

**ESTUDIO DE LA RECUPERACIÓN DE BUTANOL DE MEZCLAS ACUOSAS
ABE, POR MEDIO DE EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO CON MEMBRANA,
UTILIZANDO MODELAMIENTO MATEMÁTICO**

DIXON ANDRÉS BALLESTEROS PARRA

JORGE LUIS GUTIÉRREZ NIÑO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

**ESTUDIO DE LA RECUPERACIÓN DE BUTANOL DE MEZCLAS ACUOSAS
ABE, POR MEDIO DE EXTRACCIÓN LÍQUIDO LÍQUIDO CON MEMBRANA,
UTILIZANDO MODELAMIENTO MATEMÁTICO**

DIXON ANDRÉS BALLESTEROS PARRA

JORGE LUIS GUTIÉRREZ NIÑO

**Trabajo de grado como requisito para optar por el título de Ingeniero
Químico**

Director:

CARLOS JESÚS MUVDI NOVA

Ingeniero Químico, M.Sc., Ph.D.

Codirector:

OMAR ANDRÉS BENAVIDES PRADA

Ingeniero Químico

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

A mis padres, Luis Fernando Ballesteros y Myriam Parra Albarracín, por su apoyo, preocupación y entrega incondicional en todo momento.

A mi hermano, Wilson Javier, por siempre brindarme su compañía y palabras de apoyo.

A mi compañero de proyecto de grado, por su amistad, paciencia y confianza.

A mi familia, que siempre estuvo pendiente del desarrollo de mi carrera profesional.

A todas las personas que de una manera u otra aportaron en este camino.

A todos ustedes muchas gracias

Díxon Andrés Ballesteros Parra

*Yo soy fiel reflejo del ejemplo y las enseñanzas de mis padres, por eso este logro antes que de nadie, es de ellos. Para mi papá, **Yony Gutiérrez Arciniegas**, por ser mi mejor amigo y el más sabio consejero. Para mi mamá, **Luz Stella Niño Solano**, por ser mi ángel de la guarda en todo momento y llenarme de amor incondicional.*

*Para mis hermanos **Miguel Ángel** y **Yony** por enseñarme muchos valores, pero en especial el de la unión. Para **Neyid Osman** quien, aunque no de sangre, es mi hermano mayor. Ustedes tres son parte fundamental de mi motivación y deseo de mejorar.*

*Para **Laura Fernanda Lizarazo F.** porque más que mi compañera sentimental, ha sido una gran amiga y un respaldo incondicional durante el desarrollo de este proceso, desde el principio hasta el final.*

*Para el resto de mi **familia**, mis amigos y mi compañero de proyecto por hacer parte activa de este proceso que hoy llega a su fin. También por enseñarme el verdadero sentido de la amistad.*

A todos ustedes muchas gracias por todo,

Jorge Luis Gutiérrez Niño

AGRADECIMIENTOS

A la **Universidad Industrial de Santander (UIS)** por ser nuestro segundo hogar durante este proceso de nuestras vidas y por permitirnos el honor de ser sus egresados.

A la **Escuela de Ingeniería Química** por brindarnos la formación tanto académica como personal para servir desde la profesión a la sociedad en general.

Al **Dr. Carlos Jesús Muvdi Nova** por su entrega como mentor de este proyecto, por depositar su confianza en nuestras capacidades y por enseñarnos que hacer las cosas de la manera correcta es el camino más largo y difícil, pero siempre el mejor y más gratificante de todos.

Al **Ing. Omar Andrés Benavides Parda** por sus oportunas intervenciones y recomendaciones, las cuales tuvieron su cuota de aporte en el desarrollo de este proyecto.

Al **Centro de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Alimentos (CICTA)** y a sus integrantes por la disponibilidad de equipos y el uso de sus instalaciones; gracias a **Arley Villamizar** por contribuir de forma activa en momentos que lo requería.

A nuestros familiares y amigos, ya que sin su apoyo este proceso nunca habría culminado.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	16
2. METODOLOGÍA.....	24
2.1. DESARROLLO DEL MODELO MATEMÁTICO	25
2.1.1. Planteamiento del modelo matemático	25
2.1.2. Verificación del modelo propuesto	26
2.2. ANÁLISIS DE INFLUENCIA SOBRE EL PROCESO.....	27
2.2.1. Influencia de las variables operacionales	27
2.2.2. Influencia de los parámetros de la membrana	28
2.3. MODELADO DE UN SISTEMA DE EXTRACCIÓN <i>IN SITU</i>	29
2.4. MÉTODOS EXPERIMENTALES Y DE ANÁLISIS	30
2.4.1 Materiales e insumos	30
2.4.2 Piloto de ELLM empleado para los experimentos	30
2.4.3 Métodos de cuantificación.....	31
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	32
3.1. MODELADO MATEMÁTICO PARA DESCRIBIR LA TRANSFERENCIA DE MASA EN LA OPERACIÓN.....	32
3.2. VERIFICACIÓN DEL MODELO EMPLEANDO DATOS EXPERIMENTALES	36
3.3. ESTUDIO DE INFLUENCIA DE LAS VARIABLES OPERACIONALES SOBRE EL PROCESO	38
3.4. ESTUDIO DE INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DE LA MEMBRANA SOBRE EL PROCESO	41

3.5. MODELADO DE LA ELLM PARA LA EXTRACCIÓN <i>IN SITU</i> DE BUTANOL	
43	
4. CONCLUSIONES	46
5. RECOMENDACIONES.....	48
BIBLIOGRAFIA	57
ANEXOS	60

LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 1. Contactor a membrana de fibra hueca (HFC).....	20
Figura 2. Esquematación de la teoría de resistencias en serie para un HFC que opera en co-corriente con la fase de alimentación (FA) por las fibras y la fase solvente (FS) por la carcasa.....	22
Figura 3. Propuesta metodológica para la realización de la investigación.....	24
Figura 4. Piloto de extracción empleado para el estudio experimental.....	30
Figura 5. Esquema de resolución para las ecuaciones diferenciales que describen la transferencia de masa a lo largo de la membrana.....	35
Figura 6. Cinéticas de extracción experimentales ($Q_{ac}=0,6$ y $Q_s=0,5$ L/min) y las obtenidas por el modelo ($Q_{ac}=0,6$ y $Q_s=0,18$ L/min) a $[B]_{ac}^{inicial} = 20$ kg/m ³ , pH=5,5, $V_{ac}=5$ L, $V_s=0,35$ L y a) $T = 20^{\circ}C$ y b) $T = 30^{\circ}C$	36
Figura 7. Representación de la trayectoria seguida por los fluidos dentro del contactor a membrana Liqui-Cel® X-40 operado por <i>Bocquet et al.</i> (2006): a) Al interior de las fibras, b) Del lado de la carcasa.....	38
Figura 8. Diagramas de Pareto para el estudio de influencia de variables operacionales, usando el HFC Liqui-Cel® ref: 1.7 x 5.5 MiniModule®. a) $[B]_{ac}^{eq}$, b) $[B]_s^{eq}$, c) N_B y d) t_{eq}	39
Figura 9. Diagramas de Pareto para el estudio de influencia de los parámetros de la membrana, fijando las condiciones óptimas encontradas. a) N_B y b) t_{eq}	42
Figura 10. Evolución en el tiempo de la concentración de los componentes ABE en el fermentador.....	44

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Especificaciones del etanol y el butanol como combustibles.....	17
Tabla 2. Configuración del HFC considerado para el modelo.	25
Tabla 3. Características del HFC Liqui-Cel® ref: 1.7 x 5.5 MiniModule®	25
Tabla 4. Sistema de ecuaciones para el modelamiento de la transferencia de masa para un HFC en co-corriente con la fase solvente por las fibras.....	33
Tabla 5. Tiempos de estabilización experimentales y predichos por el modelo para la acetona y el butanol en cada prueba.	37
Tabla 6. Condiciones óptimas estimadas por <i>Statgraphics Centurion XVII.I®</i> para el estudio de influencia de variables operacionales.....	41
Tabla 7. Condiciones óptimas estimadas por <i>Statgraphics Centurion XVII.I®</i> para el estudio de influencia de parámetros de la membrana.	43
Tabla 8. Protocolos de lavado, puesta en marcha y apagado del piloto.....	61

NOMENCLATURA

Índices

<i>A</i>	Área	m^2
<i>C</i>	Concentración	$kg \cdot m^{-3}$
<i>d</i>	Diámetro	m
<i>D</i>	Coefficiente de difusión	$m^2 \cdot s^{-1}$
<i>N_f</i>	Número de fibras en el HFC	
<i>k</i>	Coefficiente de transferencia de masa	$m \cdot s^{-1}$
<i>l</i>	Número de elementos finitos	
<i>L</i>	Longitud de las fibras	m
<i>m</i>	Flujo másico	$kg \cdot s^{-1}$
<i>M</i>	Peso molecular de la sustancia	$g \cdot mol^{-1}$
<i>n</i>	Flujo de soluto permeado	$kg \cdot s^{-1}$
<i>N</i>	Flux de soluto permeado	$kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
<i>P</i>	Coefficiente de partición	
<i>q</i>	Número de ciclos en el tiempo	
<i>Q</i>	Caudal	$m^3 \cdot s^{-1}$
<i>r</i>	Radio	m
<i>R</i>	Resistencia a la transferencia de masa	$s \cdot m^{-1}$
<i>t</i>	Tiempo	s
<i>T</i>	Temperatura	$^{\circ}C$
<i>v</i>	velocidad de flujo	$m \cdot s^{-1}$
<i>V</i>	Volumen	m^3
<i>VM</i>	Volumen molar en el punto de ebullición	$m^3 \cdot mol^{-1}$
<i>z</i>	Espacio	m

Subíndices

<i>ac</i>	Referente a la fase de alimentación
<i>A</i>	Referente a la acetona
<i>B</i>	Referente al butanol
<i>E</i>	Referente al etanol
<i>eq</i>	Equilibrio
<i>ext</i>	Al exterior de la fibra
<i>h</i>	Hidráulico

<i>H</i>	<i>Referente al hexano</i>
<i>im</i>	<i>Al interior del módulo</i>
<i>int</i>	<i>Al interior de la fibra</i>
<i>i</i>	<i>Elemento finito espacial</i>
<i>j</i>	<i>Elemento finito temporal</i>
<i>m</i>	<i>En la membrana</i>
<i>p</i>	<i>En el poro</i>
<i>par</i>	<i>Partición espacial</i>
<i>paref</i>	<i>Referente al el área efectiva de partición</i>
<i>s</i>	<i>Referente a la fase solvente</i>
<i>tac</i>	<i>Tanque de la fase de alimentación</i>
<i>ts</i>	<i>Tanque de la fase solvente</i>
<i>R</i>	<i>Residencia</i>
<i>W</i>	<i>Referente al agua</i>

Superíndices

<i>sto</i>	<i>Referente al soluto</i>
------------	----------------------------

Letras griegas

ε	<i>Porosidad</i>
δ	<i>Espesor de la membrana</i>
Δ	<i>Diferencial</i>
φ	<i>Parámetro de asociación</i>
ρ	<i>Densidad</i>
τ	<i>Tortuosidad</i>

Números adimensionales

<i>Gz</i>	<i>Graetz</i>
<i>Re</i>	<i>Reynolds</i>
<i>Sc</i>	<i>Schmidt</i>
<i>Sh</i>	<i>Sherwood</i>

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO DE LA RECUPERACIÓN DE BUTANOL DE MEZCLAS ACUOSAS ABE, POR MEDIO DE EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO CON MEMBRANA, UTILIZANDO MODELAMIENTO MATEMÁTICO¹.

AUTORES: DIXON ANDRÉS BALLESTEROS PARRA².
JORGE LUIS GUTIÉRREZ NIÑO².

PALABRAS CLAVE: Butanol, extracción líquido-líquido con membrana (ELLM), modelado matemático, fermentación ABE.

DESCRIPCIÓN:

El butanol genera interés dado que sus propiedades fisicoquímicas representan ventajas frente a otros biocombustibles. El butanol se puede obtener mediante fermentación ABE, sin embargo esta se encuentra limitada con inhibición por producto y esto ha obligado a la búsqueda de un sistema de separación selectivo hacia el butanol, para lo cual puede aplicarse la extracción líquido-líquido con membrana (ELLM).

Se realizó el modelado matemático de la transferencia de masa en la ELLM para la recuperación de butanol de soluciones ABE preparadas, usando hexano como solvente, el cual fue verificado a partir de pruebas experimentales desarrolladas a dos temperaturas (20 y 30 °C) y 20 kg/m³ de butanol. Con el modelo verificado y por medio de *Statgraphics Centurion XVII.I*[®] se realizó el análisis de influencia de $[B]_{ac}^{inicial}$, Q_{ac} y T sobre la operación, encontrando los valores óptimos que favorecen la extracción (12,9 kg/m³; 2,5 L/min y 50 °C respectivamente); a partir de estos resultados, se estudió la influencia de la ε y δ sobre la operación, encontrando los valores óptimos a fijar al momento de diseñar una membrana para este fin (0,75 y 25x10⁻⁶ m). Finalmente, se acoplaron al modelo las ecuaciones de la cinética de fermentación ABE, buscando simular la extracción *in situ* de butanol, encontrando que tres módulos comerciales dispuestos en paralelo favorecen el proceso, estabilizando la concentración de butanol en el fermentador en el valor más cercano a la condición de su máxima velocidad de producción. Se concluyó que el modelo predice convenientemente el proceso de extracción y se logró avanzar en el estudio de esta técnica, empleando el contactor Liqui-Cel[®] ref: 1.7 x 5.5 MiniModule[®].

¹ Proyecto de grado

² Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.

Director: Carlos Jesús Muvdi Nova, Ingeniero Químico, M.Sc., Ph.D.

Codirector: Omar Andrés Benavides Prada, Ingeniero Químico.

ABSTRACT

TITLE: STUDY OF BUTANOL RECOVERY FROM ABE AQUEOUS SOLUTIONS, BY LIQUID-LIQUID EXTRACTION WITH MEMBRANE, BY USING MATHEMATICAL MODELING³.

AUTHORS: DIXON ANDRÉS BALLESTEROS PARRA⁴.
JORGE LUIS GUTIÉRREZ NIÑO⁴.

KEYWORDS: Butanol, membrane liquid-liquid extraction (MLLE), mathematical model, ABE fermentation.

DESCRIPTION:

Butanol generates interest due to the physicochemical properties that represent advantages over other biofuels. The butanol can be obtained by ABE fermentation. However, it is limited by product inhibition and this has forced to search a selective separation system to the butanol, which the membrane liquid-liquid extraction (MLLE) can be applied.

It has been made a mathematical model of mass transfer in the MLLE for the butanol recovery of prepared ABE solutions by using hexane as a solvent which was verified by comparing the obtained data from the experimental tests developed in two temperatures (20 and 30 °C) at the same butanol concentration (20 kg/m³). With the verified model and using *Statgraphics Centurion XVII.1*® an analysis of influence of $[B]_{ac}^{inicial}$, Q_{ac} and T on the operation was made, finding the optimum values that improve the extraction (respectively, 12.9 kg/m³; 2.5 L/min and 50 °C); from this results, the influence of ε and δ on the operation was studied, finding the optimum values to consider for membrane design purpose (0.75 and 25×10^{-6} m). Finally, the kinetic equations of ABE fermentation were added to the model, searching the simulation of the *in situ* extraction of butanol; there were found three commercial modules set in parallel that improve the process, stabilizing the concentration of butanol in the fermenter within the closest value to the maximum velocity condition for butanol production. It was concluded that the model predicts the extraction process conveniently and there was a progress in the study of this technique by using the contactor Liqui-Cel® ref: 1.7 x 5.5 MiniModule®.

