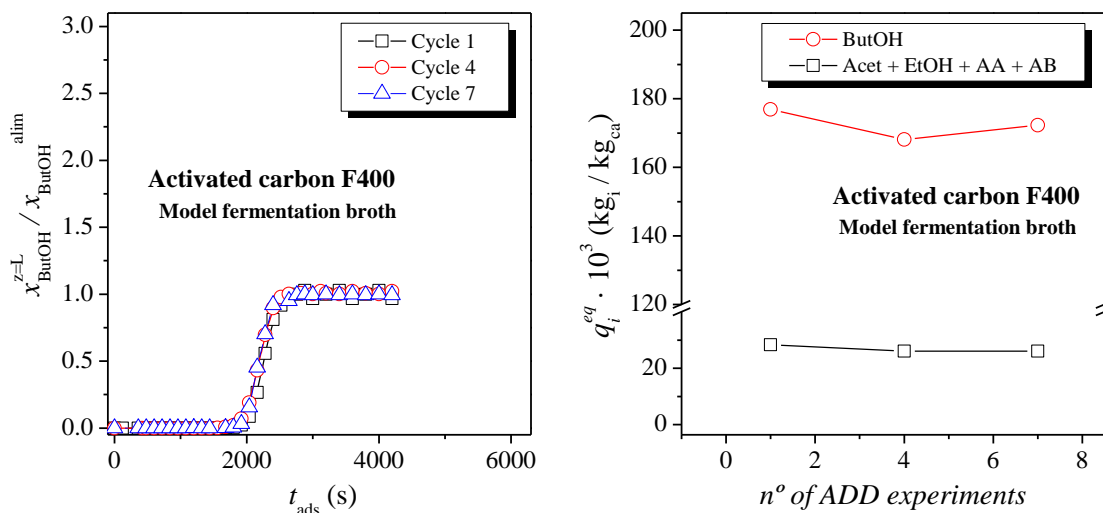


Figure 2.17. (a) Evolution of the butanol breakthrough curves and (b) adsorption equilibrium capacity with the number of adsorption-drying-desorption experiments using a model fermentation broth and activated carbon F400® as adsorbent.

The butanol breakthrough times and the shape of its curves did not vary in the studied experiments. The evolution of butanol adsorption capacity with the number of adsorption-drying-desorption experiments is shown in Figure 2.17 (b). The butanol adsorption equilibrium capacity was about $170 \cdot 10^{-3}$ kg/kg_{ca} while the sum of this value for the others solvents was about $25 \cdot 10^3$ kg/ kg_{ca} in these experimental conditions.

The experimental composition of the condensed stream during the drying step (stream (9)) was about a 10.5 % w/w of butanol, 89 % w/w of water and 0.5 % w/w of ethanol, acetone and acids approximately. The composition of the condensed stream during the desorption step (stream (10)) was about a 90 % w/w of butanol, 9 % of acids and 1 % of water approximately. All these compositions kept constant in the studied cycles.

The butanol recovery (about 84 %), butanol specific production (about 13.2 kg/kg_{ca}) and butanol productivity (about 2.3 kg/(kg_{ca}·h)) were kept constant in the studied cycles with model fermentation broth.

2.6. Process Modelling.

2.6.1. Adsorption kinetics.

Two mathematical models based on mass balances were applied to describe the dynamic of the column during the adsorption step. The first one (Model I, *Section 4.1.1*) considers the Fick's law for the transport in macropores and a Linear Driving Force (LDF) approach for the transport in micropores. The second one (Model II, *Section 4.1.1*) considers a Linear Driving Force (LDF) for the transport in micropores and macropores.

i) Simulation of the breakthrough curves obtained with silicalite.

The butanol breakthrough curves obtained with silicalite were fitted using the model I (*Section 6.9*) The butanol equilibrium isotherm fitted with Redlich-Peterson equations was introduced in Eq (4.5) and (4.6) of this model.

The bed properties and transport parameters are in Table 5.1. Next parameters are required to fit the experimental breakthrough curves:

(i) the axial dispersion coefficient (D_L) of the system which was obtained fitting two butanol breakthrough curves with the column loaded with glass beads (dead volume experiment), giving a value of $3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$. This parameter could be calculated using literature correlations but accurate results can not be obtained because the effect of the void volume outside the column is not considered. It was assumed that dispersion only occurs inside the interstitial bed volume, and the flow pattern in pipe lines is plug flow, causing a delay time in the breakthrough curve (t_D) which was calculated with Eq. (6.11).

(ii) the external mass transfer coefficient was calculated with the correlation proposed by Dwivedi and Upadhyay Eq (4.3), (iii) the macropores transport was defined from the macropore effective diffusivity ($D_{\text{ef},i}^{\text{macro}}$), which was first calculated theoretically as $D_{m,i} \varepsilon_p / \tau$ (Tien, 1994). The typical values of tortuosity range between 2 and 6. However, the model underestimated the slope of butanol breakthrough curves with tortuosity higher than 2. For this reason, ($D_{\text{ef},i}^{\text{macro}}$) was considered as adjustable parameter.

(iv) D_c / r_c^2 , where D_c is diffusivity in the silicalite crystals and r_c is the crystal radius. This parameter defines the transport in micropores and it was considered as infinity by a sensitivity analysis. The complete model was solved numerically using the PDECOL package (FORTRAN version of 1987), a public domain code developed by Madsen and Sincovec 1979) which uses orthogonal collocation on finite elements technique. All butanol breakthrough curves at 298 and 323 K were satisfactory fitted with a $D_{\text{ef},i}^{\text{macro}}$ of $4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (Section 6.9). Examples of some curves are shown in Figure 2.18.

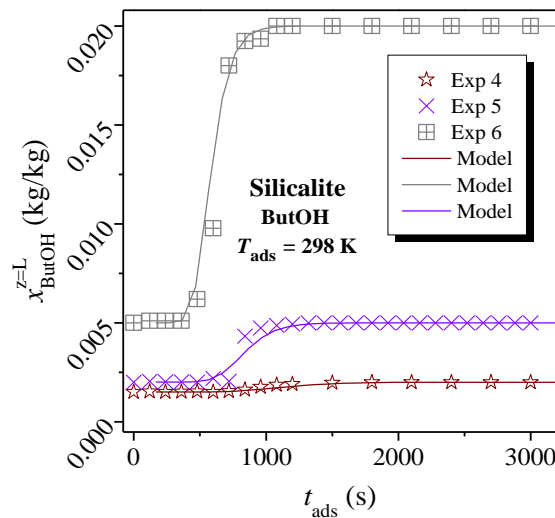


Figure 2.18. Example of several butanol breakthrough curves with silicalite fitted with the model I.

ii) Simulation of the breakthrough curves obtained with resin SP207®.

A second model was developed to describe multicomponent and monocomponent breakthrough curves (model II, *Section 4.1.2*). In this case, a LDF approach is used for the transport in macropores and micropores (or adsorbed phase). This model was applied to the monocomponent breakthrough curves of acetone, butanol, ethanol, acetic and butyric acid with resin SP207®. The bed properties and transport parameters are presented in Table 5.1. The monocomponent equilibrium isotherms fitted with the Langmuir equation were introduced in the model (Ec. (10), (12) y (13)). The next parameters are required to predict the curves:

(i) the axial dispersion coefficient (D_L) of the system which was obtained fitting the tracer (NaCl) breakthrough curve (dead volume experiment) giving a value of $5 \cdot 10^{-7}$ m²/s. In this model was assumed that the axial dispersion occurs in the interstitial bed volume and also in the void volume before and after of the adsorbent. This void volume was calculated using the stoichiometric time measured with the breakthrough curve of NaCl (Eq (7.8)). To consider this volume in the model, an increment of bed length (ΔL) was added to the real bed length (Eq. (7.8)). It is assumed that the mass transfer between the liquid and the adsorbent particles is null in the spatial points outside the adsorbent bed ($k_i^{\text{lim+macro}}$ and k_i^{micro} are set to zero).

(ii) the global mass transfer coefficient ($k_i^{\text{lim+macro}}$) which includes the external mass transfer coefficient (k_i^{lim}) and the macropore coefficient (k_i^{macro}). The external mass transfer coefficient (k_i^{lim}) was calculated with the correlation proposed by Dwivedi and Upadhyay (Eq. (4.3)). The macropore mass transfer coefficient (k_i^{macro}) was calculated from the macropore effective diffusivity ($D_{\text{ef},i}^{\text{macro}}$) which was determined theoretically as $D_{m,i} \varepsilon_p / \tau$, using a typical value of 3 as tortuosity. In general, the theoretical values of global mass transfer coefficient ($k_i^{\text{lim+macro}}$) for butanol, ethanol and acetone allowed to simulate its breakthrough curves satisfactory. However, the theoretical values of the global mass transfer coefficient ($k_i^{\text{lim+macro}}$) for acetic and butyric acid did not reproduce well its breakthrough curves. Thus, it was introduced an adjustment factor to modify the value of $k_i^{\text{lim+macro}}$ in the case of acetic and butyric acid.

(iv) the mass transfer coefficient in micropores was determined as infinite by a sensitive analysis. The complete model is solved using the orthogonal collocation on finite elements method, with cubic Hermite polynomials. The resulting ODE system is integrated with the ODEPACK package (*Hindmarsh 2016*).

The adjustable parameters were estimated minimizing the value of R^2 (Table 8.43)
 An example of the fitted breakthrough curves is shown in Figure 2.19.

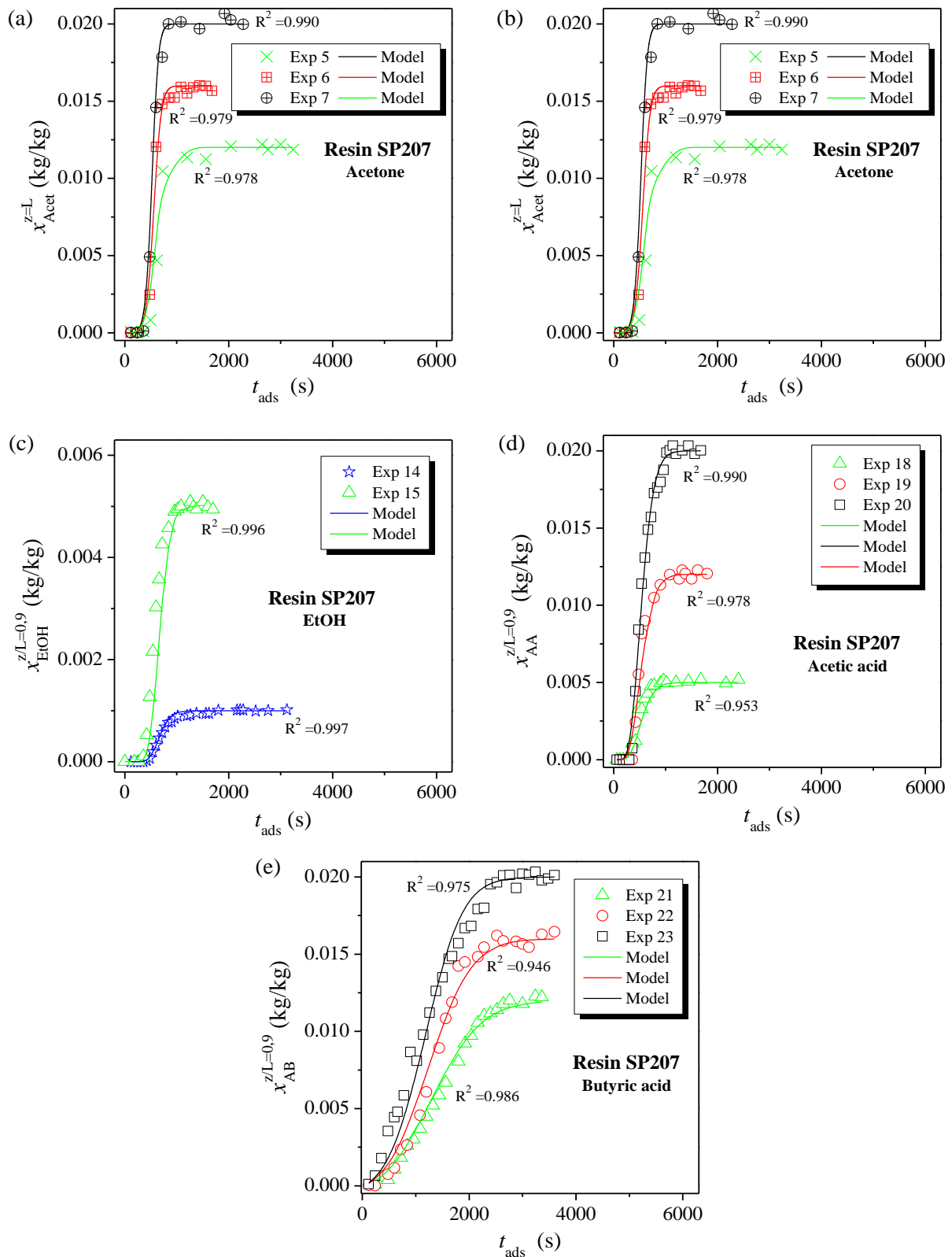


Figure 2.19. Examples of several monocomponent breakthrough curves with resin SP207[®] fitted with the proposed adsorption kinetics model (model II) (Section 7.6.2).

The multicomponent breakthrough curves obtained with resin SP207[®] were fitted applying the proposed model II (*Section 4.1*). First, the multicomponent isotherm fitted with the extended Langmuir equation was introduced in the model (Ec. (10), (12) y (13)). The global mass transfer coefficients ($k_i^{\text{lim+macro}}$) for butanol, acetone and ethanol were calculated theoretically. The adjustment factors estimated for acetic and butyric acid with binary mixtures were also used to simulate the multicomponent breakthrough curves. The Figure 2.20 shows an example of these fitted multicomponent curves. All fitted curves are shown in *Section 7.6.3*.

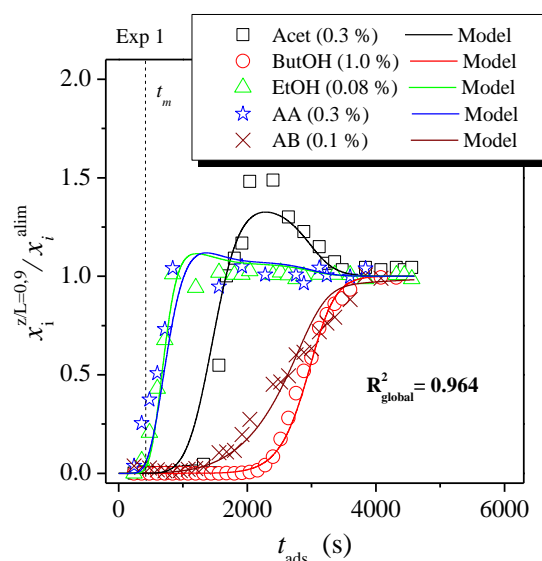


Figure 2.20. Example of a multicomponent breakthrough curves with resin SP207[®] fitted with the proposed adsorption kinetics model (model II).

The breakthrough times and shape of the curve for butanol, butyric acid, acetic acid and ethanol were simulated quite well. However, the simulated acetone curve did not depict accurately the displacement. The acetone is displaced from the adsorbed phase by butanol and butyric acid adsorption, being the equilibrium adsorption capacity quite low. Thus, errors in the equilibrium parameters of other components could be the reason of these deviations.

iii) Simulation of the breakthrough curves obtained with activated carbon F400[®].

The butanol breakthrough curves with activated carbon F400[®] were also fitted using the proposed adsorption kinetics model II. The butanol equilibrium isotherm fitted with the Langmuir equation were introduced in the model (Ec. (10), (12) y (13)). The parameters used were:

(i) the axial dispersion coefficient (D_L) of the system was obtained fitting a butanol breakthrough curve on column loaded with glass beds ($3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$). The void volume and the inactive bed length (ΔL) was calculated for this system as mentioned above (see *Section 1.6.1 ii*)).

(ii) the global mass transfer coefficient ($k_i^{\text{lim+macro}}$), which includes the external mass transfer coefficient (k_i^{lim}) and the macropore coefficient (k_i^{macro}), was calculated theoretically as explained above.

(iii) mass transfer coefficient in micropores was determined as infinite in agreement with the sensitivity analysis performed. An example of these breakthrough curves is shown in Figure 2.21.

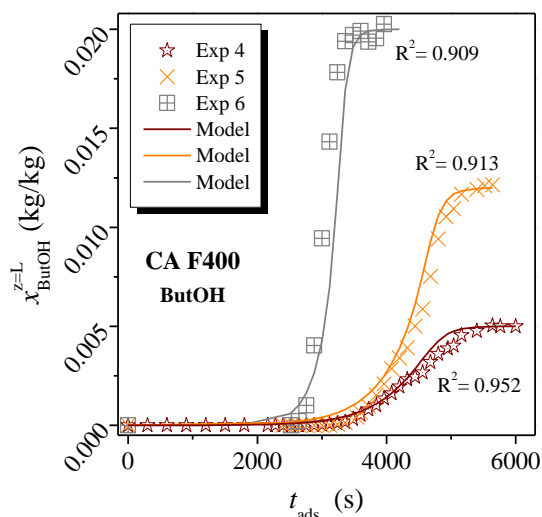


Figure 2.21. Example of several butanol breakthrough curves with carbon F400[®] fitted with the proposed adsorption kinetics model (model II).

The curves were fitted with theoretical values of $k_i^{\text{lim+macro}}$ between $4.35\text{-}4.27 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$ depending on liquid flow rate ($1.67\text{-}3.33 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$) using a typical value of 2 as tortuosity. All fitted curves are shown in *Section 8.6.2*.

2.6.2. Desorption kinetics.

A mathematical model based on mass, energy and momentum balances was applied to describe the dynamic of the regeneration step of the three adsorbents. The proposed model is described in *Section 4.2*. The properties and transport parameters are shown in Table 5.1.

i) Simulation of the mass and temperature profiles in the bed using silicalite.

In this model, each unbound compound saturation pressure in the Eq. (4.15) was calculated in function of the temperature and its composition by the Raoult's Law to simplify the model. The water in the column is considered as unbound liquid and the butanol is considered as bound and unbound liquid. The vapour butanol adsorption equilibrium isotherms fitted with Langmuir equation was introduced in Eq. (4.17) (term of q^*).

The initial conditions for the model were calculated as follows (Eq. (4.23)). The initial concentration of bound butanol in the bed (q_1^{ligado} to $t_{\text{des}}=0$) was calculated applying a mass balance (Ec (7.2)) in the previous adsorption step and the initial temperature in the bed (T_{ini}) was obtained from the experimental temperature profiles. The fitting of the mass and temperatures profiles during the regeneration step required the next parameters:

(i) unbound and bound liquid mass in the bed just after drainage (m_0). This parameter can be calculated theoretically assuming that the interstices between particles are emptied when the column is drained, and only the pellet macropores are filled with liquid. However, these theoretical initial mass values were much lower than the ones observed experimentally in the mass profiles during the regeneration step (Figure 2.22). This indicates that a significant amount of liquid droplets remained stuck to the external surface of the pellets at the end of the column drainage. In addition, the experimental profiles shown that this amount change between experiments depending on the column temperature and the air flow rate (Figure 2.22). For this reason, m_0 was considered as an adjustable parameter.

(ii) the transport in the external film and macropores ($k_i^{\text{lim+macro}}$) was selected as infinity in accordance with the sensitivity analysis performed.

(iii) the pre-exponential coefficient of mass transport in micropores (k_{s0}) was empirical (Delage *et al.*, 2000) and unknown for this system. It is considered an adjustable parameter.

(iv) the heat transmission coefficient from wall to gas (h_w) can be calculated by correlations (Da Silva and Rodrigues, 2001) but it involves low accurate values.

The adjustable parameters (m_0 , k_{s0} and h_w) were estimated minimizing the value of R^2 . All estimated parameters are shown in Table 7.8. The experimental and predicted mass and temperature profiles using silicalite as adsorbent are shown in Figure 2.22.

The results showed that the model can reproduce the rate of drying in the drying step, the minimum drying time, the rate of desorption in the desorption step, and the evolution of temperature in the column. Therefore, although the model is based on several simplifications, it can be used to design the proposed process.

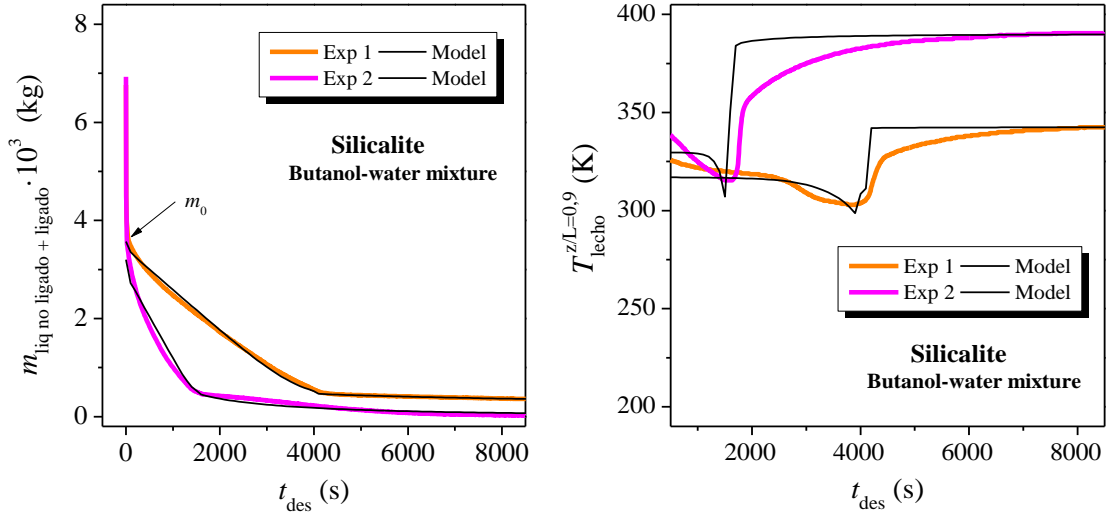


Figure 2.22. Comparison between the experimental and the predicted mass and temperature profiles using silicalite as adsorbent (*Section 6.8.2*).

ii) Simulation of the mass and temperature profiles in the bed using Resin SP207®.

The fitting of the mass and temperatures profiles in the bed during the regeneration step using resin SP207® were also performed. In this case, the above proposed desorption model was modified (*Section 4.2.*). Now, each unbound compound saturation pressure in the Eq. (4.15) was calculated in function of the temperature and its composition by the UNIQUAC thermodynamic model. This modification allowed to work with liquids multicomponent mixtures till 6 compounds (more the inert gas). Butanol is considered as unbound and bound liquid while acetone, ethanol, acetic acid and butyric acid were considered as unbound liquids. The vapour butanol adsorption equilibrium isotherms fitted with Langmuir equation was introduced in Eq (4.17) (term of q^*).

The initial conditions for the model were calculated as follows (Ec (4.23)). The initial concentration of bound butanol in the bed (q_1^{ligado} to $t_{\text{des}}=0$) was calculated applying a mass balance (Eq. (7.2)) in the previous adsorption step. The initial concentration of each compound in the bed ($x_i^{\text{lecho ini}}$) was calculated applying a mass balance after the column drainage step (Eq. ((7.5)). The initial temperature in the bed (T_{ini}) was obtained from the experimental temperature profiles.

The fitting of the mass and temperatures profiles during the regeneration step required the next parameters:

(i) the unbound and bound liquid mass in the bed just after the drainage (m_0) was considered as adjustable parameter.

(ii). the transport in external film and macropores ($k_i^{\text{lim+macro}}$) was considered as adjustable parameter.

(iii) pre-exponential coefficient of mass transport in micropores (k_s) is empirical and considered as infinity from a sensitive analysis performed.

(iv) the heat transmission coefficient from wall to gas (h_w) was considered as adjustable parameter for the same reason as it was said before.

Thus, m_0 , $k_i^{\text{lim+macro}}$ and h_w were considered as adjustable parameters and they were estimated minimizing R^2 and the relative error in the value of the minimum desorption temperature ($E_{T_{\text{des min}}}$). This last error was calculated as, (abs (experimental value-estimated value)/experimental value) 100. All parameters are show in Table 8.43. An example of the predicted and experimental profiles is shown in Figure 2.23.

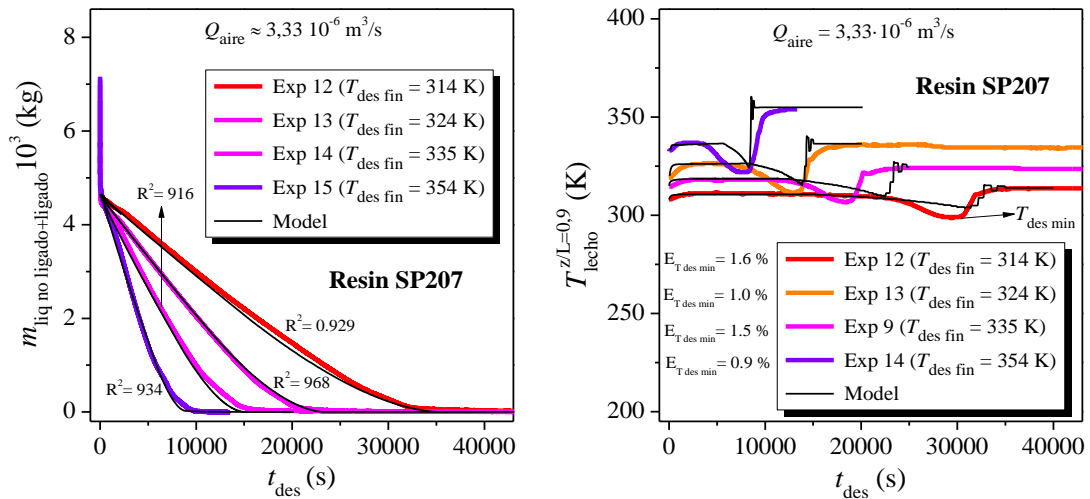


Figure 2.23. Experimental and predicted mass and temperature profiles with resin SP207 (Section 7.7.1).

It must be remarked that the model predicted worse the final mass regions of the profiles. Although, these regions do not have much practical interest because this process would work with adsorption-desorption cycles without complete regeneration of the adsorbent as was summarized before (*Section 7.5.2* of the thesis). The corresponding desorption time to the minimum desorption temperature was not predicted accurately in all desorption experiments with model fermentation broth as feed. This difference seems to be similar in all these experiments which can indicate that the thermocouple was not exactly placed inside the column in the position $z/L = 0,9$. However, this time was predicted much better in the desorption experiments developed with butanol-water mixtures (*Section 7.7.1*).

This model was also used to predict the composition and mass of the condensates using resin SP207[®] (Figure 2.24). The condensation step was simulated by Aspen Plus[®] using UNIQUAC as thermodynamic model.

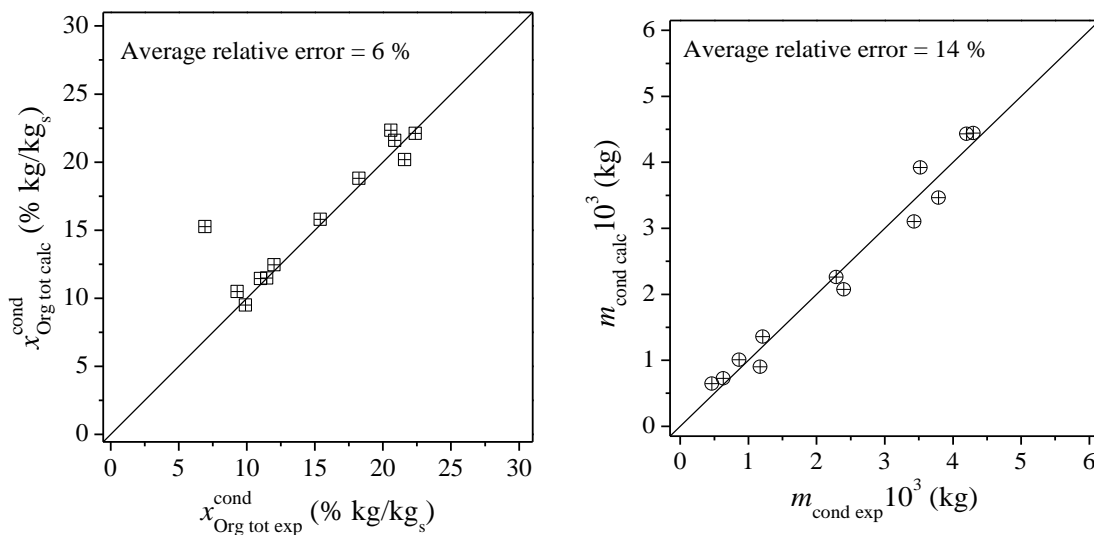


Figure 2.24. Predicted and simulated composition of condensates with resin SP207[®] (*Section 7.7.1*)

The results showed that the model can reproduce the rate of desorption step in the most interesting region for the proposed adsorption-desorption process, the minimum desorption temperature and, very important, the composition and mass of the condensates. Therefore, although the model does not present high values of R^2 from a practical point of view it is very useful.

iii) Simulation of the mass and temperature profiles in the bed using activated carbon F400®.

The desorption kinetics model modified with UNIQUAC thermodynamic model (Section 4.2.) was applied to simulate the mass and temperature profiles using activated carbon F400 with butanol-water mixtures (Section 8.3).

The fitted parameters are shown in Table 9.22. They were estimated minimizing R^2 . In this case, it was also necessary to include an experimental factor to predict the bound liquid mass after the kink in the mass profiles. This experimental factor is related with the ratio between the pore volume in pores with diameter $< 1\text{nm}$ and pore volume in pores with diameter between 1-2 nm. All parameters are shown in Table 9.22. An example of the predicted and experimental profiles is shown in Figure 2.25.

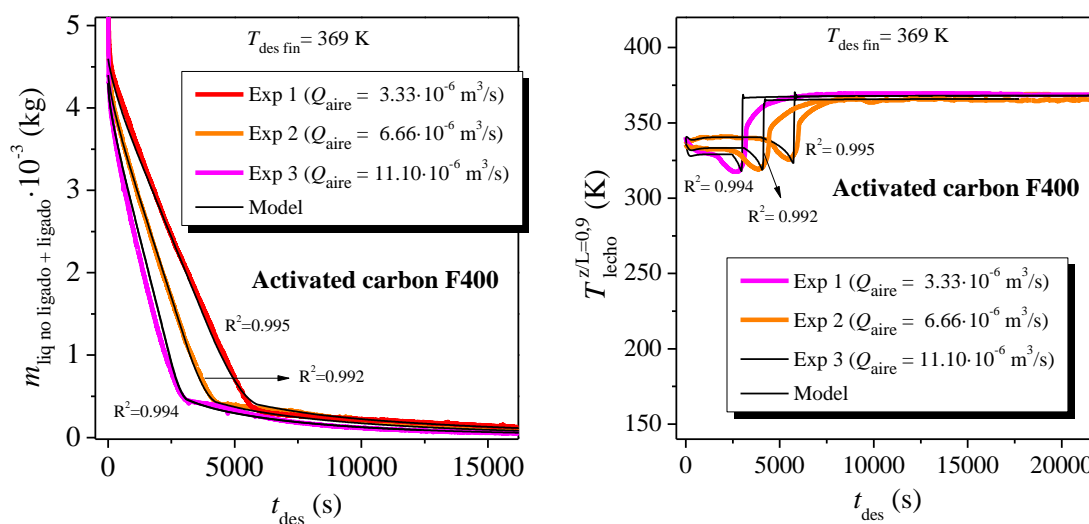


Figure 2.25. Experimental and predicted mass and temperature profiles with activated carbon F400® (Section 8.7.1).

2.7. Energy requirement and optimization.

2.7.1. Adsorption-drying-desorption (ADD) process with silicalite.

The energy requirement of the proposed adsorption-drying-desorption process for silicalite was estimated (Section 6.9). The flowsheet proposed for drying and desorption steps including the different forms of energy inputs (compression, heating and refrigeration) is shown in Figures 2.26-2.27. The energy requirement of the adsorption step was not considered because only the pumping of liquids was involved. The main considerations are summarized here:

1. Adsorption of butanol (2 % w/w)-water mixture at 298 K up to saturation.

2. Drying of the bed at 323 K. It was assumed that the column was heated with waste heat from other streams or units of production plant. The column effluent during this step was condensed at 283 K by a refrigeration cycle, using a waste heat source at 323 K, which cools water down to 283 K (Saha *et al.*, 2001).

The composition of the liquid condensed during this step (2.6 % w/w) was similar to that of feed mixture. A small portion of the amount of fed butanol was lost in the effluent from the condenser (4.7%). If acetone was present in the feed mixture, it could be removed from the column in this step. The drying time was estimated as the minimum time to evaporate all water in the column (6780 s). This effluent would be recycled to the feed tank (Figure 2.26)

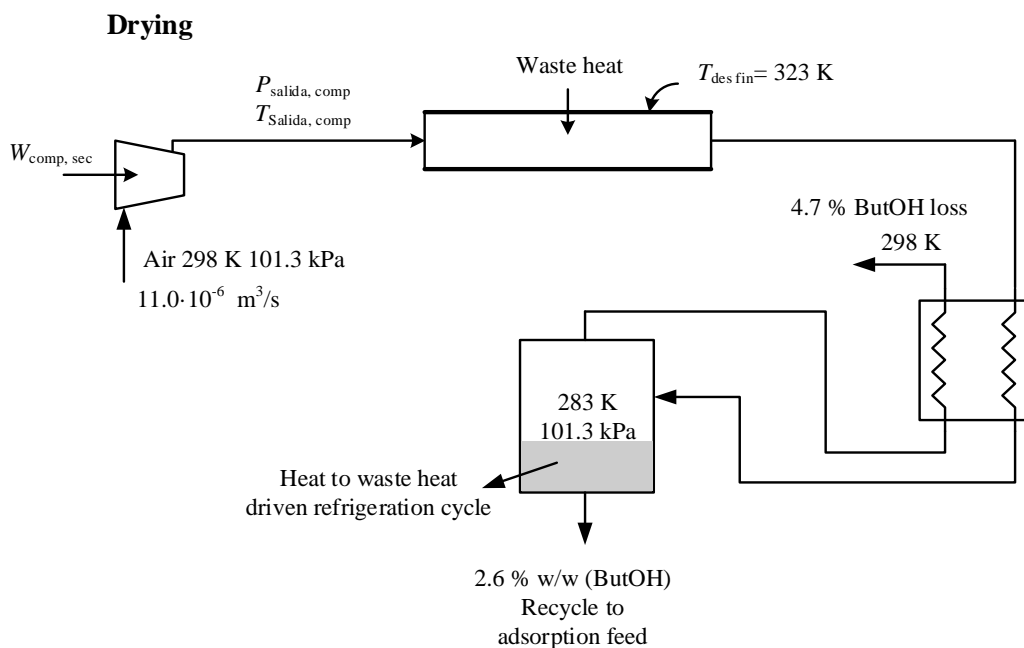


Figure 2.26 Flowsheet for the drying step with silicalite.

3. Desorption of bound liquid at 423 K. The column effluent during this step was recovered by condensation at 263 K. The condenser effluent was reused to the column to avoid butanol losses (Figure 2.27).

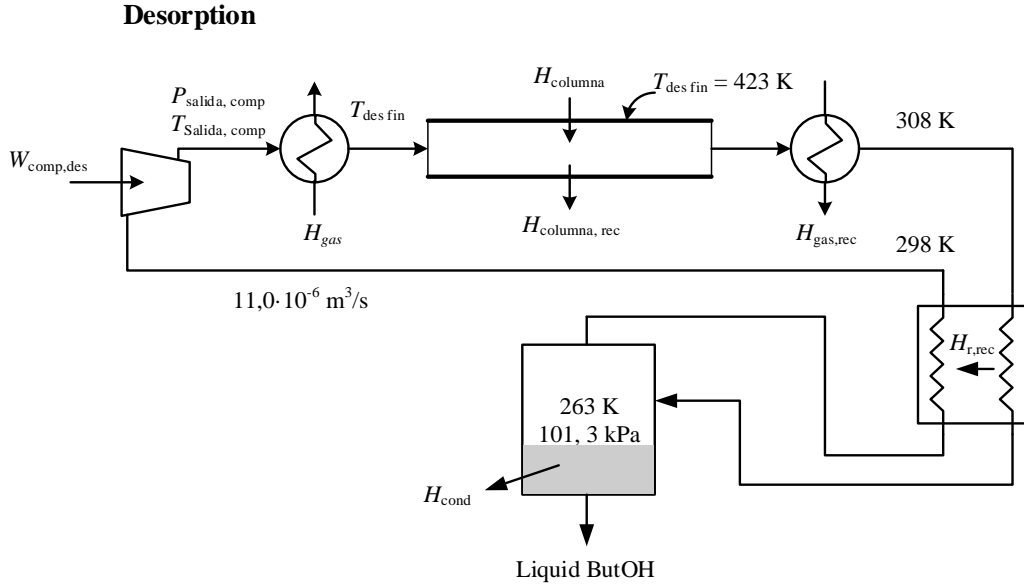


Figure 2.27. Flowsheet for desorption step with silicalite.

It was assumed that the ADD process was heat-integrated with the butanol fermentation process, so the heat recovered from the effluent of the desorption process ($H_{\text{gas,rec}}$) and from the column ($H_{\text{columna,rec}}$) was reused within the whole process to pretreat the feed streams to the fermenter, to dry the solid residues of fermentation (*Jones and Woods, 1983*), and to preheat the air used in the desorption step of the ADD process, among other possibilities. On this basis, they were ($H_{\text{gas,rec}} + H_{\text{columna,rec}}$) subtracted from the total heat input (H_{neta}) to estimate the net energy (E_{neta}) requirement. This net energy was estimated considering the compression, heating and refrigeration requirements:

$$H_{\text{neta}} = H_{\text{gas}} + H_{\text{columna}} - H_{\text{columna,rec}} - H_{\text{gas,rec}} \quad \text{Eq. (2.1)}$$

$$E_{\text{neta}} = \frac{W_{\text{comp,sec}}}{0.4} + \frac{W_{\text{column,des}}}{0.4} + H_{\text{neta}} + \frac{H_{\text{cond}}}{3 \cdot 0.4} \quad \text{Eq. (2.2)}$$

The factor 0,4 takes into accounts the transformation of heat to electrical energy, and the factor 3 is a typical value of the coefficient of performance of a refrigeration system (heat removed/ electrical energy input) (*Pitt et al., 1983*). The Figure 2.28 (a) shows the estimated values of the net energy (E_{neta}) and the specific production of butanol ($PE_{\text{ButOH calc}}^{\text{cond}}$) with the desorption times.

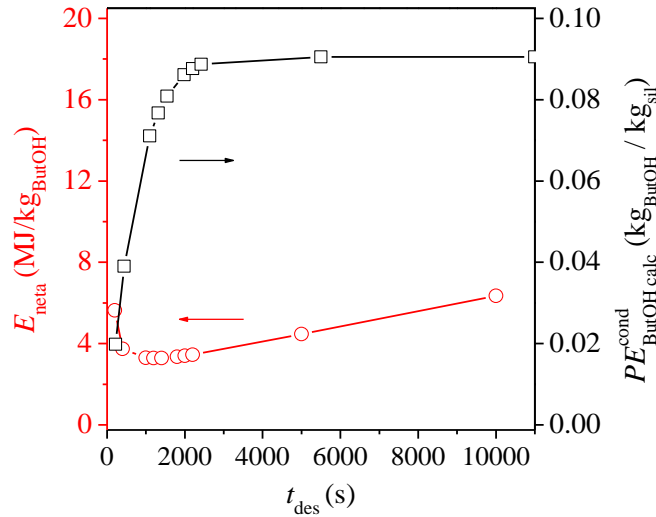


Figure 2.28. Evolution of the net energy (E_{neta}) and specific production of butanol (PE_{ButOH}^{cond}) with the desorption time.

It was observed that the net energy (E_{neta}) presents a minimum (3.28 MJ/kg_{ButOH}) at 1200 s. A global objective function was proposed ($PE_{ButOH}^{cond}/E_{neta}$) to determine the optimal desorption time (Figure 2.29).

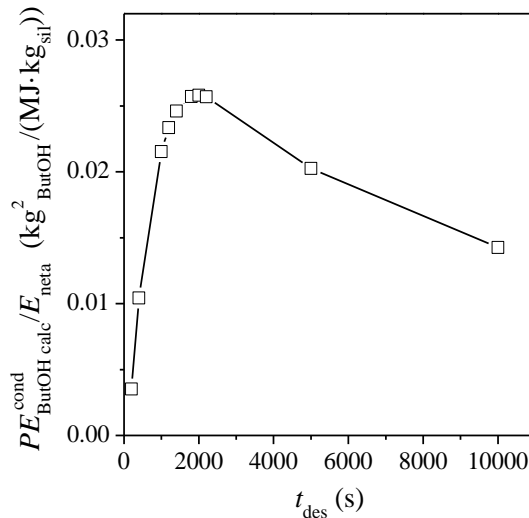


Figure 2.29. Determination of the optimum desorption time.

A clear optimum desorption time was observed at 2000 s. In this case, the energy requirement was slightly higher than the minimum one (3.4 vs. 3.3 MJ/kg_{ButOH}) and a specific production (PE) of butanol close to the maximum one (0.088 vs. 0.091 kg/kg_{ButOH}). The contributions to the net energy were: 36 % was consumed in heating (H_{net}), 31 % was consumed in cooling (H_{cond}), 26 % was consumed in gas compression during the drying (W_{sec}) and 7 % was consumed in gas compression during the desorption (W_{des}).

2.7.2. Adsorption-desorption process with Resin SP270®.

The energy requirement of the adsorption-desorption process used with resin SP207 was estimated (*Section 7.8*). The composition of column effluent is estimated with the desorption kinetics model and the composition of the condensate is estimated by Aspen Plus®. The energy requirement of the adsorption step is not considered because only the pumping of liquids is involved. The main considerations for the simulations are summarized here:

1. Adsorption of model fermentation broth at 333 K up to saturation. The composition of the broths was: acetone (0.3 % w/w), butanol (1.0 % w/w), ethanol (0.082 % w/w), acetic acid (0.1 %) and butyric acid (0.1 % w/w).

2. Desorption step was developed at 333 K. It is assumed that the column is heated with waste heat from other streams or units of production plant. In this case, it was proposed to recover the desorbed product by condensation in two different fractions. The air flow rate used in the desorption step was $Q_{\text{aire}} = 3,33 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$.

(i) The purpose of the first condensation fraction was to recover the acetone with high purity (Figure 2.30). The time of the first fraction was fixed as the time required to evaporate > 98 % of the acetone mass in the column (see partial pressure profiles in Figure 2.31 (a)). In these conditions, this time corresponded to a desorption time of 400 s.

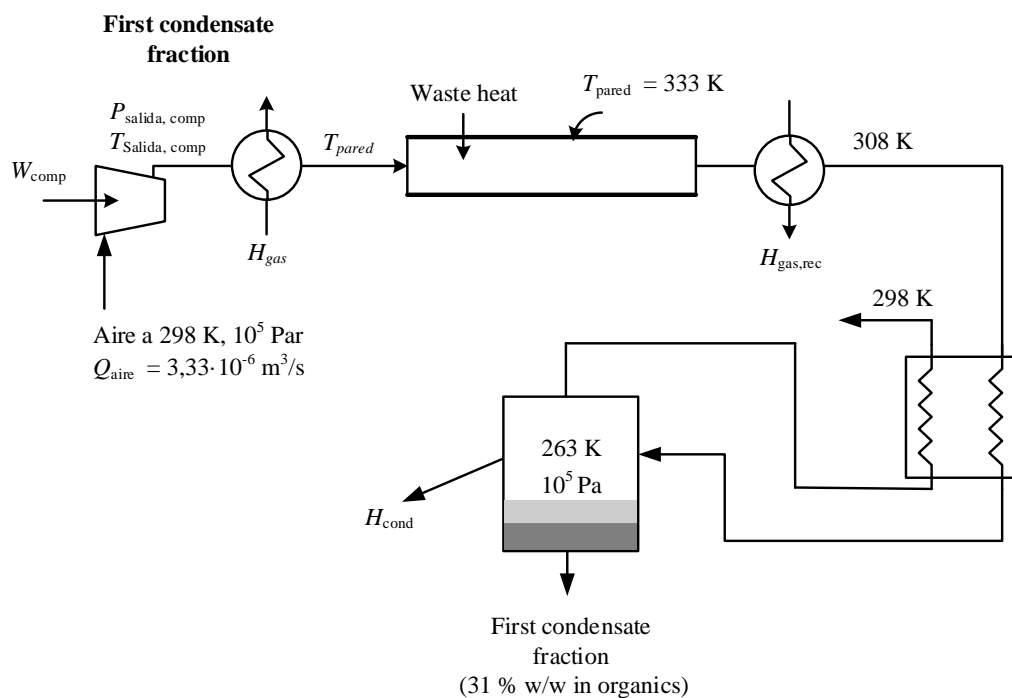


Figure 2.30. Flowsheet for the first condensate fraction using resin SP207.

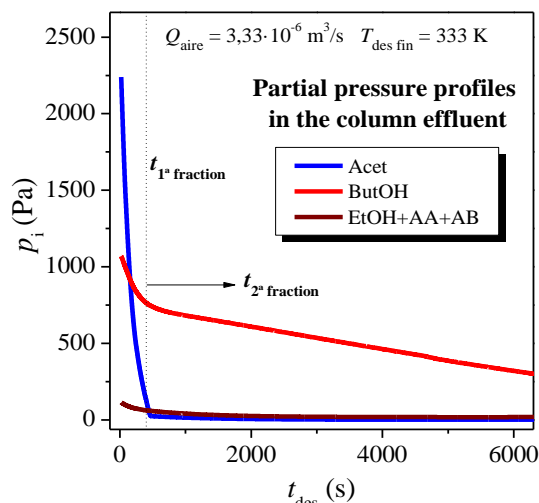


Figure 2.31. Partial pressure profiles in the column effluent during first condensate fraction.

The column effluent was recovered by condensation at 263 K. The composition of the first fraction was: 12 % w/w of acetone, 18 % w/w of butanol, 1.5 % w/w of ethanol and acids and 68.9 % of water. The acetone recovery degree was 83.3 % and the total organic recovery degree was 98.4 %. (Table 8.55-8.56).

(ii) The second condensation fraction ran from 400 s until the optimal time (Figure 2.32).

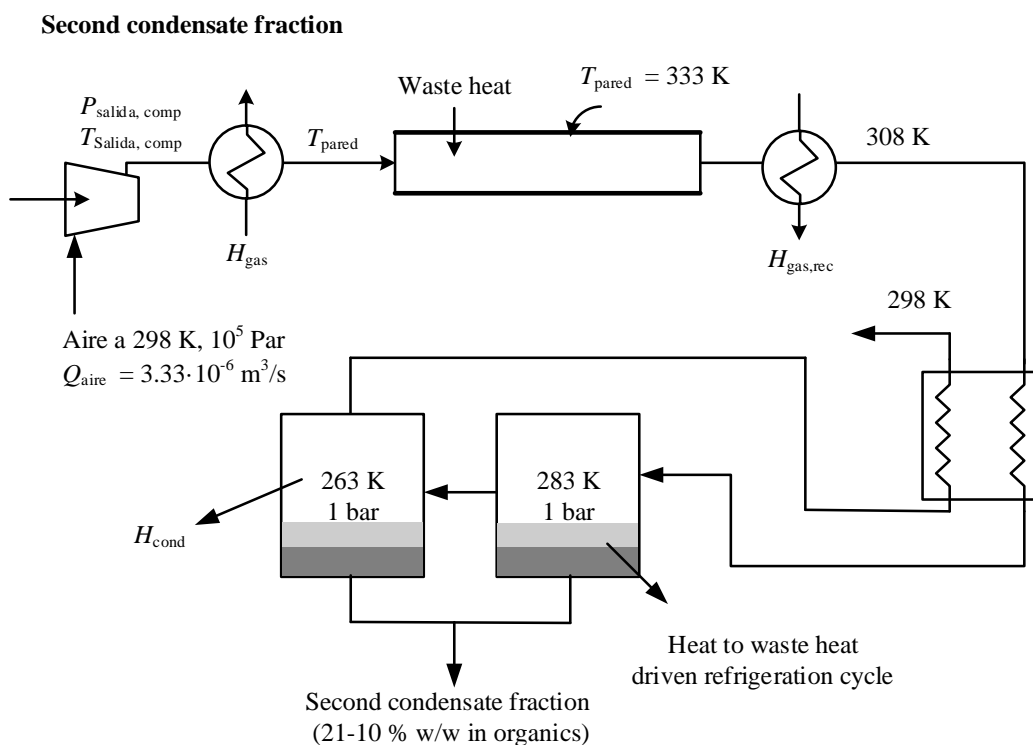


Figure 2.32. Flowsheet for the second condensation fraction using resin SP207®.

The column effluent was recovered by two condensers in series. The first one operated at 283 K by a refrigeration cycle, using a waste heat source at 323 K, which cools water down to 283 K (Saha *et al.*, 2001). The second one operated at 263 K to recovery as much desorbed liquid as possible from the effluent. In the thesis is demonstrated that using this condensers configuration with butanol (1,2 % w/w)-water mixtures decreased notably the energy consumption as it is shown in Figure 2.33 (Section 7.8.1).

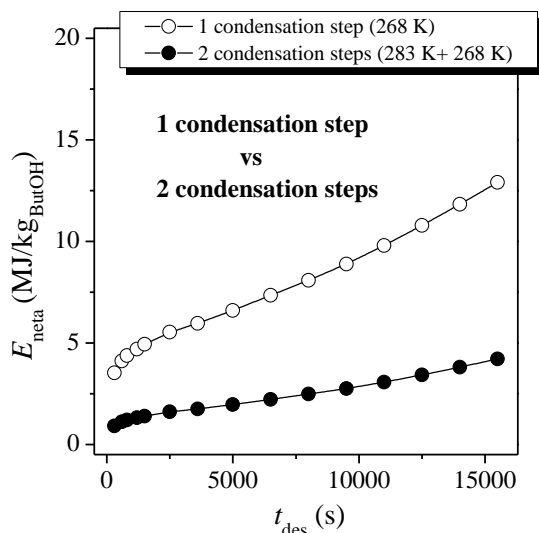


Figure 2.33. Energy cost with 1 or 2 condensation steps.

The Figure 2.34 shows the evolution of the composition (x), specific production (PE) and productivity (P) of butanol (ButOH) and total organic compounds (org. tot) in the second condensed fraction with the desorption time.

The butanol composition decreased with the desorption time as it was experimentally observed. The butanol and total organic compounds recovery degree decreased slightly with the desorption time due to the lower mass fraction of organic compounds in the column effluent. The specific production ($PE_{ButOH\ calc}^{cond}$ and $PE_{Org.\ tot\ calc}^{cond}$) increased with the desorption time until all organic compounds were desorbed. The productivity in the condensate ($P_{ButOH\ calc}^{cond}$ and $P_{Org.\ tot\ calc}^{cond}$) presented a maximum.

In addition, it was studied the above parameters for each phase in equilibrium in the condensate and the results are presented in Figure 2.35. The specific production and productivity of butanol and total organic compounds in the butanol-rich phase ($PE_{ButOH\ calc}^{f\ org}$ and $PE_{Org.\ tot\ calc}^{f\ org}$) presented also maximums at different desorption times.

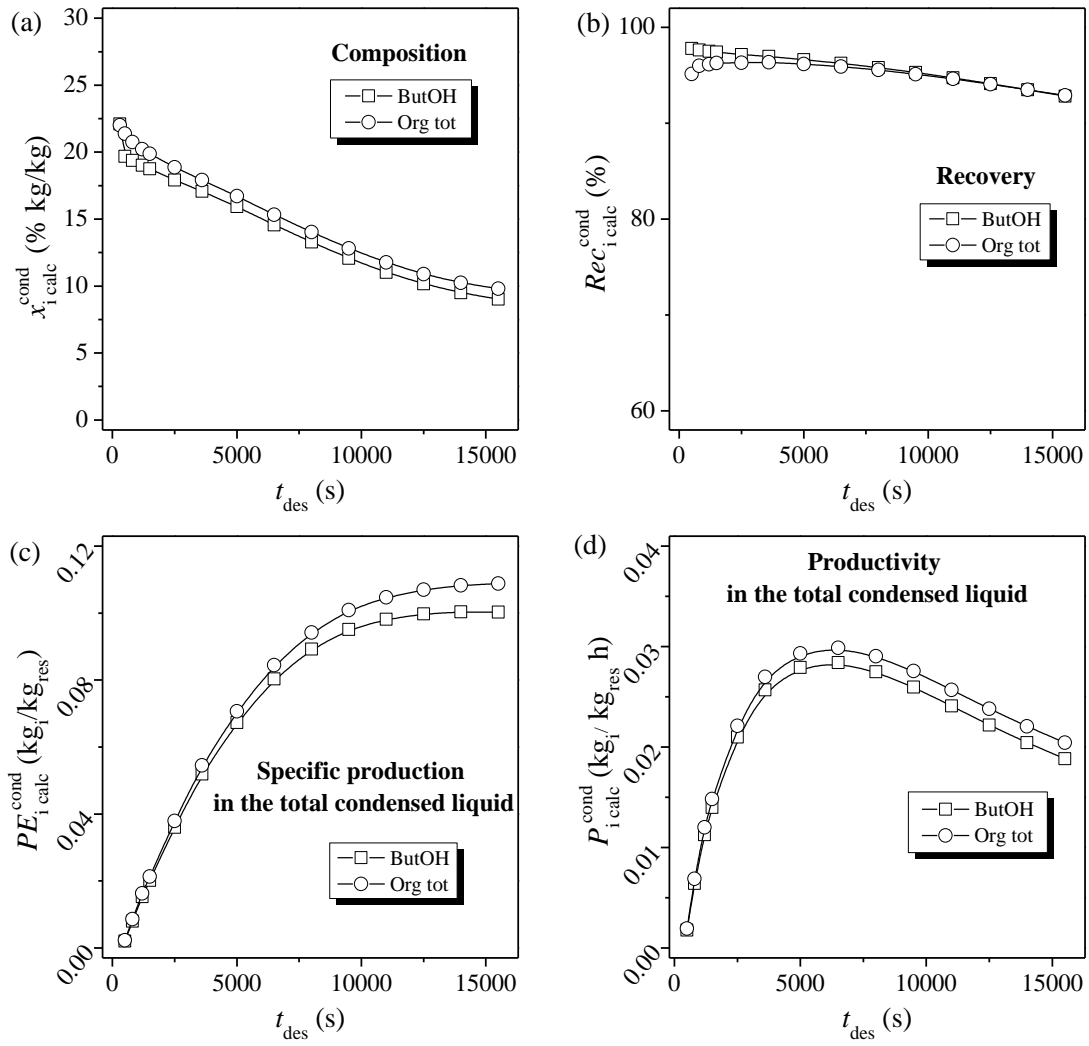


Figure 2.34. (a) Condensate composition (x_i^{cond}), (b) recovery degree ($Rec_{i,calc}^{cond}$), (c) Specific production ($PE_{i,calc}^{cond}$) and (d) productivity $P_{i,calc}^{cond}$ (second condensate fraction).

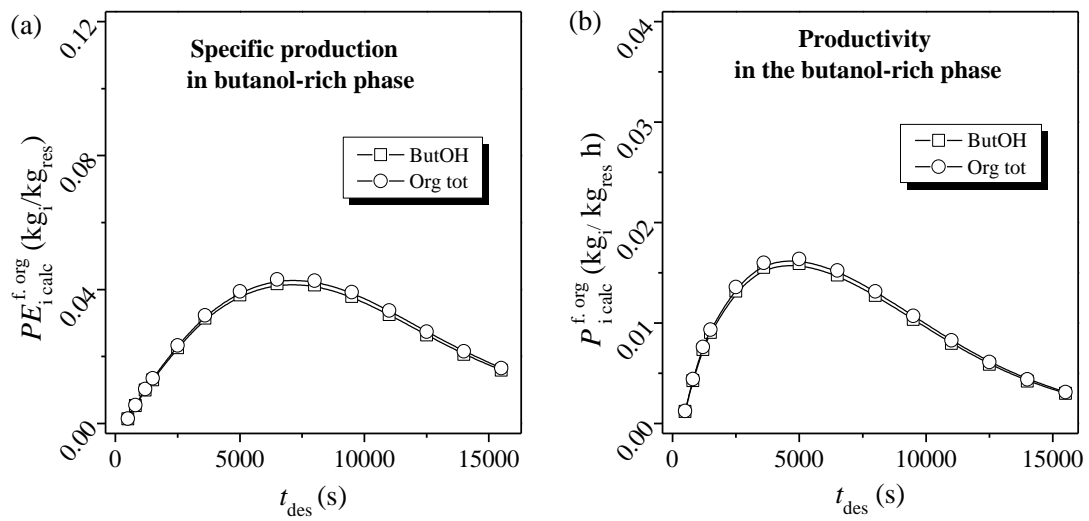


Figure 2.35. (a) Specific production ($PE_{i,calc}^{f.org}$) and (b) productivity $P_{i,calc}^{f.org}$ and of butanol and organics in the butanol-rich phase (second condensate fraction)

The evolution of compression energy, condensation energy and net energy for the condensation fraction was calculated by Eq. (1.3) and the results are shown in Figure 2.36

$$E_{\text{neta}} = \frac{W_{\text{comp}}}{0,4} + \frac{H_{\text{cond}}}{3 \cdot 0,4} \quad \text{Ec. (2.3)}$$

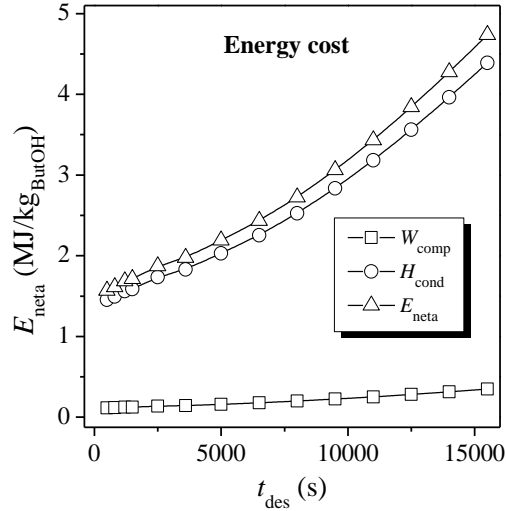


Figure 2.36. Energy requirement with the adsorption-desorption process using resin SP207.

The simulation results showed that the energy requirement increased with desorption time due the loss of butanol in the condensate with the desorption time. The main contribution to the energy cost of the process is the energy consumed in the condenser. In order to determine the optimum desorption time, it was proposed an objective function defined as ratio between specific production of butanol in the butanol-rich phase ($PE_{\text{ButOH calc}}^{\text{f.org}}$) between net energy (E_{neta}) (Figure 2.37).

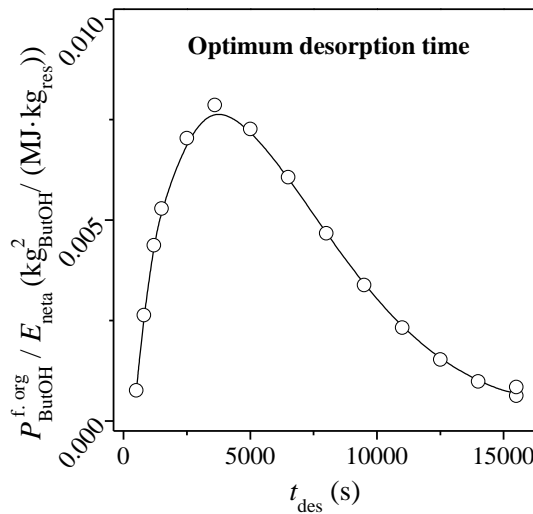


Figure 2.37. Optimum desorption time.

The optimum time was 3600 s in these conditions, with an energy requirement equal to 2.1 MJ/kg_{ButOH} (fraction 1+ fraction 2). The main parameters of this process to $t_{des} = 3600s$ are showed in Table 8.65.

2.8. Comparison of main parameters in the three proposed recovery processes.

The Tables 2.3-2.4 show the main experimental and simulation results for the each proposed adsorbent.

Table 2.3. Comparison of main experimental parameters in the proposed processes.

Comparison of the experimental results							
Adsorbent	$q_{ButOH}^{eq} 10^2$ (kg/kg _s)	$-\Delta H_{ButOH}^{ligado}$ (kJ/mol)	$T_{sec\ fin}$ (K)	$T_{des\ fin}$ (K)	$x_{ButOH}^{cond\ sec}$ (% w/w)	$x_{ButOH}^{cond\ des}$ (% w/w)	Concentration factor (%)
Silicalite (fresh)	98 ^a	69.8	323-343	403-423	~ feed concentration	97-98	98-196
Resin SP207	115 ^a	59.5	-	323-343	-	21-10	21-10
Activated carbon F400	200 ^a	68.5	323-343	403-423	21-10	90-98	21-10 (drying) 90-98 (des)

a) value obtained for a butanol (1 % w/w)-water mixture as feed.

Table 2.4. Comparison of main simulated parameters in the proposed processes.

Comparison of the simulations results (optimum desorption time)									
Adsorbent	x_{ButOH}^{alim} (% w/w)	$T_{sec\ fin}$ (K)	$T_{des\ fin}$ (K)	$Q_{aire} \cdot 10^6$ (m ³ /s)	t_{ciclo} (s)	Rec_{ButOH}^{global} (%)	PE_{ButOH}^{cond} (kg/kg _s)	P_{ButOH}^{cond} (kg/kg _s h)	E_{net} (MJ/kg _{ButOH})
Silicalite (fresh)	2	323	423	10.1	17550	95	0.088	0.018	3.4
Resin SP207	1	-	333	3.33	7280	97.3	0.062	0.031	2.1

Activated carbon F400[®] showed the highest equilibrium capacity for a 1 % w/w butanol in water (typical butanol concentration in fermentation broths), followed by resin SP207[®] and finally by silicalite. The three adsorbents adsorbed mainly butanol in presence of other compounds such as ethanol, acetone, acetic acid or butyric acid in the ABE broths concentration typical range.

The silicalite selectivity towards butanol was very high producing experimentally a product with 97 % in weight of butanol from acetone-butanol-ethanol aqueous mixtures. The activated carbon F400[®] selectivity was also high, producing a 90-98 % w/w of butanol stream. However, the resin selectivity towards butanol was much lower producing a liquid with a 10-21 % w/w of butanol.

The low adsorbate-adsorbent interaction in the butanol-resin SP207[®] system allowed to perform a regeneration step with milder experimental conditions. The required regeneration temperatures for resin SP207[®] were 323-343 K, which are much lower than the ones required for silicalite or activated carbon F400[®] (403-423 K).

The simulations results indicated that the process with the resin SP207[®] presented higher recovery, productivity and lower energy cost than the adsorption-drying-desorption process developed with silicalite. In literature, there are different energy estimations using adsorption and other techniques, but it is not easy to make a rigorous comparison due to the different assumptions, as well as, different butanol concentration in the feed mixtures and the product mixture. The process developed with silicalite presents a low energy consumption compared with other proposed technologies in literature (*Abdehagh et al. 2014; Huang y col., 2014; Chuang Xue et al., 2014; Oudshoorn et al., 2009; Qureshi et al., 2005; Groot et al., 1992*). In any case, this energy requirement is much lower than the butanol energy content (33 MJ/kg).

The energy requirement obtained with resin SP207[®] should not be compared directly because its product stream requires to be purified in major grade. For that purpose, there are several options: (i) The product stream in the optimal time (18 % w/w butanol) is fed directly to the distillation column. In this case the distillation column to purify a butanol-water mixture from 18 % to 99.99 is about 4 MJ/kg according with the open literature (*Matsumura et al. 1988*). (ii) the butanol-rich phase (78 % w/w butanol) would be sent to distillation and the aqueous phase (7.5 % w/w butanol) would be feed to a second adsorption column. The distillation energy cost to increase the butanol concentration from 77 to 99.99 % w/w is about 1.7 MJ/kg (*Luyben et al., 2008*). The product of this second column would be fully send to distillation. The distillation energy in this case will range probably between 4-1.7 MJ/kg. To determinate which option is better is necessary to know the butanol concentration in the second adsorption column.

The process developed for silicalite and activated carbon presents the next main drawbacks compared with that for resin SP 207[®]: (i) required drying step, (ii) higher desorption temperature, (iii) it is necessary to recover heat from the adsorbent, (iv) and very important complete regeneration of the adsorbent bed can promote the accumulation of non-volatile compounds such as glucose in the column, which could hinder the access of the molecules to the porous of material giving an adsorption capacity reduction. In this context, despite the lower butanol concentration in the product, resin SP207[®] can solve these problems because it does not require to regenerate completely. Moreover, the desorption temperatures and times are much lower.

3. INTRODUCCIÓN

3. INTRODUCCIÓN.

3.1. Contexto energético: biocombustibles.

El suministro de energía primaria ha aumentado de unos 6100 Mtoe en 1973 a 13700 Mtoe en 2014 debido principalmente al incremento de la población y del grado de industrialización (Figura 3.1). Aproximadamente el 80 % del suministro de energía primaria en 2014 proviene de combustibles de origen fósil; petróleo (31 %), carbón (29 %) y gas natural (21 %) y solamente sobre un 13 % de esta demanda se supe con fuentes de energía renovables (Figura 3.2).

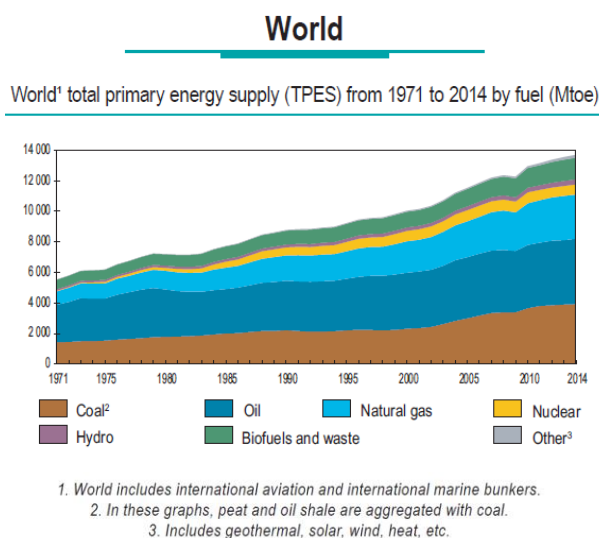


Figura 3.1. Evolución del suministro mundial de energía primaria
(*Internacional Engy Agency, 2016*).

3. Introducción

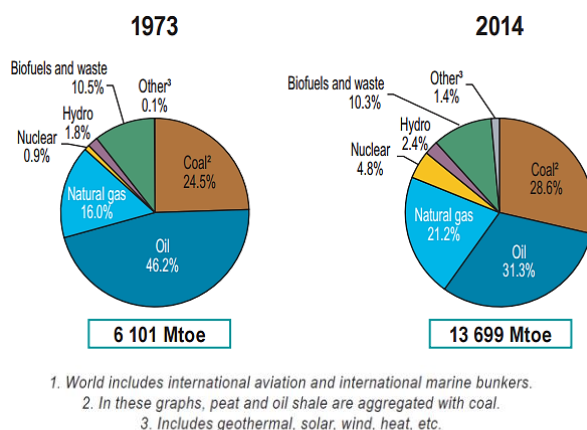


Figura 3.2. Evolución del suministro mundial de energía primaria
(*Internacional Energy Agency, 2016*).

El consumo de energía final en 2014 (9424 Mtoe) se distribuyó de la siguiente forma: el 37 % para la industria, el 28 % para el transporte y el 35 % para otros usos, principalmente, residenciales (Figura 3.3). De la energía dedicada al transporte en 2014, en torno al 95 % proviene de combustibles derivados del petróleo y únicamente sobre un 2-3 % de biocombustibles y residuos. A pesar de este bajo porcentaje, la cuota de biocombustibles y residuos en el transporte mundial ha aumentado notablemente desde el año 1973 (0,02%) y especialmente en la última década. Aun así, estos datos indican claramente la enorme dependencia de los recursos energéticos de origen fósil y por tanto, de los principales exportadores de ellos, como Arabia Saudí, Rusia, Emiratos Árabes o Iraq. (*Internacional Energy Agency, 2016*).

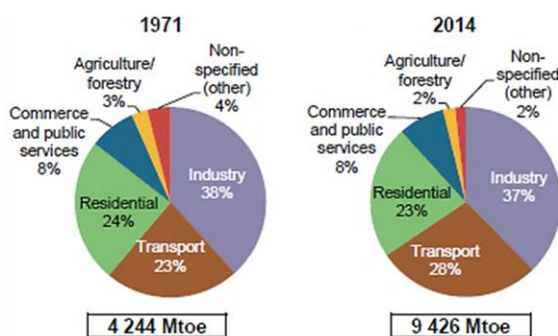


Figura 3.3. Consumo mundial de energía final por sectores (*Internacional Energy Agency, 2016*).

El precio del barril de petróleo era de 20 dólares/barril en 1992, aumentando hasta los 100-120 dólares/barril en los años 2006-2014 y reduciéndose actualmente hasta unos 50 dólares/barril (Figura 3.4). Estos datos demuestran las elevadas fluctuaciones en el precio del petróleo.

3. Introducción

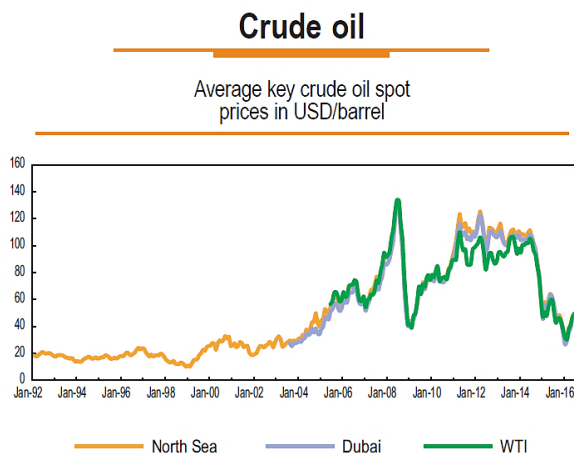
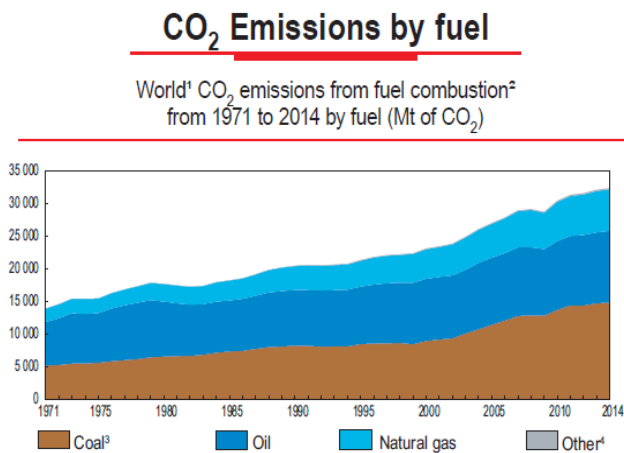


Figura 3.4. Evolución del precio de los combustibles fósiles (*Internacional Energy Agency, 2016*).

Las emisiones de CO₂ han aumentado notablemente desde 15500 Mt de CO₂ en 1973 a 32300 Mt de CO₂ en 2014, siendo los principales emisores de CO₂ los 35 países pertenecientes a la Organización para la Cooperación y Desarrollo Económico (OCDE) y China. Uno de los escenarios perseguidos para 2040 es reducir las emisiones de CO₂ hasta 18700 Mt.



1. World includes international aviation and international marine bunkers.
2. CO₂ emissions from fuel combustion are based on the IEA energy balances and on the 2006 IPCC Guidelines, excluding emissions from non-energy.
3. In these graphs, peat and oil shale are aggregated with coal.
4. Includes industrial waste and non-renewable municipal waste.

Figura 3.5. Evolución de las emisiones de CO₂ por combustión de combustibles (*Internacional Energy Agency, 2016*).

En este contexto energético y medioambiental los biocombustibles están adquiriendo especial importancia ya que contribuyen a suplir el aumento de la demanda energética, reducen la dependencia y el coste fluctuante de los combustibles importados originando una mayor estabilidad energética y, además, reducen las emisiones netas CO₂ (*Abdehagh y col., 2014*).

El desarrollo de biocombustibles depende en gran medida de la disponibilidad de las materias primas, del desarrollo de procesos productivos eficientes y de la inversión de los gobiernos. Países como Brasil o Estados Unidos presentan una elevada producción de caña de azúcar y maíz como materias primas.

En cuanto a la legislación, en Estados Unidos, la Agencia de Protección del Medioambiente (EPA) establece que la producción de biocombustibles renovables debe incrementarse desde los 90000 millones de litros actualmente fijados para 2017 a los 136.000 millones de litros para 2020. En Europa, la Directiva 2009/28/EC establece como objetivo que, un 20% de la energía global consumida y un 10 % de la energía en el transporte provenga de fuentes renovables.

Más recientemente, la Directiva 2015/1513 incrementa el umbral mínimo de ahorro de gases de efecto invernadero por el empleo de biocombustibles líquidos en lugar de combustibles fósiles al 50 - 60% a partir 2018, en función del año que comience a estar operativa la planta. También, fija que los biocarburantes tradicionales (procedentes de cereales y otros cultivos ricos en almidón, azúcares, oleaginosas o cultivos plantados en tierras agrícolas con fines energéticos) no sobrepasará la cuota máxima de un 7 % del consumo final de energía en transporte para el año 2020.

3.2. Propiedades del butanol.

3.2.1. Isómeros de butanol y propiedades.

El butanol es un alcohol alifático saturado de fórmula molecular C_4H_9OH y masa molecular de 74,12 g/mol. Presenta cuatro isómeros estructurales, dos alcoholes primarios (*n*-butanol o 1-butanol e iso-butanol o 2-metil-1-propanol), un alcohol secundario con 2 estereoisómeros (*sec*-butanol o 2-butanol) y un alcohol terciario (*tert*-butanol o 2-metil-2- propanol).

La diferente estructura de estos isómeros tiene un efecto directo sobre sus propiedades físicas (Tabla 3.1). El ter-butanol presenta un punto de fusión de 25,8 °C y es completamente miscible en agua. El sec-butanol presenta elevada solubilidad en agua. Debido a estas propiedades, ninguno de estos dos isómeros (ter-butanol y sec-butanol) se consideran una posible alternativa como combustibles. Sin embargo, iso-butanol y n-butanol sí que se consideran posibles combustibles alternativos debido a su menor solubilidad en agua (Huang col., 2014).

3. Introducción

Otra característica importante del butanol y de sus isómeros es que presentan un azeótropo con agua (Tabla 3.1). En la Figura 3.6 aparece el diagrama T - xy obtenido con Aspen Plus® y la composición másica y molar del azeótropo de este sistema. Se ha estimado empleando UNIQUAC como modelo termodinámico y una presión de 1 atm.

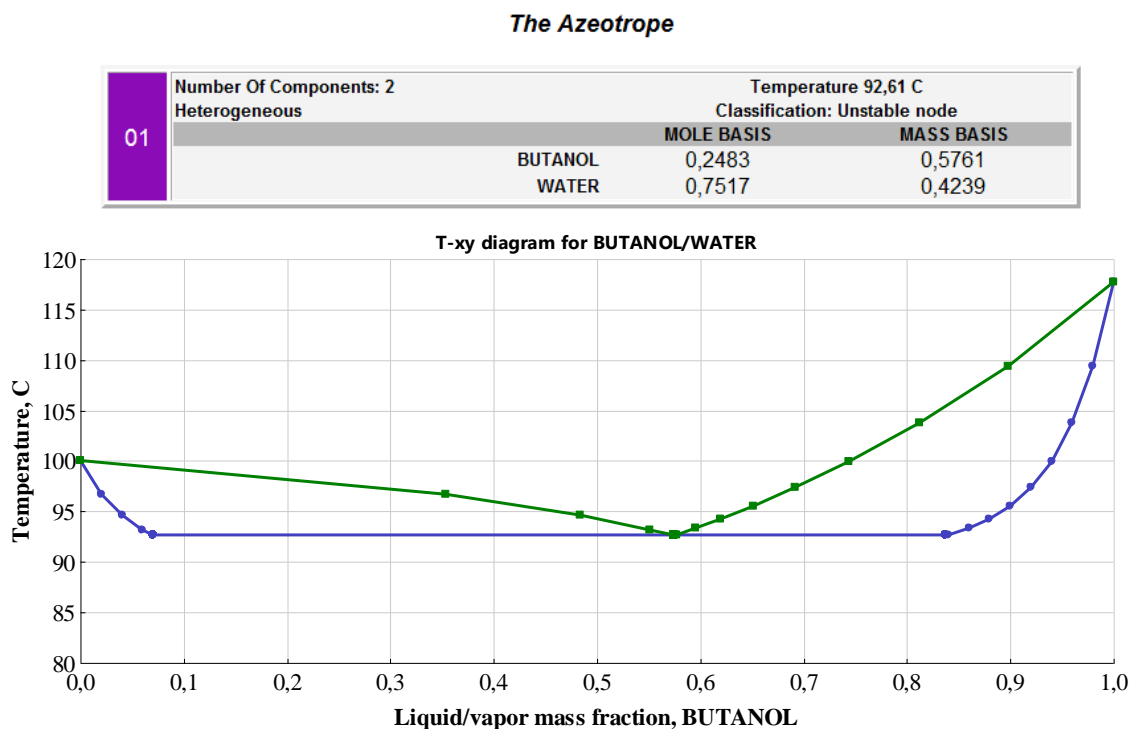


Figura 3.6. Diagrama T - xy para butanol-agua estimado mediante Aspen Plus® a 1 atm y empleando UNIQUAC como modelo termodinámico.

3. Introducción

Tabla 3.1. Aplicaciones principales de los isómeros de butanol (Jin y col., 2011; Hahn y col., 2013)

Isómero	n-butanol	iso-butanol	sec-butanol	ter-butanol
Fórmula	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH} \text{ CH}_2 \text{ OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-C-OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Apariencia	incoloro	incoloro	incoloro	incoloro
Densidad a 25 °C (kg/m ³)	809,7	801,6	806,9	786,6
Solubilidad en agua/ Solubilidad de agua 30 °C (% masa)	7,1 / 20,6	7,5 / 17,3	18,0 / 36,5	miscible
viscosidad (m Pa) a 298 K	2,544	4.312	3.096	-
Punto fusión (°C)	-89,3	-107,9	-114,7	+25,6
Punto ebullición (°C)	117,7	107,9	99,5	82,6
Número de octanos (RON)	96	113	101	94
Azeótropo con agua: composición másica y punto de ebullición	57,5% de ButOH 92,7 °C	67,0% de ButOH 89,8 °C	68,0% de ButOH 87,5 °C	88,2% de ButOH 79,9°C
Aplicaciones principales	<ul style="list-style-type: none"> - Disolvente (ej.: pinturas, resinas o tintes). - Plastificante. - Intermedio químico (ej.: éteres o ésteres de butilo). - Aditivo en gasolinas. 	<ul style="list-style-type: none"> - Disolvente (ej.: pinturas o resinas) - Limpiador industrial. - En tintas. - Aditivo en gasolinas. 	<ul style="list-style-type: none"> - Disolvente (ej.: lacas o resinas). - Intermedio químico (ej.: butanona) - Limpiador industrial. - En perfumes o aromas artificiales. 	<ul style="list-style-type: none"> - Disolvente. - Limpiador industrial. - Aditivo para gasolinas. - Intermedio químico (ej.: MTBE, o ETBE).

3.2.2. Biobutanol como combustible.

Los biocarburantes líquidos más empleados son el biodiesel (puro o mezclado con diésel) y bioetanol (mezclado con gasolina). Aunque, desde hace unos años se está estudiando también el uso de biobutanol como combustible debido a que presenta ciertas ventajas sobre los anteriores. El butanol como biocombustible presenta varias ventajas sobre etanol (Tabla 3.2):

- (i) mayor contenido energético (33,1 MJ/kg para butanol frente a 26,8 MJ/kg para etanol).
- (ii) balance de energía neto de la conversión de maíz en biobutanol mayor (6,53 MJ/L) que el balance de energía neto de conversión de maíz a bioetanol (0,40 MJ/L) (Swana y col., 2011).
- (iii) menor volatilidad y mayor *flash point* que lo convierten en un producto más seguro y con menor posibilidad de cavitación.
- (iv) menos higroscópico lo que significa menos corrosivo para tuberías y equipos.
- (v) mayor miscibilidad con gasolina.
- (vi) no requiere modificaciones en los motores de combustión interna y puede ser empleado como combustible alternativo empleando la infraestructura de distribución de combustibles actual.

La regulación en E.E. U.U permiten mezclar un 16 % en volumen de butanol en gasolina, frente al 10 % en volumen de etanol en gasolina. El butanol presenta también buena solubilidad con diésel, sin necesidad de emplear co-solventes, lo que le convierte en una opción de futuro para ser mezclado con éste. Comparado con biodiesel, el butanol presenta un contenido de oxígeno superior lo que puede disminuir las emisiones de hollín. Además, su uso también puede reducir las emisiones de NO_x, debido a que el calor de vaporización de butanol es superior al de biodiesel y la temperatura de combustión es inferior (Abdegah y col., 2014; Huang col., 2014; Jin y col., 2011; Qureshi y col., 2005 y 2008; Lee y col., 2008; Dürre 2007).

3. Introducción

Tabla 3.2. Propiedades de gasolina, diésel, etanol y butanol (Jin y col., 2011).

Propiedad	Diésel	Gasolina	Etanol	Butanol
Formula Molecular	C ₁₂ -C ₂₅	C ₄ -C ₁₂	C ₂ H ₅ OH	C ₄ H ₉ OH
Índice de octano (RON)	40-55	80-99	108	96
Viscosidad a 40°C (mm ² /s)	1,4-4,1	0,4-0,8	1,1	2,6
Densidad a 20°C (kg/m ³)	820-860	720-780	790	808
Poder calorífico inferior (MJ/kg)	42,5	42,7	26,8	33,1
Punto de ebullición (°C)	180-370	25-215	78,4	117,7
Presión de saturación a 38°C (kPa)	1,86	31,0	13,8	2,3
Flash Point (°C)	65 a 88	-45 a -38	8	34
Límites inflamabilidad (% vol)	1,5-7,6	0,6-8,0	4,3-19,0	1,4-11,2
ΔH° vaporización (kJ/kg) a 298 K	270	380-500	904	592
Temperatura autoignición (°C)	~210	~300	434	343
Relación aire : combustible	14,3	14,7	9,02	11,21
Solubilidad en agua y del agua	Baja	Baja	Alta	Baja

3.3. Producción de butanol.

3.3.1. Producción química de butanol (petrobutanol).

La producción química de butanol se realiza, principalmente a través de los siguientes tres procesos industriales (Figura 3.7): (a) síntesis oxo, (b) síntesis Reppe y (c) hidrogenación del crotonaldeído.

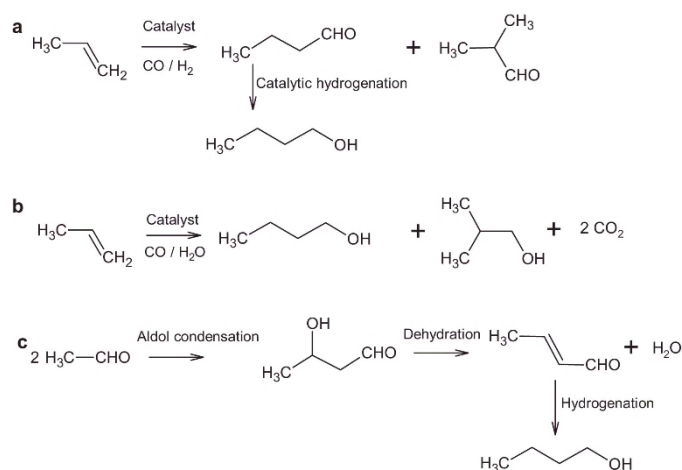


Figura 3.7. Mecanismos de reacción de la producción química de butanol (Uyttebroek y col., 2015): (a) síntesis oxo; (b) síntesis Reppe; (c) hidrogenación del crotonaldeído.

3. Introducción

La mayoría del 1-butanol se produce mediante la síntesis oxo, a partir de la hidroformilación de propeno, seguido de hidrogenación de los aldehídos formados. Monóxido de carbono e hidrógeno se añaden al doble enlace en fase líquida y presencia de catalizadores de Co, Rh o Ru. En los años 70, la reacción se llevaba a cabo a altas condiciones de presión ($20\text{-}30 \cdot 10^6$ Pa) y temperaturas de $100\text{-}180$ °C en presencia de catalizadores de cobalto, dando lugar a rendimientos del 75 % hacia 1-butanol y del 25 % hacia iso-butanol. Posteriormente se han desarrollado nuevos procesos a menores presiones con catalizadores de Rh y rendimientos hasta del 95 % hacia 1-butanol y 5 % hacia iso-butanol. BASF, Oxea Group y The Dow Chemical eran los mayores productores en 2010 (*Hahn y col., 2013*).

En la síntesis Reppe tiene lugar la carbonilación de propeno. Monóxido de carbono y agua reaccionan a presiones de $0,5\text{-}2 \cdot 10^5$ Pa y a temperatura de 100 °C en presencia de un catalizador (sales de amonio terciarias o híbridos de carbonilo de hierro polinuclear). 1-butano e iso-butanol se producen con un ratio de 86:14. Este proceso no tuvo tanto éxito como la síntesis oxo con catalizador de Co, a pesar de del elevado ratio butanol/isobutanol y unas condiciones de reacción más suaves (*Hahn y col., 2013*).

Hasta los años 50, la ruta petroquímica para la producción de 1-butanol se basaba en la condensación aldólica de acetaldehído seguido de una deshidratación e hidrogenación del crotaldehído. La condensación aldólica fue en primer lugar estudiada por Marcel Guerbet en 1890 y es conocida como reacción de Guerbet. La reacción se llevaba a cabo a temperatura y presión ambiente en presencia de catalizadores básicos. La deshidratación se induce mediante la acidificación con ácido acético o fosfórico y su posterior destilación. La hidrogenación se realizaba en fase gas o líquida con catalizadores de Cu. Sobre 1000 kg de 1-butanol pueden ser producidos a partir de 1350 kg de acetaldehído. Con el desarrollo del proceso oxo esta síntesis fue abandonada. Aunque actualmente las materias primas para llevar a cabo el proceso oxo comienzan a escasear y ser más caras, por lo que este proceso está adquiriendo de nuevo importancia, especialmente empleando el bioetanol producido a partir de biomasa (*Ndaba y col., 2015; Hahn y col., 2013*). En esta línea, la compañía Abengoa ha desarrollado y patentado recientemente un proceso basado en la reacción Guebert que permite producir 1-butanol y convertir, además, el n-hexanol (producto de menor interés industrial) que acompaña al 1-butanol en otros alcoholes superiores (n-octanol y n-decanol) de mayor valor añadido (*Sanz J.L., 2016*). El proceso patentado por Abengoa se basa en acoplar la planta de biobutanol a la planta comercial de producción de bioetanol, de modo que, la producción de biobutanol no limite la producción de etanol.

3.3.2. Producción biológica de butanol (biobutanol).

La producción industrial de butanol y acetona mediante fermentación comenzó alrededor de 1912, siendo una de las fermentaciones conocidas más antiguas. A partir de 1950, la producción fermentativa de butanol disminuyó continuamente debido a que los precios del petróleo cayeron y provocaron que la producción química de butanol fuera más rentable. La crisis del petróleo de los años 70 propició de nuevo el interés por los biocombustibles, dirigiendo de nuevo la atención hacia la producción fermentativa de butanol. A pesar de ello, la producción de butanol sigue principalmente llevándose a cabo a partir de recursos fósiles. El empleo de materias primas y tecnologías de pretratamiento de bajo coste, sistemas avanzados de biocatálisis, fermentaciones más rápidas y procesos de separación más eficientes, son los factores claves para que la producción de butanol vía fermentación sea competitiva.

Las mejores propiedades y valor del biobutanol como combustible o como compuesto químico ha causado notables esfuerzos en los últimos años para desarrollar procesos competitivos en la producción de biobutanol. En este contexto, compañías como Gevo, BP, Dupont, Cobalt Biofuels, Cathay Industrial Biotech o Green Biologics han investigado, desarrollando e incluso, en algunos casos, han comenzado a operar plantas de biobutanol o iso-butanol (*Huang y col., 2014*)

i) Sustratos para la producción fermentativa de biobutanol.

Biobutanol ha sido tradicionalmente producido a partir de fuentes de sacarosa y almidón como, maíz, caña de azúcar, remolacha, patata, melazas, suero, yuca o *Jerusalem artichokes* (*Thang y col., 2010; Qureshi y col., 2008b y 2001; Ezeji and Blascheck, 2007; Ezeji u col., 2007 y 2003; Jones and Woods, 1986; Marchal y col., 1985*). La mayoría de los procesos comerciales de biobutanol emplean estas materias primas basadas en sacarosa o almidón, siendo el maíz el sustrato más empleado en las plantas existentes (*Huang y col., 2014*). Estas materias primas requieren pretratamientos simples para obtener los azúcares fermentables y sus productividades de butanol son mayores. Sin embargo, inconvenientes como su elevado coste y su competencia con productos de alimentación, ha motivado el estudio de otros sustratos alternativos, especialmente la biomasa lignocelulósica. Esta biomasa está compuesta principalmente de celulosa (35-50 % en peso), hemicelulosa (25-35 % en peso) y lignina (10-25 % en peso). La elevada disponibilidad de estas materias primas, su no competencia con productos de alimentación y su menor coste de cosecha y transporte comparado con la biomasa de cultivo, hacen a este tipo de sustratos un candidato idóneo para la producción de biobutanol (*Jin y col., 2015; Jang y col., 2012; García y col., 2011*).

Además, los biocombustibles producidos a partir de biomasa lignocelulósica generan menos emisiones de efecto invernadero que aquellos a partir de maíz (Cai y col., 2012). A pesar de todas estas ventajas, el uso de sustratos lignocelulósicos también presenta inconvenientes, requieren pretratamientos más complejos para obtener azúcares fermentables y conducen a productividades de butanol más bajas. Algunos ejemplos de biomasa lignocelulósica son los residuos de la agricultura, como; la paja de trigo, paja de cebada, la fibra de maíz, el bagazo de yuca o switch grass (López-Contreras y col., 2000; Qureshi y col., 2010a, 2010b, 2008b y 2007).

También, es posible emplear microalgas ricas en almidón (Dragone y col., 2011; Marsalkova y col., 2010; Behrens y col., 1989; Jones and Woods, 1986) u otras fuentes de carbohidratos diferentes a las anteriores como son, las vinazas (residuos de la destilación del mosto (Ahn y col., (2011)) o el glicerol (subproducto principal en la producción de biodiesel) para la producción de bioutanol (Jensen y col., 2012; Malaviya y col., 2012; Taconi y col., 2009).

ii) Microorganismos productores de butanol y ruta metabólica.

Los microorganismos que producen naturalmente butanol son del género *Clostridium*, tal como, *C. acetobutylicum*, *C. beijerinckii*, *C. saccharobutylicum* o *C. saccharoperbutylacetonicum*. Entre todos ellos, los más empleados son el *C. acetobutylicum* y el *C. beijerinckii* (Huang y col., 2014) Las bacterias *Clostridium* se clasifican como grampositivas, estrictamente anaerobias y formadoras de esporas (Jin y col., 2011). Empleando bacterias *Clostridium*, la fermentación ABE tiene lugar en dos fases; acidogénesis y solventogénesis (Figura 3.7). El carbón en forma de pentosas y hexosas (mono-, di-, tri- y polisacáridos) se metaboliza dando lugar a piruvato. A continuación, las células entran en la fase de acidogénesis creciendo exponencialmente y convirtiendo el piruvato en acetil-coenzima A (acetil-coA) y éste a su vez en ácidos orgánicos, principalmente, ácido acético y butírico produciéndose una disminución del pH del medio. A lo largo de esta etapa también se produce H₂ y CO₂. Cuando el crecimiento de las células entra en régimen estacionario su metabolismo cambia resasimilando los ácidos intermedios y produciendo acetona, butanol y etanol (fase de solventogénesis). A lo largo de esta etapa normalmente el pH aumenta. El mecanismo de reacción de acetona, butanol y etanol es igual hasta llegar a acetil-coA ramificándose después en diferentes caminos.

3. Introducción

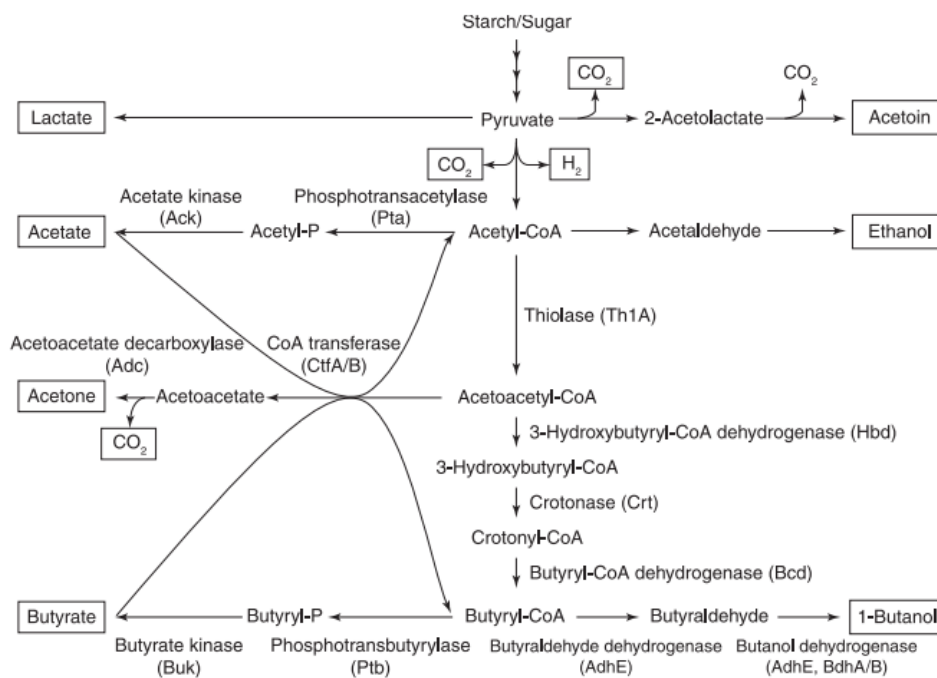


Figura 3.8. Ruta metabólica para la fermentación ABE empleando microorganismos *C. acetobutylicum* (Köpke M. y Dürre P. 2011)

El ratio másico de acetona:butanol:etanol típico en los caldos de fermentación es de 3:6:1 con una concentración típica de 10-20 g/L de butanol (Ramaswamy y col., 2013; Jin y col., 2011). El butanol es el único compuesto tóxico a los microorganismos en el intervalo de concentraciones de los productos. Para concentraciones de butanol entre 7-13 g/L el crecimiento celular se reduce en un 50 %. Sin embargo, en el caso de etanol y acetona su concentración tiene que alcanzar los 40 g/L para dar lugar a una reducción del crecimiento celular del 50 % (Jones y Woods, 1986).

