

# Proyecto Fin de Carrera

## Ingeniería Química

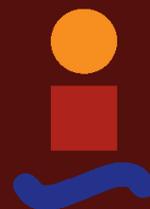
Aprovechamiento de los residuos de la industria del zumo de naranja para la obtención de 2-3 butanodiol

Autor: Juan Vaquero Acevedo

Tutor: Antonio Morales Carrasco

Dep. Ingeniería Química y Ambiental  
Escuela Técnica Superior de Ingeniería  
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2016





Proyecto Fin de Carrera  
Ingeniería Química

# **Aprovechamiento de los residuos de la industria del zumo de naranja para la obtención de 2-3 butanodiol**

Autor:

Juan Vaquero Acevedo

Tutor:

Antonio Morales Carrasco

Profesor asociado

Dep. de ingeniería química y ambiental

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2016



Proyecto Fin de Carrera: Aprovechamiento de los residuos de la industria del zumo de naranja para la obtención de 2-3 butanodiol

Autor: Juan Vaquero Acevedo

Tutor: Antonio Morales Carrasco

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2013

El Secretario del Tribunal



*A mi familia*

*A mis profesores*

*A mis amigos*



# Resumen

---

Hoy en día, el aprovechamiento de los residuos para obtener materias primas es una apuesta por el futuro de la humanidad y el medio ambiente, evitando contaminar el planeta.

El objetivo de este proyecto estudiar la obtención de 2-3 butanodiol a partir de residuos procedentes de la industria de zumo de naranja.

El estudio consta de un estudio del arte del proceso y una simulación de proceso en Aspen Plus.



# Abstract

---

Nowadays, the use of waste for obtaining raw materials is a wager for the future of the mankind and the environment, avoiding pollute the planet.

The objective of this paper is research the production of 2-3 butanediol from cytrus process waste.

The research consist in a state of the art study and a simulation in Aspen Plus.

# Índice

---

<b>Resumen</b>	<b>9</b>
<b>Abstract</b>	<b>11</b>
<b>Índice</b>	<b>12</b>
<b>Índice de Tablas</b>	<b>14</b>
<b>Índice de Figuras</b>	<b>16</b>
<b>1 Introducción</b>	<b>18</b>
<b>2 Objetivos</b>	<b>19</b>
<b>3 Industria del zumo de Naranja</b>	<b>11</b>
3.1 <i>Clasificación de los zumos</i>	12
3.1.1 Zumo no concentrado o NFC	12
3.1.2 Zumo concentrado o FCO	12
3.2 <i>Proceso de obtención</i>	13
3.2.1 Recepción de la fruta	13
3.2.2 Lavado	13
3.2.3 Calibrado	13
3.2.4 Extracción del zumo	14
3.2.5 Tamizado	14
3.3 <i>Envasado</i>	15
3.4 <i>Tecnologías emergentes</i>	15
3.4.1 Tecnologías emergentes de extracción, deshidratación y obtención de compuestos activos	15
3.4.2 Tecnologías emergentes de proceso de conservación.	16
<b>4 Aprovechamiento de los residuos de la industria del zumo</b>	<b>18</b>
4.1 <i>Productos extraídos directamente.</i>	19
4.1.1 D-Limoneno.	19
4.1.2 Pectina.	20
4.2 <i>Productos obtenidos mediante transformación.</i>	20
4.2.1 Pellet	20
4.2.2 Bioetanol	22
4.2.3 Biogás	25
<b>5 2,3 butanodiol</b>	<b>29</b>
5.1 <i>Usos actuales y previsión de futuro</i>	29
5.1.1 Obtención de MEK	29
5.1.2 Producción de tetrametil éter	30
5.1.3 Síntesis de 2-buteno y 1-3 butadieno.	30
5.2 <i>Rutas de obtención</i>	31
5.2.1 Vía fósil	31
5.2.2 Vía fermentación	31

<b>6</b>	<b>Obtención de 2-3 BDO a partir de residuos de la industria del zumo</b>	<b>35</b>
6.1	<i>Descripción del proceso.</i>	35
6.1.1	Cascara.	35
6.1.2	Molienda.	36
6.1.3	Pretratamiento.	36
6.1.4	Filtración y evaporación.	40
6.1.5	Fermentador	40
6.1.6	Filtración y evaporación 2.	41
6.1.7	Extracción liquido-liquido	41
6.1.8	Destilación	41
6.1.9	Diagrama del proceso	41
6.2	<i>Simulación</i>	43
6.2.1	Elección de los compuestos de la simulación.	43
6.2.2	Selección del método termodinámico.	44
6.2.3	Diagrama de flujo de la simulación.	45
6.3	<i>Diseño básico de los equipos principales.</i>	81
6.3.1	Molino.	81
6.3.2	Reactor de autohidrólisis.	82
6.3.3	Filtro.	83
6.3.4	Intercambiadores.	84
6.3.5	Fermentador.	86
6.3.6	Evaporadores	87
6.3.7	Extracción liquido-liquido.	89
6.3.8	Destilación.	90
6.3.9	Destilación heteroazeotropa	91
<b>7</b>	<b>Resumen y conclusiones</b>	<b>92</b>
	<b>Referencias</b>	<b>93</b>
	<b>Glosario</b>	<b>95</b>

# ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Producción de 2-3 butanodiol en función de la configuración de reactor	34
Tabla 2. Pretratamientos térmicos. Ventajas y desventajas. (11)	38
Tabla 3. Pretratamientos físico-químicos. Ventajas y desventajas. (11)	38
Tabla 4. Pretratamientos químicos. Ventajas y desventajas. (11)	39
Tabla 5. Pretratamientos biológicos. Ventajas y desventajas. (11)	40
Tabla 6. Componentes de la simulación insertados en Aspen plus.	43
Tabla 7. Modificaciones a los componentes. (21)	43
Tabla 8. Ejemplo de propiedades calculadas a partir del método termodinámico elegido	44
Tabla 9. Resultados de la simulación del bloque HIDRO en Aspen.	49
Tabla 10. Resultados de la simulación del bloque FLASH1 en Aspen.	50
Tabla 11. Resultados de la simulación del bloque FILTRO1 en Aspen.	52
Tabla 12. Resultados de la simulación del bloque LAVADOR en Aspen.	53
Tabla 13. Resultados de la simulación del bloque MIXER2 en Aspen.	54
Tabla 14. Resultados de la simulación del bloque FERMENTADOR en Aspen.	60
Tabla 15. Resultados de la simulación del bloque FILTRO2 en Aspen.	62
Tabla 16. Resultados de la simulación del bloque INT2 en Aspen.	64
Tabla 17. Resultado de la simulación del bloque EVAP2 en Aspen.	65
Tabla 18. Análisis de sensibilidad de n-butanol en el bloque B1 en Aspen.	71
Tabla 19. Resultados de la simulación del bloque B1 en Aspen	72
Tabla 20. Resultados de la simulación del bloque B2 en Aspen.	74
Tabla 21. Resultados de la simulación de la destilación heteroazeotrópica.	78
Tabla 22. Tipos de molinos según rango de reducción de tamaño. (24)	81
Tabla 23. Tipo de molino según material a reducir. (24)	81
Tabla 24. Índice de bond en función de la dureza de la materia. (25)	82
Tabla 25. Filtros prensa del catálogo de la empresa INGOR (28).	83
Tabla 26. Características de los intercambiadores de carcasa y tubo	85
Tabla 27. Equipos extracción líquido-líquido. Ventajas e inconvenientes	89
Tabla 28. Temperaturas de las columnas 1 y 2	91



# ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 3-1 Producción mundial de cítricos (2)</i> .....	11
<i>Figura 3-2 Producción mundial de naranjas (2)</i> .....	11
<i>Figura 3-3 Proceso de fabricación de zumo no concentrado. (3)</i> .....	12
<i>Figura 3-4. Proceso de fabricación de zumo concentrado. (3)</i> .....	12
<i>Figura 3-5. Calibrador de naranjas (3)</i> .....	13
<i>Figura 3-6. Esquema de funcionamiento de un JBT in-line. (3)</i> .....	14
<i>Figura 4-1. Diagrama de flujo de una fábrica de zumos.</i> .....	19
<i>Figura 4-2. Diagrama de flujo de la elaboración de pellet</i> .....	20
<i>Figura 4-3. Peletizadora. (6)</i> .....	21
<i>Figura 4-4. Pellet de naranja. (7)</i> .....	21
<i>Figura 4-5. Diagrama de flujo del proceso de fermentación de bioetanol. (9)</i> .....	22
<i>Figura 4-6. Composición de biogás. (13)</i> .....	25
<i>Figura 4-7. Aplicaciones del biogás (10)</i> .....	25
<i>Figura 4-8. Plantas instaladas en Europa. (14)</i> .....	27
<i>Figura 5-1. Reacción de formación de MEK. (16)</i> .....	29
<i>Figura 5-2. Reacción de formación del tetrametil éter</i> .....	30
<i>Figura 5-3. Reacción reductora de eliminación. (16)</i> .....	30
<i>Figura 5-4. Reacción de formación de but-2-eno. (16)</i> .....	30
<i>Figura 5-5. Reacción de formación de MEK. (16)</i> .....	30
<i>Figura 5-6. Clorohidrina. (17)</i> .....	31
<i>Figura 5-7: Ruta metabólica del 2-3 butanodiol</i> .....	33
<i>Figura 5-8 Rutas metabólicas de la bacteria Oxytoca. (16)</i> .....	34
<i>Figura 6-1. Diagrama de bloques del proceso.</i> .....	35
<i>Figura 6-2. Diagrama del proceso de obtención de 2-3 BDO a partir de la cascara de naranja</i> .....	42
<i>Figura 6-3. Esquema general de los métodos termodinámicos para compuestos polares no electrolíticos. (22)</i> .....	44
<i>Figura 6-4. Interfaz de selección del método termodinámico de Aspen plus.</i> .....	45
<i>Figura 6-5. Especificaciones de la corriente 1 en Aspen.</i> .....	46
<i>Figura 6-6. Especificaciones de la corriente 2 en Aspen.</i> .....	47
<i>Figura 6-7. Especificaciones de bloque HIDRO en Aspen.</i> .....	48
<i>Figura 6-8. Criterio de parada de la simulación del bloque HIDRO en Aspen.</i> .....	48
<i>Figura 6-9. Duración de la reacción en el bloque HIDRO en Aspen.</i> .....	49
<i>Figura 6-10. Especificaciones del bloque FLASH1 en Aspen.</i> .....	50
<i>Figura 6-11. Diagrama de la filtración en Aspen Plus</i> .....	51
<i>Figura 6-12. Especificaciones del bloque FILTRO1 en Aspen.</i> .....	51
<i>Figura 6-13. Especificaciones del bloque LAVADOR en Aspen.</i> .....	53
<i>Figura 6-14. Diagrama de precalentamiento en Aspen.</i> .....	54
<i>Figura 6-15. Especificaciones del bloque INT1 en Aspen.</i> .....	55
<i>Figura 6-16. Resultados del bloque INT1 en Aspen.</i> .....	55
<i>Figura 6-17. Separación del limoneno en Aspen.</i> .....	56
<i>Figura 6-18. Resultados de la simulación de la separación de limoneno en Aspen.</i> .....	56
<i>Figura 6-19. Diagrama del evaporador 1 en Aspen.</i> .....	57
<i>Figura 6-20. Especificaciones de bloque EVAP1 en Aspen.</i> .....	57
<i>Figura 6-21. Resultados de la simulación del bloque EVAP1 en Aspen.</i> .....	58
<i>Figura 6-22. Representación del fermentador en Aspen.</i> .....	59
<i>Figura 6-23. Presión y temperatura del bloque REACTOR en Aspen.</i> .....	59
<i>Figura 6-24. Reacción del bloque REACTOR en Aspen.</i> .....	60
<i>Figura 6-25. Especificaciones del bloque FILTRO 2 en Aspen.</i> .....	61

Figura 6-26. Representación del proceso de evaporación en Aspen. ....	62
Figura 6-27. Especificaciones del bloque INT2 en Aspen. ....	63
Figura 6-28. Especificaciones del bloque EVAP2 en Aspen. ....	64
Figura 6-29. Método termodinámico para el sistema separación/purificación en Aspen. ....	66
Figura 6-30. Extracción líquido –líquido en Aspen. ....	66
Figura 6-31. Ecuación de kremser. ....	67
Figura 6-32. Número de etapas y especificación térmica del bloque B1 en Aspen. ....	68
Figura 6-33. Estimación del perfil térmico del bloque B1 en Aspen. ....	68
Figura 6-34. Determinación de las fases del líquido del bloque B1 en Aspen. ....	69
Figura 6-35. Perfil de presiones del bloque B1 en Aspen. ....	69
Figura 6-36. Análisis de sensibilidad del bloque B1 en Aspen. ....	70
Figura 6-37. Variables definidas en el análisis de sensibilidad. ....	70
Figura 6-38. Diagrama de flujo de la destilación en Aspen. ....	73
Figura 6-39. Especificaciones del bloque B2 en Aspen. ....	73
Figura 6-40. Diagramas de fases de un heteroazeotropo. (24). ....	74
Figura 6-41. Esquema de la destilación azeotrópica. (24). ....	75
Figura 6-42. Especificaciones de la COLUMN1 en Aspen. ....	76
Figura 6-43. Especificaciones de la COLUMN2 en Aspen. ....	77
Figura 6-44. Especificaciones del DECANTAD en Aspen. ....	77
Figura 6-45. Diagrama resumen de la simulación de la parte de producción en Aspen. ....	79
Figura 6-46. Diagrama resumen de la simulación de la separación/purificación en Aspen. ....	80
Figura 6-47. Ecuación de la ley de bond. (24). ....	82
Figura 6-48. Resultado de la simulación del bloque EVAP1 en Aspen. ....	88
Figura 6-49. Resultado de la simulación del bloque EVAP2 en Aspen. ....	88
Figura 6-50. Parámetros de diseño del bloque B2 de aspen. ....	90
Figura 6-51. Especificaciones del análisis del número de etapas necesarias en función del reflujo del bloque 2 en Aspen. ....	90
Figura 6-52. Estudio de etapas teóricas del bloque B2 de Aspen. ....	91