³ Bachelor Thesis

⁴ Physical-Chemistry Engineerings. Chemical Engineering School.

Director: Carlos Jesús Muvdi Nova, Chemical Engineer, M.Sc., Ph.D.

Codirector: Omar Andrés Benavides Prada, Chemical Engineer.

INTRODUCCIÓN

Recientemente se ha incrementado el interés por elaborar productos químicos partiendo de recursos renovables, debido a la preocupación creciente sobre aspectos como el calentamiento global. Los biocombustibles representan una alternativa, dado que se obtienen de materias primas renovables y éstas a su vez pueden ser subproductos de otros procesos (García *et al.*, 2011; Xue *et al.*, 2014).

Las principales propiedades físicas y químicas del etanol (biocombustible más estudiado) y del butanol se presentan en la Tabla 1. Según Demain (2009), García *et al.* (2011) y Jin *et al.* (2011) las principales ventajas del butanol frente al etanol son: combustión a bajas temperaturas (**calor latente** menor); menor consumo de combustible (**poder calorífico** mayor); menor tendencia a cavitación (**volatilidad** menor); reducción de desgaste de bombas (**viscosidad** mayor); y es más seguro a altas temperaturas (**punto de ebullición y límite de flamabilidad** mayores). Por otra parte, la principal desventaja frente al etanol es presentar menor eficiencia de combustión (menor **octanaje**) (Jin *et al.*, 2011).

Tabla 1. Especificaciones del etanol y el butanol como combustibles. (Modificado de: Jin *et al.*, 2011).

	Etanol	Butanol
Fórmula Molecular	C ₂ H ₅ OH	C ₄ H ₉ OH
Número de Octano	108	96
Poder Calorífico Inferior [MJ/kg]	26,8	33,1
Punto de ebullición [°C]	78,4	117,7
Calor latente a 25°C [kJ/kg]	904	582
Límite de flamabilidad [%vol]	4,3 a 19	1,4 a 11,2
Presión de sat. a 38°C [kPa]	13,8	2,27
Viscosidad a 40°C [mm ² /s]	1,08	2,63

Lareo (2012) estimó la demanda mundial de butanol en 3 millones de toneladas para 2011, y proyectó que en 2020 será de 4 millones de toneladas. En la actualidad esta sustancia es empleada principalmente para fabricar acetato de butilo y pinturas; además de usarse en la formulación de polímeros. Su aplicación como combustible es potencial y se encuentra en fase de investigación.

El butanol puede ser obtenido mediante un proceso fermentativo denominado fermentación ABE, del cual se tiene como resultado una mezcla acuosa compuesta por acetona (A), butanol (B) y etanol (E); en éste generalmente se usa la bacteria *Clostridium acetobutylicum* y glucosa, como biomasa y sustrato, respectivamente (Van der Merwe, 2010). La relación típica de las fracciones másicas dentro del producto de la fermentación (A:B:E) es aproximadamente 3:6:1, y la concentración máxima de butanol varía entre 10 y 20 kg/m³ (Abdehagh *et al.*, 2014; García *et al.*, 2011; Kraemer *et al.*, 2011). Los componentes ABE son tóxicos para los microorganismos empleados en su producción, por lo que se presenta inhibición por producto y como consecuencia se obtienen bajas concentraciones de éstos en el caldo de fermentación, afectando la productividad (Núñez & López, 2013)

Teniendo en cuenta que la fermentación se encuentra limitada con inhibición por producto, se han estudiado diversas técnicas convencionales que permitan su extracción *in situ*: destilación de columnas múltiples (Stoffers & Górak, 2013), extracción líquido-líquido (ELL) (Ha *et al.*, 2010) y adsorción (Qureshi *et al.*, 2005). Sin embargo, es común que éstas operen en *batch* y presenten baja eficiencia debido a que la demanda energética es alta y los solventes empleados son costosos y poco comerciales (Kraemer *et al.*, 2011; Kurkijärvi *et al.*, 2014).

Los sistemas de extracción membranarios resultan interesantes debido a su alta selectividad y la posibilidad de complementar técnicas convencionales (Van der

Merwe, 2010). Para la recuperación de butanol de soluciones ABE se han aplicado ampliamente la pervaporación (PV) (Heitmann *et al.*, 2012; Niemistö *et al.*, 2013; Plaza *et al.*, 2013) y en menor grado la extracción líquido-líquido con membrana (ELLM) (Qureshi *et al.*, 1992; Matsumura & Märkl, 1986; Qureshi & Maddox, 2005). Xue *et al.* (2014) compararon dichas técnicas encontrando que con la ELLM se puede realizar la extracción de estos componentes con mayor selectividad y menor requerimiento energético respecto a la PV.

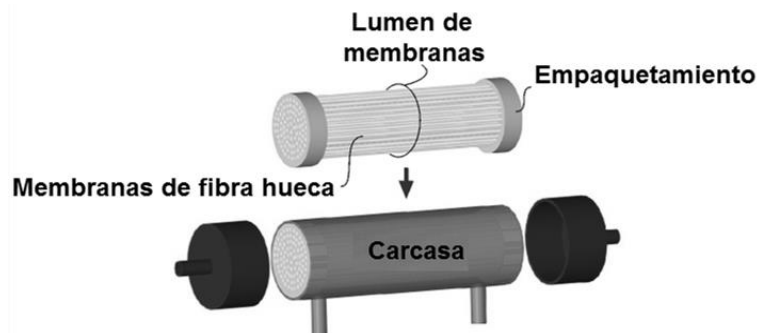
La ELLM es una operación en la que dos fases líquidas inmiscibles, separadas por una membrana porosa, se colocan en contacto por medio de ésta. Las dos fases son conocidas como fase de alimentación (FA) (contiene el soluto de interés) y fase solvente (FS) (recupera por afinidad el soluto de interés) (Cabezas, 2011). La fuerza motriz que genera el transporte de materia es el gradiente de potencial químico, el cual, para esta operación es expresado como un gradiente de concentraciones entre ambas fases (Gabelman & Hwang, 1999; Mulder, 1996). Si bien, ante la ELL convencional, la presencia de la membrana representa una resistencia adicional a la transferencia de masa, la geometría de ciertos módulos membranarios (contactores a membrana), permite obtener áreas de contacto grandes, superando la principal desventaja de la técnica convencional que es la formación de emulsiones al buscar asegurar altas superficies de intercambio (Drioli *et al.*, 2006; Gabelman & Hwang, 1999). La eficiencia de la técnica está condicionada principalmente por el equilibrio termodinámico que se establece en dicha interfase (Cabezas, 2011).

Dentro de los contactores a membrana, los de fibra hueca (HFC –*Hollow Fiber membrane Contactor*–) son los más empleados con fines tanto industriales como investigativos. Su configuración está basada en los intercambiadores de calor tipo *shell and tubes*; ya que consisten en un número de membranas tubulares huecas (fibras), ordenadas al interior de una carcasa (Ver Figura 1). La mayor ventaja que

presentan es poder alcanzar valores de área específica que varían entre 1600 y 6600 m²/m³; mientras que, por ejemplo, las torres empacadas convencionales no superan los 300 m²/m³ (Cabezas, 2011; Mulder, 1996; Treybal, 1988).

La selección del solvente es primordial en la ELLM, debido a que éste puede interactuar química, física y/o biológicamente, tanto con los materiales con los cuales estén construidos el módulo y la membrana, como con las sustancias y microorganismos presentes en la fase de alimentación. En el caso de la extracción de butanol a partir de soluciones ABE, la mayoría de los solventes comerciales resultan tóxicos para la *Clostridium acetobutylicum* (Abdehagh *et al.*, 2014). A las concentraciones resultantes de la fermentación ABE (10 kg/m³ – 20 kg/m³), el butanol es miscible en la mayoría de solventes orgánicos (Núñez *et al.*, 2014).

Figura 1. Contactor a membrana de fibra hueca (HFC).



Fuente: PermSelect. Membrane basics: Membrane gas separation. Disponible en Internet: <http://www.permselect.com/membranes> [modificada por los autores]

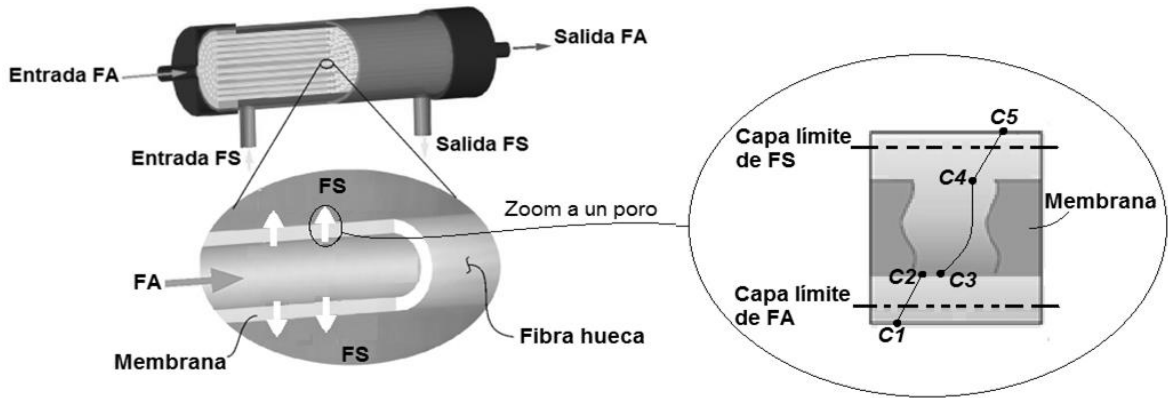
En un trabajo previo, desarrollado por Núñez *et al.* (2014) en el grupo de investigación CICTA-UIS, se evaluaron tres solventes para la misma técnica, operando con membrana plana: éter de petróleo, hexano y tolueno; encontrando que este último presenta la mayor afinidad con el butanol. Por otra parte, Bocquet

[et al. \(2006\)](#) emplearon hexano en un HFC, buscando la extracción de compuestos aromáticos. Justifican su uso debido a la baja solubilidad en agua y alta en compuestos aromáticos, es autorizado para el procesamiento de alimentos y ampliamente usado en la manufactura de compuestos aromáticos.

Según su afinidad con el agua, los contactores a membrana pueden tener membranas hidrófobas, hidrofílicas y/o anfipáticas (comportamiento hidrófobo/hidrofílico). Para la extracción de butanol se emplean membranas hidrófobas, de manera que el agua de la solución ABE no ingrese dentro de ellas. Los materiales generalmente usados para su elaboración son el polipropileno (PP) y el polietileno (PE), los cuales aparte de hidrófobos son resistentes a solventes orgánicos ([Núñez & López, 2013](#)).

En el estudio de la transferencia de masa en un HFC comúnmente se desarrolla el modelado matemático del sistema, debido a que ello representa una herramienta económica y útil, al permitir el análisis de experimentos sin que éstos sean implementados. [Bocquet et al. \(2005\)](#), [Bocquet et al. \(2006\)](#), [Cabezas \(2011\)](#) y [Gabelman & Hwang \(1999\)](#) recomiendan desarrollar el modelo siguiendo la teoría de las resistencias en serie, es decir, asumir que durante la operación el soluto se encuentra con tres resistencias a la transferencia (dentro de las fibras y en las capas límite situadas por dentro y fuera de éstas), las cuales se describen por coeficientes individuales de transferencia de masa. Se consideran cuatro zonas: **I.** Capa límite de la fase de alimentación, **II.** Interfase generada por las dos fases, **III.** Interior de los poros y **IV.** Capa límite de la fase solvente. Adicionalmente, se asume que no hay acumulación de masa, con lo que el flujo de soluto es igual en todas las etapas (Ver Figura 2).

Figura 2. Esquematización de la teoría de resistencias en serie para un HFC que opera en co-corriente con la fase de alimentación (FA) por las fibras y la fase solvente (FS) por la carcasa.



Fuente: PermSelect. Membrane basics: Membrane gas separation. Disponible en Internet: <http://www.permselect.com/membranes> [modificada por los autores]

C_i representa concentración de soluto: C_1 en la fase de alimentación (FA); C_2 y C_3 en la interfase (son diferentes debido al reparto que se da sobre ésta y que está definido por el coeficiente de partición $P=C_3/C_2$); C_4 antes de cruzar la capa límite de la fase solvente (FS) y C_5 en la fase solvente (FS).

Este proyecto de investigación va dirigido hacia la evaluación y el estudio de la extracción líquido-líquido con membrana (ELLM), empleando un HFC comercial, para la recuperación de butanol a partir de soluciones ABE preparadas. La ELLM no es una técnica comúnmente estudiada para este fin y en los trabajos encontrados en revisión bibliográfica (Qureshi *et al.*, 1992; Matsumura & Märkl, 1996; Qureshi & Maddox, 2005), no se modela la operación.

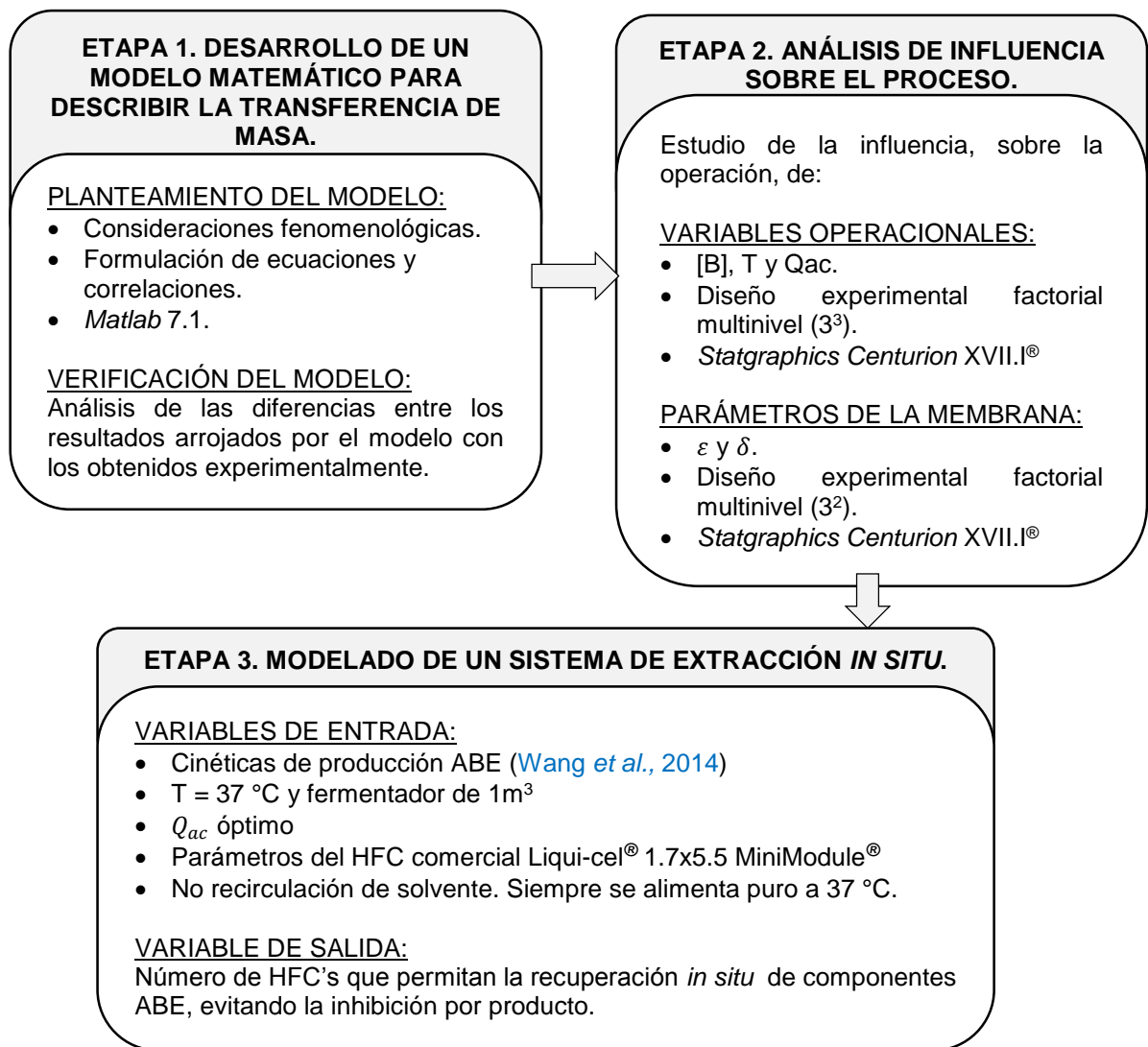
Con lo anterior se planteó como objetivo desarrollar y verificar un modelo matemático para describir la transferencia de masa en la operación, el cual fue

utilizado para realizar un análisis estadístico sobre la influencia de las variables operacionales y de los parámetros de la membrana sobre la operación. Finalmente, se propuso integrar al modelo las ecuaciones relacionadas con las cinéticas de fermentación ABE, buscando simular la recuperación *in situ* del butanol durante la fermentación, proyectando el sistema hacia la operación en continuo y a mayor escala.