La modificación genética de los microorganismos es una opción para incrementar la concentración final de butanol, reducir la formación de co-productos y mejorar los rendimientos de la fermentación. A pesar ello, las concentraciones alcanzadas con este tipo de microorganismos se sitúan en valores aún muy bajos (Choi y col., 2014; Green 2011), el valor más alto encontrado en bibliografía abierta para fermentaciones en discontinuo es de 33 g/L de acetona-butanol-etanol y 21 g/L de butanol usando *Clostridium beijerinckii* BA101 añadiendo acetato de sodio al medio de fermentación (medio MP2) (Chen C.-K.; Blaschek 1999; Annous and Blaschek 1990).

En lugar de acetona puede producirse isopropanol, empleando algunos tipos de cepas de *C. beijerinckii* o de *C. acetobutylicum* modificadas genéticamente (Bankar y col., 2015; Choi y col., 2014; Dai y col., 2012; Lee y col., 2012; Jones y Woods, 1986). El isopropanol puede usarse como aditivo en gasolinas para elevar el octanaje. La mezcla de isopropanol-butanol-etanol puede emplearse directamente como biocombustible. Al igual que en la fermentación ABE, la concentración final de productos es muy baja (Huang y col., 2014).

El isobutanol tiene un contenido energético similar al de butanol y puede ser producido mediante fermentación a partir de glucosa y biomasa celulósica, usando una recombinación de microorganismos, tal como, *Escherichia coli*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Bascillus subtilis*, *Corynebacterium glutamicum* o *Clostridium cellulolyticum*. (Choi y col., 2014; Lan y col., 2013; Atsumi y col., 2008).

En bibliografía existe un amplio número de trabajos que recogen los avances en la producción fermentativa de butanol (Ndaba y col., 2015; Zheng y col., 2015; Lan y Liao, 2013; Jang y col., 2012; Peralta y col., 2012; Jin y col., 2011; Jurgens y col., 2012; Green y col., 2011; Lütke-Eversloh y col., 2011; Atsumi y col., 2011; Báez y col., 2011; Lee y col., 2008). La temperatura en el fermentador se encuentra entre los 25-40 °C y especialmente sobre los 35-37 °C. El pH en el medio varía de unos casos a otros situándose normalmente entre 4 y 6,5. El reactor se suele mantenerse con cierta sobre presión para asegurar las condiciones anaerobias y se agita mecánicamente o mediante burbujeo. Para reactores tipo batch y en función del tipo de sustrato y microorganismo, los rendimientos se sitúan entre 0,05-0,41 gramos de butanol producido por gramo de azúcar alimentada (mayoritariamente en torno a 0,2-0,3 g/g) y productividades de butanol entre 0,02-0,46 g/L/h (Elbeshbishy y col., 2015; Ndaba y col., 2015; Jang y col., 2012).

iii) Productividad de los biorreactores: modos de operación.

La productividad en los reactores batch es normalmente baja debido a los tiempos de parada, tiempos de adaptación de los microorganismos al medio y fenómenos de inhibición. Empleando tanques fed-batch o configuraciones en continuo es posible mejorar la productividad del proceso. Otro factor que limita la productividad del proceso es la baja concentración de células (raramente superior a 3 g/L). Esta concentración se puede incrementar fijando las células en soportes o partículas de gel, o también, empleando una operación de separación que permita separar los microorganismos del efluente acuoso recirculándolos de nuevo al reactor (por ejemplo, mediante separación por membranas). Mejorar la productividad de la fermentación implica una importante disminución de los costes de producción y también, en parte, de los costes de capital (Green y col., 2011).

3. Introducción

En bibliografía se pueden encontrar diferentes trabajos que describen fermentaciones realizadas en batch, fed-batch o modo continuo (Elbeshbishy y col., 2015; Ndaba y col., 2015; Jang y col., 2012; Jurgens y col., 2012; Jin y col 2011; Qureshi y col., 2008a). A continuación, se resume brevemente cada uno de estos modos de operación y se ilustra con algunos de los ejemplos disponibles en la bibliografía abierta (Tabla 3.3).

Tabla 3.3. Procesos de producción de biobutanol batch, fed-batch y en continuo.

Modo de operación	Microorganismo	Tipo de sustrato	$x_{\text{ButOH}}^{\text{ferm}}$ (g/L)	$x_{\text{ButOH}}^{\text{acum}}$ (g/L)	P_{ButOH} (g/(L·h))	Rendimiento (g _{ButOH} /g _{sustrato})	Ref.
Batch	<i>C. acetobutylicum</i> JB200	glucosa	19,1	-	0,24	0,21	<i>Xue y col., (2012)</i>
Fed-Batch con gas stripping		glucosa	14	150,5	0,35	0,24	
Batch	<i>C. beijerinckii</i> BA 101	glucosa	11,9	-	0,20	0,26	<i>Ezeji y col., (2004)</i>
Fed-Batch con gas stripping		glucosa	10	151,7	0,76	0,31	
Batch	<i>C. Saccharoperbutylacetonicum</i> N1-4	glucosa y Ác. láctico	7,16	-	1,16	0,53	<i>Oshiro y col., (2010)</i>
Fed-Batch		glucosa y Ác. láctico	15,5	-	1,76	0,55	
Continuo (6 tanques)	<i>C. acetobutylicum</i> DSM 792	glucosa	11	-	1,02	-	<i>Karstens y col (2016)</i>
Continuo con células inmovilizadas	<i>C. acetobutylicum</i> DSM 792	suero de queso (rico en lactosa)	4,93	-	2,66	0,26	<i>Raganati y col., (2013)</i>
Continuo con recirculación de células	<i>C. pasteurianum</i> MBEL_GLY2	glicerol	8,6	-	7,8	-	<i>Malaviya y col., (2012)</i>

El modo fed-batch consiste en iniciar la operación en modo batch con una baja concentración de sustrato y un bajo volumen de medio de fermentación. Se añade a baja velocidad una disolución de sustrato concentrada según éste se va consumiendo en la reacción. La concentración de sustrato se mantiene siempre constante y por debajo de su límite de inhibición para evitar entrar en fase *lag* o de adaptación de los microorganismos, en la cual las células ni crecen ni producen solventes reduciendo la productividad del proceso. Además, la aplicación de esta configuración a la fermentación ABE requiere emplear una técnica de recuperación simultanea que evite la inhibición de los microorganismos por el butanol producido.

3. Introducción

Ezeji y col., (2004) estudiaron la fermentación en modo fed-batch integrada con la recuperación mediante gas stripping. Emplearon microorganismos *C beijerinckii* BA 101 y como gases de arrastre H₂ y CO₂. Estos gases se hacían pasar a través del reactor para retirar los solventes del caldo y seguidamente se recuperaban mediante condensación, recirculando los gases al reactor. Al final de la fermentación (210 horas), el consumo de glucosa fue de 500 g en un 1 litro de caldo producido. La concentración máxima de acetona-butanol-etanol registrada dentro del fermentador fue de 16,8 g/L y la concentración del producto recuperado mediante gas stripping fue de 232,8 g/L (77,7 g/L de acetona; 151,7 g/L butanol y 3.4 g/L etanol). La productividad acetona-butanol-etanol y de solo butanol fue de 1,16 y 0,76 g/(L·h) respectivamente. Este valor es un 400 % superior al obtenido en modo batch (0,29 g/(L·h)). El rendimiento medio de butanol aumentó de 0,26 g/g en modo batch a 0,31 g/g en fed-batch con recuperación simultánea. La concentración de células en el reactor aumentó desde 3,2 g/L en batch a 15 g/L con la configuración propuesta. Operar en modo fed-batch evita la inhibición del sustrato y la recuperación simultánea evita la inhibición de los microorganismos por el butanol producido, mejorando claramente los rendimientos y productividades obtenidas en modo batch.

Xue y col., (2012) desarrollaron un sistema fed-batch que consistía en un reactor con las células inmovilizadas conectando a un tanque, en éste tenía lugar la alimentación de sustrato concentrado y la retirada de solventes producidos mediante gas stripping. Emplearon *Clostridium acetobutylicum* JB200 como microorganismo y glucosa como sustrato. El producto una vez recuperado presentaba una concentración de 172 g/L de acetona-butanol-etanol. La fermentación se alargó durante 326 h realizando 6 ciclos de alimentación sin observar fenómenos apreciables de degeneración de las células. La productividad total fue de 0,53 g/(L·h) y de 0,35 g/(L·h) para butanol (0,24 g/L·h en batch). El rendimiento total fue de 0,36 g/g y de 0,24 g/g para butanol (0,21 g/L h en batch). Para concentraciones inferiores a 5 g/L en el caldo los autores observaron que la recuperación mediante gas stripping era ineficiente. Solo pequeñas fracciones de etanol y acetona condensan, lo que produce que la acetona alcance en el reactor concentraciones similares a las de butanol. A pesar de ello, los resultados no mostraron ningún efecto sobre la cinética de fermentación. Los autores concluyen que retirar butanol del medio no solamente evita la inhibición de los microorganismos, sino también, aumentaba la velocidad de fermentación y mejora los rendimientos de butanol. La concentración de acetona-butanol-etanol en el condensado fue igual a 195 g/L (150,5 g/L de butanol).

3. Introducción

Los reactores en continuo se inician en modo batch hasta que las células comienzan a crecer exponencialmente. A partir de este momento, el reactor es alimentado continuamente con el medio de fermentación, a la vez que, una corriente de producto se extrae del mismo manteniendo el volumen de líquido en el tanque constante. En un único tanque en continuo, es posible alcanzar productividades altas pero las concentraciones de los productos son bajas comparadas con aquellas alcanzadas en modo batch. Además, debido a que la fermentación ABE tiene dos fases el uso de un único tanque en continuo no parece ser práctico a nivel industrial (Xue y col., 2013; Lin y col., 2011). Un problema típico de esta configuración es la pérdida de células en el efluente del reactor.

Ni y Sun (2009) en su trabajo sobre el progreso de la producción industrial de biobutanol en China, señalan que la mayoría de las plantas emplean trenes de fermentadores de hasta 8 tanques, con un volumen de 300-500 m³ en cada fermentador. El crecimiento de las células, la producción de ácidos y la producción de acetona, butanol y etanol ocurren secuencialmente en diferentes tanques. Tanto el sustrato como las nuevas células inoculadas se alimentan continuamente al sistema. La degeneración de las cepas productoras es especialmente notable operando con tanques en serie debido a que la fermentación se prolonga durante mucho más tiempo que en modo batch. Los tanques con este tipo de disposición pueden estar operando periodos de tiempo entre 7-21 días con un incremento en la productividad entre un 20-50 % respecto al modo batch. A partir de los datos de las plantas comerciales analizadas, estos autores indican que 100 kg de almidón de maíz dan lugar a; 11 kg de acetona, 22,5 kg de butanol y 2,7 kg de etanol, junto con, 36 m³ de CO₂ y 24 m³ de H₂.

Karstens y col., 2016 desarrollaron y simularon un proceso de fermentación empleando 6 tanques agitados estudiando varios tiempos de residencia. Para el tiempo de residencia más bajo (10,8 h) obtuvieron una productividad de 1,02 g/(L·h) (Este valor de productividad no aparece directamente publicado en el trabajo, por lo que ha sido calculado a partir de la inversa del tiempo de residencia multiplicada por la concentración de solventes en el último reactor).

Los reactores en continuo con células inmovilizadas permiten obtener altas concentraciones de células lo que da lugar a una alta productividad. Para ello, se emplean reactores tubulares en los que se alimenta por la base y extrae por cabeza el producto. En este tipo de reactores la inhibición de los microorganismos disminuye notablemente y es posible alcanzar productividades incluso 40-50 veces superiores a las obtenidas en modo batch.

Qureshi y col., 2000 desarrollaron la fermentación en continuo con células *Clostridium beijerinckii* BA101 soportadas en ladrillo de arcilla. Los autores estudiaron diferentes tiempos de residencia, obteniendo una productividad de acetona-butanol-etanol máxima de 15,8 g/(L·h) para un tiempo de 0,5 horas. Para este tiempo de residencia, el rendimiento obtenido fue de 0,38 g/g y la concentración de solventes de 7,9 g/L. Estos autores observaron que para tiempos de residencia inferiores a 0,5 horas no se alcanzaba la fase de solventogénesis. El reactor operó de manera estable durante más de 550 horas.

Raganati y col. (2013), operaron durante más de 3 meses con un reactor de lecho fijo con microorganismos *Clostridium acetobutylicum* DSM 792 inmovilizados sobre anillos Tygon®. Emplearon como sustrato un suero de queso pretratado (28,5 g/L de lactosa). En las mejores condiciones (tiempo de residencia 1,85 h), la productividad de butanol fue de 2,66 g/(L·h), la concentración de butanol de 4,93 g/L y el rendimiento de butanol 0,26 g/g. un tiempo de residencia de 1,03 h.

En los reactores con membrana, la fermentación se inicia igual que un batch y antes de que el reactor alcance el estado estacionario, se comienza a alimentar y extraer una corriente de caldo en continuo. La corriente de caldo se hace pasar a través de una membrana que permite recircular los microorganismos al tanque y deja pasar la corriente acuosa con los productos. Los caudales de entrada y salida se fijan para mantener el volumen de líquido en el reactor constante. El principal inconveniente del uso de membranas es su ensuciamiento. *Malaviya y col., 2012* estudiaron la fermentación reciclando las células al biorreactor mediante una membrana. Emplearon unas cepas mutadas del tipo *Clostridium pasteurianum* y glicerol como sustrato. Los autores estudiaron el efecto del tiempo de residencia sobre una fermentación, la cual se alargó por más de 710 horas sin presentar degeneración de las células. El mejor resultado de productividad de acetona-butanol-etanol fue de 8,3 g/(L·h), de los cuales 7,8 g/(L·h) eran butanol.

iv) Recuperación de biobutanol.

A pesar de la modificación genética de los microorganismos, la concentración de biobutanol en los caldos sigue siendo muy baja. Por ello, es necesario estudiar y desarrollar procesos de separación que, integrados con el fermentador permitan retirar los productos producidos, especialmente butanol, reduciendo o eliminando la inhibición de los microorganismos y mejorando el proceso de producción.

3. Introducción

Aunque la recuperación de butanol se puede llevar a cabo mediante destilación clásica, la baja concentración de butanol en los caldos implicaría consumos energéticos incluso mayores que el contenido energético de butanol. Por ello, se están estudiando diferentes tecnologías de separación que permitan recuperar y concentrar el butanol con un bajo coste energético, principalmente, gas stripping, flash a vacío, extracción, perstracción, pervaporación, ósmosis inversa o adsorción. Diferentes trabajos en bibliografía resumen los avances en la recuperación de butanol con estas técnicas (Sarchami y col., 2016; Huang y col., 2014; Abdehagh y col., 2014; Lee y col., 2008; Jang y col., 2012; Oudshoorn y col., 2009). A continuación, se describe brevemente en que consiste cada una de ellas.

En la tecnología de gas stripping los gases producidos en la fermentación (CO_2 y H_2) u otros gases inertes se hacen pasar a través del caldo de fermentación para retirar los solventes producidos (Figura 3.9). El caudal de gas y la cantidad de antiespumantes añadidos son los parámetros más importantes en esta separación. No obstante, aunque gas stripping aumenta la productividad y el grado de utilización de los azúcares, la capacidad de concentración de la operación es baja. Para incrementar la concentración en los productos, se han estudiado fermentaciones con dos etapas de separación mediante gas stripping.

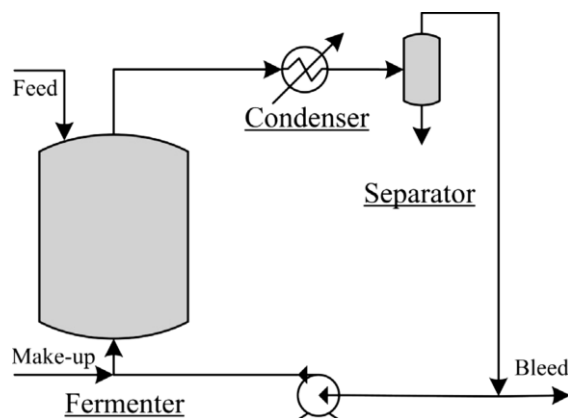


Figura 3.9. Recuperación de butanol mediante gas-stripping (Huang y col., 2014).

En el flash a vacío se extrae una corriente lateral del fermentador y se precalienta hasta la temperatura del tanque flash. Una vez realizado el flash, la fase líquida se recircula al reactor y la fase vapor se envía a un condensador. Seguidamente, mediante un decantador se separan la fase rica en butanol y la acuosa del condensado. Los gases de fermentación que acompañan a esta corriente se purgan del sistema mediante una bomba de vacío. La principal desventaja de esta operación es el empleo de vacío, aunque no requiere membranas ni daña a los microorganismos.

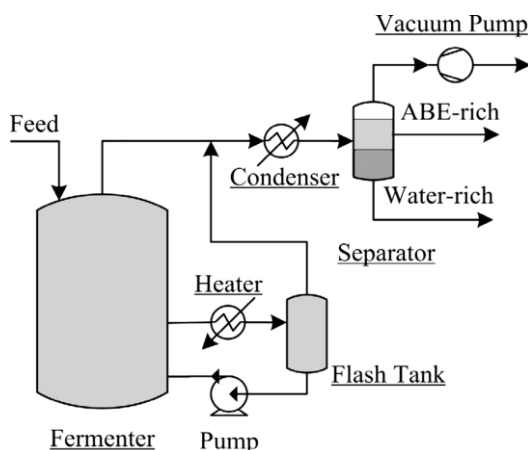


Figura 3.10. Recuperación de butanol mediante flash a vacío (Huang y col., 2014).

La extracción concentra el butanol en un disolvente de alto punto de ebullición de forma que la separación del agente de extracción se sencilla y eficiente. Las principales propiedades de los agentes de extracción que determinan la operación son, la toxicidad hacia los microorganismos y el medio, su coeficiente de distribución (concentración de butanol en el agente de extracción/concentración de butanol en el caldo) y su selectividad. La extracción puede desarrollarse *in situ* en el reactor, aunque no es adecuado para la producción a gran escala debido a problemas como la baja transferencia de materia hacia la fase orgánica, la toxicidad hacia los microorganismos, la formación de emulsiones por la agitación, la dificultad para controlar el proceso, etc. Con el objetivo de solucionar algunos de estos problemas, se estudia la extracción fuera del fermentador (Figura 3.11). En este caso se puede operar a temperaturas diferentes a la del fermentador y con agentes de extracción que dispongan de un elevado coeficiente de partición, aunque sean tóxicos (siempre y cuando la solubilidad mutua entre el agente de extracción y el agua sea baja). Realizar la extracción fuera de la columna requiere inmovilizar las células en el reactor o separarlas mediante una membrana para recircularlas. Diferentes disolventes se han estudiado en bibliografía como, alcohol oleico, mezclas de alcohol oleico y decanol, mesitileno, líquidos iónicos o surfactantes no iónicos.

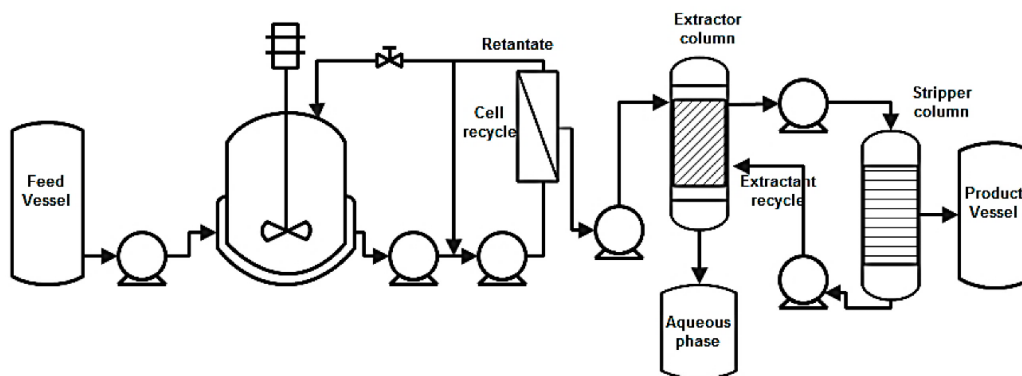


Figura 3.11. Recuperación de butanol mediante extracción (Sarchami y col., 2016).

La perstracción (extracción con membranas) puede remediar los problemas asociados a la extracción como la formación de emulsiones o la toxicidad hacia los microorganismos, en este caso se emplea una membrana en contacto por un lado con el agente de extracción y por el otro con la mezcla que contiene butanol. El éxito de la perstracción se basa en conseguir membranas con alta selectividad hacia butanol y un agente de extracción con alto coeficiente de partición. El ensuciamiento, la obstrucción y los bajos caudales a través de la membrana suelen ser sus principales inconvenientes.

En la pervaporación el caldo multicomponente es separado mediante la vaporización parcial a través de una membrana (Figura 3.12). El caldo con butanol entra en contacto con la membrana hidrófoba difundiendo a partir de uno de sus lados hacia el interior. Los compuestos se extraen por el lado contrario de la membrana aplicando vacío, recuperándose mediante condensación. El rechazo acuoso de la membrana se recircula al fomentador de nuevo. Previo a la unidad de pervaporación, el caldo se hace pasar por una unidad de ultrafiltración que recircula los microorganismos al fermentador. Membranas de silicona o silicalita-silicona, poliméricas, composites o de líquidos soportados han sido estudiadas en bibliografía. La relación solubilidad/sorción del compuesto en la membrana y la difusión a través de la membrana determinan la selectividad y permeabilidad de la membrana. El espesor de la membrana, el vacío, la composición del alimento o la temperatura son algunos de los parámetros que se estudian para optimizar esta operación. Las principales limitaciones de esta etapa son el bajo flujo a través de la membrana, las altas áreas superficiales de membrana requeridas o el hinchamiento de la misma.

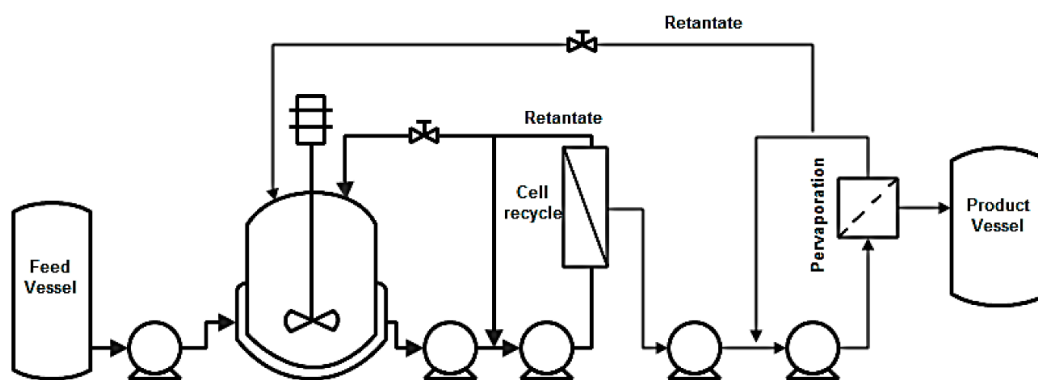


Figura 3.12. Recuperación de butanol mediante pervaporación (Sarchami y col., 2016).

La ósmosis inversa consiste en aplicar elevada presión para expulsar agua a través de una membrana semipermeable. Esta técnica no puede ser aplicada *in situ*. Algunos procesos recientes proponen una nanofiltración en primer lugar, seguido de una etapa de osmosis inversa para concentrar el butanol y, por último, de una etapa de decantación posterior para separar la fase rica en butanol y acuosa producidas (Ito y col., 2013).

3. Introducción

En la adsorción, el butanol se retiene sobre la superficie de los adsorbentes y posteriormente, se desorbe mediante un incremento de la temperatura, disminución de la presión o con un agente desorbente. En este caso, la elección de un adsorbente debe realizarse en función de la velocidad de adsorción, capacidad de adsorción, selectividad hacia los productos, condiciones de desorción, pureza de los productos desorbidos o estabilidad del adsorbente con el número de ciclos.

A parte de las ventajas y desventajas operativas de cada una de las técnicas citadas, un factor decisivo para su selección es el requerimiento energético. La **Tabla 3.4** resumen algunos de los consumos energéticos encontrados en bibliografía con estas técnicas.

Tabla 3.4. Comparación de los requerimientos energéticos de diferentes procesos de recuperación de butanol estudiados en bibliografía.

Técnica	Mezcla	$x_{\text{ButOH}}^{\text{alim}}$ (% p/p)	$x_{\text{ButOH}}^{\text{producto}}$ (% p/p)	E_{neto} (MJ/kg _{ButOH})	Ref.
Destilación (2 columnas)	ButOH-agua	0,5	99,99	79,5	<i>Matsumura y col., (1988)</i>
Destilación (4 columnas)	ABE	1	99,5	~30	<i>Mariano y col. (2015)</i>
Destilación (2 columnas)	ButOH-agua	1	99,9	21,3	<i>García Chávez y col., (2012)</i>
Gas stripping-Destilación	ABE	0,78	99,5	21	<i>Groot y col., (1992)</i>
Gas stripping-Pervaporación-Destilación (4 columnas)	ABE	~1	99,5	23,07	<i>Cai y col., (2015)</i>
Flash a vacío + Destilación (5 columnas)	ABE	1,03	99,5	13,4	<i>Mariano y col. (2015)</i>
Extracción (alcohol oleico)-Destilación (4 columnas)	ABE	0,8	99,5	13,3	<i>Kraemer y col., (2011)</i>
Extracción (mesitileno)-Destilación (3 columnas)	ABE	0,8	99,5	4,8	<i>Kraemer y col., (2011)</i>
Extracción con líquidos iónicos (TOAM-Naph)- Destilación (1 flash +1 columna)	ButOH-agua	1	99,9	5,6	<i>García Chávez y col., (2012)</i>
Adsorción (silicalita)	ButOH-Agua	0,5	~puro	8,1	<i>Qureshi y col., (2005)</i>
Pervaporación-Destilación (2 columnas)	ButOH-agua	0,5	99,9	7,4	<i>Matsumura y col., (1988)</i>
Pervaporación (2 membranas en serie)	ButOH-agua	0,5	95,0	6,4	<i>Matsumura y col., (1988)</i>
Pervaporación-Deshidratación con membrana hidrofílica	ButOH-Agua	1	99,9	4,3	<i>Negishi y col., (2010)</i>

3. Introducción

En general se observa como el consumo energético para recuperar butanol de una mezcla con un 0,5-1 % en peso de butanol presenta requerimientos mediante destilación elevados, incluso superiores al contenido energético de butanol (33,1 MJ/kg). Según las estimaciones encontradas en bibliografía, la extracción, la pervaporación y la adsorción son las técnicas que presentan consumos energéticos más bajos. Aunque no es posible hacer una comparación rigurosa ya que las consideraciones de cada estimación son diferentes.

Estas estimaciones indican claramente que incrementar la concentración de butanol en el efluente del fermentador, disminuye notablemente el coste energético necesario para purificar el butanol mediante destilación (> 99,5 % p/p). Varios trabajos en bibliografía han estudiado la influencia de la concentración de butanol en el consumo energético de destilación necesario para producir butanol (> 99,5 % p/p) (Mariano y col., 2011; Luyben y col., 2008; Matsumura y col., 1988). Normalmente, los esquemas empleados para separar la mezcla butanol-agua se basan en dos columnas de destilación. La Figura 3.13 muestra, como ejemplo, el diagrama que emplearon los autores Luyben y col., 2011 para la separación de butanol-agua. Por el fondo de columna se obtienen el agua y el butanol puros. Por cabeza, se obtienen corrientes de butanol-agua con una composición máxima igual a la del azeótropo (Figura 3.6) que se alimentan a un decantador para separar las fase orgánica y acuosa rompiendo el azeótropo. Estas fases se realimentan de nuevo a las columnas.

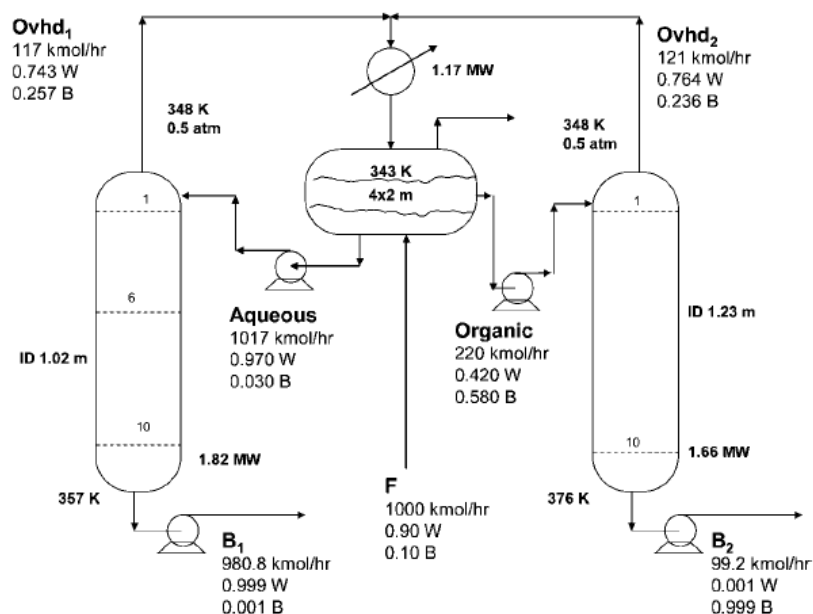


Figura 3.13. Esquema de destilación y decantador empleado para separar la mezcla butanol-agua (Luyben y col., 2011).

La Figura 2.1 recoge el consumo energético necesario para producir butanol al 99,9 % mediante destilación, en función de la concentración de butanol alimentada. El consumo energético de la destilación decrece notablemente según aumenta la concentración en el alimento. Desde este punto de vista, es interesante desarrollar procesos integrados con el fermentador que reduzcan o eliminen la inhibición de los microorganismos y que incrementen lo suficiente la concentración de butanol como para hacer viable la posterior purificación mediante destilación.

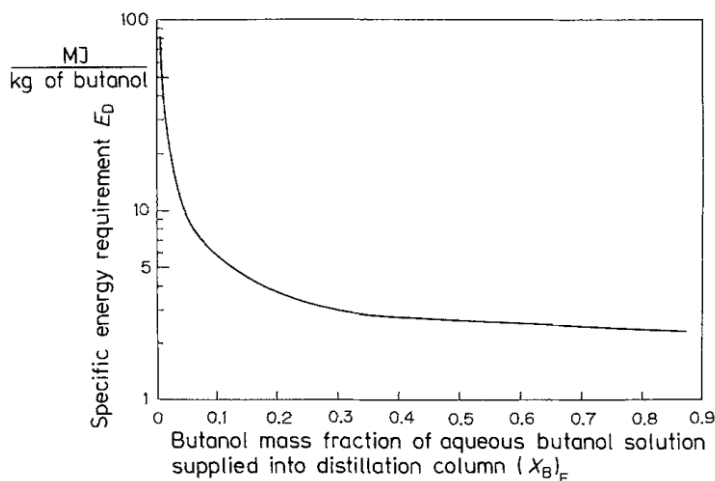


Figura 3.14. Efecto de la concentración inicial de butanol en el consumo energético de destilación para purificación butanol hasta el 99.9 % en peso (*Matsumura y col., 1988*).

3.4. Adsorbentes.

Adsorbentes hidrofóbicos como tamices moleculares de sílice, resinas poliméricas o carbones activados se han empleado ampliamente para la separación de butanol de mezclas modelo y caldos de fermentación. A continuación, se presenta un resumen del estado del arte.

3.4.1. Silicalita-1.

Este silicato microporoso posee una estructura cristalina MFI análoga a la zeolita pentasil ZSM-5 (Figura 3.15). Los canales están formados por anillos de 10 átomos de oxígeno con un diámetro aproximado de 6 Å, presentando canales rectos paralelos y canales en zig-zag perpendiculares. Debido a la ausencia de Al, no existen centros cargados en la estructura que puedan interactuar con agua, otorgando a su superficie interna un carácter hidrofóbico. La falta de aluminio crea, además, una estructura estable térmicamente que no colapsa hasta 1000 °C (*Ruthven 1984; Milestone y Bibby, 1981; Flanigen y col., 1978*). La Tabla 3.5 muestra la capacidad de adsorción de butanol sobre silicalita en diferentes trabajos encontrados en bibliografía.

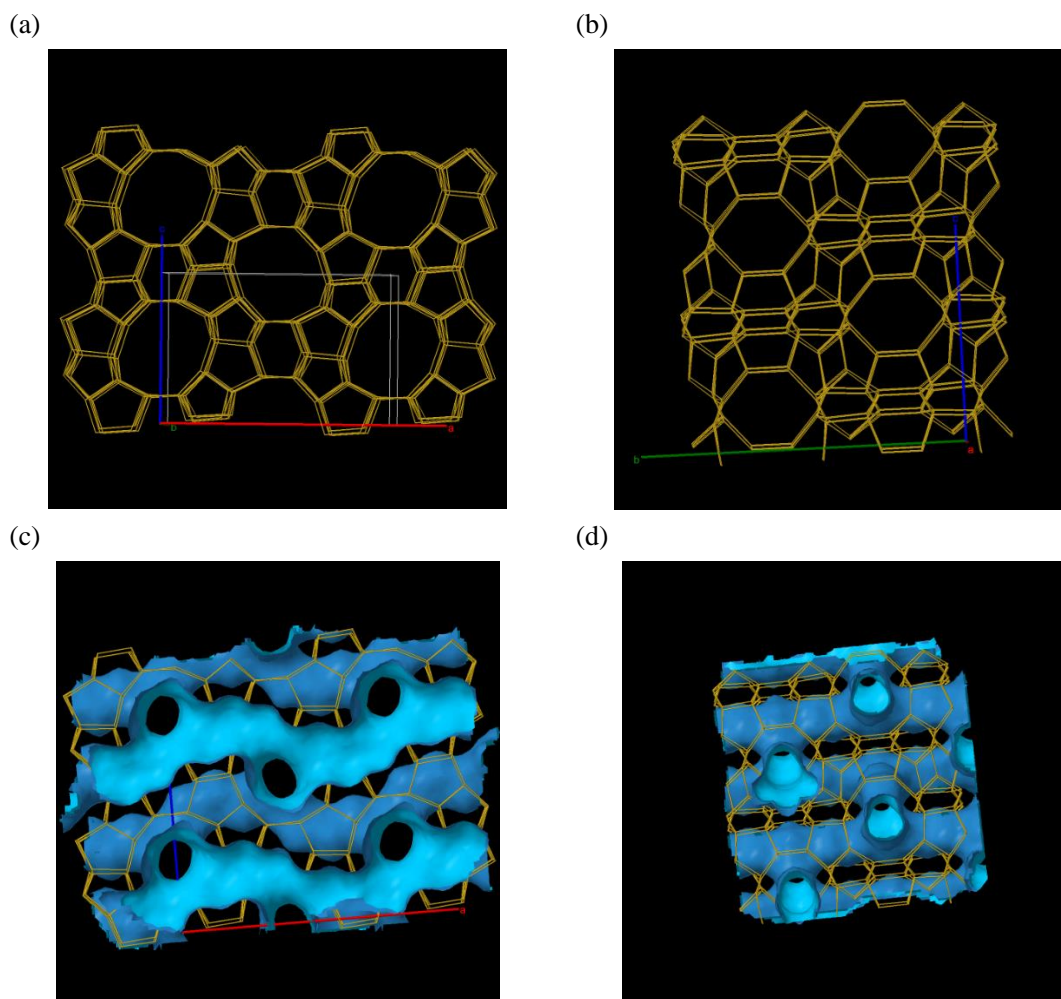


Figura 3.15. (a) y (b) Estructura cristalina MFI (zeolita ZSM-5 o silicalita); (c) y (d) detalle canales (*International Zeolite Association*)

La recuperación de butanol mediante adsorción sobre silicalita fue estudiada en primer lugar por *Milestone y Bibby (1981)*. Una mezcla acuosa de 0,5 % en peso de butanol en agua se alimentaba a una columna llena de cristales de silicalita. Seguidamente, los cristales se extraían de la columna y se secaban a 313 K para eliminar el agua. A continuación, se incrementaba la temperatura hasta 423 K y el butanol se desorbía y se recuperaba por condensación. Sus resultados mostraron que se obtenía butanol prácticamente puro, dejando claro la alta capacidad de concentración de este adsorbente (Proceso de adsorción-secado-desorción, ADD). Estos autores también estudiaron la adsorción de los isómeros de butanol (1-butanol, 2-butanol, iso-butanol y tert-butanol) sobre silicalita. La capacidad máxima y la afinidad de las isothermas decrecía en el siguiente orden: 1-butanol ($\sim 98 \cdot 10^{-3} \text{ kg/kg}_s$), 2-butanol ($\sim 88 \cdot 10^{-3} \text{ kg/kg}_s$), iso butanol ($45 \cdot 10^{-3} \text{ kg/kg}_s$) y por último tert-butanol ($35 \cdot 10^{-3} \text{ kg/kg}_s$).

3. Introducción

Los autores indicaron que la adsorción de cadenas lineales en los canales elípticos de la silicalita estaba favorecida frente a la adsorción de moléculas ramificadas. Por ello, a pesar de que el iso-butanol es menos soluble en agua que el 2-butanol (un indicativo de que es más hidrofóbico y por tanto con mayor tendencia a ser adsorbido por silicalita), el grupo metil del iso-butanol afecta a la adsorción en mayor grado que el grupo OH del 2-butanol. Además, explicaron que la mayor curvatura de la isoterma de 1-butanol respecto a la de 2-butanol se debía a la menor solubilidad del 1-butanol en agua.

Oudshoorn y col., (2009) estudiaron la adsorción de butanol y de agua por separado en fase vapor y la adsorción de mezclas butanol-agua en fase líquida. Los autores concluyeron que la zeolita ZSM-5 presentaba menor capacidad de adsorción de agua y mayor afinidad hacia butanol que la zeolita Beta e Y. La capacidad de adsorción de butanol máxima en zeolita ZSM-5 se alcanzaba para concentraciones de butanol en agua de $5 \cdot 10^{-3}$ kg /L. Estos autores estudiaron la adsorción monocomponente de mezclas acuosas de butanol, acetona, etanol o ácido butírico sobre zeolita ZSM-5 a 298 K. Sus resultados mostraron que la afinidad y capacidad de adsorción de la zeolita ZSM-5 hacia butanol era superior que hacia acetona y etanol. Sin embargo, la afinidad y capacidad de adsorción de la zeolita hacia butanol y ácido butírico eran similares de adsorción de la zeolita hacia butanol y ácido butírico eran similares. Los autores realizaron un estudio de adsorción multicomponente variando la concentración de acetona, butanol y etanol en mezclas acuosas, indicando que la acetona compite por los centros específicos con el butanol. También realizaron experimentos con caldos de fermentación filtrados y sin filtrar (acetona ($1,59 - 2,24 \cdot 10^{-3}$ kg /L), butanol ($2,73 - 6,8 \cdot 10^{-3}$ kg /L), etanol ($0,14 - 0,25 \cdot 10^{-3}$ kg /L) y ácido butírico ($0,36 - 0,37 \cdot 10^{-3}$ kg /L)). Las capacidades de adsorción fueron similares en ambos casos. Aunque los autores indican que la acetona y el ácido butírico competían con el butanol por los centros de adsorción, sus capacidades de adsorción son 14 veces inferiores a las registradas para butanol

Saravanan y col. (2010) estudiaron la adsorción en lecho fijo de caldos modelo de fermentación y caldos reales de fermentación sin microorganismos. Emplearon pellets cilíndricos de zeolita ZSM-5 (20 % alúmina) con diferente tamaño. La concentración de butanol (1,24 % en peso), acetona (0,3 % en peso) y etanol (0,03 % en peso) fue la misma en los caldos modelo y en los reales. Concluyeron que los pellets de diámetro (0,7-1 mm) eran la opción óptima considerando la velocidad de adsorción y la pérdida de carga en la columna. Observaron que los compuestos presentes en el medio de fermentación, tal como azúcares o nutrientes, no tenían efecto apreciable sobre la adsorción de butanol. Además, indicaron que la acetona y el etanol eran desplazados por la adsorción de butanol. En el equilibrio la capacidad de adsorción de butanol fue de $110 \cdot 10^{-3}$ kg/kg_s, la de acetona $10 \cdot 10^{-3}$ kg/kg_s y la de etanol despreciable.

Estudiaron la etapa de desorción con la columna saturada con el caldo modelo y argón como agente de purga. La salida de la columna se conecta a un espectrómetro de masas para analizar el efluente durante la etapa de desorción. Primero, calentaron a baja temperatura la columna (323 K) para evaporar el agua, acetona y etanol. A continuación, aumentaron la temperatura de la columna hasta 423 K para desorber el butanol. La concentración de butanol en esta segunda etapa fue del 84 % en peso. En sus resultados se observa que junto al pico del butanol también aparece otro de agua en esta segunda etapa. A esta temperatura, los autores señalaron que el 80 % del butanol adsorbido se había recuperado. Seguidamente, aumentaron la temperatura de la columna hasta 723 K, observando que sobre un 18 % del butanol adsorbido restante se recuperaba como 1-buteno a partir de los 523 K.

Sharma y Chung (2011) sintetizaron una zeolita tipo MEL (ZSM-11) para la preparación de una membrana de pervaporación. Para caracterizar el material estudiaron la adsorción de butanol obteniendo una capacidad de $225 \cdot 10^{-3}$ kg/kg_s para una concentración de butanol en el equilibrio de $0,2 \cdot 10^{-3}$ kg/L a 300 K. No estudiaron la etapa de desorción.

Faisal y col., (2014) investigaron la adsorción de acetona, butanol, etanol, ácido acético y ácido butírico sobre una zeolita ZSM-5 comercial en tanque agitado a 298 K. Las isothermas de equilibrio obtenidas para cada componente a partir de mezclas binarias indicaron que la afinidad del adsorbente por butanol y ácido butírico era superior que hacia el resto de compuestos. Los autores también observaron que la adsorción de los ácidos era muy dependiente del pH, con una elevada adsorción por debajo del pKa del ácido y con una baja adsorción por encima de pKa del ácido, lo que permite controlar la adsorción de estos compuestos. La capacidad máxima registrada en la isoterma monocomponente de ácido butírico a pH 4 fue de $120 \cdot 10^{-3}$ kg/kg_s mientras que, a pH 6 fue de $25 \cdot 10^{-3}$ kg/kg_s.

Faisal y col., (2016) prepararon un monolito de silicalita-1 para estudiar la recuperación de butanol. Compararon la adsorción de butanol con este adsorbente y con otro adsorbente de silicalita tradicional en forma de esferas, observando que las capacidades de adsorción obtenidas eran superiores en el caso del adsorbente en forma esférica. Obtuvieron curvas de rotura con el monolito y un caldo modelo de acetona (0,1 % peso) -butanol (0,2 % peso)- etanol (0,05 % peso), siendo las capacidades de adsorción de $16 \cdot 10^{-3}$ kg/kg_s, $55 \cdot 10^{-3}$ kg/kg_s y $5 \cdot 10^{-3}$ kg/kg_s respectivamente.

3. Introducción

Además, estudiaron la desorción con nitrógeno y temperatura para ambos adsorbentes, tanto con mezclas butanol-agua como con caldos modelo de acetona-butanol-etanol. Una vez saturada la columna con el alimento, abrían la válvula del fondo de la columna y drenaban por gravedad el lecho. Después calentaban la columna con una rampa de temperatura de 5 °C/min hasta los 473 K. Para los experimentos con monolito y caldo modelo, obtuvieron un condensado con un 54,5 % en peso de butanol para un intervalo de temperaturas entre 30-105 °C y un condensado de 88 % en peso de butanol en el intervalo entre 105-200 °C.

Tabla 3.5. Resultados de adsorción de butanol sobre silicalita.

Zeolitas y silicalita					
Adsorbente	Mezcla	$C_{\text{ButOH}}^{\text{eq}} \cdot 10^3$ (kg/L)	$q_{\text{ButOH}}^{\text{eq}} \cdot 10^3$ (kg/kg)	T_{ads} (K)	Referencia
Silicalita	ButOH-agua	10	~98	293	<i>Milestone y Bibby (1981)</i>
Silicalita	ButOH-agua	47/60	104/146	~393	<i>Sowerby y Crittenden (1988)</i>
Silicalita	ButOH-agua	30	122	298	<i>Holtzapple y Brown (1995)</i>
Silicalita	ButOH-agua	~40	~105	300	<i>Cousin Saint Remi y col., (2012)</i>
Silicalita	ButOH-agua	10	103	ambiente	<i>Abdehagh y col., (2013)</i>
Silicalita (monolito)	ABE	2	55	300	<i>Faisal y col., (2016)</i>
Zeolita (ZSM-5)	ButOH-agua	10	139	ambiente	<i>Abdehagh y col., (2013)</i>
CBV 28014 (ZSM-5)	ButOH-agua	5	118	298	<i>Oudshoorn y col., (2009)</i>
CBV 28014 (ZSM-5)	ABE	5,6	111	298	<i>Oudshoorn y col., (2009)</i>
CBV 28014 (ZSM-5)	ABE	12,8	110	293	<i>Saravanan y col., 2010.</i>
Zeolita NaY	ButOH-agua	10	107	ambiente	<i>Abdehagh y col., (2013)</i>
CBV 901 (Zeolita Y)	ButOH-agua	12	160	298	<i>Oudshoorn y col., (2009)</i>
CBV811 (Zeolita Beta)	ButOH-agua	5	118	298	<i>Oudshoorn y col., (2009)</i>
Zeolita tipo MEL	Binaria	10	750	300	<i>Sharma y Chung (2011)</i>
ZSM-5	Binaria	10	107	ambiente	<i>Faisal y col., (2013)</i>

3.4.2. Resinas poliméricas.

Las resinas poliméricas son esferas de polímeros macroreticulares o macroporosos. La mayoría de las resinas comerciales están formadas por copolímeros de estireno y divinilbenzeno. Normalmente están disponibles en bolas esféricas con un tamaño de partícula entre los 0,3-1 mm. Tienden a hincharse en procesos cíclicos de adsorción en fase líquida y son más caras que los adsorbentes tradicionales, aunque la mejora que aportan puede compensar el coste adicional (Ramaswamy y col., 2013).

Nielsen y col. (1988) estudiaron la adsorción de butanol sobre resinas XAD-7, XAD-4, Bonopore y Bonopore nitrado. Obtuvieron capacidades de adsorción de 69, 83, 74, $55 \cdot 10^{-3}$ kg/kg_s, respectivamente, empleando disoluciones con una concentración inicial del 2 % en peso de butanol en agua. Igualmente, emplearon un caldo de fermentación con butanol ($4 \cdot 10^{-3}$ kg /L), acetona ($1,2 \cdot 10^{-3}$ kg /L), etanol ($0,5 \cdot 10^{-3}$ kg /L), ácido acético ($1,5 \cdot 10^{-3}$ kg /L) y ácido butírico ($1,1 \cdot 10^{-3}$ kg /L) y obtuvieron para XAD-7, XAD-4, Bonopore y Bonopore nitrado unas capacidades de adsorción de butanol de $22 \cdot 10^{-3}$, $27 \cdot 10^{-3}$, $23 \cdot 10^{-3}$ y $13 \cdot 10^{-3}$ kg/kg_s, respectivamente. Evaluaron el efecto del adsorbente sobre la fermentación, introduciendo el adsorbente en el mismo recipiente (*in situ*), siguiendo la concentración de butanol y el crecimiento de los microorganismos mediante la densidad óptica del medio. Los autores observaron que para XAD-4 la fermentación del medio decaía drásticamente lo que parecía indicar que este material adsorbía ciertos nutrientes necesarios para el crecimiento de los microorganismos. En el caso de Bonopore no se observó ningún efecto sobre la fermentación. Los autores indicaron que las especies no disociadas de los ácidos producidos en la fermentación son las que se adsorben, por lo que un cambio en el pH podía evitar la adsorción de estos compuestos. De este modo, estos autores estudiaron el efecto del pH en la adsorción de ácido butírico empleando como adsorbente Bonopore, observando que para un pH entre 6-8 la adsorción de ácido butírico se reducía drásticamente (nula a pH 8).

Yang y col. (1994) demostraron que empleando una resina de poli-(vinil-piridina) (PVP) *in situ* retirando butanol, mejoraba la productividad de la fermentación en un 130 % y la concentración del producto en un 54%, respecto a los valores operando en batch. Estos autores también investigaron la desorción de mezclas con butanol, etanol, acetona, ácido acético y butírico utilizando metanol como desorbente. La concentración media de butanol en el efluente de metanol aumentó entre 3 y 4 veces respecto a la del alimento, observando que todos compuestos adsorbidos se desorbieron en dos volúmenes de lecho. Los autores concluyeron que la desorción mediante metanol era rápida y efectiva.

3. Introducción

Nielsen y Prather (2009), compararon 20 resinas comerciales de con matrices de diferente naturaleza, concluyendo que las resinas de copolímeros de estireno y divinilbenceno presentaban afinidades superiores hacia butanol (Tabla 2.4). Las mezclas de alimento empleadas fueron preparadas con un medio de fermentación (M9) con una concentración conocida de orgánicos. También estudiaron la desorción empleando una mezcla de butanol-agua y Dowex[®]-Optipore SD-2 como adsorbente. Primero, saturaron la resina con una mezcla de butanol al 5 % w/v en botes de 50 mL. A continuación, quitaron el líquido superficial que rodea al adsorbente con una jeringa para secarlo y por último aplicaron vacío a 100 °C para desorber los productos recuperándolos mediante condensación en nitrógeno líquido. Observaron que la resina no perdía sus propiedades con el número de ciclos (4) y que se recuperaba el 83 ± 4 % del butanol adsorbido. La composición de butanol en el condensado oscilaba entre 10,7-13,5 % en peso de butanol. Estos autores aportan un consumo energético de 7,8 MJ/kg de butanol con este adsorbente sugiriendo que la desorción térmica es un método económico y eficiente.

Whien y col., (2013) integraron un lecho fluidizado de resina Dowex[®]-Optipore SD-2 con un reactor fed-batch empleando microorganismos del tipo *Clostridium Acetobutylicum*. El objetivo de esta configuración era evitar emplear una etapa de microfiltración para clarificar el caldo que abandona el reactor antes de ser alimentado a la columna. Esta configuración reduciría los costes de producción y de capital. La concentración neta conseguida operando durante 38 h (en el medio de fermentación + adsorbida) fue de $27 \cdot 10^{-3}$ kg/L para butanol y de $40,2 \cdot 10^{-3}$ kg/L para los orgánicos totales. Estos valores duplican los valores típicos de las fermentaciones discontinuas. La desorción se realizó mediante vacío y condensación dando lugar a recuperaciones en torno al 81 % del butanol adsorbido y concentraciones de butanol en el condensado sobre el 8,6 %. Los autores concluyen que el ensuciamiento del adsorbente fue mínimo, aunque sugieren estudiar el proceso con tiempos de operación superiores.

3. Introducción

Tabla 3.6 Resultados de adsorción de butanol sobre resinas.

Resinas						
Adsorbente	Matriz	Mezcla	$C_{\text{ButOH}}^{\text{eq}} \cdot 10^3$ (kg/L)	$q_{\text{ButOH}}^{\text{eq}} \cdot 10^3$ (kg/kg)	T (°C)	Referencia
KA-I	estireno dietil benceno	ButOH-Agua	10	144	298	<i>Lin y col., (2013)</i>
Amberlite XAD-2	estireno divinilbenceno	ButOH-Agua	15	78	310	<i>Groot y Luyben (1986)</i>
Amberlite XAD-4	estireno	ButOH-Agua	15	100	310	
Amberlite XAD-8	acrílica	ButOH-Agua	15	66	310	<i>Groot y Luyben (1986)</i>
Dowex Optipore L-493	estireno divinilbenceno	ButOH (M9)	~7	260	310	<i>Nielsen y Prather., (2009)</i>
Dowex Optipore L-493	estireno divinilbenceno	ButOH-Agua	8	100	310	<i>Eom y col., (2013)</i>
Dowex Optipore SD-2	estireno divinilbenceno	ButOH (M9)	~7	222	310	
Diaion HP20	estireno divinilbenceno	ButOH (M9)	~7	110	310	<i>Nielsen y Prather., (2009)</i>
Dowex® M43	estireno divinilbenceno	ButOH (M9)	~7	~40	310	
Diaion HP-2MG	metacrilato	ButOH (M9)	~7	~100	310	

Eom y col., (2013) estudiaron el equilibrio de adsorción con mezclas acuosas binarias de acetona, butanol, etanol, ácido acético o ácido butírico sobre Dowex Optipore L-493. La isoterma de adsorción de butanol presentó capacidades de adsorción superiores al resto. Así, para una concentración de butanol en equilibrio de $8 \cdot 10^{-3}$ kg /L, la capacidad de adsorción fue de $100 \cdot 10^{-3}$ kg /kg_s a 37 °C (Tabla 2.4). La isoterma de adsorción del ácido butírico presentó valores similares a la de butanol, seguida en menor medida por la de acetona y por último y en menor grado aún por la de ácido acético y etanol. Asimismo, observaron que la forma no disociada de los ácidos se adsorbía preferentemente mientras que la forma disociada permanecía en la fase líquida. También estudiaron el equilibrio de adsorción multicomponente para mezclas acuosas de acetona, butanol, etanol, ácido acético y ácido butírico en botes a 37 °C, ajustando los resultados al modelo de IAST y de Langmuir con resultados, en general, satisfactorios.

Por otro lado, estudiaron la cinética de adsorción en tanque agitado a 37 °C con un caldo modelo de fermentación. A partir de estos resultados, validaron el modelo cinético propuesto y lo emplearon para reproducir satisfactoriamente la cinética con un caldo real de fermentación. Señalaron que la presencia de nutrientes y otros compuestos desconocidos no afecta en la adsorción de butanol debido a su alta afinidad. También estudiaron la etapa de desorción en columna empleando un caldo de fermentación modelo y una corriente de vapor a 140 °C. Los productos desorbidos se recuperaban mediante condensación, alcanzándose recuperaciones en torno al 95 % del butanol adsorbido. La concentración de butanol en el condensado no se indicó, aunque se puede prever que estará contaminada en gran medida por el agua proveniente de la corriente de vapor.

3.4.3. Carbón activado

Carbón activado es el adsorbente más ampliamente usado porque dispone de un volumen de poros elevado y una alta área superficial. Normalmente es clasificado en función de sus características físicas: carbón activado en polvo (PAC), carbón activado granular (GAC), carbón activado extruido (EAC) y carbón activado con forma de esfera (BAC) (*Ramaswamy y col., 2013*). El carbón activado es el adsorbente que, en general, registra mayores capacidades de adsorción para el sistema en estudio.

Groot y Luyben (1986) demostraron que la capacidad del carbón activo Norit W52 y Norit ROW 0.8 era muy superior a la de las resinas poliméricas, siendo para los carbones $252 \cdot 10^{-3} \text{ kg /kg}_s$ y para las resinas entre 66 y $100 \cdot 10^{-3} \text{ kg /kg}_s$.

Abdehagh y col., (2013) estudiaron la adsorción de butanol con diferentes zeolitas y carbones activados. Los autores concluyeron que los carbones activados F400 y F600 presentaban mayor velocidad de adsorción. Además, el carbón activado F400 presentó la capacidad de adsorción de butanol mayor (Tabla 3.7). En este trabajo también obtuvieron las isothermas de adsorción de ácido butírico, acetona, etanol, glucosa y xilosa y estudiaron la presencia de estos compuestos sobre la adsorción de butanol. Los autores concluyendo que la afinidad del carbón F400 hacia butanol era la más alta seguida por la del ácido butírico y después en menor medida por el resto de compuestos.

Abdehagh y col., (2015) realizaron 6 ciclos de adsorción-desorción con mezclas butanol (1,5 % p/p)-agua y 7 ciclos de adsorción-desorción con caldos modelo de fermentación que contenían glucosa (0,4 % p/p), xilosa (0,4 % p/p), acetona (0,6 % p/p), butanol (1,2 % p/p), etanol (0,2 % p/p), ácido acético (0,5 % p/p), ácido butírico (0,5 %). Para la desorción alimentaron CO₂ como agente de purga ($6,7-13,3 \cdot 10^{-7}$ m³/s) a través de la columna situada en un horno a 175-200 °C. En la etapa de adsorción observaron que glucosa, xilosa, acetona, etanol y ácido acético se adsorbían inicialmente y, a continuación, eran progresivamente desplazados de la fase adsorbida. Los autores sugieren que la glucosa y xilosa parecen ser desplazadas por la adsorción de acetona, etanol y ácido acético, y estos a su vez, por la adsorción de butanol y ácido butírico. En el equilibrio, la capacidad de adsorción de los azúcares fue nula. Los autores indican que, aunque la capacidad de adsorción de butanol decrece del primer ($197 \cdot 10^{-3}$ kg /kg_s) al segundo ciclo ($167 \cdot 10^{-3}$ kg /kg_s), se mantuvo aproximadamente constante en los seis ciclos siguientes. Los valores medios de capacidad de adsorción del ciclo 2 al 6 fueron de $164 \cdot 10^{-3}$ kg /kg_s para butanol, $18 \cdot 10^{-3}$ kg /kg_s para acetona, $11 \cdot 10^{-3}$ kg /kg_s para etanol, $7 \cdot 10^{-3}$ kg /kg_s para ácido acético y $52 \cdot 10^{-3}$ kg /kg_s para ácido butírico. Los autores observaron que, en presencia de ácido butírico y ácido acético, la capacidad de adsorción de butanol se reducía de 300 a $170 \cdot 10^{-3}$ kg /kg_s. La recuperación media de butanol a lo largo de los ciclos fue del 80 % y la concentración de butanol en el condensado del 15 % en peso (*Abdehagh y col., 2014*).

Abdehagh y col., (2016) estudiaron varios modelos de isoterma multicomponente (Langmuir extendido y Freundlich) y una red neuronal artificial para predecir los datos de equilibrio experimentales. Los autores concluyeron que el modelo de Freundlich y la red neuronal artificial predecían muy bien los resultados experimentales. Sin embargo, el modelo de Langmuir extendido no predecía de forma precisa los resultados debido a sus simplificaciones.

Cousin Saint Remi y col., 2011 propusieron un proceso de recuperación basado en tres etapas con tres adsorbentes diferentes. En la primera etapa (adsorbente 1) tiene lugar la adsorción de butanol de la mezcla ABE. Posteriormente el butanol es desorbido aumentando la temperatura y condensándolo, dando lugar a un líquido con dos fases. La fase rica en butanol se alimentaría a un nuevo adsorbente (adsorbente 2) y la acuosa se recircularía a la adsorción. El adsorbente 2 tendría la función de retirar el agua dejando una corriente concentrada en butanol. Las impurezas de esta última corriente serían eliminadas mediante un tercer adsorbente (adsorbente 3). Como adsorbente 1 estudiaron la silicalita, el carbón activado y un ZIF-8 (MOF) (Tablas 2.3-5), concluyendo que la mejor opción es el ZIF-8. Este adsorbente mostró una alta afinidad y capacidad de adsorción hacia butanol en mezclas acuosas, así como una elevada selectividad.

3. Introducción

Estos autores también determinaron que la presencia de otros productos como glucosa o sales no afecta a la adsorción de butanol sobre ZIF-8. Regenerando este material en lecho fijo a 363 K obtuvieron una concentración de butanol y etanol de 42,2 % y 13,5 % kg/kg respectivamente. Cabe señalar que la concentración en el alimento de butanol y etanol era del 4 % en peso para cada uno. Como adsorbente 3 emplearon SAPO-34 concluyendo que adsorbe agua y etanol con una alta afinidad, mientras que el butanol es rechazado casi en su totalidad.

Tabla 3.7 Resultados de adsorción de butanol sobre carbones activados y otros tipos de adsorbentes.

Carbones activados y otros adsorbentes					
Adsorbente	Mezcla	$C_{\text{ButOH}}^{\text{eq}} \cdot 10^3$ (kg/L)	$q_{\text{ButOH}}^{\text{eq}} \cdot 10^3$ (kg/kg)	T (°C)	Referencia
F400 (granular)	ButOH-Agua	10	258	Ambiente	<i>Abdehagh y col., (2013)</i>
F600 (granular)	ButOH-Agua	10	149	Ambiente	<i>Abdehagh y col., (2013)</i>
Carbón activado	ButOH-Agua	15	252	310	<i>Groot y Luyben (1986)</i>
Carbón activado (AP3-60)	ButOH-Agua	~40	300	303	<i>Cousin Saint Remi y col., (2012)</i>
ZIF-8	ButOH-Agua	~40	300	303	<i>Cousin Saint Remi y col., (2012;2011)</i>
	ABE	~20	227	303	

A pesar de todos estos estudios de adsorción-desorción, poca información se puede encontrar en la bibliografía abierta que profundice en la etapa de desorción/regeneración de estos procesos, estudiando?? el efecto de las condiciones de operación sobre la composición, producción y productividad de los productos. Asimismo, son escasa las propuestas de esquemas de desorción mejorados y no una simple regeneración, que permitan obtener una corriente de butanol más enriquecida. Como tampoco es habitual encontrar modelos cinéticos de desorción en lecho fijo para estudiar el efecto de las variables del proceso y optimizar las condiciones de operación minimizando el consumo energético. Igualmente, no es habitual encontrar estudios de estabilidad del adsorbente con un número de ciclos de adsorción-desorción elevado. La presente investigación se centra especialmente en estos objetivos generales, estudiando y proponiendo varios procesos de adsorción en fase líquida y desorción con aire caliente para la recuperación y purificación de biobutanol

3.5. Fundamentos de la adsorción.

La adsorción es un fenómeno superficial que tiene lugar cuando un sólido y un fluido de cierta composición entran en contacto, de modo que alguno o varios de los compuestos que se encuentran en la fase fluida quedan retenidos en la superficie interna del sólido. Transcurrido cierto tiempo de contacto entre la fase fluida y el sólido se alcanza el equilibrio de adsorción. Al compuesto que se adsorbe se le denomina adsorbible mientras se encuentra en la fase fluida y adsorbato una vez está adsorbido. Al sólido que aporta área superficial se le denomina adsorbente. El proceso inverso mediante el cual los compuestos adsorbidos pasan a la fase fluida se le denomina desorción.

La adsorción en fase líquida depende del sistema adsorbente-adsorbible-disolvente. La adsorción es el efecto resultante de la afinidad del adsorbible por el disolvente y de la afinidad del adsorbible por el adsorbato. La solubilidad del adsorbible determina la afinidad del soluto por el disolvente. La atracción del adsorbible por el adsorbato viene determinada por las interacciones adsorbato-adsorbente.

Atendiendo a la diferente naturaleza de las fuerzas de atracción adsorbato-adsorbente se distinguen dos tipos de adsorción: una de tipo físico (fisisorción) y otra de tipo químico (quimisorción). Aunque esta distinción es útil conceptualmente, en la realidad existen multitud de casos intermedios. Las principales características de ambas se recogen en la Tabla 3.8

Tabla 3.8. Características de la adsorción física y química (*Ruthven, 1984*).

Adsorción física	Quimisorción
Fenómeno no específico	Fenómeno específico
Monocapa o multicapa	Monocapa
Bajo calor de adsorción	Alto calor de adsorción. (Del orden del calor de una reacción química).
Significativa a temperaturas relativamente bajas	Posible en un amplio intervalo de temperaturas.
No hay disociación de especies adsorbidas	Puede implicar disociación.
Rápida, no activada y reversible	Activada, puede ser muy lenta e Irreversible
No hay transferencia de electrones. Si puede darse la polarización del adsorbato.	Hay transferencia de electrones formando los enlaces químicos adsorbato-adsorbente.
Aplicación en operaciones de separación	Significativa en procesos de catálisis.

En la adsorción física las fuerzas de interacción pueden ser de tipo Van de Waals, (fuerzas dispersivas) o electrostáticas (polarización e interacción dipolares y cuadrupolares). Las fuerzas dispersivas siempre están presentes, mientras que las electrostáticas tienen lugar con adsorbentes que presentan una estructura iónica (como zeolitas). La presencia de fuerzas electrostáticas incrementa la energía de adsorción, efecto que se hace especialmente visible con la presencia de dipolos y cuádruplos. La adsorción sobre zeolitas de moléculas pequeñas y con elevado momento dipolar, como el agua o el amoníaco, presenta calores de adsorción inusualmente elevados (100-135 kcal/mol) y que corresponderían más bien con adsorciones de naturaleza química que física. El tamaño de poro y la geometría afectan también a las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente por lo que también influye en la energía de adsorción (*Ruthven, 1984*).

El calor de adsorción proporciona una medida directa de la fortaleza entre el adsorbato y la superficie del adsorbente. La adsorción física de gases es siempre exotérmica y se demuestra mediante el siguiente argumento termodinámico. Debido a que la molécula adsorbida tiene como mucho dos grados de libertad en movimientos de traslación en la superficie y su libertad de rotación es siempre menor en la fase adsorbida, la entropía de adsorción es necesariamente negativa ($\Delta S = S_{\text{ads}} - S_{\text{gas}}$). Para que tenga lugar la adsorción física la variación de la energía libre ($\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$) tienen que ser negativa, lo que implica que el calor de adsorción (ΔH) sea también negativo y por tanto la adsorción exotérmica. Este argumento suele cumplirse igualmente en procesos de adsorción en fase líquida, aunque es posible encontrar excepciones (*Ruthven, 1984*).

3.5.1. Equilibrio de adsorción.

Las isothermas de adsorción relacionan la capacidad de adsorción en equilibrio (q^{eq}) de un determinado compuesto i en función de su concentración (C^{eq}) o presión (p^{eq}) en la fase fluida en equilibrio. La capacidad de adsorción (q^{eq}) se suele medir en masa o moles de adsorbato por unidad de masa de adsorbente. El equilibrio de adsorción depende de la concentración de adsorbato en la fase fluida, de la temperatura y de la presión. Aunque esta última tiene una influencia despreciable en fase líquida. Las isothermas de adsorción se describen mediante diversos modelos matemáticos y son imprescindibles para el modelado de lechos de adsorción.

La IUPAC distingue 6 tipos de isothermas de adsorción física en fase gas (Figura 3.16) dependiendo de la forma que presenten: cóncavas, con puntos de inflexión, con ciclos de histéresis, con diferentes niveles de saturación, etc. (*Thommes y col., 2015*):

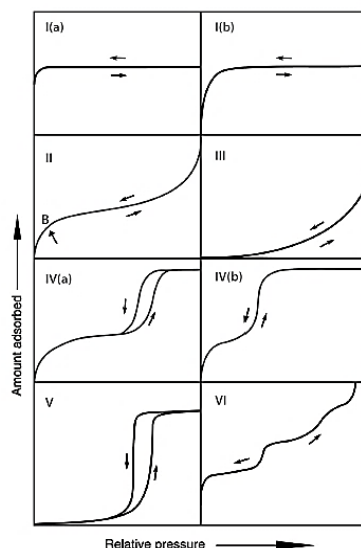


Figura 3.16. Tipos de isothermas según la IUPAC.

Tipo I: es la isoterma más común y es característica de procesos de adsorción física reversibles sobre materiales microporosos. Se caracteriza por una forma cóncava y tiende a un valor límite (plato de saturación) que tiene lugar cuando el volumen de microporos está lleno de adsorbato. Dentro de este tipo de isoterma se distingue dos, por un lado, el Tipo I (a) que tiene lugar cuando el plato de saturación se alcanza a presiones o concentraciones muy bajas, siendo propia de adsorbentes con microporos estrechos ($d < \sim 1$). Por otro, el Tipo I (b) es característica de adsorbentes con una distribución de poro más amplia que incluyen microporos de mayor tamaño e incluso mesoporos estrechos ($d < \sim 2,5\text{nm}$).

Tipo II: isoterma reversible que tiene lugar en procesos de adsorción de tipo físico sobre materiales no porosos o macroporosos. La forma es el resultado de una adsorción no restringida en monocapa-multicapa que tiene lugar hasta altas presiones. Presentan puntos de inflexión (punto B) indicando que la monocapa se ha cubierto completamente y el comienzo de la adsorción en multicapa.

Tipo III: son características de materiales no porosos o macroporos con interacciones adsorbato-adsorbente débiles.

Tipo IV: isoterma que tiene lugar en materiales mesoporosos. Una vez recubierta la monocapa de forma similar a una isoterma de Tipo II, tiene lugar el fenómeno de condensación en poro. Una característica típica de esta isoterma es el plato de saturación final de longitud variable (algunas veces se reduce a un mero punto de inflexión). En la isoterma IV (a), además del fenómeno de condensación capilar, se observa histéresis.

3. Introducción

Este último fenómeno tiene lugar cuando el tamaño de poro es mayor que un cierto tamaño crítico, el cual depende del sistema de adsorción y de la temperatura. Por ejemplo, la adsorción de nitrógeno y argón sobre poros cilíndricos a 77K y 87 K, el ciclo de histéresis se observa para tamaños de poro mayores de unos 4 nm. Adsorbentes con un tamaño de poro por debajo del crítico muestran una isoterma reversible (Tipo IV (b)).

Tipo V: estas isotermas poseen una pendiente similar a las isotermas de Tipo III a bajas presiones lo que puede deberse a interacciones adsorbato-adsorbente débiles. A mayores presiones se produce un agrupamiento molecular y los poros se llenan.

Tipo VI es representativa de la adsorción capa a capa en superficies no porosas muy uniformes. La altura entre etapas representa la capacidad de adsorción en cada capa y su forma depende del sistema y de la temperatura.

Giles y colaboradores clasificaron las isotermas de adsorción en fase líquida en función del tramo inicial en cuatro tipos (S, H, L y C) y en varios subgrupos (1,2,3,4 y mx) en función del tramo final (Figura 3.17).

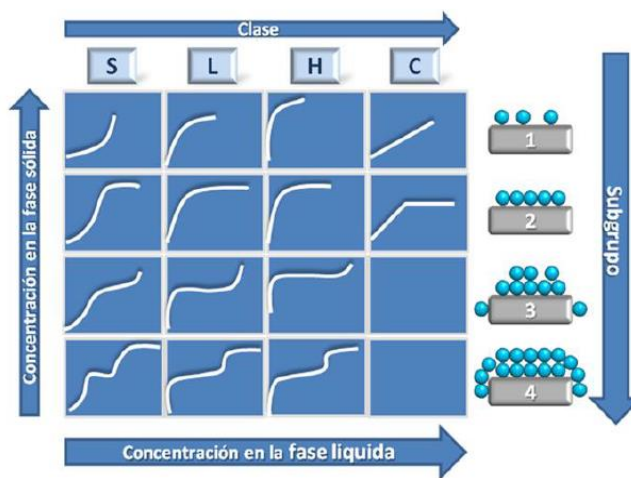


Figura 3.17. Clasificación de las isotermas de adsorción en fase líquida propuesta por Giles y col.

Tipo S: isotermas cóncavas respecto al eje de ordenadas indicando que la adsorción se ve favorecida con el incremento la concentración de absorbible en la fase líquida en equilibrio. En este tipo de isotermas las interacciones adsorbato-adsorbente son débiles, lo que conduce a que las moléculas se dispongan verticalmente sobre la superficie del adsorbente. Estas moléculas adsorbidas se encuentran en un estado más estable en posiciones adyacentes a otras moléculas adsorbidas que en posiciones aisladas sobre la superficie del adsorbente. De esta manera las moléculas tienen a asociarse mejorando así la adsorción según aumenta el grado de recubrimiento.

A este fenómeno se le denomina adsorción cooperativa. Cuando el grado de recubrimiento es suficientemente alto, las moléculas empiezan a competir por centros específicos disminuyendo la pendiente de la isoterma de adsorción. A partir de este momento el grado de recubrimiento afecta negativamente a la disponibilidad de los centros de adsorción. En este tipo de isotermas la baja afinidad adsorbato-adsorbente también conduce a fenómenos de adsorción competitiva por los centros específicos con moléculas del disolvente o de otros adsorbatos.

Tipo L (normal o tipo Langmuir). Son cóncavas respecto al eje de abscisas indicando que según aumenta la concentración de adsorbato en la fase líquida en equilibrio la capacidad de adsorción crece más despacio. Esto se debe a que, según aumenta el grado de recubrimiento de la superficie del adsorbente las moléculas tienen más dificultades para encontrar un centro específico libre. En este caso las moléculas se disponen paralelamente a la superficie y no existe adsorción competitiva con las moléculas del disolvente. Este tipo de isotermas tiene lugar cuando existe una fuerte interacción entre el adsorbato y el adsorbente.

Tipo H (de alta afinidad). Es un caso especial de las isotermas de Tipo L que tiene lugar cuando la afinidad del adsorbato-adsorbente es muy elevada presentando valores de capacidad muy elevados a concentraciones de equilibrio muy bajas.

Tipo C (o de partición constante). Presenta una relación lineal entre la capacidad de adsorción y la concentración de adsorbato en la fase fluida en equilibrio hasta que se alcanza una capacidad máxima constante. Esto indica que la disponibilidad de los centros específicos permanece constante hasta alcanzar el límite de saturación.

Las curvas del *subgrupo 1* representan sistemas en los que la monocapa no ha sido completada, probablemente por limitaciones experimentales. El *subgrupo 2* presenta una meseta de adsorción indicando el llenado de la monocapa. A partir de este estado puede aparecer un punto de inflexión B indicando el inicio de la adsorción en una nueva superficie (*subgrupo 3*). Finalmente se alcanzaría un nuevo límite de adsorción tal y como indica el *subgrupo 4*. En general las fuerzas de interacción que dan lugar a la formación de la segunda capa o posteriores son generalmente más débiles que aquellas que promueven la formación de la primera (adsorbato-adsorbente). En ocasiones tras alcanzar el primer plato de saturación la capacidad cae (*subgrupo mx*), llegándose a observar incluso varios máximos y mínimos. Este fenómeno se atribuye a que las interacciones adsorbato-adsorbato pueden llegar a ser superiores a las interacciones adsorbato-adsorbente conduciendo a una desorción de las moléculas adsorbidas.

3. Introducción

Desde un punto de vista más práctico, las isothermas se pueden clasificar simplemente en favorables, lineales o desfavorables dependiendo de la curvatura que presenten (Figura 3.18).

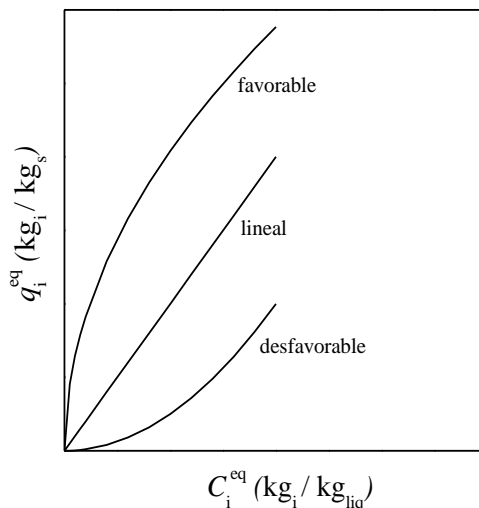


Figura 3.18. Isotherma favorable, lineal y desfavorable.

Las isothermas favorables presentan elevadas capacidades de adsorción a bajas concentraciones de compuesto absorbible en equilibrio. Esta isoterma correspondería con las denominadas Tipo I según la clasificación de la IUPAC o Tipo L o H según Giles y colaboradores. Las isothermas desfavorables presentan una baja capacidad de adsorción a bajas concentraciones en equilibrio, correspondiéndose con las isothermas de Tipo III o Tipo C de las clasificaciones anteriores. La isoterma lineal corresponde con la isoterma de Tipo C de Giles y colaboradores.

El hecho de que una isoterma sea favorable o desfavorable influye en la forma de las curvas de rotura en lecho fijo. De modo que, las isothermas favorables darán lugar a curvas de rotura con frentes de concentración más bruscos, mientras que las isothermas desfavorables darán lugar a curvas de rotura más dispersas. Por otro lado, del mismo modo que una isoterma es favorable para la adsorción, será desfavorable para el proceso contrario de desorción. Desde este punto de vista, no interesan isothermas demasiado favorables para los procesos de separación porque dificultarían la etapa de desorción.

En la bibliografía existen numerosas ecuaciones que describen el equilibrio de adsorción, tanto para adsorción de componentes puros como de multicomponente.

i) Isoterma de Henry:

A bajas concentraciones las isotermas de adsorción suelen presentar un carácter lineal siendo aplicable la ecuación de Henry:

$$q^{\text{eq}} = K_{\text{H}} \cdot C^{\text{eq}} \quad \text{Ec. (3.1)}$$

donde q es la capacidad de adsorción, K_{H} es la constante de Henry y C^{eq} es la concentración de adsorbato en la mezcla en equilibrio.

ii) Isoterma de Langmuir (Langmuir 1918).

El modelo de Langmuir es el modelo teórico de adsorción en monocapa más simple. Las principales consideraciones del este modelo son:

- Las moléculas se adsorben en un número fijo de centros específicos.
- Cada centro específico puede tener una molécula.
- La superficie es energéticamente uniforme.
- No existen interacción entre moléculas vecinas adsorbidas.

La ecuación de Langmuir se obtiene igualando la velocidad de adsorción y de desorción en el equilibrio:

$$q^{\text{eq}} = \frac{q^{\text{max}} \cdot K_{\text{L}} \cdot C^{\text{eq}}}{1 + K_{\text{L}} \cdot C^{\text{eq}}} \quad \text{Ec. (3.2)}$$

donde q^{max} es la capacidad de adsorción máxima en monocapa y K_{L} es la constante de Langmuir que relaciona las constantes de adsorción y desorción. La constante K_{L} está relacionada con la constante de Henry y es función de la temperatura: Según el modelo, el parámetro q^{max} representa la adsorción en un número fijo de los centros activos en la superficie por lo que sería independiente de la temperatura, mientras que, la constante de equilibrio debe de variar con la temperatura según la ley de Van't Hoff. Las suposiciones de centros superficiales equivalentes y de no interacción entre moléculas adsorbidas implica que el calor de adsorción no depende del grado de recubrimiento.

$$K_{\text{L}} = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{ads}}}{R \cdot T}\right) \quad \text{Ec. (3.3)}$$

iii) Isotermas de Freundlich (Freundlich, 1926).

Modelo experimental en el que se asume que la adsorción se produce sobre una superficie energéticamente heterogénea:

$$q^{\text{eq}} = K_F \cdot (C^{\text{eq}})^{1/n_F} \quad \text{Ec. (3.4)}$$

La aplicación de esta ecuación es limitada debido a que no predicen la capacidad de saturación del adsorbente.

iv) Isotermas de Langmuir-Freundlich.

Esta isoterma es una combinación de la isoterma de Langmuir y de Freundlich y se describe según la ecuación:

$$q^{\text{eq}} = \frac{q^{\text{max}} \cdot K_L \cdot (C^{\text{eq}})^{1/n_F}}{1 + K_L \cdot (C^{\text{eq}})^{1/n_F}} \quad \text{Ec. (3.5)}$$

v) Isoterma de Redlich-Peterson (Redlich y col., 1960).

Esta isoterma combina las isotermas de Langmuir y de Freundlich y se describe mediante la siguiente ecuación:

$$q^{\text{eq}} = \frac{K_{RP} \cdot (C^{\text{eq}})}{1 + a \cdot (C^{\text{eq}})^\beta} \quad \text{Ec. (3.6)}$$

Donde K_1 , K_2 y β son parámetros empíricos del modelo.

vi) Isoterma de Langmuir multicomponente.

Cuando hay más de un adsorbato en el medio tiene lugar una adsorción competitiva que afecta a las isotermas de adsorción de los compuestos puros. Existen diversos modelos de adsorción multicomponente siendo el modelo de Langmuir el más sencillo de los modelos teóricos. Este modelo asume que los adsorbatos se adsorben en proporción a sus afinidades.

$$q_i^{eq} = \frac{q_i^{max} \cdot K_{L,i} \cdot C_i^{eq}}{1 + \sum_{i=1}^{n_{comp}} K_{L,i} \cdot C_i^{eq}} \quad \text{Ec. (3.7)}$$

donde los parámetros q_i^{max} y $K_{L,i}$ corresponden con la capacidad máxima y la constante de equilibrio de cada compuesto obtenidos de su isoterma monocomponente. En ocasiones esta ecuación no describe los datos experimentales por lo que se estiman sus parámetros por ajuste de los datos experimentales. Aunque, en este caso la ecuación sirve para describir analíticamente el sistema y no como un modelo físico, por lo que hay que ser cauteloso en su aplicación fuera del rango de concentraciones estudiado.

3.6. Adsorción en lecho fijo.

El lecho fijo es el equipo más utilizado en la industria para la adsorción (Wankat, 1994; Suzuki, 1990; Dabrowski, 2001). La mezcla se distribuye perfectamente por todo el lecho para que el adsorbente se use uniformemente. Los modelos empleados para describir la dinámica de adsorción deben de tener en cuenta los perfiles de concentración en el interior de las partículas. En la Figura 3.19 se muestra varios estados de un lecho fijo de adsorbente en un proceso de adsorción.

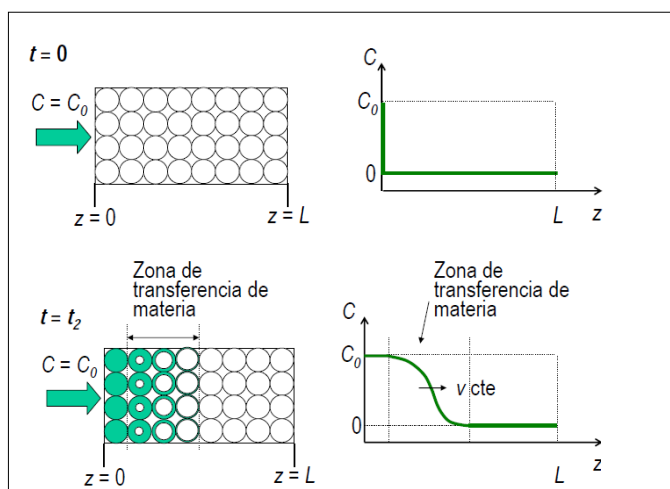


Figura 3.19. Perfil de concentración.

Al inicio de la etapa el adsorbible entra en contacto con el sólido difundándose a través de él y fijándose en su superficie interna. De este modo, el compuesto adsorbido va llenando las primeras capas de adsorbente y según estas se saturan el adsorbible avanza a capas posteriores para continuar con la adsorción. Dentro del lecho se genera un perfil de concentraciones que se denomina zona de transferencia de materia (ZTM) y que avanza hasta llegar al final del lecho dando lugar a un perfil de concentraciones en el fluido denominado curva de rotura (Figura 3.20).

El tiempo de rotura (t_3) se suele definir como el tiempo al cual el efluente de la columna presenta una concentración igual al 5 % de la concentración alimentada. Cuando la concentración en el efluente de la columna iguala a la concentración del alimento, el lecho está saturado y a este tiempo se le denomina tiempo de saturación (t_5). La amplitud de la ZTM depende principalmente de tres factores; la resistencia a la transferencia de materia, la dispersión axial y la forma de la isoterma.

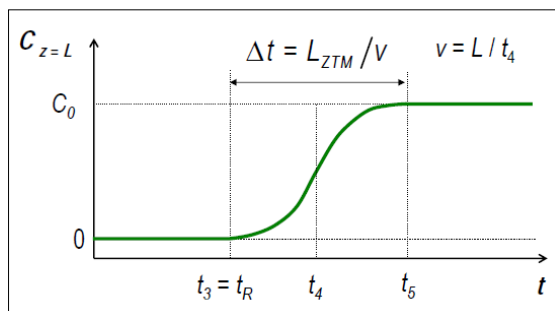


Figura 3.20. Curva de rotura.

3.7. Regeneración del adsorbente.

La desorción de los compuestos adsorbido puede tener lugar de diferentes maneras y es lo que finalmente define el tipo de proceso cíclico (*Ramaswamy y col., 2013*):

-*Temperature Swing Adsorption (TSA)*. El adsorbente es regenerado mediante calentamiento del lecho, normalmente, empleando una corriente de gas caliente..

-*Pressure Swing Adsorption (PSA)*. La presión del sistema se reduce a temperatura constante y el lecho se purga a baja presión. Generalmente se aplica a fase gas. Un ejemplo típico puede ser la purificación del hidrógeno producido por reformado de metano o la deshidratación de etanol azeotrópico.

-*Stripping con gas de purga inerte*. La desorción se realiza a temperatura y presión constante alimentando un gas inerte a través del lecho. Este gas disminuye la concentración o presión de adsorbibles en la fase fluida desplazando el equilibrio y conduciendo a la desorción de los adsorbatos. Presenta características comunes de los procesos anteriores, aunque el precalentamiento del gas de purga no es requerido. Se suele emplear para interacciones adsorbato-adsorbente débiles.

-*Desorción por desplazamiento*. El adsorbato se desorbe por la adsorción competitiva de otro compuesto que se utiliza como desorbente. La tecnología *Simulated Moving Bed (SMB)* de gran interés industrial emplea este tipo de desorción.

3.8. Objetivo y alcance de la presente investigación.

El objetivo global de la investigación es estudiar experimentalmente la recuperación de butanol de mezclas butanol-agua, caldos de fermentación modelo y caldos de fermentación reales mediante ciclos de adsorción-desorción. En el estudio se emplean tres adsorbentes comerciales hidrofóbicos: silicalita-1 (en forma de pellets), resina Sepabeads® SP207 y carbón activado Filtrasorb® 400 (granular). El proceso de adsorción-desorción que se va a estudiar aparece en la Figura 3.21. La etapa de adsorción se desarrolla en fase líquida y la etapa de regeneración se llevan a cabo con aire caliente (*Temperature Swing Adsorption, TSA*).

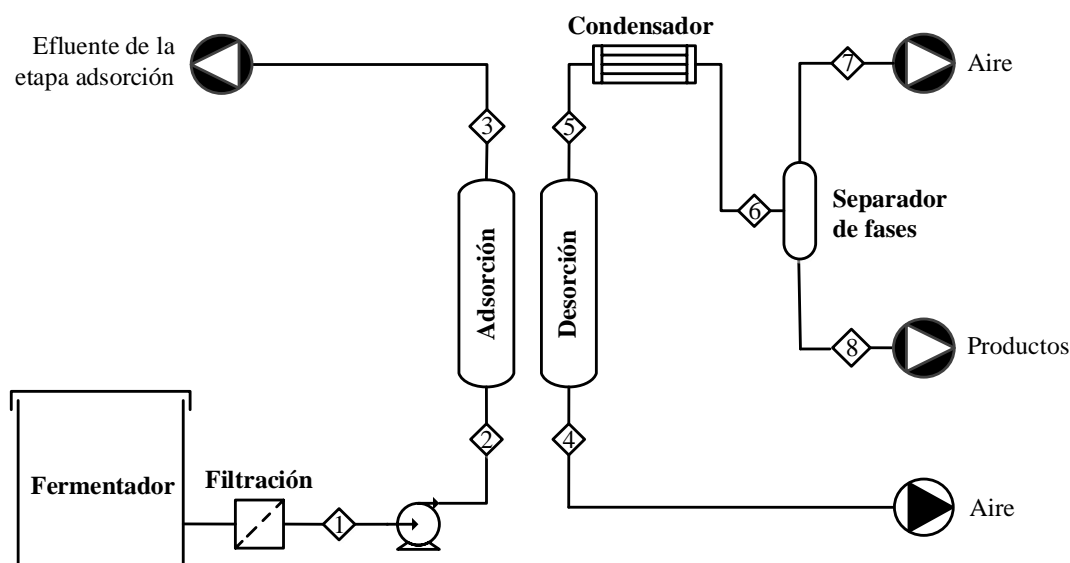


Figura 3.21. Proceso de adsorción-desorción propuesto.

Para obtener toda la información necesaria para el diseño de este proceso de adsorción-desorción es necesario realizar los siguientes estudios:

i) Estudio experimental de la adsorción en fase líquida. Se estudia la adsorción en lecho fijo de butanol y otros co-productos presentes en los caldos de fermentación sobre los tres adsorbentes propuestos, obteniendo las curvas de rotura monocomponente y multicomponente en lecho fijo. A partir de estos experimentos se estudia la selectividad de los adsorbentes y se determinan las isothermas de equilibrio de adsorción. Estas ecuaciones se emplean para modelar la dinámica de adsorción en lecho fijo. Se proponen varios modelos cinéticos de adsorción para simular las curvas de rotura monocomponente y multicomponente, estimando los parámetros cinéticos en cada caso.

3. Introducción

ii) Estudio experimental de la adsorción en fase vapor. Se obtienen las isotermas de adsorción de butanol en fase vapor sobre los tres adsorbentes propuestos. Estos datos de equilibrio se emplean para determinar la entalpía de adsorción de butanol. Estas isotermas y el calor de adsorción se necesitan para modelar la etapa de regeneración.

(iii) Estudio experimental de la cinética de regeneración con aire caliente y la condensación de los productos. Se obtienen los perfiles de masa y temperatura en el lecho durante la etapa de desorción y la influencia del caudal de aire y temperatura de la etapa sobre el tiempo de regeneración de cada adsorbente. Los compuestos desorbidos en la columna se recogen mediante condensación, analizándose el efecto de las variables principales de esta etapa (tiempo, temperatura y caudal de aire) sobre la composición, recuperación, producción y productividad de los productos en el condensado. En base a estos resultados, se propone un esquema de regeneración específico para cada adsorbente, con el fin de obtener un producto rico en butanol empleando unas condiciones de operación favorables energéticamente. Por último, se propone un modelo matemático basado en ecuaciones de conservación de materia, energía y cantidad de movimiento para describir la etapa de regeneración, determinando los parámetros cinéticos de la misma. La etapa de condensación del efluente gaseoso de la columna se simula mediante Aspen Plus®.

(iv) Estabilidad de los adsorbentes con el número de ciclos de adsorción-desorción. Se sigue la evolución de la capacidad de equilibrio de adsorción (q_i^{eq}), composición y recuperación de los productos con el número de experimentos de adsorción-desorción empleando silicalita como adsorbente. Se realiza un estudio de ciclos de adsorción-desorción con resina SP207® empleando un caldo modelo de fermentación (0-10 % w/w glucosa) y un caldo de fermentación real. En este estudio se estudia la presencia de glucosa y del medio de fermentación (sin microorganismos). Se estudia la evolución de los principales parámetros del proceso como composición (x), grado de recuperación (Rec), producción específica (PE) o productividad (P). Finalmente, se realiza un estudio de ciclos de adsorción-desorción más corto, con carbón activado F400® y un caldo de fermentación modelo sin glucosa.

v) Requerimiento energético. Es un factor clave para la aplicabilidad de la tecnología propuesta. Por ello, se estima el consumo energético de los procesos, optimizando el tiempo de desorción y analizando mejoras para las etapas de desorción y condensación.

4. MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

4. MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES.

4.1. Materiales.

4.1.1. Líquidos.

- Acetona; 99,8 % (Sigma-Aldrich®).
- Butanol; 99,7 % (Sigma-Aldrich®).
- Etanol absoluto; 99,5 % (Panreac®).
- Ácido acético glacial; 99,7 % (Panreac®).
- Acido butírico; 99 % (Sigma-Aldrich®).
- D-(+) Glucosa anhidra; 99,5% (Sigma-Aldrich®).
- Caldo de fermentación ABE (Beuth Hochschule für Technik Berlin).

4.1.2. Gases.

- Aire de compresor (Universidad Complutense de Madrid)
- Aire; 99,998 % (Praxair®).
- Hidrógeno; 99,999 % (Praxair®).
- Helio; 99,999 % (Praxair®).
- Nitrógeno; 99,999% (Praxair®).

4.1.3. Adsorbentes.

- Silicalita-1(Producto T-4722).

Suministrada por Süd-Chemie[®] en forma de pellets esféricos de 3 mm. Los pellets se molieron y tamizaron empleando la fracción de tamaños entre 250 y 500 μm .

- Resina Sepabeads[®] 207 (SP207).

Suministrada por Sigma-Aldrich[®] con un tamaño medio de partícula de 350 μm . Consiste en una matriz de divinil-benceno- estireno bromada.

- Carbón activo Filtrasorb[®] 400 (F400).

Suministrado por Calgon Carbon Corporation[®] en forma de gránulos de 0,55 - 0,75 mm de tamaño. Los gránulos se molieron y tamizaron empleando la fracción de tamaños entre 250-500 μm .

4.2. Técnicas de caracterización aplicadas a los adsorbentes.

4.2.1. Isotherma de adsorción de N₂ a 77 K.

Mediante la aplicación de esta técnica se determinó la superficie específica y el volumen de microporos en los adsorbentes. Los análisis se realizaron en un equipo manométrico Micrometrics modelo ASAP 2020. Para estimar la superficie específica se empleó el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) y para la estimación del volumen de microporos el método t-plot.

4.2.2. Porosimetría de mercurio.

Mediante la aplicación de esta técnica se midió la densidad de partícula, la distribución de tamaño de poro, y el volumen de mesoporos y macroporos de los distintos adsorbentes. El equipo utilizado fue un porosímetro modelo Thermo Finnigan modelo Pascal 140 y Pascal 440.

4.2.3. Difracción de rayos X (DRX).

Se usa para caracterizar cualitativamente la estructura cristalina de la silicalita-1. El equipo empleado fue un difractómetro de polvo Phillips X'pert MPD provisto con un contador de centelleo y cristal analizador de NaF, con una radiación $\text{CuK}\alpha$ y filtro de Ni. El equipo perteneciente al CAI de difracción de rayos X de la Universidad Complutense de Madrid,

4.2.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Se emplea para determinar el tamaño y la morfología de los cristales de la silicalita. Este análisis ha sido llevado a cabo con un equipo modelo JEOL JSM-6335F perteneciente al Centro Nacional de Microscopía Electrónica ICTS.

Las muestras se preparan dispersando una pequeña porción del material a observar en acetona mediante ultrasonidos. Posteriormente, se depositan un par de gotas de la mezcla sobre un portamuestras de latón y se secan durante 10 minutos. Debido a la baja conductividad eléctrica de las muestras, éstas se sometieron a un proceso de metalización con baño de oro, utilizando una metalizadora Balzers SCD004 Sputter Coater, durante 5 minutos con una corriente de 20 mA a una presión de 0,05-0,08 mbar.

4.2.5. Fluorescencia de rayos X (FRX).

El análisis químico de los pellets de silicalita-1 se realiza mediante Fluorescencia de Rayos X. Los análisis se realizaron en un equipo PANalytical modelo AXIOS de dispersión de longitud de onda de 4 kW de potencia, situado en el CAI de difracción de rayos X de la Universidad Complutense de Madrid.