# 1 INTRODUCCIÓN

---

A lo largo de estos últimos años el consumo de productos procedentes de combustibles fósiles, y en especial el petróleo, ha aumentado de manera exponencial. Actualmente se procesan 91,6 millones de barriles de petróleo diarios y se cifra que para 2020 aumentara hasta los 112 barriles. Los yacimientos de petróleo van reduciendo sus reservas y los nuevos son pocos y pequeños.

Ante esta perspectiva, la búsqueda de materias primas procedentes de fuentes renovables se ha vuelto un objetivo de primer nivel. Un buen número de esos mismos productos o productos químicos de funcionalidad equivalente pueden ser obtenidos a partir de materias primas renovables de biomasa mediante el empleo de la biotecnología.

La biotecnología, en este sentido, puede jugar un importante papel ya que aporta ciertas ventajas y beneficios que incrementan su competitividad frente a otros procesos convencionales, lo que actualmente se denomina sostenibilidad, y que tiene que ver con cuestiones como el impacto medioambiental, el consumo de recursos la generación de residuos.

En este proyecto se ha tratado de utilizar residuos lignocelulosicos, y en concreto los residuos de la industria de zumo de naranja, como materia prima para la fabricación de 2-3 Butanodiol, reduciendo la cantidad de residuos generados evitando así costes de tratamiento y obteniendo así un producto con un valor añadido comercial.

## 2 OBJETIVOS

---

**E**n el proyecto se pondrá de manifiesto la problemática relacionada con la fabricación de zumo de naranja: la generación de cascaras de naranja como residuos y sus posibles tratamientos.

En el proyecto se pondrá de manifiesto la problemática relacionada con la fabricación de zumo de naranja: la generación de cascaras de naranja como residuos y sus posibles tratamientos:

- Se pondrán en conocimiento los principales tratamientos de esos residuos en la actualidad y el estudio en profundidad de una alternativa en particular: la fermentación de la cáscara de naranja para la obtención de 2-3 butanodiol.
- Se tratará el proceso desde un punto teórico que se inicia con definición del proceso, conocimiento de los pasos y condiciones de operación, para finalizar con la simulación mediante ASPEN que aportará el diseño básico de los equipos, así como el cálculo de las corrientes y utilities necesarias para la realización del mismo.
- La integración en el proceso actual de tratamiento de residuos de la industria del zumo para que la adición de este sistema en las plantas actuales sea viable tanto económica como tecnológicamente.



### 3 INDUSTRIA DEL ZUMO DE NARANJA

La industria de los zumos se remonta a principios del siglo XX con el desarrollo industrial, la sociedad empezó a evolucionar culturalmente y tener necesidades más adaptadas a los tiempos actuales, teniendo una vida rápida y necesitando alimentos de fácil ingesta por lo que los alimentos cada vez se consumían ya preparados. El zumo no es una excepción.

A nivel mundial, la producción cítricos actualmente se encuentra en más de 110 millones de toneladas, cubriendo un área de casi 7,5 millones de hectáreas. Eso significa más de 50% de incremento de producción comparado con el final de los 80s y principio de los 90s. Alrededor de 60% de toda la producción de cítricos pertenece a las naranjas.

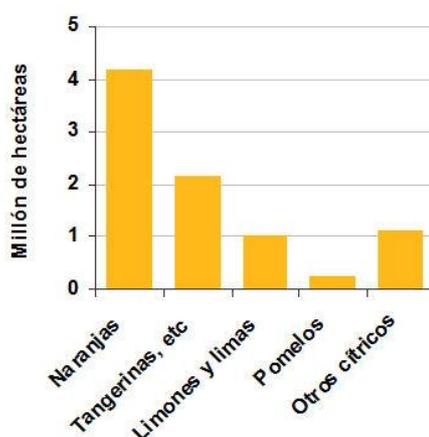


Figura 3-1 Producción mundial de cítricos (2)

Entre los principales productores de naranjas se encuentra Brasil el cual produce una cuarta parte de la producción mundial destinando el 75% del mismo a la fabricación de zumo de naranja, a este le siguen la India, China y México.