2. METODOLOGÍA

La metodología propuesta para llevar a cabo el proyecto, consta de tres (3) etapas que se explican en la Figura 3

Figura 3. Propuesta metodológica para la realización de la investigación.



2.1. DESARROLLO DEL MODELO MATEMÁTICO

2.1.1. Planteamiento del modelo matemático: La configuración bajo la cual se modeló el sistema se presenta en la Tabla 2. El HFC considerado para el desarrollo del modelo está descrito en la Tabla 3.

Tabla 2. Configuración del HFC considerado para el modelo.

Configuración	Justificación
Fase solvente fluyendo por las fibras	- Mayor área para transferencia de masa (Bocquet <i>et al.</i> , 2006) - Menores pérdidas de presión por ser el solvente menos viscoso - Si se trabajara con soluciones reales se evitaría el taponamiento de fibras por la biomasa
Flujos en cocorriente	- A la escala del HFC modelado no hay diferencia significativa en la extracción debida a la disposición de los flujos (Muvdi, 2004) - Disminuir la complejidad de la solución numérica al evitar una etapa iterativa respecto a la disposición en contracorriente

Tabla 3. Características del HFC Liqui-Cel® ref: 1.7 x 5.5 MiniModule®. (Fuente: <http://www.liquicel.com/product-information/data-sheets.cfm>).

Parámetro	Medida	Parámetro	Medida
Diámetro interno de la fibra [m]	$2,2 \times 10^{-4}$	Número de fibras	7400
Diámetro externo de la fibra [m]	3×10^{-4}	Diámetro de poro [m]	3×10^{-7}
Longitud de las fibras [m]	0,12	Porosidad	0,4
Diámetro interno del módulo [m]	0,043	Tortuosidad	3,92
Superficie de contacto [m ²]	0,54	Material de la memb.	PP

Se tuvieron en cuenta las siguientes consideraciones (Gabelman y Hwang, 1999):

I. Estado estacionario; **II.** El equilibrio se logra en la interfase; **III.** Los parámetros de la membrana son constantes en todo el lumen de fibras; **IV.** La curvatura de la interfase no afecta significativamente la transferencia de masa, la distribución de soluto en los poros, ni el área interfacial; **V.** La transferencia de masa se encuentra completamente descrita por la teoría de resistencias en serie y se da sólo en los poros de la membrana y **VI.** Los fluidos son inmiscibles. Por otra parte, para este

sistema en específico, se asume que: **VII.** El sistema es isotérmico y **VIII.** Tanto la carcasa como las fibras contienen soluciones ideales.

Siguiendo la metodología de [Núñez *et al.* \(2014\)](#) se determinaron las expresiones para los coeficientes de partición, ajustando a una ecuación matemática los resultados de las pruebas realizadas bajo un diseño experimental factorial multinivel (2^2 + duplicado), cuyos factores y niveles fueron: temperatura (en adelante T) (niveles: 20–50; °C) y concentración inicial de butanol en la fase de alimentación (en adelante $[B]_{ac}^{inicial}$) (niveles: 2–20; kg/m³). En cada prueba se prepararon 65 mL de solución y se colocaron en contacto con 65 mL de solvente por 72 h; luego se analizó la concentración de soluto en cada fase y se estimó el coeficiente de partición.

2.1.2. Verificación del modelo propuesto: Se compararon las cinéticas de extracción generadas por el modelo con las obtenidas experimentalmente para soluciones ABE preparadas. Para la obtención de los datos experimentales se desarrolló un diseño experimental, que evaluó dos temperaturas (20 y 30 °C) a una concentración $[B]_{ac}^{inicial}$ de 20 kg/m³, con sus respectivos duplicados. Se escogieron las temperaturas considerando datos reportados para fermentaciones ABE ([Qureshi & Maddox, 2005](#)), y la concentración de butanol a la cual se presenta inhibición por producto (20 kg/m³) ([Kraemer *et al.*, 2011](#)).

Para garantizar sistema isotérmico, se emplearon tanques enchaquetados conectados a un baño termostatado. El pH se fijó en 5,5 según recomendaciones de [Núñez & López \(2013\)](#). Se comenzó cada prueba utilizando fase solvente nueva, asegurando la ausencia de trazas de compuestos ABE. Para preparar las soluciones ABE, las concentraciones iniciales de acetona y etanol fueron fijadas respecto a la de butanol, de acuerdo a un promedio de resultados experimentales presentado por [Núñez *et al.* \(2014\)](#) ($[A]=0,398 \cdot [B]$ y $[E]=0,109 \cdot [B]$). Por medio de pruebas preliminares se fijó el volumen de operación de la fase solvente (V_s) en 0,35

L (mínimo para llenar el circuito), el volumen de operación de la fase de alimentación (V_{ac}) en 5 L (para poder controlar la temperatura debido al tanque enchaquetado y al baño termostataado utilizados), el caudal de la fase de alimentación (en adelante Q_{ac}) en 0,6 L/min (para evitar daños en la membrana) y la duración de las pruebas de 5 h. Durante cada prueba se tomaron 6 muestras para construir las cinéticas. El HFC usado en la etapa experimental fue el descrito en la Tabla 3 (pág 25).

Siguiendo los hallazgos de [Núñez et al. \(2014\)](#), se propuso trabajar con tolueno como solvente, pero durante el desarrollo de las pruebas preliminares se encontró que éste es agresivo a la resina de empaquetamiento de las fibras (no reportada en la ficha técnica). La membrana nunca presentó inconvenientes por contacto con tolueno. En el Anexo A se muestra un HFC deteriorado en pruebas preliminares.

[Núñez et al. \(2014\)](#) encontraron coeficientes de partición inferiores para el hexano en comparación con el tolueno, pero se verificó que el hexano es menos agresivo para el HFC, además de ser utilizado industrialmente como agente de extracción; con lo cual, en el marco de este proyecto se decidió emplear hexano como solvente.

2.2. ANÁLISIS DE INFLUENCIA SOBRE EL PROCESO

Se estudió el efecto de algunos parámetros y variables sobre las concentraciones en equilibrio de butanol en ambas fases (en adelante $[B]_{ac}^{eq}$ y $[B]_s^{eq}$), flux de butanol permeado (en adelante N_B) y tiempo de estabilización del sistema (en adelante t_{eq}), utilizando el software *Statgraphics Centurion XVII.I*® (Versión de prueba).

2.2.1. Influencia de las variables operacionales: Se desarrolló un diseño experimental factorial multinivel (3^3). Los factores y niveles fueron: T (niveles: 20–

35–50; °C), Q_{ac} (niveles: 0,25–1,375–2,5; L/min) y $[B]_{ac}^{inicial}$ (niveles: 2–11–20; kg/m³). Los niveles de T y $[B]_{ac}^{inicial}$ se escogieron bajo el mismo criterio presentado en la sección 2.1.2. En la ficha técnica del HFC empleado (1.7 x 5.5 MiniModule®) se reporta que el máximo caudal permisible para las fibras es 2,5 L/min. Teniendo en cuenta que para los HFC la carcasa puede soportar caudales mayores que las fibras, se asume 2,5 L/min como el nivel superior de Q_{ac} ; el nivel inferior como uno diez veces menor a éste y el medio como el equidistante. Adicionalmente, no se consideró el efecto de la colmatación sobre el proceso. De este análisis se obtuvo el valor óptimo de cada variable involucrada en el rango fijado, con el objetivo de establecer las mejores condiciones de operación para el sistema en estudio.

2.2.2. Influencia de los parámetros de la membrana: Se desarrolló un diseño experimental factorial multinivel (2³). Los factores y niveles fueron: porosidad (en adelante ε) (niveles: 0,25–0,5–0,75) y espesor de membrana (en adelante δ) (niveles: 25–75,5–126; 10⁻⁶ m). Los niveles de ε fueron escogidos teniendo en cuenta que 0,25 es el valor reportado para el HFC Liqui-Cel X-40 (Bocquet *et al.*, 2006) (mínima encontrada en la literatura), el nivel superior se escogió como el promedio para 7 membranas planas reportadas por Benavides & Guevara (2010) y el nivel medio es el equidistante; actualmente, no es posible obtener membranas de fibra hueca con propiedades de planas, ya que éstas son más resistentes mecánicamente, sin embargo, se propone este ejercicio académico buscando establecer las mejores características al momento de diseñar una membrana para esta aplicación. Los niveles de δ se escogieron considerando que 25x10⁻⁶ m es el valor reportado para el HFC Celgard X-20 (Benavides & Guevara, 2010) (mínimo encontrado en la literatura), el nivel superior se escogió considerando el espesor que garantiza que el volumen ocupado por el lumen de fibras es equivalente al 90% del volumen de la carcasa en el HFC Liqui-Cel® ref: 1.7 x 5.5 MiniModule®; y el nivel medio es el equidistante. El diámetro externo de la fibra se calculó partiendo de δ y fijando el diámetro interno de la fibra del HFC Liqui-Cel® ref: 1.7 x 5.5. MiniModule®.

De este análisis se obtuvo el valor óptimo de cada parámetro de la membrana dentro del rango fijado y operando a las condiciones óptimas establecidas en el análisis presentado en la sección 2.2.1.

2.3. MODELADO DE UN SISTEMA DE EXTRACCIÓN *IN SITU*

Buscando evaluar de forma teórica la implementación de la técnica en continuo y a mayor escala, se planteó integrar al modelo propuesto las ecuaciones relacionadas con las cinéticas de fermentación ABE; buscando de esta manera simular la recuperación *in situ* del butanol durante la fermentación.

[Wang et al. \(2014\)](#) determinaron las cinéticas de producción de componentes ABE partiendo de la cepa *Clostridium acetobutylicum* ATCC824, con glucosa como sustrato (80 kg/m^3) en un fermentador agitado a 200 rpm, con temperatura de $37 \text{ }^\circ\text{C}$ y pH controlado entre 4,5 y 6. Además, se consideró: **I.** Fermentador de 1 m^3 , **II.** La concentración de sustrato se mantiene constante en el fermentador, **III.** El solvente siempre se alimenta puro al HFC a $37 \text{ }^\circ\text{C}$ y no se recircula evitando su saturación, **IV.** Q_{ac} se establece como el óptimo encontrado para el sistema en el análisis de la sección 2.2.1 y **V.** Las concentraciones de acetona, butanol y etanol para el inicio de la prueba en continuo se asumen como 3,25; 6,5 y $0,58 \text{ kg/m}^3$, respectivamente (a las 24,3 h de iniciada la fermentación *batch*), ya que éstas corresponden a las encontradas en el intermedio de la fase exponencial ([Wang et al., 2014](#)).

Se buscó obtener el número de módulos HFC's Liqui-Cel[®] ref: 1.7 x 5.5 MiniModule[®] (HFC modelado) que se requerirían para recuperar *in situ* los componentes ABE, evitando de esta manera la inhibición de la fermentación por producto.

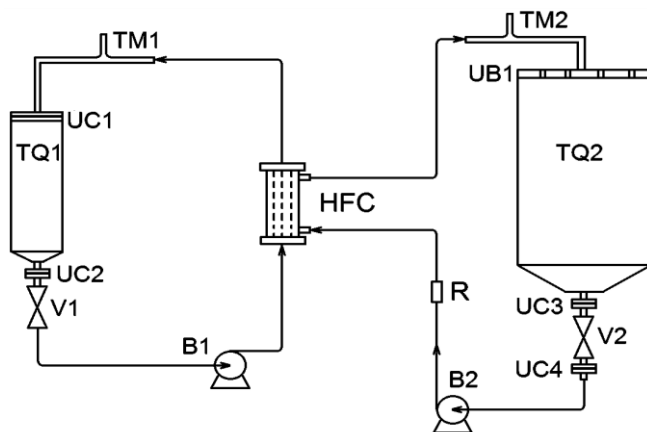
2.4. MÉTODOS EXPERIMENTALES Y DE ANÁLISIS

2.4.1 Materiales e insumos: Acetona J.T. BAKER al 99,7% p/p de pureza; Butanol J.T. BAKER al 99,8% p/p de pureza; Etanol J.T. BAKER al 99,9% p/p de pureza; Hexano MERCK al 98,5% p/p de pureza y HFC Liqui-Cel[®] ref: 1.7 x 5.5 MiniModule[®]

2.4.2 Piloto de ELLM empleado para los experimentos: La Figura 4 muestra el piloto empleado para la fase experimental, el cual resulta de la adaptación de uno de filtración (tangencial), disponible en el CICTA-UIS; para lo cual se diseñó el tanque enchaquetado y tapa TQ1/UC1 (para el solvente), los brazos donde se ubican los termopozos TM1/TM2, y la tapa UB1. El funcionamiento, y los protocolos de lavado, encendido y apagado del piloto se presentan en detalle en el Anexo B.

Figura 4. Piloto de extracción empleado para el estudio experimental.

Circuito de la fase solvente: UC1, TQ1, UC2, V1, B1, HFC, TM1.
Circuito de la fase de alimentación: UB1, TQ2, UC3, V2, UC4, B2, V3, R, HFC, TM2.