4.3. Técnicas de análisis para las muestras.

4.3.1. Detector de índice de refracción (IR) acoplado a una bomba HPLC

Las mezclas binarias alcohol-agua se analizaron en un detector de IR (Waters[®] 2414) conectado a una bomba HPLC (Waters[®] 515).

4.3.2. Cromatografía de gases con detector de ionización de llama (GC-FID).

Las muestras multicomponente se analizaron en un cromatógrafo de gases VARIAN CP- 3800. El equipo contiene una columna de cromatografía (CP-WAX, 30m x 0,530 mm) que permite la separación de los compuestos presentes en la muestra. La identificación y cuantificación de los compuestos (excepto agua y glucosa) se realizó mediante un detector de ionización de llama (FID) acoplado a la salida de la columna.

4.3.3. Valoración coulombimétrica de Karl Fischer.

La cantidad de agua presente en las mezclas se determina mediante la valoración coulombimétrica Karl Fischer. Los análisis se realizan en un equipo Mettler-Toledo DL32.

4.4. Instalaciones experimentales.

En este estudio se emplearon 3 tipos de instalaciones experimentales (A, B y C) en función del tipo de experimento a realizar.

4.4.1. Instalaciones tipo A (adsorción en fase líquida y desorción con aire).

Se han empleado dos instalaciones de este tipo diseñadas y construidas en el Departamento de Ingeniería Química para el desarrollo de la presente investigación (Figura 4.1).

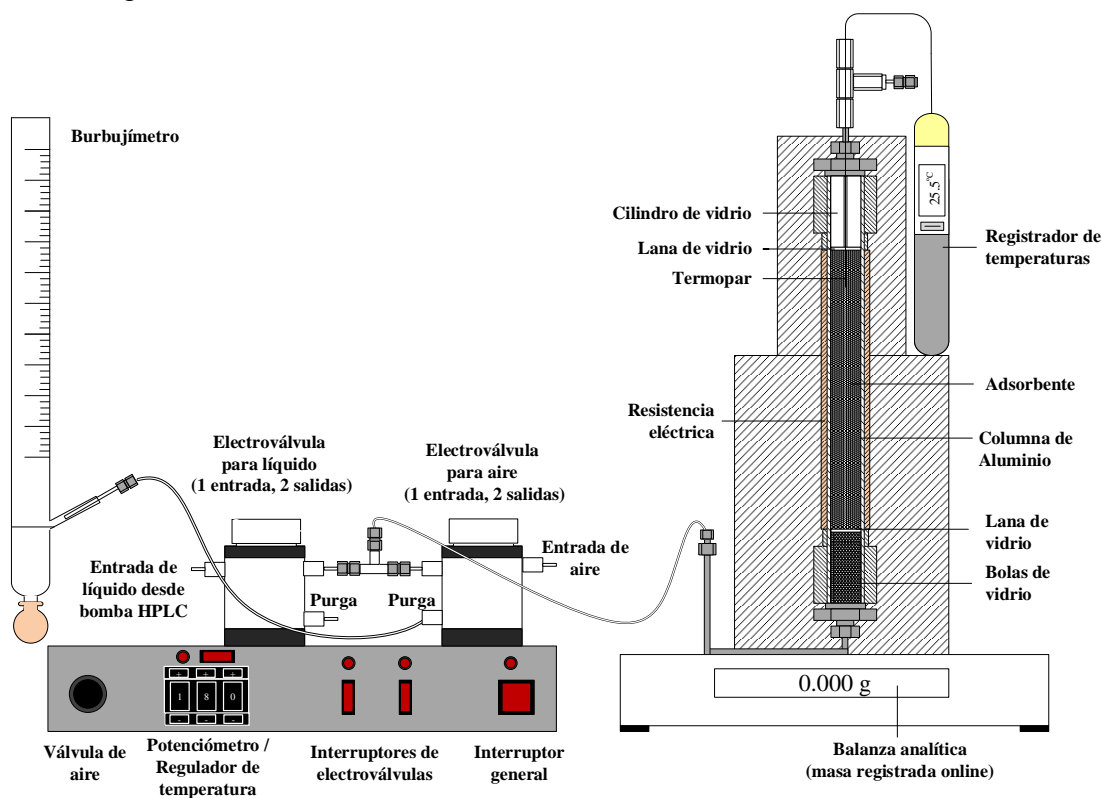


Figura 4.1. Instalación experimental tipo A (adsorción en fase líquida y desorción con aire caliente).

Las principales características de estas instalaciones se resumen a continuación:

- Sistema de contacto: la instalación consiste en una columna de aluminio de 0,15 m de longitud, 0,0105 m de diámetro interno y 0,0015 m de espesor. El fluido asciende primero a través de una capa de bolas de vidrio de 0,025 m hasta llegar al lecho de adsorbente. La función de las bolas de vidrio es distribuir el flujo, reducir el volumen muerto y soportar el lecho. Una vez atravesado los 0,1 m de lecho adsorbente se coloca un cilindro de vidrio hueco de 0,025 m que reduce el volumen muerto y permite introducir un termopar a 0,01 m del final del lecho ($z/L = 0,9$). Entre el adsorbente y las bolas de vidrio se coloca lana de vidrio como soporte y entre el adsorbente y el cilindro de vidrio también, para evitar que el adsorbente sea arrastrado y obstruya las tuberías posteriores.

- Sistema de calentamiento: la columna está cubierta con una resistencia flexible de Kapton[®] que permite calentar la columna. La resistencia se regula manualmente mediante un potenciómetro. La temperatura del lecho se mide con el termopar y sus datos se registran en su memoria descargándose al final del experimento en el ordenador. La columna se recubre con un material aislante para disminuir las pérdidas de calor.

- Sistema de alimentación. La instalación dispone de dos líneas de alimentación, una para líquidos durante la etapa de adsorción y otra para aire en la etapa de regeneración. El líquido se impulsa con una bomba HPLC. El aire se alimenta desde un compresor o desde una botella de aire de alta pureza.

- Sistema de circulación: La instalación dispone de 2 electroválvulas que permiten seleccionar el fluido alimentado al lecho. La electroválvula en la línea de líquidos permite enviar el líquido a la columna o al vaso de residuo (purga). La electroválvula en la línea de aire permite enviar la corriente de aire hacia la columna para llevar a cabo la desorción o hacia la purga donde se puede medir su caudal empleando un burbujímetro. La tubería de salida de la columna se puede conectar a un condensador sumergido en un baño termostatzado que permite recuperar los productos desorbidos. La Figura 4.3 recoge un esquema genérico de los condensadores empleados.

- Sistema de adquisición de muestras y datos. Se recogen manualmente fracciones de líquido en la tubería de salida de la columna durante la etapa de adsorción. La masa y la temperatura del lecho se registran en todo momento a través de la balanza analítica y del registrador de temperaturas.

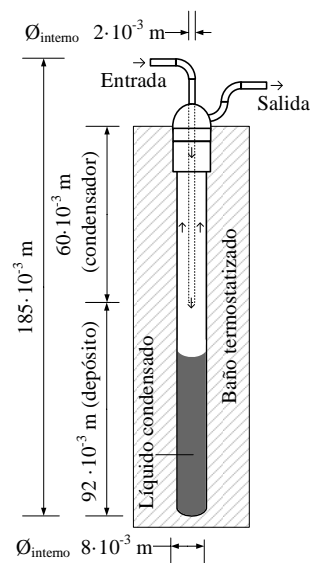


Figura 4.2. Detalle del condensador.

4.4.2. Instalación B (adsorción en fase vapor).

Esta instalación dispone de la mayoría de los elementos descritos para una instalación de tipo A y, además, una cámara termostática empleada para generar la corriente de aire con una determinada presión parcial de butanol (Figura 4.3).

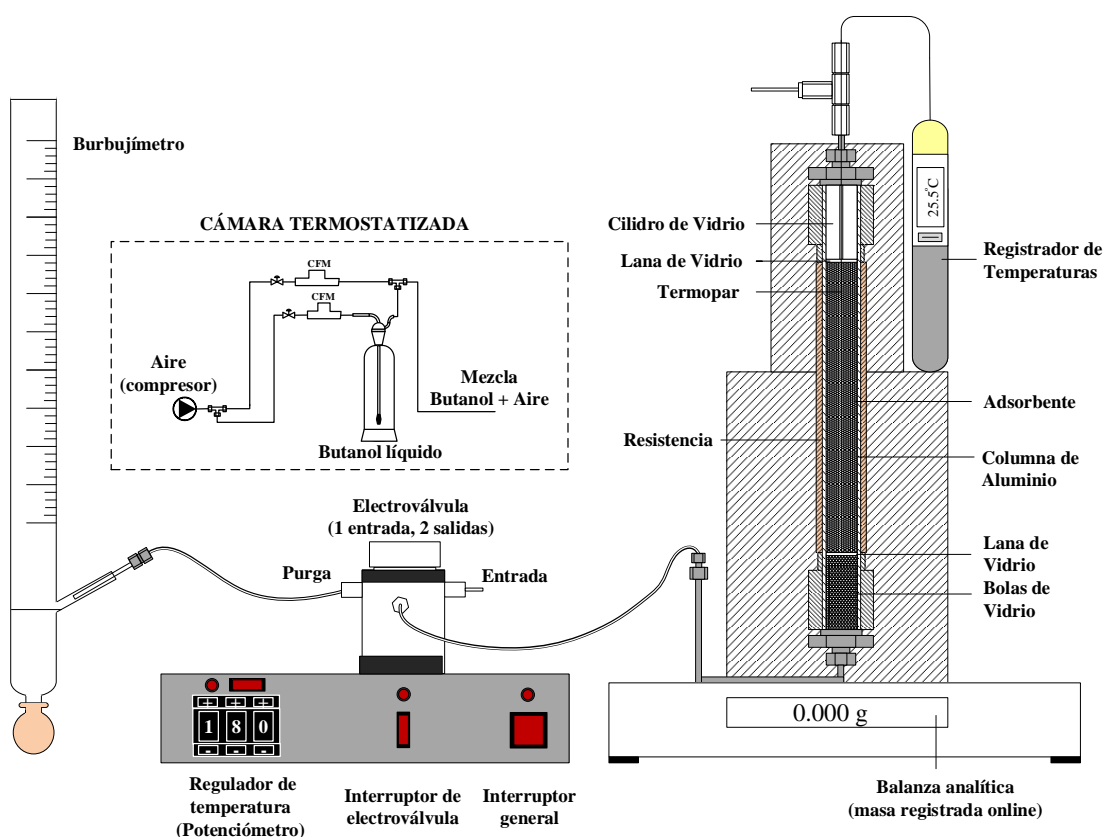


Figura 4.3. Instalación tipo B (experimentos de adsorción en fase vapor).

4. Materiales y procedimientos experimentales

La corriente de aire que entra a la cámara termostatzada se divide en dos. La primera de ellas burbujea en butanol y seguidamente se mezcla con la segunda para disminuir y ajustar la presión parcial de butanol en la corriente resultante. La temperatura de la cámara termostatzada es de 303 K y los caudales de ambas corrientes de aire se ajustan mediante dos controladores de flujo másico (CFM). La corriente resultante con una determinada presión parcial de butanol abandona la cámara termostatzada y se alimenta a una instalación similar a la de tipo A

4.4.3. Instalación C (ciclos de adsorción-desorción).

Esta instalación se diseñó y construyó en el Departamento de Ingeniería Química para el desarrollo de la presente investigación. En ella es posible realizar ciclos de adsorción-desorción de manera ininterrumpida (Figura 4.4).

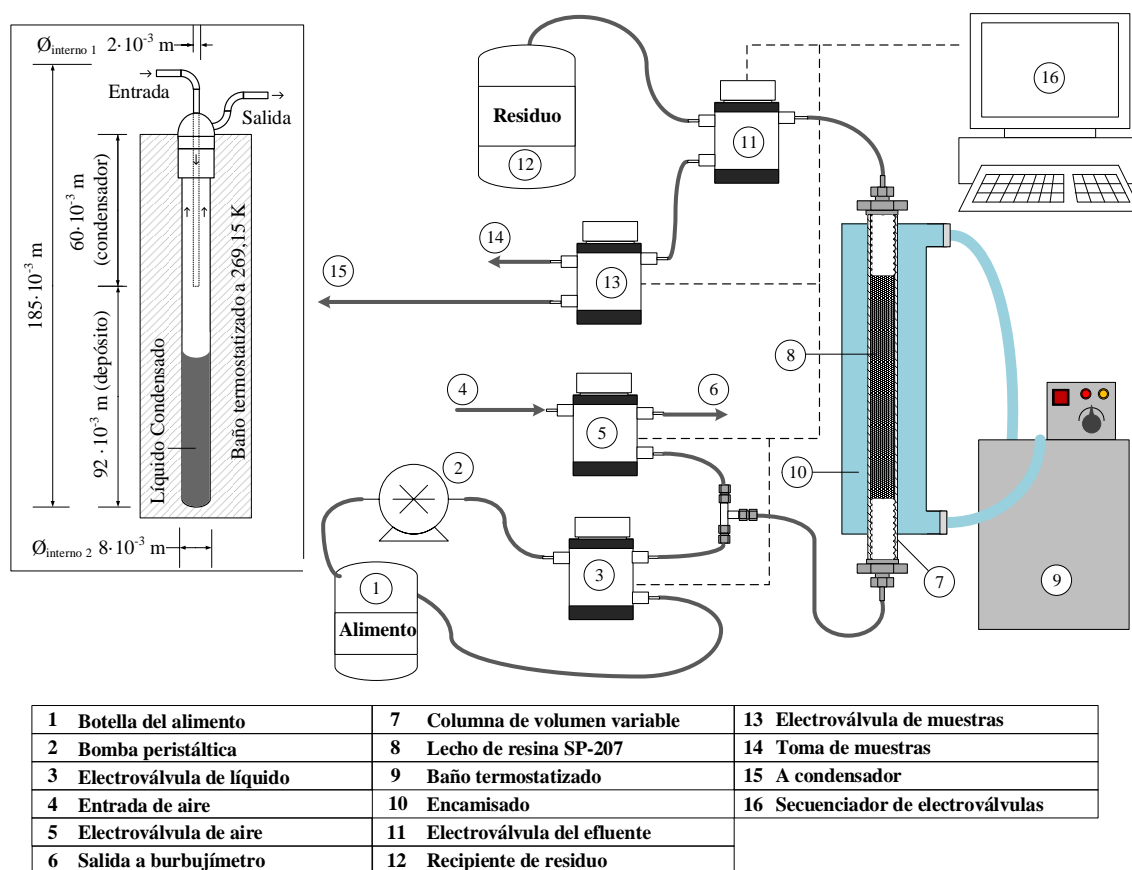


Figura 4.4. Instalación C para ciclos de adsorción-desorción.

Sistema de contacto: la instalación consiste en una columna de vidrio modelo Super Compact[®] (Götec-Labortechnik GmbH) de 0,15 m de longitud nominal y 0,01 m de diámetro interno, construida en vidrio. Esta columna permite modificar la longitud del lecho sin necesidad de añadir material de soporte. La longitud de la columna se fija en 0,11 m de modo que el volumen de lecho y la masa de adsorbente sean iguales que en la Instalación A.

- Sistema de calentamiento. La columna está rodeada por una camisa conectada a un baño termostatzado con agua mediante el cual se controla la temperatura.

- Sistema de alimentación. Se emplea una bomba peristáltica calibrada previamente para bombear los caldos de fermentación modelo y los reales. El aire proviene de una botella suministrada por Praxair[®] y su caudal se controla mediante una válvula.

- Sistema de circulación: La instalación dispone de 4 electroválvulas controladas mediante un software que permite realizar ciclos de adsorción-desorción de manera ininterrumpida fijando el tiempo deseado para cada etapa. La electroválvula en la línea de líquidos permite enviar el líquido a la columna o recircularlo al tanque de alimento mientras tiene lugar la etapa de desorción. La electroválvula en la línea de aire permite enviar al gas hacia la columna para llevar a cabo la etapa de desorción o hacia la purga mientras está teniendo lugar la etapa de adsorción. En esta última línea está colocado un burbujímetro que permite medir el caudal de aire empleado. A la salida de la columna se coloca otra electroválvula de tres vías que permite dirigir el fluido hacia la toma de muestras o hacia el tanque de residuo. En la línea de muestras se encuentra la cuarta electroválvula que permite tomar muestras líquidas en viales durante la etapa de adsorción o enviar efluente de la etapa de desorción al condensador para recuperar los productos.

4.5. Procedimientos experimentales.

4.5.1. Experimentos de volumen muerto.

El objetivo de estos experimentos es determinar el volumen muerto de la instalación A o C que genera un retraso en las curvas de rotura y que debe de ser considerado en los balances de materia para el cálculo de la capacidad de adsorción. Estos experimentos también se emplean para determinar la dispersión axial del sistema, parámetro necesario para estudiar la dinámica de adsorción en lecho fijo. El volumen muerto se ha determinado de dos maneras diferentes en este estudio.

i) Columna cargada con bolas de vidrio y se alimenta una disolución de butanol y agua.

Una mezcla con un 2 % en peso de butanol en agua se alimenta a la columna cargada con bolas de vidrio en lugar de adsorbente. Recogiendo muestras a la salida de la columna y analizándolas mediante HPLC-IR se determina la curva de rotura correspondiente. El procedimiento se repite para dos caudales de líquido diferentes ($1,67-3,33 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$) a una temperatura de 298 K. Este procedimiento se emplea para determinar el volumen muerto de la columna cargada con silicalita y con carbón F400[®].

ii) Columna cargada con adsorbente y se alimenta una disolución NaCl y agua como trazador.

Una mezcla de 7,5 g/L de NaCl en agua se alimenta a la columna cargada con la resina SP207[®]. Se recogen muestras a la salida de la columna y se analizan empleando un conductímetro, obteniéndose la curva de rotura correspondiente. Este procedimiento se repite para dos caudales de líquido diferentes ($1,67-3,33 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$) a una temperatura de 298 K.

4.5.2. Experimentos de adsorción en fase líquida.

El objetivo de estos experimentos es obtener las curvas de rotura en lecho fijo con mezclas acuosas binarias y con mezclas acuosas multicomponente. Estos experimentos se realizaron en una de las Instalación tipo A.

Las isothermas monocomponente se obtuvieron a partir de las curvas de rotura con mezclas acuosas binarias de acetona, butanol, etanol, ácido acético o ácido butírico, en un rango de concentraciones de 0-2 % en peso para el compuesto orgánico. Las temperaturas estudiadas variaron entre 298-323 K.

Las curvas de rotura multicomponente se obtuvieron generalmente a 298 K y con mezclas cuya concentración variaba de la siguiente forma: acetona (0-1 % en peso), butanol (0-2 % en peso), etanol (0-1 % en peso), ácido acético (0-0,5 % en peso) y ácido butírico (0-0,5 % en peso). A partir de estas curvas se estudió la selectividad de los adsorbentes y se obtuvo la isoterma de equilibrio de adsorción multicomponente en el caso de la resina SP207[®]. A lo largo del presente trabajo se emplea la siguiente mezcla multicomponente numerosas veces: acetona (0,28 % en peso), butanol (1,00 % en peso), etanol (0,082 % en peso), ácido acético (0,10 % en peso), ácido butírico (0,10 % en peso) y agua (98,44 % en peso). A esta mezcla se le denomina caldo modelo de fermentación y ha sido previamente empleada como caldo modelo en bibliografía (*Meagher y col., 1998*).

Todos los experimentos se realizaron siguiendo el procedimiento descrito a continuación

(i) etapa de acondicionamiento: Antes de cada experimento de adsorción, se alimenta a la columna una corriente de agua con un caudal volumétrico constante entre $1,67 - 3,33 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$ mediante una bomba HPLC. El tiempo de esta etapa fue de 43200 s para los experimentos con silicalita, de 3600 s para los experimentos con resina SP207[®] y de 7200 s para los experimentos con carbón activado F400[®]. Esta etapa permite estabilizar la temperatura de adsorción y asegurar un correcto mojado del adsorbente.

(ii) etapa de adsorción: la mezcla de alimento se bombea a la columna con un caudal volumétrico constante entre $1,67 - 3,33 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$ a la temperatura previamente fijada. Esta etapa se prolonga hasta alcanzar la saturación del lecho. Durante el experimento se recogen muestras en el efluente de la columna que son analizadas mediante el detector de HPLC-IR, si se trata de una mezcla acuosa con un único orgánico, o mediante GC-FID si se trata de una mezcla con varios compuestos orgánicos. Las curvas de rotura obtenidas mediante este procedimiento se ajustan posteriormente con los modelos propuestos para describir la cinética de adsorción.

4.5.3. Adsorción en fase vapor.

El objetivo de estos experimentos es determinar los parámetros de la isoterma en fase vapor y el calor de adsorción de butanol, todos ellos necesarios para estudiar la cinética de desorción. Los experimentos de adsorción en fase vapor se realizaron en la Instalación B siguiendo el procedimiento descrito a continuación:

(i) La presión parcial de butanol se fija ajustando el caudal de la corriente de aire que burbujea en butanol y el de la corriente de aire que actúa como diluyente.

(ii) Una vez ajustada la presión parcial de butanol, la corriente se alimenta a la columna. La masa de lecho aumenta como resultado de la adsorción de butanol hasta que se alcanza el equilibrio. A partir de este momento, la masa del lecho es constante y el experimento finaliza. Se vuelven a medir los caudales de diluyente y butanol y se anota la temperatura del lecho, considerándose ésta la temperatura de equilibrio.

(iii) A continuación, se disminuye el caudal de aire que actúa de diluyente para incrementar la presión parcial de butanol y se repite el procedimiento a diferentes presiones parciales de butanol. Una vez completado el rango de presiones parciales deseado, se incrementa la temperatura del lecho y se regenera con aire repitiendo el procedimiento a otra temperatura diferente. Se obtienen tres isotermas de adsorción en fase vapor para cada adsorbente. Las temperaturas empleadas oscilaron entre 335-360 K y las presiones parciales de butanol entre 0-1000 Pa.

4.5.4. Experimentos de regeneración con aire y temperatura.

El objetivo de estos experimentos es obtener los perfiles de masa y temperatura en el lecho durante la etapa de regeneración. Se estudió el efecto del caudal de aire (Q_{aire}) y de la temperatura de desorción final ($T_{\text{des fin}}$) sobre el tiempo de regeneración.

Se emplearon mezclas de butanol (1,2-2 % en peso)-agua para los experimentos de regeneración con mezclas binarias empleando silicalita, resina SP207[®] y carbón activado F400[®]. Además, en los experimentos con resina SP207[®] también se obtuvieron los perfiles de masa y temperatura empleando un caldo modelo de fermentación. La composición de este caldo modelo es la siguiente: (0,28 % en peso), butanol (1,00 % en peso), etanol (0,082 % en peso), ácido acético (0,10 % en peso), ácido butírico (0,10 % en peso) y agua (98,44 % en peso). Se emplearon caudales de aire volumétricos (Q_{aire}) entre 3,33-11,10·10⁻⁶ m³/s y temperaturas de desorción final ($T_{\text{des fin}}$) entre 315-406 K. Todos los experimentos se realizaron en la Instalación A siguiendo el procedimiento descrito a continuación:

(i) etapa de acondicionamiento 1: se fija la temperatura de desorción final ($T_{\text{des fin}}$) haciendo pasar aire por la columna con el caudal volumétrico deseado (Q_{aire}). En estos experimentos el aire proviene de un compresor.

(ii) etapa de acondicionamiento 2: una vez fijada la temperatura de desorción final ($T_{\text{des fin}}$), se alimenta agua a la columna empleando una bomba HPLC con un caudal constante entre 1,67-3,33·10⁻⁸ m³/s durante un tiempo entre 3600-7200 s en función de adsorbente empleado. Esta etapa permite estabilizar la temperatura de adsorción y asegurar un correcto mojado del adsorbente.

(iii) etapa de adsorción: una vez estabilizada la temperatura en la columna, se bombea la mezcla alimento con una bomba HPLC empleando un caudal constante entre 1,67-3,33·10⁻⁸ m³/s. La temperatura de esta etapa varía de unos casos a otros y depende de la temperatura de desorción fijada en la etapa anterior. La adsorción se prolonga hasta

saturar completamente el lecho de adsorbente, normalmente este estado se alcanza para tiempos entre 3600-7200 s. Durante este tiempo se recogen muestras en el efluente de la columna que son analizadas posteriormente mediante HPLC-IR o GC-FID.

(iv) etapa de regeneración: una vez alcanzada la saturación del lecho, la columna se purga con una corriente de aire a un caudal constante (Q_{aire}), registrando la evolución de la masa ($m_{\text{liq}}^{\text{ligado} + \text{no ligado}}$) y la temperatura en el lecho ($T_{\text{des}}^{z/L=0,9}$) a través de la balanza hasta que la pérdida de masa es nula.

(v) se modifica la temperatura de desorción final ($T_{\text{des fin}}$) o el caudal de aire (Q_{aire}) y se repite el procedimiento.

4.5.5. Experimentos de regeneración-condensación.

El objetivo de este estudio es determinar el efecto de las principales variables de la etapa de regeneración, tales como, caudal de aire (Q_{aire}), temperatura de desorción final ($T_{\text{des}}^{z/L=0,9}$), tiempo de la etapa (t_{sec} , t_{des}) o temperatura de condensación (T_{cond}) sobre la composición (x_i^{cond}), recuperación (Rec_i^{cond}), producción específica (PE_i^{cond}) o productividad (P_i^{cond}) de los productos condensados. Los experimentos se han realizado en una de las instalaciones de tipo A.

Se emplearon mezclas de butanol (1,2-2 % en peso) y agua para los experimentos de regeneración-condensación con silicalita, resina SP207[®] y carbón activado F400[®]. Además, se estudió la etapa de condensación con mezclas multicomponente. En los experimentos de regeneración-condensación con silicalita se empleó una mezcla acuosa de acetona (0,6 % en peso)-butanol (1,2 % en peso)-etanol (0,2 % en peso). En los experimentos de regeneración-condensación con resina SP207[®] y carbón activado F400[®] se empleó un caldo modelo de fermentación con la siguiente composición: acetona (0,28 % en peso), butanol (1,00 % en peso), etanol (0,082 % en peso), ácido acético (0,10 % en peso), ácido butírico (0,10 % en peso) y agua (98,44 % en peso). Se empleó aire de un compresor o aire de alta pureza de botella (Praxair[®]).

Se emplearon caudales volumétricos de aire (Q_{aire}) entre $3,33-11,1 \cdot 10^{-6}$ m³/s, principalmente $3,33 \cdot 10^{-6}$ m³/s. Se emplearon temperaturas de desorción final ($T_{\text{des fin}}$) entre 315-409 K. Los experimentos de regeneración-condensación presentan etapas diferentes para cada adsorbente debido a su diferente naturaleza. Aunque, se pueden distinguir las siguientes cuatro etapas en común:

(i) etapa de acondicionamiento 1: se fija la temperatura de desorción final ($T_{des\ fin}$) haciendo pasar aire por la columna con el caudal volumétrico (Q_{aire}) que interesa

(ii) etapa de acondicionamiento 2: se alimenta agua a la columna con una bomba HPLC durante (3600-7200 s) para estabilizar la temperatura de la columna antes de comenzar la adsorción.

(iii) etapa de adsorción: una vez estabilizada la temperatura en la columna, se bombea la mezcla de alimento con una bomba HPLC empleando un caudal constante entre $1,67-3,33 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$. La temperatura de esta etapa varía de unos casos a otros y depende de la temperatura de desorción fijada anteriormente. La adsorción tiene lugar hasta que se alcanza la saturación completa de lecho de adsorbente, normalmente este estado se alcanza para tiempos entre 3600-7200 s.

Esta etapa normalmente dura entre 3600-7200 s y se recogen muestras líquidas en el efluente de la columna que son analizadas posteriormente mediante HPLC-IR o GC-FID según corresponda.

(iv) se alimenta una corriente de aire a la columna para comenzar la regeneración y se conecta durante los intervalos a estudiar el efluente de la columna a un condensador que opera a una temperatura entre 258-268 K. Los productos evaporados en la columna se recuperan en estado líquido en el condensador. En algunos casos, dependiendo del adsorbente y de las condiciones de operación, el líquido condensado presenta dos fases que se separan por decantación a temperatura ambiente y posteriormente se analizan mediante HPLC-IR o GC-FID según corresponda.

En base a los resultados de los estudios de regeneración y regeneración-condensación se propone un proceso de recuperación de disolventes específico para cada uno de los adsorbentes empleados.

4.5.6. Experimentos cíclicos de adsorción-desorción.

Estos experimentos se realizan en la instalación C que permite operar ininterrumpidamente realizando ciclos de adsorción-desorción. El objetivo de estos experimentos es estudiar la estabilidad de los adsorbentes con el número de ciclos de adsorción-desorción. Se empleó como adsorbente la resina SP207[®] y como alimento las siguientes mezclas:

4. Materiales y procedimientos experimentales

Caldo de fermentación modelo 1: mezcla acuosa multicomponente de acetona (0,28 % en peso), butanol (1,00 % en peso), etanol (0,082 % en peso), ácido acético (0,10 % en peso), ácido butírico (0,10 % en peso) y agua (98,44 % en peso)

Caldo de fermentación modelo 2: mezcla acuosa multicomponente de acetona (0,28 % en peso), butanol (1,00 % en peso), etanol (0,082 % en peso), ácido acético (0,10 % en peso), ácido butírico (0,10 % en peso), glucosa (10,00 % en peso) y agua (88,40 % en peso)

Caldo de fermentación real: acetona (0,24 % en peso), butanol (0,73 % en peso), etanol (0,073 % en peso), ácido acético (0,12 % en peso), ácido butírico (0,14 % en peso), glucosa (0,01 % en peso), compuestos no volátiles (1,20 % en peso) y agua (97,48 % en peso).

La etapa de adsorción y desorción se realiza a 60 °C. La temperatura del condensador es 268 K. El caudal volumétrico de líquido es $1,67 \cdot 10^{-8}$ m³/s y el de aire $3,33 \cdot 10^{-6}$ m³/s. La etapa de adsorción se lleva a cabo hasta saturación y la etapa de desorción tiene una duración de 60 min. En estos experimentos no se regenera completamente el adsorbente para evitar la acumulación de sólidos no evaporables en la columna y prevenir así posibles fenómenos de desactivación. Además, trabajar con ciclos de adsorción-desorción más cortos mejorar la productividad el proceso.

Se recoge, en ciclos alternativos, muestras líquidas en el efluente de la etapa de adsorción y condensados de la etapa de desorción. Las primeras sirven para estudiar la evolución de la capacidad de adsorción con el número de ciclos. Las segundas se emplean para determinar la evolución de la composición, recuperación, producción y productividad de los productos condensados.

La concentración de orgánicos se analiza mediante GC-FID. En algunos casos, las muestras presentan sólidos no evaporables por lo que diluyen y se filtran antes de ser analizadas. En estos casos, la concentración de sólidos se determina gravimétricamente mediante evaporación a 120°C, durante un tiempo aproximado de 24 h.

5. MODELOS CINÉTICOS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN

5. MODELOS CINÉTICOS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN.

5.1. Cinética de adsorción.

Se ha empleado un modelo riguroso basado en la Ley de Fick para estudiar la dinámica de adsorción de butanol-agua sobre silicalita (Modelo I) y un modelo de fuerza impulsora lineal para describir, principalmente, los sistemas multicomponente de este trabajo (Modelo II).

5.1.1. Modelo I.

El modelo propuesto para describir la etapa de adsorción de butanol de mezclas butanol-agua se basa en los siguientes supuestos:

- (i) el patrón de flujo se describe como un modelo de flujo pistón con dispersión axial.
- (ii) la densidad del líquido, la temperatura de columna, y la velocidad del líquido intersticial se mantiene constante.
- (iii) los gradientes de concentración radial en la columna son despreciables.

(iv) La silicalita tiene una estructura de poro bidispersa, dividida en una región de macroporos y otra de microporos, representando la porosidad fuera del cristal y dentro del cristal, respectivamente. Se asume que los microporos están únicamente conectados a la superficie interna de los macroporos, así la difusión en microporos a lo largo de la coordenada radial del pellet, y el flujo de adsorción directo desde el medio líquido a la región de microporos es despreciable. Estas suposiciones son equivalentes a las consideradas en el modelo de poro bidisperso propuesto por *Peel y col. (1981)*.

(v) La transferencia de masa desde el medio líquido hasta la fase adsorbida dentro de los cristales de silicalita incluye tres etapas en serie (la adsorción en el aglomerante es despreciable): (1) transferencia de masa a través de la capa externa, (2) difusión en los macroporos llenos de líquido (3) difusión en los microporos dentro de los cristales.

(vi) La difusión en macroporos se describe mediante la ley de Fick, y la difusión en microporos se describe mediante una fuerza impulsora lineal (*Peel y col., 1981*).

El balance de masa de butanol en el líquido intersticial está descrito por:

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 x_i}{\partial z^2} - v_0 \frac{\partial x_i}{\partial z} - \frac{3}{R_p} \frac{(1 - \varepsilon_1)}{\varepsilon_1} k^{\text{lim}} \left(x_i - x_i^{\text{macro}} \Big|_{r=R_p} \right) \quad \text{Ec. (5.1)}$$

El significado de las variables del modelo y los parámetros de todas las ecuaciones se muestra en la nomenclatura incluida al final este trabajo. Las condiciones iniciales y de contorno para la ecuación anterior son:

$$\begin{aligned} t = 0 \quad 0 \leq z \leq L \quad x_i &= x_{i,\text{ini}} \\ t > 0 \quad z = L \quad \frac{\partial x}{\partial z} &= 0 \\ t > 0 \quad z = 0 \quad D_L \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right) &= -v_0 \left(x_{i,\text{fin}} - x_{i,z=0^+} \right) \end{aligned} \quad \text{Ec. (5.2)}$$

El coeficiente de transferencia de masa externa se calcula con la correlación propuesta por *Dwivedi y Upadhyay, (1987)*:

$$k^{\text{lim}} = \frac{u}{\varepsilon_1 \text{Sc}^{2/3}} \left(\frac{0,765}{\text{Re}^{0,82}} + \frac{0,365}{\text{Re}^{0,386}} \right) \quad \text{Re} = \frac{\rho_{\text{liq}} d_p u}{\mu_{\text{liq}}}; \quad \text{Sc} = \frac{\mu_{\text{liq}}}{\rho_{\text{liq}} \cdot D_{\text{m,i}}} \quad \text{Ec. (5.3)}$$

Se usa esta correlación porque supone una expresión unificada para el coeficiente de transferencia de masa en lechos empacados. Está basada en un alto número de correlaciones publicadas y es válida para números de Reynolds de partícula entre 0,01 y 15000. Los valores de Re en los experimentos de adsorción usando silicalita se sitúan entre 0,08 y 0,16.

El balance de masa en microporos se describe mediante:

$$\varepsilon_m \rho_{liq} \frac{\partial x_i^{macro}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \rho_{liq} D_p^* \frac{\partial x_i^{macro}}{\partial r} \right) - \rho_p R_b \quad \text{Ec. (5.4)}$$

La velocidad de adsorción en microporos (dentro de los cristales de silicalita) se describe mediante:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = R_b = \frac{15 D_c}{r_c^2} \left(q_i^{eq} (x_i^{macro}) - \bar{q}_i \right) \quad \text{Ec. (5.5)}$$

La variable \bar{q} es discretizada a lo largo de la coordenada radial del macroporo (partícula) al igual que x_i^{macro} . Esta variable es la concentración media adsorbida de butanol para cada posición radial en la partícula. Las condiciones iniciales y de contorno para las Ec. 5.4 y 5.5 son:

$$\begin{aligned} t = 0 \quad \forall z \quad 0 \leq r \leq R_p \quad x_i^{macro} &= x_{i,ini} \quad \bar{q} = q_i^{eq*} (x_i^{ini}) \\ t > 0 \quad \forall z \quad r = R_p \quad k_f (x_i - x_i^{macro}) &= D_p^* \left(\frac{\partial x_m}{\partial r} \right) \\ t > 0 \quad \forall z \quad r = 0 \quad \frac{\partial x_i^{macro}}{\partial r} &= 0 \end{aligned} \quad \text{Ec. (5.6)}$$

Los parámetros de modelo usados en los cálculos se presentan en la Tabla 1 y 2. El modelo completo ha sido resuelto numéricamente usando el paquete PDECOL (FORTRAN versión de 1987), un código de dominio público desarrollado por *Madsen y Sincovec* (1979), el cual usa colocación ortogonal sobre la técnica de elementos finitos. Este paquete se basa en el método de líneas y usa un procedimiento de colocación de elementos finitos para la discretización de la variable espacial z . El procedimiento de colocación reduce el sistema ecuaciones diferenciales en derivadas parciales (EDP) a un sistema semi-discreto, el cuál únicamente depende del tiempo. Para discretizar la coordenada radial en la partícula se emplean polinomios de Hermite de tercer grado (*Finlayson, 1980*).

5.1.2. Modelo II.

El modelo propuesto para describir la dinámica de adsorción en la etapa de adsorción se basa en las siguientes suposiciones:

(i) el patrón de flujo se describe como un modelo de flujo pistón con dispersión axial.

(ii) la densidad de la mezcla es constante, la temperatura de columna, y la velocidad del líquido intersticial se mantiene constante.

(iii) el volumen de poros de adsorbente tiene una estructura bidispersa, formada por macroporos y microporos (o fase adsorbida dentro de la matriz en el caso de la resina).

(iv) la difusión en microporos o fase adsorbida se describe con un modelo de fuerza impulsora lineal (LDF).

(5) la difusión en macroporos también se describe también con modelo de fuerza impulsora lineal (LDF). Esta es la principal diferencia con respecto al modelo I propuesto anteriormente.

El balance de cada compuesto i en el líquido intersticial es:

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 x_i}{\partial z^2} - \frac{u}{\varepsilon_1} \frac{\partial x_i}{\partial z} - \frac{N_i}{\varepsilon_1 \rho_{liq}} + \frac{\left(\sum_{i=1}^{i=n} N_i \right) x_i}{\varepsilon_1 \rho_{liq}} \quad \text{Ec. (5.7)}$$

donde D_L es el coeficiente de dispersión axial, u es la velocidad superficial, z es la coordenada axial, N_i es la velocidad de transferencia de masa de cada compuesto i entre el líquido intersticial y los macroporos, y n es el número de componentes. La velocidad superficial está relacionada con el gradiente de presión de acuerdo a la ecuación de Ergun:

$$-\frac{\partial P}{\partial z} = \frac{150\mu(1-\varepsilon_1)^2}{\varepsilon_1^3 d_p^2} u + \frac{1,75(1-\varepsilon_1)\rho_{liq}}{\varepsilon_1^3 d_p} u^2 \quad \text{Ec. (5.8)}$$

donde μ es la viscosidad del líquido, d_p es el diámetro de partícula. La velocidad de transferencia de materia entre el líquido intersticial y los macroporos se describe con la siguiente ecuación:

$$N_i = (1 - \varepsilon_1) \rho_{\text{liq}} \frac{6k_i^{\text{lim+macro}}}{d_p} (x_i - \bar{x}_{\text{macro},i}) \quad \text{Ec. (5.9)}$$

donde $k_i^{\text{lim+macro}}$ es el coeficiente LDF de transferencia de materia de cada componente i , x_i es la fracción de masa de cada compuesto en el líquido intersticial y \bar{x}_{macro} es la concentración media de compuesto i en macroporos. Para cada componente, el balance de masa en macroporos es:

$$\varepsilon_{\text{macro}} \rho_{\text{liq}} \frac{\partial \bar{x}_{\text{macro},i}}{\partial t} = \rho_{\text{liq}} \frac{6k_i^{\text{lim+macro}}}{d_p} (x_i - \bar{x}_{\text{macro},i}) - \rho_p k_i^{\text{micro}} (q_i^{\text{eq}}(x_i^{\text{macro}}) - \bar{q}_i) \quad \text{Ec. (5.10)}$$

donde ρ_p es la densidad de particular, $q_i^{\text{eq}}(x_i^{\text{macro}})$ es la concentración adsorbida en la entrada de los microporos en equilibrio con el líquido en macroporos, \bar{q}_i es la concentración media adsorbida en microporos y k_i^{micro} es el coeficiente de transferencia de materia LDF de macroporos a microporos. Para la isoterma de equilibrio de adsorción se emplea la ecuación de Langmuir, utilizándose en el caso de mezclas multicomponente Langmuir extendido:

$$q_i^{\text{eq}} = \frac{q_i^{\text{max}} K_{L,i} \rho_{\text{liq}} x_i^{\text{macro}}}{1 + \sum_{j=1}^n K_{L,j} \rho_{\text{liq}} x_j^{\text{macro}}} \quad \text{Ec. (5.11)}$$

Aunque el modelo también se aplica a la adsorción monocomponente empleando en este caso la ecuación de Langmuir para ads. El balance de masa en microporos para compuesto es:

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = k_i^{\text{micro}} (q_i^{\text{eq}} - \bar{q}_i) \quad \text{Ec. (5.12)}$$

Las siguientes condiciones de contorno se emplean en este modelo:

$$\begin{aligned} z = 0 \quad u\rho &= \frac{Q_{\text{liq}}}{S_{\text{lecho}}} \rho_{\text{liq}} \\ z = L \quad P &= P_{\text{atm}} \end{aligned} \quad \text{Ec. (5.13)}$$

$$\begin{aligned} z = 0 \quad -\varepsilon_1 D_L \frac{\partial x_i}{\partial z} + u(x_i - x_i^{\text{alim}}) &= 0 \\ z = L \quad \frac{\partial x_i}{\partial z} &= 0 \end{aligned} \quad \text{Ec. (5.14)}$$

donde Q_{liq} es el caudal de alimento, S_{lecho} es la sección de columna. Las condiciones iniciales son:

$$t = 0 \quad \forall z \quad 0 \leq r \leq R_p \quad x_i^{\text{macro}} = x_{i,\text{ini}} \quad \bar{q} = q_i^{\text{eq}}(x_i^{\text{ini}}) \quad \text{Ec. (5.15)}$$

$$t = 0 \quad \forall z \quad P = P_{\text{atm}} \quad \text{Ec. (5.16)}$$

El modelo completo se resuelve mediante colocación ortogonal sobre el método de elementos finitos, con polinomios de Hermite de tercer grado. El sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias es integrado con el paquete ODEPACK (*Hindmarsh 2016*).

5.2. Cinética de desorción.

El modelo propuesto es teórico y está basado en ecuaciones de conservación de masa, energía y cantidad de movimiento. Los gradientes radiales de concentración y temperatura son despreciables. De acuerdo a los resultados experimentales, se asume que el único compuesto ligado es el butanol y el resto de compuestos son no ligados. La ecuación diferencial para el balance de masa total en el volumen intersticial es (1 = butanol, 2 = inerte gas, 3 = agua, 4 = acetona, 5 = etanol, 6 = ácido butírico, 7 = ácido acético):

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z}(uC) - \left(\sum_{i=1}^7 N_i^{\text{no ligado}} + N_1^{\text{ligado}} \right) \quad \text{Ec. (5.17)}$$

$N_i^{\text{no ligado}}$ es la velocidad de transferencia de materia del compuesto no ligado i entre la fase de gas y líquida. N_i^{ligado} es la velocidad de transferencia de materia de butanol entre la fase gas y la fase adsorbida. $N_2^{\text{no ligado}}$, N_2^{ligado} y N_7^{ligado} junto con las correspondientes concentraciones $q_2^{\text{no ligado}}$, q_2^{ligado} , q_3^{ligado} , q_4^{ligado} , q_5^{ligado} , q_6^{ligado} , q_7^{ligado} se fijan en 0, tanto en esta ecuación como en las siguientes. La Ec. (5.17) ya ha sido propuesta en la literatura (sin $N_i^{\text{no ligado}}$) para la simulación de columnas PSA (*Silva y Rodrigues, 2001*). La ecuación de estado de la fase gas es la ley de los gases ideales ($C = P/RT_g$).

El balance de cantidad de movimiento se describe con la ecuación de Ergun.

$$-\frac{\partial P}{\partial z} = \frac{150\mu_g(1-\varepsilon_1)^2}{\varepsilon_1^3 d_p^2} u + \frac{1,75(1-\varepsilon_1)\rho_g}{\varepsilon_1^3 d_p} u^2 \quad \text{Ec. (5.18)}$$

El balance de masa diferencial de todos los componentes en la fase gas es:

$$\varepsilon \frac{\partial(Cy_i)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z}(u C y_i) + D_L \varepsilon \frac{\partial}{\partial z} \left(C \frac{\partial y_i}{\partial z} \right) - (N_i^{\text{no ligado}} + N_i^{\text{ligado}}) \quad \text{Ec. (5.19)}$$

D_L se estima considerando el número de Peclet ($u d_p/D_L/\varepsilon$) propuesto por *Suzuki 1990* para partículas más pequeñas que 1-2 mm y números de $Sc \cdot Re_p$ ($u d_p/D_m$) mayores que 1:

$$D_L = \frac{u}{1,2 \cdot 10^3 \varepsilon_1} \quad \text{Ec. (5.20)}$$

donde D_L y u están en unidades del sistema internacional.

El balance de calor en el gas es:

$$\varepsilon C c_{v,g} \frac{\partial T_g}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2} - c_{p,g} \frac{\partial}{\partial z} (u C T_g) - \frac{2h_w}{r_w} (T_g - T_{\text{pared}}) + \frac{3}{R_p} (1-\varepsilon_1) h_{sg} (T_s - T_g) \quad \text{Ec. (5.21)}$$

La temperatura de la pared (T_{pared}) se considera constante e igual al valor de la temperatura del lecho a tiempos largos en la etapa de regeneración ($T_{\text{des fin}}$). El coeficiente de dispersión axial térmica (λ) se estima con la correlación propuesta por *Nakayama y col., (2006)* para bajos números de Peclet (<100):

$$\frac{\lambda}{k_g} = 0.00232 \cdot Pe^2 \quad Pe = \frac{\rho_g c_{p,g} u d_p}{M_{w,g} k_g} \quad \text{Ec. (5.22)}$$

El valor de Pe en este sistema es 2,5. El coeficiente de transferencia de calor de la fase gas al sólido (h_{sg}) se calcula con la correlación de *Wakao y Funazkri 1978* adecuada al límite de número de Reynolds bajos:

$$h_{sg} = \frac{k_g}{d_p} (2 + 1,1 Pr^{1/3} Re^{0,6}) \quad \text{Ec. (5.23)}$$

Los valores de Re y Pr son 3,4 y 0,7 respectivamente. El balance de calor en el adsorbente es:

$$\left(\varepsilon_m C c_{v,g} + \rho_p c_{p,s} + \rho_p \sum_{i=1}^3 (q_i^{noligado} + q_i^{ligado}) M_{w,i} c_{p,Li} \right) \frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{\sum_{i=1}^7 \left[N_i^{noligado} (-\Delta H_i^{noligado}) + N_i^{ligado} (-\Delta H_i^{ligado}) \right]}{1 - \varepsilon} - \frac{3}{R_p} h_{sg} (T_s - T_g) \quad \text{Ec. (5.24)}$$

El valor de $\Delta H_i^{noligado}$ se calcula aplicando la ley de van't Hoff a la correspondiente ecuación de Antoine para la presión de vapor ($\log p_{v,i} \text{ (mmHg)} = A_i - B_i / (T - 273 + C_i)$) (Tabla 5.4). El valor de ΔH_i^{ligado} se calcula de las isotermas de equilibrio de adsorción experimentales para butanol en fase vapor.

En los experimentos de regeneración empleando mezclas butanol-agua silicalita como adsorbente, se aplica la ley de Raoult al líquido no ligado para simplificar el modelo, quedando la velocidad de transferencia de materia de los compuestos no ligados igual:

$$N_i^{noligado} = \frac{3}{R_p} (1 - \varepsilon_1) \frac{k_i^{lim}}{RT_s} \left(P y_i - p_{v,i}(T_s) \frac{q_i^{noligado}}{\sum_{i=1}^7 q_i^{ligado}} \right) \quad \text{Ec. (5.25)}$$

donde la función $p_{v,i}(T)$ es la ecuación de Antoine correspondiente. Sin embargo, el modelo se ha desarrollado posteriormente para simular experimentos de regeneración con mezclas multicomponente. Para ello, se introduce el modelo de UNIQUAC que permite calcular las presiones de vapor de cada uno de los compuestos no ligado. Esta versión del modelo cinético de regeneración se emplea para simular los experimentos con resina SP207® y carbón activado F400®.

Como primera aproximación se asume que el líquido no ligado vaporiza en la superficie de la partícula, migrando desde el interior hacia la superficie por capilaridad (McCabe y Smith, 1976). El coeficiente de transferencia externa se calcula con la Ec. (5.3). El balance de masa de los componentes no ligado es:

$$\frac{dq_i^{noligado}}{dt} = \frac{N_i^{noligado}}{(1-\varepsilon)\rho_p} \quad \text{Ec. (5.26)}$$

La velocidad de transferencia de masa de butanol no ligado entre el gas y el sólido, y el balance de masa para en butanol no ligado son:

$$\left. \begin{aligned} N_1^{ligado} &= (1-\varepsilon)k_{s,1}\rho_p \left(q^*(Py_1, T_s) - q_1^{ligado} \right) \\ \frac{dq_1^{ligado}}{dt} &= \frac{N_i^{noligado}}{(1-\varepsilon)\rho_p} \end{aligned} \right\} \quad \text{Ec. (5.27)}$$

Donde k_s es un coeficiente de transferencia de masa de butanol entre la fase gas y la fase adsorbida. La función $q^*(Py_1, T_s)$ es la isoterma de equilibrio de adsorción de butanol en fase vapor descrita por la ecuación de Langmuir. La dependencia de la temperatura es (Delage y col., 2000):

$$k_{s,1} = k_{s,0,1} \exp\left(\frac{0,45\Delta H_1^{ligado}}{RT_s}\right) \quad \text{Ec. (5.28)}$$

Las condiciones de contorno para las variables dependiente son derivadas espaciales (P , y_i y T_g) son:

$$\left. \begin{aligned} z=0 \quad uC - \frac{Q^{alim}}{S_{lecho}} \frac{P_{atm}}{RT_g^{alim}} &= 0 \\ z=L \quad P - P_{atm} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad \text{Ec. (5.29)}$$

$$\left. \begin{aligned} z=0 \quad -\varepsilon D_L C \frac{\partial y_i}{\partial z} + uC y_i - \frac{Q^{alim}}{S_{lecho}} \frac{P_{atm}}{RT_g^{alim}} y_i^{alim} &= 0 \\ z=L \quad \frac{\partial y_i}{\partial z} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad \text{Ec. (5.30)}$$

$$\left. \begin{aligned} z=0 \quad -\lambda \frac{\partial T_g}{\partial z} + uC c_{p,g} T_g - \frac{Q^{alim}}{S_{lecho}} \frac{P_{atm}}{RT_g^{alim}} c_{p,g} T_g^{alim} &= 0 \\ z=L \quad \frac{\partial T_g}{\partial z} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad \text{Ec. (5.31)}$$

Condiciones iniciales para los experimentos de regeneración con silicalita:

$$\begin{aligned}
 t = 0 \quad \forall z \quad P = P_{\text{atm}} \quad T_g = T_{\text{ini}} \quad T_s = T_{\text{ini}} \quad y_1 = y_3 = 0 \quad y_2 = 1 \\
 q_1^{\text{ligado}} = q^* (x_{\text{ButOH}}^{\text{alim}}) / M_{w,1} \quad q_1^{\text{no ligado}} = (m_0 - q_1^{\text{ligado}} M_{w,1} W) x_{\text{ButOH}}^{\text{alim}} / (M_{w,1} W) \quad \text{Ec. (5.32)} \\
 q_3^{\text{no ligado}} = (m_0 - q_1^{\text{ligado}} M_{w,1} W) (1 - x_{\text{ButOH}}^{\text{alim}}) / (M_{w,3} W)
 \end{aligned}$$

Condiciones iniciales para los experimentos de regeneración con resina:

$$\begin{aligned}
 t = 0 \quad \forall z \quad P = P_{\text{atm}} \quad T_g = T_{\text{ini}} \quad T_s = T_{\text{ini}} \quad y_1 = y_3 = 0 \quad y_2 = 1 \\
 q_1^{\text{ligado}} = q^* (x_1^{\text{alim}}) / M_{w,1} \quad q_1^{\text{no ligado}} = (m_0 x_1^{\text{lecho ini}} - q_1^{\text{ligado}} M_{w,1} W) / (M_{w,1} W) \quad \text{Ec. (5.33)} \\
 q_i^{\text{no ligado}} = (m_0 x_i^{\text{lecho ini}}) / (M_{w,3} W)
 \end{aligned}$$

La masa total de líquido retenido en la columna inicialmente es m_0 . Se asume que la columna es previamente saturada con una mezcla acuosa de concentración de orgánicos conocida (x_i^{alim}). La concentración de cada compuesto inicialmente en la columna se calcula a partir de las curvas de rotura de la etapa de adsorción. La concentración de los compuestos no ligados en la columna se corresponde con la anterior ($x_i^{\text{lecho ini}}$). En el caso de butanol, que está presente como líquido ligado y no ligado, para determinar la concentración del líquido no ligado se resta a la masa de butanol total en la columna la masa de butanol adsorbido.

Finalmente, la masa total de líquido en la columna a cualquier tiempo se calcula con la ecuación:

$$m = S_{\text{lecho}} (1 - \varepsilon_1) \rho_p \sum_{i=1}^7 \left(M_{w,i} \int_0^L (q_i^{\text{no ligado}} + q_i^{\text{ligado}}) dz \right) \quad \text{Ec. (5.34)}$$

El modelo se resuelve numéricamente usando el paquete PDECOL (Madsen y Sincovec, 1979).

5. Modelos cinéticos de adsorción y desorción

Tabla 5.1. Propiedades y parámetros de transporte en el modelo de adsorción.

Adsorción	
^a Difusividad molecular (D_m) butanol-agua,	$9,6 \cdot 10^{-10}$ m ² /s a 298 K $1,7 \cdot 10^{-9}$ m ² /s a 323 K
^a Difusividad molecular (D_m) acetona-agua,	$9,9 \cdot 10^{-10}$ a 298 K
^a Difusividad molecular (D_m) etanol-agua,	$1,1 \cdot 10^{-9}$ a 298 K
^a Difusividad molecular (D_m) ácido acético-agua,	$1,1 \cdot 10^{-9}$ a 298 K
^a Difusividad molecular (D_m) ácido butírico-agua	$7,3 \cdot 10^{-10}$ a 298 K
viscosidad líquido, μ_{liq}	$1 \cdot 10^{-3}$ Pa s
Densidad líquido, ρ_{liq}	997 kg/m ³ a 298 K
^b difusividad de butanol en silicalita, D_c	$4,6 \cdot 10^{-13}$ m ² /s

^a Estimado con AspenPlus®.

^b *Lin and Ma, (1988)*

Tabla 5.1 cont. Propiedades y parámetros de transporte en el modelo de desorción.

Desorción	
^a Viscosidad de gas, μ_g	$1,8 \cdot 10^{-5}$ Pa s
^a Conductividad de gas, k_g	0,026 W/(m K)
^a Capacidad de calor gas, P constante, $c_{p,g}$	29 J mol/ K
^a Capacidad de calor gas, V constante, $c_{p,v}$	20,7 J mol/ K
^a Difusividad en mezcla gaseosa, $D_{mg,1}$	$9,4 \cdot 10^{-6}$ m ² /s a 298 K
^a Difusividad en mezcla gaseosa, $D_{mg,2}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$ m ² /s a 298 K
^a Difusividad en mezcla gaseosa $D_{mg,3}$	$2,35 \cdot 10^{-5}$ m ² /s a 298 K
^a Capacidad de calor de vapor, $c_{p,g1}$	107,8 J/(mol K)
^a Capacidad de calor de vapor, $c_{p,g2}$	29 J/(mol K)
^a Capacidad de calor de vapor, $c_{p,g3}$	33,6 J/(mol K)
^a Capacidad de calor de líquido, $c_{p,L1}$	2446 J/(kg K)
^a Capacidad de calor de líquido, $c_{p,L3}$	4184 J/(kg K)
^c Parámetro Antoine A_1	7,5245
^c Parámetro Antoine B_1	1395,14
^c Parámetro Antoine C_1	182,739
^c Parámetro Antoine A_3	7,99084
^c Parámetro Antoine B_3	1687,54
^c Parámetro Antoine C_3	230,17
Peso molecular, $M_{w,ButOH}$	$74 \cdot 10^{-3}$ kg/mol
^c Peso molecular, $M_{w,aire}$	$29 \cdot 10^{-3}$ kg/mol
^c Peso molecular, $M_{w,agua}$	$18 \cdot 10^{-3}$ kg/mol
Peso molecular, $M_{w,EtOH}$	$46 \cdot 10^{-3}$ kg/mol
Peso molecular, $M_{w,acet}$	$58 \cdot 10^{-3}$ kg/mol
^c Peso molecular, $M_{w,AA}$	$60 \cdot 10^{-3}$ kg/mol
Peso molecular, $M_{w,AB}$	$88 \cdot 10^{-3}$ kg/mol
Capacidad de calor del adsorbente, $c_{p,s}$	1000 J/(kg K)
^c Eficiencia compresor, η_c	0,85
Exponente politropico, k	1,4
Presión atmosférica, P_{atm}	94000 Pa (laboratorio)

^a Estimado con AspenPlus®.

^b *Lin and Ma, (1988)*.

^c *Poling y col., (2001)*

6. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

6. CARACTERIZACIÓN DE LOS ADSORBENTES.

Los adsorbentes comerciales empleados en este trabajo se someten a diversas técnicas de caracterización para definir sus características más importantes. La Tabla 6.1 recoge un resumen de las principales propiedades físico-químicas de los adsorbentes.

Tabla 6.1. Resumen de las propiedades de los adsorbente.

Adsorbente	d_p (μm)	ρ_p (kg/m^3)	ε_l	S_{BET} (m^2/g)	V_{micro} (cm^3/g)	$V_{\text{meso+macro}}$ (cm^3/g)	Si/Al
Pellets de silicalita	375	1186	0,38	371	0,15	0,35	∞
Resina SP207 [®]	375	650	0,33	557,6	-	0,93	-
Carbón activado F400 [®]	375	770	0,42	998	0,28	0,46	-

El termino d_p es el diámetro de partícula, ρ_p es la densidad de partícula obtenida a partir de la porosimetría de Hg, ε_l es la porosidad de lecho, S_{BET} es la superficie específica obtenida a partir de isoterma de N_2 a 77K aplicando el método BET, V_{micro} es el volumen de microporos a partir de la isoterma N_2 a 77 K aplicando el método *t-plot*, $V_{\text{meso+macro}}$ es el volumen de meso y macroporos obtenido a partir de la porosimetría de mercurio y *Si/Al* es la relación molar de silicio a aluminio determinada a partir del análisis FRX.

6.1. Pellets de silicalita-1.

6.1.1. Isotherma de adsorción de N₂ a 77 K.

En la Figura 5.1 se presenta la isoterma de adsorción de N₂ a 77 K para los pellets de silicalita-1 empleados. Se ha obtenido una isoterma tipo I propia de materiales microporosos. A elevadas presiones relativas se aprecia un aumento acusado del volumen adsorbido debido a que el material está aglomerado y el nitrógeno condensa entre los cristales de silicalita.

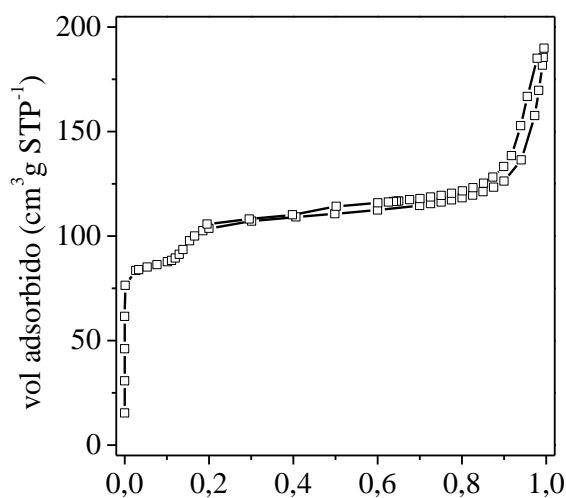


Figura 6.1. Isothermas de N₂ para los pellets de silicalita-1.

6.1.2. Porosimetría de Hg.

El volumen de intrusión de Hg se presenta en la Figura 5.2:

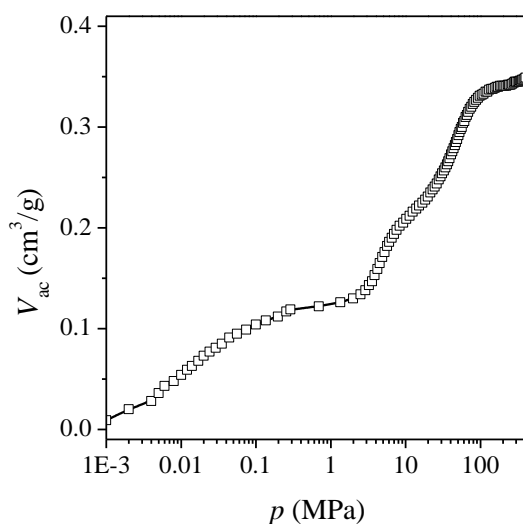


Figura 6.2. Volumen de Hg introducido en los pellets de silicalita-1.

La distribución de tamaño de poro se presenta en la Figura 5.3. La muestra presenta varios máximos en la distribución de tamaños de poro; uno a radios de poro de 20 nm dentro del rango de los mesoporos, y otros dos a 110 y 100000 nm respectivamente propios de los macroporos. Esta estructura porosa jerarquizada mejora las propiedades de transporte hacia los cristales de zeolita.

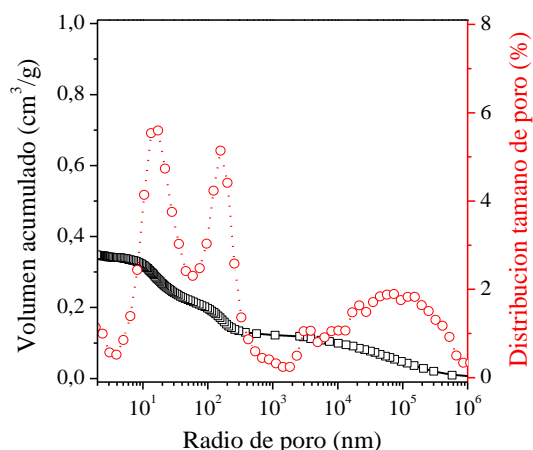


Figura 6.3. Distribución de tamaño de poro en los pelles de silicalita-1.

6.1.3. Fluorescencia de rayos X (FRX)

La composición química de los pellets de silicalita determinada mediante FRX aparece en la Tabla 6.2. Los datos indican que la muestra es prácticamente silíceo. La presencia de óxidos de otros metales indica la naturaleza del aglomerante que en este caso y por su composición podría ser una arcilla.

Tabla 6.2. Composición de los pellets de silicalita-1.

Oxido	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	FeO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	CaO	K ₂ O
% peso	90,76	2,84	2,24	0,97	1,54	0,8	0,75	0,09

6.1.4. Difracción de rayos X (DRX)

Se presenta el difractograma de rayos X para los pellets de silicalita-1 en la Figura 6.4. Se observa que la estructura de la silicalita es tipo MFI y la muestra presenta una elevada cristalinidad ya que no presenta fases cristalinas de otras estructuras.

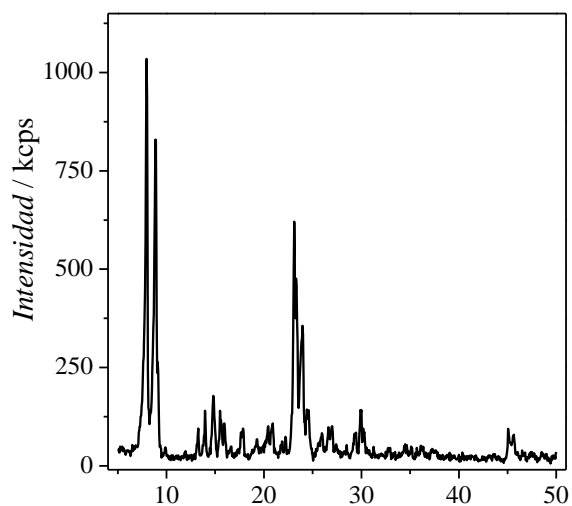


Figura 6.4. Difractograma de rayos X

6.1.5. Microscopia de barrido electrónico (SEM).

Se presentan las microfotografías de la silicalita en la Figura 6.5, observándose cristales cúbicos característicos de materiales con estructura MFI con un tamaño medio de cristal de $8\mu\text{m}$ (Figura 6.5(a)).

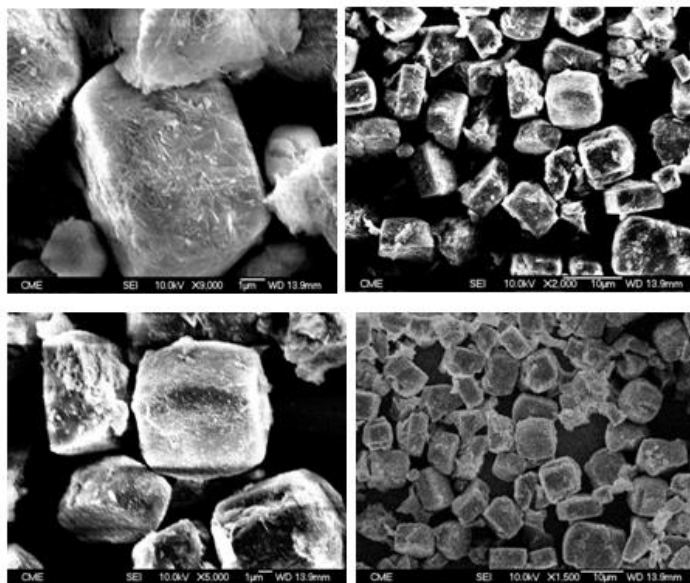


Figura 6.5. Microfotografías de los cristales de silicalita-1 (a, b, c y d de izquierda a derecha y de arriba abajo).

6.2. Resina Sepabeads SP-207

6.2.1. Porosimetría de Hg.

En la Figura 6.6 se representa el volumen de Hg intruido en la resina en función de la presión aplicada. Se observa cómo cuanto mayor es la presión, mayor es el volumen de Hg que accede a los poros del material.

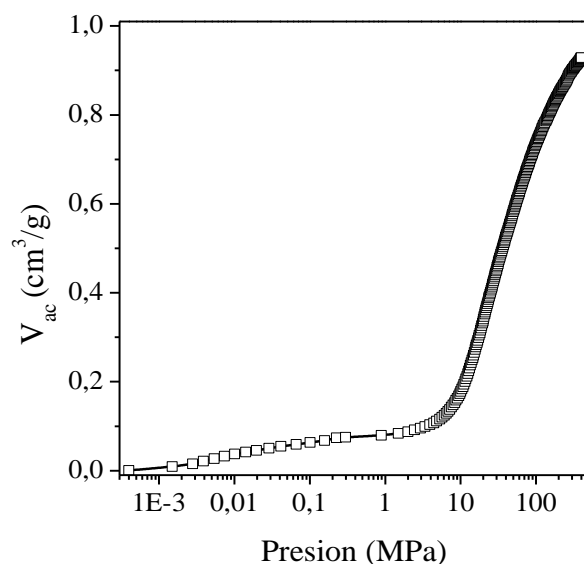


Figura 6.6: Curva de volumen de Hg intruido en función de la temperatura para la resina SP207®.

La muestra presenta un máximo en la distribución de tamaños de poro entre los 10-100 nm dentro del intervalo de los mesoporos y los macroporos (Figura 6.7). Este tamaño de poro elevado favorece la difusión de moléculas al interior de su estructura.

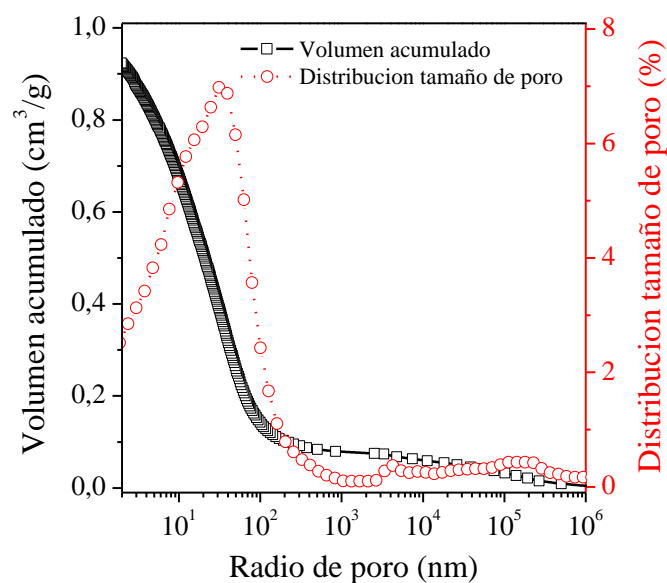


Figura 6.7: Distribución del tamaño de poro en la resina SP-207®

6.3. Carbón activado Filtrasorb® 400.

6.3.1. Porosimetría de Hg.

Se representa el volumen de Hg intruido en el carbón activado en función de la presión aplicada (Figura 6.8). En la distribución de tamaño de poro aparecen máximos en la región de macroporos 100-1000 nm y en la de 10000-100000 nm (Figura 6.9).

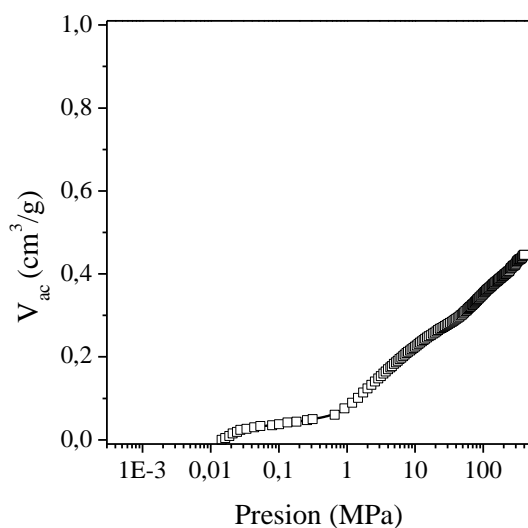


Figura 6.8: Distribución del tamaño de poro en el carbón F400®.

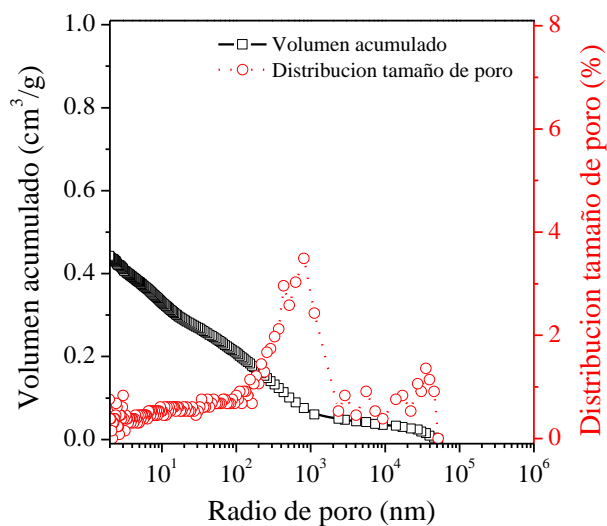


Figura 6.9: Distribución del tamaño de poro en el carbón F400®.

7. PROCESO DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN CON PELLETS DE SILICALITA COMO ADSORBENTE

7. PROCESO DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN CON PELLETS DE SILICALITA COMO ADSORBENTE.

7.1. Determinación del volumen muerto del sistema.

Para resolver los balances de materia y describir la dinámica del sistema es necesario determinar el volumen muerto de la instalación. Para tal fin, la columna de la Instalación A se llena de bolas de vidrio en lugar de adsorbente. Las bolas de vidrio tienen una geometría esférica con un tamaño de partícula ($250\ \mu\text{m}$) similar al del adsorbente. Se realizan dos curvas de rotura empleando una disolución de 2 % en peso de butanol en agua a diferente caudal de alimentación (Figura 7.1).

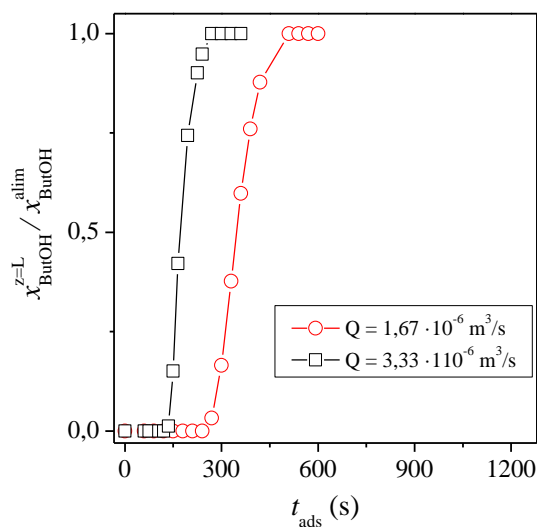


Figura 7.1. Curvas de rotura de butanol sobre la columna cargada con bolas de vidrio.

El volumen muerto se ha calculado a partir del valor experimental del tiempo estequiométrico (\bar{t}) medido:

$$V_m = Q_{liq} \bar{t} = Q_{liq} \left(t^{sat} - \int_0^{t^{sat}} \frac{x_i^{z=L}}{x_i^{alim}} dt \right) \quad \text{Ec. (7.1)}$$

donde Q_{liq} es el caudal volumétrico, $x_i^{z=L}$ es la fracción de masa de butanol en el líquido a la salida de la columna, el súper índice *alim* denota concentración en el alimento, y t^{sat} es el tiempo requerido para que la concentración de butanol a la salida del lecho sea igual a la de entrada. El volumen muerto calculado fue de $5,96 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$.

7.2. Adsorción en fase líquida.

7.2.1. Curvas de rotura monocomponente.

Se realizan experimentos de adsorción de butanol consecutivos sobre pellets de silicalita, empleando mezclas butanol-agua con diferente composición. Estos experimentos se realizan en la Instalación A. La descripción detallada de este tipo de experimento y de la instalación se encuentra en la *Sección 4.3*. Las condiciones experimentales de cada experimento se recogen en la Tabla 7.4 y las curvas de rotura obtenidas en cada experimento se muestran en la Figura 7.2.

Tabla 7.1. Condiciones experimentales y capacidad de adsorción de butanol sobre pellets de silicalita a 298 K y 323 K.

Exp	$x_{\text{ButOH}}^{\text{alim}} 10^2$ (kg/kg)	$x_{\text{ButOH}}^{\text{ini}} 10^2$ (kg/kg)	T_{ads} (K)	$Q_{\text{liq}} 10^8$ (m ³ /s)	$\Delta q_{\text{ButOH}}^{\text{eq}} 10^3$ (298K) (kg/kg _{sil})
1	0,05	0	298	2	87,7
2	0,1	0,05	298	1	1,8
3	0,15	0,1	298	1	0,986
4	0,2	0,15	298	1	0,710
5	0,5	0,2	298	1	2,80
6	0,2	0,5	298	1	6,60
7	0,05	0	323	1	80,0
8	0,1	0,05	323	1	3,0
9	0,15	0,1	323	1	0,956
10	0,2	0,15	323	1	0,728
11	0,5	0,2	323	1	2,18
12	0,2	0,5	323	1	3,00

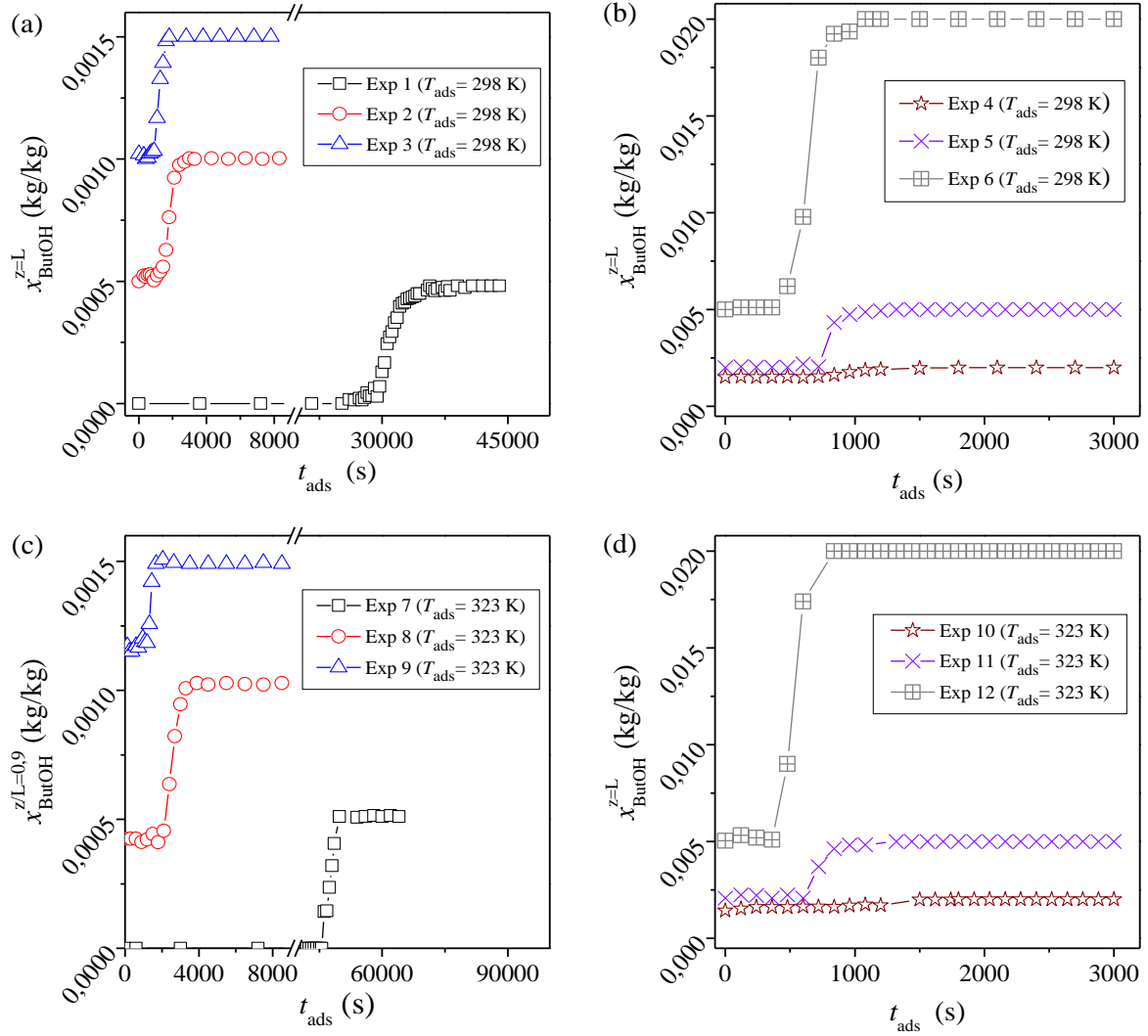


Figura 7.2. Curvas de rotura de butanol sobre pellets de silicalita. a) y b) experimentos realizados a 298 K; c) y d) experimentos realizados a 323 K.

El incremento de capacidad de adsorción de butanol en el equilibrio de un experimento a otro ($\Delta q_{\text{ButOH}}^{\text{eq}}$) se calcula mediante el siguiente balance de materia:

$$\Delta q_i^{\text{eq}} = \frac{Q_{\text{liq}} \rho_{\text{liq}} (x_i^{\text{alim}} t_i^{\text{sat}} - \int_0^{t_i^{\text{sat}}} x_i^{z=L} dt) - (V_m + V_p \cdot m_{\text{sil}}) \rho_{\text{liq}} (x_i^{\text{alim}} - x_i^{\text{ini}})}{m_{\text{sil}}} \quad \text{Ec. (7.2)}$$

donde ρ_{liq} es la densidad de la mezcla (asumiendo que su valor es constante en el intervalo 0-2 % kg/kg de butanol en agua, el valor empleado es 997 kg m⁻³), V_p es el volumen de poro específico del adsorbente (0,348 cm³/g; Sección 6), $x_{\text{ButOH}}^{\text{ini}}$ es la fracción de butanol inicial en el líquido, y $x_{\text{ButOH}}^{\text{alim}}$ es el valor final.

Los resultados del incremento de la capacidad de adsorción de butanol en el equilibrio para cada experimento se presentan en la Tabla 7.1. Se observa como los valores de q disminuyen bruscamente después del primer experimento, indicando que la adsorción tiene lugar principalmente en el primer experimento realizado.

7.2.2. Isotherma de adsorción monocomponente.

A partir de los resultados del balance de materia Ec. (7.2) se obtienen las isothermas de adsorción de butanol sobre los pellets de silicalita a 298 y 323 K (Figura 7.3). La isoterma presenta un carácter muy favorable, indicando que la silicalita posee una elevada afinidad por el butanol contenido en mezclas butanol-agua. Los datos experimentales se ajustaron satisfactoriamente al modelo de Redlich-Peterson:

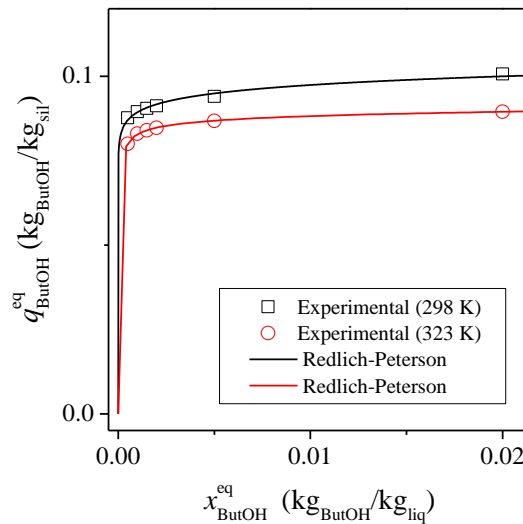


Figura 7.3. Isothermas de adsorción de butanol en fase líquida sobre pellets de silicalita a 298 K y 323 K.

$$T = 298 \text{ K} \quad q_{\text{ButOH}}^{\text{eq}} \left(\text{kg}_{\text{ButOH}} / \text{kg}_{\text{sil}} \right) = \frac{3 \cdot 10^5 x}{1 + 2,91 \cdot 10^6 x^{0,9625}} \quad \text{Ec. (7.3)}$$

$$T = 323 \text{ K} \quad q_{\text{ButOH}}^{\text{eq}} \left(\text{kg}_{\text{ButOH}} / \text{kg}_{\text{sil}} \right) = \frac{3,905 \cdot 10^3 x}{1 + 4,0472 \cdot 10^4 x^{0,9804}} \quad \text{Ec. (7.4)}$$

7.3. Adsorción en fase vapor de butanol: estimación del calor de adsorción.

Se obtienen experimentalmente las isothermas de adsorción de butanol en fase vapor sobre este silicalita. Estos experimentos se realizan en la Instalación B. La instalación y el procedimiento experimental se detalla en la *Sección 4.3*. Las isothermas de adsorción de butanol en fase vapor sobre pellets de silicalita se presentan en la Figura 7.4. La parte inferior de la figura recoge la cantidad de butanol adsorbido para cada presión parcial de butanol alimentada. La parte superior indica la temperatura a la que tiene lugar el experimento de adsorción. Las isothermas experimentales se ajustan satisfactoriamente a la ecuación de Langmuir en función de la temperatura.

Tabla 7.2. Ajustes de las isothermas de butanol en fase vapor sobre carbón activado F400®.

Langmuir (Ec. (3.3))	
Parámetro	Valor
$q_{\text{ButOH}}^{\text{max}}$ ($\text{mol}_{\text{ButOH}}/\text{kg}_{\text{res}}$)	$1,176 \pm 0,013$
k_0 (Pa^{-1})	$1,36 \cdot 10^{-12} \pm 8,957 \cdot 10^{-13}$
$-\Delta H_{\text{ButOH}}^{\text{ligado}}$ (kJ/mol)	$69,78 \pm 1,60$
R^2	0,972

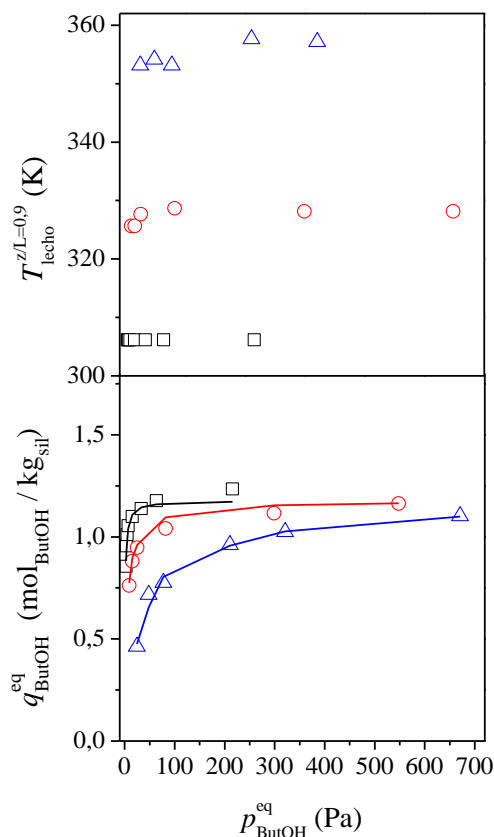


Figura 7.4. Isothermas de adsorción de butanol en fase vapor sobre pellets de silicalita. Las líneas describen el ajuste realizado con la ecuación de Langmuir.

7.4. Regeneración mediante purga con aire y temperatura.

7.4.1. Evolución de la masa y temperatura en el lecho: etapa de secado y desorción.

El objetivo de estos experimentos es estudiar la forma del perfil de masa del lecho durante la etapa de desorción y el efecto de la temperatura final de desorción ($T_{des\ fin}$) sobre el tiempo de regeneración. Se emplea la Instalación A y el procedimiento experimental se detalla en la *Sección 4.3*.

La evolución de la masa del lecho durante la etapa de desorción con aire a dos temperaturas de desorción final ($T_{des\ fin}$) diferentes se presentan en la Figura 7.5 (a) y los correspondientes perfiles de temperatura en la Figura 7.5 (b). En el perfil de masa del lecho se distinguen las tres regiones características de una etapa de regeneración con aire en lecho fijo: (i) una pérdida rápida de masa causada por el drenaje del líquido no ligado situado en tuberías e intersticios del lecho, (ii) una disminución lineal de la masa de lecho debida a la vaporización principalmente del líquido no ligado que llena los macroporos de los pellets y por último, (iii) una pérdida de masa mucho más lenta que indica la desorción del líquido ligado en los microporos de silicalita (justo después del “codo”). La notable diferencia entre la velocidad de evaporación del líquido ligado y la del no ligado da lugar al “codo” que aparece en los perfiles de masa.

La evaporación del líquido no ligado es denominada etapa de secado y la del líquido ligado etapa de desorción. El tiempo mínimo necesario para evaporar todo el líquido no ligado (justo en el “codo”) se le denomina tiempo mínimo de secado, mientras que, el tiempo empleado en evaporar el líquido ligado sería el tiempo de desorción.

Incrementar la temperatura de desorción final ($T_{des\ fin}$) conduce a mayores velocidades de evaporación en las etapas de secado y desorción (Figura 7.5 (a) y (b)). Los perfiles de temperatura presentan las dos zonas típicas en estos procesos, una disminución de la temperatura como consecuencia de la evaporación del líquido no ligado, seguido de un recalentamiento del adsorbente como consecuencia de la evaporación más lenta del líquido ligado. Se observa que, la diferencia entre la temperatura final de desorción ($T_{des\ fin}$) y la temperatura mínima registrada en lecho (T_{min}) aumenta según se incrementa la velocidad de evaporación.

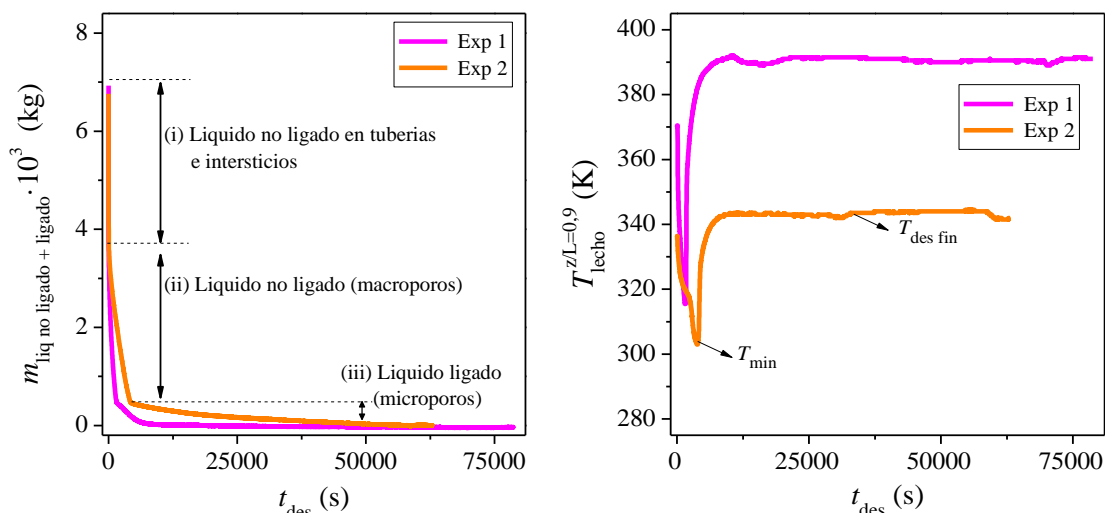


Figura 7.5. Evolución de la masa y temperatura del lecho durante la etapa de regeneración con aire empleando una mezcla butanol (2 % kg/kg)-agua con silicalita. $Q_{\text{aire}} = 11,10 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

La Figura 7.6 (a) compara el perfil de masa durante la etapa de regeneración obtenido a partir de una mezcla acuosa al 2 % kg/kg de butanol y a partir de agua pura. Los correspondientes perfiles de temperatura se presentan en la Figura 7.6 (b).

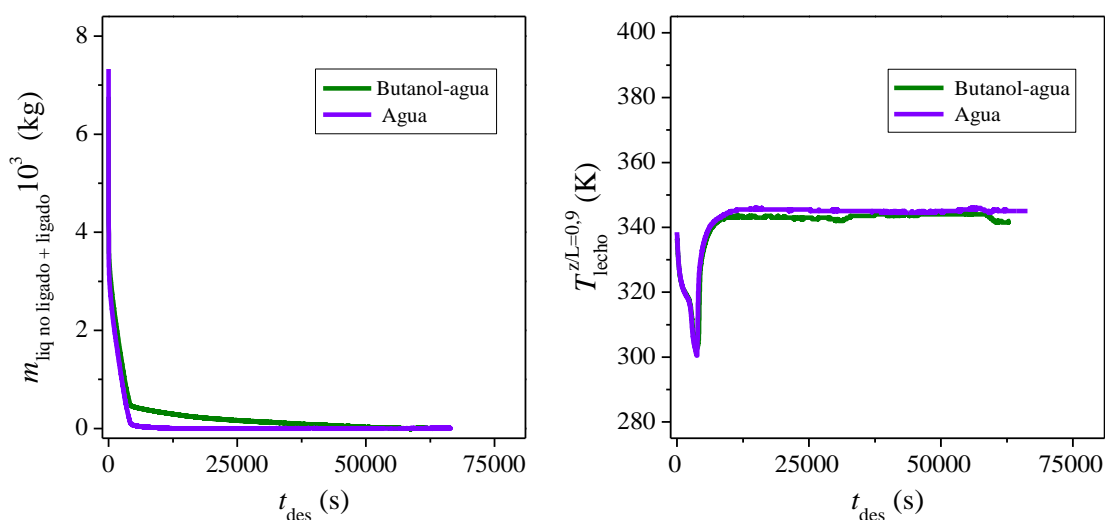


Figura 7.6. Perfiles de masa y temperatura en el lecho durante la etapa de regeneración con aire alimentando una mezcla de butanol (2 % kg/kg) -agua o agua pura ($Q_{\text{aire}} = 11,10 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$).

La velocidad de la etapa de secado de ambos perfiles es muy similar, indicando que la composición del líquido que llena los macroporos (no ligado) tiene que ser similar a la del alimento, es decir, prácticamente agua. Sin embargo, en la zona de evaporación del líquido ligado los perfiles son muy diferentes. En el caso del agua, la masa de líquido ligado es mínima comparada con la masa de líquido ligado en el caso de la mezcla butanol-agua, indicando que los microporos están principalmente llenos de butanol.

A la vista de los resultados, se han realizado experimentos de regeneración empleando temperaturas diferentes en la etapa de secado y en la etapa de desorción. Así se ha propuesto el empleo de temperaturas moderadas en la etapa de secado (ej: 343 K) que permita el uso de calor residual y reducir los requerimientos energéticos del proceso. Una vez evaporado todo el líquido no ligado en la etapa de secado, se aumentará la temperatura (ej: 403 K) para mejorar la cinética de desorción y reducir el tiempo total de regeneración (Figura 7.7).

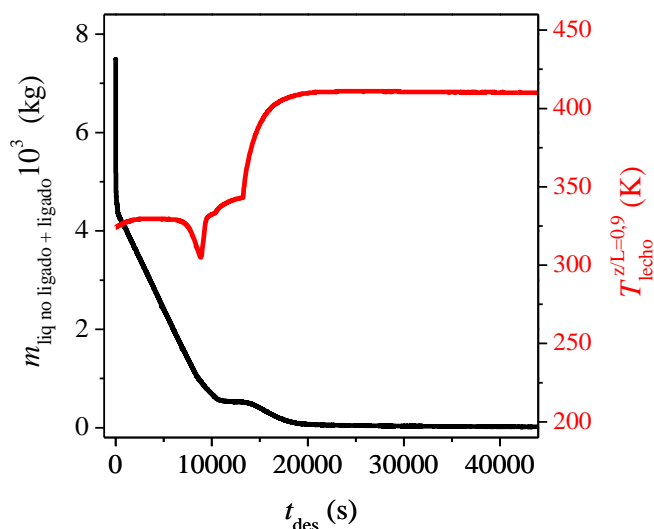


Figura 7.7. Evolución del peso y la temperatura en el lecho durante la etapa de regeneración empleando diferente temperatura para el secado y desorción. $Q_{\text{aire}} = 3.33 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

7.4.2. Composición y grado de recuperación de los productos.

Se ha estudiado la influencia del tiempo de secado (t_{sec}), del tiempo de desorción-condensación ($t_{\text{des+cond}}$), de la concentración de butanol en el alimento y de la concentración de agua en el aire de purga, sobre la composición del condensado y la recuperación de butanol (Rec_{ButOH}). Para ello, se realizan experimentos de adsorción-desorción en la Instalación A siguiendo las siguientes etapas: (i) adsorción de la mezcla alimento hasta saturación, (ii) drenaje de la columna, (iii) secado del líquido no ligado en la columna y (iv) desorción del líquido ligado. El efluente de salida de la etapa (iv) se conecta a un condensador que permite recoger los productos condensados. La composición del condensado se determina midiendo su concentración de agua mediante valoración coulombimétrica Karl-Fischer. La instalación y el procedimiento experimental se describen detalladamente en la *Sección. 3.3*. La Tabla 7.3 muestra las condiciones de operación y los resultados de pureza y recuperación de butanol en este estudio. El grado de recuperación (Rec_{ButOH}) se ha calculado mediante la Ec. (7.5), donde la masa de butanol condensada se obtiene experimentalmente y la adsorbida se estima con la isoterma de adsorción de butanol (*Sección 7.2.2*). El perfil de masa y temperatura en el lecho para los experimentos 1, 5, 6 y 7 se presenta en la Figura 7.8.