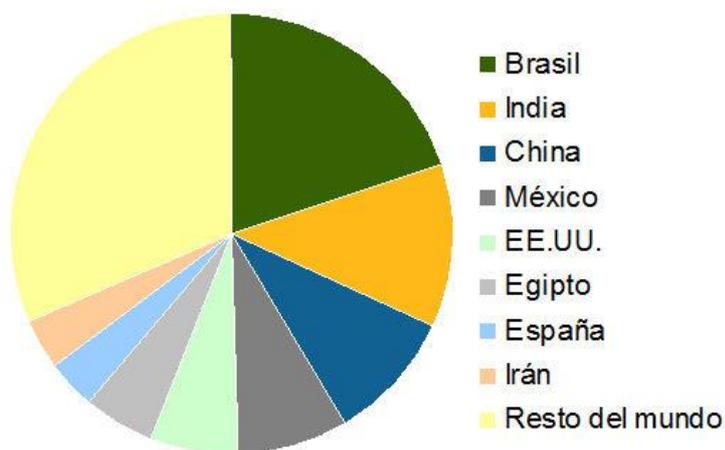


Figura 3-2 Producción mundial de naranjas (2)

En cuanto a la producción de zumo de naranja, Brasil y EEUU producen el 90% del total generado en el mundo. La zona mediterránea cuenta con una producción importante de cítricos estando a la cabeza España, Egipto, Grecia, Italia y Turquía (2)

### 3.1 Clasificación de los zumos

El zumo de naranja se puede clasificar en función de su proceso de producción final:

#### 3.1.1 Zumo no concentrado o NFC

Este proceso se basa en el intento de minimizar los tratamientos térmicos realizados al néctar, no obstante, es necesario un tratamiento térmico para evitar la proliferación de microorganismos y adecuar su conservación. El tratamiento utilizado es la pasteurización que consiste en calentar el zumo de naranja sobre 70-95 °C durante 15-30 segundos, con esto se consigue la eliminación de elementos patógenos y alteradores tales como bacterias, mohos y levaduras. Una alternativa a este proceso sería la refrigeración rápida hasta los 0°C y envasado en frío sin embargo la vida útil de este zumo es más corta y, además, en la distribución no se debe romper la cadena de frío.

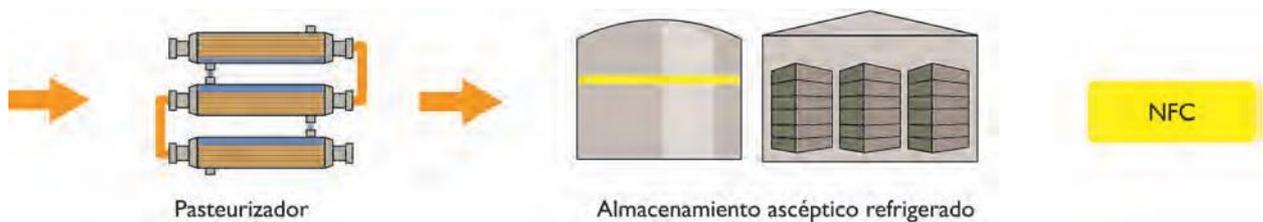


Figura 3-3 Proceso de fabricación de zumo no concentrado. (3)

#### 3.1.2 Zumo concentrado o FCO

Este zumo parte de una base de extracto de naranja despulpado el cual se evapora eliminando la mayor parte del agua que contiene obteniéndose un producto con una alta concentración de azúcares (Pudiéndose alcanzar los 65° Brix). Durante la etapa de concentración/evaporación se extraen los componentes volátiles del zumo junto al agua, pero se pueden recuperar por separado en una unidad de recuperación de aromas e incorporar posteriormente al producto final. Tras la etapa de evaporación, el zumo concentrado se almacena a -10 °C. (3)