Símbolo	Elemento
B	Bomba
HFC	Contactor a membrana
R	Rotámetro
TM	Termopozo con tapa removible
TQ	Tanque enchaquetado
UB	Unión tipo brida
UC	Unión tipo clamp
V	Válvula
Equipo auxiliar	
BT	Baño termostatado

2.4.3 Métodos de cuantificación

Cromatografía de gases: Este método se usó para analizar las muestras en la fase solvente (Stoffers & Górak, 2013). El equipo utilizado es de AGILENT TECHNOLOGIES, de referencia 7890A. Se encuentra ubicado en las instalaciones del grupo de investigación CICTA-UIS y cuenta con una columna capilar HP-88 de 60 m y 0,25 mm de longitud y diámetro respectivamente; además de un detector de ionización de llama FID, con una fase estacionaria de (88% - cianopropil) – aril – polisiloxano. Se trabajó con temperatura de inyector de 250 °C y temperatura de detector en un rango entre 50 y 96 °C a una tasa de 3 °C/min y una duración de 15,333 min.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1. MODELADO MATEMÁTICO PARA DESCRIBIR LA TRANSFERENCIA DE MASA EN LA OPERACIÓN

En la Tabla 4 se muestran los balances de masa planteados y las ecuaciones constitutivas del modelo propuesto, las cuales se resolvieron usando el software *Matlab* 7.1. Las variables de entrada al modelo son: la concentración $[B]_{ac}^{inicial}$, el caudal Q_{ac} y la temperatura T . Como variables de salida se tienen: las concentraciones de los componentes ABE en el tiempo (en ambas fases) y el tiempo para alcanzar el equilibrio (t_{eq}). Todos los valores fueron trabajados en el sistema internacional de medidas.

Se realizaron cálculos preliminares que permitieron determinar que la densidad (ρ) y viscosidad (μ) de la fase de alimentación y solvente pueden aproximarse a las del agua y hexano para una misma temperatura, respectivamente, lo cual es posible debido a que, a las condiciones evaluadas, son soluciones diluidas. Se evaluó el porcentaje de variación de dichas propiedades a dos concentraciones $[B]_{ac}^{inicial}$ (2 y 20 kg/m³) para 20 y 50 °C, encontrándose errores máximos en la ρ de 0,64% para la fase de alimentación y 1,28% para la fase solvente; y en la μ de 0,47% para la fase de alimentación FA y 3,28% para la fase solvente. De esta manera, las expresiones para ρ y μ de todas las sustancias involucradas en el proceso se aproximaron a un polinomio en función de la temperatura, en el rango de temperaturas estudiado (Ver ecuaciones constitutivas III –Tabla 4–). Los valores de estas propiedades fisicoquímicas fueron tomados del sitio web del *Dortmund Data Bank Software & Technology* (<http://www.ddbst.com/calculation.html>).

Tabla 4. Sistema de ecuaciones para el modelamiento de la transferencia de masa para un HFC en co-corriente con la fase solvente por las fibras.

Tipo de ecuación	Descripción		Ecuación	Fuente
Balances de masa	Tanque	FA	$\frac{d(\rho_W V_{tac})}{dt} = -N \cdot A_{ext}$	Autores
		FS	$\frac{d(\rho_H V_{ts})}{dt} = N \cdot A_{int}$	
	A lo largo de la membrana	Carcasa	$\frac{dm_{ac}}{dz} = -N \cdot (2\pi\epsilon r_{ext})$	
		Fibras	$\frac{dm_s}{dz} = N \cdot (2\pi\epsilon r_{ext})$	
	Flux permeado [kg/m ² s]		$N = \frac{C_1 - (C_5/P)}{R}$	a*, b*, c*, d*
	Capa límite	FA	$N = N_{ac} = A_{ext} k_{ac} (C_1 - C_2)$	
		FS	$N = N_s = A_{int} k_s (C_4 - C_5)$	
	Membrana		$N = N_m = A_{mi} k_m (C_3 - C_4)$	
	Resistencia a la transferencia de masa [s/m]		$R = \frac{1}{k_{ac}} + \frac{1}{P \cdot k_m \cdot (d_{lm}/d_{ex})} + \frac{1}{P \cdot k_s \cdot (d_{int}/d_{ext})}$	
	Coeficiente de partición		$P = \frac{C_3}{C_2}$	
Constitutivas I: Coeficientes de transferencia de masa [m/s]	Capa límite FA		$k_{ac} = \frac{Sh_{ac} \cdot D_{B,W}}{d_h}$	a*, c*, d*
	Membrana		$k_m = \frac{\epsilon}{\tau} \cdot \frac{D_{B,H}}{\delta}$	
	Capa límite FS		$k_s = \frac{Sh_s \cdot D_{B,H}}{d_{int}}$	

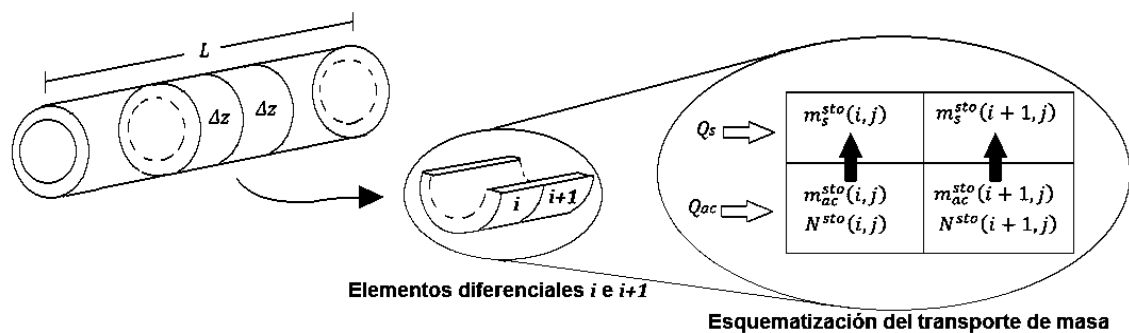
Tabla 4. Continuación

Constitutivas II: Números adimensionales	FA	Reynolds	$Re = \frac{\rho_W \cdot v_{ac} \cdot d_h}{\mu_W}$		a*, e*
		Schmidt	$Sc = \frac{\rho_W \cdot D_{B,W}}{\mu_W}$		
		Sherwood	$Sh_{ac} = 0,32Re^{0,61}Sc^{0,33}$		d*
	FS	Graetz	$Gz = \frac{(d_{int})^2 \cdot v_s}{D_{B,H} \cdot L}$		a*
		Sherwood	$Gz < 6$	$Sh_s = 0,5Gz$	
	$Gz \geq 6$		$Sh_s = 1,62Gz^{1/3}$		
	Velocidad de flujo [m/s]	FA	$v_{ac} = \frac{Q_{ac}}{\pi \left(\frac{d_{im}}{2}\right)^2}$		Autores
FS		$v_s = \frac{Q_s}{\pi N_f \left(\frac{d_{int}}{2}\right)^2}$			
Diámetro hidráulico del módulo [m]		$d_h = \sqrt{\left(\frac{d_{im}}{2}\right)^2 - N_f(r_{ext})^2}$			
Constitutivas III: Propiedades físicoquímicas y Coeficientes	Densidad [kg/m ³]	Agua	$\rho_W = 0,0181T^2 - 1,2768T + 1016,6$		e*
		Acetona	$\rho_A = -0,0013T^2 - 1,0401T + 812,57$		
		Butanol	$\rho_B = -0,0009T^2 - 0,7439T + 825,01$		
		Etanol	$\rho_E = 0,000, T^2 - 0,8569T + 806,54$		
		Hexano	$\rho_H = -0,002T^2 - 1,0567T + 679,73$		
	Viscosidad [Pa·s]	Agua	$\mu_W = 0,25 \times 10^{-6}T^2 - 0,33 \times 10^{-4}T + 0,00156$		Autores
		Hexano	$\mu_H = 0,16 \times 10^{-7}T^2 - 0,32 \times 10^{-5}T + 0,324 \times 10^{-3}$		
	Coeficiente de difusión [m ² /s]		$D_{ab} = 1,173 \times 10^{-16} \frac{(\varphi_b M_b)^{1/2} T}{\mu_b V M_a^{0,6}}$		e*
	Coeficiente de partición	Acetona	$P_A = -0,113704 - 6,514 \times 10^{-4} C_1 T + 0,0172157 C_1 + 0,00651852 T$		Autores
		Butanol	$P_B = 0,240679 + 4,01587 \times 10^{-5} T^2 - 2,33984 \times 10^{-5} C_1^3 + 3,11 \times 10^{-4} T C_1$		
Etanol		$P_E = 0$			

(Fuente: a*: Gabelman & Hwang, 1999; b*: Cabezas, 2011; c*: Bocquet et al., 2005; d*: Bocquet et al., 2006; e*: Geankoplis, 1998).

Las ecuaciones diferenciales que describen la transferencia de masa a lo largo de la membrana (Ver Figura 5) y en el tiempo, fueron resueltas por diferencias finitas de primer orden. Para ello debió definirse el número de elementos finitos l (y con esto la longitud de cada elemento Δz) y la duración de cada corrida en el tiempo t_R .

Figura 5. Esquema de resolución para las ecuaciones diferenciales que describen la transferencia de masa a lo largo de la membrana.



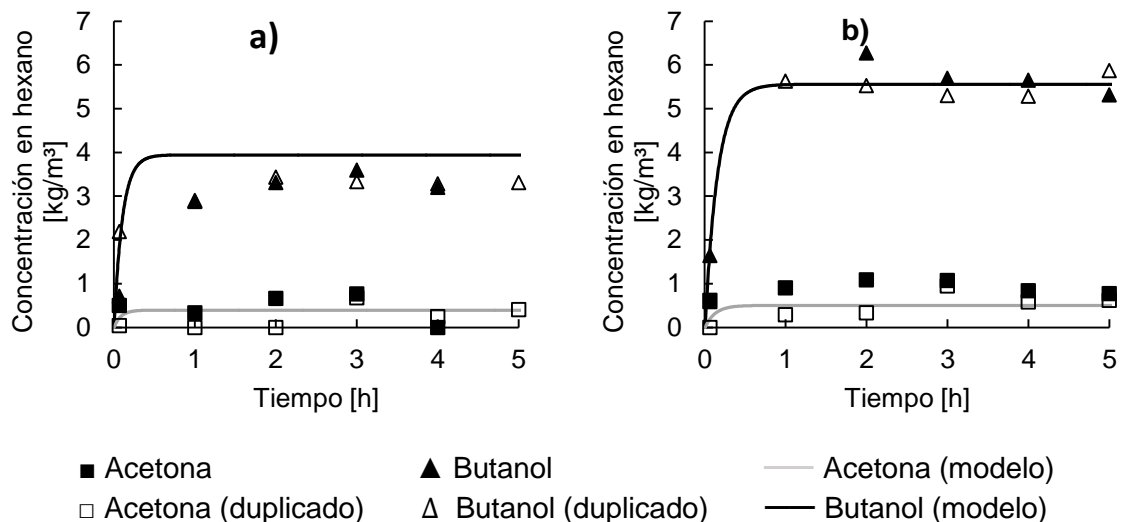
Para estimar el valor de l se resolvieron los balances de masa a lo largo de la membrana para un solo ciclo de pasaje (t_R) de ambas fases por el HFC y se evaluó la concentración de butanol en hexano a la salida; se encontró que para l superior a 120, la concentración de butanol no variaba más del 0,02% en su valor, asumiendo de esta manera $l=120$, y teniendo en cuenta que la longitud de la membrana es 0,12 m, $\Delta z=1 \times 10^{-3}$ m. Para estimar el valor de t_R se consideró al tiempo de residencia de la fase solvente igual al de la fase de alimentación. El caudal de la fase solvente (Q_s) fue calculado para que se cumpla la anterior condición, debido a que de esta manera se garantiza que se puedan resolver simultáneamente los balances de masa en el tiempo para las dos fases. En el Anexo C se presenta el diagrama de flujo para la resolución numérica del modelo propuesto.

3.2. VERIFICACIÓN DEL MODELO EMPLEANDO DATOS EXPERIMENTALES

La Figura 6 muestran las cinéticas de extracción obtenidas con el modelo propuesto y las obtenidas experimentalmente para la acetona y el butanol. No se consideró la del etanol ya que no se evidenció extracción (coeficiente de partición cercano a cero).

Es importante señalar que una condición establecida para la solución del modelo en el tiempo era igualar los tiempos de residencia de ambas fases en el HFC. Experimentalmente, el valor de Q_s de 0,18 L/min, estimado a partir de Q_{ac} de 0,6 L/min (establecido en pruebas preliminares), no fue suficiente para vencer la caída de presión dentro de las fibras; obligando a aumentar Q_s hasta 0,5 L/min.

Figura 6. Cinéticas de extracción experimentales ($Q_{ac}=0,6$ y $Q_s=0,5$ L/min) y las obtenidas por el modelo ($Q_{ac}=0,6$ y $Q_s=0,18$ L/min) a $[B]_{ac}^{inicial} = 20$ kg/m³, pH=5,5, $V_{ac}=5$ L, $V_s=0,35$ L y a) $T = 20^\circ\text{C}$ y b) $T = 30^\circ\text{C}$.



Analizando la Figura 6 se puede afirmar que el modelo se ajusta convenientemente a la tendencia de los datos experimentales, a excepción de los datos obtenidos para el butanol a 20°C. Las diferencias entre los valores de estabilización están relacionados directamente con el coeficiente de partición, el cual fue incluido en el modelo a partir de una expresión empírica que consideró la dependencia de dicho coeficiente en función de la concentración y la temperatura. Sin embargo, esta expresión se obtuvo a partir de un diseño experimental factorial 2² + duplicado. Futuros trabajos deberán mejorar dicho modelo a partir de un diseño experimental más robusto, considerando un mayor número de niveles en las variables.

En cuanto a los tiempos de estabilización, en la Tabla 5 se presentan valores para t_{eq} obtenidos experimentales y predichos por el modelo para la acetona y el butanol en cada prueba. De dichos datos se puede observar que el modelo estima que el proceso de extracción debería ser más rápido.

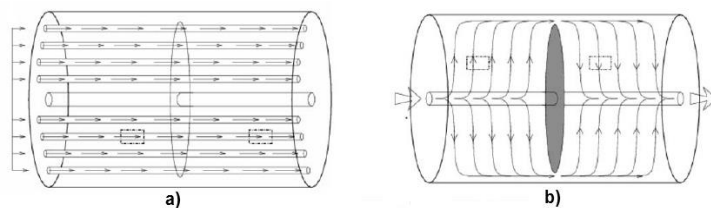
Tabla 5. Tiempos de estabilización experimentales y predichos por el modelo para la acetona y el butanol en cada prueba.

		Acetona	Butanol
20 °C	Experimental	< 60 min	< 60 min
	Modelo	29,73 min	35,49 min
30 °C	Experimental	< 60 min	< 60 min
	Modelo	28,80 min	34,93 min

Esta diferencia de valores se pudo presentar si se considera que el valor de Q_s utilizado por el modelo y el trabajado experimentalmente es diferente. Además, el modelo asume que todas las fibras se encuentran lo suficientemente separadas para estar en contacto con la fase de alimentación (en movimiento) que pasa por la carcasa. En la realidad esto se cumple parcialmente, ya que las fibras se encuentran empaquetadas de tal manera que no facilitan el flujo dentro del lumen de fibras; disminuyendo la transferencia de masa al interior de éste (difusión); y haciendo más lento el proceso de extracción.