Tabla 7.3. Resultados de pureza y recuperación. a) aire sintético como agente de purga; b) aire de compresor como agente de purga.

Exp	$x_{\text{ButOH}}^{\text{alim}}$ (% kg/kg)	$Q_{\text{aire}} \cdot 10^6$ (m ³ /s)	t_{sec} (s)	$t_{\text{des+cond}}$ (s)	$x_{\text{ButOH}}^{\text{alim}}$ (% kg/kg)	Rec_{ButOH} (%)
3	2	1,67	13200	60000	93,9 ^b	55
4	2	1,67	18000	60000	93,0 ^b	45
5	2	1,67	30000	60000	92, ^b	38
6	2	1,67	78000	60000	93,0 ^b	28
7	2	1,67	13200	7200	94,0 ^b	64
8	2	1,67	13200	9000	98,0 ^a	69
9	0,5	1,67	13200	7200	94,3 ^b	61

$$Rec_{\text{ButOH}} = \frac{m_{\text{ButOH}}^{\text{cond}}}{m_{\text{ButOH}}^{\text{isoterma}}} 100 \quad \text{Ec. (7.5)}$$

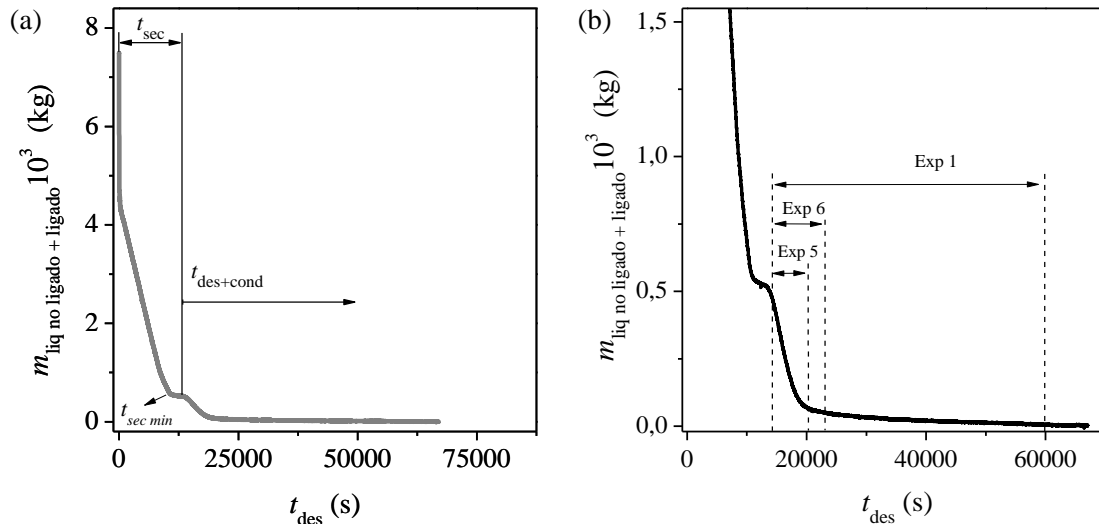


Figura 7.8. (a) Evolución de la masa y temperatura en las etapas de drenaje-secado-desorción. (b) detalle de la etapa de desorción. Tiempo de secado (t_{sec}) igual a 13200s (Exp 3, 8, 9)

Incrementar el tiempo de secado por encima del tiempo de secado mínimo ($t_{\text{sec min}}$, Figura 7.8 (a)) no afecta a la composición del condensado (Exp 3-6). Esto se debe a que todo el líquido no ligado se ha evaporado previamente. Por el contrario, sí que tiene un efecto negativo sobre el grado de recuperación, ya que se pierde parte del butanol concentrado en la etapa de secado. A la vista de los resultados, es conveniente ajustar lo máximo posible el t_{sec} al $t_{\text{sec min}}$, con el fin de asegurar la completa evaporación del componente no ligado (principalmente agua) y minimizar las pérdidas de butanol de alta pureza.

Aumentos moderados en el $t_{\text{des+cond}}$ conducen a mejoras en el grado de recuperación (Exp 7 y 8). Sin embargo, valores elevados de este parámetro producen un efecto contrario al esperado (Exp 1). A tiempos de desorción elevados la velocidad de evaporación es muy baja (Figura 7.8 (b)), lo que provoca que la presión de vapor de butanol en el efluente sea menor que la presión de saturación que le corresponde a la temperatura del condensador, perdiendo el butanol previamente condensado en la corriente de salida del condensador.

Se estudia el efecto de la humedad del aire empleado como purga sobre la pureza del butanol recuperado. Utilizando aire sintético seco, en lugar de aire de un compresor estándar, la concentración de butanol en el condensado aumenta del 94 % kg/kg al 98 % kg/kg (Exp 8). Por lo tanto, se puede concluir que la pureza del butanol adsorbido es del 98% ya que la disminución observada se debe a la condensación de la humedad del aire del compresor junto con el butanol.

Finalmente, se evalúa el efecto de la concentración de butanol en el alimento sobre la composición y recuperación del condensado (Exp 7 y 9). La composición de butanol en el condensado (94 % kg/kg) es independiente de la concentración de butanol en el alimento (0,5-2 % en peso de butanol). Estos resultados indican que con el proceso propuesto se puede aumentar la concentración de butanol entre 47-189 veces, dependiendo de la concentración de butanol en el alimento, empleando una única etapa de adsorción-desorción.

Las recuperaciones experimentales obtenidas (*Rec*) están entre el 30 y el 70% dependiendo de las condiciones del ensayo. Estas bajas recuperaciones son debidas a las pérdidas de butanol en el condensador originadas por: (i) la presión parcial de butanol en el condensador no es despreciable (asumiendo equilibrio líquido-vapor y butanol puro como condensado, sería la presión de vapor del butanol puro a 263 K y (ii) la falta de eficiencia del condensador, debido al insuficiente tiempo de contacto para alcanzar el equilibrio líquido-vapor en el mismo.

Para minimizar las pérdidas de butanol en la etapa de desorción se propone recircular la corriente de aire que abandona el condensador a la etapa de desorción, reutilizándose, así como agente de purga. Recircular la corriente de salida del condensador a la etapa de desorción implica no regenerar completamente el adsorbente en cada ciclo de adsorción-desorción. La cantidad mínima que permanecerá siempre adsorbida será la correspondiente al equilibrio de adsorción de la silicalita con una corriente gaseosa con una presión parcial de butanol igual a la de saturación de butanol a la temperatura del condensador.

Así, se estudia si esta masa que queda sin desorber se perdería en el efluente de la etapa de adsorción, realizándose un experimento de adsorción después de no regenerar completamente el adsorbente ($q_{\text{ButOH}}^{\text{ini}} = 29.5 \cdot 10^{-3} \text{ kg}_{\text{ButOH}}/\text{kg}_{\text{sil}}$). Comparándolo con otro realizado tras una regeneración completa del adsorbente (Figura 7.9), se observa que en ambos casos el efluente de la adsorción está libre de butanol hasta que aparece el frente brusco. Por tanto, el butanol remanente en la columna no se pierde en el efluente de la adsorción debido a la alta afinidad de la silicalita por el butanol.

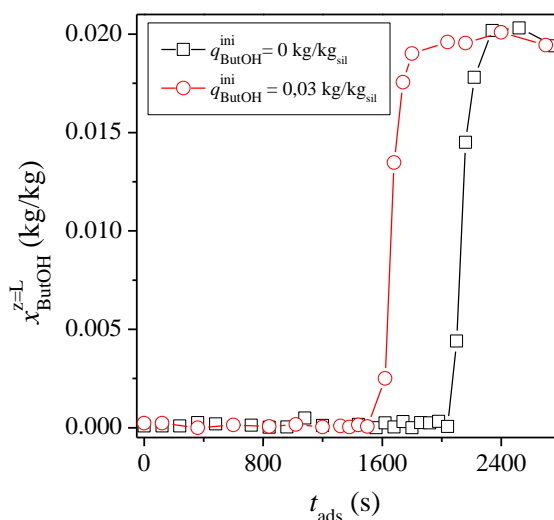


Figura 7.9. Curvas de rotura de butanol después de una regeneración completa e incompleta del adsorbente.

7.5. Estabilidad del adsorbente con el número de ciclos.

7.5.1. Evolución de la capacidad de adsorción.

En el desarrollo de la experimentación se ha observado una leve disminución de la capacidad de adsorción de butanol en los pellets de silicalita con el número de ciclos de adsorción-desorción realizados. La evolución de la capacidad de adsorción con el número de ciclos se presenta en la Figura 7.10. El adsorbente pierde capacidad de adsorción tras los primeros 50 ciclos (periodo I). La capacidad de adsorción se estabiliza rápidamente quedando una capacidad equivalente al 85 % de la inicial (periodo II). El adsorbente mantiene de nuevo sus propiedades hasta completar 100 ciclos más, a partir de los cuales, se vuelve a observar otra caída de la capacidad, pero en este caso, sin estabilización de la misma. Los últimos experimentos realizados indicaban una capacidad de adsorción equivalente al 60 % de la inicial.

El proceso de desactivación observado se atribuye a la formación de coque en el aglomerante de los pellets, motivado por las elevadas temperaturas empleadas en la etapa de desorción. Se propuso calcinar el sólido adsorbente a 823 K para estudiar la reversibilidad del proceso de desactivación. Los resultados mostraron una recuperación del 100 % de la capacidad de adsorción, aunque solo permaneció estable durante los siguientes 10 ciclos, a partir de los cuales volvió a disminuir hasta el valor previo a la calcinación.

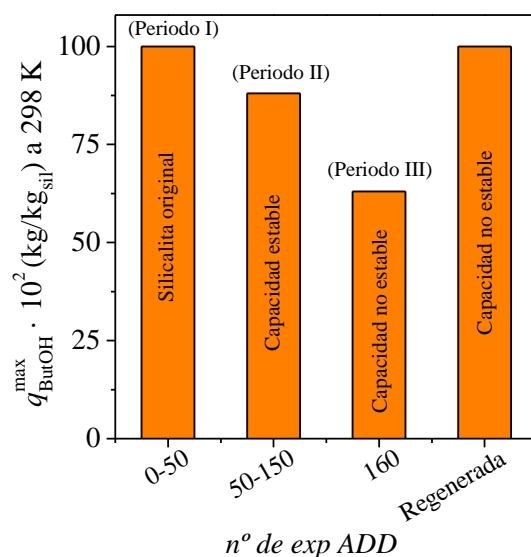


Figura 7.10. Evolución de la capacidad de adsorción de una mezcla del 2 % kg/kg de butanol en agua a 298 K con el número de experimentos de adsorción-secado-desorción.

7.6. Adsorción en fase líquida con pellets de silicalita desactivada.

7.6.1. Curvas de rotura monocomponente.

Se ha estudiado la adsorción de acetona, butanol y etanol sobre los pellets de silicalita desactivados con la capacidad estabilizada (periodo II). Para ello, se realizan experimentos de adsorción consecutivos con mezclas alimento de diferente composición. Para las mezclas butanol-agua se ha repetido el procedimiento a 298 K y 323 K. Para acetona y etanol solo se realizan experimentos a 298 K. Las condiciones experimentales aparecen en la Tabla 7.4 y las curvas de rotura se presentan en la Figura 7.12. Aplicando el balance de materia descrito por la Ec. (7.2)) se calcula la capacidad de adsorción par cada compuesto en el equilibrio (Tabla 7.4).

7. Silicalita

Tabla 7.4. Condiciones experimentales y capacidad de adsorción de butanol en el equilibrio sobre pellets de silicalita desactivada a 298 K y 323 K.

Exp	Sistema	T_{ads} (K)	x_i^{alim} (% kg/kg)	x_i^{ini} (% kg/kg)	$Q_{liq} 10^8$ (m ³ /s)	$\Delta q_i^{eq} 10^3$ (298K) (kg/kg _{sil})
1	ButOH-Agua	298	0,05	0	2	79,2
2	ButOH-Agua	298	0,1	0,05	1	2,0
3	ButOH-Agua	298	0,15	0,1	1	1,5
4	ButOH-Agua	298	0,2	0,15	1	1,7
5	ButOH-Agua	298	0,5	0,2	1	0,2
6	ButOH-Agua	298	2	0,5	1	5,3
7	ButOH-Agua	323	0,05	0	2	68,5
8	ButOH-Agua	323	0,1	0,05	1	3,5
9	ButOH-Agua	323	0,15	0,1	1	0,6
10	ButOH-Agua	323	0,2	0,15	1	0,9
11	ButOH-Agua	323	0,5	0,2	1	1,2
12	ButOH-Agua	323	2	0,5	1	0,1
13	Acet-Agua	298	0,05	0	1	35,8
14	Acet-Agua	298	0,1	0,05	1	9,9
15	Acet-Agua	298	0,15	0,1	1	3,1
16	Acet-Agua	298	0,2	0,15	1	3,5
17	Acet-Agua	298	0,5	0,002	1	6,5
18	Acet-Agua	298	1	0,5	1	1,3
19	Acet-Agua	298	2	1	1	1,9
20	EtOH-Agua	298	0,05	0	2	3,2
21	EtOH-Agua	298	0,1	0,05	1	2,3
22	EtOH-Agua	298	0,15	0,1	1	2,5
23	EtOH-Agua	298	0,2	0,15	1	1,8
24	EtOH-Agua	298	0,5	0,2	1	14,5
25	EtOH-Agua	298	2	0,5	1	19,6

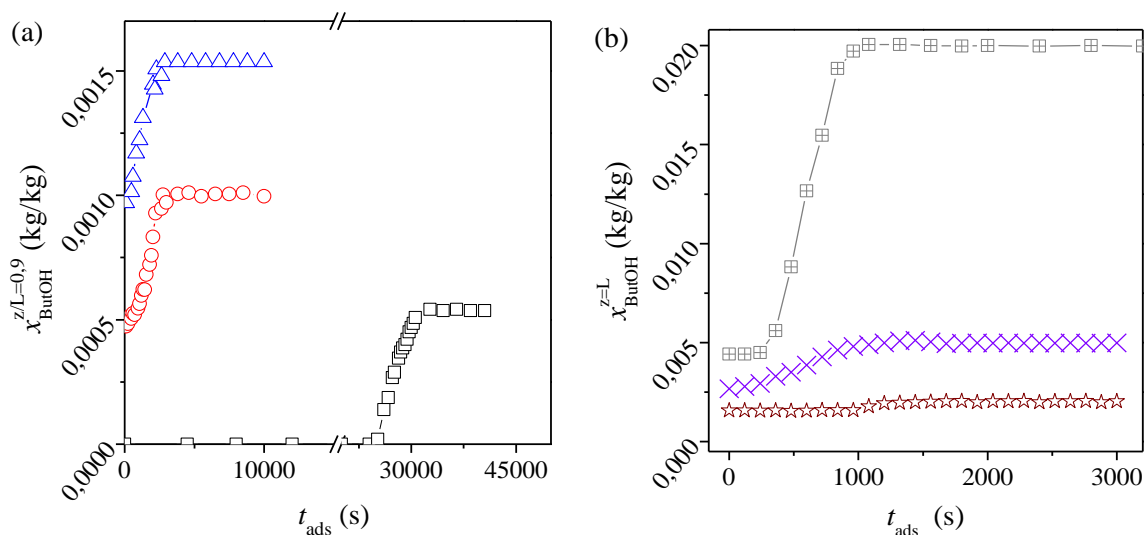


Figura 7.11. Curvas de rotura de butanol sobre silicalita desactivada. a 298 K

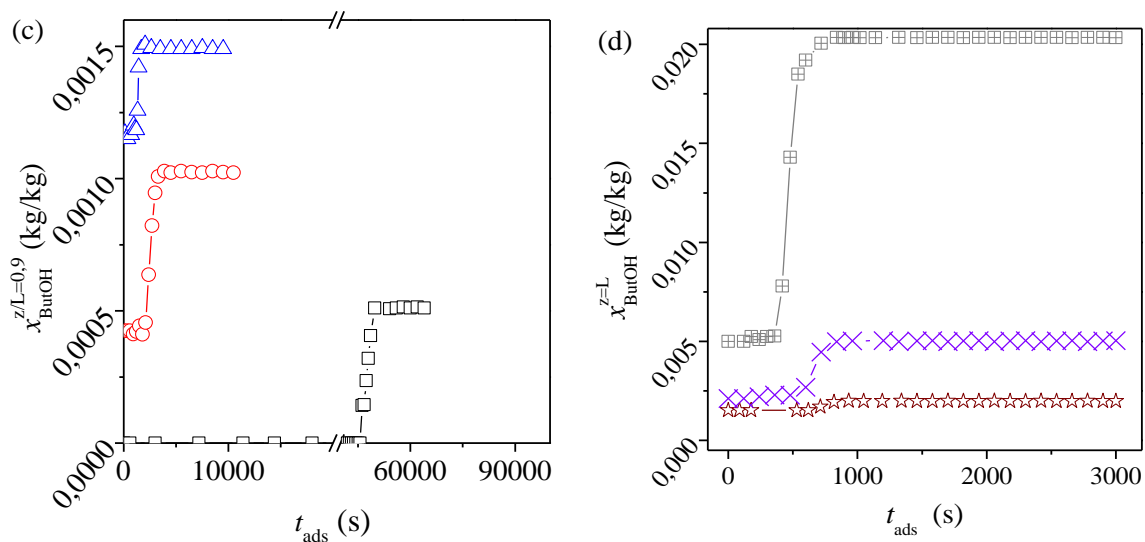


Figura 7.12. Curvas de rotura de butanol sobre silicalita desactivada a 323 K.

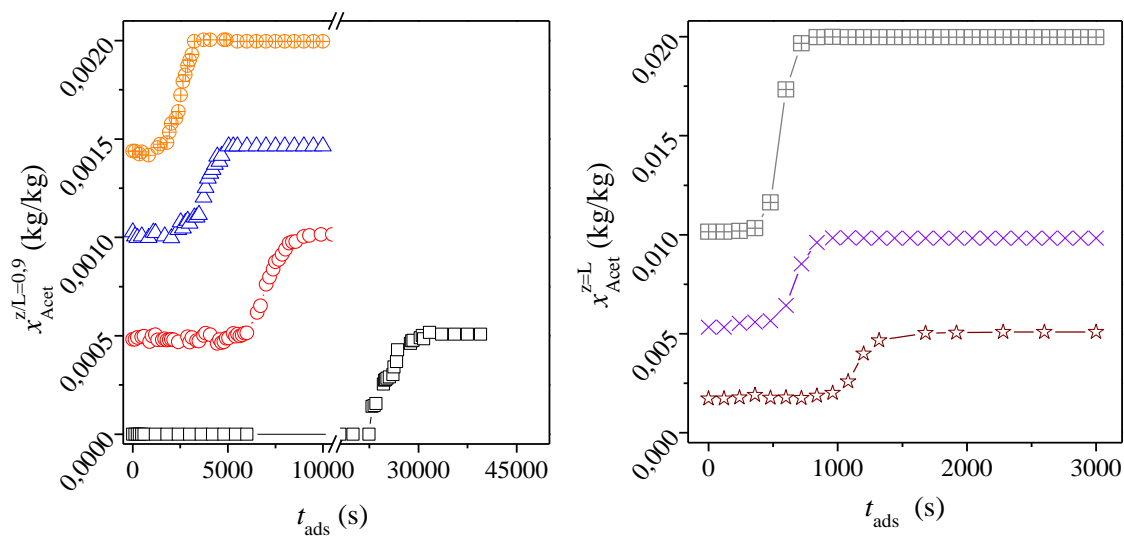


Figura 7.13. Curvas de rotura de acetona sobre pellets de silicalita desactivada a 323K.

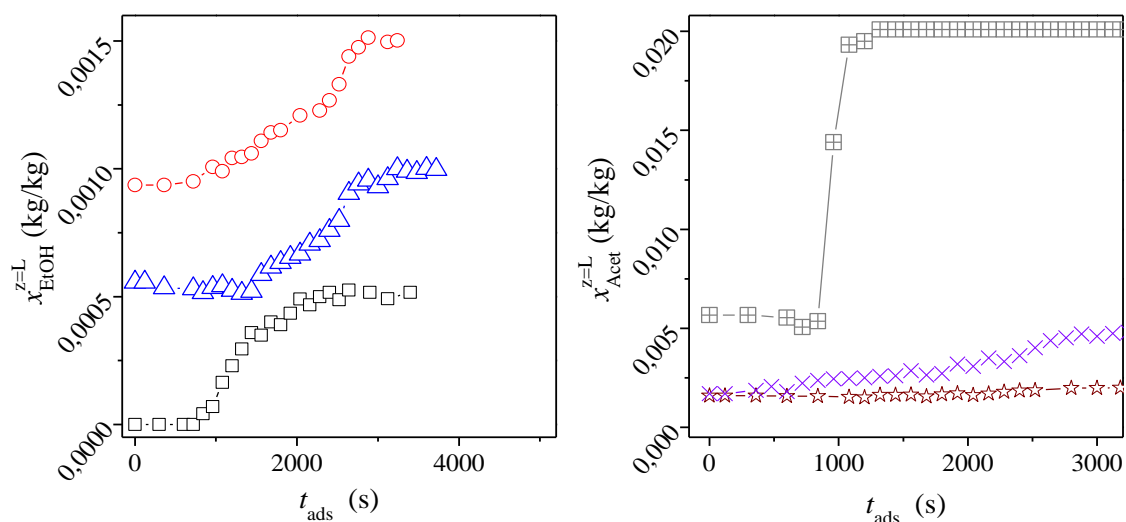


Figura 7.14. Curvas de rotura de etanol sobre pellets de silicalita desactivada a 323 K.

7.6.2. Isotermas de adsorción monocomponente.

A partir de los resultados del balance de material se construyen las isotermas de adsorción sobre silicalita desactivada. Las isotermas de butanol obtenidas con silicalita desactivada y fresca a 298 K y 323 K se presentan en la Figura 7.15. Las isotermas de adsorción de acetona, butanol y etanol a 298 K se presentan en la Figura 7.16.

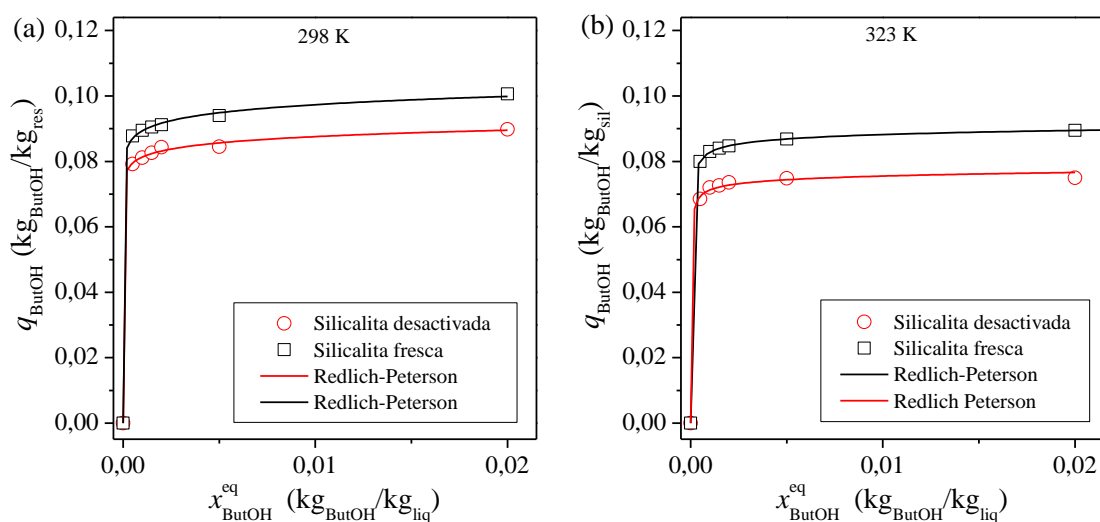


Figura 7.15. Comparación de las isotermas de adsorción de butanol sobre la silicalita fresca (sin desactivar) y sobre la desactivada a 298 K y 323 K.

Aunque la capacidad de adsorción de butanol ha disminuido, las isotermas siguen presentando un carácter muy favorable, indicando que el adsorbente mantiene su elevada afinidad por el butanol presente en mezclas butanol-agua. Las isotermas se han ajustado de nuevo al modelo de Redlich-Peterson (Ec. (7.6) y Ec. (7.7) presentando un buen ajuste tal y como muestra la Figura 7.15.

$$T = 298 \text{ K} \quad q_{\text{ButOH}}^{\text{eq}} \left(\text{kg}_{\text{ButOH}} / \text{kg}_{\text{sil}} \right) = \frac{1,379 \cdot 10^4 x}{1 + 1,375 \cdot 10^5 x^{0,9705}} \quad \text{Ec. (7.6)}$$

$$T = 323 \text{ K} \quad q_{\text{ButOH}}^{\text{eq}} \left(\text{kg}_{\text{ButOH}} / \text{kg}_{\text{sil}} \right) = \frac{4,945 \cdot 10^3 x}{1 + 5,974 \cdot 10^4 x^{0,9804}} \quad \text{Ec. (7.7)}$$

La isoterma de butanol presenta una forma muy favorable característica de isotermas tipo L o incluso H según la clasificación de *Giles y col. (1960)*. La isoterma de acetona también es favorable, aunque su curvatura es menos pronunciada. La isoterma de etanol presenta un carácter lineal a bajas concentraciones, su forma correspondería con una isoterma de tipo C. Por tanto, en base al grado de curvatura de las isotermas monocomponente se puede decir que la silicalita presenta mayor afinidad hacia butanol, seguido de acetona y por último de etanol.

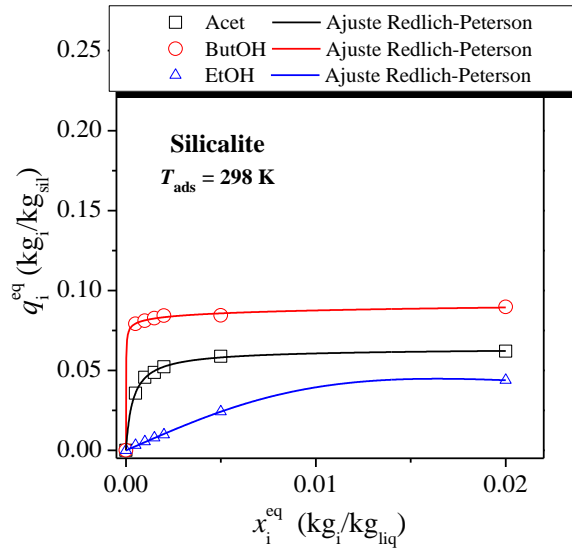


Figura 7.16. Isotermas de adsorción de acetona, butanol y etanol puros sobre pellets de silicalita desactivada a 298 K.

Las isotermas de acetona y etanol se ajustan satisfactoriamente al modelo Redlich-Peterson (Figura 7.16) y las correspondientes ecuaciones se presentan a continuación:

$$T = 298 \text{ K} \quad q_{\text{Acet}}^{\text{eq}} \left(\text{kg/kg}_{\text{sil}} \right) = \frac{1,747 \cdot 10^2 x}{1 + 2,624 \cdot 10^3 x^{0,987}} \quad \text{Ec. (7.8)}$$

$$T = 298 \text{ K} \quad q_{\text{EtOH}}^{\text{eq}} \left(\text{kg/kg}_{\text{sil}} \right) = \frac{5,212 \cdot x}{1 + 5,156 \cdot 10^3 x^{2,103}} \quad \text{Ec. (7.9)}$$

7.6.3. Curvas de rotura de mezclas multicomponente.

Una vez analizados cada uno de los solventes por separado se procede al estudio de las mezclas acuosas multicomponente sobre los pellets de silicalita desactivada a 298 K. Se realizan experimentos de adsorción en la Instalación A empleando mezclas butanol-acetona-agua, butanol-etanol-agua y acetona-etanol-agua y finalmente acetona-butanol-etanol-agua. Las condiciones experimentales se recogen en la Tabla 6.5 y las curvas de rotura se presentan en la Figura 7.18. La capacidad de adsorción de cada compuesto en los experimentos realizados se calcula con la Ec. (7.10).

Tabla 7.5. Condiciones experimentales y masa adsorbida en los experimentos de adsorción con mezclas multicomponente. $Q_{\text{liq}} = 1,67 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$. $T_{\text{ads}} = 298 \text{ K}$.

Exp	Mezcla	$x_{\text{Org tot}}^{\text{alim}}$ (% kg/kg)	Ratio orgánicos	$q_i^{\text{eq}} 10^3 \text{ (kg}_i/\text{kg}_{\text{sil}})$		
				Acet	ButOH	EtOH
1	ButOH-Acet-Agua	2	1:1	7,23	71,0	-
2	ButOH-Acet-Agua	2	3:1	1,54	76,5	-
3	EtOH-ButOH-Agua	2	1:1	-	82,1	~0
4	EtOH-ButOH-Agua	2	3:1	-	83,3	~0
5	Acet-EtOH-Agua	2	1:1	61,5	-	6,6
6	Acet-EtOH-Agua	2	3:1	67,9	-	6,0
7	Acet-ButOH-EtOH-Agua	2	1:1:1	8,8	73,1	5,7
8	Acet-ButOH-EtOH-Agua	2	3:6:1	4,55	78,2	~0

$$q_i^{\text{eq}} = \frac{Q_{\text{liq}} \rho_{\text{liq}} x_i^{\text{alim}} t_i^{\text{sat}} - Q_{\text{liq}} \rho_{\text{liq}} x_i^{\text{alim}} \int_0^{t_i^{\text{sat}}} \frac{x_i^{z=L}}{x_i^{\text{alim}}} dt - V_m \rho_{\text{liq}} x_i^{\text{alim}}}{m_s} \quad \text{Ec. (7.10)}$$

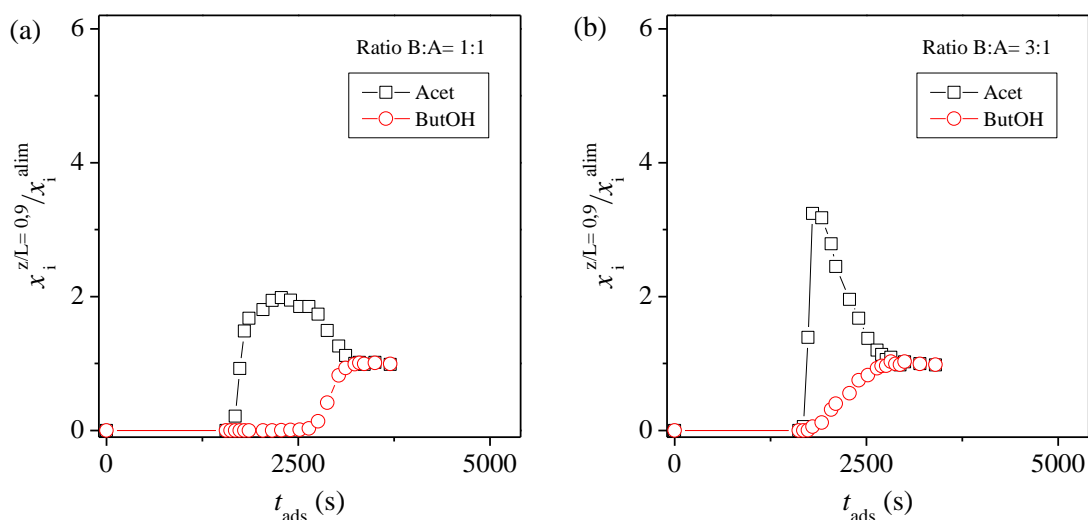


Figura 7.17. Curvas de rotura de mezclas butanol-acetona-agua (a, b), butanol-etanol-agua (c, d) y acetona-etanol (e, f) sobre silicalita desactivada a 298 K.

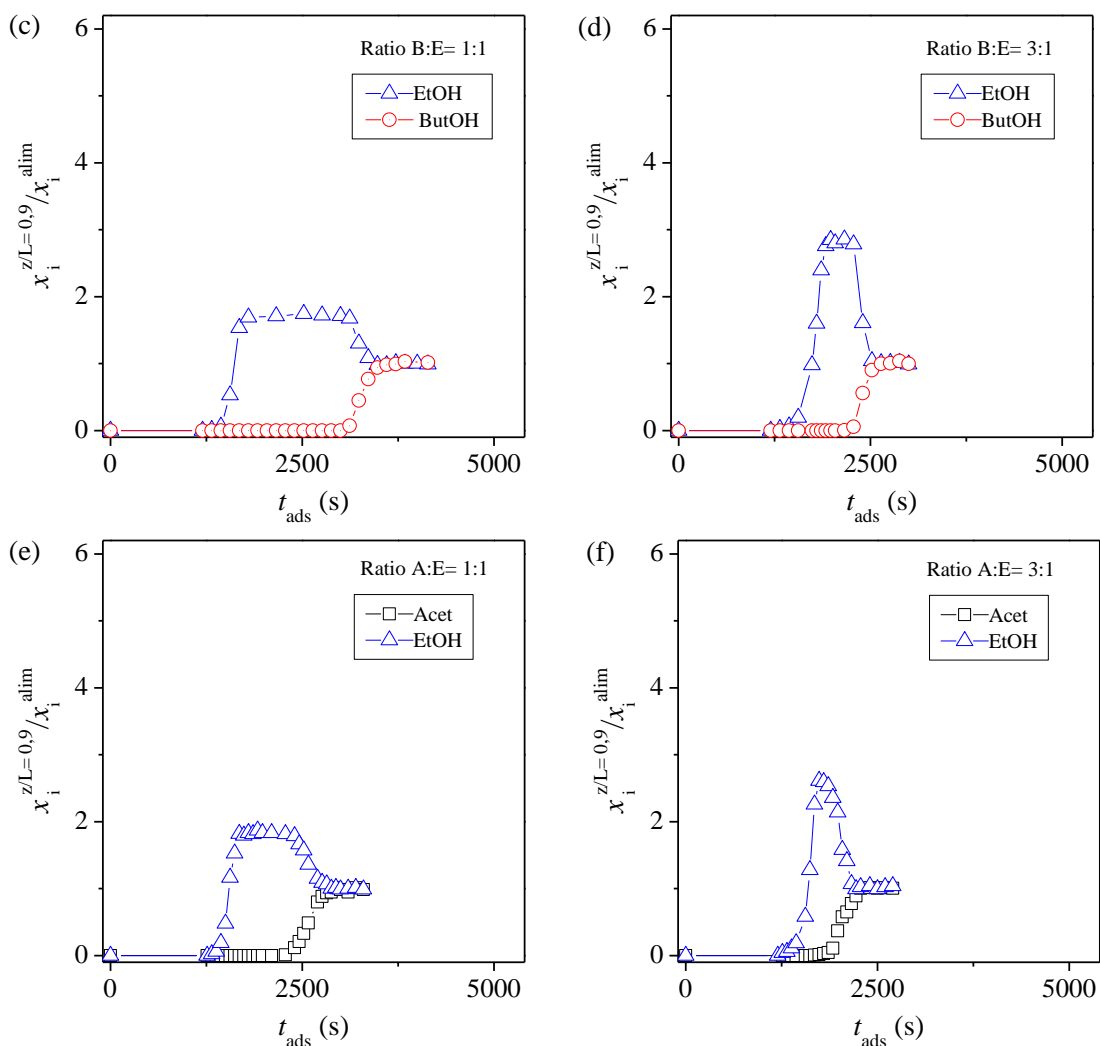


Figura 7.17 cont. Curvas de rotura de mezclas butanol-acetona-agua (a, b), butanol-etanol-agua (c, d) y acetona-etanol (e, f) sobre silicalita desactivada a 298 K.

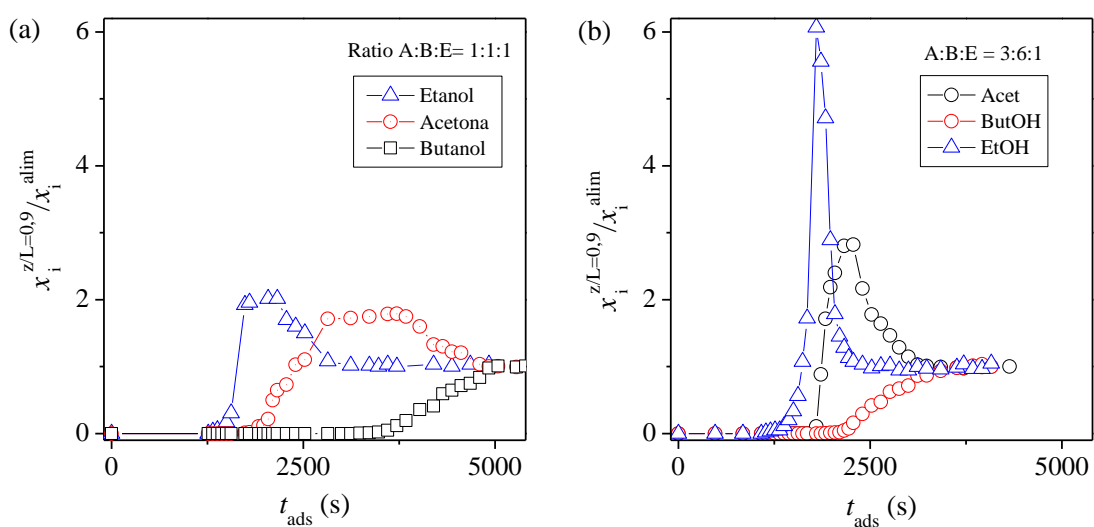


Figura 7.18. Curvas de rotura de mezclas multicomponente de acetona-butanol-etanol-agua sobre silicalita desactivada a 298 K.

En las curvas de rotura multicomponente se aprecia un acusado desplazamiento de los compuestos en función de su afinidad relativa por el adsorbente. Así se aprecia como el butanol desplaza a la acetona y al etanol de la fase adsorbida. Igualmente, la acetona es capaz de desplazar al etanol. Los desplazamientos observados siguen la tendencia observada en las isotermas monocomponente (Figura 7.16). Como consecuencia de estos desplazamientos, el butanol es el principal compuesto adsorbido en condiciones de equilibrio si se encuentra presente en las mezclas, lo que permite su separación selectiva de caldos de fermentación ABE.

7.7. Regeneración mediante purga con aire y temperatura.

7.7.1. Evolución de la masa y temperatura en el lecho.

La Figura 7.19 muestra la comparación de los perfiles de las zonas de secado-desorción empleando silicalita sin desactivar y desactivada. En la zona de secado no existen diferencias, pero, en la etapa de desorción se observa como la masa de líquido ligado en microporos disminuye como consecuencia de la desactivación del adsorbente.

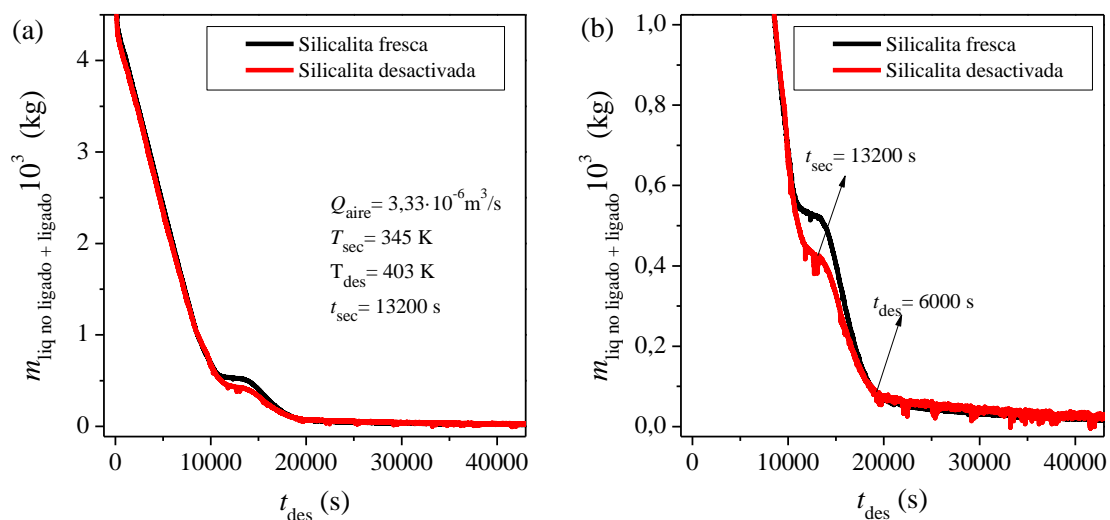


Figura 7.19. Efecto de la desactivación en la etapa de regeneración. (a) Comparación de la evolución de la masa en el lecho empleando silicalita sin desactivar y desactivada. (b) detalle de la etapa de desorción.

7.7.2. Composición y grado de recuperación de los productos.

Por último, se ha estudiado la etapa de regeneración del adsorbente en experimentos con las mezclas. La corriente en la etapa de desorción se ha condensado y se ha obtenido la composición y recuperación de butanol con la silicalita desactivada. Se ha determinado la influencia del tiempo de secado (t_{sec}), tiempo de desorción ($t_{\text{des+cond}}$), temperatura de condensación (T_{cond}) y concentración de agua en el aire de purga.

Para ello, se realizan experimentos de regeneración-condensación en la Instalación A siguiendo el procedimiento descrito en la *Sección. 3.3* Se realizan experimentos con una mezcla butanol-agua y con una mezcla acetona-butanol-etanol-agua.

7.7.3. Mezclas butanol-agua.

Los resultados de pureza y recuperación de butanol (Rec_{ButOH}) se muestran en la Tabla 7.6. El grado de recuperación (Rec_{ButOH}) se calcula mediante la Ec. (7.5).

Tabla 7.6. Condiciones y resultados del proceso de adsorción-desorción usando silicalita desactivada. a) aire sintético; b) aire de compresor.

Exp	x_{ButOH}^{alim} (% kg/kg)	$Q_{aire} \cdot 10^6$ (m ³ /s)	t_{sec} (s)	$t_{des+cond}$ (s)	T_{des} (K)	T_{cond} (K)	x_{ButOH}^{cond} (% kg/kg)	Rec_{ButOH} (%)
1	2	1,67	13200	6000	402	263	93,5 ^b	58
2	2	1,67	13200	9000	402	263	93,5 ^b	61
3	2	1,67	13200	10800	402	263	93,5 ^b	62
4	2	1,67	13200	6000	402	258	89 ^b	60
5	2	1,67	13200	6000	409	258	97 ^a	72
6	2	1,67	12000	6000	409	258	96 ^a	70

Comparando los experimentos realizados con silicalita sin desactivar y desactivada en condiciones de operación similares (Exp 8 de la Tabla 7.3 y Exp2 de Tabla 7.6), se observa como el valor de la Rec_{but} es menor cuando se emplea silicalita desactivada (61 % frente a 69 %). La velocidad de desorción observada con silicalita desactivada es inferior que la observada con silicalita sin desactivar (Figura 7.19), lo que se traduce en una menor concentración media de butanol en la corriente de aire y por tanto una menor fuerza impulsora para la etapa de condensación. Teniendo en cuenta la limitada eficiencia del condensador este hecho puede afectar en el grado de recuperación.

Incrementar el tiempo de desorción por encima de 6000 s no conduce a mejoras importantes en el valor de Rec_{but} (Exp 1, 2 y 3) debido a la baja velocidad de desorción en estas regiones (Figura 7.19). La pureza del condensado no depende del tiempo de desorción tal y como ocurría con la silicalita sin desactivar. Los valores obtenidos para este parámetro son muy similares a aquellos observados con silicalita fresca, ya que el sólido mantiene su elevada afinidad hacia el butanol.

Se ha estudiado el efecto de la temperatura de condensación (T_{cond}) y de la temperatura de desorción (T_{des}) sobre la composición y grado de recuperación de butanol. Una disminución en la temperatura de condensación de 263 a 258 K (Exp 1 y 4) conduce a una mejora mínima en la recuperación.

También se produce una disminución en la pureza de butanol, aunque se atribuye a una mayor condensación de agua que viene en la corriente de aire alimentada. Incrementando la temperatura de desorción (T_{cond}) sí que se observa un aumento claro del grado de recuperación para el mismo tiempo (Exp 5).

Por último, reducir el tiempo de secado a valores próximos al tiempo de secado mínimo conduce a resultados de pureza y recuperación similares y permite reducir el tiempo de operación (Exp 6 y 7).

7.7.4. Mezclas multicomponente de acetona-butanol-etanol-agua.

Se estudia el efecto de los co-productos de fermentación sobre la pureza y recuperación del proceso. Para ello, se alimenta en este caso una mezcla de acetona-butanol-etanol-agua de concentración total igual al 2 % kg/kg y un ratio ABE de 3:6:1. Las condiciones experimentales y los resultados de pureza y recuperación (Rec_{ButOH}) se recogen en la Tabla 7.7 y el perfil de masa y temperatura registrado durante la etapa de regeneración se presenta en la Figura 7.20.

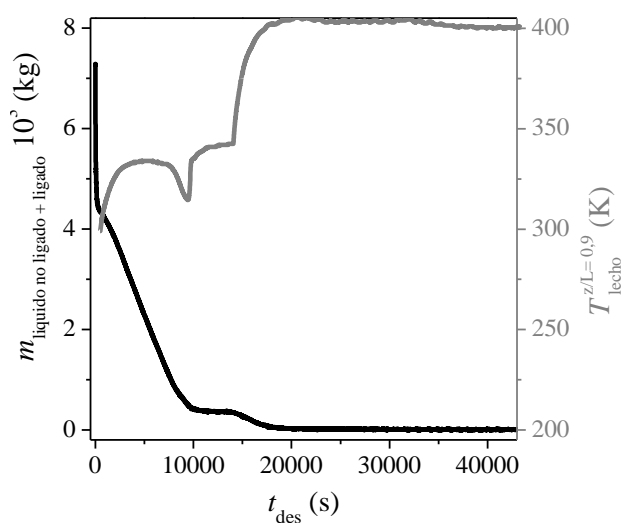


Figura 7.20. Evolución de la masa y temperatura en el lecho usando una mezcla ABE y silicalita desactivada

Tabla 7.7. Condiciones y resultados de la condensación del efluente de la columna en la etapa de desorción, empleando una mezcla acuosa de acetona-butanol-etanol como alimento y silicalita desactivada (periodo II) como adsorbente.

Exp	$Q_{\text{aire}} 10^6$ (m^3/s)	t_{sec} (s)	t_{cond} (s)	T_{des} (K)	T_{cond} (K)	$x_{\text{total}}^{\text{cond}}$ (% kg/kg)			Rec_{ButOH} (%)
						Acet	ButOH	EtOH	
1	3,33	13200	6000	403	263	0,7	97	0	58

El líquido ligado contiene principalmente butanol (Tabla 7.7). La baja afinidad de la silicalita por la acetona y el etanol en mezclas acetona-butanol-etanol-agua permite seguir produciendo butanol de alta pureza. El grado de recuperación de butanol (Rec_{ButOH}) es similar a los obtenidos usando mezclas butanol-agua.

7.8. Cinética de adsorción.

Se valida el modelo cinético descrito en la *Sección 4* con las curvas de rotura experimentales presentadas en la *Sección 7.2.1*. Antes de modelar la dinámica de adsorción de butanol en la columna ha de ajustarse el efecto de la dispersión axial (D_L) en el volumen muerto de la instalación.

7.8.1. Determinación de la dispersión axial (D_L).

La dispersión axial podría tomarse de la bibliografía, pero es difícil encontrar valores precisos debido a que el volumen muerto fuera de la columna no se suele tener en cuenta. Para calcular el valor de D_L , se ajustaron las curvas de rotura obtenidas con la columna llena de bolas de vidrio. Se asumen que la dispersión únicamente ocurre dentro del volumen de lecho intersticial, y que el patrón de flujo en las tuberías es flujo pistón, causando un tiempo de retraso en la curva de rotura (t_D):

$$t_D = \frac{V_m - \pi r_{lecho}^2 L \varepsilon}{Q_{liq}} \quad \text{Ec. (7.11)}$$

Este tiempo se suma al valor teórico de t para comparar los datos experimentales y las curvas de rotura simuladas. Las curvas de rotura se ajustan satisfactoriamente empleando un valor de D_L igual a $3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

7.8.1. Simulación de las curvas de rotura monocomponente.

Se modelan los experimentos de adsorción introduciendo las isothermas de adsorción determinadas experimentalmente en el modelo cinético propuesto junto con el coeficiente de dispersión axial (D_L) y el tiempo de retraso (t_D).

El coeficiente de transferencia de materia en la capa límite (k_i^{lim}) se calcula aplicando la ecuación propuesta por Dwivedi and Upadhyay (Ec. (7.12)).

$$k_i^{lim} = \frac{u}{\varepsilon_1 Sc^{2/3}} \left(\frac{0,765}{Re^{0.82}} + \frac{0,365}{Re^{0.386}} \right); \quad Re = \frac{\rho_{liq} d_p u}{\mu_{liq}}; \quad Sc_i = \frac{\mu_{liq}}{\rho_{liq} D_{m,i}} \quad \text{Ec. (7.12)}$$

En cuanto a los valores teóricos de la difusividad efectiva en macroporos ($D_{ef,i}^{\text{macro}}$), en primer lugar se estiman como $D_{m,i} \varepsilon_p / \tau$ (Tien, 1994). Aunque, para valores de tortuosidad (τ) entre 2 y 6 se obtienen valores de $D_{ef,i}^{\text{macro}}$ entre $0,07-2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ a 298 K, y entre $0,1-3,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ a 323 K. Sin embargo, se observa que el modelo no estima correctamente las pendientes de las curvas de rotura con tortuosidades mayores de 2. Por ello, la difusividad efectiva en macroporos ($D_{ef,i}^{\text{macro}}$) se considera como parámetro de ajuste. Todas las curvas de rotura experimentales se reproducen satisfactoriamente empleando un valor de $D_{ef,i}^{\text{macro}} = 4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (Figura 7.21), indicando que el modelo propuesto es válido para el diseño de este proceso.

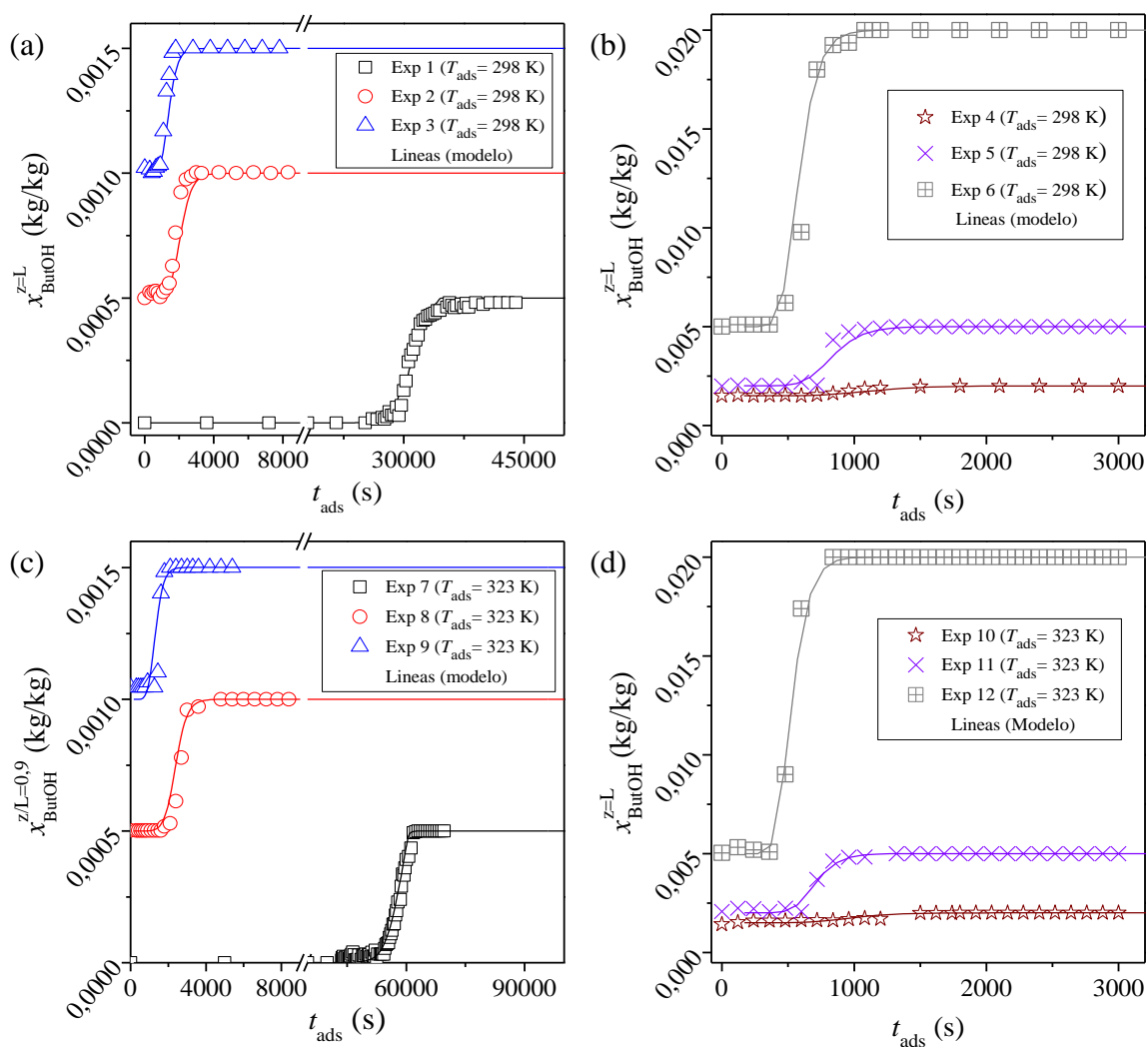


Figura 7.21. Curvas de rotura de butanol sobre pellets de silicalita. a) y b) experimentos realizados a 298 K; c) y d) experimentos realizados a 323 K.

Se realiza análisis de sensibilidad para determinar la importancia de los mecanismos de transferencia de materia en la resistencia a la transferencia de materia total del proceso (Figura 7.22). La resistencia a la transferencia de materia externa tiene un efecto pequeño ($k^{\text{lim}} 10$), aunque no despreciable, tal y como muestra la curva simulada a bajas concentraciones. El aumento de la constante de tiempo de difusión en los cristales de silicalita tiene un efecto despreciable ($D_c/r_c^2 10$), indicando que la difusión en los microporos no es la etapa controlante en el proceso. El aumento de la difusividad efectiva en macroporos ($D_{\text{ef},i}^{\text{macro}} 10$) presenta el efecto más notable sobre las curvas simuladas. Por tanto, la principal resistencia de materia del proceso se sitúa en la región de macroporos.

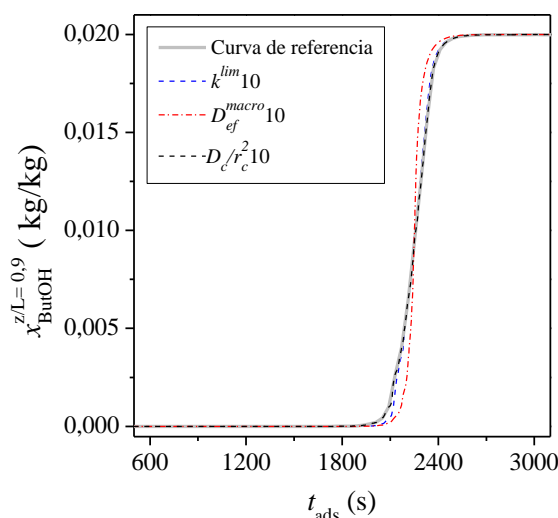


Figura 7.22. Análisis de sensibilidad de la etapa de adsorción de butanol sobre pellets de silicalita.

7.9. Cinética de la etapa de regeneración.

Algunos de los parámetros requeridos por el modelo (*Sección 4*) no pueden estimarse de manera precisa a priori, por lo que han sido considerados parámetros de ajuste: (a) la masa inicial en la columna una vez drenado el lecho (m_0), (b) término pre-exponencial del coeficiente de transferencia de masa para el butanol ligado (k_{so}) y (c) coeficiente de transferencia de calor de la pared al lecho (h_w).

El parámetro m_0 podría estimarse teóricamente asumiendo que los intersticios entre partículas están vacíos una vez se ha drenado el lecho, de modo que únicamente el volumen de macroporos y microporos del adsorbente estaría lleno de líquido. Sin embargo, experimentalmente se ha observado que una cantidad significativa de líquido intersticial permanece ligada a la superficie externa de los pellets después del drenaje, y que su valor es función de la temperatura y el caudal.

Asimismo, el parámetro k_{s0} es empírico (Delage y col., 2000) y desconocido para el sistema en estudio. El parámetro de h_w puede estimarse mediante correlaciones bibliográficas (Silva y Rodrigues, 2001; Park y col., 2000), aunque conducen a valores poco precisos, por lo que suele determinarse mediante el ajuste de datos experimentales, ya que es función de la geometría de la instalación.

Asimismo, el parámetro k_{s0} es empírico (Delage y col., 2000) y desconocido para el sistema en estudio. El parámetro de h_w puede estimarse mediante correlaciones bibliográficas (Silva y Rodrigues, 2001; Park y col., 2000), aunque conducen a valores poco precisos, por lo que suele determinarse mediante el ajuste de datos experimentales.

Los parámetros de ajuste se estiman minimizando la suma de residuos cuadrados entre las curvas experimentales y simuladas. La comparación entre los perfiles experimentales y los simulados se presenta en la Figura 7.23. Los parámetros cinéticos empleados se recogen en la Tabla 7.8.

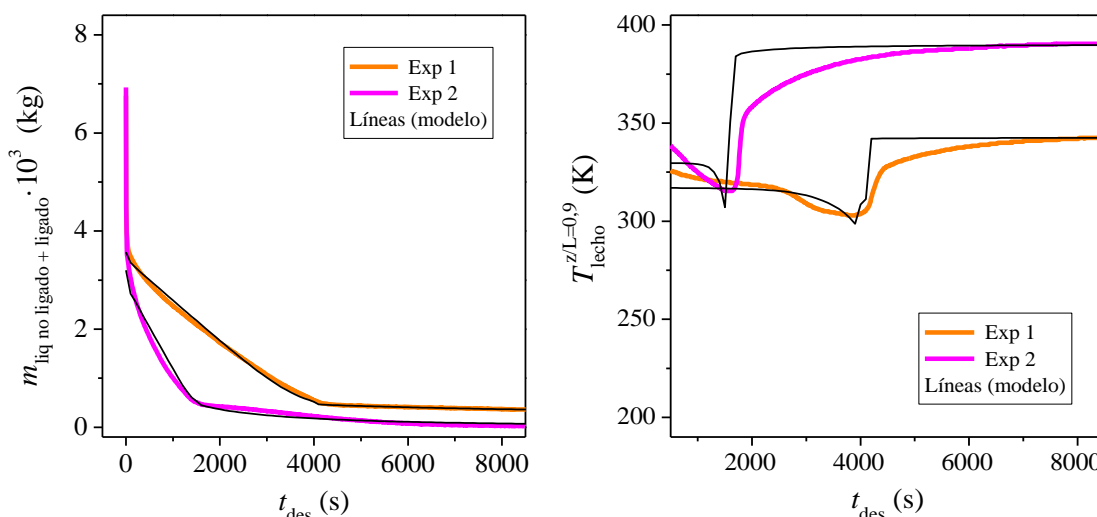


Figura 7.23. Modelado de las etapas de secado y desorción. Comparación entre los datos experimentales y simulados.

Tabla 7.8. Estimación de los parámetros del modelo de secado y desorción

Exp	m_0 (10^{-3} kg)	k_{s0} (1/s)	h_w (W/(m ² K))
Exp 1	3,6	52,4	23
Exp 2	3,2	52,4	23

El modelo es capaz de reproducir satisfactoriamente las velocidades de secado y desorción, el tiempo mínimo de secado y la evolución de temperaturas en el sistema.

7.10. Estimación energética del process.

El modelo cinético validado previamente para las etapas de secado y desorción se emplea para estimar el consumo energético del proceso. El diagrama de flujo considerado se presenta en la Figura 7.24. Como inputs de energía se consideran: la energía de compresión de aire, el calentamiento de la columna y la energía de refrigeración en el condensador. Los requerimientos energéticos de la etapa de adsorción no han sido tenidos en cuenta, ya que solo implica bombeo de líquidos. Para la simulación se emplean las condiciones de operación del Exp 2 (*Sección 7.4.1*), excepto para la temperatura inicial de la columna y la temperatura de la pared.

La columna se satura con una mezcla de butanol-agua de concentración 2 % kg/kg de butanol a una temperatura de 298 K. A continuación, la columna se drena con aire y comienza el secado del lecho aumentando la temperatura en la pared hasta 323 K. Se asume que, el calor necesario para mantener esta temperatura es calor residual de otras partes de la planta de producción. El efluente de la columna en esta etapa se envía a un condensador que opera a 10 °C, recuperando una corriente líquida que contiene un 2.6 % kg/kg de butanol. El enriquecimiento de esta corriente respecto a la concentración en el alimento se debe a la desorción de una pequeña parte del butanol ligado durante la etapa de secado. Esta corriente líquida se recircularía a la etapa de adsorción. Se asume también que, el enfriamiento producido en el condensador se realiza mediante un ciclo de refrigeración que emplea calor residual a 323 K para enfriar el líquido hasta 283 K (*Saha y col, 2001*).

Una parte del butanol alimentado al proceso se pierde en el efluente del condensador en esta etapa (4,7 %). El tiempo de secado, 6780 s (113 min), se elige como el valor necesario para evaporar toda el agua de la columna.

En la etapa de desorción, se alimenta aire a la columna elevando la temperatura de la misma a 423 K. El efluente de la columna se envía a un condensador que opera a 263 K. La pérdida de presión fuera de la columna no se tiene en cuenta (*Pitt y col., 1983*), ya que depende de la geometría del patrón de flujo del aire fuera de la columna. Una vez que el butanol líquido se recupera en el condensador, el aire saturado de butanol a la temperatura del condensador se recircula a la columna para evitar las pérdidas de butanol.

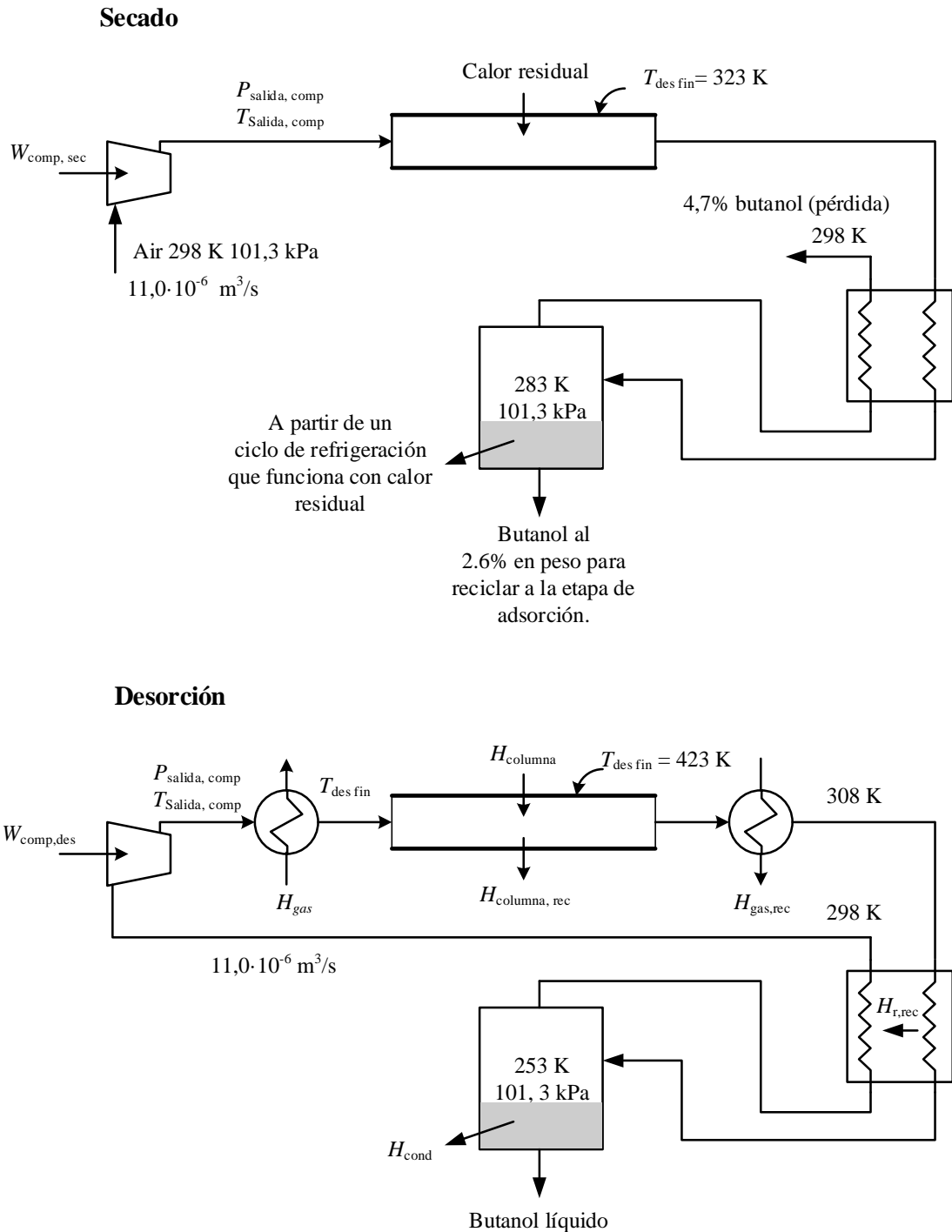


Figura 7.24. Diagrama de flujo de las etapas de secado y desorción propuesto para la estimación energética del proceso.

La recuperación global del proceso, definida como la razón entre el butanol recuperado y el butanol alimentado en la etapa de adsorción, se ha calculado empleando el modelo del proceso, siendo del 95,3 %.

7. Silicalita

Se asume que el proceso está integrado con el proceso de fermentación de butanol, de forma que el calor recuperado se reutiliza en otras partes de la planta, como por ejemplo el pre-tratamiento de corrientes de alimento al fermentador, el secado de los residuos sólidos de la fermentación (*Jones y Woods, 1986*) o el precalentamiento del aire de purga en la etapa de desorción. De acuerdo a lo anterior, el balance de energía neta (E_{neta}) queda definido por la siguiente expresión:

$$H_{neta} = H_{gas} + H_{columna} - H_{columna,rec} - H_{gas,rec} \quad \text{Ec. (7.13)}$$

$$E_{neta} = \frac{W_{comp,sec}}{0,4} + \frac{W_{column,des}}{0,4} + H_{neta} + \frac{H_{cond}}{3,0,4} \quad \text{Ec. (7.14)}$$

Se considera un factor de 0,4 para la transformación de calor en energía eléctrica, y un factor de 3 como coeficiente de operación para un sistema de refrigeración (calor retirado/entrada de energía eléctrica) (*Pitt y col, 1983*). La Tabla 7.9 recoge los valores de energía neta estimados (E_{neta}) y sus términos en MJ/kg_{ButOH}, así como la producción específica de butanol (PE_{ButOH}^{cond} ; kilogramos de butanol condensados por kilogramo de pellets de silicalita,) en función del tiempo de desorción. La evolución de E_{neta} y la PE_{ButOH}^{cond} con el tiempo de desorción se presenta en la Tabla 7.9(a).

Tabla 7.9. Estimación de la energía neta del proceso (E_{neta}) y la producción específica de butanol (PEB) en función del tiempo de desorción.

t_{des} (s)	$W_{comp,sec}/0,4$ (MJ/kg _{ButOH})	$W_{comp,des}/0,4$ (MJ/kg _{ButOH})	H_{neta} (MJ/kg _{ButOH})	$H_{cond}/1,2$ (MJ/kg _{ButOH})	E_{neta} (MJ/kg _{ButOH})	PE_{ButOH}^{cond} (kg/kg _{Sil})
200	4,1	0,07	0,80	0,71	5,63	0,020
400	2,1	0,08	0,88	0,72	3,74	0,039
1000	1,1	0,11	1,13	0,93	3,30	0,071
1200	1,0	0,12	1,15	0,96	3,28	0,077
1400	1,0	0,13	1,17	0,98	3,29	0,081
1800	0,9	0,16	1,22	1,03	3,35	0,086
2000	0,9	0,18	1,24	1,06	3,40	0,088
2200	0,9	0,19	1,27	1,08	3,45	0,089
5000	0,9	0,44	1,65	1,49	4,47	0,091
10000	0,9	0,87	2,35	2,23	6,35	0,091

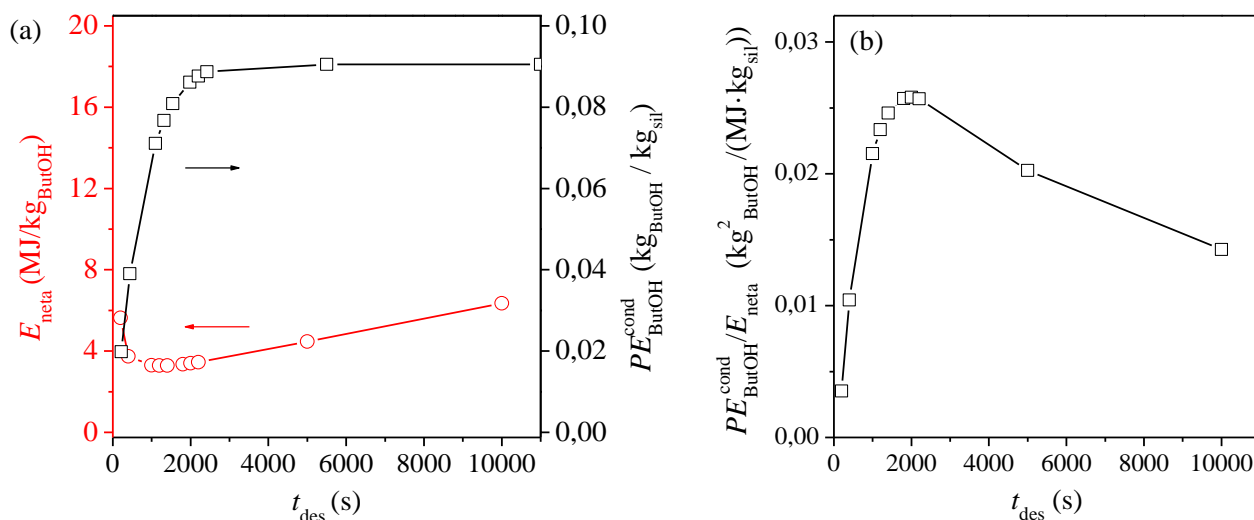


Figura 7.25. (a) Evolución de la energía neta en el proceso (E_{neta}) y la producción específica (PE) de butanol con el tiempo de desorción. (b) tiempo de desorción óptimo.

Se observa que la E_{neta} inicialmente disminuye con el tiempo de desorción debido a la mayor cantidad de butanol condensado. Por la misma razón, disminuye $W_{comp, sec}$ ya que la energía de compresión (J) en la etapa de secado es constante. Por otro lado, $W_{comp, des}$, H_{neta} y H_{cond} aumentan con el tiempo de desorción debido a que el aire circula durante un mayor tiempo en el sistema, causando un incremento en E_{neta} . La E_{neta} presenta un mínimo a los 1200 s (20 min), siendo la contribución a este consumo: $W_{comp, sec}$ (32 %), H_{neta} (35%), H_{cond} (29 %) y $W_{comp, des}$ (4 %). La PE_{ButOH}^{cond} para de crecer cuando la columna está en equilibrio con el gas de purga recirculado del condensador.

Para estimar el tiempo de desorción óptimo se propone una función objetivo definida como el ratio de la PE_{ButOH}^{cond} entre la E_{neta} . La variación de esta función con el tiempo de desorción se representa en la Figura 7.25 (b). Un tiempo de desorción óptimo aparece a los 2000 s (33,3 min), aumentando el valor de PE en un 15 % (desde 0,077 a 0,088 kg_{ButOH}/kg_{sil}) a costa de aportar solamente un 3% más de energía al proceso (de 3.3 a 3.4 MJ kg⁻¹). Estos resultados muestran que teóricamente es posible concentrar butanol desde disoluciones butanol-agua con una alta recuperación (95%), y un requerimiento energético muy inferior al contenido energético del butanol (36 MJ/kg_{ButOH}).

**8. PROCESO DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN
EMPLEANDO RESINA SP207[®] COMO
ADSORBENTE**

8. PROCESO DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN CON RESINA SEPABEADS® SP207 COMO ADSORBENTE.

8.1. Determinación del volumen muerto de la instalación (V_m).

El volumen muerto de la Instalación A (Sección, Figura) se determina con la columna cargada de resina Sepabeads® SP207 a 298 K y empleando una disolución acuosa de NaCl (7,9 g/L) como trazador. Se realizan dos experimentos de volumen muerto empleando un caudal de alimentación diferente en cada caso (Figura 8.1).

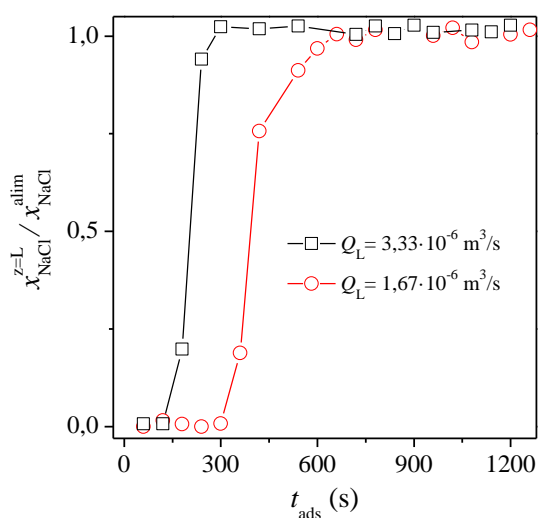


Figura 8.1. Curvas de rotura del trazador (NaCl).

El volumen muerto se determina calculando el tiempo medio estequiométrico (\bar{t}) según describe la Ec (7.1). El volumen muerto es igual a $6,7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ para el experimento de menor caudal ($1,67 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$) e igual a $6,8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ para el experimento de mayor caudal ($3,34 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$).

$$V_m = Q_{\text{liq}} \bar{t} = Q_{\text{liq}} \left(t_i^{\text{sat}} - \int_0^{t_i^{\text{sat}}} \frac{x_i^{z=L}}{x_i^{\text{alim}}} dt \right) \quad \text{Ec. (8.1)}$$

8.2. Adsorción en fase líquida.

8.2.1. Curvas de rotura monocomponentes.

Se han realizado experimentos de adsorción en lecho fijo sobre la resina SP207® a 298 K empleando mezclas acuosas de acetona, butanol, etanol, ácido acético, ácido butírico y glucosa. Cada mezcla se alimenta a la columna de la Instalación A durante un tiempo suficientemente largo que permite alcanzar la saturación del lecho a la temperatura de 298 K. A lo largo de cada experimento se recogen muestras a la salida de la columna, que una vez analizadas mediante GC-FID, permiten determinar las curvas de rotura de los compuestos en cada experimento. El procedimiento experimental de los experimentos de adsorción se describe detalladamente en la *Sección*. Las condiciones experimentales de cada experimento aparecen detalladas en la Tabla 8.1 y las curvas de rotura obtenidas se presentan en las Figuras 5.2-5.7.

Aplicando el balance de materia descrito por la Ec. (8.2) se calcula la capacidad de adsorción de equilibrio en cada uno de los experimentos realizados (Tabla 8.1). En este balance de materia se asume que las variaciones en la densidad y caudal de líquido a través de la columna son despreciables por emplear mezclas diluidas.

$$q_i^{\text{eq}} = \frac{Q_{\text{liq}} \rho_{\text{liq}} (x_i^{\text{alim}} t_i^{\text{sat}} - \int_0^{t_i^{\text{sat}}} x_i^{z=L} dt) - V_m \rho_{\text{liq}} x_i^{\text{alim}}}{m_s} \quad \text{Ec. (8.2)}$$

Tabla 8.1. Experimentos de adsorción monocomponente sobre resina SP-207 a 298 K.

Exp	Sistema	x_i^{alim} (% kg_i/kg_{liq})	$Q_{liq} 10^8$ (m^3/s)	$q_i^{eq} 10^3$ (kg_i/kg_{res})
1	Acet - Agua	0,05	3,34	8,0
2	Acet - Agua	0,1	3,34	11,0
3	Acet - Agua	0,2	3,34	17,0
4	Acet - Agua	0,5	3,34	20,4
5	Acet - Agua	1,2	3,34	39,0
6	Acet - Agua	1,6	3,34	47,5
7	Acet - Agua	2,0	3,34	62,3
8	ButOH - Agua	0,1	3,34	20,3
9	ButOH - Agua	0,2	3,34	42,9
10	ButOH - Agua	0,5	3,34	67,0
11	ButOH - Agua	1,2	1,67	132,0
12	ButOH - Agua	1,6	3,34	144,0
13	ButOH - Agua	2,0	3,34	148,0
14	EtOH - Agua	0,1	1,67	1,6
15	EtOH - Agua	0,5	1,67	4,0
16	EtOH - Agua	1,0	1,67	13,7
17	EtOH - Agua	2,0	1,67	23,0
18	AA - Agua	0,5	1,67	3,2
19	AA - Agua	1,0	1,67	8,1
20	AA - Agua	2,0	1,67	14,0
21	AB - Agua	0,1	3,34	9,0
22	AB - Agua	0,1	3,34	16,7
23	AB - Agua	0,2	3,34	28,7
24	AB - Agua	0,5	3,34	58,2
25	AB - Agua	1,2	3,34	133,0
26	AB - Agua	1,6	3,34	164,0
27	AB - Agua	2,0	3,34	178,0
28	Glucosa - Agua	1,0	1,67	~0
29	Glucosa - Agua	10,0	1,67	~0

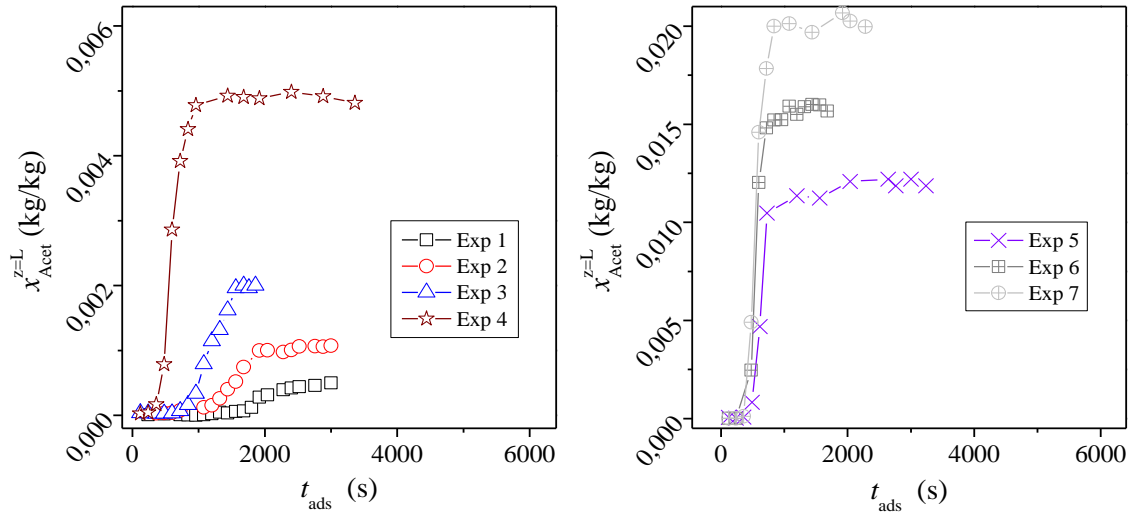


Figura 8.2. Curvas de rotura de acetona sobre resina SP207® a 298 K.

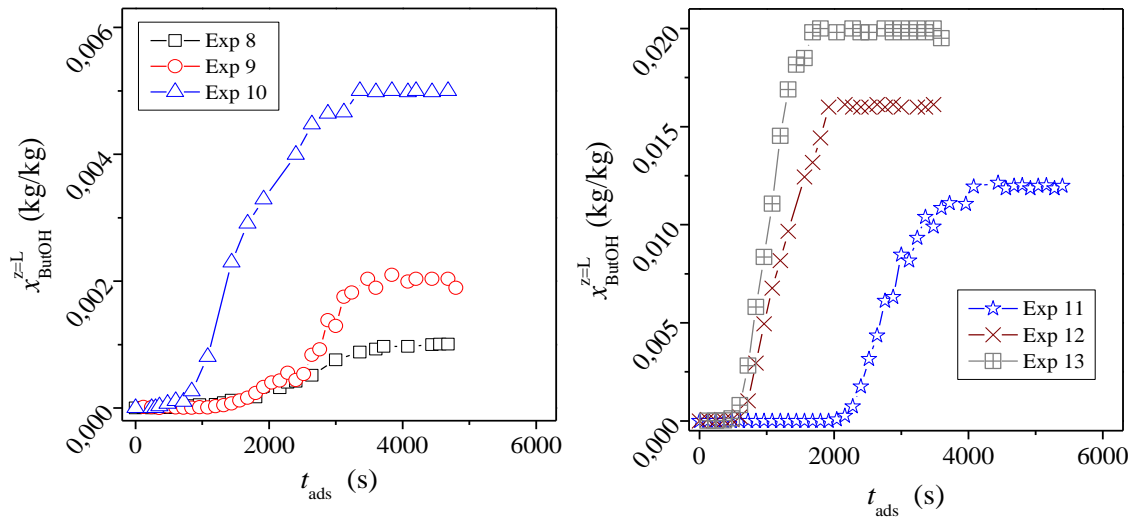


Figura 8.3. Curvas de rotura de butanol sobre resina SP207® a 298 K.

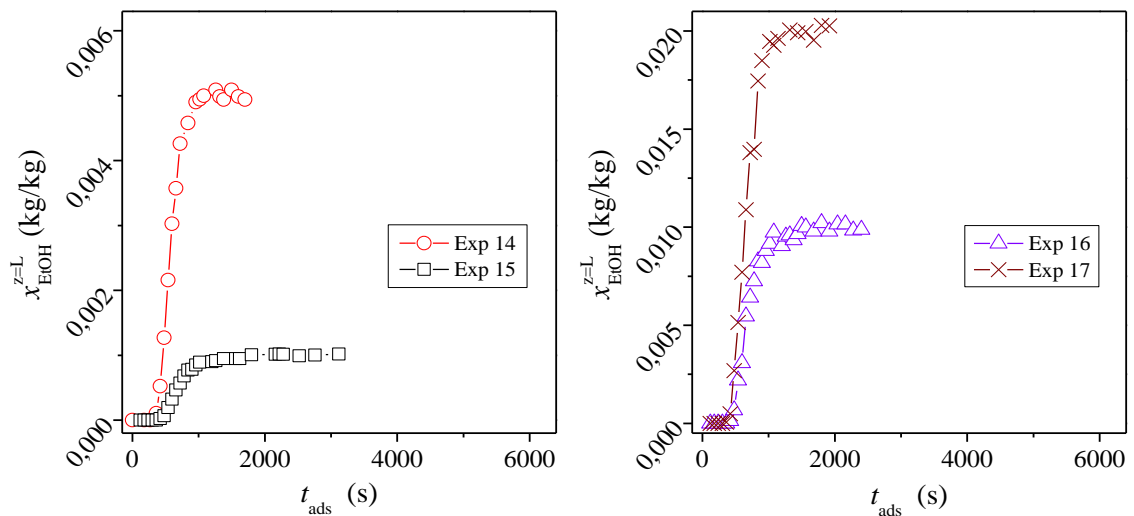


Figura 8.4. Curvas de rotura de etanol sobre resina SP207® a 298 K.

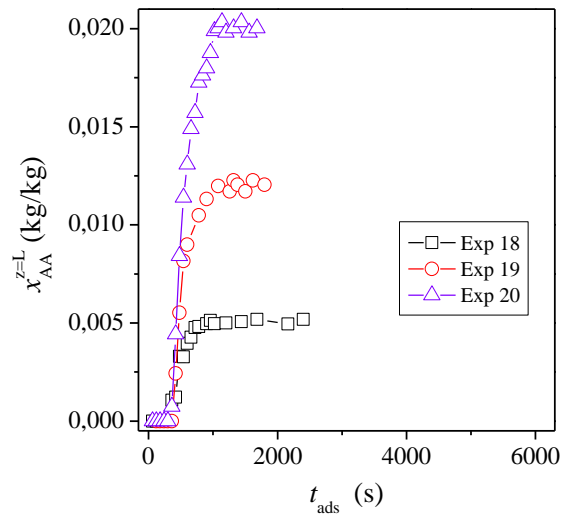


Figura 8.5. Curvas de rotura de ácido acético sobre resina SP207® a 298 K.

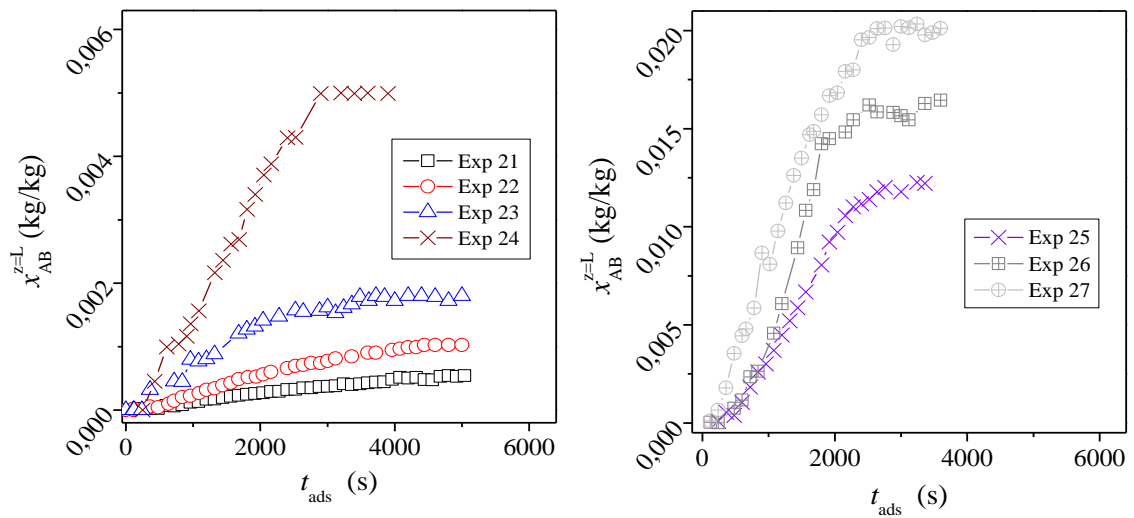


Figura 8.6. Curvas de rotura de ácido butírico sobre resina SP207® a 298 K.

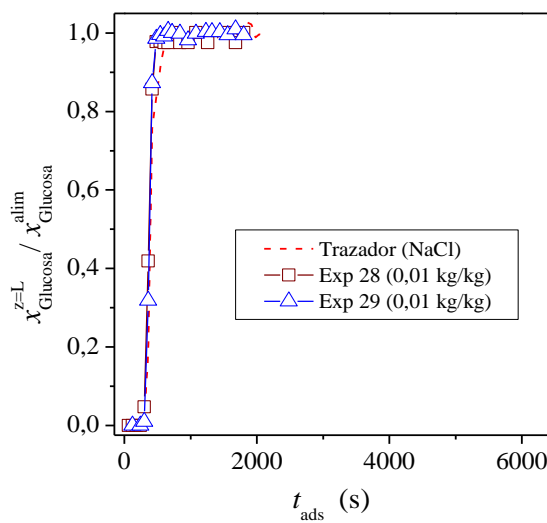


Figura 8.7. Curvas de rotura de glucosa sobre resina SP207® a 298 K.

8.2.2. Isotermas de adsorción monocomponente.

A partir de las capacidades de adsorción presentadas en la Tabla 8.1 se construyen las isotermas de adsorción en el equilibrio para cada uno de los compuestos sobre resina SP207® en fase líquida a 298 K (Figuras 7.8-7.13).

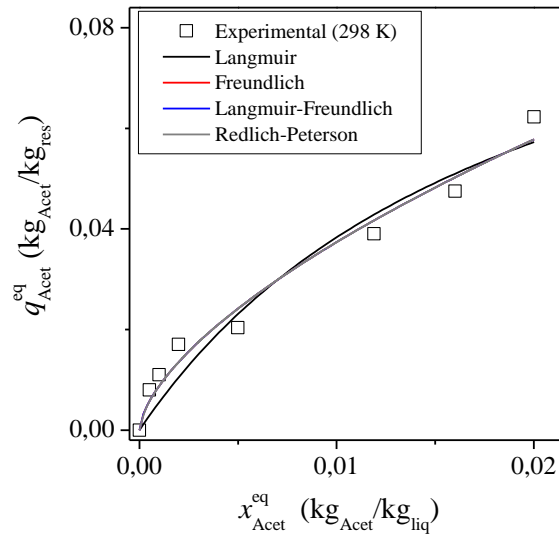


Figura 8.8 Isotermas de adsorción de acetona sobre resina SP207® a 298K.

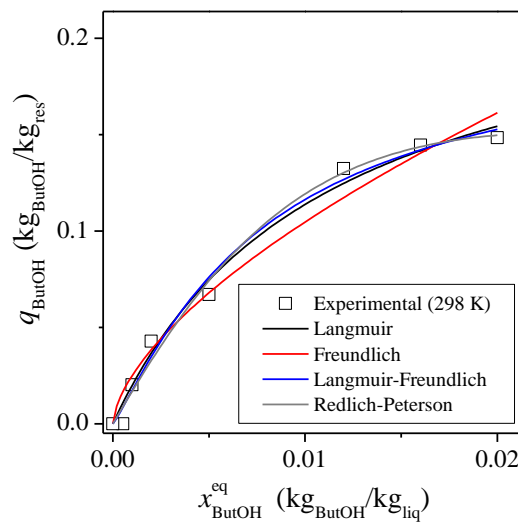


Figura 8.9. Isotermas de adsorción de butanol sobre resina SP207® a 298K.

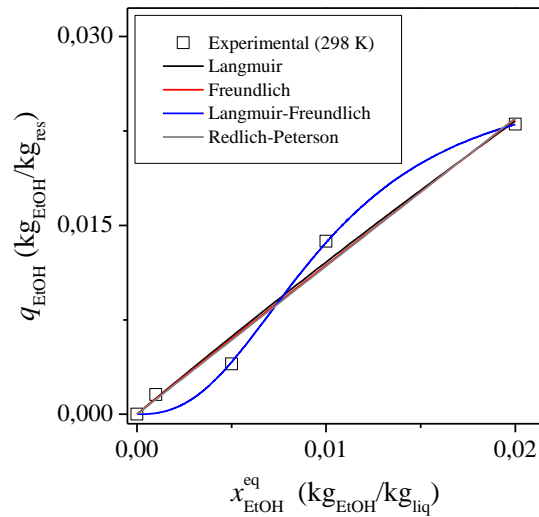


Figura 8.10. Isotermas de adsorción de etanol sobre resina SP207® a 298K.

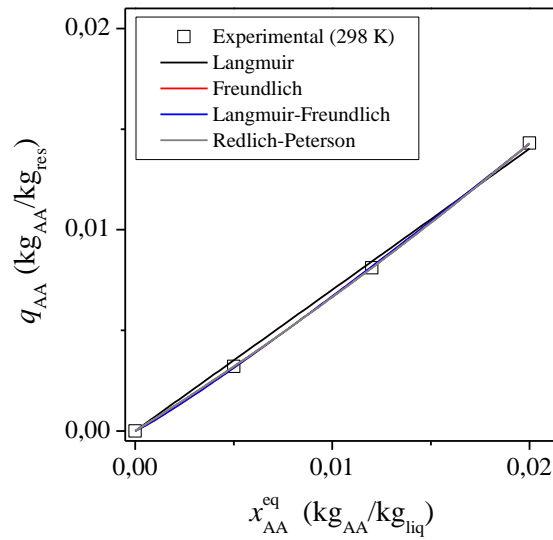


Figura 8.11. Isotermas de adsorción ácido acético sobre resina SP207® a 298K.

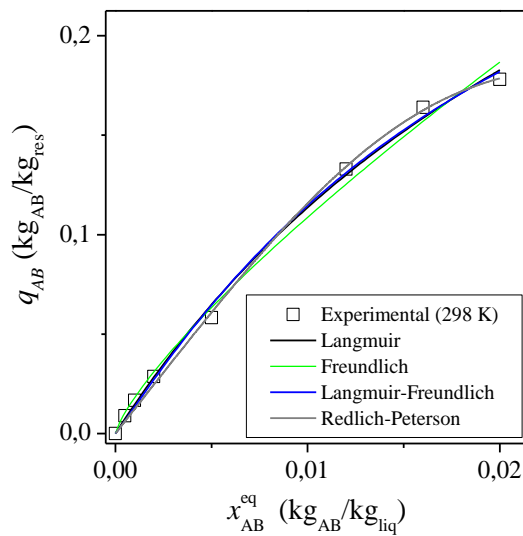


Figura 8.12. Isotermas de adsorción ácido butírico sobre resina SP207® a 298K.

La isoterma de butanol, ácido butírico y acetona presentan forma cóncava hacia el eje de abscisas indicando que son favorables o de Tipo L. En cambio, las isotermas de etanol y ácido acético presentan una forma más lineal e incluso ligeramente cóncavas al eje de ordenadas (desfavorables), lo que se corresponde con isotermas de Tipo C y H respectivamente. Para comparar en mayor profundidad el carácter favorable, lineal o desfavorable de las isotermas se representa la capacidad de adsorción adimensional frente a la fracción másica adimensional de absorbible en equilibrio (Figura 8.12). Para ello, se divide las variables anteriores entre la capacidad de adsorción máxima (q_i^{\max}) y la composición de absorbible en el alimento (x_i^{alim}) respectivamente. Se observa como la isoterma de butanol es la más favorable, seguida por la de ácido butírico y ya en menor medida después por la de acetona. La isoterma de acetona tiene un carácter favorable a bajas concentraciones similar al del butanol o al ácido butírico que desaparece según aumenta la concentración. La isoterma de etanol es desfavorable a bajas concentraciones y según aumenta la concentración se hace más lineal. La isoterma de ácido acético evoluciona ligeramente por debajo de la diagonal indicando cierto carácter desfavorable.