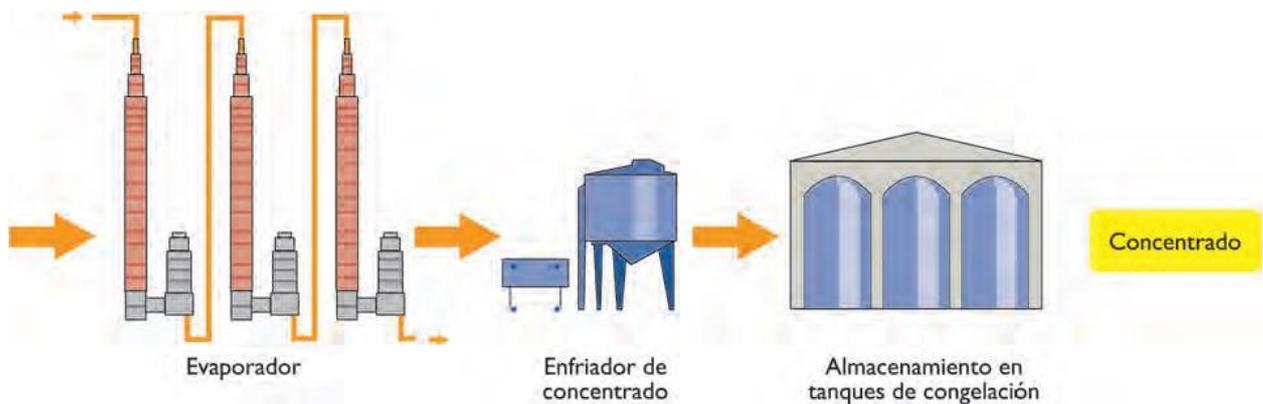


Figura 3-4. Proceso de fabricación de zumo concentrado. (3)

## 3.2 Proceso de obtención

Sea cual sea el proceso de obtención final, el zumo de naranja tiene unas etapas previas comunes:

### 3.2.1 Recepción de la fruta

Etapla inicial del proceso, la naranja llega a la planta de procesado proveniente del campo en camiones que descarga en el área de recepción. El periodo máximo de permanencia de las naranjas es 24h. En esta etapa se realizan los controles de calidad a las naranjas, revisando las características más importantes de las mismas: índice de madurez (ratio), rendimiento de la extracción de zumo, porcentaje de fruta deteriorada etc....

El ratio es una característica importante de cara al sabor del zumo de naranjas, se toma en el intervalo 12-15 pero depende mucho del país destinatario.

### 3.2.2 Lavado

Consiste la eliminación de restos de hojas, suciedad, pesticidas y otros elementos no deseados de las naranjas pasándolas por una lavadora de cepillos. La adición de detergente mejora la eliminación bacteria del proceso.

Previo y posterior al lavado de las naranjas se realiza una criba de las naranjas para evitar las que contienen alteraciones en su superficie.

### 3.2.3 Calibrado

La fruta se clasifica en función de su tamaño para que se adapte mejor a las copas del sistema de extracción de zumo. El calibrado consiste en hacer girar la pieza de fruta a través de unos rodillos dispuestos horizontalmente y de forma paralela a una cinta de transporte.

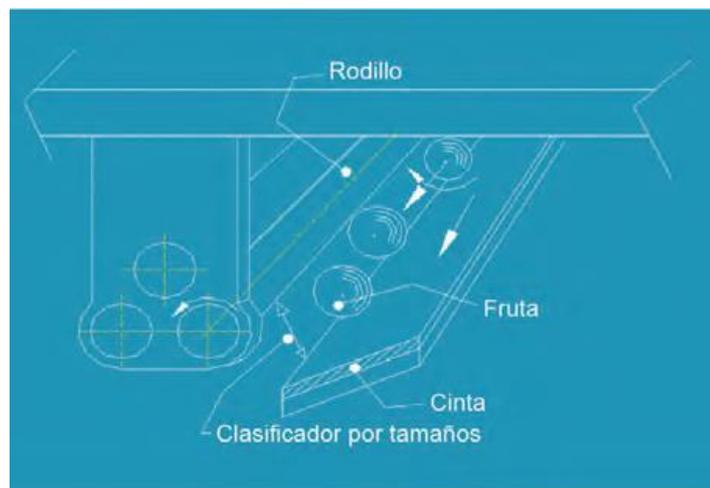


Figura 3-5. Calibrador de naranjas (3)

### 3.2.4 Extracción del zumo

Actualmente los equipos de extracción más utilizados en la industria de la naranja son 2: el JBT in-line y el Brown (Este último se utiliza mayormente en EEUU).

El JBT trabaja con naranjas, mandarinas, pomelos, limas y limones y su uso se ha generalizado, llegando a estar en el 80-85% de las industrias cítricas del mundo.