Buscando eliminar este problema algunos fabricantes ofrecen HFC's que operan con flujo cruzado como el empleado por Bocquet *et al.* (2006). En este tipo de módulos, el fluido de la carcasa se mueve radialmente (Ver Figura 7), mejorando el contacto del fluido que pasa por la carcasa con las fibras; y favoreciendo fenómenos de transferencia convectivos.

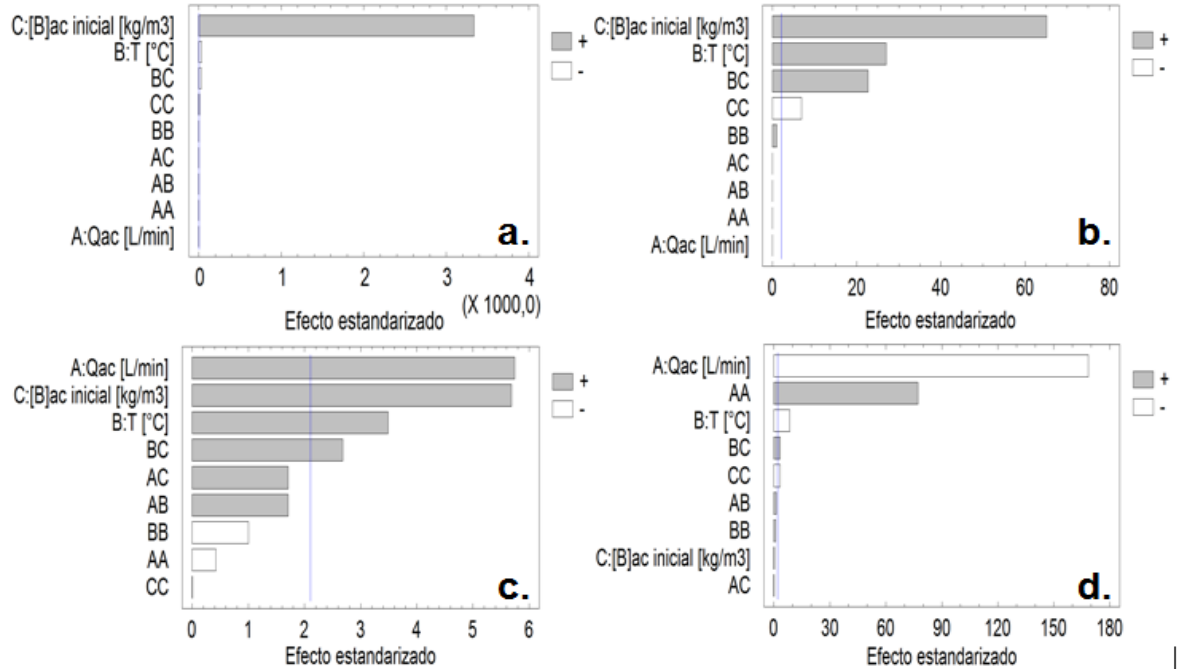
Figura 7. Representación de la trayectoria seguida por los fluidos dentro del contactor a membrana Liqui-Cel® X-40 operado por Bocquet *et al.* (2006): a) Al interior de las fibras, b) Del lado de la carcasa.



3.3. ESTUDIO DE INFLUENCIA DE LAS VARIABLES OPERACIONALES SOBRE EL PROCESO

Con el software *Statgraphics Centurion XVII.1*® y el diseño experimental planteado en la sección 2.2.1, se realizó el análisis estadístico para analizar la influencia de T , la concentración $[B]_{ac}^{inicial}$ y el caudal Q_{ac} sobre las concentraciones $[B]_{ac}^{eq}$ y $[B]_s^{eq}$, el flux N_B y el tiempo t_{eq} . En la Figura 8 se muestran los diagramas de Pareto obtenidos del análisis estadístico. Es importante recordar que las concentraciones iniciales de acetona y etanol se fijaron respecto a la de butanol (Ver Sección 2.1.2), con lo cual los efectos para la acetona serán los mismos que los encontrados para el butanol, pero con magnitud diferente (corroborado numéricamente).

Figura 8. Diagramas de Pareto para el estudio de influencia de variables operacionales, usando el HFC Liqui-Cel® ref: 1.7 x 5.5 MiniModule®. a) $[B]_{ac}^{eq}$, b) $[B]_s^{eq}$, c) N_B y d) t_{eq} .



De estos diagramas se observa que $[B]_{ac}^{inicial}$ presenta efecto significativo positivo sobre $[B]_{ac}^{eq}$, $[B]_s^{eq}$ y N_B . Del mismo análisis estadístico se encontró que ante una variación en $[B]_{ac}^{inicial}$ (de 2 a 20 kg/m^3) se obtiene un aumento de 17,59 kg/m^3 (11,14 %) en $[B]_{ac}^{eq}$; de 5,88 kg/m^3 (9,64%) en $[B]_s^{eq}$ y de $23,33 \times 10^{-6} kg/m^2s$ (217,63%) en N_B (en el Anexo D se encuentran las gráficas de efectos individuales obtenidas igualmente en el análisis estadístico). Lo anterior es acorde con los resultados obtenidos por Núñez *et al.* (2014) y se explica ya que al aumentar la disponibilidad de masa de butanol, aumenta el gradiente de concentración entre las fases, lo que incrementa el flux permeado y además desplaza la estabilización del sistema hacia niveles superiores de concentración (Núñez *et al.*, 2014). Sin embargo, no se afecta significativamente t_{eq} ya que el efecto del aumento en la disponibilidad de butanol se compensa con el incremento en N_B .

Por otra parte, también se observa que la temperatura tiene un efecto significativo positivo sobre $[B]_s^{eq}$ y N_B , y negativo sobre $[B]_{ac}^{eq}$ y t_{eq} . Del análisis estadístico se encontró que un incremento en la temperatura (de 20 a 30°C), genera una disminución de $-0,17 \text{ kg/m}^3$ (1,56%) en $[B]_{ac}^{eq}$, un aumento de $2,44 \text{ kg/m}^3$ (83,95%) en $[B]_s^{eq}$, de $1,43 \times 10^{-5} \text{ kg/m}^2\text{s}$ (122,54%) en N_B y una disminución de $-2,85 \text{ min}$ (12,93%) en t_{eq} . Estos efectos se pueden explicar ya que al aumentar la temperatura se incrementa el coeficiente de partición, moviendo el equilibrio hacia niveles más altos de concentración del lado de la fase solvente (Núñez *et al.*, 2014); además se reduce la viscosidad y aumenta la densidad de los fluidos involucrados en el proceso, lo que aumenta los coeficientes de transferencia de masa, incrementándose el flux, y por ende, la cinética del proceso mejora (disminuye t_{eq}).

Finalmente, de los diagramas de Pareto se observa que el caudal Q_{ac} presenta efecto significativo positivo sobre N_B y negativo sobre t_{eq} . Del análisis estadístico se encontró que para un incremento en el Q_{ac} (de 0,25 a 2,5 L/min) se tiene un aumento de $58,66 \times 10^{-6} \text{ kg/m}^2\text{s}$ (64,20%) sobre N_B y una disminución de $-56,14 \text{ min}$ (79,36%) en t_{eq} . Lo anterior puede explicarse bajo los hallazgos de Bocquet *et al.* (2005), considerando que el caudal es una variable que afecta la cinética de la extracción, mas no el equilibrio; por lo tanto, no debe afectar las concentraciones finales del proceso. Por otra parte, al aumentar Q_{ac} se disminuye la resistencia a la transferencia de masa, aumentando de esta manera N_B y este aumento hace más rápida la extracción, reduciendo t_{eq} .

Por medio de *Statgraphics Centurion XVII.I*® también se realizó la optimización, buscando la mejor combinación de las variables estudiadas, dentro del rango experimental propuesto, buscando maximizar N_B y $[B]_s^{eq}$ y minimizar t_{eq} y $[B]_{ac}^{eq}$. En la Tabla 6 se muestran los valores encontrados. El óptimo de $[B]_{ac}^{inicial}$ representa el

valor que compensa los efectos positivos sobre t_{eq} y $[B]_{ac}^{eq}$, teniendo en cuenta que la optimización buscó minimizar estas variables de salida. Los óptimos encontrados para T y Q_{ac} corresponden a los valores máximos del rango evaluado, ya que según el análisis estadístico realizado, se confirmó que los efectos de estas variables tienden a minimizar t_{eq} y $[B]_{ac}^{eq}$ y maximizar N_B y $[B]_s^{eq}$; con lo cual a medida crecen en magnitud se beneficia el proceso.

Tabla 6. Condiciones óptimas estimadas por *Statgraphics Centurion XVII.I*® para el estudio de influencia de variables operacionales.

Variable de entrada	Óptimo	Variable de salida	Óptimo
$[B]_{ac}^{inicial}$ [kg/m ³]	12,90	$[B]_{ac}^{eq}$ [kg/m ³]	12,47
T [° C]	50	$[B]_s^{eq}$ [kg/m ³]	6,21
Q_{ac} [L/min]	2,5	N_B [kg/m ² s]	$4,54 \times 10^{-5}$
		t_{eq} [min]	13,79

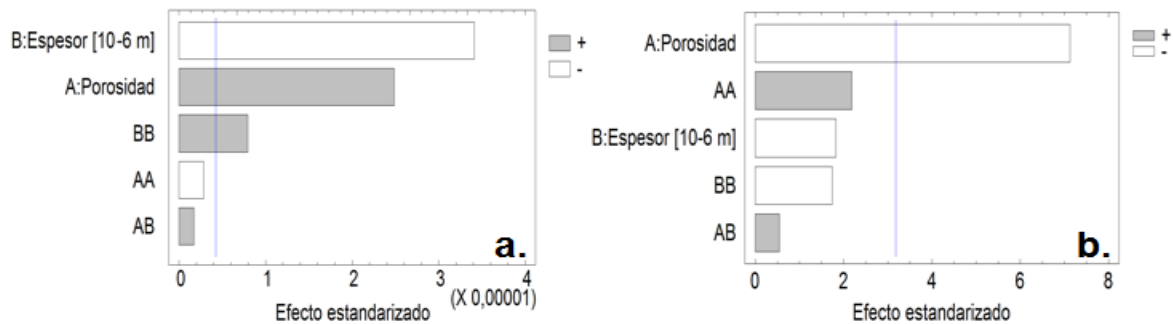
3.4. ESTUDIO DE INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DE LA MEMBRANA SOBRE EL PROCESO

Empleando el software *Statgraphics Centurion XVII.I*® y el diseño experimental planteado en la sección 2.2.2 se realizó el análisis estadístico para analizar la influencia de ε y el espesor δ sobre el flux N_B y el tiempo t_{eq} . No se realizó el análisis de influencia de estos parámetros sobre las concentraciones $[B]_{ac}^{eq}$ y $[B]_s^{eq}$ debido a que a través del modelo se confirmó la no dependencia entre estas variables. En la Figura 9 se muestran los diagramas de Pareto obtenidos.

De estos diagramas se observa que ε presenta efectos positivo y negativo, sobre N_B y t_{eq} , respectivamente. De las gráficas de efectos individuales obtenidas del mismo análisis estadístico (no presentadas) se encontró que un incremento de 0,5 (de 0,25 a 0,75) en ε induciría un aumento de $22,78 \times 10^{-6}$ kg/m²s (97,7%) en N_B y una disminución de -14,18 min (63,8%) en t_{eq} (en el Anexo E se encuentran las

gráficas de efectos individuales obtenidas igualmente en el análisis estadístico). [Bocquet et al. \(2005\)](#) determinaron que la resistencia en la capa límite de ambas fases no se ve afectada por ε , sin embargo, un aumento de este parámetro disminuye la resistencia de la membrana a la transferencia debido a que el área interfacial se incrementa, con lo cual se reduce la resistencia global; aumentando el flux y favoreciendo la cinética de extracción, es decir, que se disminuye t_{eq} .

Figura 9. Diagramas de Pareto para el estudio de influencia de los parámetros de la membrana, fijando las condiciones óptimas encontradas. a) N_B y b) t_{eq} .



Por otra parte, de los diagramas de Pareto también se observa que el espesor δ (bajo las condiciones evaluadas) presenta efecto significativo negativo sobre el flux N_B . Lo anterior se explica ya que al aumentar δ , se incrementa el espacio que debe atravesar el soluto para ir de un lado a otro de la membrana, de tal manera que la resistencia a la transferencia aumenta y por ende el flux disminuye. El efecto no significativo sobre t_{eq} , bajo las condiciones evaluadas, se debe a que un aumento en el espesor induce un aumento tanto en el área interfacial (disminución de t_{eq}) como en la resistencia (aumento de t_{eq}), de tal manera que los efectos sobre t_{eq} se contrarrestan. De los diagramas de efectos individuales se observa que para un incremento de 101×10^{-6} m en δ (de 25×10^{-6} a 126×10^{-6} m) se tiene una disminución de $-68,76 \times 10^{-6}$ kg/m²s (116,8%) en el flux N_B y de $-3,63$ min (35,7%) en t_{eq} .

Por medio de *Statgraphics Centurion XVII.I*® también se realizó la optimización, buscando la mejor combinación de las variables estudiadas, dentro del rango propuesto, buscando maximizar N_B y minimizar t_{eq} . En la Tabla 7 se muestran los valores encontrados. El óptimo encontrado para ε corresponde al máximo valor considerado en el diseño experimental, dado que cuando este parámetro aumenta, se incrementa N_B y disminuye t_{eq} . Por otra parte, el óptimo de δ corresponde al mínimo valor evaluado, ya que mientras éste disminuye, también lo hacen N_B y t_{eq} .

Tabla 7. Condiciones óptimas estimadas por *Statgraphics Centurion XVII.I*® para el estudio de influencia de parámetros de la membrana.

Variable de entrada	Óptimo	Variable de salida	Óptimo
ε	0,75	N_B [kg/m ² s]	$6,70 \times 10^{-5}$
δ [10 ⁻⁶ m]	25	t_{eq} [min]	6,19

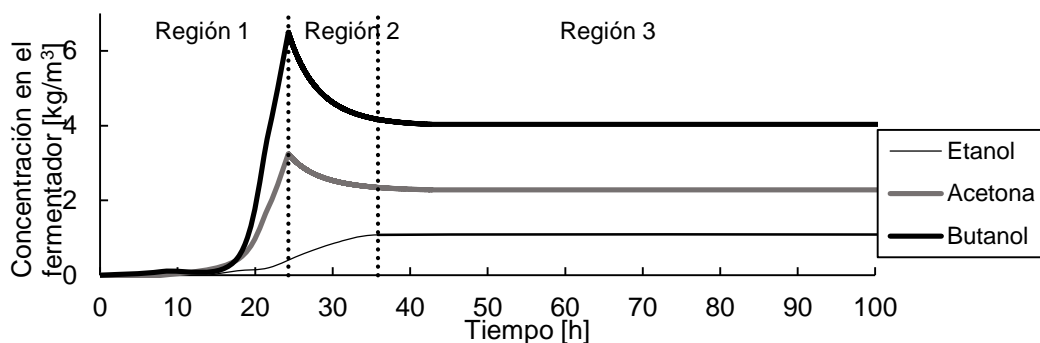
3.5. MODELADO DE LA ELLM PARA LA EXTRACCIÓN *IN SITU* DE BUTANOL

Se integraron al modelo las ecuaciones relacionadas con las cinéticas de fermentación ABE obtenidas de la literatura (Ver Anexos F y G), buscando determinar teóricamente el número de módulos Liqui-Cel® ref: 1.7 x 5.5 MiniModule® (HFC modelado) que permitiera la recuperación *in situ* de butanol y acetona (se encontró que esta técnica no permite recuperar el etanol de la solución producida), en un fermentador de 1 m³, utilizando la cepa *Clostridium acetobutylicum* ATCC824. Los HFC considerados se modelaron en paralelo ya que, según [Núñez et al. \(2014\)](#), de esta manera se garantizan mayores gradientes de concentración en ambos lados de la membrana, lo que minimiza el tiempo de estabilización del sistema. Para efectos de modelado se asumieron las consideraciones descritas en la sección 2.3.