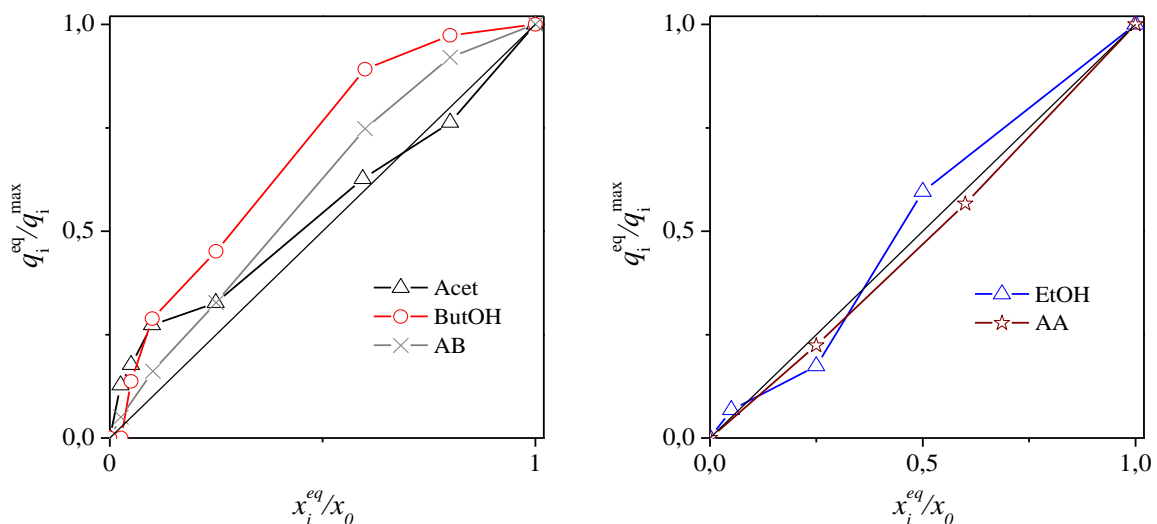


Figura 8.13. Carácter de las isotermas obtenidas sobre resina SP207®.

Los datos experimentales se ajustan a varios modelos de isoterma de adsorción. Los resultados de los ajustes se presentan gráficamente en las (Figuras 7.8-7.13) y los parámetros estimados en cada modelo se recogen en la Tabla 8.2. Las isotermas de butanol y de ácido butírico ajustan satisfactoriamente al modelo de Langmuir porque es capaz de reproducir la capacidad de adsorción límite, mejorando poco o nada el resultado al incluir modelos con un mayor número de parámetros. Las isotermas de acetona y ácido acético presentan buenos ajustes con el modelo de Freundlich, y los resultados empleando modelos con un mayor número de parámetros de ajuste son similares.

La isoterma de etanol ajusta mejor al modelo de Langmuir-Freundlich porque es capaz de reproducir la su parte desfavorable a bajas concentraciones y su parte lineal a concentraciones mayores (Figura 8.10). A diferencia de los casos anteriores, el ajuste de la isoterma de si mejora al emplear un modelo con mayor número de parámetros de ajuste (Langmuir-Freundlich).

A pesar de existir un modelo óptimo para sistema adsorbato-adsorbente, se va a emplear la ecuación de Langmuir en el modelo cinético para todos los casos (Figura 8.14), porque proporciona un ajuste aceptable con un número menor de parámetros de ajuste lo que implica mayor sencillez y, además, presenta consistencia termodinámica.

Los errores estándar de algunos de los parámetros calculados presentan valores superiores incluso en varios ordenes de magnitud a los propios parámetros. Este error debe de considerarse como una medida cualitativa de la precisión o sensibilidad del parámetro ajustado y no como una medida cuantitativa para comparar con otros ajustes. Normalmente esto sucede cuando empleamos modelos sobre parametrizados. De hecho, se observa que para los modelos con un mayor número de parámetros (Langmuir-Freundlich y Redlich-Peterson) la mayoría de los parámetros de las isotermas presentan errores estándar elevados. A pesar de ello, si el coeficiente de correlación del ajuste es aceptable la ecuación se puede emplear como ecuación con fines prácticos, aunque el significado físico de sus parámetros, si lo poseen, sea limitado.

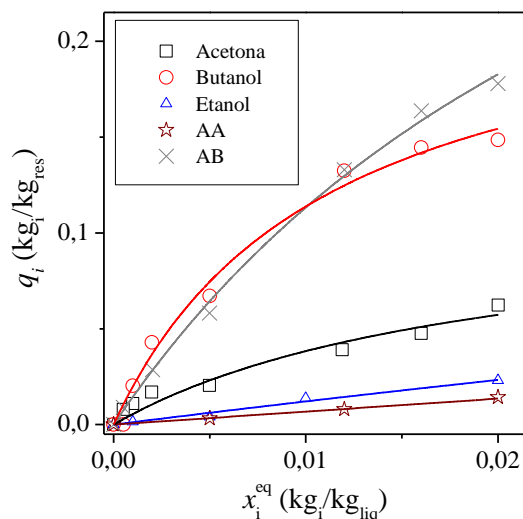


Figura 8.14. Comparación isotermas componentes puros sobre resina SP-207 a 298K. Las líneas corresponden con los ajustes predichos por el modelo de Langmuir

Tabla 8.2. Parámetros de ajuste de los modelos de adsorción monocomponente con resina SP-207.

Langmuir (Ec. (3.2))				
Componente	q_i^{\max} (kg _i /kg _{res})	$K_{L,i}$ (kg _i /kg _{liq}) ⁻¹		R ²
Acetona	0,113 ± 0,040	51,233 ± 31,285		0,944
Butanol	0,240 ± 0,029	90,018 ± 23,821		0,984
Etanol	0,321 ± 1,004	3,918 ± 13,081		0,973
AA	71,054 ± 126507,199	0,00955 ± 17,003		0,964
AB	0,469 ± 0,070	31,903 ± 7,121		0,996
Freundlich (Ec. (3.4))				
Componente	$K_{F,i}$ (kg _i /kg _{res})/(kg _i /kg _{liq}) ^{1/n}	$n_{F,i}$		R ²
Acetona	0,676 ± 0,189	1,589 ± 0,164		0,975
Butanol	1,852 ± 0,660	1,601 ± 0,208		0,970
Etanol	1,109 ± 0,670	1,014 ± 0,149		0,973
AA	2,641 ± 0,602	0,750 ± 0,031		0,998
AB	3,993 ± 0,875	1, 277 ± 0,0826		0,992
Langmuir -Freundlich (Ec. (3.5))				
Componente	q_i^{\max} (kg _i /kg _{res})	$K_{L,i}$ (kg _i /kg _{liq}) ^{-1/n}	$n_{F,i}$	R ²
Acetona	66,716 ± 57875,604	0,0101 ± 8,828	1,589 ± 0,663	0,970
Butanol	0,205 ± 0,050	268,6 ± 435,9	0,865 ± 0,196	0,986
Etanol	0,0270 ± 0,00344	1,047·105 ± 2,840·105	0,399 ± 0,0835	0,988
AA	0,0436 ± 0,000	337,487 ± 0,000	0,598 ± 0,000	1,000
AB	0,389 ± 0,135	58,432 ± 70,832	0,931 ± 0,122	0,995
Redlich-Peterson (Ec. (3.6))				
Componente	$K_{RP,i}$ (kg _{liq} /kg _{res})	a_i (kg _i /kg _{liq}) ⁻ⁿ	$n_{RP,i}$	R ²
Acetona	-	-	-	-
Butanol	16,880 ± 2,740	643,157 ± 1286,700	1,595 ± 0,557	0,987
Etanol	1,257 ± 1,515	3,956 ± 333,170	1,000 ± 25,772	0,960
Ác, Acético	0,0366 ± 210,365	-1,027 ± 216,019	0,0202 ± 129,009	0,995
Ác, Butírico	12,293 ± 0,746	7852,846 ± 28970,960	2,541 ± 0,994	0,994

8.2.3. Curvas de rotura multicomponente.

Se han realizado experimentos de adsorción en lecho fijo sobre la resina SP207® a 298 K empleando mezclas multicomponente. El intervalo de concentraciones empleado se encuentra dentro de los valores típicos de concentraciones de cada compuesto en los caldos de fermentación ABE. Las condiciones experimentales de cada experimento se detallan en la Tabla 8.3 y las curvas de rotura obtenidas se presentan en la Figura 8.15. La capacidad de adsorción de cada compuesto en el equilibrio se calcula con la Ec. (8.2) y se presenta en la Tabla 8.3.

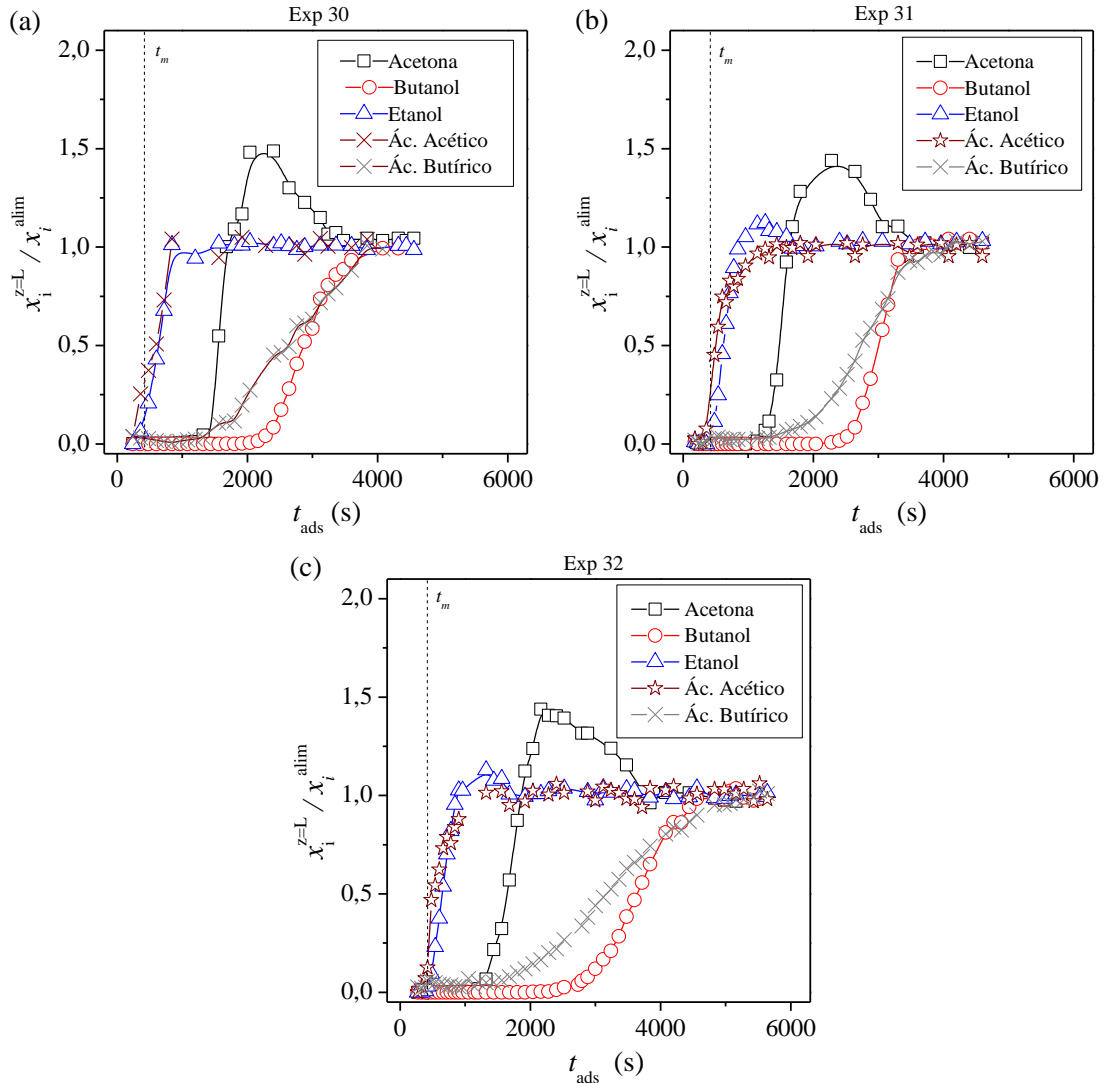


Figura 8.15. Curvas de rotura multicomponente sobre resina SP-207 298 K. Exp1 (a), Exp 2 (b) y Exp3 (c).

$$q_i^{eq} = \frac{Q_{liq} \rho_{liq} x_i^{alim} t_i^{sat} - Q_{liq} \rho_{liq} x_i^{alim} \int_0^{t_i^{sat}} \frac{x_i^{z=L}}{x_i^{alim}} dt - V_m \rho_{liq} x_i^{alim}}{m_s} \quad \text{Ec. (8.3)}$$

Los tiempos de rotura de las curvas de etanol y ácido acético son muy similares al del tiempo muerto del sistema. Este hecho junto con la baja concentración de los mismos en el alimento conduce a unas capacidades de adsorción muy bajas ($< 3 \cdot 10^{-3}$ kg/kg_{res}). La acetona se adsorbe inicialmente en la resina, pero según avanza la etapa de adsorción es desplazada de la fase adsorbida por la adsorción de butanol y ácido butírico que presentan mayor afinidad por el adsorbente debido a su carácter más apolar.

En el equilibrio, las capacidades de adsorción de acetona no superan los $10 \cdot 10^{-3}$ kg/kg_{res}. Según estos resultados, ni la acetona, ni el etanol ni tampoco el ácido acético sería un impedimento para adsorber selectivamente butanol de mezclas multicomponente. Sin embargo, no sucede lo mismo con el ácido butírico, que presenta capacidades de adsorción muy superiores a éstos ($9,65 - 33,80 \cdot 10^{-3}$ kg /kg_{res}).

Tabla 8.3. Condiciones de los experimentos, capacidad de adsorción en el equilibrio y selectividad hacia butanol en los experimentos de adsorción multicomponente sobre resina SP207®.

Condiciones experimentales							
Exp	$Q_{liq} \cdot 10^8$ (m ³ /s)	T (K)	x_i^{alim} (% kg _i /kg)				
			Acet	ButOH	EtOH	AA	AB
30	1,67	298	0,28	1,00	0,082	0,10	0,10
31	1,67	298	0,41	0,81	0,14	0,34	0,34
32	1,67	298	0,30	0,50	0,10	0,25	0,25
Equilibrio de adsorción							
Exp	$Q_{liq} \cdot 10^8$ (m ³ /s)	T (K)	$q_i^{eq} \cdot 10^3$ (kg _i /kg _{ca})				
			Acet	ButOH	EtOH	AA	AB
30	1,67	298	8,5	111,0	0,6	0,5	9,6
31	1,67	298	10,0	92,2	0,9	2,4	33,8
32	1,67	298	9	71,70	0,7	2,1	30,4
Selectividad							
Exp	$Q_{liq} \cdot 10^8$ (m ³ /s)	T (K)	$\alpha_{ButOH, Acet}$	-	$\alpha_{ButOH, EtOH}$	$\alpha_{ButOH, AA}$	$\alpha_{ButOH, AB}$
30	1,67	298	3,7	-	15,5	22,3	1,2
31	1,67	298	4,7	-	16,8	16,1	1,1
32	1,67	298	4,8	-	21,3	16,8	1,2
Valores medios			4,4	-	17,9	18,4	1,2

Se ha calculado la selectividad de la resina (α) hacia el butanol respecto al resto de absorbibles ($\alpha_{ButOH, i}$) mediante la Ec. (8.4), observándose que la adsorción de butanol está muy favorecida respecto a la adsorción de ácido acético, etanol y acetona. Por el contrario, la adsorción de ácido butírico compite con la de butanol, siendo así un factor decisivo la concentración de ácido butírico en el caldo para disminuir lo máximo posible su masa adsorbida. La capacidad de adsorción de ácido butírico podría reducirse controlando el pH del medio.

$$\alpha_{ButOH,i} = \frac{\left(q_{ButOH}^{eq} / x_{ButOH}^{alim} \right)}{\left(q_i^{eq} / x_i^{alim} \right)} \quad \text{Ec. (8.4)}$$

8.2.4. Isoterma de adsorción multicomponente.

Se han ajustado los datos de capacidad de adsorción multicomponente (Tabla 8.4) al modelo de Langmuir extendido. Se proponen dos ajustes, el primero usando los parámetros del modelo ($K_{L,i}$ y q_i^{\max}) con el valor obtenido en los ajustes de las isothermas monocomponente y, el segundo, estableciendo como parámetro de ajuste las $K_{L,i}$ de cada componente y manteniendo las q_i^{\max} de las isothermas monocomponente. El empleo de $K_{L,i}$ como parámetro de ajuste se ha aplicado a sistemas muy similares para corregir las desviaciones del sistema real respecto al modelo teórico de Langmuir (*Abdehagh y col. 2016*). Los parámetros y la bondad de cada ajuste se recogen en la Tabla 8.4 y los gráficos de paridad se presentan en la Figura 8.16.

Tabla 8.4. Parámetros de la isoterma de Langmuir extendido a 298 K.

Componente	Ajuste 1 (R2 =0,982)		Ajuste 2 (R2 =0,999)	
	q_i^{\max} (kg _{liq} /kgs)	$K_{L,i}$ (kg _{liq} /kgs)	q_i^{\max} (kg _{liq} /kgs)	$K_{L,i}$ (kg _{liq} /kgs)
Acet	0,240	90,016	0,240	104,807 ± 1,536
ButOH	0,472	31,531	0,472	46,590 ± 1,150
EtOH	0,113	51,292	0,113	50,153 ± 3,401
AA	0,321	3,918	0,321	4,140 ± 3,146
AB	71,02	0,0095	71,02	0,021 ± 0,006

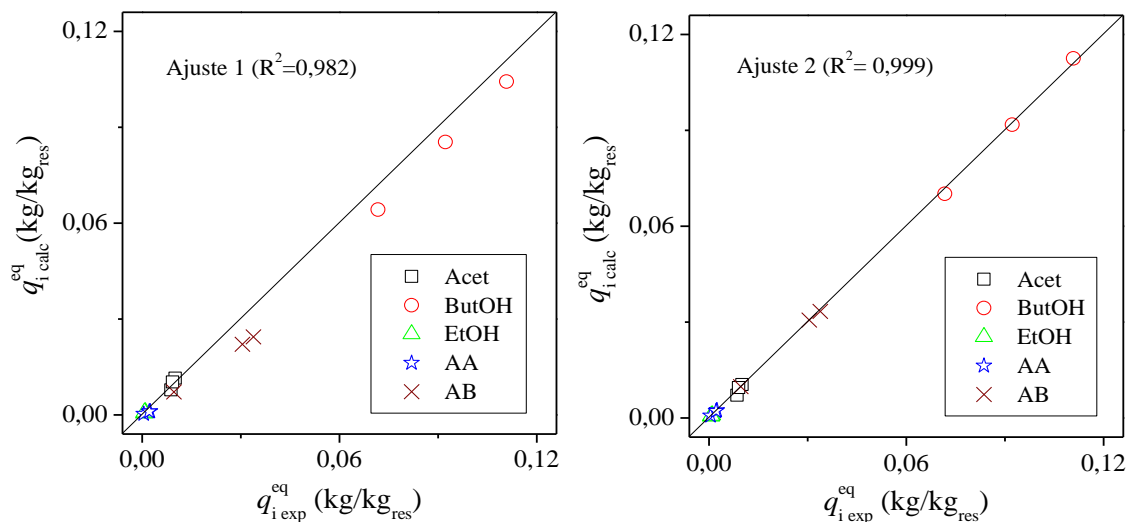


Figura 8.16. Gráficas de paridad para los ajustes propuestos 1 y 2.

Emplear el parámetro K_i como ajustable en la isoterma de Langmuir extendida mejora el resultado de una R^2 de 0,982 a 0,999. Cualitativamente en las gráficas de paridad también se observa como esta isoterma reproduce mejor las capacidades experimentales.

8.3. Adsorción de butanol en fase vapor: estimación del calor de adsorción.

Se han obtenido experimentalmente las isothermas de adsorción de butanol en fase vapor sobre resina SP207®. Se alimenta una corriente de aire a través de un burbujeador lleno de butanol colocado dentro de una cámara termostatizada a 303 K. La corriente que abandona el burbujeador se mezcla con otra corriente de aire limpio para disminuir la presión parcial de butanol antes de salir de la cámara. La corriente resultante se alimenta al lecho de adsorción (Instalación B) que se encuentra a una determinada temperatura y situado sobre una balanza que permite registrar la masa adsorbida durante todo el experimento. Una vez la masa adsorbida es constante el experimento finaliza y se incrementa la presión de parcial de butanol en el alimento para comenzar el siguiente experimento hasta completar la isoterma. La presión parcial de butanol se determina multiplicando la relación de caudales por la presión de vapor del butanol puro a la temperatura del burbujeador, calculada ésta última mediante la ecuación de Antoine. El procedimiento e instalación experimental para este tipo de experimentos se describen detalladamente en la *Sección*. Las isothermas de adsorción de butanol en fase vapor sobre la resina SP207® a varias temperaturas se presentan en la Figura 7.4. La parte inferior de la figura indica la cantidad de butanol adsorbido y la parte superior la temperatura.

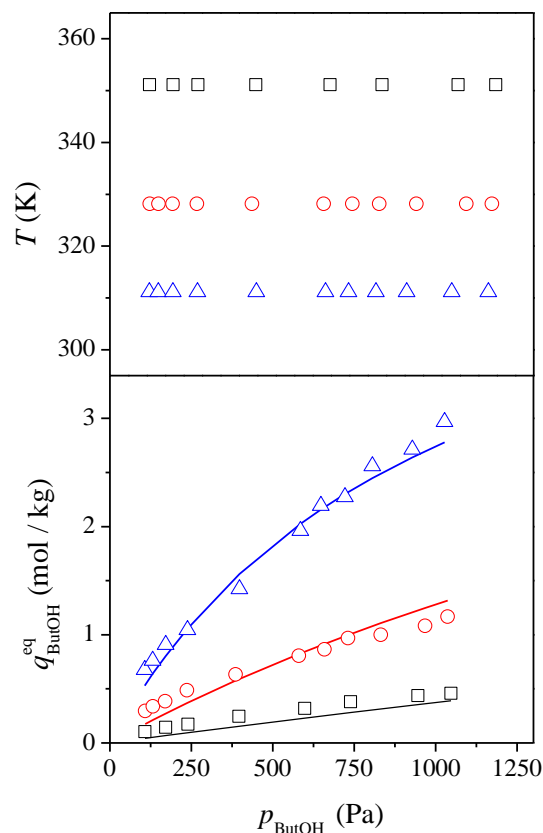


Figura 8.17. Isothermas de adsorción butanol en fase vapor sobre resina SP207®.

Se ha realizado el ajuste múltiple de los datos experimentales a la isoterma de Langmuir, obteniéndose los parámetros del modelo. El valor de la entalpía de adsorción obtenido (59,5 kJ/mol) es 1,2 veces superior a la entalpía de vaporización de butanol (50,1 kJ/mol estimada mediante Aspen Plus®), indicando que la naturaleza de la adsorción es física. La entalpía de adsorción de butanol sobre la resina (59,6 kJ/mol) es menor que la obtenida para silicalita (69,5 kJ/mol), indicando que las interacciones adsorbato-adsorbente son más débiles en este caso.

Tabla 8.5. Ajustes de las isotermas de butanol en fase vapor carbón activado F400®.

Langmuir (Ec. (3.2))	
Parámetro	Valor
$q_{\text{ButOH}}^{\text{max}}$ (mol _{ButOH} /kg _{res})	5,46 ± 0,78
k_0 (Pa ⁻¹)	1,01 · 10 ⁻¹³ ± 1,14 · 10 ⁻¹²
$-\Delta H_{\text{ButOH}}^{\text{ligado}}$ (kJ/mol)	59,55 ± 3,05
R^2	0,985

8.4. Regeneración mediante purga con aire y temperatura.

8.4.1. Evolución de la masa y temperatura en el lecho.

El objetivo de estos experimentos es estudiar la forma del perfil de masa en el lecho durante la etapa de desorción y el efecto del caudal de aire y la temperatura final de desorción sobre el tiempo de regeneración.

La etapa de desorción con aire y temperatura se ha estudiado empleando una disolución de butanol al 1,2 % kg/kg en agua y un caldo de fermentación modelo (0,28 % kg/kg de acetona, 1 % kg/kg de butanol, 0,082 % kg/kg de etanol, 0,1 % kg/kg de ácido acético y 0,1 % kg/kg de ácido butírico). El procedimiento experimental consiste en alimentar la mezcla a la columna a una determinada temperatura hasta alcanzar la saturación del lecho (Instalación A). A continuación, se alimenta aire registrándose la evolución de la masa y de la temperatura en el lecho (*Sección 4.5*).

Las condiciones experimentales para los ensayos con la mezcla de butanol-agua se recogen en la Tabla 8.6 y con el caldo de fermentación modelo en la Tabla 8.7. Los perfiles de masa y temperatura registrados en el lecho se presentan en las Figuras 8.16-8.17.

Tabla 8.6. Experimentos de desorción con aire y temperatura empleando una mezcla de butanol (1,2 % kg/kg)-agua como alimento y resina SP207® como adsorbente.

Exp	$Q_{\text{aire}} 10^6$ (m ³ /s)	$T_{\text{des fin}}$ (K)	$m_0 10^3$ (kg/kg)	$T_{\text{des min}}$ (K)	$T_{\text{des fin}} - T_{\text{des min}}$ (K)
1	3,33	359	4,65	320	39
2	5,16	353	4,41	318	35
3	7,40	358	4,22	316	42
4	10,65	357	4	313	44
5	10,65	317	4	297	20
6	10,65	333	4	305	28
7	10,65	349	4	311	38
8	10,65	366	4	317	49

Tabla 8.7. Experimentos de desorción con aire y temperatura empleando el caldo de fermentación modelo como alimento y resina SP207® como adsorbente.

Exp	$Q_{\text{aire}} 10^6$ (m ³ /s)	$T_{\text{des fin}}$ (K)	$m_0 10^3$ (kg/kg)	$T_{\text{des min}}$ (K)	$T_{\text{des fin}} - T_{\text{des min}}$ (K)
9	3,33	335	4.65	311	24
10	3,67	335	4.38	308	27
11	11,10	335	4	305	30
12	3,33	314	4	298	16
13	3,33	324	4	308	16
14	3,33	354	4	322	32

En los perfiles de masa se distinguen solo dos zonas (Figura 9.7); (i) una rápida pérdida de masa debido al drenaje del líquido en tuberías e intersticios de la columna como consecuencia de alimentar aire y (ii) una zona de evaporación continua hasta regenerar completamente el adsorbente. Por tanto, en las desorciones con resina SP207® no se distinguen regiones específicas para la evaporación del líquido no ligado y ligado, tal y como sí que ocurre con silicalita o carbón activado F400®. Este comportamiento se debe a que las interacciones adsorbato-adsorbente en la resina son más débiles que en resto de adsorbentes estudiados (*Sección 8.3*).

La masa de líquido en el lecho justo después de realizar el drenado del sistema se define como m_{ini} y disminuye según aumenta el caudal de aire (Q_{aire}), alimentado (Tablas 7.8-7.9). El efecto de la temperatura final de desorción ($T_{\text{des fin}}$) tiene un efecto despreciable sobre este parámetro en los experimentos realizados.

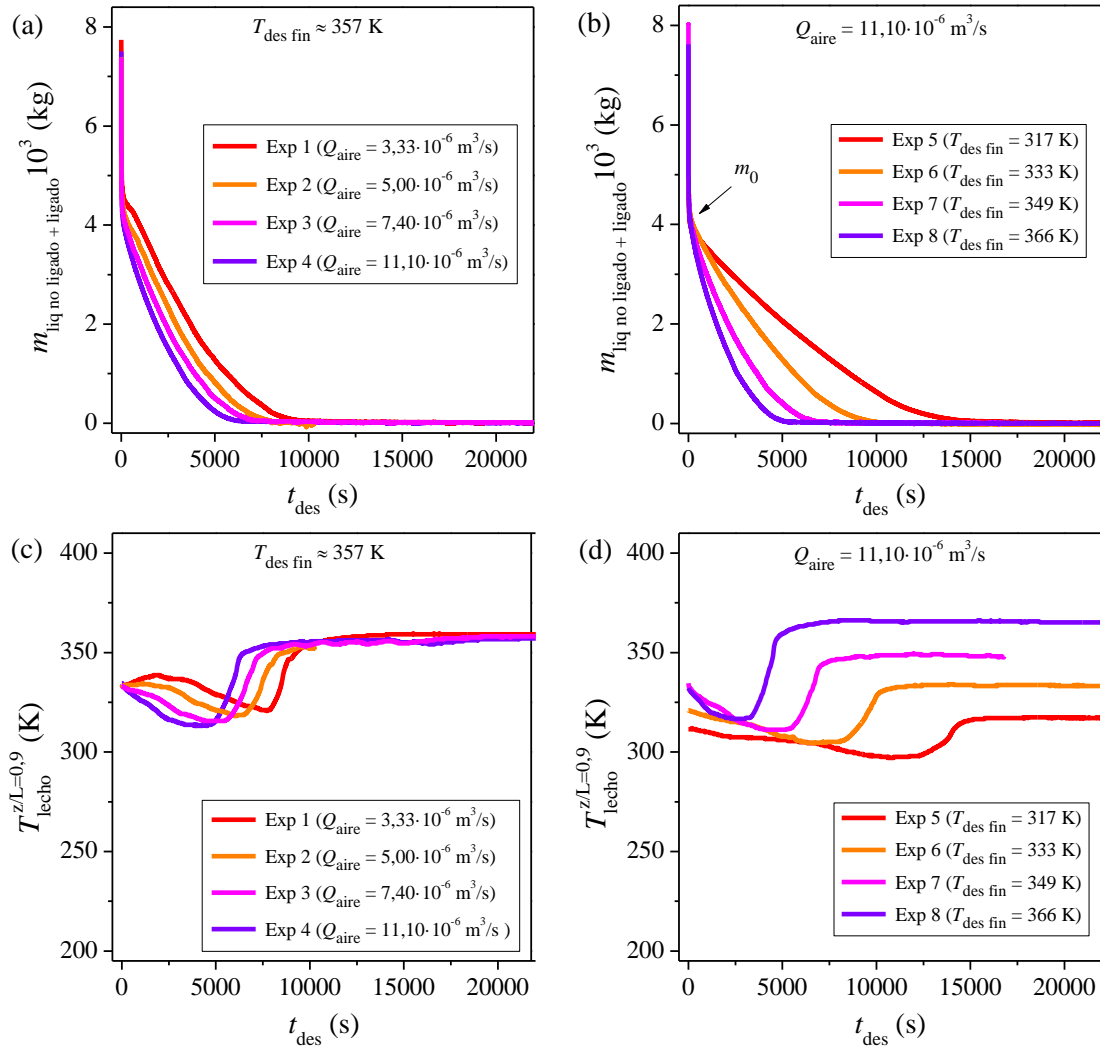


Figura 8.18. Evolución de la masa y temperatura del lecho en los experimentos de desorción con mezcla butanol (1,2 % kg/kg)-agua y resina SP207® como adsorbente. Efecto del Q_{aire} (a) y (c); efecto de la $T_{des\ fin}$ (b) y (d).

La temperatura final de desorción ($T_{des\ fin}$) y el caudal de aire (Q_{aire}) conducen a velocidades de evaporación superiores, permitiendo reducir el tiempo de regeneración del adsorbente. La diferencia entre la temperatura final en el lecho ($T_{des\ fin}$) y la temperatura mínima observada en el lecho ($T_{des\ min}$) aumenta según crece la velocidad de evaporación, indicando que el consumo de calor en estos casos es mayor.

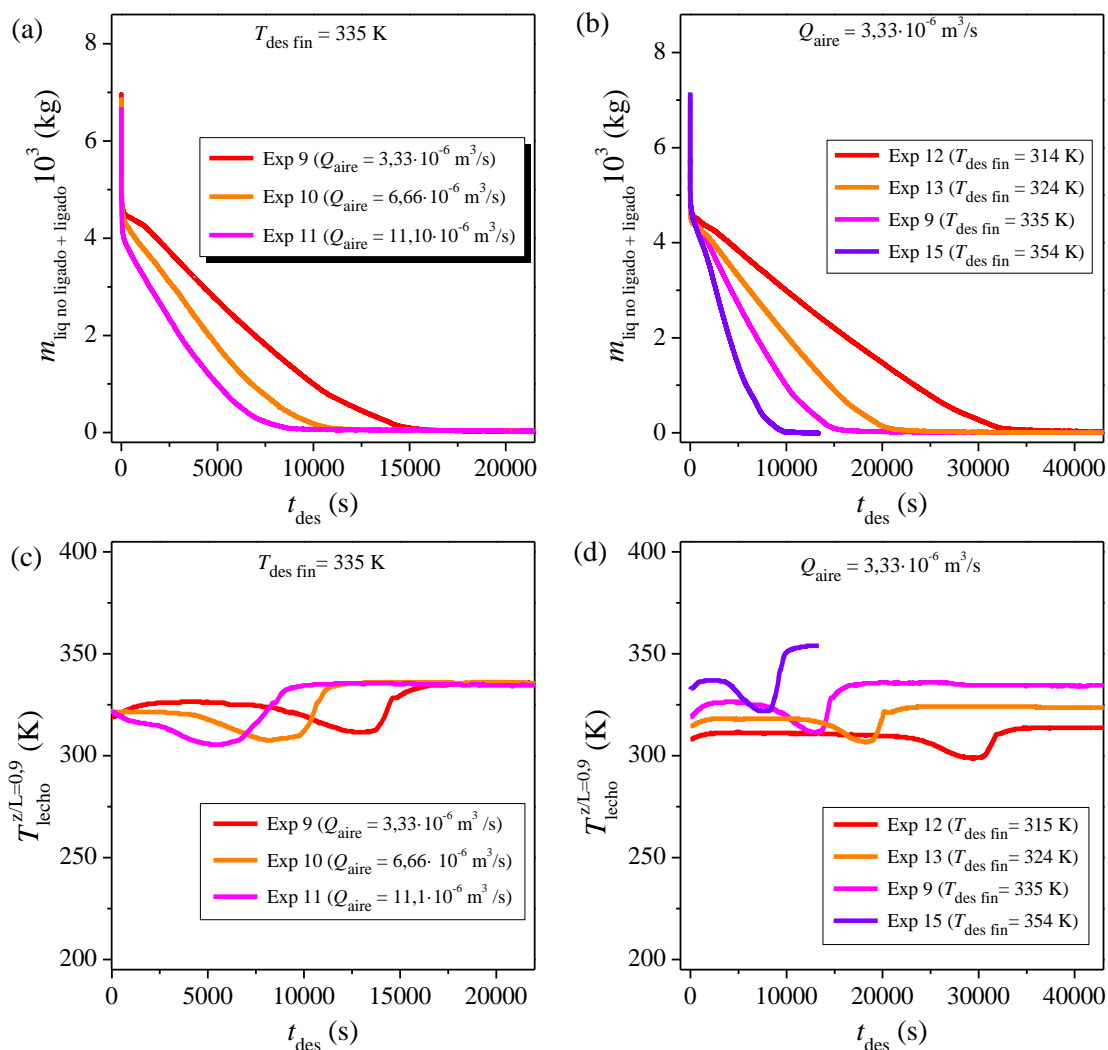


Figura 8.19. Evolución de la masa y temperatura del lecho en los experimentos de desorción con caldo de fermentación modelo y resina SP207® como adsorbente. Efecto del Q_{aire} (a) y (c); efecto de la $T_{des \text{ fin}}$ (b) y (d).

8.4.2. Composición, producción y productividad de los productos.

En esta sección se estudia el efecto de las principales variables del proceso (Composición del alimento, t_{des} , T_{des} y Q_{aire}) sobre la composición (x), producción específica (PE) y productividad (P) de los productos desorbidos y condensados. Para ello, se realizan experimentos de adsorción-desorción en la Instalación A siguiendo las siguientes etapas (Figura 7.20): (i) adsorción de la mezcla alimento hasta saturación, (ii) drenaje de la columna, (iii) desorción del líquido que llena la columna. El efluente de la columna en la etapa (iii) se conecta a un condensador que permite recoger los productos condensados. La concentración de orgánicos en los condensados se analiza mediante GC-FID y la de agua mediante valoración coulombimétrica Karl-Fischer (Sección). A continuación, se muestran los resultados en función de la mezcla alimento estudiada.

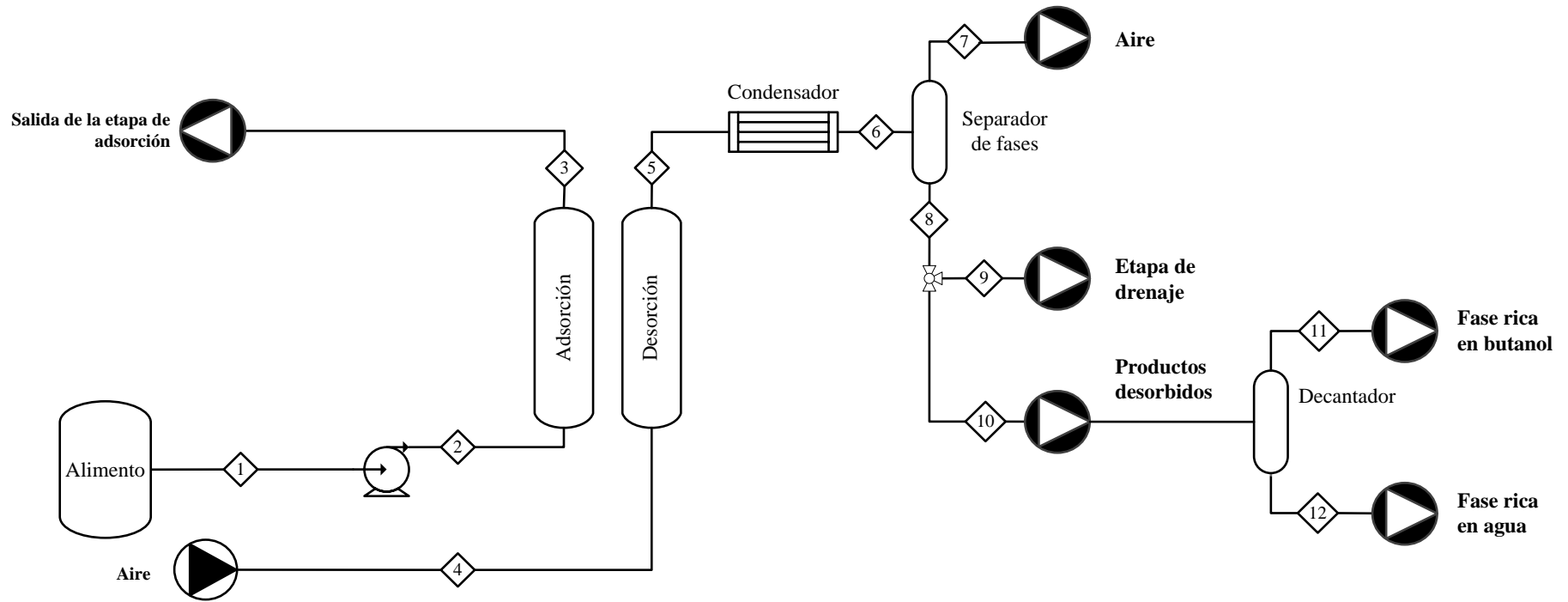


Figura 8.20. Diagrama de flujo del proceso de adsorción-desorción desarrollado experimentalmente con resina SP207®

i) Experimentos con mezcla butanol (1,2 % kg/kg)-agua: efecto del tiempo de desorción.

La evolución de la composición y la masa de condensado con el tiempo de desorción se presenta en las Tablas 5.9 y su evolución se representa en la Figura 8.21 (a).

Tabla 8.8. Evolución de la composición y masa del condensado con el tiempo de desorción, empleando la mezcla butanol (1,2 % kg/kg)-agua como alimento y resina SP207® como adsorbente.

Condiciones experimentales			
$Q_{liq} = 1,67 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$		$T_{ads} = 335 \text{ K}$	$t_{ButOH}^{sat} = 3600 \text{ s}$
$Q_{aire} = 3,33 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{s}$		$T_{des} = 348 \text{ K}$	$t_{dren} = 300 \text{ s}$
Exp	t_{des} (s)	$m_{liq}^{cond} 10^3$ (kg)	x_{ButOH}^{cond} (% kg/kg)
16	1500	1,17	21,6
17	3600	2,40	15,4
18	5520	3,43	12,0
19	6300	3,79	10,1
20	12000	4,30	9,9

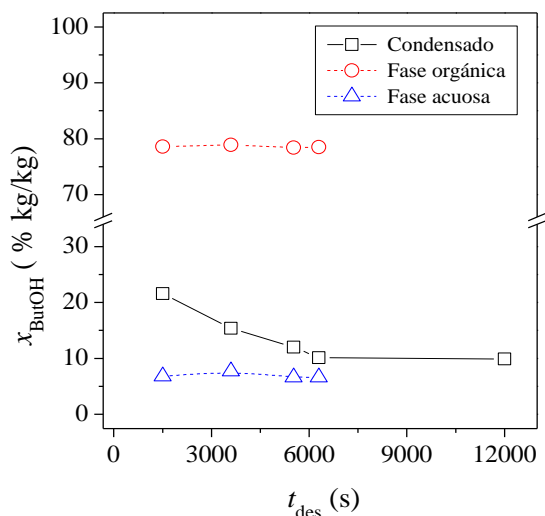


Figura 8.21. Evolución de la concentración de butanol en las corrientes del proceso con el tiempo de desorción, empleando la mezcla butanol (1,2 % kg/kg)-agua como alimento y resina SP207® como adsorbente.

La concentración de butanol en el condensado (x_{ButOH}^{cond}) disminuye con el tiempo de desorción, desde un 22 % kg/kg al inicio de la desorción (1500 s) hasta un 10 % kg/kg al final de ella (12000 s). El butanol ligado se desorbe junto al líquido no ligado a lo largo de la desorción como resultado de las débiles interacciones adsorbato-adsorbente.

La concentración de butanol en el líquido que queda en la columna justo después de realizar el drenaje ($x_{\text{ButOH}}^{\text{lecho ini}}$) es igual al 10 % en peso calculada mediante la Ec. (8.5), donde $m_{\text{liq}}^{\text{dren}}$ es la masa experimental de líquido recogido en la etapa de drenado ($3,1 \cdot 10^{-3}$ kg), $x_{\text{ButOH}}^{\text{dren}}$ es la concentración experimental de butanol en el líquido drenado (2,1% kg/kg), el termino integral se obtiene a partir de la curva de rotura en la etapa de adsorción ($0,100 \cdot 10^{-3}$ kg de butanol) y m_0 es la masa de líquido que queda en el lecho justo después de realizar el drenaje (4,65 g de la Figura 8.19 (b)).

$$x_{\text{ButOH}}^{\text{lecho ini}} = \frac{Q_{\text{liq}} \rho_{\text{liq}} x_{\text{ButOH}}^{\text{alim}} \cdot t_{\text{sat}} - Q_{\text{liq}} \rho_{\text{liq}} \left(\int_0^{t_{\text{ButOH}}^{\text{sat}}} x_{\text{ButOH}}^{z/L=0,9} dt \right) - m^{\text{dren}} x_{\text{ButOH}}^{\text{dren}}}{m_0} \quad \text{Ec. (8.5)}$$

Comparando el valor de $x_{\text{ButOH}}^{\text{lecho ini}}$ con la concentración de butanol en el condensado, se observa que esta última es notablemente superior al inicio de la etapa de desorción (22 % a los 1500 s), indicando que la fase vapor en equilibrio con fase líquida se enriquece más en butanol que en agua, a pesar de ser esta última más volátil que el butanol. Ésto se debe al carácter no ideal del sistema butanol-agua.

La concentración de butanol en el condensado ($x_{\text{ButOH}}^{\text{columna}}$) es superior al límite de solubilidad de butanol en agua (7,7 % kg/kg calculada con Aspen Plus® a 298 K), dando lugar a dos fases en equilibrio que se separan mediante decantación. La fase superior presenta un 78 % en peso de butanol y se le denomina fase orgánica o rica en butanol (Tabla 8.9), mientras que, la fase inferior contiene un 7 % kg/kg de butanol y se le denomina fase acuosa (Tabla 8.10).

Tabla 8.9. Evolución de la composición y masa de las fases en equilibrio con el tiempo de desorción, empleando la mezcla butanol (1,2 % kg/kg de)-agua como alimento y resina SP207® como adsorbente

Exp	t_{des} (s)	$m_{\text{liq}}^{\text{f. org}} 10^3$ (kg)	$m_{\text{liq}}^{\text{f. acu}} 10^3$ (kg)	$x_{\text{ButOH}}^{\text{f. org}}$ (% kg/kg)	$x_{\text{ButOH}}^{\text{f. acu}}$ (% kg/kg)
16	1500	0,24	0,93	78,6	6,8
17	3600	0,26	2,14	78,9	7,7
18	5520	0,25	3,18	78,4	6,6
19	6300	0,23	3,56	78,5	6,6
20	12000	-	-	-	-

A partir de estos resultados se estima la producción específica (PE) y la productividad (P) de butanol en las corrientes del proceso (Tabla 8.8). La evolución de ambos parámetros se representa en la Figura 8.21.

Tabla 8.10. Evolución de la producción específica (PE) de butanol con el tiempo de desorción, empleando la mezcla butanol (1,2 % kg/kg)-agua como alimento y resina SP207® como adsorbente.

Exp	t_{des} (s)	$PE_{ButOH}^{cond} 10^2$ (kg/kg _s)	$PE_{ButOH}^{f.org} 10^2$ (kg/kg _s)	$P_{ButOH}^{cond} 10^2$ (kg/kg _s)	$P_{ButOH}^{f.org} 10^2$ (kg/kg _s)	$PE_{ButOH}^{f.org}/PE_{ButOH}^{cond}$ (%)
16	1500	6,7	5,0	4,5	3,8	74
17	3600	9,8	5,4	4,7	2,6	55
18	5520	10,8	5,2	4,2	2,0	48
19	6300	11,0	4,8	3,9	1,7	44
20	12000	11,1	-	2,5	-	-

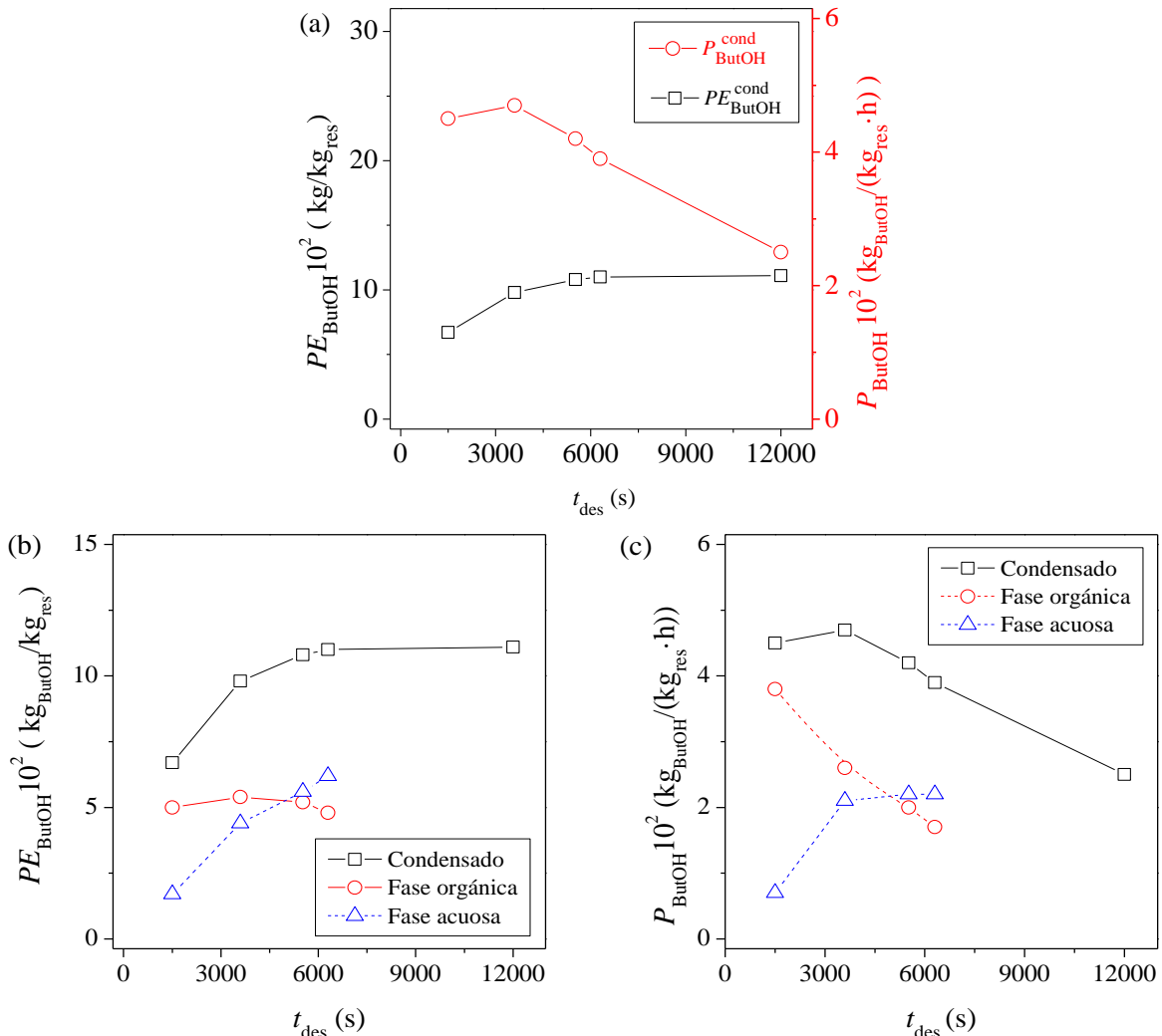


Figura 8.22. Evolución de producción específica (PE) y de la productividad (P) de butanol con el tiempo de desorción, empleando la mezcla butanol (1,2 % kg/kg)-agua como alimento y resina SP207® como adsorbente.

La producción específica de butanol en el condensado ($PE_{\text{ButOH}}^{\text{cond}}$) aumenta con el tiempo desorción hasta que se completa la regeneración del adsorbente.

A pesar de que la concentración de butanol en el condensado disminuye con el tiempo de desorción, lo que implica que el equilibrio de la fase orgánica y acuosa se desplaza hacia esta última, el aumento de su masa en paralelo provoca que aparezca un máximo en la producción de butanol de la fase orgánica ($PE_{\text{ButOH}}^{\text{f. org}}$). En estas condiciones el máximo aparece a los 3600 s. A consecuencia de esta tendencia, a bajos tiempos de desorción la mayor parte del butanol producido se encuentra en la fase orgánica (75 %) y según avanza la etapa de desorción esta proporción va disminuyendo.

La productividad de butanol en el condensado ($P_{\text{ButOH}}^{\text{cond}}$) presenta también un máximo a los 3600 s en estas condiciones de operación. Aunque, la productividad de butanol en la fase orgánica ($P_{\text{ButOH}}^{\text{f. org}}$) decrece progresivamente con el tiempo. Esto no quiere decir que no existan máximos para este último parámetro, simplemente no se han observado en los tiempos estudiados experimentalmente.

Experimentos con caldo de fermentación modelo: efecto del tiempo de desorción

En este caso se emplea un caldo modelo de fermentación modelo como alimento (0,28 % kg/kg de acetona, 1,0 % kg/kg de butanol, 0,082 % kg/kg de acetona, 0,1 % kg/kg de ácido acético y 0,1 % kg/kg de ácido butírico. La evolución de la composición y la masa de condensado se presenta en la Tabla 8.11 y se representa en la Figura 8.23.

Tabla 8.11. Evolución de la composición y masa del condensado con el tiempo de desorción, empleando el caldo de fermentación modelo como alimento y resina SP207® como adsorbente.

Condiciones experimentales								
$Q_{\text{liq}} = 1,67 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$			$T_{\text{ads}} = 323 \text{ K}$		$t_{\text{ButOH}}^{\text{sat}} = 4080 \text{ s}$			
$Q_{\text{aire}} = 3,33 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{s}$			$T_{\text{des}} = 333 \text{ K}$		$t_{\text{dren}} = 300 \text{ s}$			
Exp	t_{des} (s)	$m_{\text{liq}}^{\text{cond}} 10^3$ (kg)	x_i^{cond} (% kg/kg)					
			Acet	ButOH	EtOH	AA	AB	Org tot
22	1560	0,46	0,4	21,4	0,4	0,02	0,08	22,4
24	1740	0,63	0,4	19,9	0,4	0,02	0,07	20,9
25	3360	1,15	0,2	17,7	0,2	0,03	0,09	18,2
26	10800	3,52	0,4	10,4	0,6	0,02	0,03	11,5
26	15000	4,21	0,1	8,9	0,1	0,06	0,07	9,30

La pureza de butanol en el producto condensado es similar a las obtenidas con la mezcla butanol-agua. La masa de butanol en los productos equivale al 95 % de los orgánicos totales producidos. en los productos es butanol.

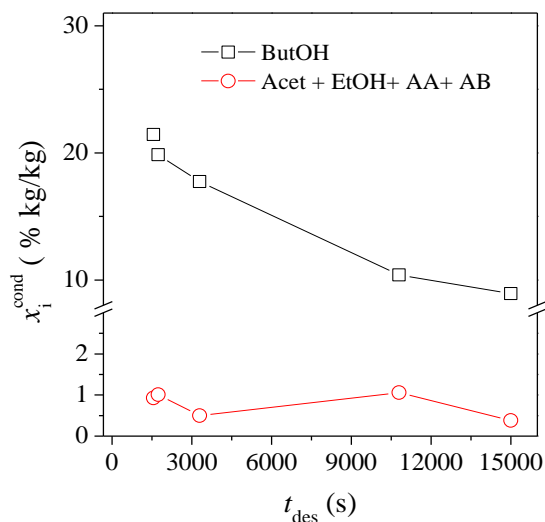


Figura 8.23. Evolución de la concentración de butanol en las corrientes del proceso con el tiempo de desorción, empleando el caldo de fermentación modelo como alimento y resina SP207® como adsorbente.

La concentración de butanol en los condensados (x_i^{cond}) sigue estando por encima del límite de solubilidad de butanol en agua. La composición y masa de la fase orgánica y acuosa en equilibrio se presenta en las Tablas 7.12-5.13.

Tabla 8.12. Evolución de la composición y masa de la fase orgánica del condensado con el tiempo de desorción, empleando el caldo de fermentación modelo como alimento y resina SP207® como adsorbente.

Exp	t_{des} (s)	$m_{liq}^{f.org} 10^3$ (kg)	$x_{liq}^{f.org}$ (% kg/kg)					Org tot
			Acet	ButOH	EtOH	AA	AB	
22	1560	0,095	0,62	77,66	0,10	0,05	0,33	77,63
24	1740	0,111	0,52	78,22	0,07	0,07	0,32	79,12
25	3300	0,186	0,15	79,66	0,03	0,06	0,45	81,76
26	10800	-	-	-	-	-	-	-
26	15000	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 8.13. Evolución de la composición y masa de la fase acuosa del condensado con el tiempo de desorción, empleando el caldo de fermentación modelo como alimento y resina SP207® como adsorbente.

Exp	t_{des} (s)	$m_{liq}^{f, acu} 10^3$ (kg)	$x_{liq}^{f, acu}$ (% kg/kg)					
			Acet	ButOH	EtOH	AA	AB	Org tot
22	1560	0,367	0,36	6,88	0,50	0,01	0,02	7,8
24	1740	0,111	0,52	7,36	0,58	0,01	0,02	8,5
25	3300	1,02	0,18	6,49	0,23	0,02	0,03	7,0
26	10800	-	-	-	-	-	-	-
26	15000	-	-	-	-	-	-	-

A partir de estos resultados experimentales se calcula la producción específica (PE) de butanol y orgánicos totales (Tabla 8.14) y la productividad (P) de butanol y orgánicos totales (Tabla 8.15). La evolución de estos parámetros con el tiempo de desorción se representa en la Figura 8.24.

Tabla 8.14. Evolución de la producción específica (PE) de butanol y orgánicos totales con el tiempo de desorción, empleando el caldo de fermentación modelo como alimento y resina SP207® como adsorbente.

Exp	t_{des} (s)	$PE_{Org\ tot}^{cond} 10^2$ (kg/kg _s)	$PE_{ButOH}^{cond} 10^2$ (kg/kg _s)	$PE_{ButOH}^{f, org} 10^2$ (kg/kg _s)	$PE_{ButOH}^{f, org} / PE_{ButOH}^{cond}$ (%)
22	1560	2,8	2,6	2,0	77
24	1740	3,5	3,3	2,3	70
25	3300	5,9	5,7	3,9	68
26	10800	10,8	9,8	-	-
26	15000	10,4	10,0	-	-

Tabla 8.15. Evolución de la productividad (P) de butanol y orgánicos totales con el tiempo de desorción, empleando el caldo de fermentación modelo como alimento y resina SP207® como adsorbente.

Exp	t_{des} (s)	$P_{Org\ tot}^{cond} 10^2$ (kg/kg _s)	$P_{ButOH}^{cond} 10^2$ (kg/kg _s)	$P_{ButOH}^{f, org} 10^2$ (kg/kg _s)
22	1560	1,7	1,6	1,2
24	1740	2,1	2,0	1,4
25	3300	2,8	2,7	1,9
26	10800	2,6	2,4	-
26	15000	2,0	1,9	-

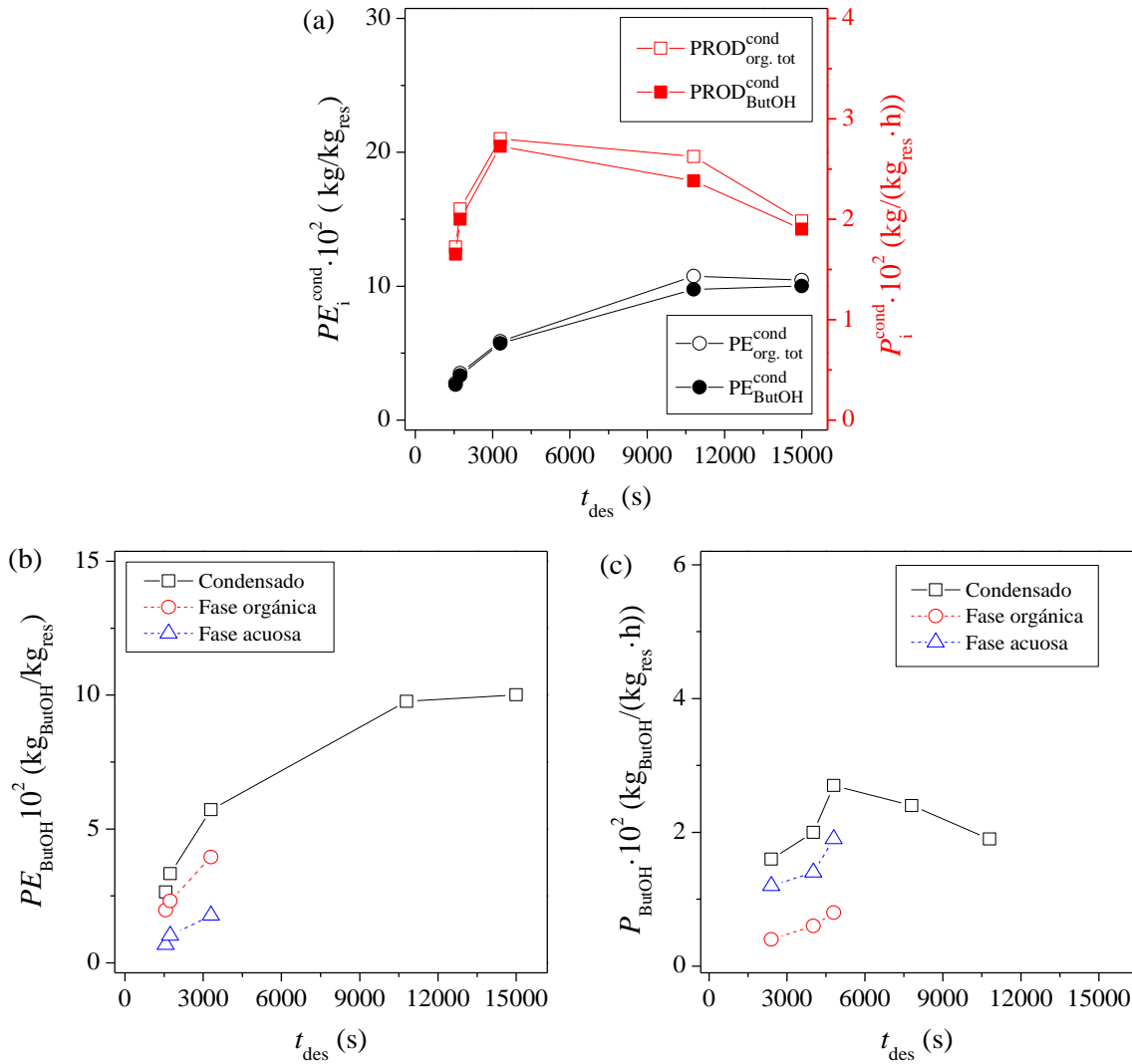


Figura 8.24. Evolución de producción específica (PE) y productividad (P) con el tiempo de desorción, empleando el caldo de fermentación modelo como alimento y resina SP207® como adsorbente.

La producción de butanol y de orgánicos totales aumenta con el tiempo de desorción. La productividad de butanol y de orgánicos totales en el condensado presenta un máximo a los 3300 s. Sin embargo, en este caso ni la producción específica ni la productividad de butanol en la fase orgánica han alcanzado aún el máximo en los experimentos para los cuales se dispone de datos las fases en equilibrio (18, 19 y 20).

ii) Experimentos con caldo de fermentación modelo: efecto del caudal de aire (Q_{aire}) y de la temperatura de desorción final (T_{des}).

Aumentar la temperatura de desorción (T_{des}) de 336 K a 351 K aumenta la producción y productividad de butanol en un 75 % como consecuencia de la mejora de la cinética de desorción (Tabla 7.16-17). Incrementar el caudal de aire (Q_{aire}) aumenta la masa de líquido condensada, pero la concentración de butanol en el condensado es muy

baja conduciendo a una disminución de la producción y productividad del proceso (Exp 20 y 24). La concentración de butanol en el condensado es inferior a la concentración inicial de butanol en el líquido que llena la columna ($x_{\text{ButOH}}^{\text{lecho ini}} = 11 \text{ \% kg/kg}$ en este caso, calculada mediante la Ec. (8.5)), lo que sugiere que una parte importante del butanol se está perdiendo en el efluente del condensador, posiblemente porque el tiempo de contacto sea insuficiente para alcanzar el equilibrio de transferencia de materia y calor en el condensador.

Tabla 8.16. Efecto de la temperatura de desorción ($T_{\text{des fin}}$) y el caudal de aire (Q_{aire}) sobre la composición y masa de condensado, empleando el caldo de fermentación modelo como alimento y resina SP207® como adsorbente.

Exp	t_{des} (s)	$Q_{\text{aire}} 10^6$ (m ³ /s)	T_{des} (K)	$m_{\text{cond}} \cdot 10^3$ (kg)	x_i^{cond} (% kg/kg)
22	1560	3,33	336	0,46	21,4
27	1560	3,33	351	0,86	20,0
25	3300	3,33	336	1,21	17,7
28*	3480	11,10	336	2,58	6,6

Tabla 8.17. Efecto de la temperatura de desorción ($T_{\text{des fin}}$) y caudal de aire (Q_{aire}) sobre producción (PE) y productividad (P) de butanol, empleando el caldo de fermentación modelo como alimento y resina SP207® como adsorbente.

Exp	t_{des} (s)	$Q_{\text{aire}} 10^6$ (m ³ /s)	T_{des} (K)	$PE_{\text{ButOH}}^{\text{cond}} 10^2$ (kg/kg _s)	$P_{\text{ButOH}}^{\text{cond}} 10^2$ (kg/kg _s)	$P_{\text{ButOH}}^{\text{f. org}} 10^2$ (kg/kg _s)
18	1560	3,33	336	2,6	1,6	1,230
23	1560	3,33	351	4,6	2,9	2,148
20	3300	3,33	336	5,7	2,7	1,881
24*	10800	11,10	336	4,6	2,1	0,106

8.5. Estabilidad del adsorbente con los ciclos de adsorción-desorción.

Se ha estudiado el efecto del número de ciclos de adsorción-desorción sobre la capacidad de adsorción del adsorbente, pureza y recuperación de los productos. Para ello, se realizan experimentos cíclicos de adsorción-desorción con las siguientes etapas: (i) adsorción de la mezcla alimento hasta saturación a 333 K, (ii) drenaje de la columna con aire ($3,33 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$) durante 300 s, (iii) desorción con aire ($3,33 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$) a 333 K durante 3600 s. El efluente de la columna en la etapa (iii) se conecta a un condensador que opera a 268 K y permite analizar los productos desorbidos. La concentración de orgánicos en los condensados se analiza mediante GC-FID y la de agua mediante valoración coulombimétrica Karl-Fischer (*Sección 4.5*).

La capacidad de adsorción de butanol en el equilibrio es similar a 298 K que, a 333 K, lo que permite emplear la misma temperatura en la etapa de adsorción y desorción, ahorrando tiempos de enfriamiento y calentamiento en el proceso. La temperatura de la columna se fija en un valor moderado, igual a 333 K, que permitiría operar con calor residual de otras partes de la planta de producción (Águeda y col., 2013). El adsorbente no se regenera completamente de un ciclo a otro para evitar posibles fenómenos de desactivación por parte de la glucosa, que no se evapora y puede acumularse afectando a las propiedades del adsorbente. Se eligen 3600 s de tiempo de desorción porque el proceso presenta máximos de producción y productividad en esta región y en unas condiciones similares (Figura 8.22).

Se estudia el efecto de la presencia de glucosa empleando caldos de fermentación modelo y a continuación el efecto del medio de fermentación alimentando un caldo de fermentación real filtrado (sin microorganismos). Las corrientes del proceso estudiadas se corresponden con las presentadas en el diagrama de flujo de la Figura 8.20.

8.5.1. Ciclos de adsorción-desorción empleando caldos de fermentación modelo: efecto de la presencia de glucosa.

El caldo modelo empleado presenta la siguiente composición típica: 0,28 % kg/kg de acetona; 1,0 % kg/kg de butanol; 0,82 % kg/kg de etanol; 0,1 % kg/kg de ácido acético; 0,001 % kg/kg de ácido butírico y un contenido de glucosa variable (0 – 10 % kg/kg). Se realizan dos series de ciclos, en la primera se emplea el caldo sin glucosa para evaluar solamente el efecto de los adsorbatos sobre la estabilidad del adsorbente con el número de ciclos de adsorción-desorción y en la segunda, se emplea un caldo de fermentación modelo con la misma concentración de orgánicos y una concentración de glucosa del 10 % kg/kg. En cada serie se realizaron 35 ciclos empleando las condiciones de operación resumidas en la Tabla 8.18.

Tabla 8.18. Condiciones experimentales de los ciclos de adsorción-desorción empleando el caldo de fermentación modelo sin glucosa como alimento y resina SP-207® como adsorbente.

Variable	Adsorción	Desorción	Condensación
Temperatura (K)	333	333	268
Caudal (m ³ /s)	1,67 10 ⁻⁸ (Caldo)	3,33 10 ⁻⁶ (Aire)	3,33 10 ⁻⁶ (Aire)
Tiempo* (s)	4200	3600	3600

*En el primer ciclo se emplea 4800 segundos para asegurar la saturación del lecho.

i) Evolución de las curvas de rotura y capacidad de adsorción.

Las curvas de rotura de cada componente en distintos ciclos se recogen en la Figura 8.23. El incremento de la capacidad de adsorción de cada compuesto en el equilibrio (Δq_i^{eq}) se calcula mediante la Ec. (8.4) y se recoge en la Tabla 8.19 para los ciclos sin glucosa y en la Tabla 8.20 para los ciclos con glucosa. El valor de Δq_i^{eq} tiene que ser considerado como una capacidad de trabajo o efectiva, ya que, una vez realizado el primer ciclo el adsorbente no se regenera por completo. La evolución de capacidad de adsorción (Δq_i^{eq}) con el número de ciclos se presenta en la Figura 9.14.

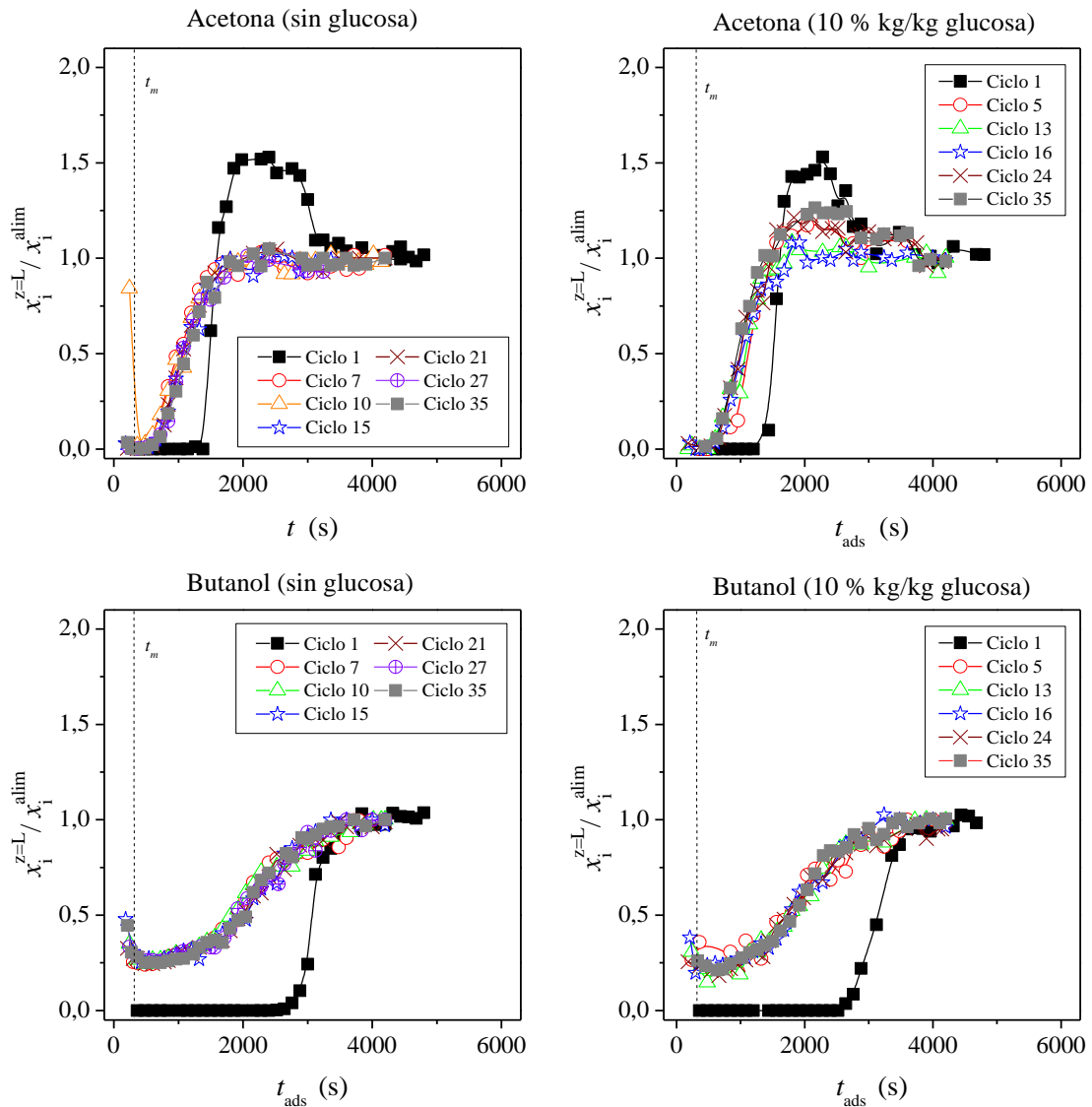


Figura 8.25. Curvas de rotura en los ciclos de adsorción-desorción con caldos de fermentación modelo sobre resina SP-207.

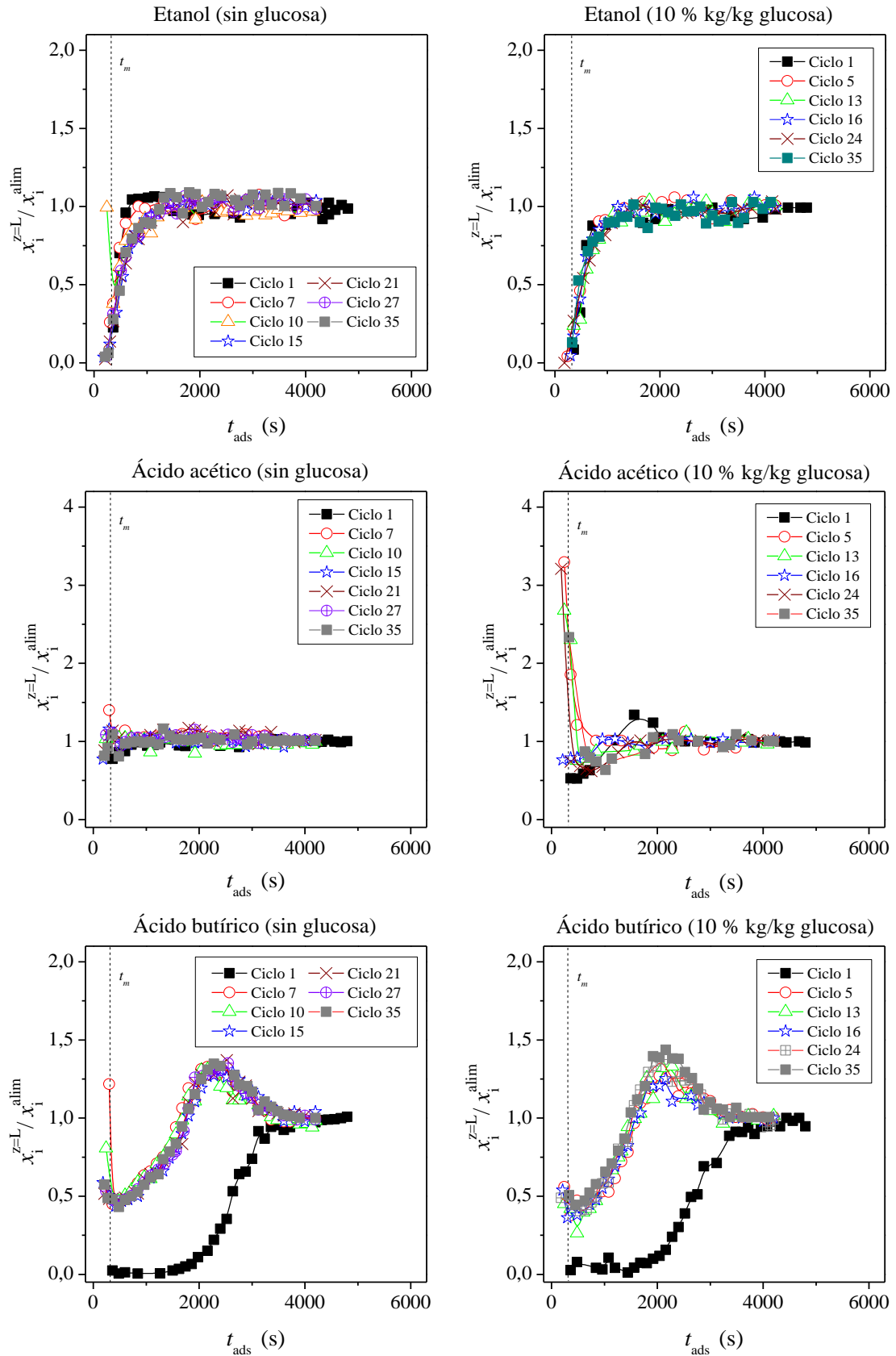


Figura 25 (cont). Curvas de rotura en los ciclos de adsorción-desorción con caldos de fermentación modelo sobre resina SP-207.

Tabla 8.19. Incremento de la capacidad de adsorción en los ciclos de adsorción-desorción, empleando el caldo de fermentación modelo sin glucosa como alimento y resina SP-207® como adsorbente.

Ciclo	$\Delta q_i^{eq} 10^3$ (kg _i /kg _{res})				
	Acet	ButOH	EtOH	AA	AA
1	5,3	118,4	0,4	0,4	9,8
7	8,6	61,1	0,4	~ 0	0,6
10	8,0	60,7	0,5	~ 0	0,7
15	9,5	58,8	0,9	~ 0	0,7
21	9,4	59,3	0,8	~ 0	0,6
27	10	59,3	0,8	0,6	0,5
35	10,00	59,7	0,8	0,6	0,5
Media (ciclos 7-35)	9,2	59,8	0,7	0,2	0,6

Tabla 8.20. Incremento de la capacidad de adsorción en los ciclos de adsorción-desorción, empleando el caldo de fermentación modelo con glucosa (10 % kg/kg) como alimento y resina SP-207® como adsorbente.

Ciclo	$\Delta q_i^{eq} 10^3$ (kg _i /kg _{res})				
	Acet	ButOH	EtOH	AA	AA
1	7,7	124,2	0,6	0,6	10,4
5	6,8	63,1	0,9	~ 0	0,9
13	8,6	70,2	1,4	~ 0	1,1
16	8,7	68,0	1,0	0,5	0,8
24	4,7	57,6	0,4	0,4	0,4
35	3,4	60,0	0,7	0,7	0,7
Media (ciclos 5-35)	6,4	63,9	0,8	0,4	0,8

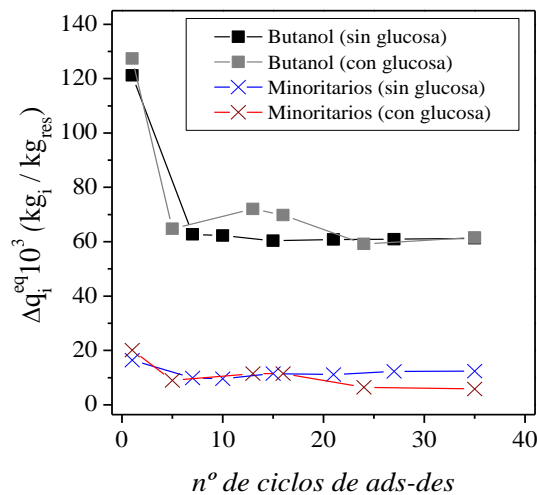


Figura 8.26. Evolución del incremento de capacidad de adsorción a lo largo de los ciclos de adsorción-desorción empleando caldos de fermentación modelo (0-10 % kg/kg glucosa) sobre resina SP-207®.

La disminución en el incremento de la capacidad de adsorción (Δq_1^{eq}) después del primer ciclo se debe a que el lecho no se regenera completamente de un ciclo a otro en estas condiciones. A partir del segundo ciclo analizado (ciclo 7 para caldos sin glucosa y 5 para caldos con glucosa) la capacidad de adsorción de butanol se mantiene prácticamente constante hasta el último ciclo (ciclo 35), indicando que se alcanza el estado estacionario y que no existen fenómenos de desactivación en presencia o no de glucosa (Figura 9.14.). La suma de las capacidades de adsorción de acetona, etanol y ácidos en régimen estacionario ($10-12 \cdot 10^{-3} \text{ kg/kg}_{res}$) es muy inferior a la de butanol ($10-12 \cdot 10^{-3} \text{ kg/kg}_{res}$) indicando capacidad del proceso para retirar selectivamente butanol operando cíclicamente.

En general, las curvas de rotura obtenidas para cada compuesto son prácticamente coincidentes desde el segundo ciclo analizado hasta el último, confirmando cualitativamente que el estado estacionario se ha alcanzado y que no existen fenómenos de desactivación. En las curvas de rotura se observan varios fenómenos consecuencia de operar cíclicamente sin regenerar completamente el adsorbente con aire: (i) Una vez alcanzados los 3600 s de desorción-condensación, esta etapa finaliza dejando líquido en intersticios y tuberías del lecho que no ha llegado al condensador. El frente de líquido de la nueva etapa de adsorción arrastra estos compuestos según avanza por la columna, dando lugar a los picos de concentración tan elevados que se observan en los primeros minutos de las curvas de rotura. (ii) Las curvas de rotura de butanol y ácido butírico muestran a tiempos de adsorción bajos un valor de $x_1^{z=L}/x_1^{alim}$ superior a cero, indicando que el frente de agua que avanza por el lecho lava parte de los compuestos que quedan sin desorber en el ciclo previo. (iii) El gradiente de la fuerza impulsora en la etapa de adsorción disminuye como consecuencia de no regenerar completamente el adsorbete, conduciendo a unas curvas de rotura de menor pendiente y a mayores zonas de transferencia de materia.

Las pendientes de las curvas de rotura y los tiempos de rotura y saturación en régimen estacionario son similares en presencia de glucosa o sin ella (Figura 8.27 (a)), por lo que no se observa que la glucosa tenga una influencia significativa sobre la cinética de adsorción. El perfil de glucosa en la etapa de adsorción indica como el frente líquido de la etapa de adsorción lava la glucosa alimentada en el ciclo anterior y que puede ser evaporada del lecho (Figura 8.27 (b)).

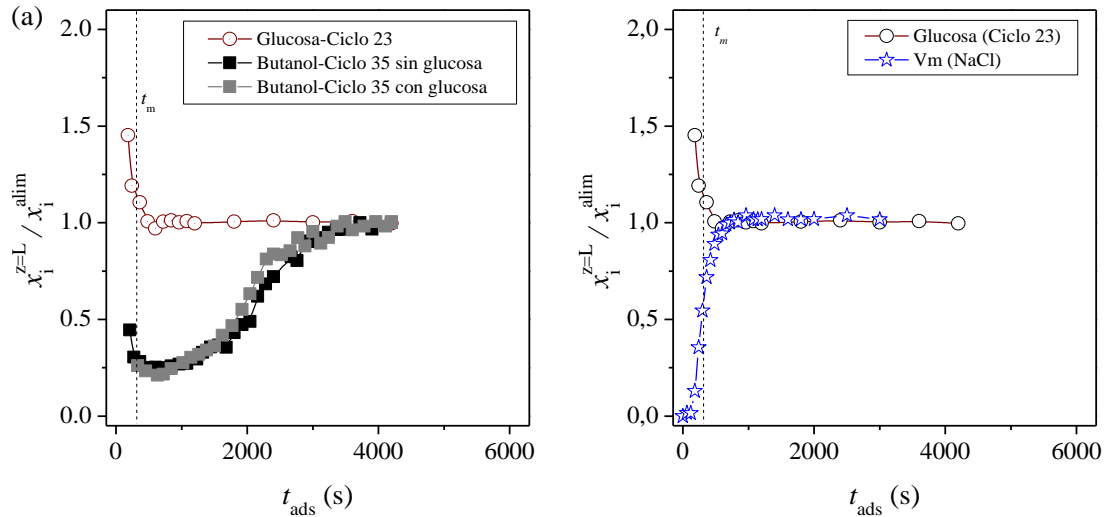


Figura 8.27. Curva de rotura de glucosa y comparación de curvas de butanol con y sin glucosa.

ii) Selectividad del adsorbente a lo largo de los ciclos.

El incremento de la capacidad de adsorción de ácido butírico (Δq_1^{eq}) en régimen estacionario es 10 veces más pequeña que su respectivo valor en el primer ciclo ($1 \cdot 10^{-3}$ kg/kg_{res} vs $11 \cdot 10^{-3}$ kg/kg_{res}), conduciendo a un aumento de la selectividad del adsorbente hacia butanol respecto de ácido butírico ($\alpha_{ButOH, AB}$) de 10 veces (Tabla 8.21 Tabla 8.22). La disminución del incremento de la capacidad de adsorción de ácido butírico (Δq_1^{eq}) se atribuye a su mayor dificultad para ser evaporado respecto al resto de compuestos en la mezcla.

Tabla 8.21. Selectividad en los ciclos realizados con caldos modelos sin glucosa sobre resina SP-207®.

Ciclo	T_{ads} (K)	$\alpha_{ButOH, Acet}$	$\alpha_{ButOH, EtOH}$	$\alpha_{ButOH, AA}$	$\alpha_{ButOH, AB}$
1	333	6,3	22,1	29,6	1,2
7	333	2,0	12,9	-	10,4
10	333	2,1	9,8	-	8,9
15	333	1,7	5,6	-	8,4
21	333	1,8	6,0	-	10,2
27	333	1,7	5,9	9,6	11,0
35	333	1,7	6,0	9,6	11,7
Media (ciclos 7-35)	333	1,8	7,7	9,6	10,1

Tabla 8.22. Selectividad en los ciclos realizados con caldos modelos con glucosa sobre resina SP-207®.

Ciclo	T _{ads} (K)	$\alpha_{\text{ButOH, Acet}}$	$\alpha_{\text{ButOH, EtOH}}$	$\alpha_{\text{ButOH, AA}}$	$\alpha_{\text{ButOH, AB}}$
1	333	4,5	16,2	19,1	1,2
5	333	2,6	11,2	-	13,4
13	333	2,3	7,3	-	11,6
16	333	2,2	10,1	23,0	14,6
24	333	3,4	28,3	34,5	34,5
35	333	5,0	13,8	16,8	17,5
Media (ciclos 5-35)	333	3,1	14,1	18,6	18,3

iii) Composición y recuperación de los productos.

La concentración de los orgánicos en el líquido que llena la columna una vez alcanzada la saturación del lecho, es un factor decisivo en la composición de los productos condensados. Como el proceso no presenta fenómenos de desactivación la concentración de orgánicos en la columna es constante desde el primer ciclo al último, aunque el incremento de la capacidad de adsorción disminuya por la regeneración incompleta del adsorbente. La pureza y recuperación de los productos empleando un caldo modelo sin glucosa ha sido discutido en la *Sección 8.4.2*. En este punto se estudia la influencia de la presencia de glucosa en los caldos de fermentación modelo sobre la composición y recuperación de los distintos productos.

Las composiciones y masas de las corrientes de entrada y salida en los ciclos 24 y 35 se presentan en la Tabla 8.23 - 5.13. El diagrama del proceso con las corrientes numeradas se presenta en la Figura 8.20.

Tabla 8.23. Composición y masa de las corrientes del proceso en el ciclo 24, empleando caldo de fermentación modelo (10 % kg/kg de glucosa) como alimento y resina SP207® como adsorbente.

Corriente	x _i (% kg/kg)						m _{liq} 10 ³ (kg)
	Acetona	ButOH	EtOH	AA	AB	Org tot	
1	0,3	1,0	0,08	0,1	0,1	1,6	60,62
3	0,2	0,6	0,07	0,09	0,09	1,0	57,42
9	0,8	1,8	0,1	0,14	0,1	2,8	1,88
10 (11+ 12)	0,2	14,6	0,2	0,05	0,1	15,1	1,63
11	0,2	7,5	0,2	0,05	0,06	8,01	1,47
12	0,2	81,3	0,2	0,08	0,7	82,5	0,16

Tabla 8.24. Composición y masa de las corrientes del proceso en el ciclo 35, empleando caldo de fermentación modelo (10 % kg/kg de glucosa) como alimento y resina SP207® como adsorbente.

Corriente	x_i (% kg/kg)						$m_{liq} 10^3$ (kg)
	Acetona	ButOH	EtOH	AA	AB	Org tot	
1	0,3	1,0	0,08	0,1	0,1	1,6	56,45
3	0,2	0,5	0,07	0,09	0,1	1	53,54
9	0,6	1,8	0,1	0,2	0,1	2,8	1,88
10 (11+ 12)	0,2	14,3	0,2	0,05	0,1	14,8	1,66
11	0,2	7,5	0,2	0,05	0,06	8,01	1,51
12	0,2	81,7	0,2	0,08	0,7	82,9	0,15

La recuperación (Rec) de cada compuesto se define como el ratio de la masa de cada compuesto a la salida del sistema entre la masa de cada compuesto alimentada:

$$Rec_i = \frac{m^3 x_i^3 + m^9 x_i^9 + m^{11} x_i^{11} + m^{12} x_i^{12}}{m^1 x_i^1} 100 \quad \text{Ec. (8.6)}$$

$$Rec_i = \frac{Q_{liq} \cdot \rho_{liq} \cdot x_i^1 \int_0^{t_{ButOH}^{sat}} \frac{x_i^3}{x_i^1} dt + m^9 x_i^9 + m^{11} x_i^{11} + m^{12} x_i^{12}}{Q_{liq} \rho_{liq} \cdot t_{ButOH}^{sat} \cdot x_i^1} 100$$

Aunque el tiempo de la etapa de adsorción experimental es 4200 s, para los cálculos se asume que el tiempo de la etapa de adsorción es el de saturación, obtenidos de las curvas de rotura (Figura 8.25). Los resultados se recogen en las Tablas 7.25-26. Se indica el porcentaje recuperado de cada compuesto en cada corriente del proceso, así como la recuperación global de cada uno. La masa total del efluente de la columna en la etapa de adsorción se calcula con la Ec. (8.7).

$$m^3 = Q_{liq} \rho_{liq} (t_{ButOH}^{sat} - t_{primera\ gota}) \quad \text{Ec. (8.7)}$$

donde $t_{primera\ gota}$ corresponde con el tiempo que tarda el frente de líquido alimentado a la columna en alcanzar la salida del lecho en los experimentos cíclicos (200 s, determinado experimentalmente en la etapa de adsorción).

Los resultados indican que el proceso retira aproximadamente el 50 % del butanol alimentado y el otro 50 % se devolvería al biorreactor a través de la corriente (3). La alta selectividad del adsorbente hacia butanol permite que, el 85-90 % de los ácidos alimentados abandonen la columna en el efluente de la etapa de adsorción (corriente 3). De este modo, conectando la corriente (3) con el biorreactor en continuo los ácidos podrían recircularse al mismo para ser consumidos en la reacción de fermentación.

Por la misma razón, el 80 % del etanol y la acetona alimentadas abandonan la columna también en la corriente (3). En consecuencia, sería necesario estudiar la acumulación de acetona y etanol en el biorreactor sobre la estabilidad de los microorganismos y el mecanismo de reacción.

Tabla 8.25. Recuperaciones de los compuestos en el ciclo 23, empleando caldo de fermentación modelo (10 % kg/kg de glucosa) como alimento y resina SP207® como adsorbente.

Corriente	Rec _i (% kg/kg)					
	Acet	ButOH	EtOH	AA	AB	Org tot
1	-	-	-	-	-	-
3	81.7	51.8	80.3	85.0	90.6	63.2
9	6.9	6.2	4.2	5.6	4.1	6.0
10 (11+ 12)	2.2	42.1	6.4	1.6	3.7	28.1
11	0.2	22.1	0.7	0.2	2.0	14.4
12	2.0	20.0	5.7	1.4	1.7	13.7
Global	90.8	100.1	90.9	92.3	98.4	97.3

Tabla 8.26 Recuperaciones de los compuestos en el ciclo 35, empleando caldo de fermentación modelo (10 % kg/kg de glucosa) como alimento y resina SP207® como adsorbente.

Corriente	Rec _i (% kg/kg)					
	Acet	ButOH	EtOH	AA	AB	Org tot
1	-	-	-	-	-	-
3	74.1	49.1	83.9	92.0	82.6	63.3
9	10.9	8.9	6.4	5.5	3.0	8.2
10 (11+ 12)	85.0	57.9	90.3	97.5	85.7	71.4
11	0.0	21.2	0.7	0.3	0.6	12.0
12	1.4	17.5	5.2	0.3	0.4	10.4
Global	86.4	96.6	96.1	98.1	86.7	93.8

iv) Producción y productividad de los productos.

Se calcula la producción específica (*PE*) y la productividad (*P*) de orgánicos totales y butanol en los ciclos 24 y 35 (Tabla 8.27-39). El tiempo de ciclo se ha calculado como la suma del tiempo de desorción (3600 s) más el tiempo de saturación del lecho para el butanol (~3600 s).

Tabla 8.27. Producción específica de orgánicos totales y butanol en los ciclos 23 y 35, empleando el caldo de fermentación modelo (10 % kg/kg de glucosa) como alimento y resina SP207® como adsorbente.

Ciclo	<i>t</i> _{ciclo} (h)	<i>PE</i> _{Org tot} ¹⁰ 10 ² (kg/kg _{res})	<i>PE</i> _{ButOH} ¹⁰ 10 ² (kg/kg _{res})	<i>PE</i> _{ButOH} ¹¹ 10 ² (kg/kg _{res})	<i>PE</i> _{ButOH} ¹² 10 ² (kg/kg _{res})
23	2,0	6,6	6,5	3,4	3,0
35	2,0	6,6	6,3	3,3	3,0
Media	2,0	6,6	6,5	6,5	3,4

Tabla 8.28. Productividad específica de orgánicos totales y butanol en los ciclos 23 y 35, empleando el caldo de fermentación modelo (10 % kg/kg de glucosa) como alimento y resina SP207® como adsorbente

Ciclo	t_{ciclo} (h)	$P_{\text{Org tot}}^{10} 10^2$ (kg/(kg _{res} ·h))	$P_{\text{ButOH}}^{10} 10^2$ (kg/(kg _{res} ·h))	$P_{\text{ButOH}}^{11} 10^2$ (kg/(kg _{res} ·h))	$P_{\text{ButOH}}^{12} 10^2$ (kg/(kg _{res} ·h))
23	2,0	3,3	3,2	1,7	1,5
35	2,0	3,3	3,2	1,7	1,5
Media	2,0	3,3	3,2	1,5	1,7

La producción y productividad de orgánicos totales y de butanol se mantienen constantes en los ciclos analizados en presencia de una alta cantidad de glucosa en el medio.

Comparando los valores de composición, producción y productividad de butanol en los ciclos con caldo modelo con glucosa con aquellos obtenidos en el estudio del efecto del tiempo de desorción para calos modelo sin glucosa (Tabla 8.29), se observa que existen ciertas diferencias entre ambos, atribuidas principalmente a que los estudios están realizados en diferentes instalaciones con diferente mecanismo de calentamiento.