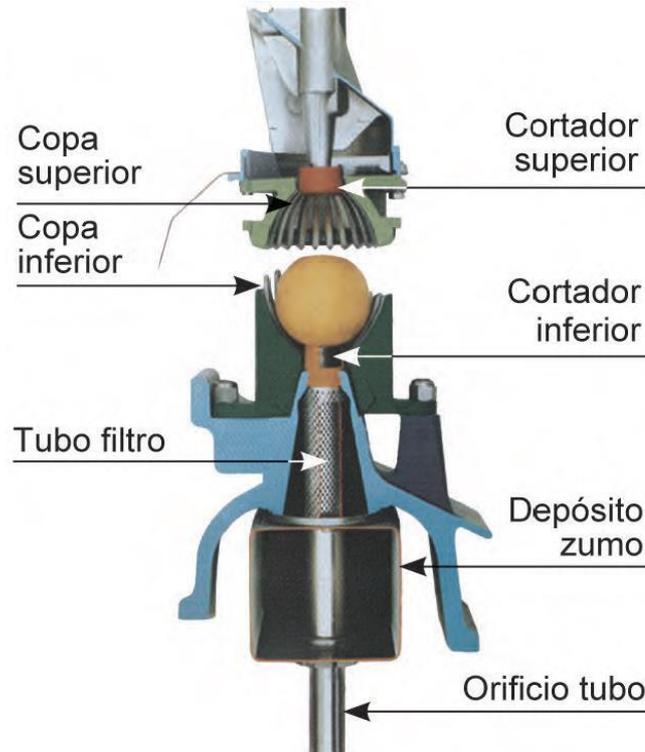


Figura 3-6. Esquema de funcionamiento de un JBT in-line. (3)

El principio de funcionamiento del equipo se basa en la separación instantánea de los elementos que constituyen la naranja (Piel, membranas, semillas...) que, de estar en contacto prolongado con el zumo, afectaría negativamente a la calidad del zumo. Para un proceso de extracción eficiente es imprescindible un buen proceso de calibrado. (3)

### 3.2.5 Tamizado

El zumo procedente de la extracción se hace pasar por los finishers (tamizadoras o finalizadoras), que son unos tubos de aceros perforados a modo de tamiz mediante los cuales se consigue eliminar de forma eficiente la pulpa y las celdillas de zumo. La pulpa que aún persiste en el zumo (pulpa remanente) representa el 8-12% de la inicial pudiéndose reducir aún más con un finisher de menor diámetro de perforado. El sólido separado se procesa para transformarlo en pulpa limpia (sin semillas y elementos no deseados), ya que posee un importante valor añadido.

Una vez tamizado, el producto obtenido puede convertirse en NFC o FCO en función del proceso al que se someta. (3)

### 3.3 Envasado

Ya finalizado el proceso de obtención de zumo de naranja, este debe ser envasado para protegerlo de posibles alteraciones microbiológicas, así como evitar el deterioro de sus propiedades nutritivas.

El tratamiento térmico del producto en combinación con el envasado aséptico es la técnica más segura para prolongar la duración del zumo. El envasado se compone de 2 etapas: esterilización del material del envase y envasado en condiciones estériles.

Para asegurar que el envase sea estéril el envase más utilizado y extendido es de cartón laminado (Tetra Pack) compuesto de 6 capas que permiten mantener el producto aséptico:

1. Polietileno: protege el envase de la humedad exterior.
2. Papel: proporciona resistencia y estabilidad.
3. Polietileno: ofrece adherencia, fijando las capas de papel y aluminio.
4. Aluminio: impide la entrada de oxígeno, luz y pérdida de aromas.
5. Polietileno: evita el contacto del alimento con el aluminio.
6. Polietileno: garantiza la protección completa del alimento.

Además, para garantizar que el proceso sea totalmente aséptico se trata el material del envase con un baño de peróxido de hidrogeno (30%) y posterior calentamiento hasta los 70°C durante 6 segundos. Ese baño se elimina luego del material de envasado aplicándole aire caliente a presión. La zona por donde se introduce el alimento líquido en el envase también debe estar libre de microorganismos potencialmente contaminantes. Esto significa que los equipos de llenado deben ser asépticos también. Esto se consigue utilizando aire caliente y vapor o combinando el tratamiento de calor con una esterilización con peróxido de hidrógeno. (3)

### 3.4 Tecnologías emergentes

El futuro de la industria del zumo de naranja pasa, además de convertirse en una industria más sostenible reduciendo los residuos generados, mejorando y optimizando los procesos involucrados en el proceso. No obstante, estas mejoras no hacen variar sustancialmente los residuos generados, por lo que el tratamiento de residuos no se verá afectado.

#### 3.4.1 Tecnologías emergentes de extracción, deshidratación y obtención de compuestos activos

Los procesos de extracción son ampliamente utilizados en la industria alimentaria, pero, en la elaboración de zumos, esta se ve dificultada por la envoltura celular (membrana plasmática y pared celular). Para favorecer la extracción debido a los problemas de paso de los compuestos a través de las envolturas se realiza un proceso térmico para permeabilizar o romper las mismas, también se le puede realizar un tratamiento enzimático obteniendo el mismo resultado. Sin embargo, el resultado no es suficiente eficaz o el producto pierde sus propiedades organolépticas.

Ante tal problemática, en los últimos años se han desarrollado diversas técnicas que pretenden mejorar estos procesos acelerando y/o mejorando el rendimiento modificando lo menos posible las propiedades del compuesto. Cabe destacar la tecnología de pulsos, microondas y la emisión de pulsos, aunque todos actualmente se encuentran en fase de desarrollo.