Se encontró que utilizando tres HFC, la concentración $[B]_{ac}$ en el fermentador lograría estabilizarse en 4,03 kg/m³. Lo cual es conveniente para el proceso, ya que

4,5 kg/m³ es la condición a la cual la velocidad de producción de butanol es máxima (Wang *et al.*, 2014). En la Figura 10 se muestra la evolución en el tiempo de la concentración de los componentes ABE en el fermentador. La región 1 corresponde al inicio de la fermentación (*batch*) y va hasta 24,28 h, dado que en este tiempo la fermentación se encuentra en la mitad de su fase exponencial. A partir de allí inicia la región 2, que corresponde a la etapa de extracción *in situ* de acetona y butanol (ELLM). Esta etapa llega a 35,83 h, que es hasta donde se tiene información de la cinética de producción de etanol (correspondiente a una concentración de etanol de 1,08 kg/m³). Finalmente, se presenta la región 3, la cual es un ejercicio académico que plantea la hipótesis de que el etanol es extraído a partir de las 35,83 h mediante otra técnica, como por ejemplo la destilación con membranas, manteniendo así la concentración de 1,08 kg/m³ constante. Esta consideración tiene validez si se tiene en cuenta el trabajo reportado por Chamorro *et al.* (2014), en donde se acoplaron fermentación etanólica y destilación membranaria (DM) con gas de arrastre con el fin de extraer *in situ* el etanol producido, encontrando una permeabilidad promedio de 140 g/h con un contenido de etanol promedio de 8% p/p (para la región 3 se tiene una producción de etanol de 38 g/h). Este trabajo y otros realizados por el grupo de investigación CICTA-UIS sobre esta técnica (Benavides *et al.*, 2013; Cotamo *et al.*, 2015) confirman la posibilidad de utilizar DM para la recuperación *in situ* del etanol.

Figura 10. Evolución en el tiempo de la concentración de los componentes ABE en el fermentador.



Shao & Chen (2015) evaluaron la fermentación de componentes ABE con la misma cepa, temperatura y sustrato durante 168 h, encontrando una concentración máxima de etanol de 1,5 kg/m³, sin que ésta afectara la producción de butanol y acetona; con lo cual se garantiza que en 1,08 kg/m³ el proceso no llega a la inhibición por etanol. Tomando en cuenta que cada HFC modelado cuenta con una superficie de contacto de 0,54 m², el sistema propuesto (3 HFC en paralelo) requiere de un área de solo 1,62 m². Buscando evitar los inconvenientes debidos al empaquetamiento de las fibras presentados en la sección 3.2, se recomiendan dos opciones: **I.** Emplear un HFC con flujo cruzado o **II.** Evaluar la opción de implementar un módulo de tipo *plate and frame*, ya que éste garantiza el contacto con toda la superficie membranaria.

4. CONCLUSIONES

Se propuso un modelo matemático semiempírico para describir la transferencia de masa en la ELLM y se compararon los datos predichos por éste con los obtenidos experimentalmente. El modelo se ajustó a la tendencia experimental, prediciendo convenientemente tanto tiempos de estabilización (35,49 min a 20 °C y 34,93 min a 30 °C, para la extracción de butanol), como concentraciones en equilibrio ($[B]_{ac}^{eq}=3,94 \text{ kg/m}^3$ a 20 °C y $[B]_{ac}^{eq}=5,56 \text{ kg/m}^3$ a 30 °C). Sin embargo, es necesario mejorar el modelo matemático en términos del coeficiente de partición para el butanol.

Por medio del software *Statgraphics Centurion XVII.I*® se llevó a cabo el estudio de la influencia de las variables operacionales (T, $[B]_{ac}^{inicial}$ y Q_{ac}) sobre el proceso, y se estimaron las condiciones óptimas que favorecen la operación (50 °C; 12,90 kg/m^3 y 2,5 L/min, respectivamente). Adicionalmente, se estudió la influencia de dos parámetros de la membrana, ε y δ , encontrándose que para valores de 0,75 y 25×10^{-6} m, respectivamente, se favorece la extracción.

Se realizó el modelado de un sistema de extracción *in situ* en el cual se acoplaron las cinéticas de fermentación ABE y tres módulos HFC's Liqui-Cel® ref: 1.7 x 5.5 MiniModule® dispuestos en paralelo. Se encontró que a las condiciones de fermentación, con el uso de 3 HFC se estabilizan las concentraciones de butanol y acetona en 4,03 y 2,28 kg/m^3 , respectivamente (técnica no selectiva para el etanol), lo cual es conveniente tomando en cuenta que la condición de máxima velocidad de producción de butanol es cuando la concentración es de 4,5 kg/m^3 .

Se logró avanzar en el estudio de la técnica ELLM, dado que se cuenta con un modelo matemático que describe la transferencia de masa en la operación; las variables operacionales y parámetros de la membrana que optimizan la operación para el rango de valores estudiados, y una primera aproximación hacia un escenario para la extracción *in situ* de acetona y butanol proyectando la operación a mayor escala y en continuo.

5. RECOMENDACIONES

Con el objetivo de mejorar las ecuaciones para los coeficientes de partición, se recomienda considerar un diseño experimental más robusto, con más niveles intermedios en las variables consideradas. De esta manera, se contaría con mayor información sobre el equilibrio del sistema en los niveles intermedios.

Considerando los inconvenientes presentados en pruebas preliminares, se recomienda implementar esta operación con un HFC cuyos materiales constitutivos sean resistentes al contacto con tolueno, buscando evaluar un solvente más selectivo para el butanol, según los hallazgos de [Núñez et al. \(2014\)](#). Así mismo, implementar un HFC que opere con flujo cruzado, buscando mejorar la transferencia en todo el lumen de fibras.

Tomando en cuenta que actualmente en el grupo de investigación CICTA-UIS se está evaluando la opción de diseñar e implementar un módulo membranario de tipo *plate and frame*. Se recomienda para futuros trabajos evaluar la ELLM para la extracción de butanol con dicho módulo membranario.

Para futuros trabajos se recomienda evaluar la ELLM empleando soluciones reales, de tal manera que se consideren aspectos como la colmatación de membranas por microorganismos provenientes del caldo de fermentación.

Dado que la ELLM no es selectiva hacia el etanol, se recomienda estudiar la técnica destilación membranaria (DM) para su extracción, acoplando al fermentador ambos

sistemas de extracción (ELLM + DM) para la recuperación *in situ* de los componentes ABE.

Se recomienda el estudio de una etapa posterior para la recuperación del solvente con el fin de recircularlo al proceso.

CITAS

ABDEHAGH N., TEZEL F., THIBAUT J (2014). Separation techniques in butanol production: Challenges and developments. *Biomass and Bioenergy*, 60, 222–246.

BENAVIDES O., GUEVARA C., BARÓN F., BARAJAS C., ORTIZ R., TORRESTIANA B., MUVDI C (2013). Vacuum membrane distillation: modeling and analysis for recovery of ethanol from ethanol/water solutions. *CT&F – Ciencia, Tecnología y Futuro*, 5, 47-60.

BENAVIDES O. & GUEVARA C (2010). Planteamiento de un modelo matemático para la transferencia de masa en el proceso de concentración de etanol utilizando destilación con membranas. Tesis de pregrado (Ingeniería Química). Universidad Industrial de Santander.

BOCQUET S., TORRES A., SANCHEZ J., RIOS G., ROMERO J (2005). Modeling the mass transfer in solvent-extraction processes with hollow fiber membranes. *American Institute of Chemical Engineering Journal*, 51, 1067–1079.

BOCQUET S., VILADOMAT F., MUVDI C., SANCHEZ J., ATHES V., SOUCHON I (2006). Membrane-based solvent extraction of aroma compounds: Choice of configurations of Hollow fiber modules based on experiments and simulation. *Journal of Membrane Science*, 281, 358–368.

CABEZAS R (2011). Separación de productos de fermentación ABE mediante extracción supercrítica complementada con un contactor de membranas. Tesis de maestría (M.Sc. in Chemical engineering). Universidad de Santiago de Chile.

COTAMO R., BARÓN F., MUVDI C (2015). Operating conditions influence on VMD and SGMD for ethanol recovery from aqueous solutions. CT&F – Ciencia Tecnología y Futuro, aprobado para publicación.

CHAMORRO E., SÁNCHEZ E., MUVDI, C (2014). Estudio de las etapas de fermentación y destilación con membranas acopladas para la producción de etanol en continuo, utilizando experimentación y simulación. Universidad San Buenaventura.

DEMAIN A (2009). Biosolutions to the energy problems. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, 36, 319–332.

DORTMUND DATA BANK SOFTWARE & SEPARATION TECHNOLOGY.
<<http://www.ddbst.com/calculation.html>>. Citado: 15 de agosto de 2015.

DRIOLI E., CRISCUOLI A., CURCIO E (2006). Membrane contactors: fundamentals, applications and potentialities. Elsevier.

GABELMAN A., HWANG S (1999). Hollow fiber membrane contactors. Journal of Membrane Science, 159, 61–106.

GARCÍA V., PÄKKILÄ J., OJAMO H., MUURINEN E., KEISKI R (2011). Challenges in biobutanol production: How to improve the efficiency?. *Renewable and Sustainable Reviews*, 15, 964–980.

GEANKOPLIS C (1998). *Procesos de transporte y operaciones unitarias*. Tercera edición. Continental S.A. México.

HA S., MAI N., KOO Y (2010). Butanol recovery from aqueous solutions into ionic liquids by liquid-liquid extraction. *Process Biochemistry*, 45, 1899–1903.

HEITMANN S., KRINGS J., KREIS P., LENNERT A., PITNER W., GÓRAK A., SCHULTE M (2012). Recovery of n-butanol using ionic liquid-based pervaporation membranes. *Separation and Purification Technology*, 97, 108–114.

JIN C., YAO M., LIU H., LEE C., JI J (2011). Progress in the production and application of n-butanol as a biofuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 4080–4106.

KRAEMER K., HARWARDT A., BRONNEBERG R., MARQUARDT W (2011). Separation of butanol from acetone-butanol-ethanol fermentation by a hybrid extraction-distillation process. *Computers and Chemical Engineering*, 35, 949–96

KURKIJÄRVI A., LEHTONEN J., LINNEKOSKI J (2014). Novel dual extraction process for acetone-butanol-ethanol fermentation. *Separation and Purification Technology*, 124, 18–25.

LAREO C (2012). Biobutanol: actualidad y perspectivas biotecnológicas. XXVI Congreso Interamericano de Ingeniería Química (12–14, Noviembre: Montevideo, Uruguay). Organizadores: AIQU y CIIQ.

LIQUICEL®. Data sheets. <<http://www.liquicel.com/product-information/data-sheets.cfm>>. Citado: 3 de agosto de 2015.

MATSUMURA M. & MÄRKL H. Elimination of ethanol inhibition by perstraction. *Biotechnology and Bioengineering*, 28, 534–541.

MULDER M (1996). *Basic principles of membrane technology*. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht, Holanda.

MUVDI, C (2004). Simulation de l'extraction des composés d'arôme à l'aide d'un contacteur membranaire à fibre creuses. Tesis de maestría (M.Sc. in process engineering). Université Montpellier II.

NIEMISTÖ J., KUJAWSKI W., KEISKI R (2013). Pervaporation performance of composite poly (dimethyl siloxane) membrane for butanol recovery from model solutions. *Journal of Membrane Science*, 434, 55–64.

NÚÑEZ K. & LÓPEZ L.C (2013). Evaluación de la técnica 'contactores a membrana' para la extracción de acetona, butanol y etanol de soluciones acuosas ideales. Tesis de pregrado (Ingeniería Química). Universidad Industrial de Santander.

NÚÑEZ K., LÓPEZ L.C., LÓPEZ L.J., MUVDI C (2014). Study of acetone, butanol and ethanol liquid–liquid extraction from prepared aqueous solutions using membrane contactor technique. CT&F – Ciencia, Tecnología y Futuro, 5, 97–112.

PERMSELECT. Membrane basics. <<http://www.permselect.com/membranes>>. Citado: 3 de agosto de 2015.

PIERRE F., SOUCHON I., MARIN M (2001). Recovery of sulfur aroma compounds using membrane-based solvent extraction. Journal of Membrane Science, 187, 239–253.

PLAZA A., MERLET G., HASANOGLU A., ISAACS M., SANCHEZ J., ROMERO J (2013). Separation of butanol from ABE mixtures by sweep gas pervaporation using a supported gelled ionic liquid membrane: Analysis of transport phenomena and selectivity. Journal of Membrane Science, 444, 201-212.

QURESHI N. & MADDOX I (1995). Continuous production of acetone–butanol–ethanol using immobilized cells of *Clostridium acetobutylicum* and integration with product removal by liquid–liquid extraction. Journal of Fermentation and Bioengineering, 80, 185–189.

QURESHI N. & MADDOX I (2005). Reduction in butanol inhibition by perstraction: Utilization of concentrated lactose/whey permeate by *Clostridium acetobutylicum* to enhance butanol fermentation economics. Food and Bioproducts Processing, 83, 43–52.

QURESHI N., MADDOX I., FRIEDL, A (1992). Application of Continuous substrate feeding to the ABE fermentation: Relief of product inhibition using extraction, perstraction, stripping and pervaporation. *Biotechnology Progress*, 8, 382–390.

QURESHI N., HUGHES S., MADDOX I., COTTA M (2005). Energy-efficient recovery of butanol from model solutions and fermentation broth by adsorption. *Bioprocess and Byosystems Engineering*, 27, 215–222.

SHAO M. & CHEN H. Feasibility of acetone-butanol-ethanol (ABE) fermentation from *Amorphophallus* konjac waste by *Clostridium acetobutylicum* ATCC824. *Process Biochemistry*, 50, 1301-1307.

STOFFERS M. & GÓRAK A (2013). Continuous multi-stage extraction of n-butanol from aqueous solutions with 1–hexyl–3–methylimidazolium tetracyanoborate. *Separation and Purification Technology*, 10, 415–422.

TREYBAL R (1994). “Operaciones de transferencia de masa”. Segunda edición. McGraw–Hill. México.

VAN der MERWE A (2010). Evaluation of different process designs for biobutanol production from sugarcane molasses. Tesis de maestría (M.Sc. in Chemical engineering). University of Stellenbosch.

WANG Y., GUO W., LO Y., CHANG J., REN N (2014). Characterization and kinetics of bio-butanol production with *Clostridium acetobutylicum* ATCC824 using sugar medium simulating microalgae-based carbohydrates. *Biochemical Engineering Journal*, 91, 220–230.