Tabla 8.29. Resumen de los parámetros del proceso de adsorción-desorción, empleando el caldo de fermentación modelo (10 % kg/kg de glucosa) como alimento y resina SP207® como adsorbente

Mezcla	Instalación	t_{ciclo} (h)	x_{ButOH}^{10} (% kg/kg)	$m^{10} \cdot 10^3$ (kg)	$PE_{\text{ButOH}}^{10} 10^2$ (kg/kg _{res})	$P_{\text{ButOH}}^{10} 10^2$ (kg/(kg _{res} ·h))
Caldo modelo sin glucosa (Sección 7.4.2)	A	2,1	17,7	1,15	5,7	2,7
Caldo modelo con glucosa	C	2,0	14,4	1,63	6,5	3,2

8.5.2. Ciclos con caldos de fermentación ABE reales.

Se han llevado a cabo experimentos cíclicos empleando el proceso propuesto y alimentando un caldo real para estudiar el efecto del medio de fermentación sobre la estabilidad del adsorbente y la pureza y recuperación de los productos.

El caldo empleado fue producido en el departamento de Bioprozesstechnik de la universidad Beuth Hochschule für Technik Berlin. La composición del caldo es: 0,24 % kg/kg de acetona, 0,73 % kg/kg de butanol, 0,073 % kg/kg de etanol, 0,124 % kg/kg de ácido acético, 0,142 % kg/kg de ácido butírico y 0,01 % kg/kg de glucosa. El caldo fue previamente filtrado en el centro productor para retirar la mayor cantidad posible de compuestos en suspensión y microorganismos asegurando que la mezcla fluyera correctamente a través del sistema experimental. El contenido en sólidos final era de 1,18 % kg/kg determinado mediante evaporación de muestras líquidas a 120 °C.

Se realizaron 33 ciclos de adsorción-desorción empleando las condiciones que se resumen en la Tabla 8.30 La única diferencia con las condiciones empleadas en los ciclos con mezclas modelo es el tiempo de la etapa de adsorción, en este caso el tiempo se ha incrementado en todos los ciclos hasta 4800 s para asegurar la saturación del lecho debido a que la concentración de butanol de este caldo real es inferior a la de los caldos modelo.

Tabla 8.30. Condiciones experimentales de los ciclos de adsorción-desorción empleando un caldo de fermentación real como alimento y resina SP-207® como adsorbente.

Variable	Adsorción	Desorción	Condensación
Temperatura (K)	333	333	272
Caudal (m ³ /s)	1,63 10 ⁻⁸ (Caldo)	3,33 10 ⁻⁶ (Aire)	3,33 10 ⁻⁶ (Aire)
Tiempo (s)	4800	3600	3600

i) Evolución de las curvas de rotura y capacidad de adsorción.

Las curvas de rotura obtenidas en los diferentes ciclos analizados se presentan en la Figura 8.28. El incremento de la masa adsorbida de cada compuesto (Δq_i^{eq}) a lo largo de los ciclos se calcula mediante Ec. (8.3) y se recoge en la Tabla 8.31. La evolución del incremento de las capacidades de adsorción a lo largo de los ciclos se presenta en la Figura 8.29.

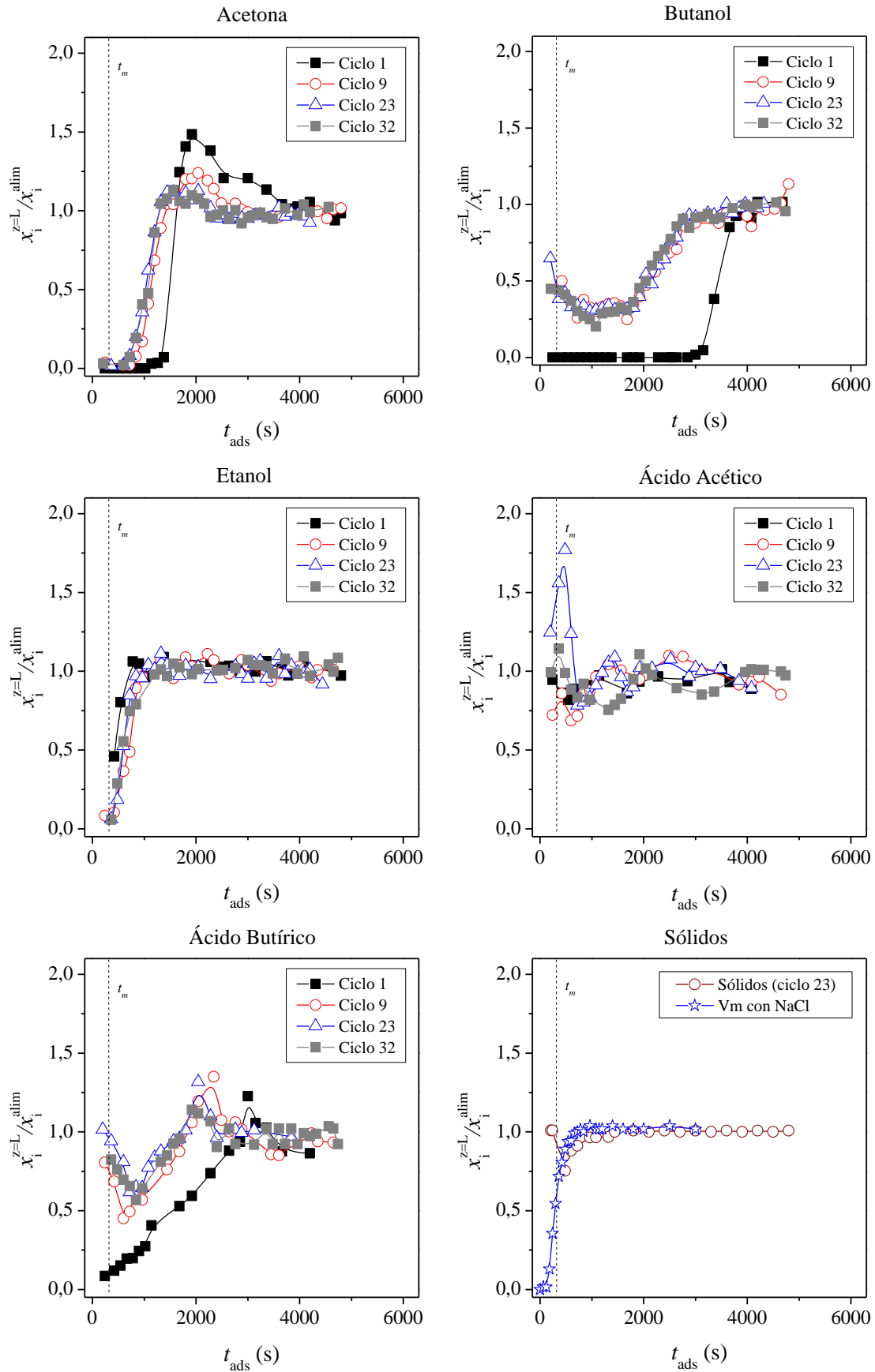


Figura 8.28. Curvas de rotura en los ciclos con caldos real ABE sobre resina SP-207

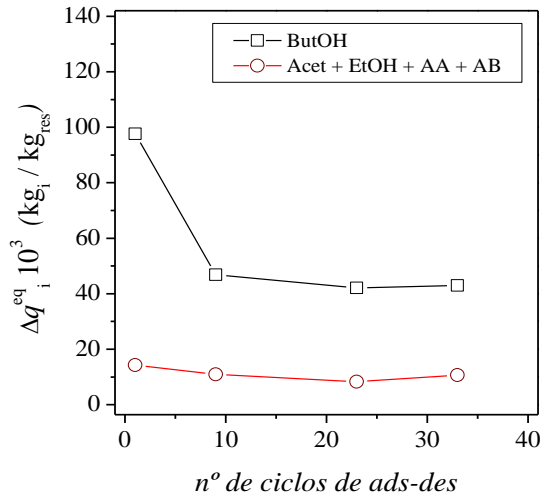


Figura 8.29. Evolución de la masa adsorbida en los ciclos con caldos real sobre resina SP-207.

Tabla 8.31. Incremento de la capacidad de adsorción en los ciclos de adsorción-desorción, empleando el caldo de fermentación real como alimento y resina SP-207® como adsorbente.

Ciclo	$\Delta q_i^{eq} 10^3$ (kg _i /kg _{res})				
	Acet	ButOH	EtOH	AA	AA
1	7.67	97.61	0.54	0.06	6.02
9	7.22	46.86	1.04	0.31	2.35
23	7.00	42.08	0.96	~0	0.31
33	7.50	42.93	1.12	~0	2.01
Media (ciclos 9-33)	7.24	43.96	1.04	0.39	1.56

El incremento de la capacidad de adsorción de butanol en el equilibrio (Δq_{ButOH}^{eq}) disminuye tras el primer ciclo debido a la regeneración incompleta del adsorbente y se estabiliza en los ciclos posteriores. A partir del ciclo 9, el incremento de las curvas de rotura de los compuestos y por consiguiente su capacidad de adsorción se mantienen prácticamente constantes, indicando que el estado estacionario se ha alcanzado y que no existen fenómenos de desactivación en estas condiciones (Tabla 8.31y Figura 8.29). La suma de las capacidades de adsorción de acetona, etanol y ácidos es de $10 \cdot 10^{-3}$ kg/kg_{res} frente a los $44 \cdot 10^{-3}$ kg/kg_{res} para el butanol. La diferencia entre la capacidad de trabajo de butanol (Δq_{ButOH}^{eq}) en los ciclos con caldos modelos ($60 \cdot 10^{-3}$ kg/kg_{res}) y la obtenida en los ciclos reales ($44 \cdot 10^{-3}$ kg/kg_{res}), se debe a que la concentración de butanol en los caldos reales es menor.

El perfil de concentración de sólidos en el medio se presenta en la Figura 8.28. Al igual que sucedía con la glucosa, el frente de líquido de las etapas de adsorción lava los sólidos presentes en la columna del ciclo anterior. Su curva coincide con la curva de rotura del trazador indicando cualitativamente que no hay fenómenos de adsorción.

ii) Selectividad del adsorbente a lo largo de los ciclos.

La selectividad hacia butanol respecto de ácido butírico ($\alpha_{\text{ButOH, AB}}$) también mejora alimentando el caldo real (Tabla 8.32)

Tabla 8.32. Selectividad en los ciclos de adsorción-desorción empleando el caldo de fermentación real como alimento y resina SP-207® como adsorbente.

Ciclo	T_{ads} (K)	$\alpha_{\text{ButOH, Acet}}$	$\alpha_{\text{ButOH, EtOH}}$	$\alpha_{\text{ButOH, AA}}$	$\alpha_{\text{ButOH, AB}}$
1	333	4,2	23,5	358,4	4,1
9	333	2,1	12,2	69,4	10,5
23	333	2,0	13,2	-	79,5
32	333	1,9	11,3	-	12,3
Media (ciclos 9 - 33)	333	2,0	12,2	69,4	34,1

iii) Composición y recuperación de los productos.

Como se ha indicado anteriormente, los productos de la etapa de desorción en los ciclos 10, 21, 22 y 31 se han condensado en condiciones similares a las de los caldos modelo, para estudiar la evolución de la pureza y recuperación de los productos con el número de ciclos. La evolución de la composición en el condensado se representa en la Figura 8.30 y los valores se recogen en las Tablas 3.33-3.36.

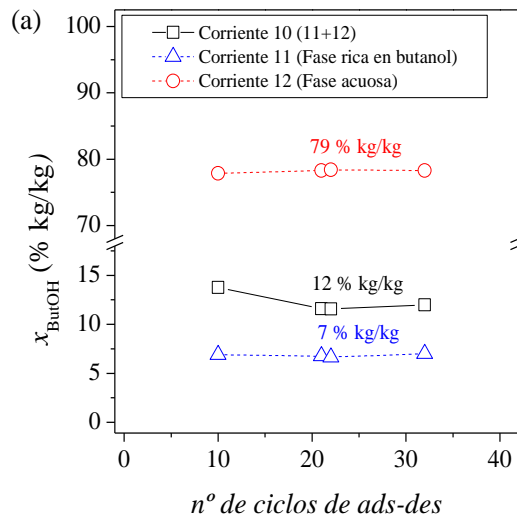


Figura 8.30. Evolución de la composición en el condensado con el número de ciclos de adsorción-desorción, empleando el caldo de fermentación real como alimento y resina SP207® como adsorbente.

La concentración media de la corriente 10 de producto se mantiene aproximadamente constante en presencia del medio de fermentación, con un valor medio de la misma de 12 % kg/kg. Esta concentración es menor que la obtenida con los caldos modelo con glucosa en similares condiciones de operación. La diferencia se debe a que la concentración inicial de butanol en el caldo real es inferior a la de los caldos modelo (0,7 % kg/kg vs 1,0 % kg/kg). Aunque, el factor de concentración del proceso ($x_{\text{ButOH}}^{\text{cond}}/x_{\text{ButOH}}^{\text{alim}}$) se sitúa entre 16 y 18 independientemente del alimento empleado (para estas condiciones de operación).

Tabla 8.33. Composición y masa de las corrientes en los ciclos de adsorción-desorción con caldo real. Corrientes (1) y (3) obtenidas del ciclo 9 y las corrientes (9), (10), (11) y (12) de las condensaciones del ciclo 10.

Corriente	x_i (% kg/kg)						$m_{\text{liq}}10^3$ (kg)
	Acetona	ButOH	EtOH	AA	AB	Org tot	
1	0,2	0,7	0,07	0,1	0,1	1,2	56,16
3	0,19	0,4	0,06	0,1	0,1	0,9	53,07
9	0,7	1,7	0,12	0,1	0,1	2,7	2,10
10 (11+ 12)	0,2	14,0	0,21	0,04	0,07	14,5	1,15
11	0,05	80,7	0,2	0,18	0,4	81,5	0,11
12	0,2	6,9	0,2	0,02	0,03	7,4	1,04

Tabla 8.34. Composición y masa de las corrientes en los ciclos de adsorción-desorción con caldo real. Corrientes (1) y (3) obtenidas del ciclo 23 y corrientes (9), (10), (11) y (12) de las condensaciones del ciclo 10.

Corriente	x_i (% kg/kg)						$m_{\text{liq}}10^3$ (kg)
	Acetona	ButOH	EtOH	AA	AB	Org tot	
1	0,2	0,7	0,07	0,1	0,1	1,3	59,90
3	0,2	0,4	0,07	0,1	0,1	1,0	56,81
9	0,7	3,1	0,2	0,2	0,1	4,4	1,68
10 (11+ 12)	0,2	11,6	0,1	0,03	0,1	12,1	1,27
11	0,3	78,3	0,4	0,1	0,89	80,0	0,086
12	0,2	6,7	0,17	0,03	0,04	7,2	1,18

Tabla 8.35. Composición y masa de las corrientes en los ciclos de adsorción-desorción con caldo real. Corrientes (1) y (3) obtenidas del ciclo 23 y corrientes (9), (10), (11) y (12) de las condensaciones del ciclo 22.

Corriente	x_i (% kg/kg)						$m_{\text{liq}}10^3$ (kg)
	Acetona	ButOH	EtOH	AA	AB	Org tot	
1	0,2	0,7	0,07	0,1	0,1	1,3	59,90
3	0,2	0,4	0,07	0,1	0,1	0,9	56,81
9	0,7	1,7	0,1	0,2	0,1	2,9	1,89
10 (11+ 12)	0,3	11,6	0,3	0,03	0,09	12,2	1,27
11	0,3	78,4	0,4	0,1	0,7	80,1	0,088
12	0,3	6,6	0,3	0,03	0,04	7,2	1,19

Tabla 8.36. Composición y masa de las corrientes en los ciclos de adsorción-desorción con caldo real. Corrientes (1) y (3) obtenidas del ciclo 33 y corrientes (9), (10), (11) y (12) de las condensaciones del ciclo 31.

Corriente	x_i (% kg/kg)						$m_{liq}10^3$ (kg)
	Acetona	ButOH	EtOH	AA	AB	Org tot	
1	0,2	0,7	0,07	0,1	0,1	1,3	58,03
3	0,2	0,4	0,06	0,1	0,1	0,9	54,94
9	0,6	2,0	0,1	0,2	0,1	2,9	1,89
10 (11+ 12)	0,1	12,0	0,1	0,07	0,1	12,4	1,23
11	0,07	78,0	0,3	0,1	0,9	79,7	0,086
12	0,1	7,0	0,07	0,07	0,06	7,3	1,14

Aplicando el balance de materia descrito por la Ec. (8.6) se obtiene la recuperación de cada compuesto en los diferentes ciclos analizados. La evolución de la recuperación de butanol y orgánicos totales con el número de ciclos de adsorción-desorción se representa en la Figura 8.31.

Tabla 8.37. Recuperación en las corrientes del proceso del ciclo 10, empleando el caldo de fermentación real como alimento y resina SP207® como adsorbente.

Corriente	Rec_i (% kg/kg)					
	Acet	ButOH	EtOH	AA	AB	Org tot
1	-	-	-	-	-	-
3	74,1	49,1	83,9	92,0	82,6	63,3
9	11	8,9	6,4	5,5	3,0	8,2
10 (11+ 12)	1	38,6	5,8	0,6	1,0	22,4
11	0,1	21,2	0,7	0,3	0,6	12,0
12	1,4	17,5	5,2	0,3	0,4	10,4
Global	86,4	96,6	96,1	98,1	86,7	93,8

Tabla 8.38. Recuperación en las corrientes del proceso del ciclo 21, empleando el caldo de fermentación real como alimento y resina SP207® como adsorbente.

Corriente	Rec_i (% kg/kg)					
	Acet	ButOH	EtOH	AA	AB	Org tot
1	-	-	-	-	-	-
3	75,4	56,3	85,5	98,7	90,3	69,1
9	7,6	6,7	4,6	4,9	2,4	6,1
10 (11+ 12)	1,9	33,6	4,1	0,6	1,5	19,5
11	0,2	15,4	0,7	0,1	0,9	8,8
12	1,7	18,2	3,4	0,5	0,6	10,8
Global	84,8	96,6	94,2	104,2	94,1	94,7

Tabla 8.39. Recuperación en las corrientes del proceso del ciclo 22, empleando el caldo de fermentación real como alimento y resina SP207® como adsorbente.

Corriente	Rec _i (% kg/kg)					
	Acet	ButOH	EtOH	AA	AB	Org tot
1	-	-	-	-	-	-
3	75,4	56,3	85,5	98,7	90,3	69,1
9	8,8	7,5	5,3	5,1	2,6	6,9
10 (11+ 12)	2,4	33,6	7,8	0,6	1,4	19,9
11	0,2	15,7	0,7	0,1	0,9	9,0
12	2,2	17,9	7,0	0,4	0,5	10,9
Global	86,6	97,4	98,5	~100	94,3	95,8

Tabla 8.40. Recuperación en las corrientes del proceso del ciclo 31, empleando el caldo de fermentación real como alimento y resina SP207® como adsorbente.

Corriente	Rec _i (% kg/kg)					
	Acet	ButOH	EtOH	AA	AB	Org tot
1	-	-	-	-	-	-
3	73,4	54,1	84,0	95,2	81,1	66,1
9	8,6	7,8	5,3	5,9	2,8	7,1
10 (11+ 12)	1,2	34,7	2,8	1,3	1,7	20,1
11	0,0	15,8	0,7	0,1	0,9	9,0
12	1,2	18,9	2,1	1,1	0,8	11,1
Global	83,2	96,7	92,2	~100	85,7	93,3

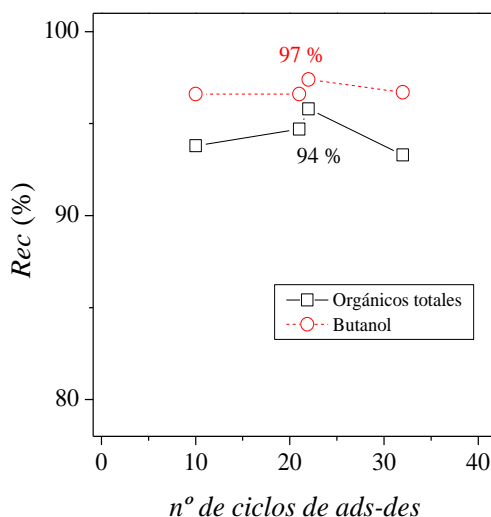


Figura 8.31. Evolución de la composición en el condensado con el número de ciclos de adsorción-desorción, empleando el caldo de fermentación real como alimento y resina SP207® como adsorbente.

La recuperación se mantiene prácticamente constante en los ciclos realizados en presencia del medio de fermentación. El proceso retira aproximadamente el 35 % del butanol alimentado y, al igual que sucedía con los caldos modelo, los sólidos y la mayor parte la acetona, etanol y ácidos abandonan la columna en la corriente (3).

iv) Producción y productividad de los productos.

Se estima la producción específica (*PE*) y la productividad (*P*) de orgánicos totales y butanol en los ciclos 10, 21, 22 y 32 (Tabla 8.41-42). La evolución de ambos parámetros del proceso se representa en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

Tabla 8.41. Producción específica de orgánicos totales y butanol en los ciclos 10, 21, 22 y 32, empleando el caldo de fermentación real como alimento y resina SP207® como adsorbente.

Ciclo	t_{ciclo} (h)	$PE_{\text{Org tot}}^{10} 10^2$ (kg/kg _{res})	$PE_{\text{ButOH}}^{10} 10^2$ (kg/kg _{res})	$PE_{\text{ButOH}}^{11} 10^2$ (kg/kg _{res})	$PE_{\text{ButOH}}^{12} 10^2$ (kg/kg _{res})
10	2,0	4,4	4,3	2,4	1,9
21	2,0	4,2	4,0	1,8	2,2
22	2,0	4,2	4,0	1,9	2,1
32	2,0	4,2	4,0	1,8	2,2
Media	2,0	4,3	4,1	2,0	2,1

Tabla 8.42. Productividad específica de orgánicos totales y butanol en los ciclos 10, 21, 22 y 32, empleando el caldo de fermentación real como alimento y resina SP207® como adsorbente.

Ciclo	t_{ciclo} (h)	$P_{\text{Org tot}}^{10} 10^2$ (kg/kg _{res} h)	$P_{\text{ButOH}}^{10} 10^2$ (kg/kg _{res} h)	$P_{\text{ButOH}}^{11} 10^2$ (kg/kg _{res} h)	$P_{\text{ButOH}}^{12} 10^2$ (kg/kg _{res} h)
10	2,0	2,1	2,0	0,9	1,1
21	2,0	2,2	2,1	1,2	0,9
22	2,0	2,1	2,0	0,9	1,1
32	2,0	2,1	2,0	0,9	1,1
Media	2,0	2,1	2,0	1,0	1,0

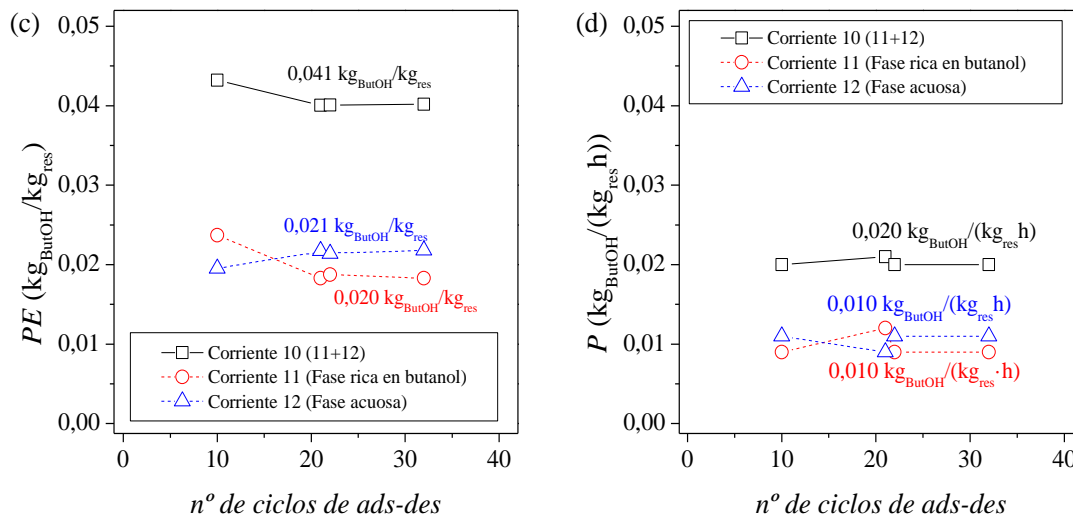


Figura 8.32. Evolución de la composición del condensado (*x*), recuperación (*Rec*), producción específica (*PE*) y productividad (*P*) de butanol con el número de ciclos de adsorción-desorción, empleando el caldo de fermentación real como alimento y resina SP207® como adsorbente.

La producción y productividad se mantienen constantes en presencia de un medio de fermentación real. La producción y productividad de butanol en los ciclos con cados reales es inferior a la obtenida con los caldos modelo con glucosa porque, como se acaba de comentar, la concentración inicial de butanol es inferior en los caldos reales. Los resultados indican que el proceso también funciona con concentraciones de butanol iniciales más bajas del 1 % en peso, aunque la producción y productividad también bajan manteniendo las mismas condiciones de operación.

v) Balance de los sólidos en el sistema. Evolución del aspecto del adsorbente con el número de ciclos

El contenido en sólidos de la corriente de salida durante la etapa de adsorción (corriente (3)) es 1,2 % kg/kg, en el líquido drenado de la columna (corriente (9)) es 1,2 % kg/kg y en el líquido condensado es 0,2 % kg/kg. El balance de materia de los sólidos se cierra experimentalmente al 98,5 % en régimen estacionario. El color de la mezcla es indicativo del medio de fermentación. La corriente alimento (1) y la de salida en la etapa de adsorción (2) presentan un color muy similar. mientras que, la corriente de producto condensado (corriente (10)) es transparente (Figura 8.33).



Figura 8.33. Aspecto del alimento (corriente 1). salida etapa adsorción (corriente 3) y producto condensado (corriente 10).

Se han fotografiado los diferentes cambios en el aspecto del adsorbente a lo largo del proceso. La Figura 8.34 muestra tres fotografías del lecho correspondientes a los tres estados diferentes del proceso de adsorción-desorción; lecho saturado. lecho en desorción y lecho en adsorción saturándose. Se observa como el adsorbente se oscurece mientras tiene lugar la adsorción y como se aclara durante la desorción. El avance de la longitud de lecho saturado se puede observar cualitativamente en la Figura 8.34 (c).

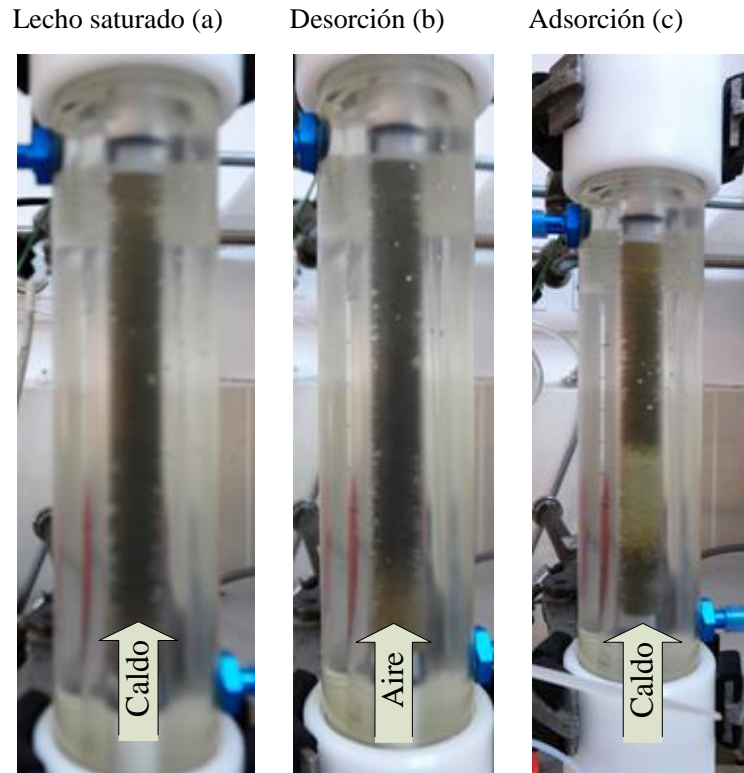


Figura 8.34. Aspecto del lecho de adsorción en las etapas del proceso.

8.6. Cinética de adsorción.

8.6.1. Determinación de la dispersión axial (D_L).

Para modelar la dinámica de adsorción en la columna debe ser determinado el efecto de la dispersión axial (D_L) en el volumen muerto de la instalación. La dispersión axial ocurre tanto en el volumen intersticial del lecho de adsorción como en el volumen de tuberías y huecos que se encuentra antes y después del lecho. Para tener esta consideración en cuenta en el modelo (*Sección 4*) se añade a la longitud de lecho de adsorción (longitud activa) una longitud equivalente al volumen de tuberías y huecos que hay antes y después del lecho (longitud inactiva). En esta longitud inactiva (ΔL) se asume que el sólido no es poroso y por tanto no hay ni flujo hacia los poros ni adsorción. El valor de la longitud inactiva (ΔL) ha sido determinado mediante la Ec.(8.8).

$$V_{\text{lecho vacío}} = Q_L \left(t_{\text{NaCl}}^{\text{sat}} - \int_0^{t_{\text{NaCl}}^{\text{sat}}} \frac{C_{\text{NaCl}}^{z=L}}{C_{\text{NaCl}}^{\text{alim}}} dt \right) - S_1 L (\varepsilon_1 + (1 - \varepsilon_1) \varepsilon_p) \quad \text{Ec.(8.8)}$$

$$\Delta L = \frac{V_{\text{lecho vacío}}}{S_1 \varepsilon_1}$$

Las dos curvas de rotura de NaCl sobre resina SP207®, obtenidas para calcular el volumen muerto de la instalación, se ajustan con el modelo para determinar la dispersión axial (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). Se obtienen ajustes satisfactorios empleando un valor de D_L igual a $5 \cdot 10^{-7}$ para ambas curvas. Aunque, la dispersión axial puede variar con el caudal, en este sistema y rango de caudales no se ha observado. Los coeficientes de correlación (R^2) obtenidos son de 0,989 y 0,983 para $1,67 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$ y $3,33 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$ de caudal respectivamente.

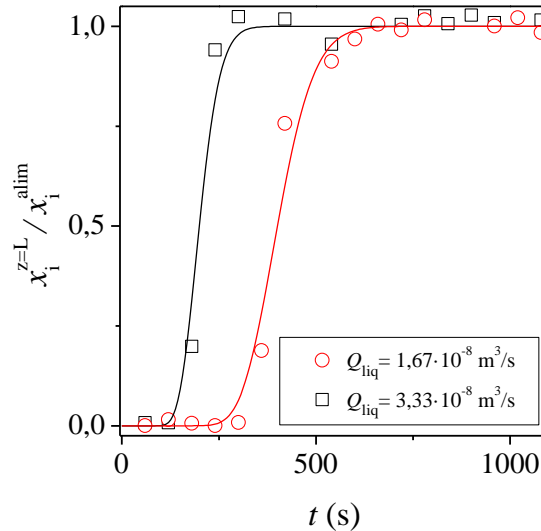


Figura 8.35. Determinación de la dispersión axial (D_L) sobre resina SP-207 a 298K.

8.6.2. Simulación de las curvas de rotura monocomponentes.

El modelo empleado para estudiar la cinética de adsorción en lecho fijo aparece descrito en la Sección 4.1. Se van ajustar las curvas de los sistemas acetona-agua, butanol-agua, etanol-agua ácido acético-agua y ácido butírico-agua. Las propiedades de la mezcla (ρ_{liq} , μ_{liq} y $D_{m,i}$) así como del lecho se recogen en la Tabla de la Sección 4.1.

El coeficiente transferencia de materia global desde la capa límite a los macroporos ($k_i^{lim+macro}$) se determina mediante la Ec. (8.9).

$$\frac{1}{k_i^{lim+macro}} = \frac{1}{k_i^{lim}} + \frac{1}{k_i^{macro}} \tag{Ec. (8.9)}$$

El coeficiente de transferencia de materia en la capa límite (k_i^{lim}) se calcula aplicando la ecuación propuesta por Dwivedi and Upadhyay (Ec. (7.12)).

$$k_i^{lim} = \frac{u}{\varepsilon_1 Sc^{2/3}} \left(\frac{0,765}{Re^{0.82}} + \frac{0,365}{Re^{0.386}} \right); \quad Re = \frac{\rho_{liq} d_p u}{\mu_{liq}}; \quad Sc_i = \frac{\mu_{liq}}{\rho_{liq} D_{m,i}} \quad \text{Ec. (8.10)}$$

siendo la μ_{liq} viscosidad dinámica de la mezcla (kg/(m s)), $D_{m,i}$ la difusividad molecular de cada compuesto i en la mezcla (m²/s), y d_p el diámetro de partícula (175 · 10⁻⁶ m). Los datos de viscosidad y difusividad ser recogen la Tabla de la Sección 4.

El coeficiente k_i^{macro} se calcula a partir de la difusividad efectiva en macroporosos ($D_{ef,i}^{macro}$) con la Ec. (8.11):

$$k_i^{macro} = \frac{5 D_{ef,i}^{macro}}{R_p^2} \quad \text{donde; } D_{ef,i}^{macro} = \frac{D_{m,i} \varepsilon_p}{\tau} \quad \text{Ec. (8.11)}$$

Siendo τ la tortuosidad en canales, R_p el radio de partícula y ε_p la porosidad de partícula. Empleando un valor típico de tortuosidad de 3 los ajustes son satisfactorios.

Para $k_{s,i}$ se ha empleado un valor de típico de 0,1 en todos los casos, que se encuentra fuera de la región de limitaciones difusionales. La isoterma de equilibrio de adsorción ajustada con el modelo de Langmuir (Tabla 8.4) se introduce en la Ec () del modelo cinético. Las curvas de rotura simuladas se presentan en las Figuras 7.36-40 y los parámetros cinéticos empleados en la Tabla 8.43.

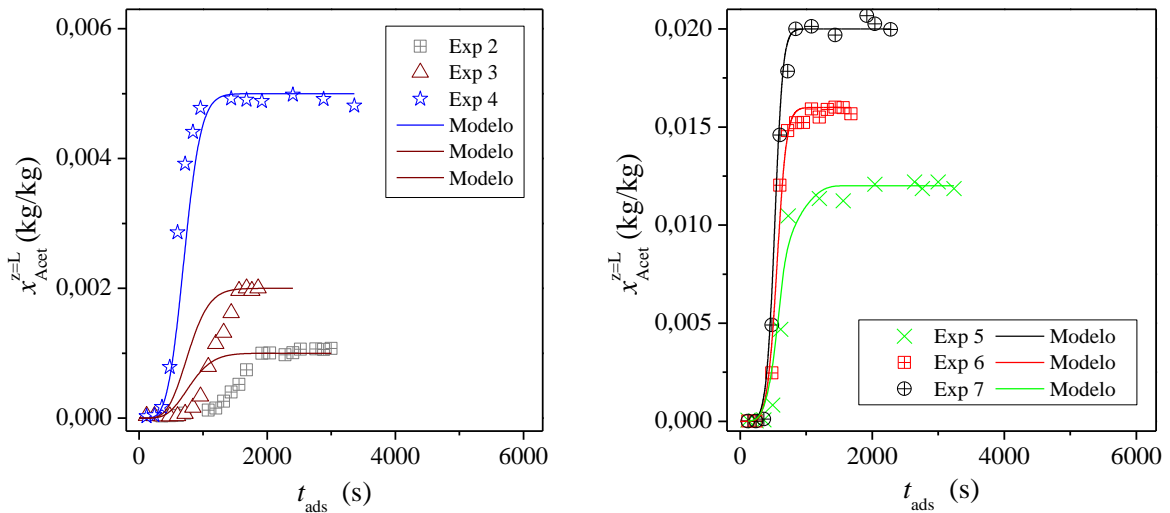


Figura 8.36. Curvas de rotura de acetona experimentales y simuladas sobre resina SP-207 a 298K.

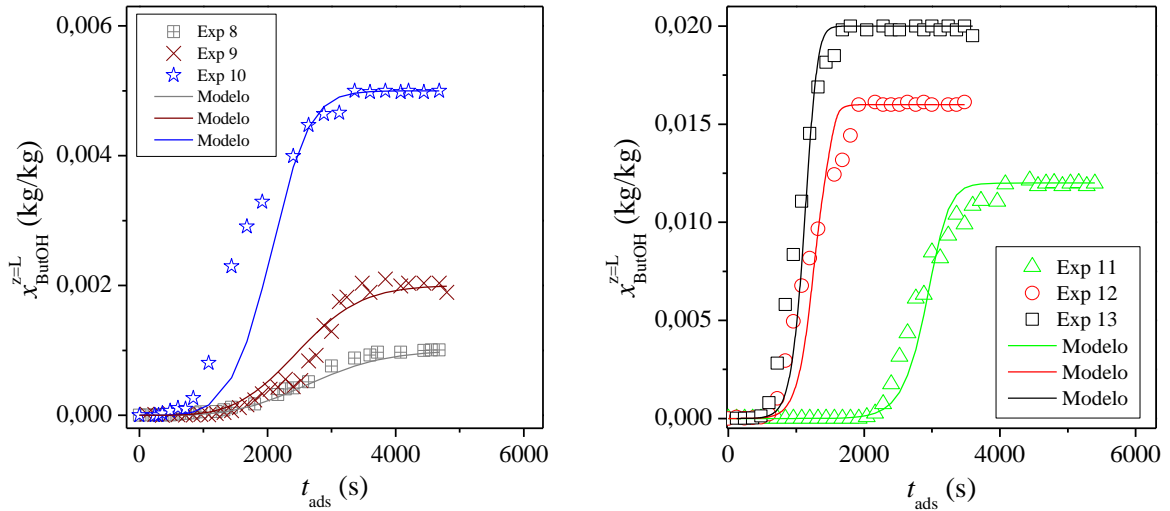


Figura 8.37. Curvas de rotura de butanol simuladas sobre resina SP-207 a 298K.

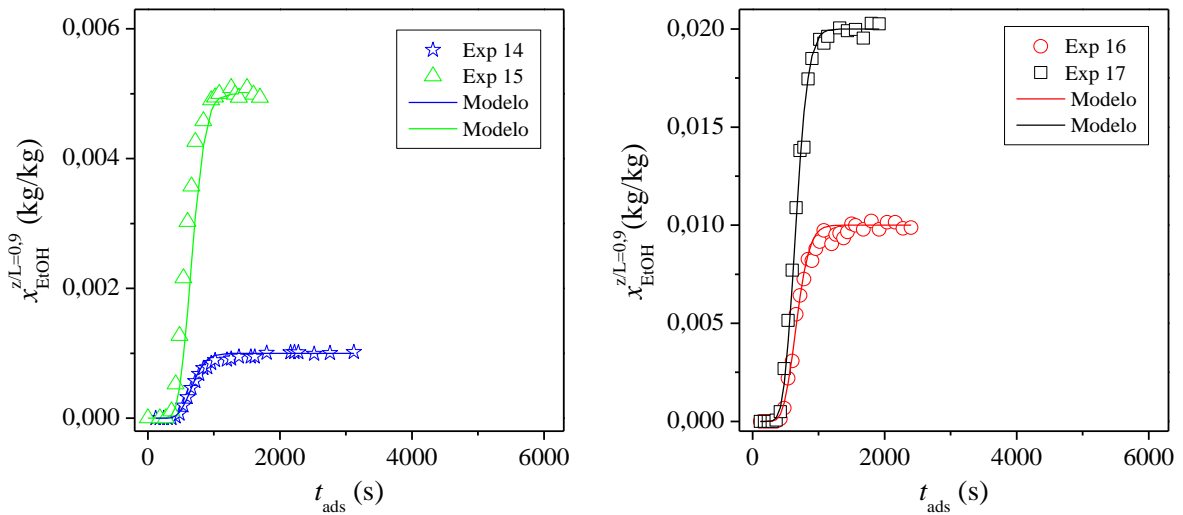


Figura 8.38. Curvas de rotura de etanol simuladas sobre resina SP-207 a 298K.

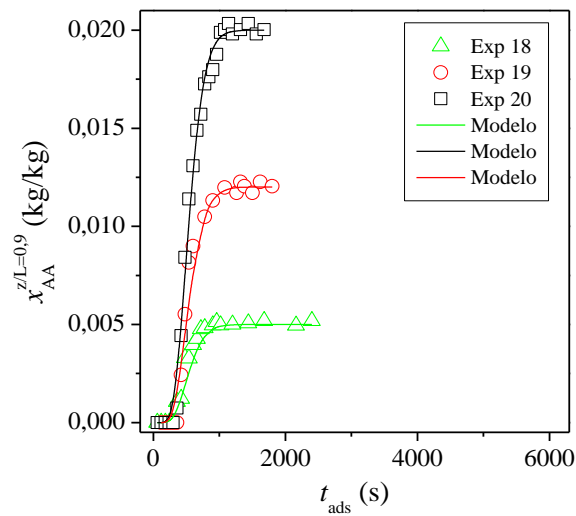


Figura 8.39. Curvas de rotura de ácido acético simuladas sobre resina SP-207 a 298K.

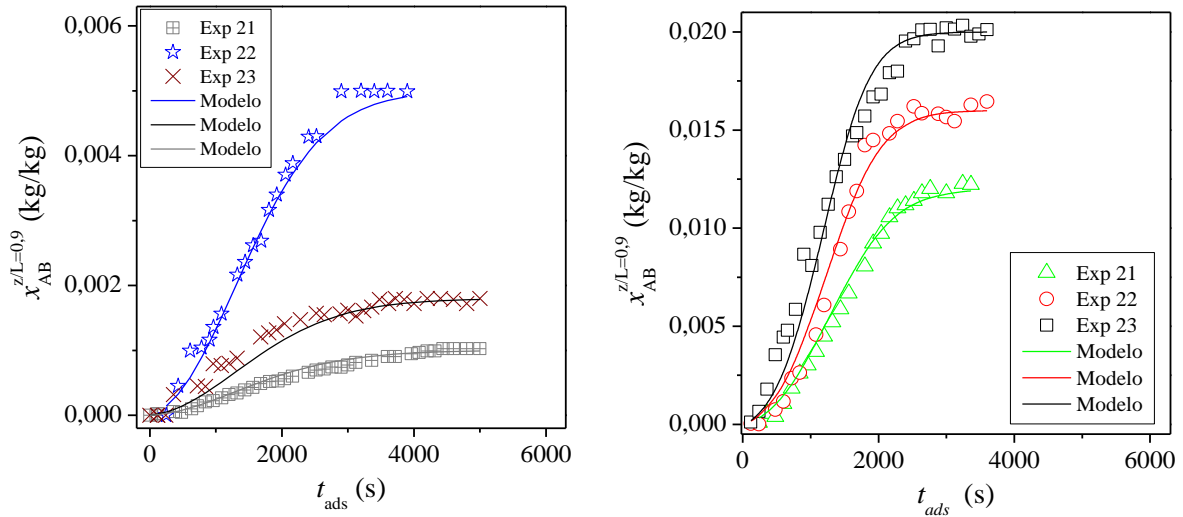


Figura 8.40. Curvas de rotura de ácido butírico simuladas sobre resina SP-207 a 298K.

El coeficiente cinético ($k_i^{lim+macro}$) estimado mediante la Ec.(8.8) permite simular correctamente los sistemas butanol-agua, acetona-agua y etanol-agua. Sin embargo, para los sistemas ácido acético-agua y ácido butírico-agua es necesario introducir el factor de ajuste ($f_i^{lim+macro}$) para reducir el valor de los $k_i^{lim+macro}$ calculados y ajustar correctamente las curvas:

$$k_i^{lim+macro} = f_i^{macro} \cdot k_i^{lim+macro} \Big|_{Ec. 7.9} \quad Ec. (8.12)$$

Los factores de ajuste ($f_i^{lim+macro}$) han sido determinado minimizando el valor de R^2 . Se ha empleado un $f_i^{lim+macro}$ de 0,45 para el ácido butírico y de 0,5 para el ácido acético.

Los compuestos de mayor peso molecular presentan coeficientes ($k_i^{lim+macro}$) menores debido a una difusión molecular más baja. Por otro lado, los experimentos realizados a menor caudal conducen a una disminución del número de Reynolds y consiguiente disminución de $k_i^{lim+macro}$.

Los ajustes de las curvas de rotura de acetona a concentraciones bajas presentan altas desviaciones (Exp 6 y 7). La isoterma de Langmuir para la acetona predice capacidades de adsorción menores a las experimentales en ese rango de concentraciones (Figura 8.8), lo que justificaría el adelanto observado en las curvas de rotura simuladas.

Tabla 8.43. Parámetros cinéticos y coeficientes de correlación de las curvas de rotura monocomponente simuladas sobre resina SP-207 a 298 K.

Exp	Sistema	x_i^{alim} (% kg_i/kg_{liq})	$Q_{liq} 10^8$ (m^3/s)	$k_i^{lim+macro} 10^6$ (m/s)	$k_{s,i}$ (1/s)	R^2
2	Acet - Agua	0,1	3,34	5,157	0,1	0,300
3	Acet - Agua	0,2	3,34	5,157	0,1	0,322
4	Acet - Agua	0,5	3,34	5,157	0,1	0,934
5	Acet - Agua	1,2	3,34	5,157	0,1	0,978
6	Acet - Agua	1,6	3,34	5,157	0,1	0,979
7	Acet - Agua	2,0	3,34	5,157	0,1	0,990
8	ButOH - Agua	0,1	3,34	5,007	0,1	0,980
9	ButOH - Agua	0,2	3,34	5,007	0,1	0,954
10	ButOH - Agua	0,5	3,34	5,007	0,1	0,922
11	ButOH - Agua	1,2	1,67	4,923	0,1	0,976
12	ButOH - Agua	1,6	3,34	5,007	0,1	0,948
13	ButOH - Agua	2,0	3,34	5,007	0,1	0,953
14	EtOH - Agua	0,1	1,67	5,007	0,1	0,997
15	EtOH - Agua	0,5	1,67	5,744	0,1	0,996
16	EtOH - Agua	1,0	1,67	5,744	0,1	0,904
17	EtOH - Agua	2,0	1,67	5,744	0,1	0,988
18	AA - Agua	0,5	1,67	2,762	0,1	0,953
19	AA - Agua	1,0	1,67	2,762	0,1	0,978
20	AA - Agua	2,0	1,67	2,762	0,1	0,990
22	AB - Agua	0,1	3,34	1,736	0,1	0,986
23	AB - Agua	0,2	3,34	1,736	0,1	0,946
24	AB - Agua	0,5	3,34	1,736	0,1	0,975
25	AB - Agua	1,2	3,34	1,736	0,1	0,991
26	AB - Agua	1,6	3,34	1,736	0,1	0,984
27	AB - Agua	2,0	3,34	1,736	0,1	0,975

8.6.3. Simulación de las curvas de rotura multicomponente.

El modelo propuesto en la *Sección 4.1* y previamente validado con las mezclas binarias se emplea para simular los experimentos de adsorción en lecho fijo con mezclas multicomponente a 298 K. Las propiedades de la mezcla (ρ_{liq} , μ_{liq} y $D_{m,i}$) y del lecho se recogen en la Tabla de la *Sección 4*. El coeficiente D_L empleado sigue siendo $5 \cdot 10^{-7} m^2/s$ y para los parámetros cinéticos $k_i^{lim+macro}$ y $k_{s,i}$ se toman los valores obtenidos en la validación del modelo con mezclas binarias (*Sección 7.8.1*). Las curvas simuladas se presentan en la Figura 8.41 y el resumen de parámetros empleados y coeficientes de correlación en la Tabla 8.44.

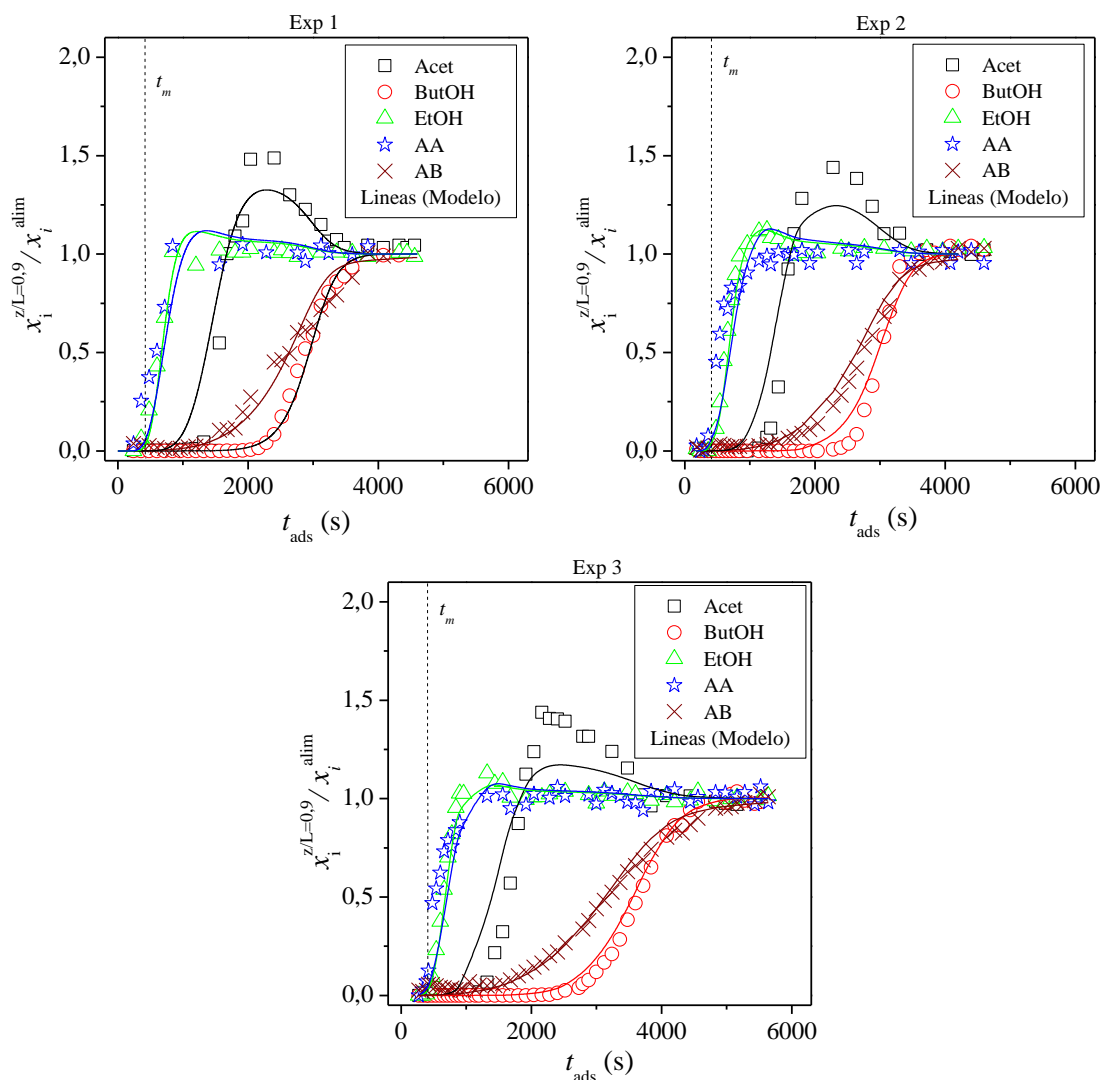


Figura 8.41. Curvas de rotura multicomponente experimentales y simuladas sobre resina SP207® a 298K.

Las curvas simuladas de acetona predicen tiempos de rotura inferiores a los experimentales y desplazamientos menos intensos. Las curvas de rotura simuladas de ácido acético se desplazan respecto de las experimentales hacia tiempos mayores. Estas desviaciones se deben, probablemente, a errores en los parámetros de equilibrio. A pesar de ellas, el coeficiente de correlación global (R_{global}^2), que tiene en cuenta las cinco curvas simuladas en cada experimento, es superior en los tres casos a 0,95. Las curvas de rotura de butanol y ácido butírico (compuestos con mayor grado de adsorción) son las que presentan mejores resultados de ajuste.

Tabla 8.44. Parámetros cinéticos y coeficientes de correlación (R^2) de las curvas de rotura multicomponente simuladas sobre resina SP-207 a 298 K.

Exp	Comp,	x_i^{alim} (% kg_i/kg_{liq})	$Q_{liq} 10^8$ (m^3/s)	$k_i^{lim+macro} 106$ (m/s)	$k_{s,i}$ (1/s)	R^2
30	Acet	0,28	1,67	5,068	0,1	0,949
	ButOH	1,00	1,67	4,923	0,1	0,996
	EtOH	0,082	1,67	5,744	0,1	0,946
	AA	0,10	1,67	2,762	0,1	0,798
	AB	0,10	1,67	1,709	0,1	0,978
					R_{global}^2	0,964
31	Acet	0,41	1,67	5,157	0,1	0,941
	ButOH	0,81	1,67	5,078	0,1	0,990
	EtOH	0,14	1,67	5,848	0,1	0,965
	AA	0,34	1,67	2,762	0,1	0,909
	AB	0,35	1,67	1,736	0,1	0,993
					R_{global}^2	0,955
32	Acet	0,30	1,67	5,157	0,1	0,939
	ButOH	0,50	1,67	5,078	0,1	0,996
	EtOH	0,10	1,67	5,848	0,1	0,990
	AA	0,25	1,67	2,762	0,1	0,829
	AB	0,25	1,67	1,736	0,1	0,992
					R_{global}^2	0,966

8.7. Cinética de desorción.

8.7.1. Simulación de los perfiles de masa y temperatura en el lecho y de la composición del condensado.

Se emplea el modelo descrito en la *Sección 4.2*. Los parámetros de ajuste son: (a) la masa inicial en el lecho una vez la instalación se ha drenado (m_0), (b) el coeficiente de transferencia de materia global de la capa límite a los macroporos ($k_i^{lim-macro}$), (c) el término pre-exponencial del coeficiente de transferencia de masa para el butanol ligado (k_{s0}) y (d) el coeficiente de transferencia de calor de la pared al gas (h_w).

El parámetro (m_0) puede estimarse teóricamente asumiendo que los intersticios entre partículas están secos después del drenado y únicamente los poros del adsorbente están llenos de líquido. Si fuera así, el valor de m_0 se situaría alrededor de los 0,0036 kg y dependería exclusivamente de la densidad de la mezcla a la temperatura de operación. Sin embargo, los valores de m_0 observados experimentalmente en los perfiles de masa son superiores a los valores teóricos, indicando que una cantidad de líquido intersticial permanece pegada a la superficie externa del carbón una vez drenada la instalación.

El parámetro k_{s0} es empírico (Delage y col. 2000) y considerado infinito en el sistema estudiado de acuerdo al análisis de sensibilidad realizado.

El parámetro h_w puede estimarse mediante correlaciones bibliográficas (Silva y Rodrigues 2009; Park y col. 2000), aunque conducen a valores poco precisos, por lo que suele determinarse mediante el ajuste de los datos experimentales. La validación del modelo de desorción realiza ajustando los perfiles de masa y temperatura en el lecho y prediciendo la concentración de butanol y orgánicos totales en el condensado (Sección 8.4). La composición del efluente de aire de la columna en la etapa de desorción se determina mediante el modelo cinético propuesto, Esta composición se emplea para definir la corriente de alimento al condensador, simulado con ASPEN PLUS y usando como paquete termodinámico UNIQUAC.

Los parámetros de ajuste se estiman minimizando los errores estadísticos siguientes: (i) coeficiente de correlación de los perfiles de masa estimados (R_{masa}^2), (ii) error relativo en la temperatura mínima de desorción simulada ($E_{T\ min}$) y (iii) error relativo de la masa de condensado simulada ($E_{m\ cond}$) y de la composición simulada de orgánicos totales y butanol (E_{ButOH} , $E_{Org\ tot}$). La Tabla 8.45 recoge los parámetros de ajuste empleados en cada una de las simulaciones de los perfiles de masa y temperatura, junto con el valor de los parámetros estadísticos calculados (R_{masa}^2 y $E_{T\ min}$).

Tabla 8.45. Parámetros cinéticos en los experimentos de desorción con resina SP207.

Exp	Mezcla	$Q_{aire} \cdot 10^6$ (m ³ /s)	$T_{des\ fin}$ (K)	$m_0 \cdot 10^3$ (kg/kg)	$k_i^{lim-macro}$ 10^4 (m/s)	h_w (W/(m ² ·K))	R_{masa}^2	$E_{T\ min}$ (%)
1	ButOH-Agua	3,33	359	4,65	1,3	22,5	0,915	1,6
2	ButOH- Agua	5,00	357	4,41	1,8	23,0	0,904	0,8
3	ButOH- Agua	7,40	354	4,22	2,5	23,5	0,822	0,1
4	ButOH- Agua	10,65	357	4,00	2,8	24,0	0,839	0,0
5	ButOH- Agua	10,82	318	4,00	2,8	24,0	0,893	0,2
6	ButOH- Agua	10,67	335	4,00	2,8	24,0	0,679	1,2
7	ButOH- Agua	10,56	348	4,00	2,8	24,0	0,827	1,5
8	ButOH- Agua	10,67	366	4,00	2,8	24,0	0,790	1,0
9	Cald. Modelo	3,33	335	4,65	1,3	22,5	0,916	1,5
10	Cald. Modelo	6,67	335	4,38	2,0	23,0	0,919	1,6
11	Cald. Modelo	11,10	335	4,00	2,8	24,0	0,871	1,5
12	Cald. Modelo	3,33	314	4,65	1,3	22,5	0,929	1,6
13	Cald. Modelo	3,33	324	4,65	1,3	22,5	0,968	1,0
14	Cald. Modelo	3,33	335	4,65	1,3	22,5	0,916	1,5
15	Cald. Modelo	3,33	354	4,65	1,3	22,5	0,934	0,9
valores medios							0,871	1,0

La comparación entre los perfiles experimentales y simulados se presenta en las Figuras 8.42-43.

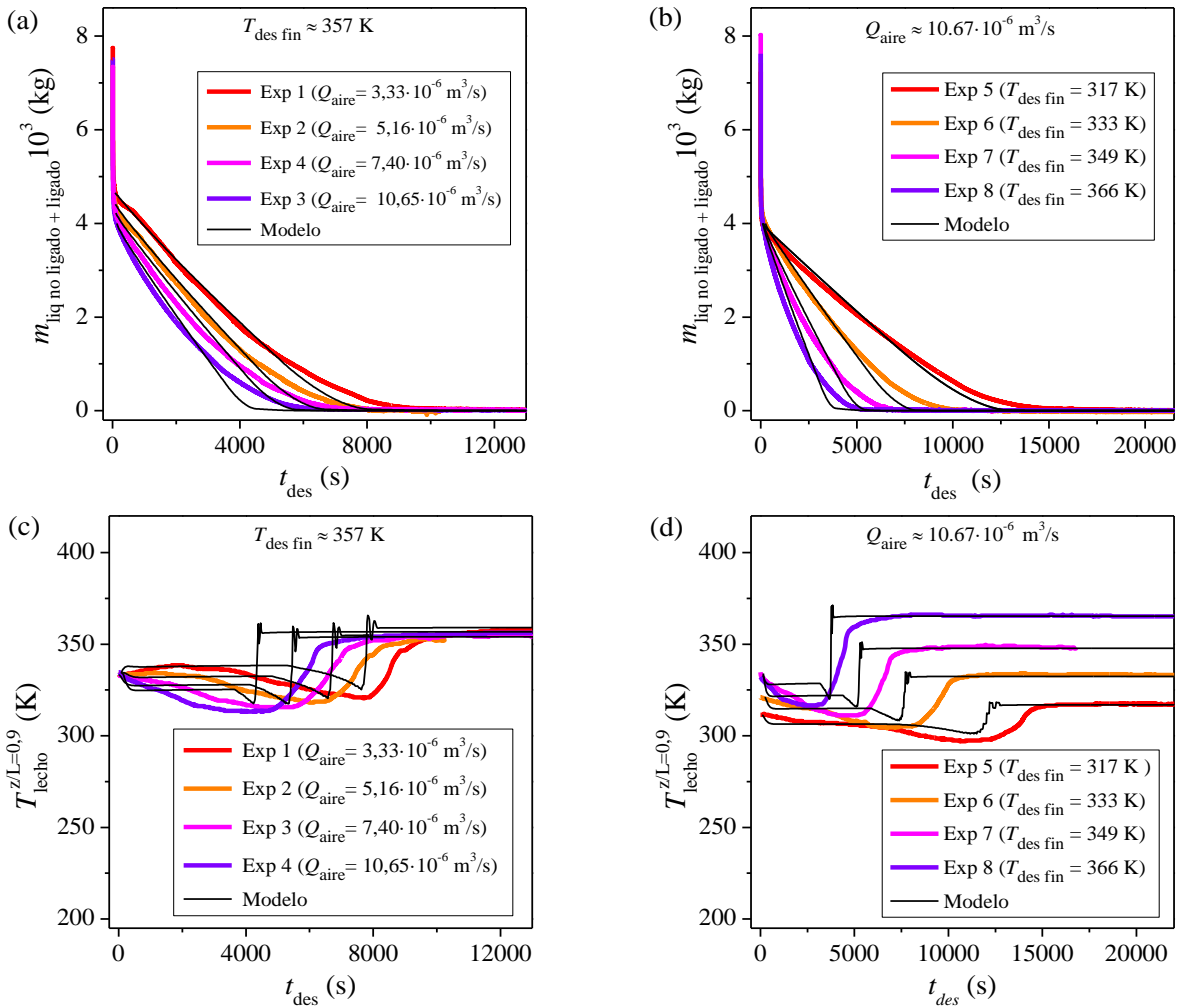


Figura 8.42. Ajuste de los perfiles de masa y temperatura en el lecho durante la etapa de desorción con aire, empleando la mezcla de butanol (1,2 % en peso)-agua y resina SP207® como adsorbente. Efecto del caudal de aire ((a) y (c)); efecto de la temperatura de desorción ((b) y (d)).

El coeficiente de transferencia de materia global desde la capa límite hasta los macroporos ($k_i^{\text{lim-macro}}$) y el de transferencia de calor de la pared al gas (h_w) aumentan según lo hace el caudal de aire alimentado, debido Este comportamiento se debe al incremento de la turbulencia en el sistema, el cual conduce a una disminución de las resistencias difusionales externas y a una mejora de la transmisión de calor en el sistema. Los perfiles experimentales se ajustan con un valor de k_{s0} de 0,02 ($\sim \infty$) indicando que la resistencia a la transferencia de materia en la fase adsorbida no es limitante.

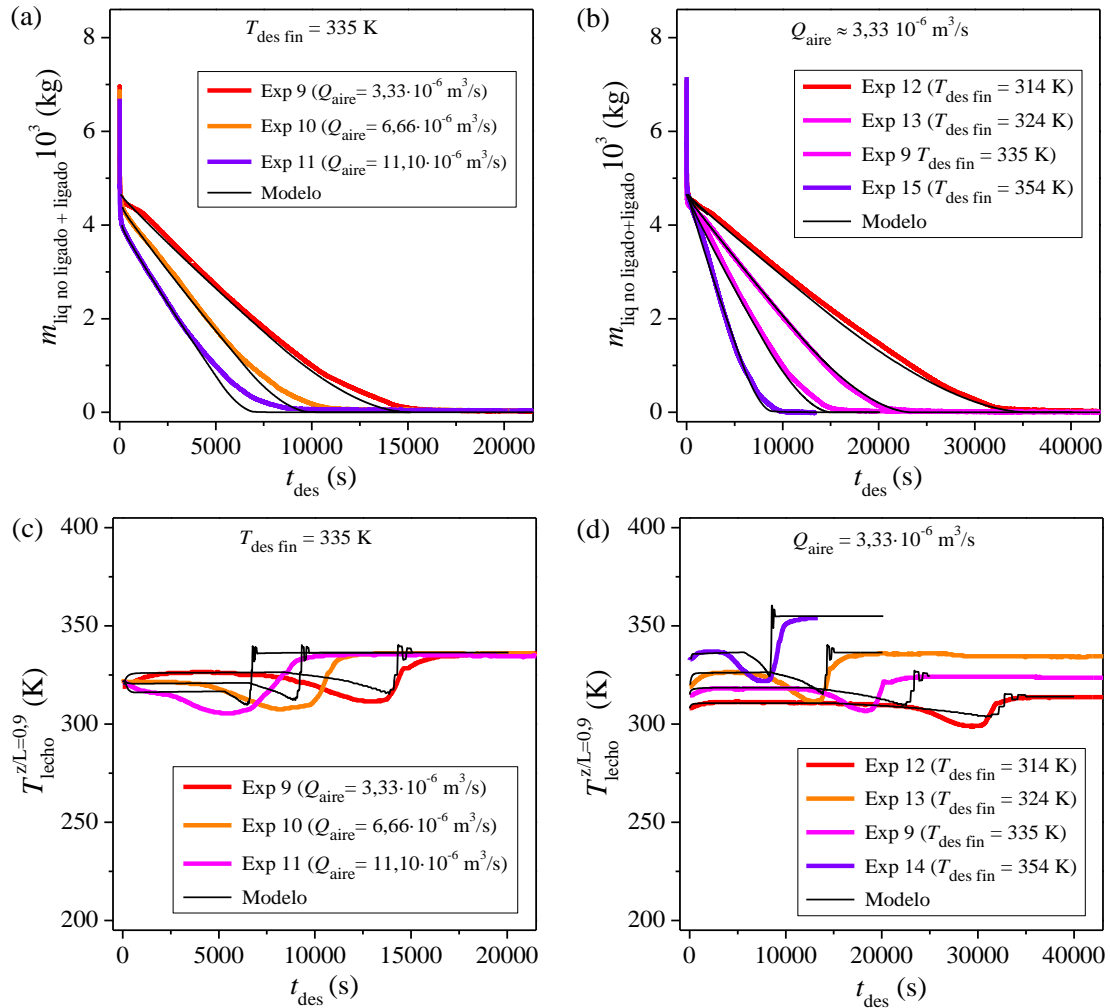


Figura 8.43. Ajustes de los perfiles de masa y temperatura en el lecho durante la etapa de purga con aire empleando el caldo modelo como alimento y resina SP207® como adsorbente. Efecto del caudal de aire ((a) y (c)); efecto de la temperatura de desorción ((b) y (d)).

La zona final de los perfiles de masa es la que presenta diferencias más notables entre los valores simulados y los experimentales, intensificándose estas diferencias en los casos de mayor caudal de aire (Tabla 8.45). En esta zona final, la velocidad de desorción de los perfiles simulados por el modelo es superior a la experimentalmente. Por otro lado, los perfiles de temperatura muestran valores simulados superiores a los experimentales en todo el perfil, siendo especialmente notable la diferencia en la parte final del mismo después del mínimo. Estas desviaciones en los perfiles de masa y temperatura parecen indicar que el modelo predice flujos de calor superiores a los que le correspondería experimentalmente. En el modelo propuesto se emplea una fuerza impulsora sencilla y teórica ($T_g - T_w$) que a la vista de los resultados no permite definir con elevada rigurosidad la transmisión de calor en el sistema. Además, se asume que la temperatura de la pared (T_w) es constante, hecho que probablemente no se cumpla a lo largo de todo el experimento.

A pesar de estas diferencias, el modelo es capaz de reproducir la velocidad de desorción en la mayor parte del intervalo de masas y el valor mínimo de la temperatura registrado ($\bar{R}_{masa}^2=0,871$ y $\bar{E}_{Tmin}=1$ %). Además, es importante señalar que la zona final de la etapa de desorción es la de menor interés práctico, ya que, el proceso operaría cíclicamente sin regenerar completamente el adsorbente para mejorar la productividad y evitar posibles fenómenos de desactivación (Secciones 8.3 y 8.4)

La composición y masa del líquido condensado experimentalmente y sus respectivos valores estimados con el modelo propuesto se recogen en la Tabla 8.46. Los gráficos de paridad de las variables experimentales y simuladas se presentan en la Figura 8.44.

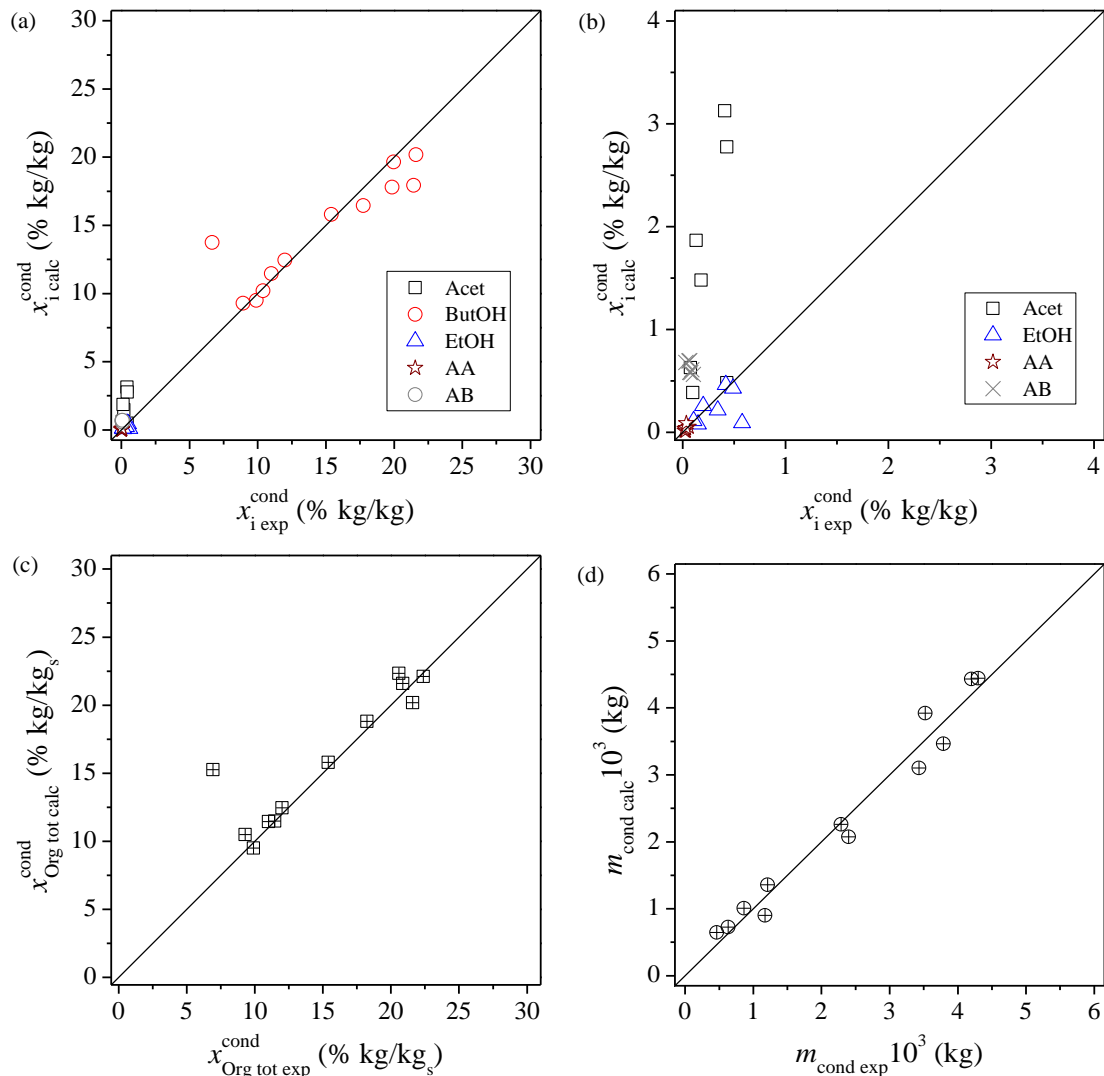


Figura 8.44. Gráficos de paridad de las variables experimentales y estimadas empleando el modelo de desorción propuesto y Aspen Plus®. (a) concentración de cada orgánicos; (b) detalle de los orgánicos de menor concentración; (c) concentración de orgánicos totales; (d) masa condensada.

En general, el modelo es capaz de reproducir aceptablemente las concentraciones experimentales de butanol en el condensado (Figura 8.44 (a)). Cabe destacar la desviación observada para el experimento de mayor caudal de aire (experimento 27, Tabla 8.46), en el cual la concentración de butanol simulada es aproximadamente el doble que la experimental. Emplear un caudal de aire tan elevado disminuye notablemente los tiempos de contacto en la columna y en el condensador, conduciendo a una disminución de la presión parcial de butanol en el efluente de la columna y del tiempo de residencia en el condensador. Estos factores dificultan alcanzar el equilibrio termodinámico en el condensador y podrían dar lugar a pérdidas de butanol en el efluente del condensador superiores a las correspondientes a su presión de vapor a 268,5 K. Este podría ser el motivo de la diferencia entre la concentración de butanol en el condensado experimental y simulada par el experimento 27 de mayor caudal. Por ello, sus errores relativos en la composición y la masa condensada no se consideran en el cálculo de los errores medios de todos los ajustes.

El ajuste de las composiciones de los compuestos minoritarios en el condensado (acetona, etanol, ácido acético y butírico) presenta mayores diferencias (Figura 8.44 (b)), especialmente en el caso de acetona y ácido butírico (Tabla 8.46). Para el etanol y el ácido acético las composiciones estimadas, en general, son similares a las experimentales. A pesar de estas diferencias, como su concentración en el caldo es baja tiene un efecto pequeño sobre la predicción de la concentración de orgánicos totales. Aun así, se describe a continuación algunos de los posibles motivos de las diferencias encontradas para el caso de la acetona y el ácido butírico.

Para ello, se simula la evolución de la presión parcial de cada compuesto en el efluente de la columna durante la desorción, empleando las condiciones de los Exp 21-25 (Figura 8.46). La acetona es el compuesto más volátil y se desorbe en los primeros minutos de la etapa, siendo la presión de vapor de acetona en el efluente del lecho muy baja a partir de los 500 s en este caso. Sin embargo, la corriente de aire en los experimentos circula a través del condensador en contacto con líquido condensado hasta alcanzar el tiempo de condensación prefijado (Tabla 8.46), provocando así, que la acetona previamente condensada vuelva a ser evaporada y se pierda. La Figura 8.46 (a) muestra la comparación de las presiones de vapor de acetona estimadas anteriormente a la salida del lecho (335 K) con la presión de vapor que le correspondería en equilibrio a la temperatura del condensador (268,5 K). Los datos muestran claramente que la diferencia entre ambas es pequeña y mucho menor que para los compuestos más pesados como el butanol (Figura 8.46 (a)), hecho que dificulta su recuperación mediante condensación.

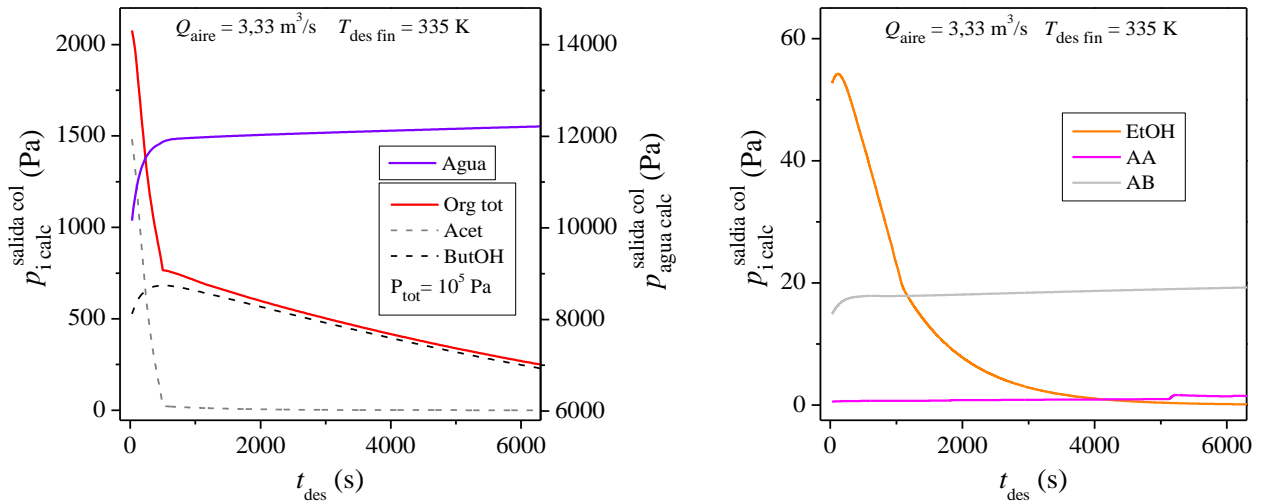


Figura 8.45. Perfiles simulados de presión parcial a la salida del lecho (a) agua, orgánicos totales, butanol y acetona; (b) detalle acetona, etanol, ácido acético y ácido butírico. Condiciones experimentales de los Exp 21-25 (Tabla 8.46).

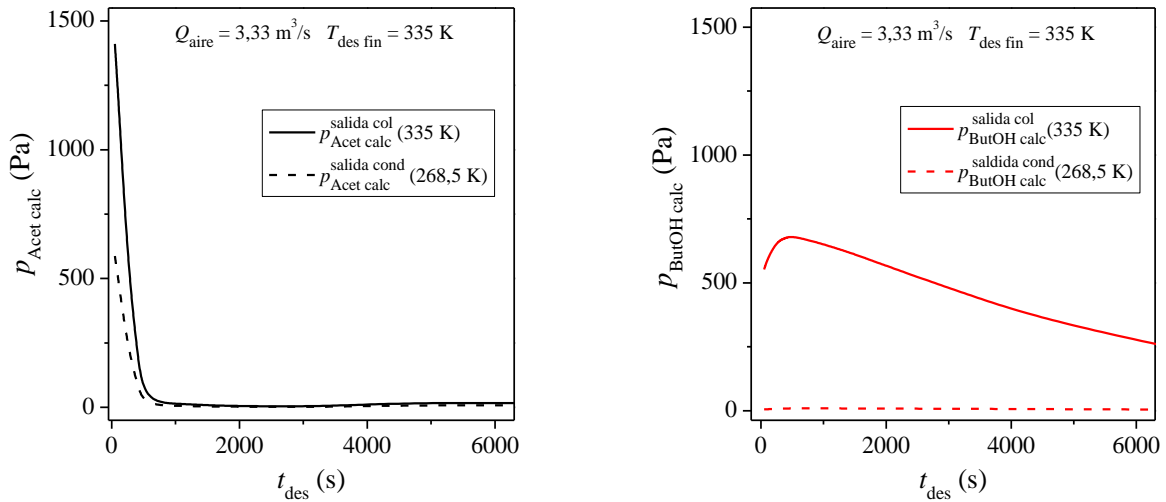


Figura 8.46. Comparación de la presión de vapor simulada a la salida de la columna (335 K) y la presión de vapor en equilibrio con el líquido condensado a la temperatura del condensador (268,5 K). (a) acetona y (b) butanol. Condiciones experimentales de los Exp 21-25 (Tabla 8.46).

Las concentraciones simuladas de ácido butírico son superiores a las obtenidas experimentalmente. Este compuesto se considera líquido no ligado en el modelo debido a que sus capacidades de adsorción son bajas en el rango de concentraciones empleado. Así, las interacciones entre el ácido butírico y los centros específicos de la resina no se consideran en el modelo matemático, lo que probablemente sea la causa de las desviaciones observadas en las concentraciones simuladas. En general, el modelo reproduce la concentración de butanol y de orgánicos totales en el condensado con un error relativo medio del 5-6 % y la masa de condensado con un error relativo medio del 14 % (Tabla 8.46). Este último es coherente con los coeficientes de correlación de los perfiles de los perfiles de masa en el lecho (Tabla 8.45).

8. Resina Sepabeads® SP207

Tabla 8.46. Composición del condensado experimental ($x_{\text{exp}}^{\text{cond}}$) y simulada mediante el modelo de desorción ($x_{\text{calc}}^{\text{cond}}$) en los experimentos con resina SP207.

Exp	t_{cond} (s)	Q_{aire} (m ³ /s)	$T_{\text{des fin}}$ (K)	$m_{\text{cond exp}} \cdot 10^3$ (kg)	$x_{\text{exp}}^{\text{cond}}$ (% kg/kg)					$m_{\text{cond calc}} \cdot 10^3$ (kg)	$x_{\text{calc}}^{\text{cond}}$ (% kg/kg)					$E_{\text{m cond}}$ (%)	$E_{\text{x ButOH}}$ (%)	$E_{\text{x Org tot}}$ (%)
					Acet	ButOH	EtOH	AA	AB		Acet	ButOH	EtOH	AA	AB			
16	1500	3,33	355	1,17	-	21,6	-	-	-	0,90	-	20,2	-	-	-	23	7	7
17	3600	3,33	355	2,40	-	15,4	-	-	-	2,07	-	15,8	-	-	-	14	3	3
18	5520	3,33	355	3,43	-	12,0	-	-	-	3,10	-	12,5	-	-	-	10	4	4
19	6300	3,33	355	3,79	-	11,0	-	-	-	3,47	-	11,5	-	-	-	9	4	4
20	12000	3,33	355	4,30	-	9,9	-	-	-	4,44	-	9,6	-	-	-	3	3	3
21	1560	3,33	335	0,46	0,4	21,4	0,4	0,02	0,08	0,65	3,1	17,9	0,5	0,02	0,6	40	16	1
22	1750	3,33	335	0,63	0,4	19,9	0,5	0,02	0,07	0,73	2,8	17,8	0,4	0,02	0,6	16	10	3
23	3350	3,33	335	1,21	0,2	17,7	0,2	0,03	0,09	1,36	1,5	16,5	0,3	0,02	0,6	12	7	3
24	10800	3,33	335	3,52	0,4	10,4	0,6	0,02	0,03	3,92	0,5	10,2	0,09	0,03	0,7	11	2	0
25	15000	3,33	335	4,20	0,1	8,9	0,1	0,06	0,07	4,43	0,4	9,3	0,08	0,05	0,7	6	4	13
26	1560	3,33	351	0,86	0,1	20,0	0,3	0,03	0,1	1,09	1,9	19,6	0,2	0,04	0,6	17	2	9
27	3480	10,67	335	2,29	0,1	6,7	0,1	0,03	0,06	2,26	0,6	13,7	0,1	0,09	0,7	1	106	120
$\bar{E}^{1)}$															14	6	5	

1) Los resultados obtenidos con el Exp 27 no se tienen en cuenta para el cálculo de los errores relativos medios (\bar{E}) debido a las altas desviaciones en los resultados simulados como consecuencia de las limitaciones de la instalación experimental.

A la vista de los resultados anteriores sería conveniente fraccionar la etapa de condensación en dos, una primera fracción enriquecida en acetona que se recogería en los primeros instantes de la desorción, seguida de otra enriquecida en butanol que se recogería hasta alcanzar el tiempo fijado. La composición que tendrían ambas fracciones se ha determinado con el modelo propuesto. Para ello se emplean las mismas condiciones de desorción-condensación que las utilizadas en la simulación anterior ($Q_{\text{aire}} = 3,33 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$, $T_{\text{cond}} = 268,5 \text{ K}$ y $T_{\text{des fin}} = 335 \text{ K}$). La composición de la primera fracción de condensado presentaría un 22-11 % p/p de acetona; 15-17 % p/p de butanol; 2-1 % p/p del resto de orgánicos y 61-71 % p/p en de agua para tiempos de desorción-condensación entre 100-500 s. Seguidamente, se recogería la siguiente fracción con una composición del 2-0,03 % p/p de acetona; 19-8,8 % p/p de butanol; 2-0,2 % p/p de otros orgánicos y 77-91 % p/p de agua en función del tiempo de desorción-condensación fijado (500-15000 s). La recuperación de butanol en estos casos es superior al 99 %, en cambio para el caso de la acetona está entorno al 60 %. Por ello, es importante definir un esquema de condensación eficiente que minimice las pérdidas en el mismo y que además de recuperar butanol permita recuperar la mayor cantidad posible de acetona como producto minoritario.

8.7.2. Efecto del caudal de aire (Q_{aire}) y la temperatura de desorción final ($T_{\text{des fin}}$) sobre la presión parcial de orgánicos totales ($p_{\text{Org tot}}^{\text{salida col}}$).

Los perfiles simulados de presión parcial de orgánicos totales en el efluente de la columna durante la etapa de desorción ($P_{\text{Org tot}}^{\text{salida col}}$) para los experimentos 9 -15 (Tabla 8.45) se presentan en la Figura 8.47.

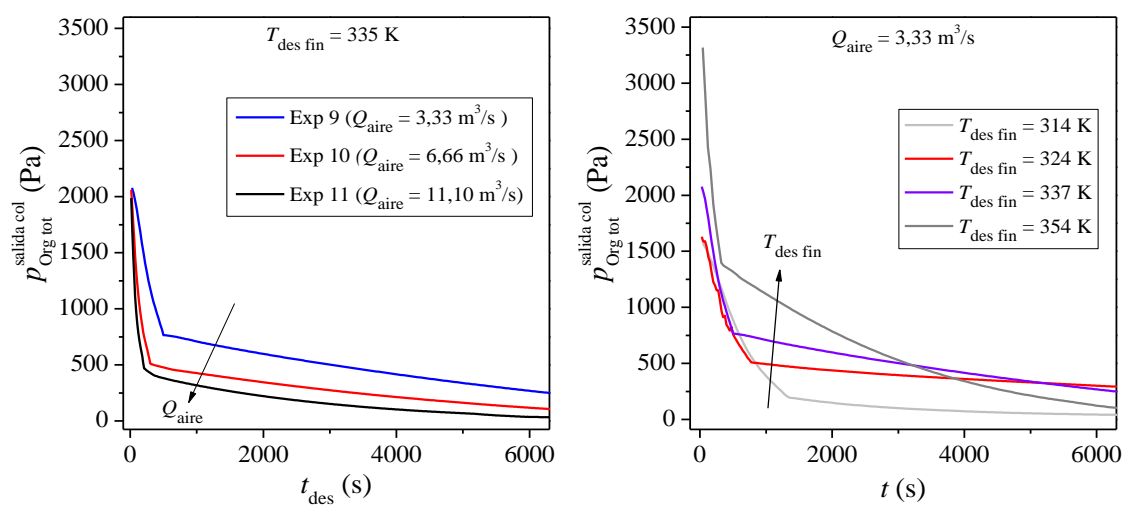


Figura 8.47. Evolución de la presión parcial de orgánicos totales a la salida de la columna, (a) efecto del caudal de aire (Q_{aire}); (b) efecto de la temperatura de desorción ($T_{\text{des fin}}$).

En ellos se puede observar el efecto del caudal de aire alimentado (Q_{aire}) y de la temperatura de desorción final ($T_{\text{des fin}}$) sobre la presión parcial de orgánicos totales ($p_{\text{Org tot}}^{\text{salida col}}$). Caudales de aire superiores conducen a presiones parciales más bajas debido a la disminución del tiempo de contacto en el lecho. Por el contrario, un aumento de la temperatura final de desorción incrementa la presión de vapor de los orgánicos debido a la disminución del equilibrio de adsorción y el incremento de la presión de saturación en la interfase líquido no ligado-aire.

8.7.3. Perfiles de masa, temperatura y presión a lo largo del lecho y su evolución con el tiempo de desorción.

Los perfiles de masa, temperatura y presión a lo largo del lecho (L), y su evolución con el tiempo de desorción pueden ser determinados y estudiados mediante el modelo propuesto. Los perfiles de masa de líquido no ligado y ligado por unidad de masa de adsorbente a lo largo del lecho se presentan en la Figura 8.48. Estos perfiles se obtienen para los experimentos de desorción con caldos de fermentación modelo de la Tabla 8.45 a los 3600 s de desorción. En los perfiles se observa como el lecho se seca con mayor intensidad según aumenta el caudal de aire o temperatura de desorción.

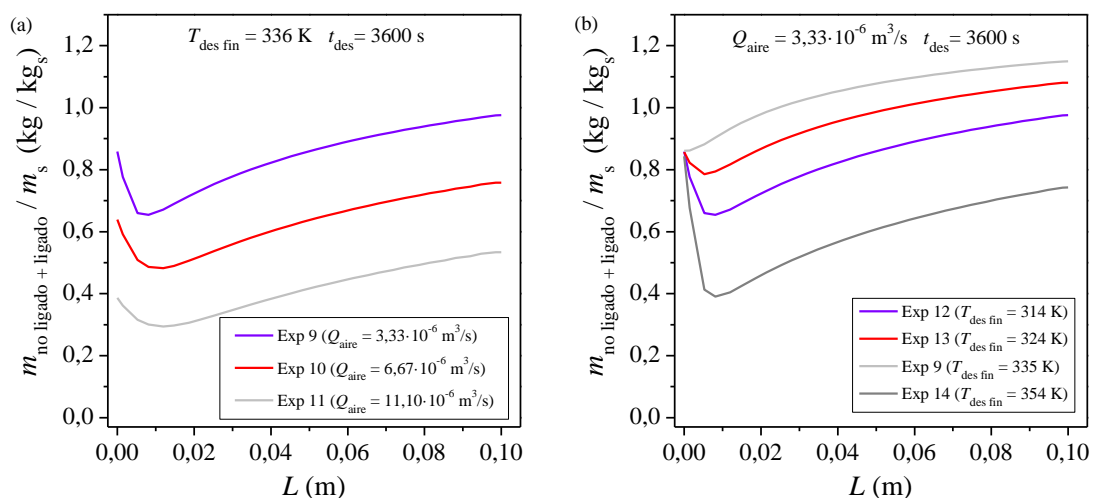


Figura 8.48. Perfiles a lo largo del lecho de la masa de líquido no ligado y ligado por unidad de masa para los experimentos de desorción con el caldo modelo ABE a un tiempo de desorción de 3600 s. (a) Efecto caudal de aire (b) Efecto temperatura de desorción.

A continuación, se va a estudiar la evolución de estos perfiles de masa de líquido no ligado y ligado dentro del lecho con el tiempo de desorción. Las condiciones de desorción empleadas son $Q_{\text{aire}} = 3,33 \cdot 10^{-6}$ m³/s y $T_{\text{des fin}} = 335$ K (Exp 9, Tabla 8.45). La evolución del perfil de masa de líquido no ligado por unidad de masa de adsorbente a lo largo de la longitud del lecho y a diferentes tiempos de desorción se presenta en la Figura 8.49 (a).

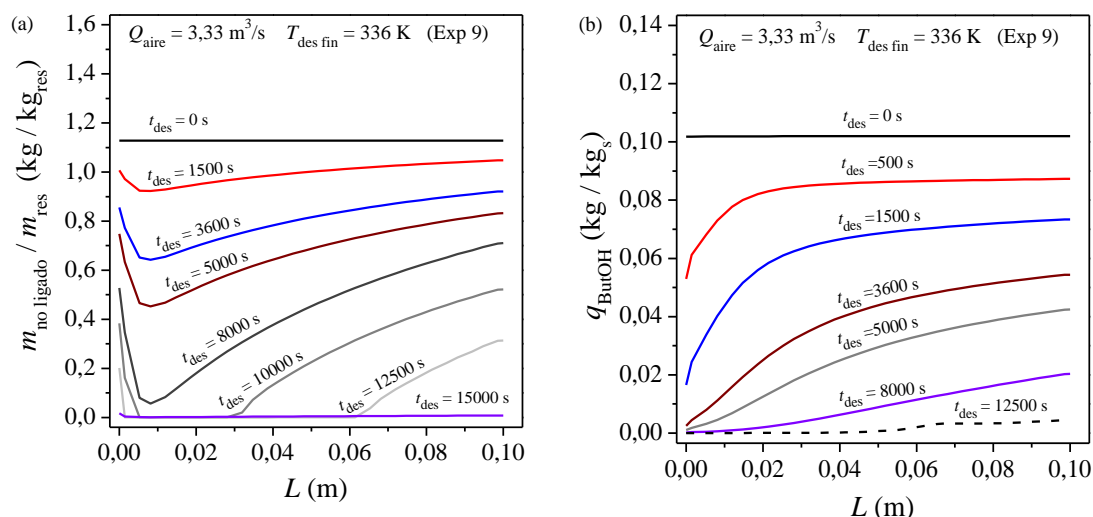


Figura 8.49. (a) Evolución de la masa de líquido no ligado por unidad de masa de adsorbente a lo largo del lecho y a diferentes tiempos de desorción. (b) Evolución de la capacidad de adsorción de butanol (q_{ButOH}) a lo largo del lecho y a diferentes tiempos de desorción.

En estos perfiles se observa como el lecho se va secando desde su entrada hasta su salida, siendo mayor el grado de secado según avanza el tiempo de desorción. Además, muestran un mínimo en los primeros centímetros del lecho debido a que el aire entra frío e incremento su temperatura en los primeros centímetros del lecho Figura 8.50 (a). Los 3 primeros centímetros del lecho están completamente secos a los 10000 s. Igualmente, se muestran los perfiles de capacidad de adsorción de butanol con la longitud del lecho y el tiempo de desorción (Figura 8.49 (b)). Comparando ambas figuras se observa como el líquido ligado y no ligado se evaporan de forma paralela tal y como indican los resultados experimentales de condensación.

El calor aportado por el sistema se emplea en evaporar el líquido en la columna conduciendo a una disminución de la temperatura en la posición que está teniendo lugar la evaporación. Una vez la cantidad de líquido en esta posición es muy baja o nula, el calor aportado se emplea en aumentar la temperatura del aire y del sólido. Para un tiempo de 10000 s los tres primeros centímetros del lecho están ya secos (Figura 8.50 (a)), por lo que la temperatura en esta zona es igual a la temperatura de desorción final (336 K), mientras que en los centímetros posteriores del lecho se observa como el perfil de temperatura presenta un mínimo debido al calor consumido por la evaporación del líquido que llena estas posiciones. Este perfil avanza a lo largo del lecho hasta que el lecho está completamente seco y la temperatura en todo el lecho corresponde con la temperatura de desorción final. También, se ha comparado el perfil de temperatura en el sólido y en el aire a un determinado tiempo de desorción, observando que ambos son coincidentes a lo largo de todo el lecho (Figura 8.50 (b)).