XUE C., ZHAO J., CHEN L., BAI F., YANG S., SUN J (2014). Integrated butanol recovery for an advanced biofuel: Current state and prospects. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 98, 3463–3474.

BIBLIOGRAFIA

BENAVIDES, O., GUEVARA, C., BARÓN, F., BARAJAS, C., ORTIZ, R., TORRESTIANA, B., MUVDI, C (2013). Vacuum membrane distillation: modeling and analysis for recovery of ethanol from ethanol/water solutions. CT&F – Ciencia, Tecnología y Futuro, 5, 47-60.

BENAVIDES, O. & GUEVARA, C (2010). Planteamiento de un modelo matemático para la transferencia de masa en el proceso de concentración de etanol utilizando destilación con membranas. Tesis de pregrado (Ingeniería Química). Universidad Industrial de Santander.

BOCQUET, S., TORRES, A., SANCHEZ, J., RIOS, G., ROMERO, J (2005). Modeling the mass transfer in solvent-extraction processes with hollow fiber membranes. AIChE J, 51, 1067–1079.

BOCQUET, S., VILADOMAT, F., MUVDI, C., SANCHEZ, J., ATHES, V., SOUCHON, I (2006). Membrane-based solvent extraction of aroma compounds: Choice of configurations of Hollow fiber modules based on experiments and simulation. J Membrane Sci, 281, 358–368.

CABEZAS, R (2011). Separación de productos de fermentación ABE mediante extracción supercrítica complementada con un contactor de membranas. Tesis de maestría (M.Sc. in Chemical engineering). Universidad de Santiago de Chile.

COTAMO, R., BARÓN, F., MUVDI, C (2015). Operating conditions influence on VMD and SGMD for ethanol recovery from aqueous solutions. CT&F – Ciencia Tecnología y Futuro (aprobado para publicación).

CHAMORRO, E., SÁNCHEZ, E., MUVDI, C (2014). Estudio de las etapas de fermentación y destilación con membranas acopladas para la producción de etanol en continuo, utilizando experimentación y simulación. Universidad San Buenaventura.

DORTMUND DATA BANK SOFTWARE & SEPARATION TECHNOLOGY.
<<http://www.ddbst.com/calculation.html>>. Citado: 15 de agosto de 2015.

GABELMAN, A. & HWANG, S (1999). Hollow fiber membrane contactors. J Membrane Sci, 159, 61–106.

GEANKOPLIS, C (1998). Procesos de transporte y operaciones unitarias. Tercera edición. Continental S.A. México.

MUVDI, C (2004). Simulation de l'extraction des composés d'arôme à l'aide d'un contacteur membranaire à fibre creuses. Tesis de maestría (M.Sc. in process engineering). Université Montpellier.

NÚÑEZ, K. & LÓPEZ, L.C (2013). Evaluación de la técnica 'contactores a membrana' para la extracción de acetona, butanol y etanol de soluciones acuosas

ideales. Tesis de pregrado (Ingeniería Química). Universidad Industrial de Santander.

NÚÑEZ, K., LÓPEZ, L.C., LÓPEZ, L.J., MUVDI, C (2014). Study of acetone, butanol and ethanol liquid–liquid extraction from prepared aqueous solutions using membrane contactor technique. *CT&F – Ciencia, Tecnología y Futuro*, 5, 97–112.

SHAO, M., CHEN, H (2015). Feasibility of acetone-butanol-ethanol (ABE) fermentation from *Amorphophallus konjac* waste by *Clostridium acetobutylicum* ATCC824. *Process Biochem*, 50, 1301-1307.

TREYBAL, R (1994). Operaciones de transferencia de masa. Segunda edición. McGraw–Hill. México.

WANG, Y., GUO, W., LO, Y., CHANG, J., REN, N (2014). Characterization and kinetics of bio-butanol production with *Clostridium acetobutylicum* ATCC824 using sugar medium simulating microalgae-based carbohy carbohydrates. *Biochem Eng J*, 91, 220–230.

ANEXOS

ANEXO A. HFC Liqui-Cel[®] ref: 1.7 x 5.5 MiniModule[®] deteriorado por uso con tolueno durante las pruebas preliminares



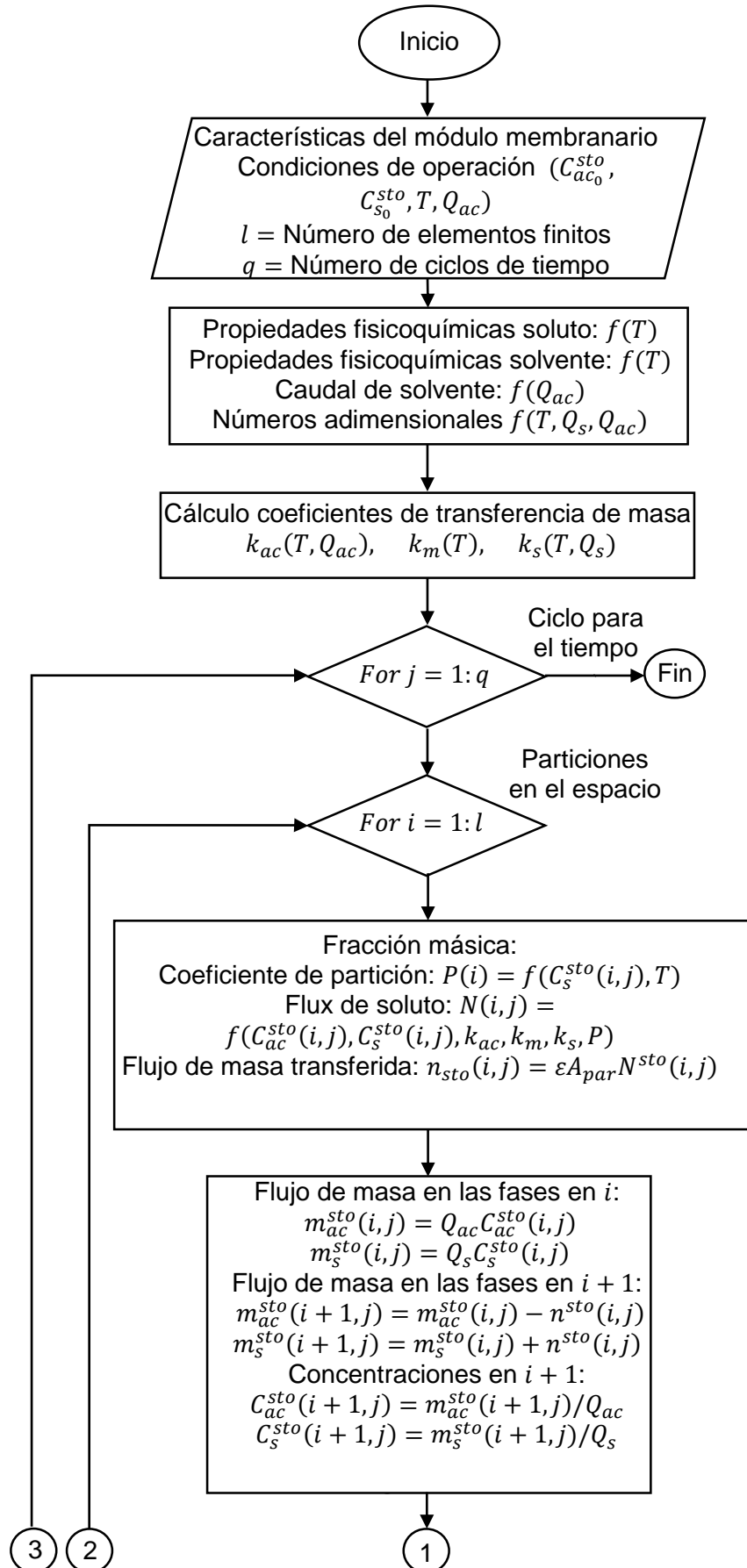
ANEXO B. Funcionamiento y protocolos de operación del piloto empleado en la fase experimental.

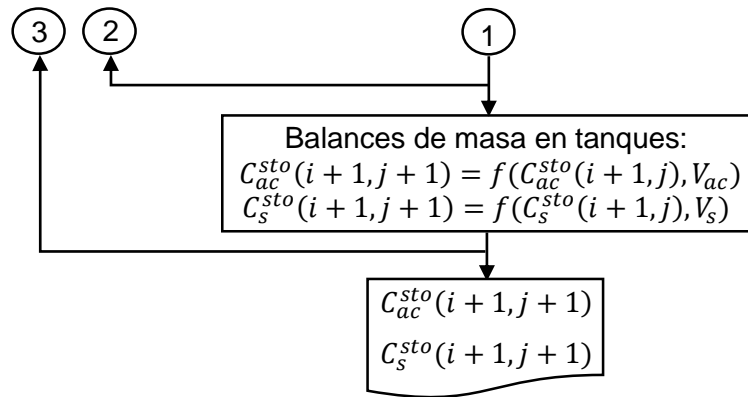
En base a la Figura 4 (pág. 30): la bomba B1 es centrífuga y B2 es peristáltica. Los tanques de solvente y de alimentación, TQ1 y TQ2, cuentan con 1,2 L y 10 L de capacidad máxima, respectivamente. Ambas fases son impulsadas por las bombas hacia el HFC y posteriormente recirculadas a los tanques; el proceso se da hasta lograr el equilibrio de concentraciones entre éstas. Las muestras de cada prueba se tomaron por medio de la remoción de una tapa con rosca ubicada en el termopozo TM1. El baño termostataado bombea agua a través de las chaquetas de ambos tanques, para mantener la temperatura del sistema constante.

Tabla 8. Protocolos de lavado, puesta en marcha y apagado del piloto.

Lavado (circuito de la fase de alimentación sin recirculación)	
1.	Comprobar que V2 esté cerrada
2.	Cargar 1 L de agua destilada a TQ2
3.	Abrir completamente V2
4.	Encender B2 y recoger en un recipiente el agua que sale por UB1
5.	Realizar el anterior procedimiento tres veces
Puesta en marcha	
1.	Encender BT (<i>set point</i> de 14°C –prueba a 20°C–; <i>set point</i> de 41°C –prueba a 30°C–)
2.	Realizar el protocolo de lavado
3.	Montar el HFC
4.	Comprobar que V1 y V2 estén cerradas
5.	Cargar TQ1 y TQ2 por medio de UC1 y UB1, respectivamente
6.	Abrir completamente V2 y encender B2
7.	En B2, ajustar el <i>set point</i> en 5 para lograr un caudal promedio de 0,6 L/min
8.	Encender B1
9.	Abrir V1 hasta una posición demarcada en la cual el caudal es 0,5 L/min
Apagado	
1.	Apagar B1
2.	Cerrar V1 y V2
3.	En B2, ajustar el <i>set point</i> en 0 y luego apagarla
4.	Descargar los dos circuitos por medio de UC2 y UC3
5.	Desmontar el HFC
6.	Conectar en UC2 un aireador por 12 h para arrastrar el solvente remanente

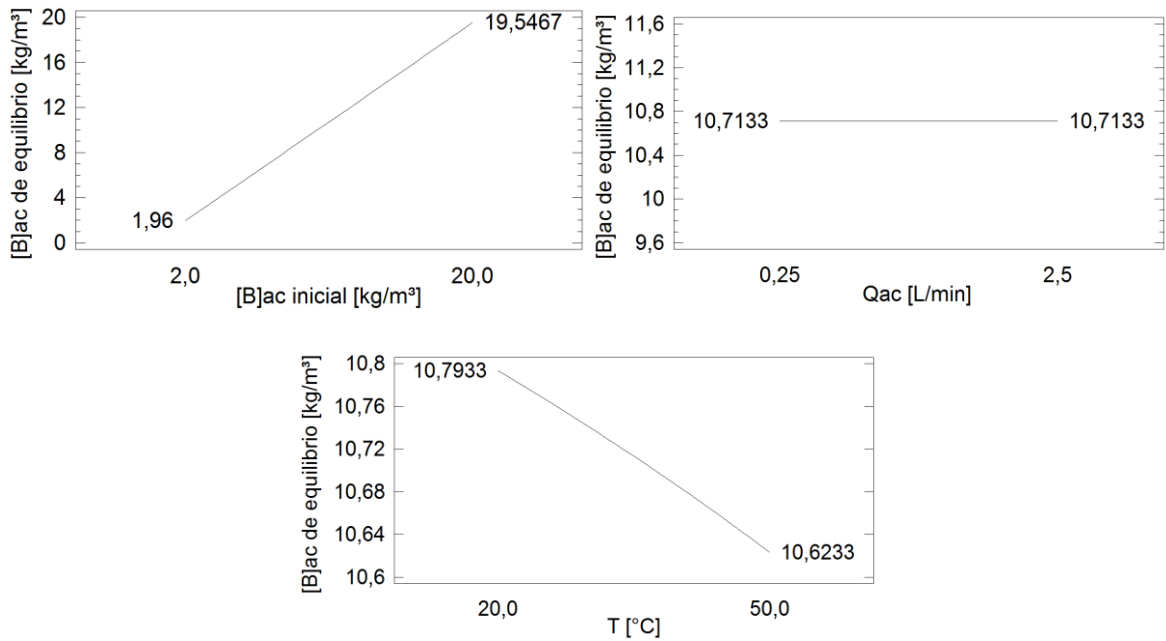
ANEXO C. Diagrama de flujo para la resolución numérica del modelo.



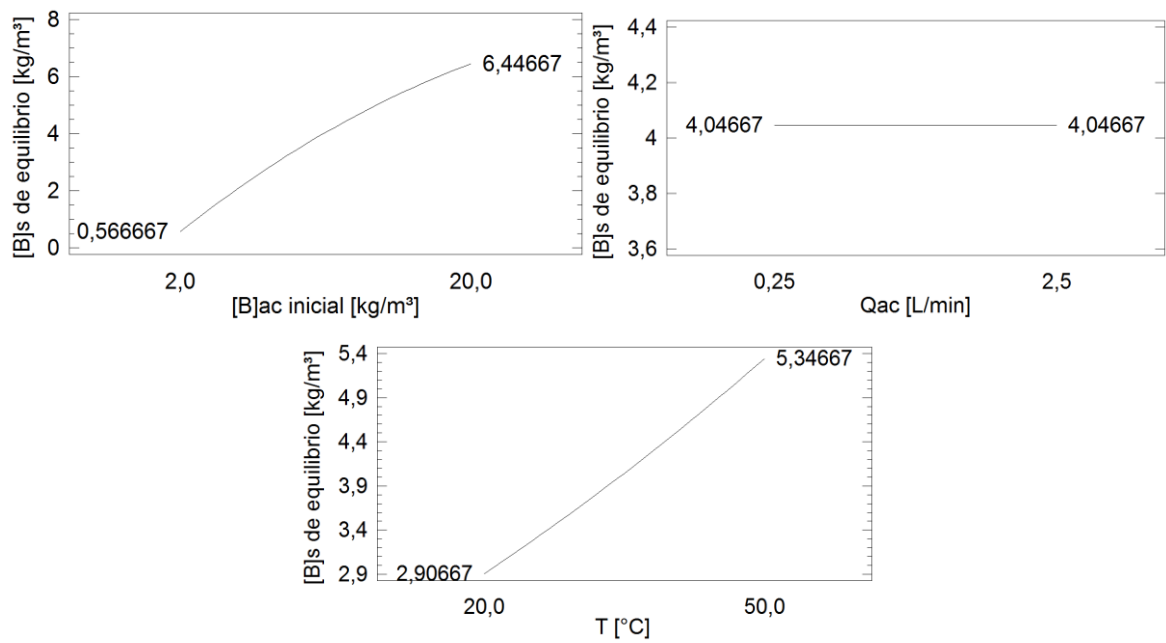


ANEXO D. Diagramas de efectos individuales para el estudio de la influencia de las variables operacionales. a) $[B]_{ac}^{eq}$. b) $[B]_s^{eq}$. c) N_B . y d) t_{eq} .

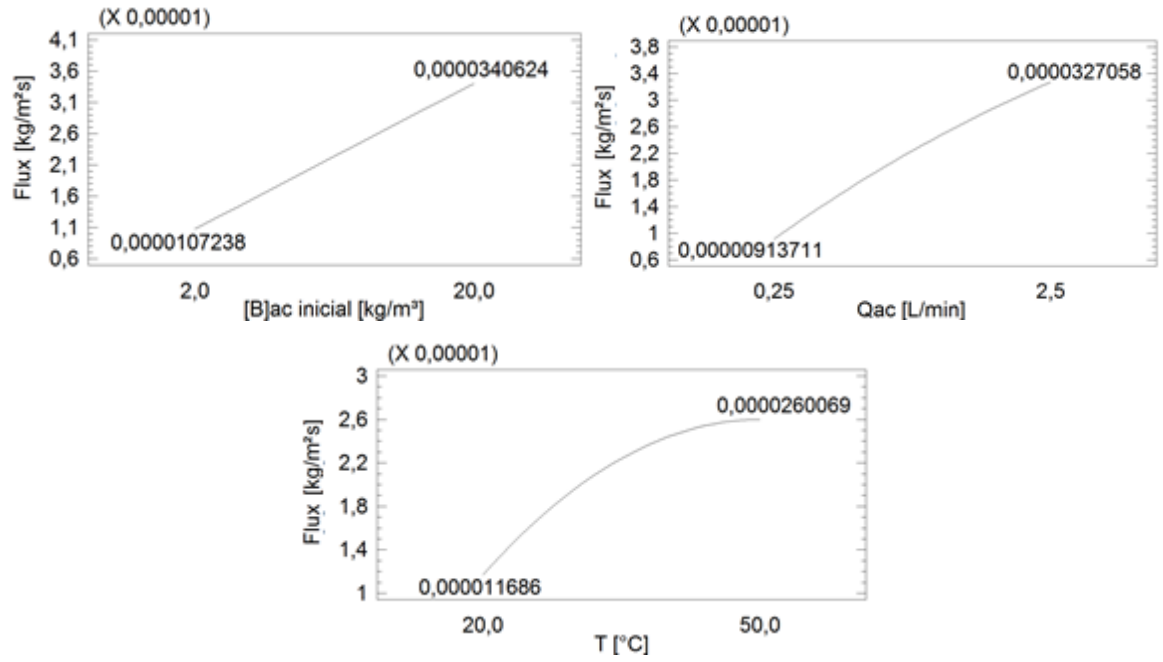
a)



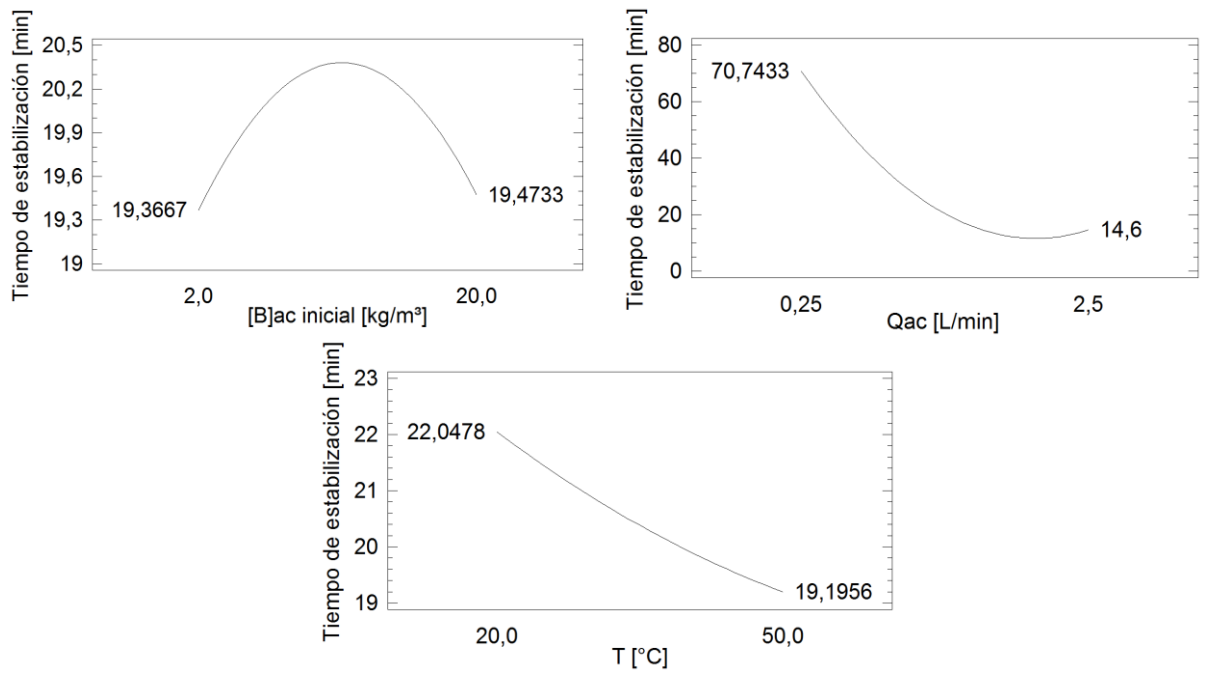
b)



c)

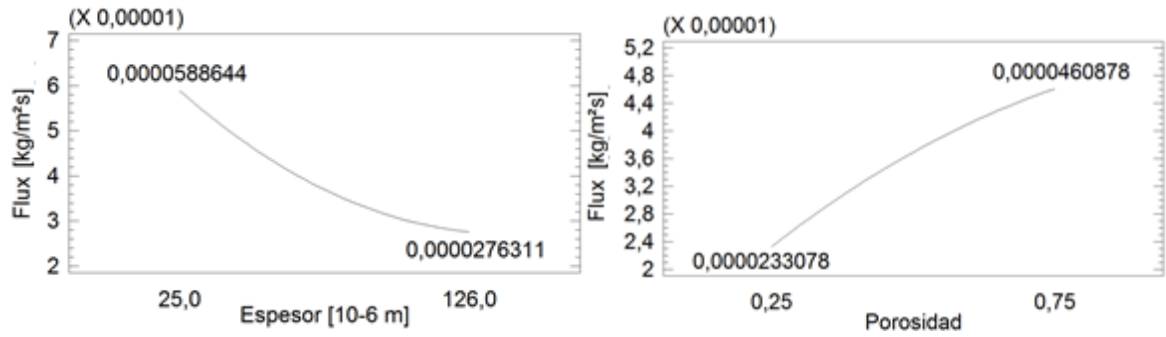


d)

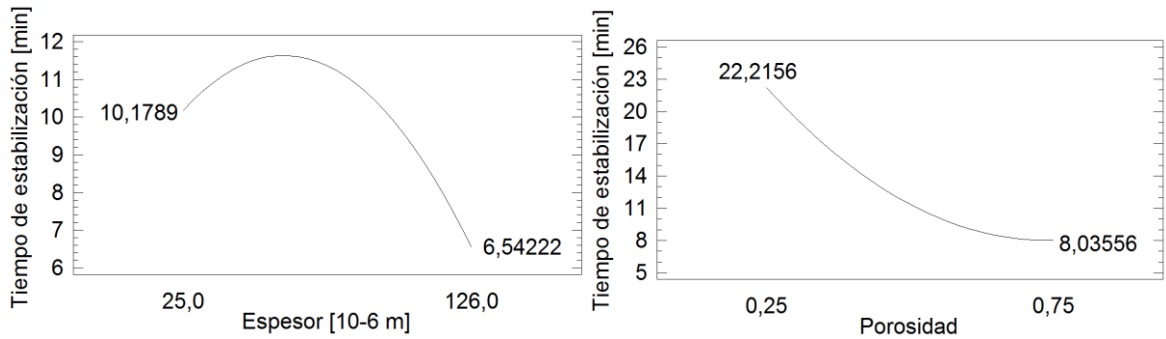


ANEXO E. Diagramas de efectos individuales para el estudio de la influencia de los parámetros de la membrana. a) N_B y b) t_{eq} .

a)

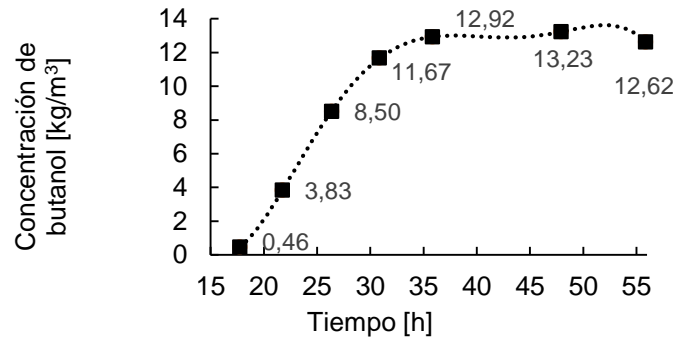


b)



ANEXO F. Ajuste de polinomios para las cinéticas de producción de componentes ABE en función del tiempo (Wang et al., 2014).

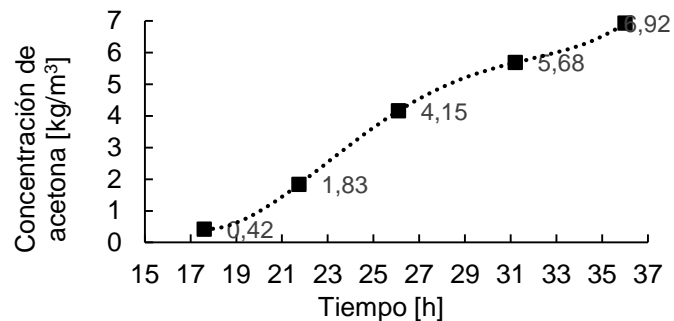
Cinética de producción de Butanol:



Polinomio ajustado (17,8<t<42 h):

$$C_B(t) = -3,6797 * 10^{-6}t^5 + 6,848012 * 10^{-4}t^{-4} - 4,88524341 * 10^{-2}t^3 + 1,6422439667t^2 - 25,1299461377t + 140,8303719741$$

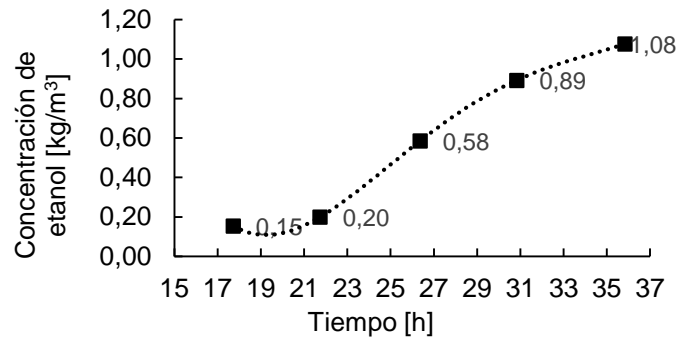
Cinética de producción de Acetona:



Polinomio ajustado (17,8<t<36 h):

$$C_A(t) = 2,690774 * 10^{-4}t^4 - 2,94868767 * 10^{-2}t^3 + 1,1790531894t^2 - 19,9710632442t + 121,6213934714$$

Cinética de producción de Etanol:



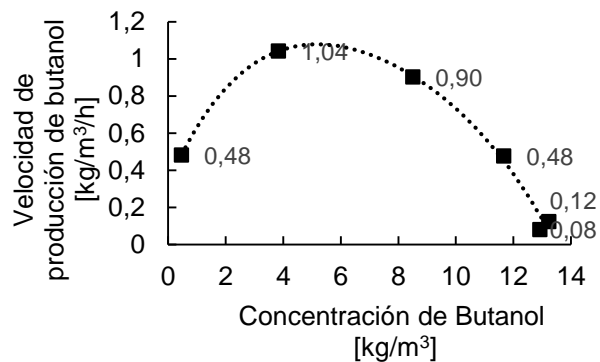
Polinomio ajustado (17,8<t<36):

$$C_E(t) = 3,4576 * 10^{-5}t^4 - 4,095560 * 10^{-3}t^3 + 0,177372013t^2 - 3,261537548t + 21,633153423$$

ANEXO G. Ajuste de polinomios para la velocidad de producción de componentes ABE en función de la concentración (Wang et al., 2014).

Las velocidades se determinaron mediante la derivada respecto al tiempo de las cinéticas de producción presentadas en el Anexo F.

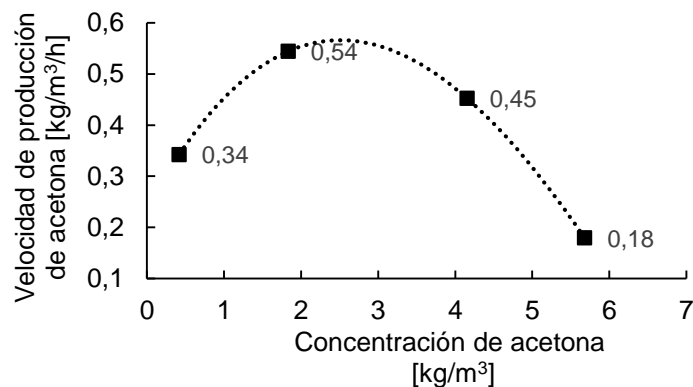
Velocidad de producción de Butanol:



Polinomio de ajuste ($0,42 < C_B < 12$):

$$VelPro_B = -01,13269 * 10^{-4} C_B^4 + 3,606334 * 10^{-3} C_B^3 - 5,6151457 * 10^{-2} C_B^2 + 0,354354951 * C_B + 0,329763736$$

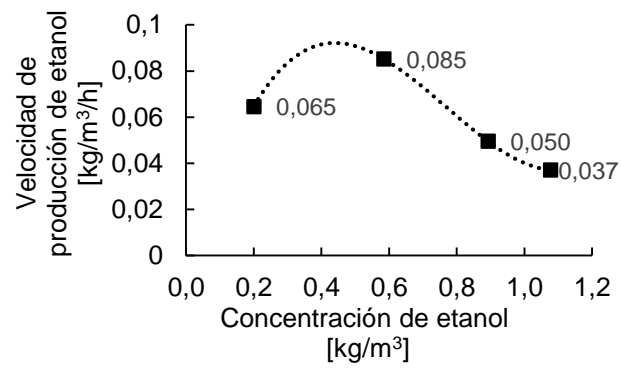
Velocidad de producción de Acetona:



Polinomio de ajuste ($0,42 < C_A < 5,68$):

$$VelPro_A = 2,389001 * 10^{-3} C_A^3 - 6,4031119 * 10^{-2} C_A^2 + 0,276345475 C_A + 0,238061655$$

Velocidad de producción de Etanol:



Polinomio de ajuste ($0,15 < C_B < 1,08$):

$$VelPro_E = 0,391711195C_E^3 - 0,902059937C_E^2 + 0,566184019C_E - 0,015682402$$