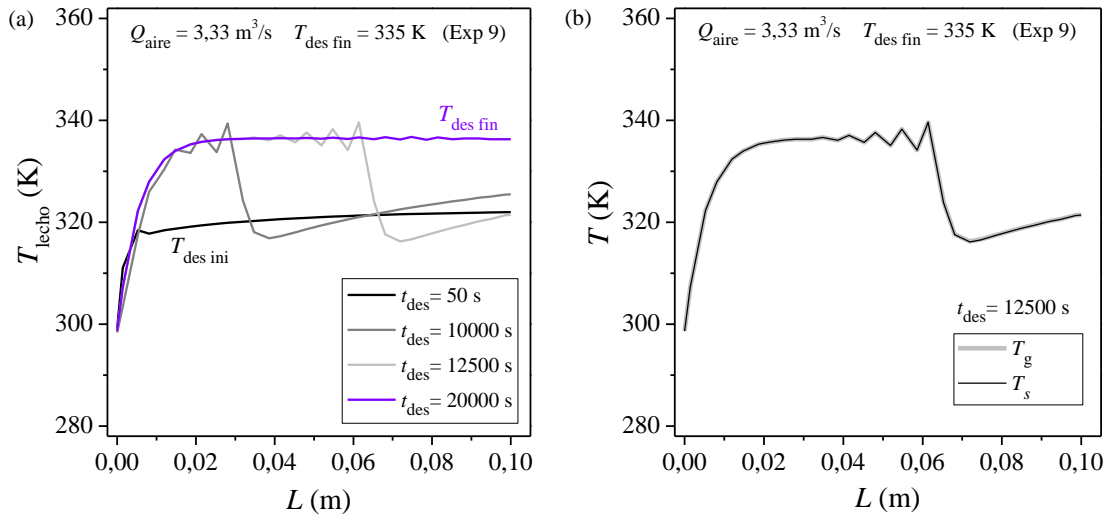


Figura 8.50. (a) Evolución del perfil de temperaturas a lo largo del lecho y en función del tiempo de desorción. (b) Comparación de la temperatura del aire y del sólido en el lecho.

Finalmente, se ha estudiado la evolución de la presión a lo largo del lecho (Figura 8.51), observándose que la pérdida de presión es baja en estas condiciones y similares con el lecho mojado (1134 Pa a los 50 s) y seco (1080 Pa a los 20000 s).

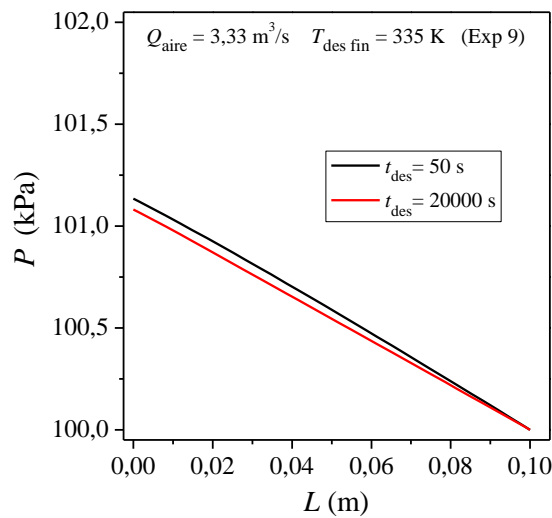


Figura 8.51. Evolución del perfil de presiones en el lecho con el tiempo de desorción.

8.8. Estimación energética y optimización del proceso.

Se proponen dos ciclos de adsorción-desorción en base a la composición de la mezcla alimentada.

El primer ciclo propuesto se alimenta con una mezcla binaria de butanol al 1,2 % en agua. Empleando el modelo de desorción-condensación validado anteriormente se estima el consumo energético del proceso y el efecto de algunas de las variables de operación principales sobre la composición, recuperación, producción y productividad. A partir de estos resultados, se proponen mejoras en el proceso que permiten disminuir el consumo energético y se define una función objetivo para encontrar el intervalo óptimo de tiempos de desorción.

En el segundo ciclo se emplea un caldo de fermentación modelo como alimento, proponiéndose un esquema de desorción-condensación que permitiría producir butanol y acetona. Se estima el consumo energético teniendo en cuenta las mejoras propuestas en el caso anterior y se define el intervalo óptimo de tiempos de desorción aplicando de nuevo la función objetivo.

8.8.1. Ciclo de adsorción-desorción alimentado con una mezcla butanol-agua.

La temperatura en la pared de las columnas para las etapas de adsorción y desorción es de 333 K, proviniendo la energía necesaria para mantener esta temperatura de calor residual de otras unidades de la planta. Los compuestos desorbidos se recuperan mediante condensación y decantación. Los requerimientos energéticos de la etapa de adsorción no se consideran en este estudio, debido a que solo implican gastos de bombeo de líquidos. En el diagrama de flujo propuesto para la etapa de desorción se indican los inputs y outputs de energía considerados (Figura 8.52).

La evolución de la composición media del efluente de la columna a diferentes tiempos desorción ($\bar{y}_i^{0-t_{des}}$) se recoge en la Tabla 8.47. A partir de estos datos se simula la etapa de condensación a varias temperaturas mediante Aspen Plus®, obteniendo la evolución de la concentración, recuperación, producción y productividad de butanol con el tiempo de desorción y el efecto sobre estos parámetros de la temperatura de condensación (Tablas 7.48-50 y Figura 5.48). A continuación, se estudia la evolución del consumo energético del proceso (E_{neta}) con el tiempo de desorción y la temperatura de condensación (Tabla 8.51 y la Figura 5.49).

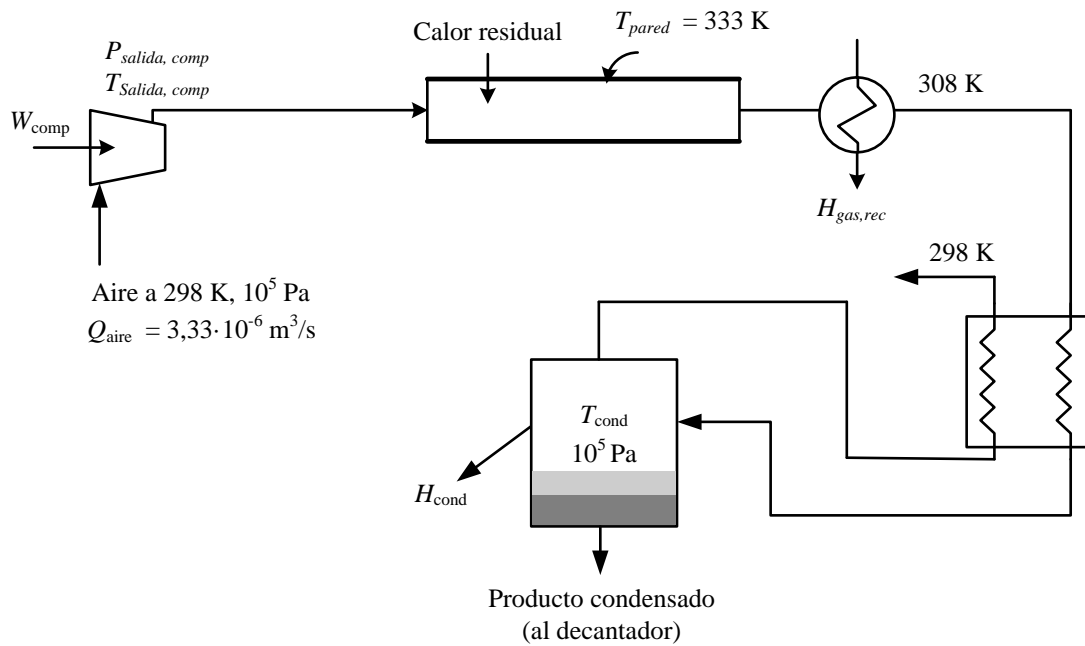


Figura 8.52. Diagrama de flujo de la etapa de desorción-condensación con la mezcla butanol-agua.

Tabla 8.47. Evolución de la composición del efluente de la columna con el tiempo de desorción ($T_{des\ fin}=335\text{ K}$ y $Q_{aire} = 3,33 \cdot 10^{-6}\text{ m}^3/\text{s}$).

t_{des} (s)	$m_{liq\ des\ calc} \cdot 10^3$ (kg)	$\bar{y}_{ButOH}^{0-t_{des}\ calc}$ (kg/kg)	$\bar{y}_{agua}^{0-t_{des}\ calc}$ (kg/kg)	$\bar{y}_{aire}^{0-t_{des}\ calc}$ (kg/kg)
300	0,2	0,029	0,102	0,87
600	0,3	0,024	0,091	0,88
800	0,4	0,023	0,087	0,89
1200	0,5	0,021	0,084	0,90
1500	0,6	0,020	0,082	0,90
2500	1,0	0,017	0,078	0,91
3600	1,4	0,016	0,078	0,91
5000	1,9	0,014	0,077	0,91
6500	2,4	0,013	0,075	0,91
8000	2,8	0,012	0,075	0,91
9500	3,3	0,011	0,074	0,92
11000	3,7	0,010	0,073	0,92
12500	4,1	0,0087	0,071	0,92
14000	4,4	0,0079	0,069	0,92
15500	4,6	0,0072	0,065	0,93

Tabla 8.48. Composición y recuperación de butanol en el condensado en función del t_{des} y de la T_{cond}

t_{des} (s)	$x_{ButOH}^{cond} \text{ calc}$ (% peso) en función de T_{cond} (K)					$Rec_{ButOH}^{cond} \text{ calc}$ (% peso) en función de T_{cond} (K)				
	263	268	273	278	283	263	268	273	278	283
300	22,1	22,0	21,8	21,6	21,1	98,3	97,0	95,1	92,2	87,7
600	21,0	20,9	20,7	20,4	19,8	97,9	96,4	94,1	90,5	85,1
800	20,6	20,4	20,2	19,9	19,2	97,7	96,1	93,6	89,7	83,9
1200	19,8	19,6	19,4	19,0	18,3	97,5	95,8	93,0	88,8	82,5
1500	19,4	19,2	19,0	18,5	17,7	97,4	95,5	92,6	88,1	81,4
2500	18,2	18,0	17,7	17,2	16,3	97,1	94,9	91,5	86,4	78,8
3600	17,0	16,8	16,4	15,9	14,9	96,9	94,5	90,9	85,3	77,1
5000	15,7	15,5	15,1	14,4	13,4	96,6	93,9	89,8	83,6	74,3
6500	14,5	14,2	13,8	13,1	11,9	96,3	93,3	88,5	81,5	71,1
8000	13,3	13,1	12,5	11,8	10,5	96,0	92,9	87,6	79,6	68,0
9500	12,2	12,0	11,5	10,7	9,4	95,8	92,4	86,9	78,3	66,1
11000	11,3	11,0	10,5	9,7	8,5	95,5	91,9	86,0	77,0	64,4
12500	10,6	10,3	9,8	9,0	7,8	95,2	91,3	85,0	75,5	62,5
14000	10,0	9,7	9,2	8,4	7,2	94,9	90,7	84,0	74,0	60,5
15500	9,7	9,4	8,8	8,0	6,8	94,5	90,0	82,9	72,3	58,3

Tabla 8.49. Producción específica de butanol en función del t_{des} y de la T_{cond}

t_{des} (s)	$PE_{ButOH}^{cond} \text{ calc}$ ($\text{kg}_{ButOH}/\text{kg}_{res}$) en función de T_{cond} (K)					$PE_{ButOH}^{f\text{org}} \text{ calc}$ ($\text{kg}_{ButOH}/\text{kg}_{res}$) en función de T_{cond} (K)				
	263	268	273	278	283	263	268	273	278	283
300	0,010	0,010	0,009	0,009	0,009	0,007	0,007	0,007	0,006	0,006
600	0,016	0,016	0,015	0,015	0,014	0,011	0,011	0,010	0,010	0,009
800	0,019	0,019	0,018	0,017	0,016	0,013	0,013	0,012	0,012	0,011
1200	0,027	0,027	0,026	0,025	0,023	0,018	0,018	0,016	0,016	0,015
1500	0,032	0,031	0,030	0,029	0,027	0,021	0,021	0,019	0,019	0,017
2500	0,047	0,046	0,044	0,041	0,038	0,030	0,029	0,026	0,025	0,022
3600	0,060	0,058	0,056	0,053	0,047	0,036	0,035	0,031	0,030	0,025
5000	0,077	0,074	0,071	0,066	0,059	0,043	0,041	0,035	0,034	0,027
6500	0,088	0,086	0,081	0,075	0,065	0,045	0,043	0,036	0,033	0,025
8000	0,098	0,095	0,089	0,081	0,069	0,045	0,042	0,034	0,030	0,020
9500	0,105	0,10	0,095	0,086	0,072	0,042	0,039	0,030	0,025	0,014
11000	0,109	0,10	0,098	0,088	0,074	0,037	0,034	0,025	0,019	0,007
12500	0,112	0,11	0,10	0,089	0,073	0,032	0,029	0,020	0,013	0,00
14000	0,113	0,11	0,10	0,088	0,072	0,028	0,024	0,015	0,007	0,00
15500	0,114	0,11	0,10	0,087	0,070	0,024	0,020	0,011	0,002	0,00

Tabla 8.50. Productividad de butanol en función del tiempo de desorción (t_{des}) y de la temperatura de condensación (T_{cond}).

t_{des} (s)	$P_{ButOH\ calc}^{cond}$ ($kg_{ButOH}/(kg_{res} \cdot h)$) en función de T_{cond} (K)					$P_{ButOH\ calc}^{f.org}$ ($kg_{ButOH}/(kg_{res} \cdot h)$) en función de T_{cond} (K)				
	263	268	273	278	263	263	268	273	278	263
300	0,0088	0,0087	0,0085	0,0082	0,0079	0,0088	0,0087	0,0085	0,0082	0,0079
600	0,014	0,013	0,013	0,013	0,012	0,009	0,009	0,009	0,009	0,008
800	0,015	0,015	0,015	0,014	0,013	0,011	0,010	0,010	0,009	0,009
1200	0,020	0,020	0,019	0,018	0,017	0,014	0,013	0,012	0,012	0,011
1500	0,022	0,022	0,021	0,020	0,019	0,015	0,014	0,013	0,013	0,012
2500	0,027	0,027	0,026	0,024	0,022	0,017	0,017	0,015	0,015	0,013
3600	0,030	0,029	0,028	0,026	0,023	0,018	0,017	0,015	0,015	0,012
5000	0,032	0,031	0,030	0,028	0,024	0,018	0,017	0,015	0,014	0,011
6500	0,031	0,030	0,029	0,026	0,023	0,016	0,015	0,013	0,012	0,0088
8000	0,030	0,029	0,028	0,025	0,021	0,014	0,013	0,011	0,0093	0,0061
9500	0,029	0,028	0,026	0,023	0,020	0,011	0,010	0,0080	0,0067	0,0037
11000	0,027	0,026	0,024	0,022	0,018	0,0089	0,0080	0,0057	0,0041	0,0016
12500	0,025	0,024	0,022	0,020	0,016	0,0068	0,0059	0,0038	0,0020	-
14000	0,023	0,022	0,020	0,018	0,015	0,0052	0,0042	0,0023	0,00022	-
15500	0,021	0,020	0,019	0,016	0,013	0,0041	0,0031	0,0013	-	-

La composición y recuperación de butanol en el condensado disminuyen con el tiempo de desorción debido a que la presión parcial de butanol en el efluente de la columna decrece con el tiempo (Figura 8.53 (a) y (b)). La producción específica de butanol en el condensado (PE_{ButOH}^{cond}) aumenta con el tiempo de desorción, mientras que la producción específica de butanol en su fase orgánica ($PE_{ButOH}^{f.org}$) aumenta al comienzo de la etapa y a continuación disminuye describiendo un máximo (Figura 8.53 (c) y (d)). La productividad de butanol (P_{ButOH}^{cond} y $P_{ButOH}^{f.org}$) presenta un máximo con el tiempo de desorción Figura 8.53 (e) y (f). La disminución de la temperatura de condensación mejora la pureza, recuperación, producción y productividad de butanol en el condensado.

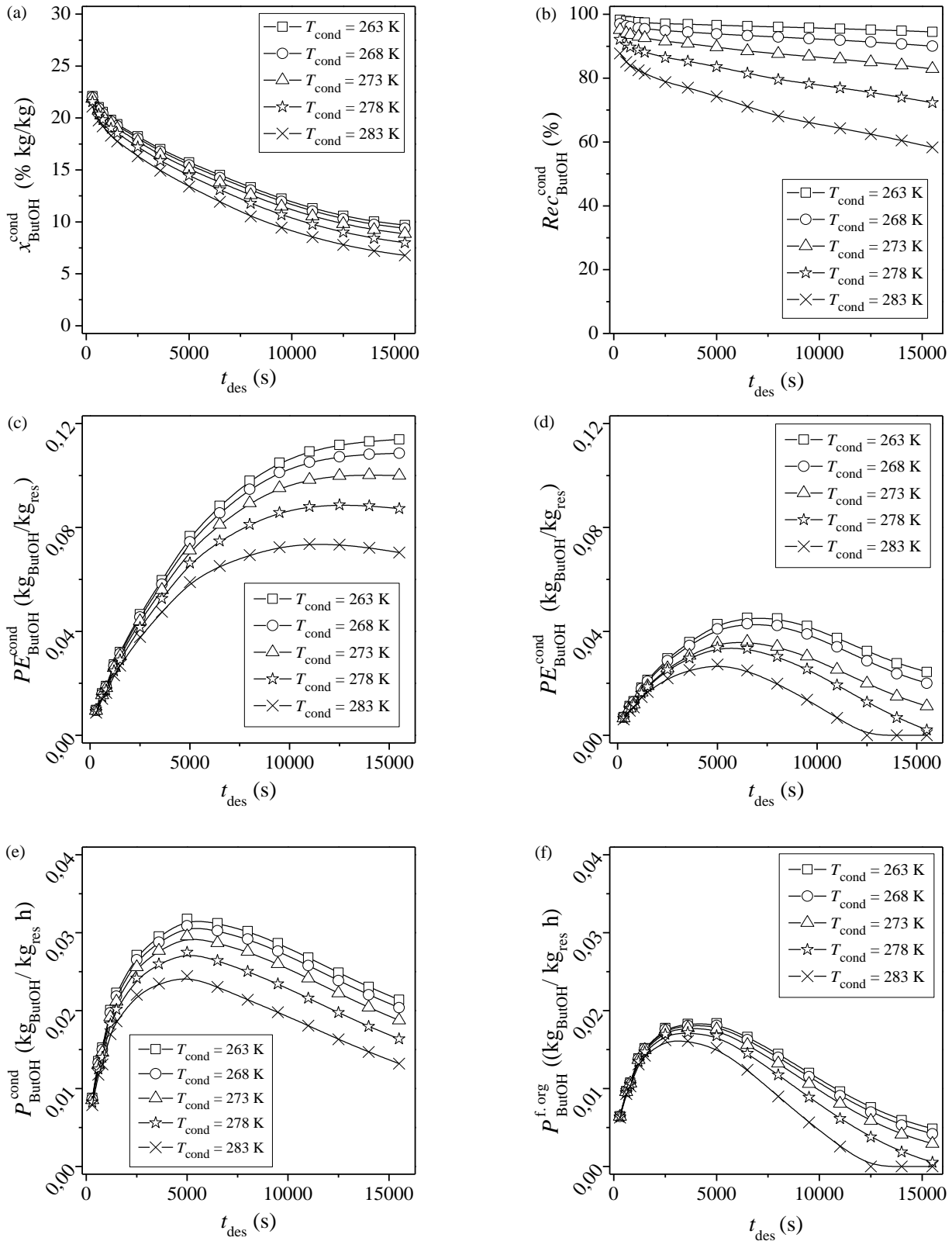


Figura 8.53. Evolución de la pureza, producción y productividad de butanol en el proceso.

La etapa de desorción-condensación implica costes de compresión y de refrigeración. La evolución de la energía de compresión y refrigeración por kg de butanol producido (W_{comp} y H_{cond} respectivamente) en función del tiempo de desorción y de la temperatura de condensación se muestra en la Tabla 8.51. A partir de estos valores y aplicando la Ec. (8.13) se determina la energía total consumida en el proceso por kilogramo de butanol producido (E_{neta}). Se asume de nuevo un factor de 0,4 para la transformación de calor en energía eléctrica y de 3 como el coeficiente de operación de un sistema de refrigeración (calor retirado/entrada de energía eléctrica) (Pitt y col., 1983). La energía consumida en el proceso (E_{neta}) aumenta según avanza la etapa de desorción (Figura 8.54(a)), especialmente a partir de aquellos tiempos para los cuales la productividad de butanol comienza a disminuir (> 5000s). Los resultados indican que el principal gasto energético del proceso tiene lugar en la etapa de condensación (H_{cond}). Los valores de H_{cond} y de E_{neta} disminuyen empleando temperaturas de condensación más bajas debido al incremento en la producción específica de butanol.

$$E_{neta} = \frac{W_{comp}}{0,4} + \frac{H_{cond}}{3 \cdot 0,4} \quad \text{Ec. (8.13)}$$

Tabla 8.51. Energía de compresión (W_{comp}), energía de condensación (H_{cond}) y coste energético del proceso (E_{neta}) en función del tiempo de desorción y de la temperatura de condensación.

t_{des} (s)	W_{comp} (MJ/kg _{ButOH}) en función de T_{cond} (K)					H_{cond} (MJ/kg _{ButOH}) en función de T_{cond} (K)					E_{neta} (MJ/kg _{ButOH}) en función de T_{cond} (K)				
	263	268	273	278	283	263	268	273	278	283	263	268	273	278	283
300	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	3,6	3,4	3,3	3,2	3,0	3,6	3,5	3,4	3,3	3,1
600	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	4,1	4,0	3,9	3,8	3,6	4,2	4,1	4,0	3,9	3,8
800	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	4,4	4,2	4,1	4,0	3,9	4,5	4,4	4,3	4,1	4,1
1200	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	4,7	4,6	4,4	4,3	4,3	4,8	4,7	4,6	4,5	4,4
1500	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	4,9	4,8	4,7	4,6	4,5	5,0	4,9	4,8	4,7	4,7
2500	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	5,5	5,4	5,3	5,2	5,2	5,6	5,5	5,4	5,4	5,4
3600	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	5,9	5,8	5,7	5,6	5,7	6,0	6,0	5,9	5,8	5,9
5000	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	6,5	6,4	6,3	6,4	6,5	6,7	6,6	6,6	6,6	6,7
6500	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	7,2	7,1	7,1	7,2	7,5	7,4	7,3	7,4	7,5	7,8
8000	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	7,9	7,8	7,9	8,1	8,6	8,1	8,1	8,1	8,4	8,9
9500	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	8,7	8,6	8,7	9,0	9,7	8,9	8,9	9,0	9,3	10,1
11000	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	9,5	9,5	9,6	10,0	10,9	9,8	9,8	9,9	10,4	11,3
12500	0,3	0,3	0,4	0,4	0,5	10,4	10,5	10,7	11,2	12,3	10,8	10,8	11,0	11,6	12,8
14000	0,3	0,4	0,4	0,4	0,5	11,4	11,5	11,8	12,5	13,9	11,8	11,8	12,1	12,9	14,4
15500	0,4	0,4	0,4	0,5	0,6	12,4	12,5	12,9	13,8	15,6	12,8	12,9	13,3	14,3	16,2

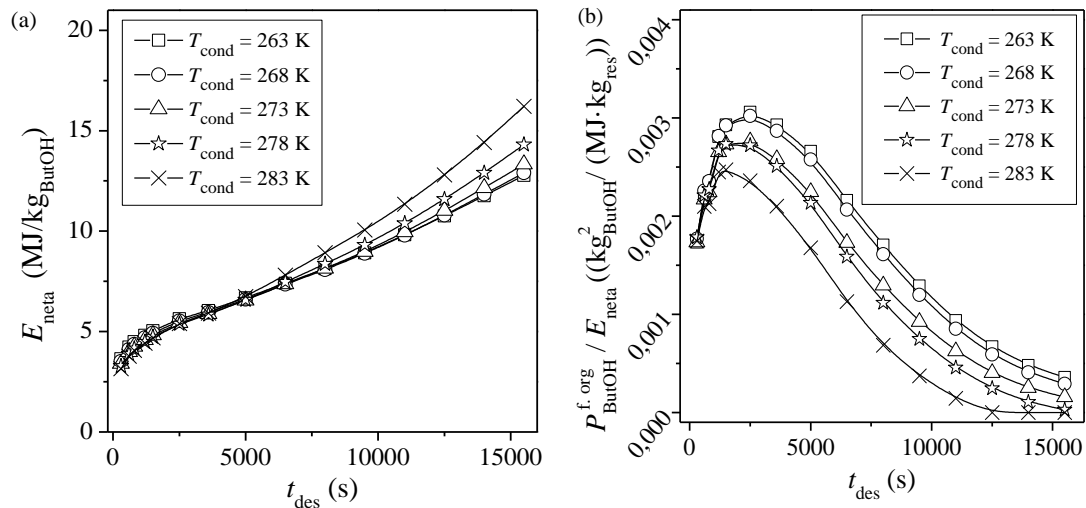


Figura 8.54. (a) Estimación del consumo energético del proceso (E_{neta}) y (b) optimización de la etapa de desorción.

La corriente de producto de mayor interés en este ciclo de adsorción-desorción es la fase orgánica del condensado que presenta una concentración de butanol alrededor del 78 % en peso. En base a ello, se propone aplicar al sistema propuesto la función objetivo descrita por la Ec. (8.14) y estudiar los intervalos de operación óptimos para el tiempo de desorción y temperatura de condensación

$$\text{Función objetivo} = \frac{P_{ButOH}^{f.org}}{E_{neta}} \quad \text{Ec. (8.14)}$$

Los resultados indican que el rango óptimo de operación se encuentra entre los 1500 y 3600 s siendo el valor de la función objetivo notablemente superior a temperaturas condensación más bajas (Figura 8.54 (b)). En el rango óptimo de operación el consumo energético del proceso sería similar para las temperaturas de condensación estudiadas (5,5 MJ/kg_{ButOH}). Sin embargo, los valores de pureza, recuperación, producción y productividad son notablemente superiores a temperaturas de condensación más bajas.

Con el objetivo de disminuir el consumo energético y de mantener elevados valores de concentración, recuperación, producción y productividad se propone realizar la condensación en dos etapas. La primera se realizará a 283 K mediante un condensador que opera a partir de calor residual (Águeda y col., 2013; Saha y col., 2001) la segunda a 268 K para alcanzar elevados grados de pureza, recuperación, producción y productividad. Mediante este nuevo planteamiento los valores de productividad, producción y recuperación son muy similares a aquellos obtenidos con una única etapa de condensación a 268 K, pero con la gran ventaja de reducir notablemente el consumo energético del proceso (Figura 8.55, Tabla 8.52).

Aplicando la función objetivo de nuevo se observa que el rango óptimo de tiempos de operación sigue estando en los 1500-3600s (Tabla 8.52). Además, se observa claramente como mejoran los valores de la función objetivo con la nueva configuración propuesta. El consumo energético se reduce hasta un 70 % aprox. en el rango de operación óptimo.

Tabla 8.52. Consumo energético empleando dos etapas de condensación en serie.

t_{des} (s)	W_{comp} (MJ/kg _g ButOH)	H_{cond} (MJ/kg _g ButOH)	E_{neta} (MJ/kg _g ButOH)
300	0,1	0,8	0,9
600	0,1	1,0	1,1
800	0,1	1,1	1,2
1200	0,1	1,2	1,3
1500	0,1	1,3	1,4
2500	0,2	1,4	1,6
3600	0,2	1,6	1,7
5000	0,2	1,8	2,0
6500	0,2	2,0	2,2
8000	0,2	2,2	2,5
9500	0,3	2,5	2,8
11000	0,3	2,8	3,1
12500	0,3	3,1	3,4
14000	0,4	3,4	3,8
15500	0,4	3,8	4,2

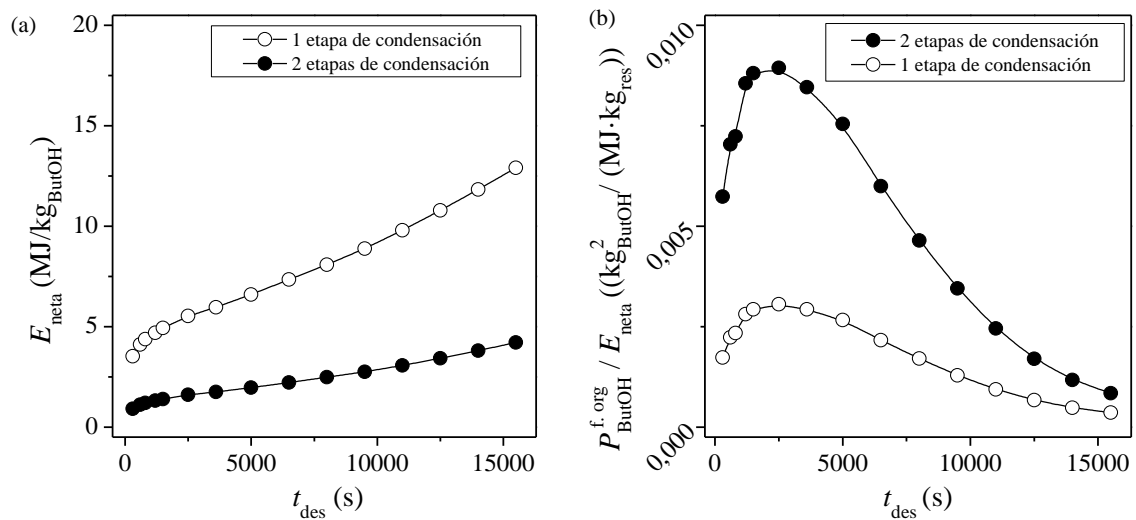


Figura 8.55. Comparación del consumo energético (a) y de la función objetivo (b) empleando una o dos etapas de condensación.

Tabla 8.53. Resumen de los parámetros del proceso en el rango de operación óptimo con dos etapas de condensación en serie (283 y 268 K).

t_{des} (s)	$x_{ButOH}^{cond} \text{ calc}$ (% kg/kg)	$Rec_{ButOH}^{cond} \text{ calc}$ (%)	$PE_{ButOH}^{cond} \text{ calc}$ (kg _{ButOH} /kg _s)	$P_{ButOH}^{cond} \text{ calc}$ (kg _{ButOH} /(kg _s ·h))	E_{neta} (MJ/kg _{ButOH})
1500	19,4	95,5	0,031	0,022	1,4
2500	18,2	94,9	0,046	0,027	1,6
3600	17,0	94,5	0,058	0,029	1,7

8.8.2. Ciclo de adsorción-desorción alimentado un caldo de fermentación.

La mezcla alimento empleada es un caldo modelo ABE con 0,3 % kg/kg de acetona; 1 % kg/kg de butanol; 0,08 % kg/kg de etanol; 0,01 % kg/kg de ácido acético y 0,01 % kg/kg de ácido butírico. Se emplea igualmente un caudal de aire de $3,33 \cdot 10^{-6}$ m³/s y una temperatura para de 333 K para las etapas de adsorción y desorción. En este caso, se propone precalentar la corriente de aire a 333 K antes de entrar a la columna con el objetivo de aumentar las presiones parciales, especialmente de acetona, en el efluente de la columna al inicio de la desorción. El balance de energía empleado sigue siendo el definido por la Ec. (8.14).

La etapa de condensación se divide en dos fracciones (Figura 8.56-57). El objetivo de la primera fracción es recoger un condensado rico en acetona que facilite su posterior purificación. El objetivo de la segunda fracción es obtener un líquido enriquecido en butanol que dé lugar a una corriente al 77 % en peso de butanol mediante decantación.

Para recoger la primera fracción de condensado no se aplica el sistema de dos condensadores en serie propuesto anteriormente porque conduce a recuperaciones de acetona demasiado bajas (60 % aprox., empleando un primer condensador a 283 K en serie con otro a 263 K). Por ello, se utiliza un único condensador a 263 K (Figura 8.56) que permite alcanzar grados de recuperación superiores (85 % aprox.). Para recoger la segunda fracción de condensado si se emplean dos condensadores en serie, el primero opera a 283 K a partir de calor residual y el segundo a 263 K (Figura 8.57). En este segundo condensado, si se alcanzan grados de recuperación adecuados con esta disposición de los condensadores permitiendo reducir el consumo energético del proceso. En la planta de producción el condensador a 263 K empleado para recoger la primera fracción y el condensador a 263 K en serie con el de 283 K para la segunda fracción serían el mismo.

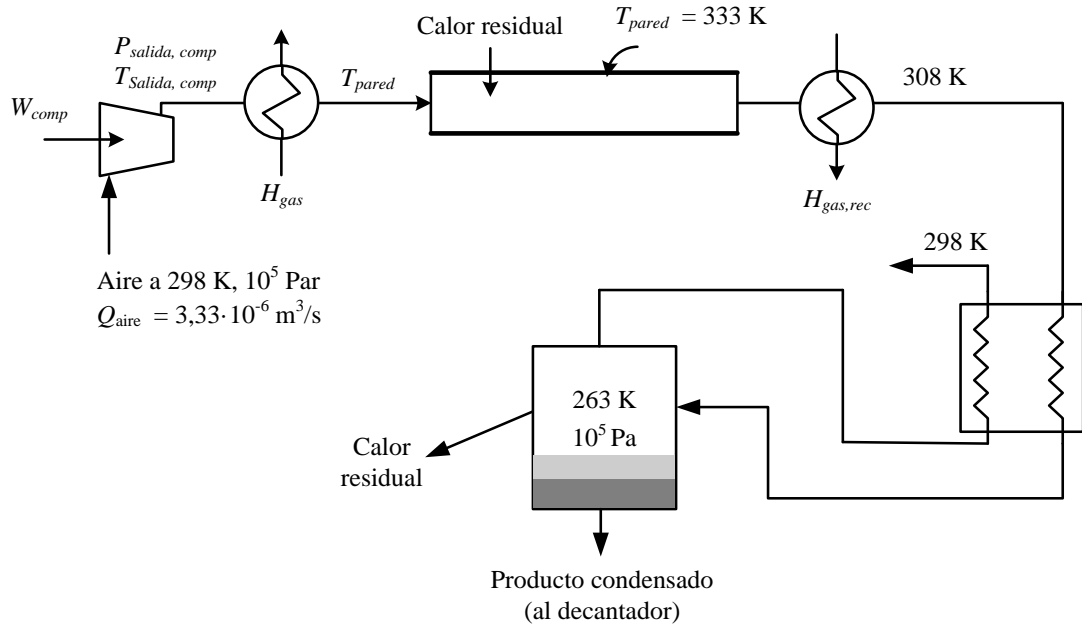


Figura 8.56. Diagrama de flujo propuesto para la condensación de la primera fracción ($t_{\text{des}} = 0 - 400$ s).

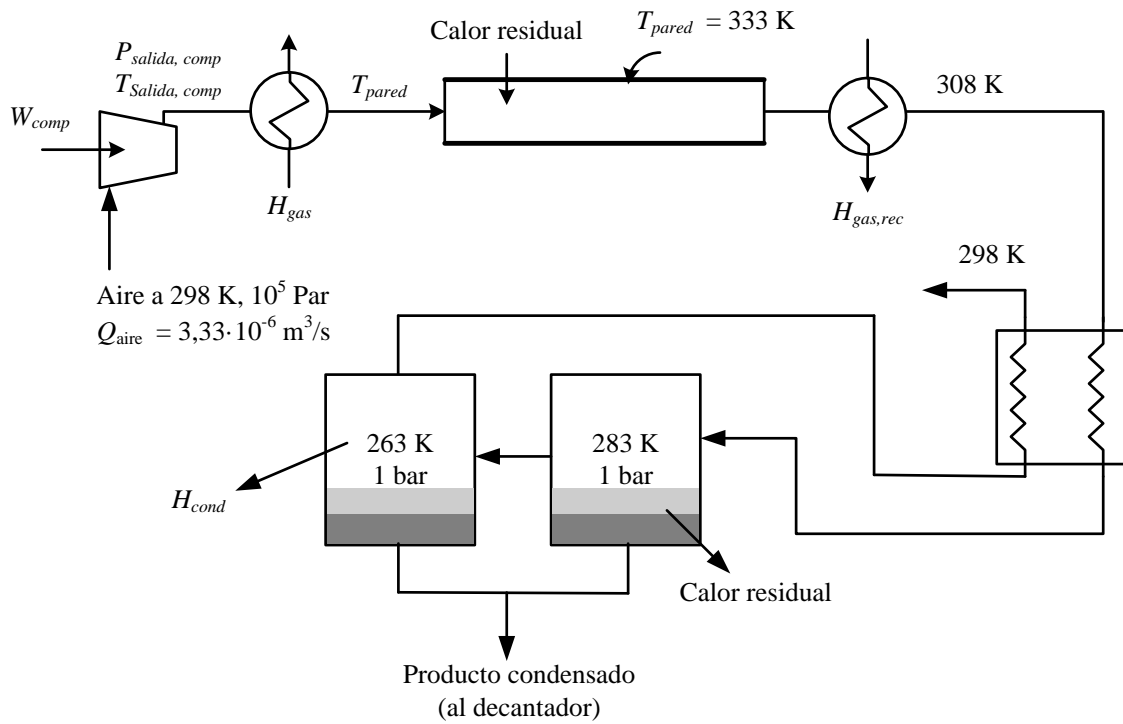


Figura 8.57. Diagrama de flujo propuesto para la condensación de la segunda fracción ($t_{\text{des}} > 400$ s).

i) Primera fracción de condensado rica en acetona.

Las presiones parciales en el efluente de la columna se presentan en la Figura 8.58. La presión parcial de acetona en el efluente es prácticamente nula a partir de los 400 s de desorción, ya que, el 98 % de la acetona del sistema ha sido evaporada en ese instante. La masa desorbida y la composición del efluente de la columna durante estos primeros 400 s de desorción se muestra en la Tabla 8.55. A partir de estos datos se simula la etapa de condensación en Aspen Plus® a 263 K obteniendo la concentración y recuperación de cada componente en el líquido condensado (Tablas 5.66-5.67).

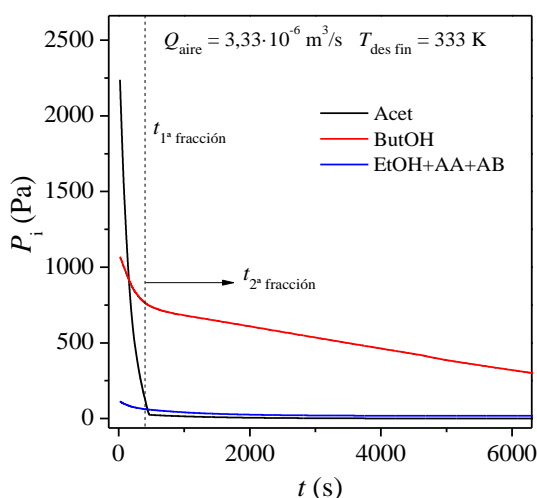


Figura 8.59. Perfiles de presión parcial de cada compuesto en el efluente de la columna.

Tabla 8.54. Masa desorbida y fracciones másicas acumuladas desde los 0 a 400 s de desorción.

t_{des} (s)	$m_{liq\ des\ calc}$ 10^3 (kg)	$\bar{y}_{Acet}^{0-t_{des}}\ calc$ (kg/kg)	$\bar{y}_{ButOH}^{0-t_{des}}\ calc$ (kg/kg)	$\bar{y}_{EtOH}^{0-t_{des}}\ calc$ (kg/kg)	$\bar{y}_{AA}^{0-t_{des}}\ calc$ (kg/kg)	$\bar{y}_{AB}^{0-t_{des}}\ calc$ (kg/kg)	$\bar{y}_{Agua}^{0-t_{des}}\ calc$ (kg/kg)	$\bar{y}_{Aire}^{0-t_{des}}\ calc$ (kg/kg)
100	4,48	0,034	0,040	0,00098	0,000054	0,00078	0,11	0,82
200	4,43	4,43	0,026	0,037	0,00088	0,000051	0,00072	0,10
300	4,38	0,020	0,034	0,00081	0,000048	0,00068	0,10	0,85
400	4,33	0,016	0,032	0,00075	0,000047	0,00065	0,09	0,86

Tabla 8.55. Composición de la primera fracción de condensado ($t_{des} = 0-400s$).

t_{des} (s)	x_{Acet}^{cond} (% kg/kg)	x_{ButOH}^{cond} (% kg/kg)	x_{EtOH}^{cond} (% kg/kg)	x_{AA}^{cond} (% kg/kg)	x_{AB}^{cond} (% kg/kg)	$x_{Org\ tot}^{cond}$ (% kg/kg)
100	19,8	16,3	0,7	0,03	0,4	37,3
200	16,1	17,2	0,7	0,03	0,4	34,5
300	14,0	17,6	0,7	0,03	0,5	32,9
400	11,9	18,0	0,7	0,03	0,5	31,1

Tabla 8.56. Recuperación de cada compuesto en el condensador de la primera fracción (0-400s).

t_{des} (s)	Rec_{Acet}^{cond} (%)	Rec_{ButOH}^{cond} (%)	Rec_{EtOH}^{cond} (%)	Rec_{AA}^{cond} (%)	Rec_{AB}^{cond} (%)	$Rec_{Org. tot}^{cond}$ (%)	Rec_{agua}^{cond} (%)
100	85,6	99,2	94,7	99,9	99,8	91,4	98,6
200	85,2	99,0	94,5	99,9	99,8	92,0	98,6
300	84,3	98,9	94,1	99,9	99,8	92,0	98,5
400	83,3	98,7	93,7	99,9	99,8	92,1	98,4

La concentración de acetona disminuye con el tiempo de desorción de acuerdo a su presión parcial en el efluente de la columna. A los 400 s la concentración de acetona en el líquido condensado es del 12 % en peso y le corresponde una recuperación del 83 %. Esta corriente se enviaría a una columna de destilación para separar la acetona en este punto del proceso. El producto pesado de esta columna presentaría una mezcla rica en butanol (20 % en peso aprox.) que sería purificada posteriormente.

ii) Segunda fracción de condensado rica en butanol.

La masa desorbida y la composición del efluente de la columna que se alimenta al condensador se muestra en la Tabla 8.57. A partir de estos datos se simula la etapa de condensación en Aspen Plus® empleando dos condensadores en serie, el primero trabaja a 283 K y el segundo a 263 K. La masa y composición del condensado en función del tiempo de desorción se presenta en la Tabla 8.58. La fase orgánica y acuosa presentes en el condensado se separan mediante decantación a 298 K. La evolución de la masa y composición de ambas fases con el tiempo de desorción se recoge en las Tabla 8.59-60. Los valores de recuperación de cada compuesto condensado en función del tiempo de desorción se presentan en la Tabla 8.61. A partir de estos datos se calcula la producción de butanol y productividad en función del tiempo de desorción (Tabla 8.62-63). La Figura 8.60 presenta la evolución con el tiempo de desorción de la composición, recuperación, producción y productividad de butanol y orgánicos totales condensados.

Tabla 8.57. Masa desorbida y fracciones máxicas acumuladas en efluente de la columna a partir de 400 s.

t_{des} (s)	$m_{liq\ des\ calc}$ $\cdot 10^3$ (kg)	$\bar{y}_{Acet\ calc}^{0-t_{des}}$ (kg/kg)	$\bar{y}_{ButOH\ calc}^{0-t_{des}}$ (kg/kg)	$\bar{y}_{EtOH\ calc}^{0-t_{des}}$ (kg/kg)	$\bar{y}_{AA\ calc}^{0-t_{des}}$ (kg/kg)	$\bar{y}_{AB\ calc}^{0-t_{des}}$ (kg/kg)	$\bar{y}_{Agua\ calc}^{0-t_{des}}$ (kg/kg)	$\bar{y}_{Aire\ calc}^{0-t_{des}}$ (kg/kg)
500	0,04	0,0012	0,021	0,00073	0,000037	0,00053	0,083	0,89
800	0,16	0,00062	0,020	0,000638	0,000037	0,00052	0,083	0,89
1200	0,31	0,00047	0,020	0,000525	0,000037	0,00051	0,082	0,90
1500	0,41	0,00040	0,019	0,000460	0,000037	0,00051	0,082	0,90
2500	0,77	0,00026	0,018	0,000312	0,000037	0,00049	0,080	0,90
3600	1,17	0,00019	0,017	0,000224	0,000039	0,00050	0,080	0,90
5000	1,62	0,00013	0,015	0,000161	0,000039	0,00050	0,079	0,91
6500	2,12	0,00010	0,014	0,000123	0,000041	0,00050	0,079	0,91
8000	2,58	0,000082	0,012	0,000099	0,000043	0,00050	0,078	0,91
9500	3,03	0,000069	0,011	0,000083	0,000046	0,00050	0,078	0,91
11000	3,43	0,000059	0,010	0,000071	0,000049	0,00050	0,077	0,91
12500	3,78	0,000052	0,0089	0,000063	0,000054	0,00049	0,075	0,92
14000	4,07	0,000046	0,0081	0,000056	0,000062	0,00047	0,073	0,92
15500	4,29	0,000042	0,0073	0,000050	0,000073	0,00045	0,070	0,92

Tabla 8.58. Composición de la segunda fracción de condensado.

t_{des} (s)	x_{Acet}^{cond} (% kg/kg)	x_{ButOH}^{cond} (% kg/kg)	x_{EtOH}^{cond} (% kg/kg)	x_{AA}^{cond} (% kg/kg)	x_{AB}^{cond} (% kg/kg)	$x_{Org\ tot}^{cond}$ (% kg/kg)	$m_{liq}^{cond} \cdot 10^3$ (kg)
500	0,6	19,7	0,6	0,04	0,5	21,4	0,04
800	0,3	19,4	0,5	0,04	0,5	20,7	0,2
1200	0,2	19,0	0,4	0,04	0,5	20,2	0,3
1500	0,2	18,7	0,4	0,04	0,5	19,9	0,4
2500	0,1	17,9	0,3	0,04	0,5	18,9	0,8
3600	0,1	17,1	0,2	0,04	0,5	17,9	1,1
5000	0,07	15,9	0,1	0,04	0,5	16,7	1,6
6500	0,05	14,6	0,1	0,04	0,5	15,3	2,1
8000	0,04	13,3	0,09	0,05	0,6	14,0	2,5
9500	0,04	12,1	0,08	0,05	0,6	12,8	3,0
11000	0,03	11,0	0,07	0,06	0,6	11,8	3,3
12500	0,03	10,2	0,06	0,07	0,6	10,9	3,7
14000	0,02	9,5	0,05	0,08	0,6	10,2	4,0
15500	0,02	9,0	0,05	0,10	0,6	9,8	4,2

Tabla 8.59. Composición de la fase orgánica de la segunda fracción de condensado.

t_{des} (s)	$x_{Acet}^{f. org}$ (% kg/kg)	$x_{ButOH}^{f. org}$ (% kg/kg)	$x_{EtOH}^{f. org}$ (% kg/kg)	$x_{AA}^{f. org}$ (% kg/kg)	$x_{AB}^{f. org}$ (% kg/kg)	$m_{liq}^{cond} \cdot 10^3$ (kg)	$\frac{m_{ButOH}^{f. org}}{m_{ButOH}^{cond}}$ (%)
500	1,0	73,1	0,9	0,06	1,5	0,007	67
800	0,5	73,8	0,8	0,06	1,5	0,03	66
1200	0,4	74,1	0,6	0,06	1,5	0,1	65
1500	0,4	74,3	0,6	0,06	1,6	0,1	65
2500	0,2	74,6	0,4	0,06	1,6	0,1	63
3600	0,2	74,7	0,3	0,07	1,7	0,2	60
5000	0,1	74,7	0,2	0,07	1,9	0,2	57
6500	0,1	74,7	0,2	0,08	2,0	0,2	52
8000	0,08	74,5	0,1	0,08	2,2	0,2	46
9500	0,07	74,4	0,1	0,09	2,4	0,2	40
11000	0,06	74,3	0,1	0,1	2,5	0,2	33
12500	0,05	74,1	0,09	0,1	2,7	0,1	26
14000	0,05	74,0	0,09	0,1	2,8	0,1	21
15500	0,05	73,9	0,08	0,2	2,9	0,1	16

Tabla 8.60. Composición de la fase acuosa de la segunda fracción de condensado.

t_{des} (s)	$x_{Acet}^{f. acu}$ (% kg/kg)	$x_{ButOH}^{f. acu}$ (% kg/kg)	$x_{EtOH}^{f. acu}$ (% kg/kg)	$x_{AA}^{f. acu}$ (% kg/kg)	$x_{AB}^{f. acu}$ (% kg/kg)	$m_{liq}^{cond} \cdot 10^3$ (kg)	$\frac{m_{ButOH}^{f. acu}}{m_{ButOH}^{cond}}$ (%)
500	0,5	8,0	0,5	0,03	0,3	0,03	33
800	0,3	7,9	0,5	0,03	0,3	0,1	34
1200	0,2	7,9	0,4	0,03	0,3	0,2	35
1500	0,2	7,9	0,3	0,03	0,3	0,3	35
2500	0,1	7,9	0,2	0,03	0,3	0,6	37
3600	0,1	7,8	0,2	0,04	0,3	1,0	40
5000	0,1	7,8	0,1	0,04	0,4	1,4	43
6500	0,0	7,8	0,1	0,04	0,4	1,9	48
8000	0,0	7,8	0,09	0,05	0,4	2,3	54
9500	0,0	7,8	0,07	0,05	0,4	2,8	60
11000	0,0	7,8	0,06	0,06	0,5	3,2	67
12500	0,0	7,7	0,06	0,06	0,5	3,5	74
14000	0,0	7,7	0,05	0,08	0,5	3,9	79
15500	0,0	7,7	0,05	0,09	0,6	4,1	84

Tabla 8.61. Recuperación de cada compuesto en la segunda fracción de condensado.

t_{des} (s)	Rec_{Acet}^{cond} (%)	Rec_{ButOH}^{cond} (%)	Rec_{EtOH}^{cond} (%)	Rec_{AA}^{cond} (%)	Rec_{AB}^{cond} (%)	$Rec_{Org. tot}^{cond}$ (%)	Rec_{agua}^{cond} (%)
500	51,9	97,8	83,4	100,0	100,0	95,1	97,8
800	51,5	97,6	83,1	100,0	99,9	96,0	97,9
1200	50,9	97,5	82,6	100,0	99,9	96,2	98,2
1500	50,8	97,4	82,5	100,0	99,9	96,3	98,1
2500	49,8	97,2	81,8	100,0	99,9	96,3	98,4
3600	49,4	97,0	81,6	100,0	99,9	96,4	97,9
5000	48,5	96,6	81,0	100,0	99,9	96,2	98,0
6500	47,9	96,3	80,6	100,0	99,9	95,9	97,9
8000	47,1	95,8	80,1	100,0	99,9	95,6	97,9
9500	46,1	95,3	79,4	100,0	99,9	95,1	97,9
11000	44,7	94,7	78,3	100,0	99,9	94,6	97,9
12500	43,3	94,1	77,2	100,0	99,9	94,1	97,8
14000	41,8	93,5	76,0	100,0	99,8	93,5	97,7
15500	40,4	92,8	74,8	100,0	99,8	92,9	97,6

Tabla 8.62. Producción específica de butanol y orgánicos totales en la segunda fracción de condensado y en su fase orgánica.

t_{des} (s)	$PE_{ButOH}^{cond calc}$ (kg/kg _{res})	$PE_{ButOH}^{f. org calc}$ (kg/kg _{res})	$PE_{org tot}^{cond calc}$ (kg/kg _{res})	$PE_{org tot}^{f. org calc}$ (kg/kg _{res})
500	0,0021	0,0014	0,0022	0,0014
800	0,0080	0,0053	0,0086	0,0055
1200	0,015	0,010	0,016	0,010
1500	0,020	0,013	0,021	0,013
2500	0,036	0,023	0,038	0,023
3600	0,052	0,031	0,055	0,032
5000	0,067	0,038	0,071	0,039
6500	0,080	0,042	0,084	0,043
8000	0,089	0,041	0,094	0,043
9500	0,095	0,038	0,10	0,039
11000	0,098	0,032	0,10	0,034
12500	0,10	0,026	0,11	0,027
14000	0,10	0,021	0,11	0,021
15500	0,10	0,016	0,11	0,017

Tabla 8.63. Productividad específica de butanol y orgánicos totales en la segunda fracción de condensado y en su fase orgánica.

t_{des} (s)	$P_{ButOH\ calc}^{cond}$ (Kg/(kg _{res} · h))	$P_{org\ tot\ calc}^{cond}$ (Kg/(kg _{res} · h))	$P_{ButOH\ calc}^{f.org}$ (Kg/(kg _{res} · h))	$P_{org\ tot\ calc}^{f.org}$ (Kg/(kg _{res} · h))
500	0,0012	0,0018	0,0012	0,0019
800	0,0042	0,0064	0,0042	0,0069
1200	0,0074	0,011	0,0074	0,012
1500	0,009	0,014	0,009	0,015
2500	0,013	0,021	0,013	0,022
3600	0,016	0,026	0,016	0,027
5000	0,016	0,028	0,016	0,029
6500	0,015	0,028	0,015	0,030
8000	0,013	0,028	0,013	0,029
9500	0,010	0,026	0,010	0,028
11000	0,0080	0,024	0,0080	0,026
12500	0,0059	0,022	0,0059	0,024
14000	0,0042	0,020	0,0042	0,022
15500	0,0030	0,019	0,0030	0,020

La concentración de butanol en el condensado disminuye con el tiempo de desorción. La concentración de butanol y de orgánicos totales es muy similar indicando que este condensado presenta principalmente butanol. El grado de recuperación es mayor para los compuestos más pesados (butanol, ácido acético y butírico) y menor para en los compuestos más ligeros (acetona y etanol). Se observa que la recuperación disminuye con el tiempo de desorción, especialmente en el caso de los compuestos más ligeros.

La producción específica de butanol en el condensado ($PE_{ButOH\ calc}^{cond}$) aumenta con el tiempo de desorción y la producción específica de butanol en la fase orgánica del condensado ($PE_{ButOH\ calc}^{cond}$) presenta un máximo. Las productividades de butanol en el condensado y en su fase orgánica ($P_{ButOH\ calc}^{cond}$ y $PE_{ButOH\ calc}^{f.org}$) describen máximos con el tiempo de desorción.

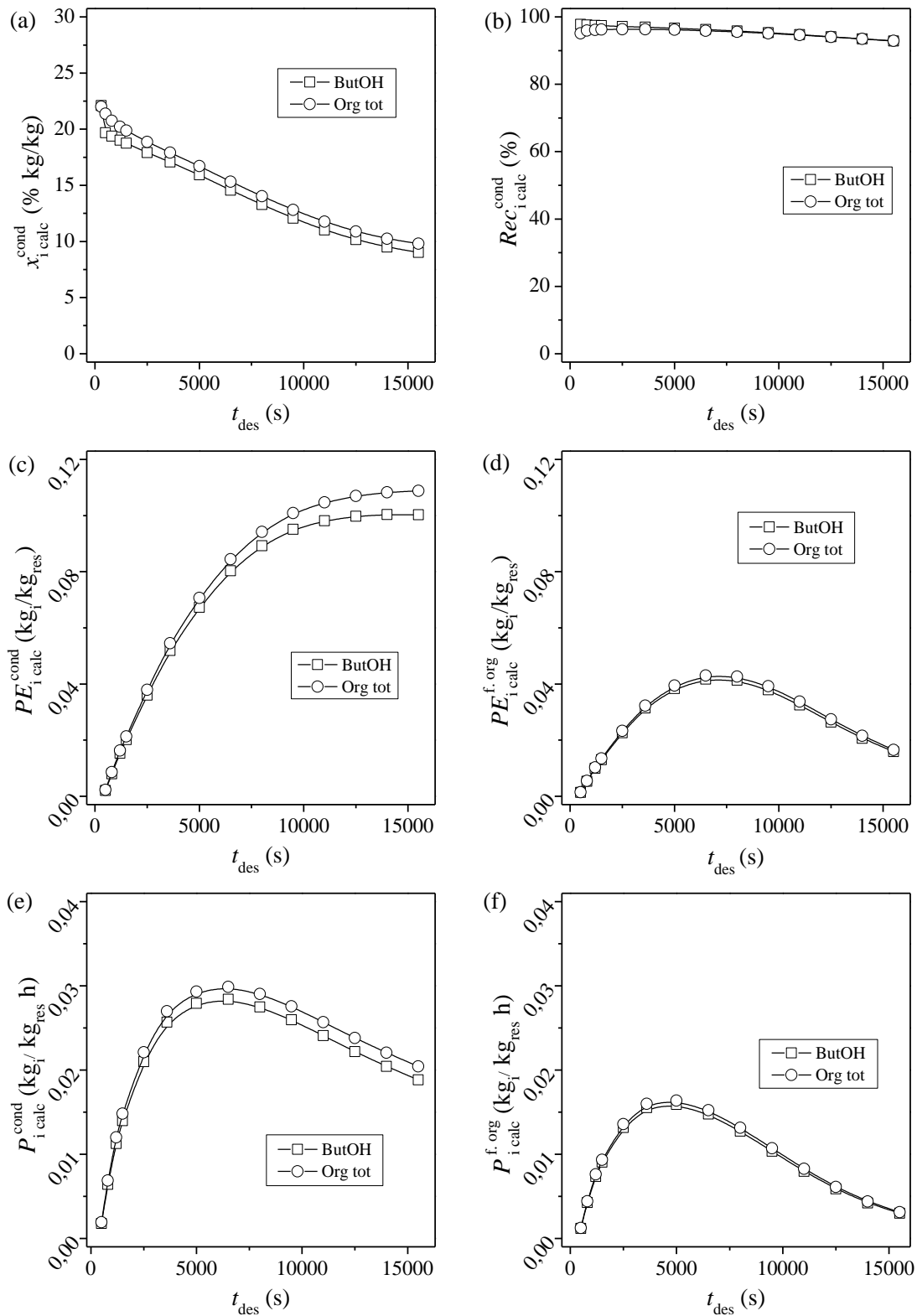


Figura 8.60. Composición, producción y productividad de butanol y orgánicos totales en la segunda fracción de condensado

La evolución de la energía de compresión y de refrigeración con el tiempo de desorción se presenta en la Tabla 8.64. A partir de estos datos y aplicando el balance de energía descrito por la Ec. (8.13) se determina la energía consumida en el proceso por kg de butanol condensado (E_{neta}). Se aplica de nuevo la función objetivo descrita por la Ec. (8.14) determinando que el tiempo de desorción óptimo para esta etapa es igual a 3600 s (Figura 8.61). Finalmente, se muestran un resumen de la pureza producto, producción específica, productividad y consumo energético en el proceso propuesto (Tabla 8.65)

Tabla 8.64. Consumo energético del proceso y resultados de la función objetivo.

t_{des} (s)	W_{comp} (MJ/kg _{ButOH})	H_{cond} (MJ/kg _{ButOH})	E_{neta} (MJ/kg _{ButOH})	$P_{ButOH}^{f.org} / E_{neta}$ (kg _{ButOH} ² /MJ·kg _{res})
500	0,1	1,3	1,6	0,00076
800	0,1	1,4	1,6	0,00263
1200	0,1	1,5	1,7	0,00437
1500	0,1	1,5	1,7	0,00529
2500	0,1	1,6	1,9	0,00703
3600	0,1	1,7	2,0	0,00787
5000	0,2	1,9	2,2	0,00727
6500	0,2	2,1	2,4	0,00607
8000	0,2	2,4	2,7	0,00467
9500	0,2	2,7	3,1	0,00338
11000	0,3	3,0	3,4	0,00232
12500	0,3	3,3	3,8	0,00153
14000	0,3	3,7	4,3	0,00098
15500	0,3	4,0	4,7	0,00063

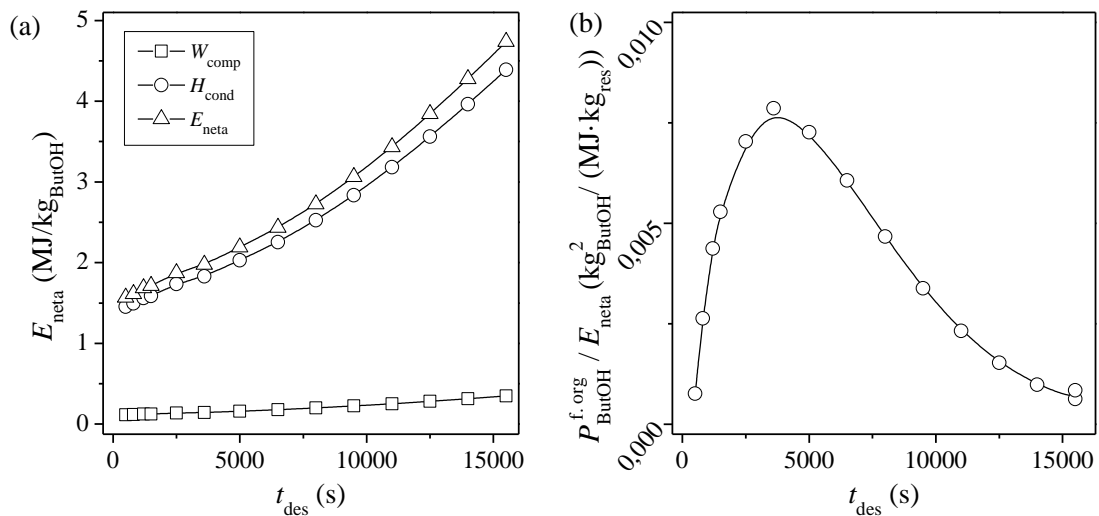


Figura 8.61. (a) Estimación del consumo energético (E_{neta}) y (b) optimización del tiempo de desorción de la segunda fracción de condensado.

Tabla 8.65. Principales parámetros estimados del proceso.

Condiciones de operación		
$L=0,1 \text{ m}$	$T_{\text{ads}}= 333 \text{ K}$	$t_{\text{ads}} = 3600 \text{ s}$
$Q_{\text{aire}} = 3,33 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$	$T_{\text{des}}= 333 \text{ K}$	$t_{\text{dren}} = 80 \text{ s}$
$Q_L = 1,67 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$		$t_{\text{des}} = 3600 \text{ s}$
Alimento		
$x_{\text{Acet}}^{\text{alim}} = 0,28 \text{ \% kg/kg}$	$x_{\text{ButOH}}^{\text{alim}} = 1 \text{ \% kg/kg}$	$x_{\text{EtOH}}^{\text{alim}} = 0,082 \text{ \% kg/kg}$
$x_{\text{AA}}^{\text{alim}} = 0,1 \text{ \% kg/kg}$		$x_{\text{AB}}^{\text{alim}} = 0,1 \text{ \% kg/}$
Resultados del proceso		
Parámetro	Valor	
$x_{\text{Acet calc}}^{\text{frac 1}} (\text{\% kg/kg})$	11,9	
$x_{\text{ButOH calc}}^{\text{frac 1}} (\text{\% kg/kg})$	18,0	
$x_{\text{Org tot calc}}^{\text{frac 2}} (\text{\% kg/kg})$	31,1	
$x_{\text{Acet calc}}^{\text{frac 2}} (\text{\% kg/kg})$	0,1	
$x_{\text{ButOH calc}}^{\text{frac 2}} (\text{\% kg/kg})$	17,1	
$x_{\text{Org tot calc}}^{\text{frac 2}} (\text{\% kg/kg})$	17,9	
$x_{\text{ButOH calc}}^{\text{f.org-frac 2}} (\text{\% kg/kg})$	74,7	
$x_{\text{ButOH calc}}^{\text{f.acu-frac 2}} (\text{\% kg/kg})$	7,9	
$PE_{\text{Acet calc}}^{\text{frac 1+2}} (\text{kg/kg}_{\text{res}})$	0,0070	
$PE_{\text{ButOH calc}}^{\text{frac 1+2}} (\text{kg/kg}_{\text{res}})$	0,062	
$PE_{\text{Org tot calc}}^{\text{frac 1+2}} (\text{kg/kg}_{\text{res}})$	0,072	
$P_{\text{Acet calc}}^{\text{frac 1+2}} (\text{kg}/(\text{kg}_{\text{res}} \cdot \text{h}))$	0,0035	
$P_{\text{ButOH}}^{\text{frac 1+2}} (\text{kg}/(\text{kg}_{\text{res}} \cdot \text{h}))$	0,031	
$P_{\text{Org tot}}^{\text{frac 1+2}} (\text{kg}/(\text{kg}_{\text{res}} \cdot \text{h}))$	0,036	
$E_{\text{neta}}^{\text{frac 1+2}} (\text{MJ}/(\text{kg}_{\text{ButOH}}))$	2,4	

**9. PROCESO DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN
EMPLEANDO CARBÓN ACTIVADO F400®
COMO ADSORBENTE**

9. PROCESO DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN CON CARBÓN ACTIVADO FILTRASORB® 400 COMO ADSORBENTE.

9.1. Determinación del volumen muerto de la instalación (V_m).

Se ha obtenido el volumen muerto de la instalación (*Sección 4.5*) con la columna llena de bolas de vidrio de geometría esférica y tamaño de partícula ($250 \mu\text{m}$) similar al tamaño de partícula de carbón. Se obtienen dos curvas de rotura a diferente caudal empleando una disolución de 2 % kg/kg de butanol en agua (Figura 9.1).

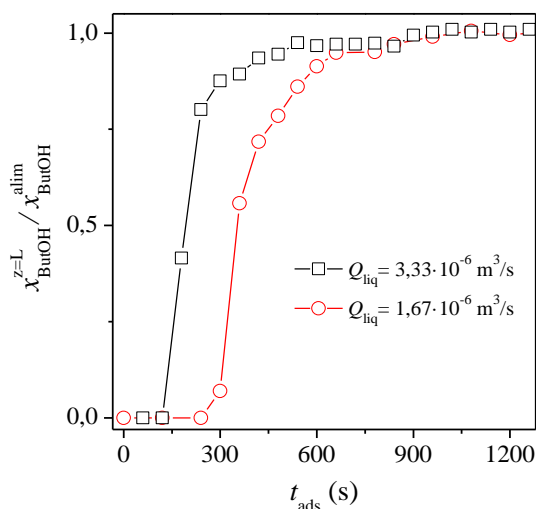


Figura 9.1. Curvas de rotura de butanol sobre la columna cargada con bolas de vidrio.

El volumen muerto se determina a partir del tiempo medio estequiométrico (\bar{t}) según describe la Ec. (9.1). El volumen muerto medio es igual a $6,87 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$

$$V_m = Q_{liq} \bar{t} = Q_{liq} \left(t^{sat} - \int_0^{t^{sat}} \frac{x_i^{z=L}}{x_i^{alim}} dt \right) \quad \text{Ec. (9.1)}$$

9.2. Adsorción en fase líquida.

9.2.1. Curvas de rotura monocomponentes.

Se han realizado experimentos de adsorción de butanol sobre carbón activado F400® empleando mezclas de butanol-agua con diferente composición. Se emplea la Instalación A y las etapas experimentales se resumen en: (i) acondicionamiento del lecho a 298 K con agua durante 2 h para eliminar el aire del sistema y estabilizar la temperatura, (ii) bombeo la mezcla alimento a la columna hasta alcanzar la saturación del lecho a 298 K. A lo largo del experimento se recogen muestras a la salida de la columna, que una vez analizadas mediante GC-FID, permiten determinar la curva de rotura del compuesto(s) en cada experimento. (iii) Una vez finalizado el experimento, se regenera el lecho alimentando aire y aumentando la temperatura. El procedimiento experimental de los ensayos de adsorción está descrito detalladamente en la *Sección 4.3*. Las condiciones experimentales empleadas se recogen en la Tabla 9.1 y las curvas de rotura de butanol se presentan en la Figura 9.1. La capacidad de adsorción de butanol en el equilibrio (q_{ButOH}^{eq}) se calculada mediante la Ec. (9.2) y se presenta en la Tabla 9.1.

Tabla 9.1. Condiciones experimentales y capacidad de adsorción de butanol sobre carbón activado F400® a 298 K.

Exp	$x_{ButOH}^{alim} 10^2$ (kg/kg)	$Q_{liq} 10^8$ (m ³ /s)	$q_{ButOH}^{eq} 10^3$ (kg/kg _{ca})
1	0,05	3,33	66,25
2	0,1	3,33	94,2
3	0,2	3,33	127,4
4	0,5	3,33	179,4
5	1,2	1,67	204,0
6	2,0	1,67	213,7

$$q_i^{eq} = \frac{Q_{liq} \rho_{liq} (x_i^{alim} t_i^{sat} - \int_0^{t_i^{sat}} x_i^{z=L} dt) - V_m \rho_{liq} x_i^{alim}}{m_s} \quad \text{Ec. (9.2)}$$

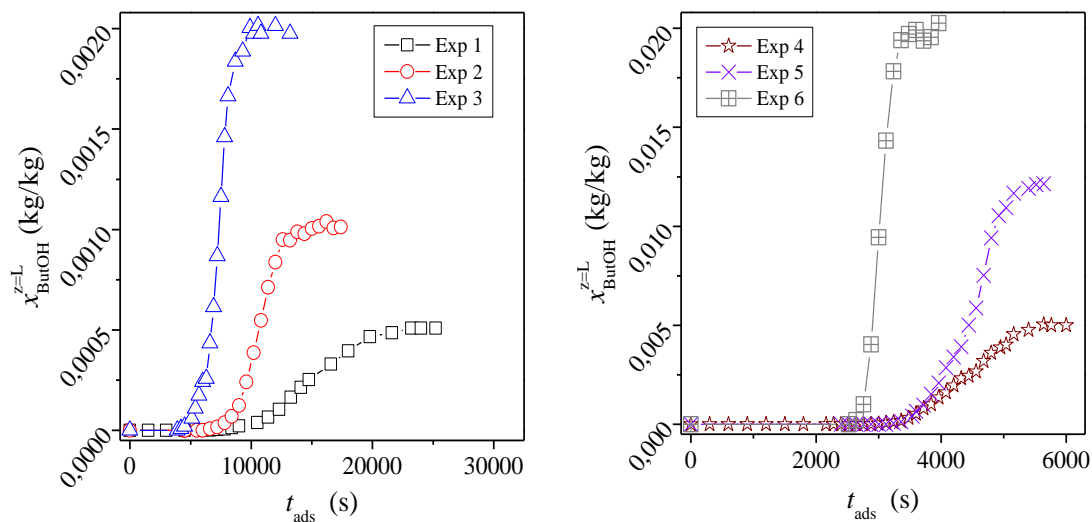


Figura 9.2. Curvas de rotura de butanol sobre carbón activado F400® a 298 K.

9.2.2. Isoterma de adsorción monocomponente.

A partir de los resultados del balance de materia se construye la isoterma de adsorción de butanol sobre carbón activado F400® en fase líquida a 298 K (Figura 9.3).

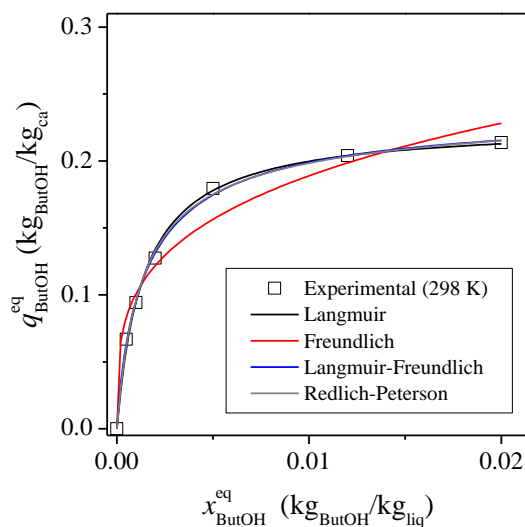


Figura 9.3. Isotermas de adsorción de butanol en fase líquida sobre carbón activado F400® a 298 K.

La isoterma de butanol sobre carbón activado F400 a 298 K presenta un carácter favorable que corresponde con isotermas de Tipo L según la clasificación de *Giles y col (1960)*. Se han ajustado los datos experimentales a diferentes modelos de isoterma (Tabla 9.2). Los resultados indican que los modelos de Langmuir, Langmuir-Freundlich y Redlich-Peterson ajustan mejor debido a su capacidad para describir una capacidad de adsorción límite. Para el modelo cinético de adsorción se empleará la ecuación de Langmuir debido a que requiere un menor número de parámetros y poseen significado físico.

Tabla 9.2. Ajustes de las isotermas de butanol en fase líquida F400® a 298 K.

Langmuir (Ec. (3.2))	
Parámetro	Valor
$q_{\text{ButOH}}^{\text{max}}$ ($\text{kg}_{\text{ButOH}}/\text{kg}_{\text{ca}}$)	$0,227 \pm 0,0039$
K_L ($\text{kg}_{\text{ButOH}}/\text{kg}_{\text{liq}}$) ⁻¹	$713,340 \pm 46,884$
R^2	$0,997$
Freundlich (Ec. (3.4))	
Parámetro	Valor
$K_{F, \text{ButOH}}$ ($\text{kg}_{\text{ButOH}}/\text{kg}_{\text{ca}}$)·($\text{kg}_{\text{ButOH}}/\text{kg}_{\text{liq}}$) ^{-1/n}	$0,663 \pm 0,116$
$n_{F, \text{ButOH}}$	$3,668 \pm 0,472$
R^2	$0,964$
Langmuir -Freundlich (Ec. (3.5))	
Parámetro	Valor
$q_{\text{ButOH}}^{\text{max}}$ ($\text{kg}_{\text{ButOH}}/\text{kg}_{\text{ca}}$)	$0,239 \pm 0,008$
$K_{LF, \text{ButOH}}$ ($\text{kg}_{\text{ButOH}} \cdot \text{kg}_{\text{liq}}$) ^{-1/n}	$271,033 \pm 142,394$
$n_{LF, \text{ButOH}}$	$1,150 \pm 0,091$
R^2	$0,998$
Redlich-Peterson (Ec. (3.6))	
Parámetro	Valor
$K_{RP, \text{ButOH}}$ ($\text{kg}_{\text{liq}} \cdot \text{kg}_{\text{ca}}$)	$180,563 \pm 21,081$
a_{ButOH} ($\text{kg}_{\text{ButOH}} \cdot \text{kg}_{\text{liq}}$) ⁻ⁿ	$681,660 \pm 55,547$
β_{ButOH}	$0,962 \pm 0,034$
R^2	$0,997$

9.2.3. Efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción.

Se realizaron experimentos de adsorción con una mezcla de un 1,2 % kg/kg de butanol en agua a diferentes temperaturas. Las condiciones experimentales de los ensayos se presentan en la Tabla 9.3 y las curvas de rotura experimentales se presentan en la Figura 9.4. Aplicando el balance de materia descrito por la Ec. (9.3) se determina la capacidad de adsorción de butanol en el equilibrio para cada experimento (Tabla 9.3).

Tabla 9.3. Condiciones experimentales y masa de butanol adsorbida.

Exp	T_{ads} (K)	x_{ButOH}^{alim} (% kg/kg)	$Q_{liq} 10^8$ (m ³ /s)	$q_{ButOH}^{eq} 10^3$ (kg/kg _{ca})
7	298	1,2	1,67	199,7
8	329	1,2	1,67	194,9
9	351	1,2	1,67	195,0
10	365	1,2	1,67	184,1

$$q_i^{eq} = \frac{Q_{liq} \rho_{liq} x_i^{alim} t_i^{sat} - Q_{liq} \rho_{liq} x_i^{alim} \int_0^{t_i^{sat}} \frac{x_i^{z=L}}{x_i^{alim}} dt - V_m \rho_{liq} x_i^{alim}}{m_s} \quad Ec. (9.3)$$

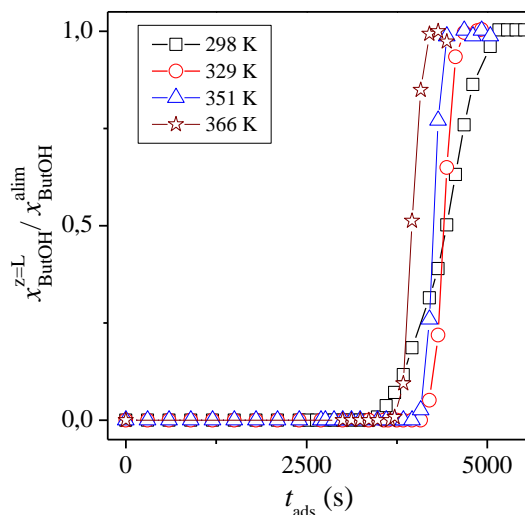


Figura 9.4. Efecto de la temperatura en las curvas de rotura de butanol.

Un aumento de la temperatura de adsorción desfavorece el equilibrio de adsorción conduciendo a una disminución de la capacidad de adsorción. Sin embargo, la pendiente de las curvas de rotura aumenta indicando que la cinética de adsorción mejora como consecuencia del incremento de la difusión molecular de butanol.

9.2.4. Curvas de rotura multicomponente.

Se ha estudiado el efecto de los componentes típicos que presenta un caldo de fermentación ABE sobre la adsorción de butanol. Se han realizado experimentos de adsorción empleando la mezcla de acetona-butanol-etanol (mezcla ABE) como productos mayoritarios presentes en el caldo de fermentación y de la mezcla ABE junto con los los ácidos precursores (ácido acético y butírico) que constituyen un caldo de fermentación modelo. Ambas mezclas se alimentan a la columna (Instalación A) durante un tiempo suficiente que permita alcanzar el equilibrio. Se recogen muestras líquidas a la salida de la columna que, una vez analizadas mediante GC-FID, permiten obtener las curvas de rotura multicomponentes. Las condiciones experimentales empleadas en cada experimento se recogen en Tabla 9.4 y las curvas de rotura obtenidas en cada caso se presentan en la Figura 9.5. La capacidad de adsorción de cada compuesto en el equilibrio se calcula mediante la Ec. (7.10), recogiendo los valores en la Tabla 9.4.

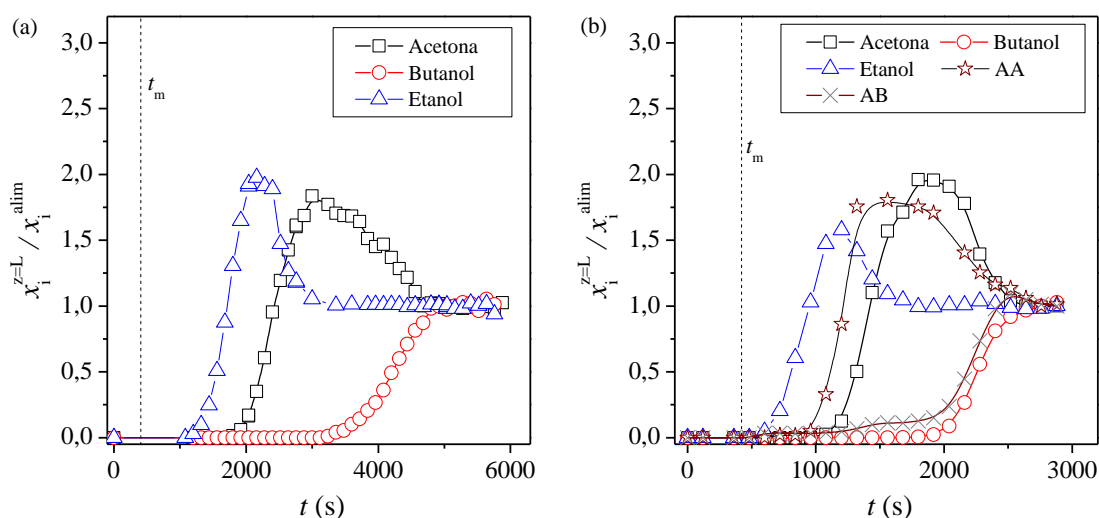


Figura 9.5. Curvas de rotura multicomponente sobre carbón activado F400® a 298 K; (a) Mezcla ABE; (b) Caldo modelo.

Etanol, ácido acético y acetona se adsorben al inicio de la etapa y posteriormente son desplazados de la fase adsorbida tanto por butanol como por ácido butírico, que tienen mayor afinidad hacia el carbón. Las campanas de desplazamiento de etanol, ácido acético y acetona son muy acusadas y parecen indicar un mecanismo de desplazamiento en “cascada”, donde el etanol es desplazado por el ácido acético, éste por la acetona y seguidamente ésta por el butanol y el ácido butírico. El ácido butírico es desplazado mínimamente por la adsorción de butanol, lo que evidencia la competencia entre ambos compuestos, a pesar de que la concentración de ácido butírico es 10 veces inferior a la de butanol. Las capacidades de adsorción en el equilibrio indican que, en estas condiciones experimentales el principal compuesto adsorbido en el carbón activado es butanol.

Tabla 9.4. Condiciones experimentales, capacidad de adsorción y selectividad en el equilibrio

Condiciones experimentales								
Exp	$Q_{liq} 10^8$ (m ³ /s)	T_{ads} (K)	$q_i^{eq} 10^3$ (kg _i /kg _{ca})					
			Acet	ButOH	EtOH	AA	AB	
11	1,67	298	0,60	1,20	0,20	-	-	
12	3,33	318	0,28	1,00	0,081	0,10	0,10	
Equilibrio de adsorción								
Exp	$Q_{liq} 10^8$ (m ³ /s)	T_{ads} (K)	$q_i^{eq} 10^3$ (kg _i /kg _{ca})					
			Acet	ButOH	EtOH	AA	AB	
11	1,67	298	16,0	205,0	3,2	-	-	
12	3,33	318	8,9	173,1	2,3	0,9	15,4	
Selectividad								
Exp	$Q_{liq} 10^8$ (m ³ /s)	T_{ads} (K)	$\alpha_{ButOH, Acet}$		$\alpha_{ButOH, EtOH}$		$\alpha_{ButOH, AA}$	
11		298	6,4	-	10,7	-	-	
12	1,67	298	5,4	-	6,2	18,8	1,1	

Se ha calculado la selectividad del adsorbente hacia butanol respecto a cada uno de los absorbibles en la mezcla aplicando la Ec. (9.4). Los resultados se presentan en la Tabla 9.4, observándose que la selectividad del carbón hacia butanol respecto a etanol, ácido acético o acetona es muy alta o alta, mientras que respecto a ácido butírico es similar. El butanol y el ácido butírico compiten por los centros específicos del carbón activado, aunque como la concentración de ácido butírico en los caldos es inferior entre 2 y 10 veces aproximadamente, la adsorción de butanol estará favorecida (Exp 12).

$$\alpha_{ButOH,i} = \frac{(q_{ButOH}^{eq} / x_{ButOH}^{alim})}{(q_i^{eq} / x_i^{alim})} \quad \text{Ec. (9.4)}$$

9.3. Adsorción de butanol en fase vapor: estimación del calor de adsorción.

Se han obtenido experimentalmente las isotermas de adsorción de butanol en fase vapor sobre este carbón activado F400®. El procedimiento experimental y la instalación empleada se describen detalladamente en la *Sección 4.3*. Las capacidades de adsorción en el equilibrio a diferentes presiones parciales de butanol y temperaturas se presentan en la Figura 9.6 La parte inferior de la figura recoge la capacidad de adsorción de butanol y la parte superior la temperatura correspondiente medida al final de cada experimento.

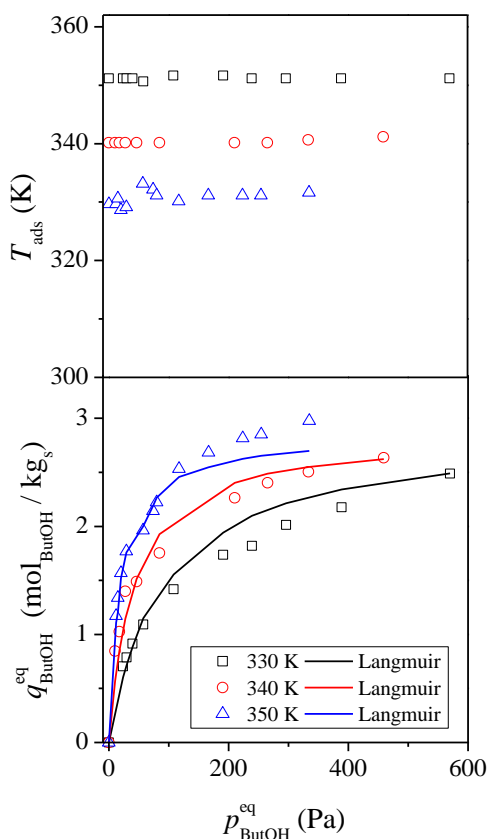


Figura 9.6. Isothermas de adsorción de butanol en fase vapor sobre carbón activado F400®.

La forma de la isoterma corresponde con un Tipo I (b) según la clasificación de la IUPAC, típica de sólidos microporosos como el carbón F400.

Empleando Origin 8 se realiza un ajuste multivariable de los datos experimentales a la ecuación de Langmuir (Figura 9.4) obteniendo los parámetros de la ecuación (Tabla 7.2). El calor medio de adsorción ($-\Delta H_{\text{ButOH}}^{\text{ligado}}$) es igual a 68,5 KJ/mol y 1,4 veces superior al calor medio de vaporización de butanol (49 KJ/mol determinado con Aspen Plus®), lo que es normal para adsorciones de carácter físico.

Tabla 9.5. Ajustes de las isotermas de butanol en fase vapor sobre carbón activado F400®.

Langmuir (Ec (1.3))	
Parámetro	Valor
$q_{\text{ButOH}}^{\text{max}}$ (mol _{ButOH} /kg _{ca})	2,88 ± 0,08
k_0 (Pa ⁻¹)	7,21·10 ⁻¹³ ± 1,14·10 ⁻¹²
$-\Delta H_{\text{ButOH}}^{\text{ligado}}$ (kJ/mol)	68,48 ± 4,50
R^2	0,967

9.4. Regeneración mediante purga con aire y temperatura.

9.4.1. Evolución de la masa y temperatura en el lecho.

El objetivo de estos experimentos es la determinación del tiempo, temperatura y caudal óptimos a emplear en la etapa de desorción del lecho de carbón activado. Se ha estudiado la forma del perfil de masa en el lecho durante la etapa de desorción y el efecto del caudal de aire y la temperatura final de desorción sobre el tiempo de regeneración. Se han empleado mezclas butanol-agua con una concentración de butanol del 1,2 % kg/kg como alimento. Los experimentos se realizan en la Instalación A y el procedimiento se resume en la *Sección 4.3*. Las condiciones experimentales se presentan en la Tabla 9.6 y los perfiles de masa y temperatura en el lecho en la Figura 9.8.

Tabla 9.6. Experimentos de desorción con aire y temperatura empleando una mezcla de butanol (1,2 % kg/kg)-agua como alimento y carbón activado F-400® como adsorbente

Exp	$Q_{\text{aire}} \cdot 10^6$ (m ³ /s)	$m_0 \cdot 10^3$ (kg/kg)	$T_{\text{des fin}}$ (K)	$T_{\text{des min}}$ (K)	$T_{\text{des fin}} - T_{\text{des min}}$ (K)	$m_{\text{liq micro}} \cdot 10^3$ (kg/kg)	$\frac{m_{\text{ButOH micro}}}{m_{\text{ButOH ads}}}$ (%)
1	3,33	4,6	369	332	37	0,398	53
2	6,66	4,4	369	326	43	0,440	58
3	11,10	4,3	369	317	52	0,464	61
4	11,10	4,3	325	299	26	0,398	51
5	11,10	4,3	340	305	35	0,409	54
6	11,10	4,3	354	310	44	0,438	59
7	11,10	4,3	365	314	51	0,452	61
8	11,10	4,3	374	319	55	0,459	61
9	11,10	4,3	406	325	81	0,495	70

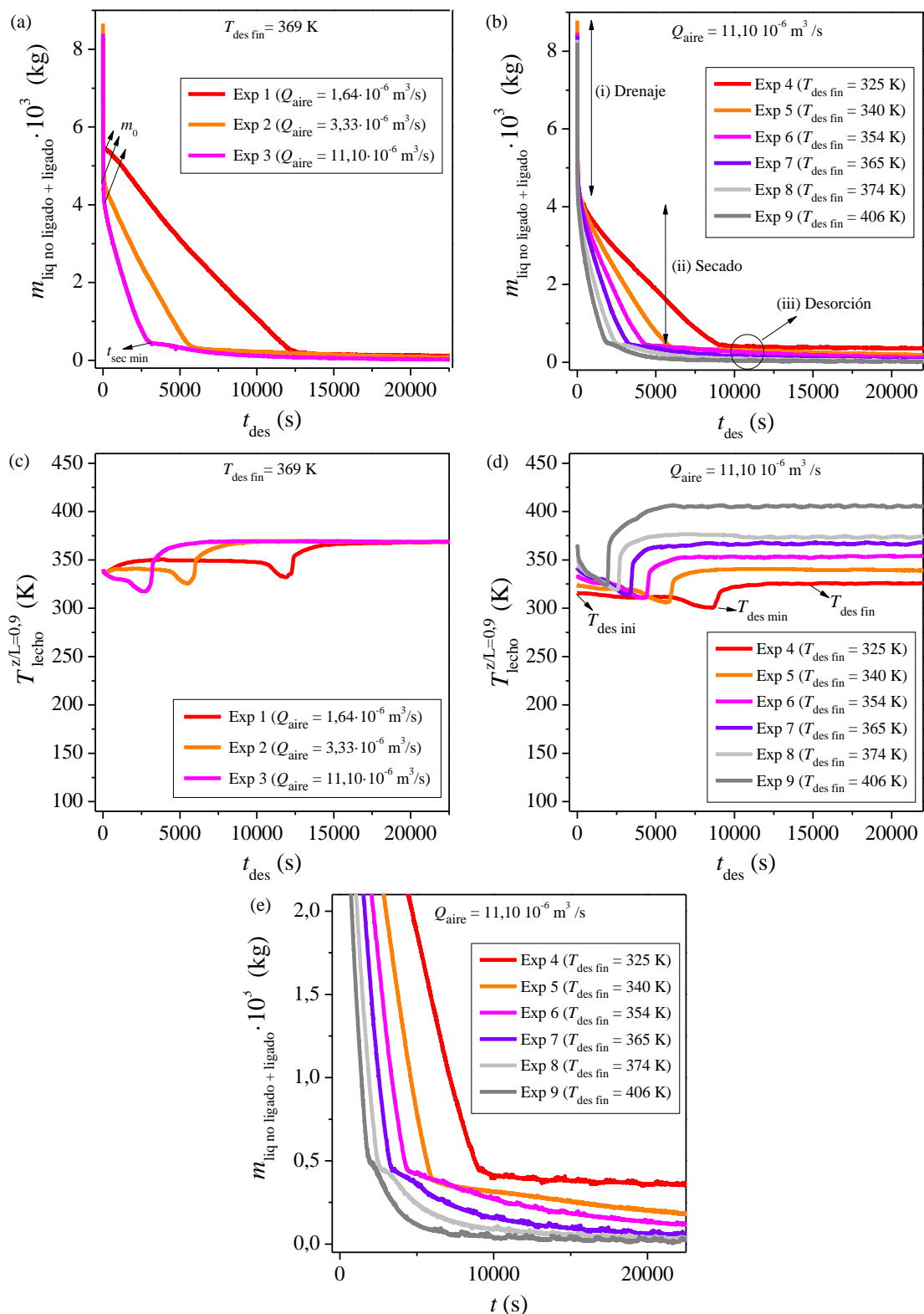


Figura 9.7. Evolución de la masa y temperatura del lecho en los experimentos de desorción de la mezcla butanol (1,2 % kg/kg)-agua con carbón activado F-400. Efecto del Q_{aire} (a) y (c); efecto de la $T_{des\ fin}$ (b) y (d); Detalle de la desorción en microporos (e).

En los perfiles de masa se distinguen las tres zonas características de una etapa de regeneración con aire y temperatura en lecho fijo (Figura 9.7 (b)); (i) una rápida pérdida de masa debido al drenaje del líquido en tuberías e intersticios de la columna como consecuencia del alimento de aire, (ii) una zona de evaporación de carácter lineal que corresponde principalmente con el secado del líquido no ligado que ha quedado en la superficie del adsorbente y que llena los poros de mayor tamaño y (iii) una evaporación mucho más lenta debida a la desorción del líquido ligado en los microporos. Al primer tramo de la curva se le llamará drenaje, al segundo secado y al tercero desorción. Los dos últimos se distinguen por la diferencia de velocidades de evaporación tan notable entre ambos. Al tiempo correspondiente a la finalización de la zona de secado y comienzo de la zona de desorción se denomina tiempo de secado mínimo.

Tanto el aumento de la temperatura final de desorción ($T_{des\ fin}$), como del caudal de aire alimentado a la columna (Q_{aire}), conducen a velocidades de evaporación superiores permitiendo reducir el tiempo de regeneración del lecho. La diferencia observada entre la temperatura de desorción final y la mínima ($T_{des\ fin} - T_{des\ min}$) aumenta según lo hace la velocidad de evaporación.

La concentración del líquido en la región microporosa tiene una composición del 98,5 % kg/kg de butanol, tal y como se muestra en la *Sección 9.4.2*. Conociendo la composición del líquido en la región microporosa y la masa de líquido en ella (de los perfiles de masa en el lecho), se puede determinar la masa de butanol desorbido ($m_{ButOH\ micro}$). El ratio entre la masa en microporos ($m_{ButOH\ micro}$) y la masa de butanol adsorbida en cada experimento ($m_{ButOH\ ads}$), calculada esta última con la Ec. (9.4)), muestra que la masa de butanol en la zona microporosa corresponde con un 50-70 % de la masa total adsorbida (Tabla 9.6) en función de las condiciones experimentales. Por lo tanto, una parte importante del butanol adsorbido se evapora durante la etapa de secado, indicando que la adsorción tiene lugar en centros específicos con interacciones adsorbato-adsorbente de intensidad diferente. Además, se observa como aquellos experimentos que requieren mayor tiempo para secar el líquido en intersticios y macroporos conducen a una menor masa de líquido ligado en microporos (Figura 9.7(e)).

A partir de estos resultados, se propone dividir la etapa de regeneración entre una etapa de secado a una temperatura moderada que permitiera emplear calor residual, y una etapa de desorción a mayor temperatura que favorezca su cinética y disminuya los tiempos de operación.

9.4.2. Composición, producción y productividad de los productos.

En esta sección se estudia el efecto de algunas de las principales variables de la etapa de desorción sobre la composición, producción y productividad de los productos condensados. Se realizan experimentos de adsorción-desorción en la Instalación A siguiendo las siguientes etapas: (i) adsorción de la mezcla alimento hasta saturación, (ii) drenaje de la columna, (iii) secado del líquido no ligado en la columna y (iv) desorción del líquido ligado. El efluente de salida de las etapas (iii) y (iv) se conecta a un condensador que permite recoger los productos condensados. La concentración de orgánicos en los condensados se analiza mediante GC-FID y la de agua mediante valoración coulombimétrica Karl-Fischer. La instalación y el procedimiento experimental se describen detalladamente en la *Sección 4.3* Se incluye un diagrama de flujo que describe las corrientes y etapas estudiadas (Figura 9.9)

i) Experimentos con la mezcla de 1,2 % en peso de butanol en agua.

Las condiciones experimentales se resumen en la Tabla 9.8. El perfil de masa y temperatura en el lecho a lo largo de las etapas de drenaje, secado y desorción se presenta en la Figura 9.8.

Tabla 9.7. Condiciones experimentales y resultados de pureza y recuperación (Exp 10).

Condiciones experimentales:					
$Q_{liq} = 1,67 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$		$T_{ads} = 332 \text{ K}$		$t_{dren} = 300 \text{ s}$	
$Q_{aire} = 3,33 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{s}$				$t_{ads} = 5400 \text{ s}$	
x_{ButOH}^{cond} (% g/kg)	t_{sec} (s)	$t_{des+cond}$ (s)	$T_{sec \text{ fin}}$ (K)	$T_{des \text{ fin}}$ (s)	x_{ButOH}^{cond} (% kg/kg)
1,2	12900	7200	348	393	98,5

Se emplea un tiempo de secado muy superior al mínimo con el fin de asegurar la completa evaporación del líquido no ligado (Figura 9.8 (b)). Una vez alcanzado el tiempo de secado establecido, se aumenta la temperatura de la columna de 323 K hasta 393 K comenzando la etapa desorción. En este instante se conecta el efluente de la columna al condensador que opera a 268 K. El efluente se mantiene conectando durante 7200 s al condensador para recoger una fracción significativa de líquido desorbido de los microporos. La concentración de butanol en el condensado es del 98,5% en peso (Tabla 9.7). El proceso es capaz de incrementar la concentración de butanol desde un 1,2% en peso en el alimento hasta un 98,5 % en peso en los productos. Este enriquecimiento equivale a aumentar la concentración del alimento en 82 veces, empleando una única etapa de separación.

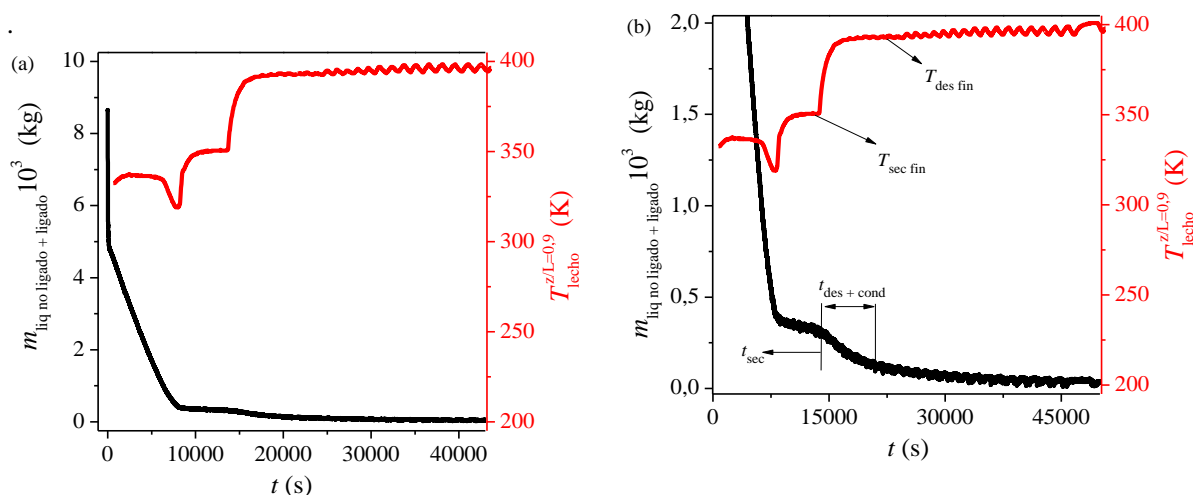


Figura 9.8. Evolución de la masa y la temperatura en el lecho a lo largo de las etapas de drenaje-secado-desorción con una mezcla de butanol (1,2 % kg/kg)-agua y carbón activado F-400; (b) detalle de la etapa de desorción.

La masa de líquido que queda en el lecho una vez alcanzado el tiempo de secado mínimo (el “codo”) es igual a 0,395 g en estas condiciones (Figura 9.8 (b)). De esta masa, unos 0,375 g serían de butanol suponiendo que todo el líquido posee un 98,5 % en peso de butanol. Sin embargo, la masa de butanol adsorbida es 0,735 g según la isoterma de adsorción, lo que indica que aproximadamente el 51 % del butanol ligado se evapora en la etapa de secado.

La pendiente del perfil de masa disminuye según avanza la etapa de desorción, indicando que la velocidad de desorción va disminuyendo (Figura 9.8 (b)). Para desorber y recuperar todo el butanol ligado habría que emplear tiempos de desorción muy elevados (45000 s en estas condiciones), perjudicando la productividad del proceso. Desde un punto de vista práctico, y con el objetivo de obtener productividades adecuadas no se desorberá completamente el butanol como ocurría en el proceso desarrollado con pellets de silicalita (Sección 7).

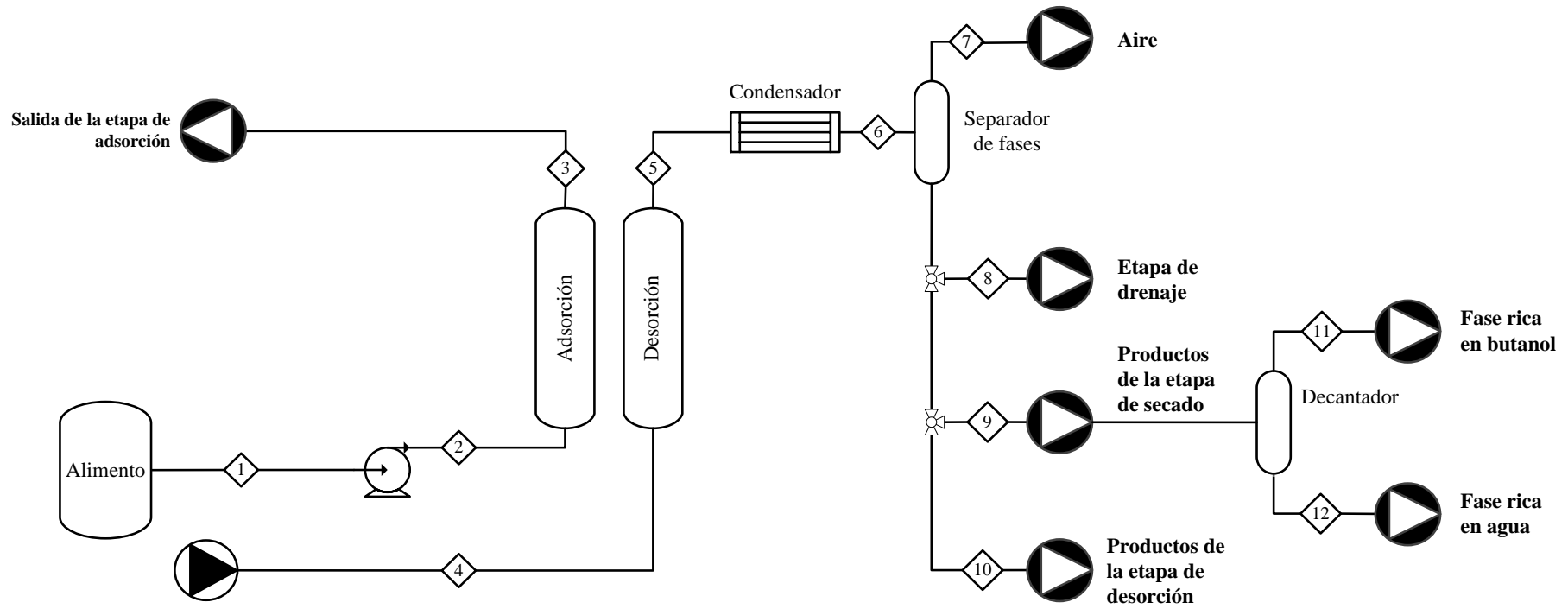


Figura 9.9. Diagrama de flujo del proceso de adsorción-desorción desarrollado experimentalmente con carbón activado F400®.

ii) Experimentos con el caldo de fermentación modelo: efecto del tiempo de secado en la composición de los productos.

Se han realizado 5 experimentos de adsorción-desorción siguiendo las etapas indicadas al comienzo de la sección y el esquema de proceso descrito en la Figura 9.9. En este caso, se conecta el efluente de la columna durante la etapa de secado a un condensador para estudiar la evolución de la composición, producción y productividad de orgánicos totales y butanol con el tiempo de secado. Seguidamente, se determina el efecto del tiempo de desorción sobre la composición y producción de butanol, evaluando además la influencia del resto de compuestos en la mezcla sobre la composición del líquido ligado en microporos.

En la Tabla 9.8 se resumen las condiciones experimentales junto con la composición y masa del condensado en función del tiempo de secado. La evolución de la composición del condensado con el tiempo de secado se presenta en la Figura 9.10.

Tabla 9.8. Evolución de la composición del condensado con el tiempo de secado, empleando el caldo modelo y carbón activado F400® como adsorbente.

Condiciones experimentales								
$Q_{\text{liq}} = 3,33 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$			$T_{\text{ads}} = 318 \text{ K};$		$x_{\text{Acet}}^{\text{alim}} = 0,28 \text{ \% kg/kg}$			
$Q_{\text{aire}} = 3,33 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$			$T_{\text{sec}} = 348 \text{ K}$		$x_{\text{ButOH}}^{\text{alim}} = 1,00 \text{ \% kg/kg}$			
$t_{\text{ads}} = 3600 \text{ s}$			$T_{\text{des}} = 401 \text{ K}$		$x_{\text{EtOH}}^{\text{alim}} = 0,082 \text{ \% kg/kg}$			
$t_{\text{ButOH}}^{\text{sat}} = 2760 \text{ s}$			$T_{\text{cond}} = 268 \text{ K}$		$x_{\text{AA}}^{\text{alim}} = 0,10 \text{ \% kg/kg}$			
$t_{\text{dren}} = 300 \text{ s}$			$m_s = 3,85 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$		$x_{\text{AB}}^{\text{alim}} = 0,10 \text{ \% kg/kg}$			
Exp	t_{sec} (s)	$m_{\text{liq}}^{\text{cond, sec}} 10^3$ (kg)	$x_i^{\text{cond, sec}} (\text{\% kg/kg})$					
			Acet	ButOH	EtOH	AA	AB	Org tot
11	2100	1,2	0,2	18,6	0,3	0,04	0,1	19,3
12	3720	2,4	0,1	15,9	0,2	0,03	0,09	16,3
13	4500	2,6	0,1	13,1	0,1	0,04	0,09	13,3
14	7500	3,1	0,09	11,0	0,1	0,03	0,07	13,1
15	10500	3,6	0,08	10,7	0,1	0,03	0,07	10,9

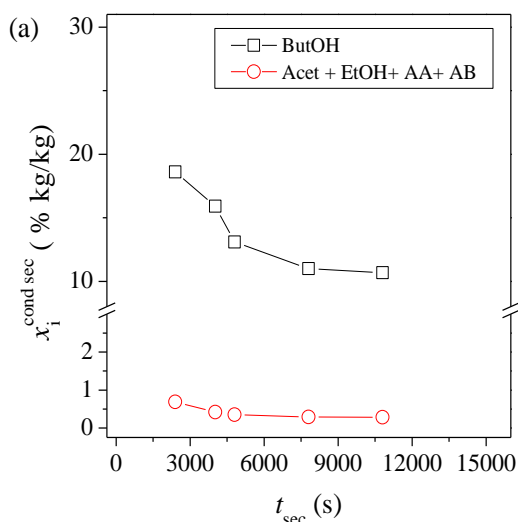


Figura 9.10. Evolución de la composición del condensado con el tiempo de secado, empleando el caldo modelo y carbón activado F400® como adsorbente.

La concentración de butanol en el condensado de la etapa de secado ($x_{\text{ButOH}}^{\text{cond sec}}$) disminuye con el tiempo de la etapa, desde un 19,3 % en peso a los 2100 s (35 min) hasta un 10,7 % en peso a los 10500 s (tiempo de secado fijado por encima del tiempo de secado mínimo). El butanol es el compuesto orgánico mayoritario en el condensado, siendo la suma de las concentraciones del resto de compuestos inferior al 1 % en peso.

La concentración de butanol en los condensados ($x_{\text{ButOH}}^{\text{cond sec}}$) es superior al límite de solubilidad de butanol en agua (7,8 % estimado con Aspen Plus® a 298 K), dando lugar a dos fases en equilibrio que se separan mediante decantación a 298 K. La fase superior u orgánica es rica en butanol (78 % en peso) y la fase inferior o acuosa es rica en agua (93 % en peso). La composición y masa de ambas fases en los ensayos realizados se presenta en la Tabla 9.9-9.10.

Tabla 9.9. Evolución de la composición de la fase orgánica del condensado con el tiempo de secado, empleando el caldo modelo como alimento y carbón activado F400® como adsorbente.

Exp	t_{sec} (s)	T_{cond} (K)	$m_{\text{liq}}^{\text{f. org, sec}} 10^3$ (kg)	$x_i^{\text{f. org, sec}}$ (% kg/kg)					
				Acet	ButOH	EtOH	AA	AB	Org tot
11	2100	268	0,18	0,3	79,8	0,3	0,06	0,5	80,6
12	3720	268	0,24	0,2	78,6	0,2	0,05	0,5	79,5
13	4500	268	0,22	0,1	78,6	0,2	0,05	0,5	79,4
14	7500	268	-	-	-	-	-	-	-
15	10500	268	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 9.10. Evolución de la composición de la fase orgánica del condensado con el tiempo de secado, empleando el caldo modelo como alimento y carbón activado F400® como adsorbente.

Exp	t_{sec} (s)	T_{cond} (K)	$m_{\text{liq}}^{\text{f. acu, sec}} \cdot 10^3$ (kg)	$x_i^{\text{f. acu, sec}}$ (% kg/kg)					
				Acet	ButOH	EtOH	AA	AB	Org tot
11	2100	268	1,02	0,23	7,80	0,30	0,04	0,05	8,4
12	3720	268	1,80	0,15	7,40	0,17	0,03	0,04	7,8
13	4500	268	2,37	0,12	7,09	0,11	0,04	0,05	7,4
14	7500	268	-	-	-	-	-	-	-
15	10500	268	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 9.11. Evolución de la producción específica de orgánicos totales ($PE_{\text{Org tot}}^{\text{cond}}$) y butanol en el condensado ($PE_{\text{ButOH}}^{\text{cond}}$) con el tiempo de secado, empleando el caldo modelo como alimento y carbón activado F400® como adsorbente.

Exp	t_{sec} (s)	$PE_{\text{Org tot}}^{\text{cond, sec}} \cdot 10^2$ (kg/kg _s)	$PE_{\text{ButOH}}^{\text{cond, sec}} \cdot 10^2$ (kg/kg _s)	$PE_{\text{ButOH}}^{\text{f. org, sec}} \cdot 10^2$ (kg/kg _s)	$PE_{\text{ButOH}}^{\text{f. org, sec}} / PE_{\text{ButOH}}^{\text{cond}}$ (%)
11	2100	6,0	5,8	3,7	64
12	3720	8,7	8,4	5	60
13	4500	9,0	8,8	4,4	50
14	7500	10,5	10,3	-	-
15	10500	10,5	10,3	-	-

Tabla 9.12. Evolución de la productividad (P) de orgánicos totales y butanol en el condensado con el tiempo de secado, empleando el caldo modelo como alimento y carbón activado F400® como adsorbente.

Exp	t_{sec} (s)	$t_{\text{ads+dren+sec}}$ (s) y (h)	$P_{\text{Org tot}}^{\text{cond}} \cdot 10^2$ (kg/(kg·h))	$P_{\text{ButOH}}^{\text{cond}} \cdot 10^2$ (kg/(kg·h))	$P_{\text{ButOH}}^{\text{f. org}} \cdot 10^2$ (kg/(kg·h))
11	2100	5460 / 91	4,2	4	2,60
12	3720	6768 / 1,9	4,6	4,5	2,64
13	4500	7560 / 2,1	4,3	4,2	2,11
14	7500	10860 / 3	3,5	3,4	-
15	10500	13860 / 3,7	2,8	2,7	-

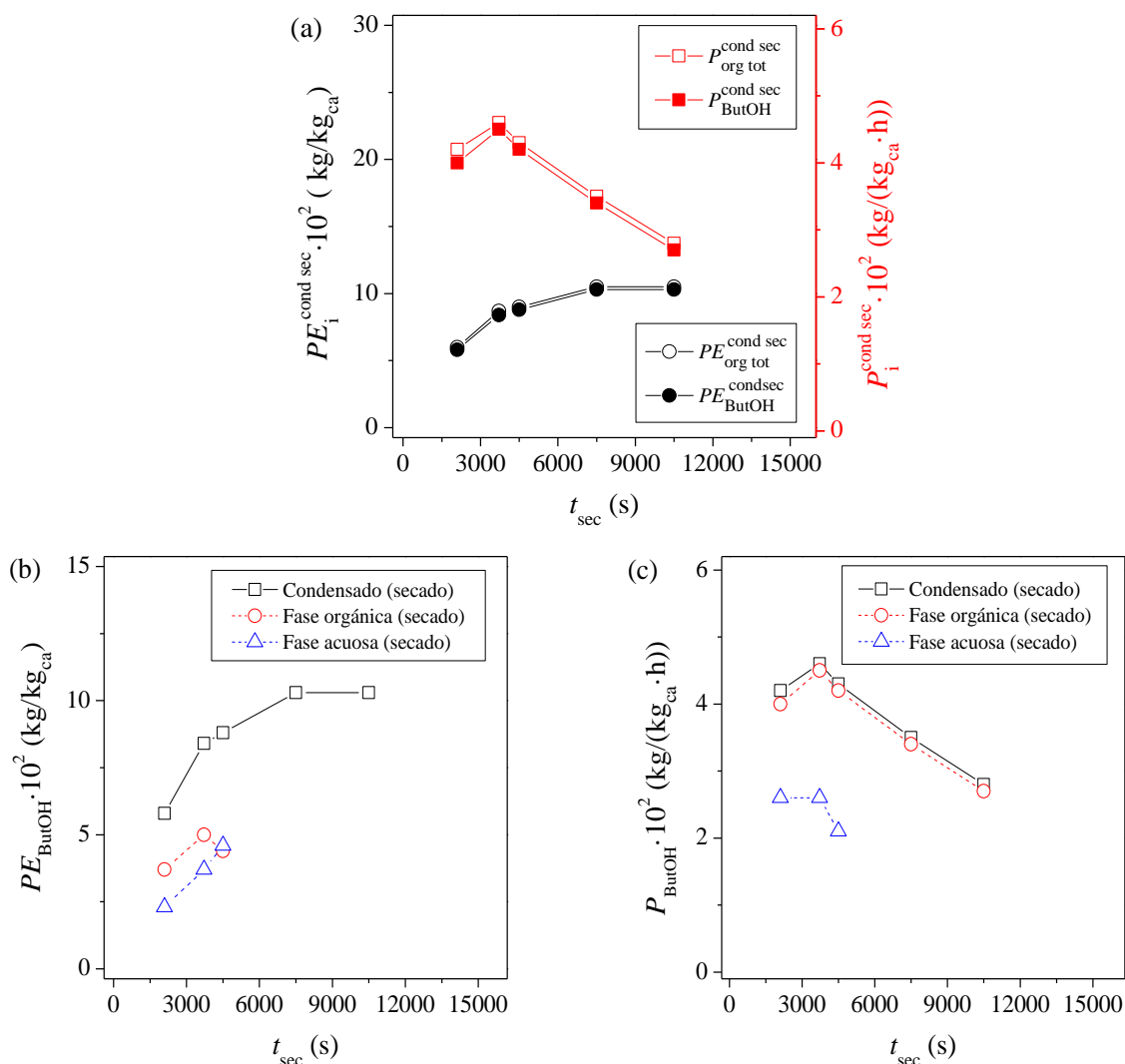


Figura 9.11. Evolución de la producción específica (PE) y productividad (P) con el tiempo de desorción empleando el caldo modelo de fermentación (1 % kg/kg de butanol) como alimento.

La producción específica de butanol (PE_{ButOH}^{cond}) aumenta con el tiempo de secado (Figura 8.24 (a) y Tabla 9.11.). La cantidad de butanol producida equivale al 96 % de los orgánicos totales producidos. Tal y como indican los resultados, la masa total de líquido condensado aumenta con el tiempo, pero su concentración en butanol disminuye, estas tendencias contrapuestas dan lugar a un máximo en la producción de butanol de la fase orgánica ($PE_{ButOH}^{f. org}$) a los 4020 s (Figura 8.24 (b)). La proporción de butanol en la fase orgánica respecto al butanol total condensado disminuye según aumenta el tiempo de secado (Tabla 9.11). La productividad de butanol en el condensado presenta otro máximo a los 3720 s (Figura 8.24 (a) y Tabla 9.12) y la productividad de butanol en la fase orgánica también sigue esta tendencia, aunque en este caso, el máximo es muy ligero (Figura 8.24 (c)). La presencia de estos máximos en la producción y productividad son muy interesantes de cara al diseño y optimización del proceso.

iii) Experimentos con el caldo de fermentación modelo: efecto del tiempo de desorción y de la presencia de otros adsorbatos en la composición del líquido en microporos.

Se ha conectado el efluente de la etapa de desorción al condensador que opera a 268 K para estudiar la influencia del tiempo de desorción en la composición del condensado y la presencia de otros orgánicos en el medio sobre la composición del líquido en microporos (

Tabla 9.12).

Tabla 9.13. Efecto del tiempo de desorción y de la presencia de otros absorbibles en la composición del líquido desorbido de microporos (etapa de desorción).

Condiciones experimentales									
$Q_{liq} = 3,33 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$		$T_{ads} = 318 \text{ K};$		$x_{Acet}^{alim} = 0,28 \text{ \% kg/kg}$					
$Q_{aire} = 3,33 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$		$T_{sec} = 348 \text{ K}$		$x_{ButOH}^{alim} = 1,00 \text{ \% kg/kg}$					
$t_{ads} = 3600 \text{ s}$		$T_{cond} = 268 \text{ K}$		$x_{EtOH}^{alim} = 0,082 \text{ \% kg/kg}$					
$t_{dren} = 300 \text{ s}$		$m_s = 3,85 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$		$x_{AA}^{alim} = 0,10 \text{ \% kg/kg}$					
$t_{sec} = 10500 \text{ s}$				$x_{AB}^{alim} = 0,10 \text{ \% kg/kg}$					
Exp	t_{des} (s)	T_{des} (K)	$m_{liq}^{cond, des} 10^3$ (kg)	$x_i^{cond, sec}$ (% kg/kg)					
				Acet	ButOH	EtOH	AA	AB	Agua
16	7200	401	0,16	0,01	90,2	0,05	4,3	4,4	99,0
17	9000	401	0,01	0,007	89,0	0,1	4,8	4,9	98,8

La concentración de butanol en el condensado es del 90 % en peso y se mantiene constante en el intervalo de tiempos estudiado (7200-9000 s). La concentración de butanol en este caso es menor a la obtenida con la mezcla de un 1,2 % en peso de butanol en agua (Tabla 9.7), debido a la presencia de ácido acético y butírico que no han sido evaporados a la temperatura del secado. De cualquier modo, la concentración de agua en esta corriente sigue siendo la misma en presencia o no de otros absorbibles (1-1,5 % en peso).

La producción específica de butanol en la etapa de secado y en la de desorción se presentan en la Tabla 9.14. La mayor parte del butanol se producen en la etapa de secado en estas condiciones. La producción de butanol en la etapa de desorción aumenta incrementando el tiempo de desorción-condensación, aunque también conduce a una disminución de la productividad del proceso en las condiciones estudiadas.

Tabla 9.14. Producción específica y productividad de butanol en el proceso.

Exp	t_{des} (s)	$t_{ads+dren+sec+des}$ (s) / (h)	$PE_{ButOH}^{cond, sec} \cdot 10^2$ (kg/kg _{ca})	$PE_{ButOH}^{cond, des} \cdot 10^2$ (kg/kg _{ca})	$PE_{ButOH}^{proceso} \cdot 10^2$ (kg/kg _{ca})	$P_{ButOH}^{proceso} \cdot 10^2$ (kg/(kg·h))
16	7200	20640 / 5,7	10,3	2,9	13,2	2,4
17	9000	22560 / 6,3	10,3	3,6	13,9	2,2

9.5. Estabilidad del adsorbente con el número de ciclos.

Se ha estudiado la estabilidad del adsorbente midiendo la evolución de las curvas de rotura, la capacidad de adsorción y la recuperación de los productos a lo largo de 7 ciclos de adsorción-desorción. Estos experimentos se realizan en la Instalación A (Sección 4.5). El diagrama de flujo del proceso experimental se presenta en la Figura 9.12. Las etapas seguidas son: (i) adsorción de la mezcla alimento a 318 K hasta saturación, (ii) drenaje de la columna durante 300 s, (iii) secado del líquido no ligado en la columna durante 10800 s y (iv) desorción del líquido ligado hasta regenerar completamente el lecho. El efluente de salida de las etapas (iii) y (iv) se conecta a un condensador que permite recoger los productos condensados. El efluente de la etapa de secado (iii) se conecta al condensador durante los 10800 s y el efluente de la etapa de desorción (iv) durante 7200 s. Las condiciones de operación se resumen en la Tabla 9.15. La composición del caldo modelo alimentado es: 0,28 % kg/kg de acetona, 1 % kg/kg de butanol, 0,082 % kg/kg de etanol, 0,1 % kg/kg de ácido acético y 0,1% kg/kg de ácido butírico.

Tabla 9.15. Condiciones experimentales de los ciclos de adsorción-desorción con el caldo modelo sobre carbón activado F400®.

Etapas	Q (m ³ /s)	T (K)	t (s)
Adsorción	$3,33 \cdot 10^{-8}$ (liq)	318	4200
Drenaje	$3,33 \cdot 10^{-6}$ (aire)	318	300
Secado	$3,33 \cdot 10^{-6}$ (aire)	348	10500
Desorción	$3,33 \cdot 10^{-6}$ (aire)	401	54000
Condensación	$3,33 \cdot 10^{-6}$ (aire)	268	10500 (sec) / 7400 (des)

Se recogen curvas de rotura en ciclos de adsorción-desorción alternativos (Figura 8.25). Las capacidades de adsorción en el equilibrio calculadas con la Ec. (7.10) se presentan en la Tabla 9.16 y en la Figura 9.14.

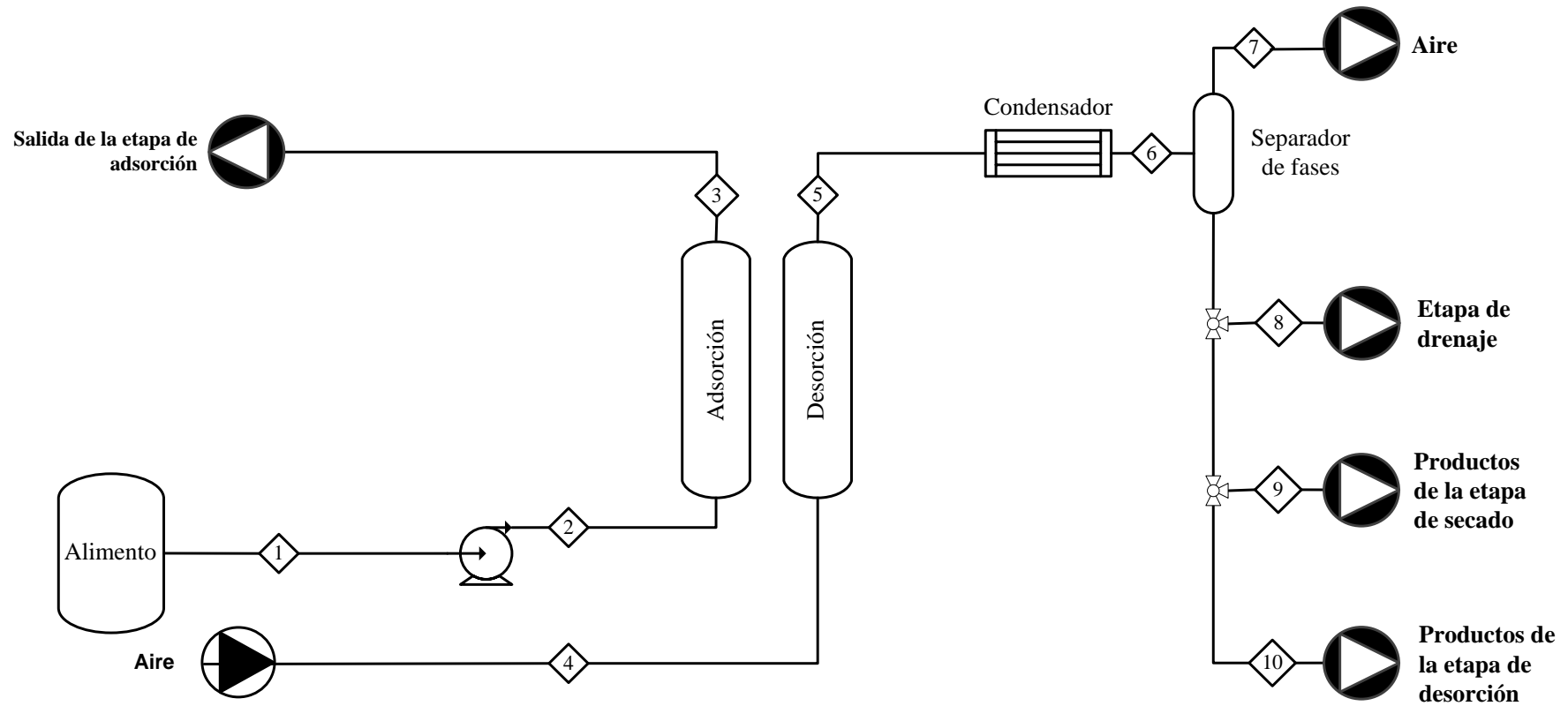


Figura 9.12. Diagrama de flujo del proceso de adsorción-desorción empleado experimentalmente en los ciclos con caldo de fermentación modelo y carbón activado F400® como adsorbente.

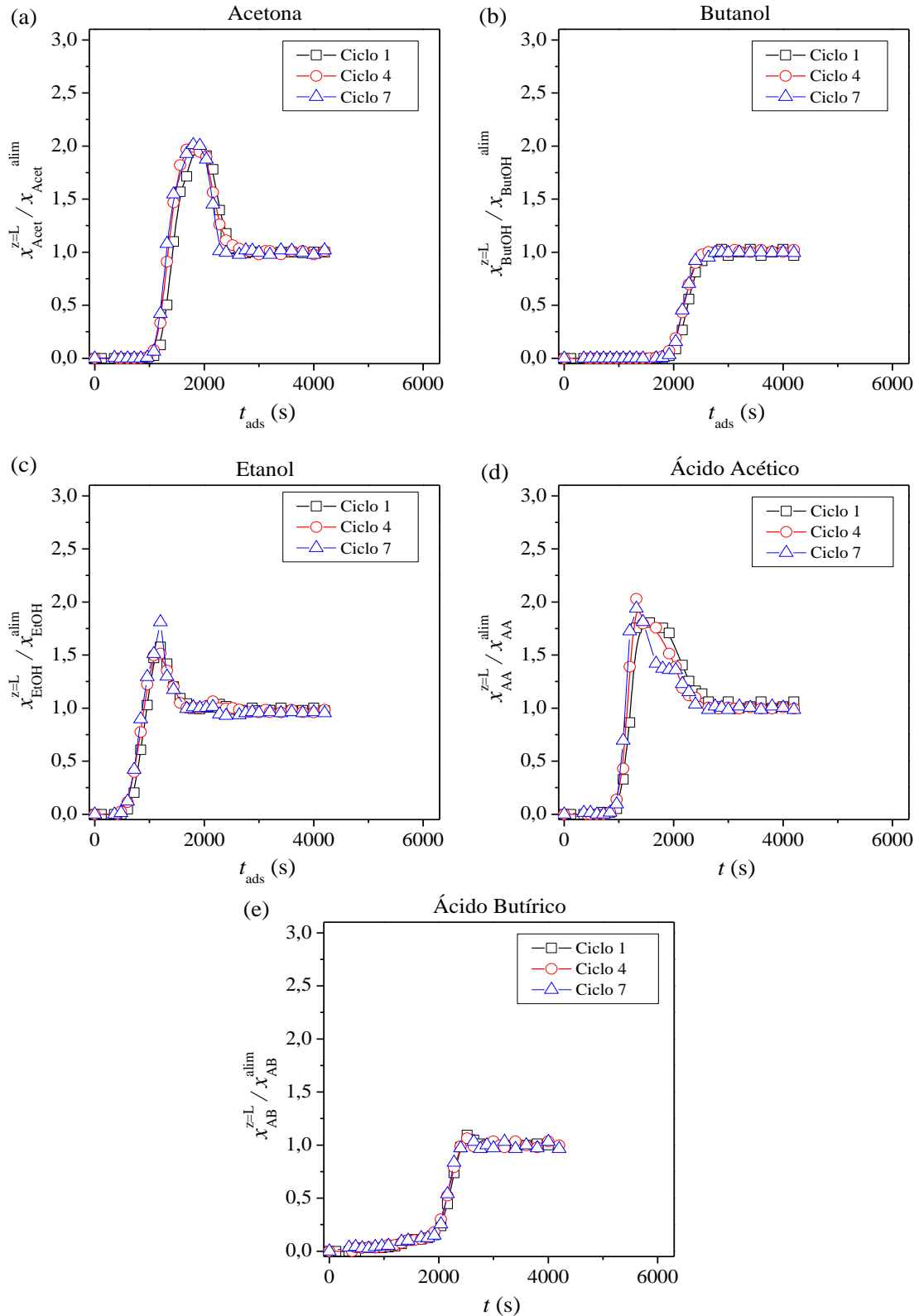


Figura 9.13. Evolución de las curvas de rotura con el número de ciclos de adsorción-desorción, empleando caldo de fermentación modelo como alimento y carbón activado F400® como adsorbente.

Las curvas de rotura en los diferentes ciclos son prácticamente coincidentes (Figura 9.13). A consecuencia, la capacidad de adsorción de cada compuesto permanece similar en los experimentos realizados, indicando que no existen fenómenos de desactivación para este número de ciclos y en las condiciones de operación empleadas (Tabla 9.16.). La suma de las capacidades de adsorción de acetona, etanol y ácidos ($25 \cdot 10^{-3}$ kg/kg_{ca} aprox.) equivale al 15 % de la capacidad de adsorción de butanol ($172 \cdot 10^{-3}$ kg/kg_{ca} aprox.), por lo que el proceso retira principalmente butanol del medio en estas condiciones.

Tabla 9.16. Capacidad de adsorción de cada compuesto en los ciclos de adsorción-desorción, empleando caldo de fermentación modelo como alimento y carbón activado F400® como adsorbente.

Ciclo	$q_i^{eq} 10^3$ (kg _i /kg _{ca})				
	Acet	ButOH	EtOH	AA	AB
1	9,2	176,9	2,3	1,0	15,8
4	5,6	168,1	1,8	1,7	17,0
7	5,6	172,3	1,9	1,5	17,1
Media	6,8	172,4	2,0	1,4	16,6

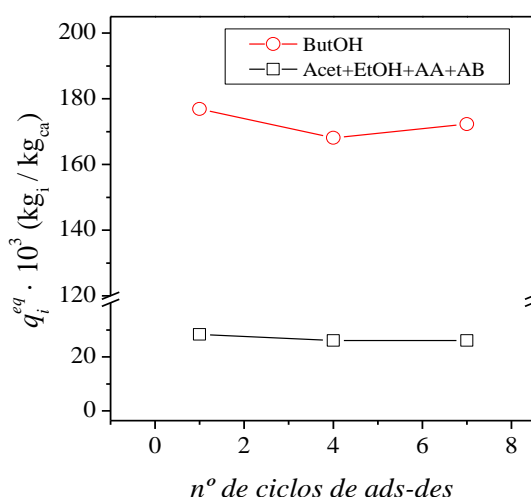


Figura 9.14. Evolución de la capacidad de adsorción en el equilibrio con el número de ciclos de adsorción-desorción, empleando caldo de fermentación modelo como alimento y carbón activado F400® como adsorbente.

La composición y masa de las corrientes del proceso se detallan en las Tablas 9.17y 9.18.

Tabla 9.17. Composición de las corrientes del proceso en el ciclo 4, empleando caldo de fermentación modelo como alimento y carbón activado F400® como adsorbente. La masa y composición de la corriente 1 y 3 están calculadas para el tiempo de saturación de butanol (2640 s).

Corriente	x_i (% kg/kg)						$x_{Org\ tot}$ (% kg/kg)	$m\ 10^3$ (kg)
	Acet	ButOH	EtOH	AA	AB	Agua		
1	0,28	1,00	0,080	0,10	0,10	98,40	1,56	88,00
3	0,25	0,20	0,07	0,10	0,02	99,36	0,64	78,83
8	0,44	1,23	0,088	0,088	0,093	98,06	1,93	5,40
9	0,084	10,66	0,098	0,027	0,069	89,05	10,94	3,71
10	0,007	88,97	0,051	4,75	4,87	1,35	98,65	0,13

Tabla 9.18. Composición de las corrientes del proceso en el ciclo 7 empleando caldo de fermentación modelo como alimento y carbón activado F400® como adsorbente. La masa y composición de la corriente 1 y 3 están calculadas para el tiempo de saturación de butanol (2760 s).

Corriente	x_i (% kg/kg)						$x_{Org\ tot}$ (% kg/kg)	$m\ 10^3$ (kg)
	Acet	ButOH	EtOH	AA	AB	Agua		
1	0,28	1,00	0,082	0,10	0,10	98,40	1,56	92,00
3	0,25	0,22	0,074	0,093	0,030	99,33	0,67	82,82
8	0,39	1,11	0,080	0,097	0,10	98,22	1,78	5,65
9	0,075	10,27	0,099	0,035	0,077	89,44	10,56	3,68
10	0,0073	90,18	0,051	4,32	4,42	1,02	98,98	0,16

El condensado de la etapa de secado presenta una concentración media de orgánicos del 10,8 % en peso. El componente principal de este líquido es butanol, con una concentración media del 10,5 % en peso. El condensado de la etapa de desorción presenta una concentración de orgánicos del 98,9 % en peso que se mantiene constante en los ciclos estudiados.

La recuperación de cada compuesto en las corrientes del proceso ha sido calculada con la Ec. (9.5). Los resultados se presentan en las Tablas 8.19-20

$$Rec_i^{global} = \frac{\rho_{liq} Q_{liq} \int_{t_0}^{t_s} x_i^3 dt + m^8 x_i^8 + m^9 x_i^9 + m^{10} x_i^{10}}{m^1 x_i^1} \cdot 100 \quad Ec. (9.5)$$

Tabla 9.19. Recuperación de los compuestos en cada corriente del proceso en el ciclo 4, empleando caldo de fermentación modelo como alimento y carbón activado F400® como adsorbente.

Corriente	Rec_i (% kg/kg)					$Rec_{Org\ tot}$ (% kg/kg)
	Acet	ButOH	EtOH	AA	AB	
1	-	-	-	-	-	-
3	79	18	81	81	17	36
8	10	8	7	5	6	8
9	1	45	5	1	3	30
10	0	13	0	7	7	9
Total	90	83	93	94	32	82

Tabla 9.20. Recuperación de los compuestos en cada corriente del proceso en el ciclo 4. Caldo modelo de fermentación empleado como alimento (1,6 % kg/kg de orgánicos y 98,6 % kg/kg de agua) y carbón activado F400® como adsorbente.

Corriente	Rec_i (% kg/kg)					$Rec_{Org\ tot}$ (% kg/kg)
	Acet	ButOH	EtOH	AA	AB	
1	-	-	-	-	-	-
3	80	20	81	84	27	38
8	8	7	6	6	6	7
9	1	41	5	1	3	27
10	0	16	0	7	8	11
Total	89	84	92	98	44	83

La recuperación de los compuestos se mantiene en los ciclos estudiados. Las pérdidas observadas se deben a varios motivos: (i) la presión de vapor de cada compuesto a la salida del condensador, (ii) parte del líquido en microporos no se recupera en el condensado de la etapa de desorción porque requerirá tiempos de condensación muy elevados y (iii) la eficiencia del condensador es baja y no permite alcanzar el equilibrio termodinámico debido a que está diseñado a mano. Las pérdidas se pueden disminuir mejorando el diseño del condensador y recirculando el efluente del condensador a la columna durante la etapa de desorción, tal y como se propone para el proceso con pellets de silicalita (Sección 7.10).

9.6. Cinética de adsorción.

9.6.1. Determinación de la dispersión axial (D_L).

Antes de ajustar las curvas de rotura de butanol sobre el carbón activado F400® es necesario determinar la dispersión axial (D_L) en el volumen muerto de la instalación. La dispersión axial ocurre tanto en el volumen intersticial del lecho de adsorción como en el volumen de tuberías y huecos que hay antes y después del mismo. Para tener esta consideración en cuenta en el modelo (Sección 5.1) se añade a la longitud de lecho de adsorción (longitud activa) una longitud equivalente al volumen de tuberías y huecos que hay antes y después del lecho (longitud inactiva). En esta longitud inactiva (ΔL) se asume que el sólido no es poroso y por tanto no hay ni flujo hacia los poros ni adsorción. El valor de la longitud inactiva (ΔL) ha sido determinado mediante la Ec. (9.6).

$$\Delta L = \frac{(Q_{liq} t_m) / S_1 - L S_1 (\varepsilon_1 + (1 - \varepsilon_1) \varepsilon_p)}{\varepsilon_1} \quad \text{Ec. (9.6)}$$

Se ajustan los dos experimentos de adsorción realizados con la mezcla de 2 % en peso de butanol en agua con la columna cargada de bolas de vidrio. Las dos curvas de rotura se ajustan aceptablemente con un valor de D_L igual a $3 \cdot 10^{-6}$ (Figura 9.15).

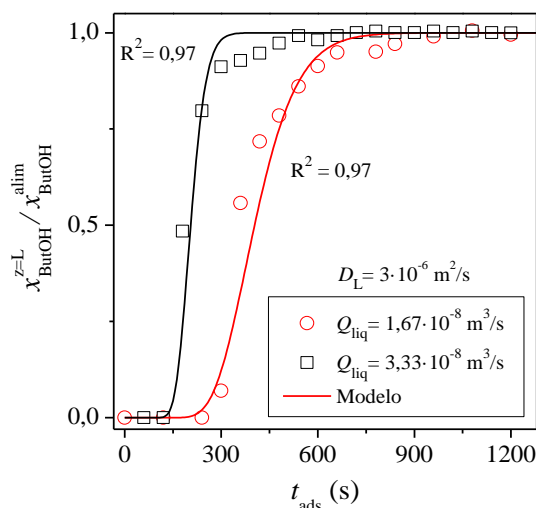


Figura 9.15. Determinación de la dispersión axial (D_L) con carbón activado F400® a 298K.

9.6.2. Simulación de las curvas de rotura monocomponente.

El modelo cinético se describe en detalle en la *Sección 4.1*. Las propiedades de la mezcla (ρ_{liq} , μ_{liq} y $D_{m,i}$) así como del lecho se recogen en la Tabla 5.1. La densidad de la mezcla (997 kg/m³) se asume constante en el intervalo 0-2 % kg/kg de butanol.

El coeficiente transferencia de materia global desde la capa límite a los macroporos ($k_i^{lim+macro}$) se determina mediante la Ec. (8.9).

$$\frac{1}{k_i^{lim+macro}} = \frac{1}{k_i^{lim}} + \frac{1}{k_i^{macro}} \quad \text{Ec. (9.7)}$$

El coeficiente de transferencia de materia en la capa límite (k_i^{lim}) se calcula aplicando la ecuación propuesta por Dwivedi and Upadhyay (Ec. (7.12)).

$$k_i^{lim} = \frac{u}{\varepsilon_1 Sc^{2/3}} \left(\frac{0,765}{Re^{0,82}} + \frac{0,365}{Re^{0,386}} \right); \quad Re = \frac{\rho_{liq} d_p u}{\mu_{liq}}; \quad Sc_i = \frac{\mu_{liq}}{\rho_{liq} D_{m,i}} \quad \text{Ec. (9.8)}$$

siendo la μ_{liq} viscosidad dinámica de la mezcla (kg/(m s)), $D_{m,i}$ la difusividad molecular de cada compuesto i en la mezcla (m²/s), y d_p el diámetro de partícula (375 · 10⁻⁶ m). Los datos de viscosidad y difusividad ser recogen la Tabla 5.1.

El coeficiente k_i^{macro} se calcula a partir de la difusividad efectiva en macroporos ($D_{ef,i}^{macro}$) con la Ec. (8.11):

$$k_i^{macro} = \frac{5 D_{ef,i}^{macro}}{R_p^2} \quad \text{donde; } D_{ef,i}^{macro} = \frac{D_{m,i} \varepsilon_p}{\tau} \quad \text{Ec. (9.9)}$$

siendo τ la tortuosidad en canales, R_p el radio de partícula y ε_p la porosidad de partícula (0,354). Para la tortuosidad se emplea un valor típico de 2.

La isoterma de equilibrio de adsorción ajustada con el modelo de Langmuir (Tabla 9.2) se introduce en el modelo cinético.

Se realiza previamente un análisis de sensibilidad para determinar el efecto de los parámetros cinéticos sobre las curvas simuladas (Figura 9.16): (i) el incremento del coeficiente en microporos ($k_{s,i} \cdot 10$) tiene un efecto despreciable, (ii) el incremento del coeficiente en la fase fluida ($k_i^{lim} \cdot 10$) tiene un efecto muy pequeño y (iii) el incremento de la difusividad efectiva en macroporos ($D_{ef,i}^{macro} \cdot 10$) tiene un efecto notable. Por tanto, la resistencia a la transferencia de materia tiene lugar principalmente en los macroporos.

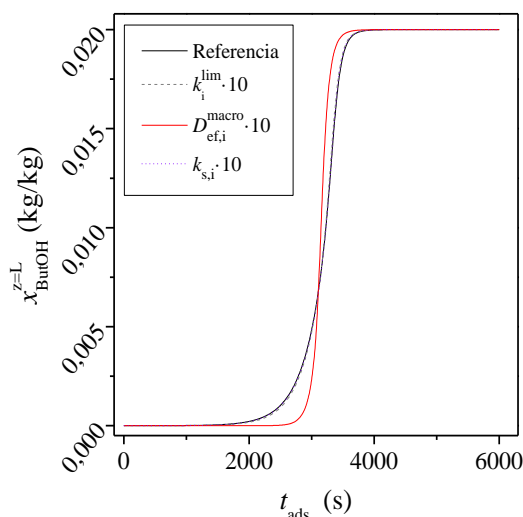


Figura 9.16. Análisis de sensibilidad.

Las curvas de rotura experimentales se ajustan satisfactoriamente con el modelo propuesto (Figura 9.17). Los parámetros cinéticos se obtienen minimizando el coeficiente de correlación R^2

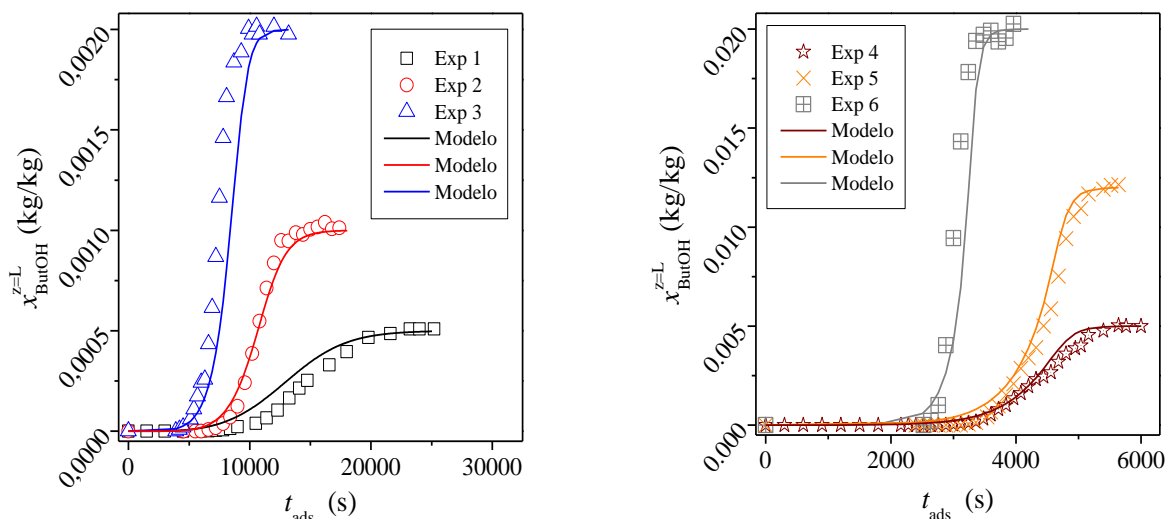


Figura 9.17. Curvas de rotura de butanol experimentales y simuladas sobre carbón activado F400® a 298K.

Tabla 9.21. Parámetros cinéticos y coeficientes de correlación en la adsorción monocomponente de butanol sobre carbón activado F400® a 298 K.

Exp	x_i^{alim} (% kg_i/kg_{liq})	$Q_{liq} 10^8$ (m^3/s)	$k_i^{lim+macro}$ (m^2/s)	$k_{s0,i}$	R2
1	0,05	3,33	4,35	0,1 ($\sim\infty$)	0,95
2	0,1	3,33	4,35	0,1 ($\sim\infty$)	0,85
3	0,2	3,33	4,35	0,1 ($\sim\infty$)	0,82
4	0,5	3,33	4,35	0,1 ($\sim\infty$)	0,95
5	1,2	1,67	4,27	0,1 ($\sim\infty$)	0,91
6	2,0	1,67	4,27	0,1 ($\sim\infty$)	0,91

9.7. Cinética de desorción.

9.7.1. Simulación de los perfiles de masa y temperatura en el lecho.

Se emplea el modelo descrito en la *Sección 4.2*. Los parámetros de ajuste son: (a) la masa inicial en el lecho una vez la instalación se ha drenado (m_0), (b) el coeficiente de transferencia de materia global de la capa límite a los macroporos ($k_i^{lim-macro}$), (c) el término pre-exponencial del coeficiente de transferencia de masa para el butanol ligado (k_{s0}) y (d) el coeficiente de transmisión de calor de la pared al gas (h_w).

El parámetro (m_0) podría estimarse teóricamente asumiendo que los intersticios entre partículas están secos después del drenado y únicamente los poros del adsorbente están llenos de líquido. Sin embargo, los valores de m_0 observados experimentalmente en los perfiles de masa son superiores a los valores teóricos, indicando que una cantidad de líquido intersticial permanece ligada a la superficie externa del carbón una vez se ha drenado la instalación. Experimentalmente se observa como el valor de m_0 varía notablemente con el caudal de aire alimentado, y, por el contrario, el efecto de la temperatura de operación es poco apreciable.

El parámetro k_{s0} es empírico (Delage y col. 2000) y desconocido para el sistema en estudio. El parámetro de h_w puede estimarse mediante correlaciones bibliográficas (*Da Silva y Rodrigues 2009; Park y col. 2000*), aunque conducen a valores poco precisos, por lo que suele determinarse mediante el ajuste de los datos experimentales.

La cantidad de butanol que se evapora en la región de microporos es inferior a la masa de butanol de butanol adsorbida calculada con el balance de materia (*Sección 9.4.1*). Esto indica que el butanol se adsorbe en centros específicos energéticamente diferentes y parte del butanol adsorbido se evapora a lo largo de la etapa de secado. Para tenerlo en cuenta en el modelo de desorción, se multiplica la capacidad de adsorción de butanol experimental en cada experimento por un factor experimental de igual a 0,62. Este factor permite diferenciar la cantidad de butanol que se encuentra adsorbida en microporos de la que se encuentra adsorbida en poros de mayor tamaño.

Los parámetros de ajuste se estiman minimizando el coeficiente de correlación de los perfiles de masa y de temperatura (R_{masa}^2 y R_{temp}^2). Los perfiles experimentales y simulados se presentan en las Figura 8.42 y los parámetros cinéticos determinados en la Tabla 8.45.

Tabla 9.22. Parámetros cinéticos y coeficientes de correlación en la etapa de desorción, empleando una mezcla de butanol (1,2 % kg/kg)-agua como alimento y carbón activado F400® como adsorbente.

Exp	$Q_{\text{aire}} \cdot 10^6$ (m ³ /s)	Tdes fin (K)	$m_0 \cdot 10^3$ (kg/kg)	$k_i^{\text{lim+macro}} \cdot 10^4$ (m/s)	k_{s_0} (m/s)	h_w (W/(m ² ·K))	R_{masa}^2	R_{temp}^2
1	3,33	369	5,6	2,1	15	20	0,972	0,995
2	6,66	365	4,6	3,5	15	23	0,947	0,992
3	11,10	369	4,3	4,7	15	26	0,906	0,994
4	11,10	325	4,3	2,8	15	26	0,957	0,957
5	11,10	340	4,3	3,2	15	26	0,968	0,995
6	11,10	353	4,3	3,5	15	26	0,933	0,994
7	11,10	366	4,3	4,7	15	26	0,908	0,993
8	11,10	375	4,3	4,7	15	26	0,874	0,991
9	11,10	405	4,3	4,7	15	26	0,833	0,983
Valores medios							0,911	0,988

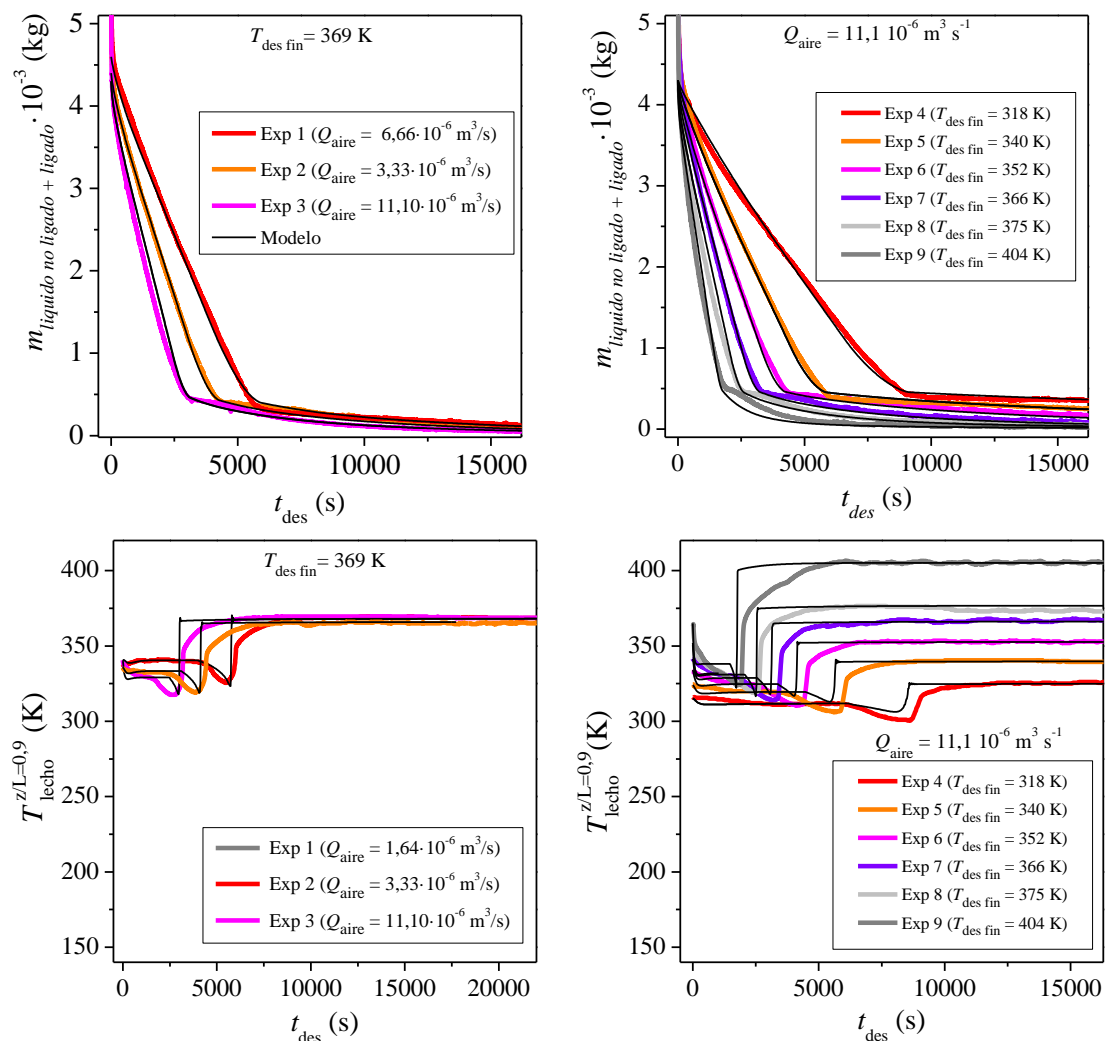


Figura 9.18. Ajustes de los perfiles de masa y temperatura en el lecho durante la etapa de purga con aire empleando mezclas butanol-agua como alimento.

El coeficiente de transmisión de calor (h_w) y el global de transferencia de materia desde la fase fluida a los macroporos ($k_i^{\text{lim+macro}}$) aumentan con el caudal de aire debido al incremento de la turbulencia en el sistema y consiguiente reducción de las resistencias en la capa límite.

Además, el coeficiente global de transferencia de materia desde la fase fluida a los macroporos ($k_i^{\text{lim+macro}}$) disminuye en los experimentos de menor temperatura. Esta disminución se atribuye a la menor difusividad molecular de los compuestos que perjudica el transporte de materia.

Los ajustes de temperatura ajustan peor a los datos experimentales, aunque el modelo es capaz de describir en todos los casos el mínimo de temperatura. Las razones de estas discrepancias se atribuyen principalmente al hecho de emplear una fuerza impulsora teórica y sencilla ($T_g - T_w$) para definir la transmisión de calor en el sistema.

Además, se supone que la temperatura de la pared (T_w) es constante, lo que probablemente no se cumpla a lo largo de todo el experimento. Los ajustes de los perfiles de masa en los experimentos de mayor temperatura (Exp 8 y 9) también empeora, lo que se atribuye a esta misma razón. A pesar de estas diferencias, el modelo predice la velocidad de secado, la de desorción y el mínimo de temperatura, en general, con suficiente precisión. El coeficiente de correlación medio en los ajustes de masa es de 0,916 y en los de temperatura es 0,988.

.10. CONCLUSIONS

10. CONCLUSIONS

The aim of this work is to develop an experimental study of the butanol recovery from aqueous mixtures, model fermentation broths and real fermentation broths by adsorption-desorption cycles. The adsorption step takes place in liquid phase and the regeneration of the adsorbent is carried out with hot air (Thermal Swing Adsorption (TSA)). Three commercial adsorbents were used in this research: silicalite (in pellets form), resin SP207® and activated carbon F400®. A full model was developed to evaluate the productivity, recovery and energy consumption of the process proposed.

The proposed hydrophobic adsorbents adsorbed selectively butanol in the equilibrium despite the presence of acetone, ethanol and acids in the typical concentrations in fermentation broths. The multicomponent equilibrium isotherm for acetone, butanol, ethanol, butyric acid and acetic acid on resin SP207® were obtained and fitted satisfactorily to the extended Langmuir model.

The butanol adsorption equilibrium isotherms in vapour phase were obtained for the three adsorbents. These equilibrium experimental data were fitted to the Langmuir model in order to calculate the enthalpy of adsorption, parameter required for the kinetic study of the regeneration step. The results showed a higher enthalpy of adsorption for the butanol-silicalite system (69.8 kJ/mol), followed by butanol-activated carbon (68.5 kJ/mol) and butanol-resin SP207® (59.5 kJ/mol).

10. Conclusions

The mass profiles and temperature in the bed during the regeneration step were obtained experimentally. The effect of the purge air flow rate ($3.33-1.10 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$) and final desorption temperature (314-406 K) on regeneration time were evaluated. The regeneration time decreased notably with higher air flow rate or temperatures.

In the regeneration experiments with activated carbon F400[®] and resin SP207[®], the evaporation rate of unbound liquid was much higher than the evaporation rate of bound, giving a regeneration step divided in two regions: drying of mainly unbound liquid and desorption of bound liquid. From this results, it was concluded that the drying step can be performed at lower temperature (about 323-343 K) with the possibility of using waste heat. However, the slow rate of desorption required higher temperatures (403-423 K) which also involved higher energy costs. The micropore structure with high adsorbate-solids interaction gives these two evaporation regions.

The evaporation rate of unbound and bound liquid was similar when resin SP207[®] was used as adsorbent and the required temperatures for developing the whole regeneration were much lower (323-343 K). In this case, only one region for bound and unbound liquid was observed due to the macroporous structure of the adsorbent with a low adsorbate-solid interaction.

The purity of the desorbed products was determined experimentally by condensation. The purity of butanol using silicalite as adsorbent was 98 % w/w from butanol (0.5-2 % w/w)-water mixtures. These results showed the high concentrating capability of the proposed process using silicalite in only one adsorption-desorption cycle.

When resin SP207[®] was used as adsorbent, the purity of butanol in the final product ranged between 21-10 % w/w. Although, the butanol purity with resin SP 207[®] was much lower than for silicalite or activated carbon, the regeneration step was carried out in milder conditions (lower energy consumption).

The regeneration-condensation step developed for activated carbon F400[®] involved two butanol-riched condensates; (i) the first one with a butanol concentration of 21-10 % w/w during the drying step and the second one (ii) with a butanol concentration of 90-98.5 % in weight depending on feed composition.

10. Conclusions

The recovery, specific production and productivity of butanol and total organics in the proposed processes were determined using the condensation experimental data. The specific production increased with the time until butanol was totally desorbed. The recovery degree depended of the condensate composition and the condensation temperature. The evolution of experimental butanol productivity with the regeneration time presented a maximum value, which is very interesting for the design and optimization of the proposed processes.

The condensates with a butanol concentration above 7.5 % in weight presented two immiscible phases: (i) one butanol-riched phase with a 78 % in weight and (ii) an aqueous phase with a 7.5 % in weight of butanol. Experimentally, these two phases were separated by decantation at 298 K. The productivity of the butanol-riched phase presented a maximum value with the regeneration time.

After developing 50 adsorption-drying-desorption experiments with fresh silicalite, a decrease of butanol equilibrium adsorption capacity was observed. Although the butanol adsorption capacity was rapidly stabilized running 100 cycles more with a constant adsorption capacity. In this plateau, the butanol adsorption capacity of deactivated silicalite was a 12 % lower than the one for fresh silicalite. After 150 experiments, the butanol adsorption capacity decreased again, but this time it was not observed any stabilization of adsorption capacity. This deactivation phenomenon is attributed to a coking process probably caused by the pellet binder. The deactivated silicalite was calcinated at 823 K recovering fully its capacity, but only for a few cycles.

A long adsorption-desorption cycle study was carried out with the process proposed with resin SP207[®]. The adsorption-desorption steps were performed at 323 K without complete regeneration of the adsorbent. The incomplete regeneration avoids the accumulation of non-volatile compounds such as glucose in the column, which hinders the access of molecules to the porous of material. Model fermentation broths with a glucose concentration between 0- 10 % w/w and a real fermentation broths were used as feed. Glucose did not have effect on the stability of adsorbent and the butanol adsorption. The working capacity of the column kept constant in all cases independently of the composition of fed mixture. The recovery, production and productivity of butanol and total organics kept constant with the number of cycles too.

10. Conclusions

The adsorption equilibrium capacity and the condensed products properties kept constant in the adsorption-drying-desorption experiments developed with activated carbon F400[®] and a model fermentation broth (0 % glucose) as feed.

A mathematical model based on mass balances was applied to describe the dynamic of the column during the adsorption step. In this model was considered the Fick's law for the transport in macropores and a Driving Linear Force (LDF) approach for the transport in micropores. The butanol-water breakthrough curves obtained with silicalite were satisfactory simulated with this model obtaining the adsorption kinetic.

Another adsorption model was developed to simulate mono and multicomponent breakthrough curves. In this case, a LDF approach is used for the transport in macropores and the micropores (or adsorbed phase). In competitive adsorption experiments, the breakthrough times and shape of the curves for butanol, butyric acid, acetic acid and ethanol were simulated quite well. However, the simulated acetone curves did not depict accurately its displacement.

A mathematical model based on mass, energy and momentum balances was applied to describe the dynamic of regeneration step of the three adsorbents, estimating the kinetic parameters of this step. In the validation of this model is considered the concentration of the components in the condensates estimated by Aspen Plus[®].

The energy requirement of the adsorption-desorption process proposed for silicalite and resin SP270[®] were estimated. Besides de desorption time were optimized. When silicalite was used as adsorbent, the energy cost was 3.4 MJ/kg_{ButOH} producing a product with a 98.0 % w/w butanol. When resin SP207[®] was used as adsorbent, the energy cost was 2.1 MJ/kg_{ButOH} producing a product with a 17.3 % w/w of butanol. The butanol productivity is higher with resin SP270[®] than with silicalite.

11. NOMENCLATURA

11. NOMENCLATURA

a_{RP}	coeficiente del modelo de isoterma de Redlich-Peterson.
C^{eq}	concentración de adsorbible una vez alcanzado el equilibrio de adsorción (kg/kg).
c^{macro}	concentración en los macroporos (kg/kg).
d_l	diámetro del lecho
d_p	diámetro de partícula (m).
$D_{m,i}$	difusividad molecular de cada compuesto i en la mezcla (m^2/s).
$D_{ef,i}^{macro}$	difusividad efectiva en macroporos de cada compuesto i (m^2/s).
D_L	coeficiente de dispersión axial (m^2/s).
E	error relativo (%).
\bar{E}	error relativo medio (%)
$E_{T_{min}}$	error relativo entre la temperatura mínima registrada en el lecho experimentalmente y el valor obtenido mediante simulación (%).
$\bar{E}_{T_{min}}$	error relativo medio entre la temperatura mínima registrada en el lecho experimentalmente y el valor simulado (%).
$f_i^{lim+macro}$	factor de ajuste del coeficiente de materia externa
h_w	coeficiente de transmisión de calor de la pared al gas ($W/(m \cdot K)$)
ΔH_i^{ligado}	entalpía de adsorción del compuesto i kg/kg
$\Delta H_i^{no\ ligado}$	entalpía del compuesto i no adsorbido (kJ/mol).

11. Nomenclatura

$k_i^{\text{lim+macro}}$	coeficiente de transferencia de materia externa global (m/s)
k_s	coeficiente de transmisión de materia del gas a la fase adsorbida(1/s).
k_{s0}	coeficiente pre-exponencial de k_s (1/s).
k_o	coeficiente exponencial de K_H ($\text{kg}_i/\text{kg}_{\text{res}}$)/($\text{kg}_i/\text{kg}_{\text{liq}}$)
K_H	constante de la isoterma de Henry ($\text{kg}_i/\text{kg}_{\text{res}}$)/($\text{kg}_i/\text{kg}_{\text{liq}}$)
K_L	constante de la isoterma de Langmuir ($\text{kg}_i/\text{kg}_{\text{liq}}$) ⁻¹
K_F	constante de la isoterma de Freundlich ($\text{kg}_i/\text{kg}_{\text{res}}$)/($\text{kg}_i/\text{kg}_{\text{liq}}$) ^{1/n}
K_{RP}	constante de la isoterma de Redlich-Peterson
$m_{\text{liq ligado+ no ligado}}$	masa de líquido ligado y no ligado en la columna (kg)
m_0	masa de líquido ligado y no ligado en la columna justo después de drenar la instalación (kg)
$m_{\text{liq sec}}^{\text{cond}}$	masa de líquido recogido en el condensador durante la etapa de secado (kg).
$m_{\text{liq des}}^{\text{cond}}$	masa de líquido recogido en el condensador durante la etapa de desorción (kg).
m_i^j	masa de compuesto i en la fase o corriente j (kg)
n_F	exponente de la isoterma de Freundlich.
n_{RP}	exponente de la isoterma de Redlich-Peterson.
L	longitud del lecho (m).
ΔL	longitud correspondiente al volumen muerto de la instalación (m).
r	posición radial en una esfera (m)
R	radio externo (m)
R^2	coeficiente de correlación.
Re	número adimensional de Reynolds
Rec_i^j	recuperación del compuesto i en la corriente u operación j .
S	sección transversal del lecho (m ²)
q_i^{eq}	capacidad de adsorción del compuesto i en el equilibrio o simplemente capacidad de adsorción (kg_i/kg_s) o (mol_i/kg_s)
Δq_i^{eq}	incremento de la capacidad de adsorción del compuesto i en el equilibrio (kg/kg_s)
q_i^{max}	capacidad de saturación en la isoterma de Langmuir para el compuesto i (kg_i/kg_s) o (mol_i/kg_s)
\bar{q}_i	capacidad o concentración media de compuesto i en microporos (kg_i/kg_s)
Q_{aire}	caudal volumétrico de aire (m ³ /s)
Q_{liq}	caudal volumétrico de líquido (m ³ /s)
t	tiempo (s).

11. Nomenclatura

t_{ads}	tiempo de la etapa de adsorción (s).
t_{sec}	tiempo de drenaje con aire (s).
t_{des}	tiempo de desorción con aire (s).
t_{cond}	tiempo de condensación (s)
t_{ciclo}	tiempo del ciclo completo de adsorción-desorción (s)
t_m	tiempo muerto de la instalación (s)
\bar{t}	tiempo estequiométrico de la curva de rotura (s).
t_0	tiempo que tarda el frente líquido en alcanzar la salida del lecho en los experimentos cíclicos con regeneración incompleta (s).
t_i^{sat}	tiempo de saturación para el compuesto i (s)
r	temperatura (K).
T_{ads}	temperatura de adsorción (K).
$T_{des\ fin}$	temperatura del lecho cuando finaliza la desorción o simplemente temperatura de desorción (K)
$T_{des}^{z/L=0,9}$	temperatura del lecho en la etapa de desorción medida en la posición $z/L = 0,9$.
$T_{des\ min}$	temperatura mínima a lo largo de la etapa de desorción (K).
Sc	número adimensional de Schmidt.
p_i^j	presión parcial del compuesto i en la corriente j .
PE_i^j	producción específica del compuesto i en la corriente o fase j (kg/kgs)
P_i^j	productividad del compuesto i en la corriente o fase F (kg/(kgs·h)
u	velocidad superficial de la fase líquida (m/s)
v_0	velocidad intersticial de la fase fluida (m/s)
x_i^j	composición del compuesto i en la corriente o fase j (kg/kg o % kg/kg)
x_i^{macro}	composición del compuesto i en macroporos (kg/kg)
\bar{x}_i^{macro}	composición media del compuesto i en macroporos (kg/kg)
z	coordenada axial.

Subíndices y superíndices.

alim	alimento
aire	aire en el sistema.
ads	etapa de adsorción.
calc	valor calculado o simulado.
cond	condensado o condensador.
col	columna.
exp	valor experimental.
des	etapa de desorción.
fin	valor final.
entrada	valor a la entrada del proceso.
f. acu	fase rica en agua del decantador.

11. Nomenclatura

f. org	fase orgánica o rica en butanol del decantador.
i	componente del sistema (acetona, butanol, etanol, ácido acético, ácido butírico, agua o aire).
ini	valor inicial.
j	cualquier corriente, fase o etapa del proceso.
liq	líquido
ligado	líquido adsorbido.
min	valor mínimo.
no ligado	líquido no adsorbido.
Org. tot	Compuestos orgánicos absorbibles (acetona, butanol, etanol, ácido acético y ácido butírico)
s	sólido adsorbente (pellets de silicalita, resina SP207® o carbón activado granular F400®)
salida	valor a la salida del sistema.

Símbolos griegos:

ρ	densidad (kg/m^3)
μ	viscosidad
α_{i1-i2}	selectividad del componente i_1 respecto del componente i_2 .
β	parámetro de la isoterma de Redlich-Peterson.
ε_p	porosidad de partícula
ε_l	porosidad de lecho
τ	tortuosidad entre canales

Abreviaturas

AA	Ácido acético
AB	Ácido butírico
Acet	Acetona
ButOH	Butanol
EtOH	Etanol
Exp	Experimento
Pellets de silicalita	Silicalita o sil.
Resina sepabeads® SP-207	Resina SP-207 o res.
Carbón activado	Carbón activado F-400 o ca.
Filtrisorb® 400	

12. BIBLIOGRAFÍA

12. BIBLIOGRAFÍA.

Abdehagh N, Tezel FH, Thibault J., *Adsorbent screening for biobutanol separation by adsorption: kinetics, isotherms and competitive effect of other compounds*. *Adsorption* **19** (2013) 1263-72.

Abdehagh N., Tezel F.H., Thibault J., *Separation techniques in butanol production: Challenges and developments*. *Biomass Bioenerg.* **60** (2014) 222-24.

Abdehagh N., Gurnani P., Tezel F.H., Thibault J.: *Adsorptive separation and recovery of biobutanol from ABE model solutions*. *Adsorption*, **21** (2015) 185–194.

Abdehagh1 N., Tezel F.H., Thibault J., *Multicomponent adsorption modeling: isotherms for ABE model solutions using activated carbon F-400*. *Adsorption* **22** (2016) 357–370

Águeda V.I., Delgado J.A., Uguina M.A., Sotelo J.L., García A., *Column dynamics of an adsorption–drying–desorption process for butanol recovery from aqueous solutions with silicalite pellets*. *Separation and Purification Technology* **104** (2013) 307–321.

Ahn J.H., Sang B.I., Um Y., *Butanol production from thin stillage using Clostridium pasteurianum*. *Bioresour. Technol.* **102** (2011) 4934-4937.

Annous B.A, Blaschek H. P. *Isolation and characterization of Clostridium acetobutylicum mutants with enhanced amyolytic activity*. *Appl Environ Microbiol.* **57** (1991) 2544–2548.

Atsumi S., Hanai T., Liao J.C., *Non-fermentative pathways for synthesis of branched-chain higher alcohols as biofuels*. *Nature* **451** (2008) 86–89.

- Baez A., Cho K.M., Liao J.C., *High-flux isobutanol production using engineered Escherichia coli: a bioreactor study with in situ product removal*. Appl. Microbiol. Biotechnol. **90** (2011) 1681–1690.
- Bankar S. B., Jurgens German J., Survase S. A., Ojamo H., Granström T., *Genetic engineering of Clostridium acetobutylicum to enhance isopropanol-butanol-ethanol production with an integrated DNA-technology approach*. Renewable Energy **83** (2015) 1076-1083.
- Behrens P.W., Bingham S.E., Hoeksema S.D., Cohoon D.L., *Studies on the incorporation of CO₂ into starch by Chlorella vulgaris*. J. Appl. Phycol. **1** (1989) 123–130.
- Cai D., Chen H., Chen C., Hu S., Wang Y., Chang Z., Miao Qi., Qin P., Wang Z., Wang J., Tan T. *Gas stripping–pervaporation hybrid process for energy-saving product recovery from acetone–butanol–ethanol (ABE) fermentation broth*. Chemical Engineering Journal **287** (2016) 1-10.
- Cai, Z., Zhang, B., Li, Y., *Engineering Saccharomyces cerevisiae for efficient anaerobic xylose fermentation: reflections and perspectives*. Biotechnol. J. **7** (2014) 34–46. Curr. Opin. Biotechnol., **22** (2011) 1–7.
- Chen C.-K., Blaschek H.P., *Acetate enhances solvent production and prevents degeneration in Clostridium beijerinckii BA101*, Appl Microbiol Biotechnol **52** (1999) 170-173
- Cousin Saint Remi, J., Baron, G.V. and Denayer, J.F.M. *Adsorptive separation for the recovery and purification of biobutanol*. Adsorption **18** (2012) 367-373.
- Cousin Saint Remi J, Rémy T, Van Hunskerken V, van de Perre S, Duerinck T, Maes M, et al. *Biobutanol separation with the metaleorganic framework ZIF-8*. ChemSusChem **4** (2011) 1074-1077.
- Da Silva F.A., Rodrigues A.E., *Propylene/propane separation by vacuum swing adsorption using 13X zeolite*, AIChE J. **47** (2001) 341-357.
- Dabrowski A., *Adsorption-from theory to practice, advances in colloid and interface science*, **93** (1991) 1675-1683.
- Dai Z., Dong H., Zhu Y., Zhang Y., Li Y., Ma Y, *Introducing a single secondary alcohol dehydrogenase into butanol-tolerant Clostridium acetobutylicum Rh8 switches ABE fermentation to high level IBE fermentation*. Biotechnol. Biofuels **5** (2012) 44.
- Delage F., Pre P., Le Cloirec P., *Mass transfer and warming during adsorption of high concentrations of VOCs on an activated carbon bed: experimental and theoretical analysis*, Environ. Sci. Technol. **34** (2000) 4816-4821.
- Demirbas A., *Biorefineries: Current activities and future developments*, Energy Conversion and Management, **50** (2009) 2782-2801.

- Dragone G., Fernandes B. D., Abreu A.P, Vicente A.A., Teixeira J.A., *Nutrient limitation as a strategy for increasing starch accumulation in microalgae*. Appl. Energy **88** (2011) 3331–3335.
- Dürre P., *Biobutanol: An attractive biofuel*. Biotechnology Journal, **2** (2007) 1525-1534.
- Eom M.-H., Kim W., Lee J., Cho J.-H., Seung D., Park S., Lee, J. H. *Modeling of a Biobutanol Adsorption Process for Designing an Extractive Fermentor*. Industrial & Engineering Chemistry Research, **52** (2012) 603-611, 2012.
- Ezeji TC, Blaschek HP., *Fermentation of dried distillers' grains and solubles (DDGS) hydrolysates to solvents and value-added products by solventogenic clostridia*. Bioresour. Technol. **99** (2008) 5232–5242.
- Ezeji TC, Qureshi N, Blaschek HP., *Production of acetone butanol (AB) from liquefied corn starch, a commercial substrate, using Clostridium beijerinckii coupled with product recovery by gas stripping*. J. Ind. Microbiol. Biotechnol. **34** (2007c) 771–777.
- Ezeji, T.C., Groberg, M., Qureshi, N., Blaschek, H.P., *Continuous production of butanol from starch-based packing peanuts*. Appl. Biochem. Biotechnol. **105-108** (2003) 375-382.
- Faisal A, Zarebska A, Saremi P, Korelskiy D, Ohlin L, Rova U, et al. MFI zeolite as adsorbent for selective recovery of hydrocarbons from ABE fermentation broths. Adsorption **20** 2013 465–470.
- Finlayson B.A., *Nonlinear Analysis in Chemical Engineering*, McGraw-Hill, New York, 1980.
- Flanigen, E.M., Bennett, J.M., Grose, R.W., Cohen, J.P., Patton, R.L., Kirchner, R.M. and Smith, J.V. *Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve*. Nature **271** (1978) 512-516.
- Freeman J, Williams J, Minner S, Baxter C., DeJovine J, Gibbs L, et al. *Alcohols and ethers: a technical assessment of their application as fuels and fuel components*, API publication 4261. 2nd ed. New York: American Institute of Physics 1988.
- Freundlich H., *Colloid and capillary chemistry*. 110-134, Methuen, London (1926).
- Garcia-Chavez L.Y., Garsia C.M., Schuur B., de Haan A.B, *Biobutanol Recovery Using Nonfluorinated Task-Specific Ionic Liquids*. Ind. Eng. Chem. Res. **51** (2012) 8293–8301.
- García V., Pääkkilä J., Ojamo H., Muurinen E., Keiski R.L, *Challenges in biobutanol production: How to improve the efficiency?* Renewable and Sustainable Energy Reviews **15** (2011) 964–980.

Giles C. H., Macewan T.H., Nakhwa S.N., Smith D., *Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solutions adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids*. Journal of the Chemical Society, (1960) 3973-3993.

Green E.M., *Fermentative production of butanol – the industrial perspective*.

Groot WJ, van der Lans RGJM, Luyben KCAM Technologies for butanol recovery integrated with fermentations. *Process Biochem* **27** (1992) 61–75.

Groot W., Luyben K., *In situ product recovery by adsorption in the butanol/isopropanol batch fermentation*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **25** (1986) 29-31,

Hahn H.-D., Dämbkes G., Rupprich N., Bahl H., Frey G.D., *Butanols, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley 2013.

Hindmarsh, A.C.: *Serial Fortran Solvers for ODE Initial Value Problems*, http://computation.llnl.gov/casc/odepack/odepack_home.html, accessed in May 2016.

Huang, H.J., Ramaswamy, S., Liu, Y., *Separation and purification of biobutanol during bioconversion of biomass*. *Separation and Purification Technology* **132**, 513-540 (2014).

Internacional Energy Agency. *Key world energy statistics 2016. Disponible en internet:* <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2016.pdf>, consultado el 17 de abril 2017.

Ikegami T., Negishi H., Sakaki K., *Selective separation of n-butanol from aqueous solutions by pervaporation using silicone rubber-coated silicalite membranes*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **86** (2011) 845-851.

Ito M., Morita I., Yamane S., Yamada K., *Butanol Manufacturing Method*. Patente US 20130041187A1, 14 feb 2013.

Jang Y.S., Malaviyaa A., Choa C., Lee J., Lee S.Y., *Butanol production from renewable biomass by clostridia*. *Bioresource Technology* **123** (2012) 653–663.

Jensen T.O., Kvist T., Mikkelsen M.J., Christensen P.V., Westermann P., *Fermentation of crude glycerol from biodiesel production by Clostridium pasteurianum*, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **39** (2012) 709–717.

Jin, C., Yao, M., Liu, H., Lee, C.-f. F., Ji, J., *Progress in the production and application of n-butanol as a biofuel*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **15** (2011) 4080-4106.

Jones DT, Woods DR., *Acetone–butanol fermentation revisited*. *Microbiol. Rev.* **50** (1986) 484–524.

Jun Choi Y., Lee J., Jang Y.-S., Yup Lee S. *Metabolic Engineering of Microorganisms for the Production of Higher Alcohols*. *American Society for Microbiology* **5** (2014) 1-10.

Jurgens G., Survase S., Berezina O., Sklavounos E., Linnekoski J., Kurkijarvi A., Vakeva M., van Heiningen A., Granstrom T., *Butanol production from lignocellulosics*, *Biotechnol. Lett.* **34** (2012) 1415-1434.

Karstens K., Trippel S., Gorlitz R., Niebelschutz H., Marzocchella A., Goetz P. *Modeling physiological differences in cell populations: acetone-butanol-ethanol (abe)-fermentation in a cascade of continuous stirred tank reactors*, *Chemical Engineering Transactions*, **49** (2016) 271-276

Kraemer K., Harwardt A., Bronneberg R., Marquardt W. *Separation of butanol from acetone-butanol-ethanol fermentation by a hybrid extraction-distillation process*. *Comput Chem Eng* **35** (2011) 949-963.

Köpke M., Dürre P. *Handbook of Biofuels Production, Chapter10: Biochemical production of biobutanol*, In Woodhead Publishing Series in Energy (2011).

Langmuir I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.

Lan E.I., Liao J.C., *Microbial synthesis of n-butanol, isobutanol, and other higher alcohols from diverse resources*. *Bioresour. Technol.* **135** (2013) 339-349.

Lutke-Eversloh T., Bahl H., *Metabolic engineering of Clostridium acetobutylicum: recent advances to improve butanol production*, *Curr. Opin. Biotechnol.* **22** (2011) 1-44.

Lee J., Jang Y-S., Choi S.J., Im J.A., Song H., Cho, J.H., Seung D.Y., Papoutsakis E.T., Bennett G.N., Yup S., *Metabolic engineering of Clostridium acetobutylicum ATCC 824 for isopropanol-butanol-ethanol fermentation*, *Appl. Environ. Microbiol.* **78** (5) (2012) 1416-1423.

Lee S.Y., Park J.H., Jang S. H., Nielsen L.K., Kim J., Jung K.S., *Fermentative Butanol Production by Clostridia*. *Biotchnology and Bioengineering*, 101 (2008) 209-225.

Lin X, Li R, Wen Q, Wu J, Fan J, Jin X, et al. *Experimental and modeling studies on the sorption breakthrough behaviors of butanol from aqueous solution in a fixed-bed of KA-I resin*. *Biotechnol Bioprocess Eng* **18** (2013) 223-233

Lopez-Contreras, A.M., Claassen, P.A., Mooibroek, H., De Vos, W.M., *Utilisation of saccharides in extruded domestic organic waste by Clostridium acetobutylicum ATCC 824 for production of acetone, butanol and ethanol*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **54** (2000) 162-167.

Luyben, W.L., *Control of the heterogeneous azeotropic n-butanol/water distillation system*. *Energy & Fuels* (2008) **22** 4249-4258.

Maddox I.S., *Use of silicalite for the adsorption of n-butanol from fermentation liquors*, *Biotechnol. Lett.* **4** (1982) 759-760.

Madiah, M.S., Ariff, A.B., Sahaid, K.M., Suraini, A.A., Karim, M.I.A., *Direct fermentation of gelatinized sago starch to acetone–butanol–ethanol by Clostridium acetobutylicum*. World J. Microbiol. Biotechnol. **17** (2001) 567–576.

Madsen N.K., Sincovec R.F., *PDECOL general collocation software for partial differential equations [D3]*. ACM Transactions on Mathematical Software. **5** (1979) 326–351.

Maiti S., Gallastegui G., 2, Kaur Brar S., LeBihan Y., Buelna G., Drogui P., Verma M., *Quest for sustainable bio-production and recovery of butanol as a promising solution to fossil fuel*. Int. J. Energy Res. **40** (2016) 411–438.

Malaviya A., Jang Y.S. Lee S.Y., *Continuous butanol production with reduced byproducts formation from glycerol by a hyper producing mutant of Clostridium pasteurianum*. Appl. Microbiol. Biotechnol. **93** (2012) 1485–1494.

Marchal, R., Blanchet, D., Vandecasteele, J.P., *Industrial optimization of acetone-butanol fermentation: a study of the utilization of Jerusalem artichokes*. Appl. Microbiol. Biotechnol. **23** (1985) 92–98.

Mariano A. P., Keshtkar., M. J., Atala D. I. P., Filho F. M., Maciel M. R. W., Filho R. M., Stuart P., *Energy Requirements for Butanol Recovery Using the Flash Fermentation Technology*. Energy Fuels **25** (2011) 2347–2355.

Maršáľková B., Širmerová M., Kurčec M., Brányik T., Brányiková I., Melzoch K., Zachleder V., *Microalgae chlorella sp. as an alternative source of fermentable sugars*. Chem. Eng. Trans. **21** (2010) 1279–1284.

Matsumura M., Kataoka H., Sueki M., Araki K. *Energy saving effect of pervaporation using oleyl alcohol liquid membrane in butanol purification*. Bioprocess Engineering **3** (1988) 93–100.

McCabe W.L., Smith J.C., *Unit Operations in Chemical Engineering*, third ed., McGraw-Hill, New York, 1976.

Meagher M., Qureshi N., Hutkins R., *Silicalite membrane and method for the selective recovery and concentration of acetone and butanol from model ABE solutions and fermentation broth*. Patente US 5755967 A, 26 mayo 1998.

Milestone N.B., Bibby D.M., *Concentration of alcohols by adsorption on silicalite*. J. Chem. Technol. Biotechnol. **31** (1981) 732–736.

Nakayama A., Kuwahara F., Kodama Y., *An equation for thermal dispersion flux transport and its mathematical modeling for heat and fluid flow in a porous medium*, J. Fluid Mech. **563** (2006) 81–96.

Ndaba A., Chiyanzu I., Marx S., *n-Butanol derived from biochemical and chemical routes: A review*. Biotechnology Reports **8** (2015) 1–9.

- Ni Y., Sun Z., *Recent progress on industrial fermentative production of acetone–butanol–ethanol by Clostridium acetobutylicum in China*. Appl Microbiol Biotechnol 83 (2009) 415-423.
- Nielsen D. R., Prather K. J., *In situ product recovery of n-butanol using polymeric resins*. Biotechnology and Bioengineering, **102** (2009) 811-821.
- Nielsen L., Larsson M., Holst O., Mattiasson B. *Adsorbents for extractive bioconversion applied to the acetonebutanol fermentation*. Appl Microbiol Biotechnol **28** (1988) 335-339.
- Nigam P. S., Singh A., *Production of liquid biofuels from renewable resources*. Progress in Energy and Combustion Science, **37** (2011) 52-68.
- Oshiro M., Katsuhiko H., Tashiro Y., Sonomoto K., *Efficient conversion of lactic acid to butanol with pH-stat continuous lactic acid and glucose feeding method by Clostridium saccharoperbutylacetonicum*, Appl Microbiol Biotechnol **87** (2010):1177–1185
- Oudshoorn A, van der Wielen LAM, Straathof AJJ. *Adsorption equilibria of bio-based butanol solutions using zeolite*. Biochem Eng J 48 (2009) 99-103.
- Park J.H., Kim J.N., Cho S.H., *Performance analysis of four-bed H₂ PSA process using layered beds*. AIChE J. **46** (2000) 790-802.
- Peralta-Yahya P.P, Zhang F., del Cardayre S.B., Keasling J.D., *Microbial engineering for the production of advanced biofuels*. Nature **488** (2012) 320–328.
- Pitt W.W., Haag G.L., Lee D.D., *Recovery of ethanol from fermentation broths using selective sorption–desorption*. Biotech. Bioeng. **25** (1983) 123–131.
- Qureshi, N., Saha, B.C., Dien, B., Hector, R.E., Cotta, M.A. *Production of butanol (a biofuel) from agricultural residues: Part I - Use of barley straw hydrolysate*. Biomass Bioenerg. **34** (2010a) 559–565.
- Qureshi, N., Saha, B.C., Hector, R.E., Dien, B., Hughes, S., Liu, S., Iten, L., Bowman, M.J., Sarath, G., Cotta, M.A., *Production of butanol (a biofuel) from agricultural residues: Part II - Use of corn stover and switchgrass hydrolysates*. Biomass Bioenerg. **34** (2010b) 566–571.
- Qureshi, N., Ezeji, T. C., *Butanol, a superior biofuel' production from agricultural residues (renewable biomass): recent progress in technology*. Biofuels. Bioprod. Bioref. **2** (2008a) 319–330.
- Qureshi N, Ezeji TC, Ebener J, Dien BS, Cotta MA, Blaschek HP. *Butanol production by Clostridium beijerinckii. Part I. Use of acid and enzyme hydrolyzed corn fiber*. Bioresour. Technol. **99** (2008b) 5915–5922.
- Qureshi, N., Saha, B.C., Cotta, M.A. *Butanol production from wheat straw hydrolysate using Clostridium beijerinckii*. Bioprocess. Biosyst. Eng. **30** (2007) 419- 427.

- Qureshi, N., Hughes, S., Maddox, I.S., Cotta, M.A., *Energy-efficient recovery of butanol from model solutions and fermentation broth by adsorption*. *Bioprocess Biosyst. Eng.* **27** 215-222 (2005).
- Qureshi, N., Lolas, A., Blaschek, H.P. *Soy molasses as fermentation substrate for production of butanol using Clostridium beijerinckii BA101*. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **26** (2001) 290–295.
- Qureshi, N., Schripsema, J., Lienhardt, J. Blaschek H. P. *Continuous solvent production by Clostridium beijerinckii BA101 immobilized by adsorption onto brick*. *World Journal of Microbiology and Biotechnology* **16** (2000): 377-382
- Raganatia F., Olivieria G., Procentesea A., Russob M.E., Salatinoa P., Marzocchellaa A., *Butanol production by bioconversion of cheese whey in a continuous packed bed reactor*. *Bioresource Technology* **138** (2013) 259–265.
- Ramaswamy S., Huang H.J., Ramarao B., *Separation and purification technologies in biorefineries*. Wiley, United Kingdom (2013).
- Rao Ashok., Sathiavelu1 A., Mythili1 S., *Genetic engineering in biobutanol production and tolerance*. *Braz. Arch. Biol. Technol* **59** (2016) 1-14.
- Ruthven, D.M., Farooq S., Knaebel, K.S., *Pressure Swing Adsorption*. VCH, Nueva York (1994).
- Ruthven, D.M., *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. Wiley, Nueva York (1984).
- Saha B.B., Akisawa A., Kashiwagi T., *Solar/waste heat driven two stage adsorption chiller: the prototype*, *Renew. Energy* **23** (2001) 93–101.
- Sanz J.L., Ladrón de Guevara, F.A., Sánchez L., Peña Y., Reyes C.M., Sánchez A. R. *Process for the preparation of higher alcohols from lower alcohols by Guerbet condensation*. Patente WO 2016075531 A1 19 mayo 2016.
- Saravanan V., Waijers D.A., Ziari M., Noordermeer M.A., *Recovery of 1-butanol from aqueous solutions using zeolite ZSM-5 with a high Si/Al ratio; suitability of a column process for industrial applications*. *Biochem. Eng. J.* **49** (2010) 33–39.
- Swana J., Yang Y., Behnam M., Thompson R., *An analysis of net energy production and feedstock availability for biobutanol and bioethanol*. *Bioresour. Technol.* **102** (2011) 2112–2117.
- Sharma P., Chung W.J., *Synthesis of MEL type zeolite with different kinds of morphology for the recovery of 1-butanol from aqueous solution*. *Desalination*, **275** (2011) 172–180.
- Suzuki M., *Adsorption Engineering*. Kodansha Elsevier, Amsterdam (1990).

Taconi K.A., Venkataramanan K.P., Johnson D.T., *Growth and solvent production by Clostridium pasteurianum ATCC[®] 6013[™] utilizing biodiesel-derived crude glycerol as the sole carbon source*. Environ. Prog. Sustain. Energy **28** (2009) 100–110.

Thang, V.H., Kanda, K., Kobayashi, G., *Production of acetone-butanol-ethanol (ABE) in direct fermentation of cassava by Clostridium saccharoperbutylacetonicum NI-4*. Appl. Biochem. Biotechnol. **161** (2010) 157–170.

Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquero J., Sing K. S. W., *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*. Pure and Applied Chemistry **87** (2015) 1051-1069.

Uyttebroek M., Vam Hecke W., Vanbroekhoven K., *Sustainability metrics of 1- butanol*, Cat. Today **239** (2015) 7–10.

Wakao N., Funazkri T., *Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds*, Chem. Eng. Sci. **33** (1978) 1375–1384.

Wankat P.C., *Rate-controlled separation*. Blackie Academic & Professional, Londres (1994).

Wu J., Zhuang W., Ying H., Jiao P., Li R., Wen Q., Wang L., Zhou J., Yang P., *Acetone–Butanol–Ethanol Competitive Sorption Simulation from Single, Binary, and Ternary Systems in a Fixed-Bed of KA-I Resin*. Biotechnol. Prog. **31** (2015) 31: 124–134

Xue C., Zhao X.Q., Liu C.G., Chen L.J., Bai F.-W., *Prospective and development of butanol as an advanced biofuel*. Biotechnology Advances **31** (2013) 1575-1584.

Yang X, Tsai G.J., Tsao G.T. *Enhancement of in situ adsorption on the acetone-butanol fermentation by Clostridium acetobutylicum*. Separation Technol **4** (1994) 81–92

Zheng J., Tashiro Y., Qunhui W., Sonomoto K., *Recent advances to improve fermentative butanol production: Genetic engineering and fermentation technology*. Journal of Bioscience and Bioengineering **119** (2015) 1-9.