#### **3.4.1.1 Tecnología de pulsos de alto voltaje.**

La tecnología de pulsos de alto voltaje (PEAV) consiste en la aplicación campos eléctricos de forma intermitente de alta intensidad (1-80 Kv/cm) y de corta duración ( $\mu$ s) a un material entre 2 electrodos. Con este tratamiento se consigue la permeabilización de la membrana plasmática y su utilización mejora tanto el proceso de extracción como los procesos de deshidratación y obtención de compuestos activos.

#### **3.4.1.2 Microondas.**

Las microondas son ondas electromagnéticas cuya frecuencia está comprendida entre 300 MHz y 300 GHz, aunque para la industria alimentaria se está trabajando a 915 o 2450 MHz. El calentamiento mediante microondas se ha propuesto como alternativa a los tratamientos térmicos tradicionales en algunos procesos de la industria alimentaria.

#### **3.4.1.3 Emisión de ultrasonidos.**

Los ultrasonidos permiten la mejora de distintos procesos de transferencia de masa mediante el incremento de la superficie de transferencia de masa, la mejora de la penetración de los solventes en la matriz y la ruptura de las membranas celulares provocadas por el fenómeno de cavitación.

### **3.4.2 Tecnologías emergentes de proceso de conservación.**

Las tecnologías térmicas (microondas, radiofrecuencia y calentamiento óhmico) y no térmicos (pulsos eléctricos de alto voltaje y alta presión hidrostática) están captando el interés de la industria alimentaria debido a las ventajas que ofrecen: mejoras de tiempos de operación, aumento margen costo-beneficio y seguridad sanitaria y la preservación de propiedades nutritivas.

#### **3.4.2.1 Tratamientos térmicos.**

##### **3.4.2.1.1 Microondas y radio frecuencia.**

El calentamiento por ondas electromagnéticas (microondas y radiofrecuencias) se basa en la agitación de las moléculas polares presentes en los alimentos. Estos sistemas de calentamiento se diferencian por la forma de generar el calor y por la frecuencia (2450 y 915 MHz para microondas y 27,12 MHz para radiofrecuencia). [2]

##### **3.4.2.1.2 Calentamiento óhmico.**

Se define como un proceso en el que una corriente eléctrica (alterna, en la mayoría de casos) pasa a través de un material con el propósito de calentarlo. El calentamiento se produce por una transformación de eléctrica a térmica en el material que permite aumentar su temperatura a gran velocidad, permitiendo inactivación microbiana en los alimentos de forma rápida.

#### **3.4.2.2 Tratamientos no térmicos**

##### **3.4.2.2.1 Pulsos electromagnéticos de alto voltaje.**

Los PEAV se consideran una de las tecnologías de pasteurización de los alimentos cuya utilización en los últimos años está en aumento, siendo el sector de zumos uno de los que más se está implantando.

#### 3.4.2.2.2 Alta presión hidrostática.

Esta tecnología se utiliza para la conservación de alimentos sólidos y líquidos, mediante presiones elevadas (300-700 MPa), combinada o no con calor y con tiempos de exposición que van desde pocos segundos hasta 20 minutos. (3)

## 4 APROVECHAMIENTO DE LOS RESIDUOS DE LA INDUSTRIA DEL ZUMO

---

Los residuos de las naranjas que se generan en la industria del procesado de zumos suponen un gran volumen de materia de gran biodegradabilidad. La minimización de estos presenta dos grandes ventajas: Se reduce la carga contaminante contribuyendo al desarrollo sostenible del sector y se obtiene un mayor rendimiento de las materias primas mediante su uso integral.

La tendencia del sector de transformación es trabajar hacia una productividad sostenible que incluya el diseño de productos innovadores, la reducción y gestión de las emisiones y la mejora de los procesos y aprovechamiento de los subproductos generados.

Durante las últimas décadas ha aumentado el interés en el aprovechamiento de residuos generados por las empresas agroalimentarias y que deben gestionarse por cuestiones como:

- Los requisitos de calidad iniciales conducen a que se deseche un gran número de piezas o productos por no cumplir con las especificaciones, tanto de materia prima como producto final.
- La eficiencia del proceso condiciona el mayor o menor aprovechamiento de la materia prima inicial.
- Los requisitos ambientales exigen una correcta gestión de los residuos y subproductos generados en las industrias.

En muchos casos estos residuos se pueden considerar subproductos con una potencial aplicación. Un subproducto es, en este caso, un residuo secundario del proceso que, mediante una transformación o no, puede convertirse en un elemento con un valor añadido comercial.

En la producción de los zumos de naranjas, el 30-50% del peso del fruto transformado son residuos, básicamente material lignocelulósico. (2)

En esta figura podemos observar un proceso simplificado de una fábrica de zumos:

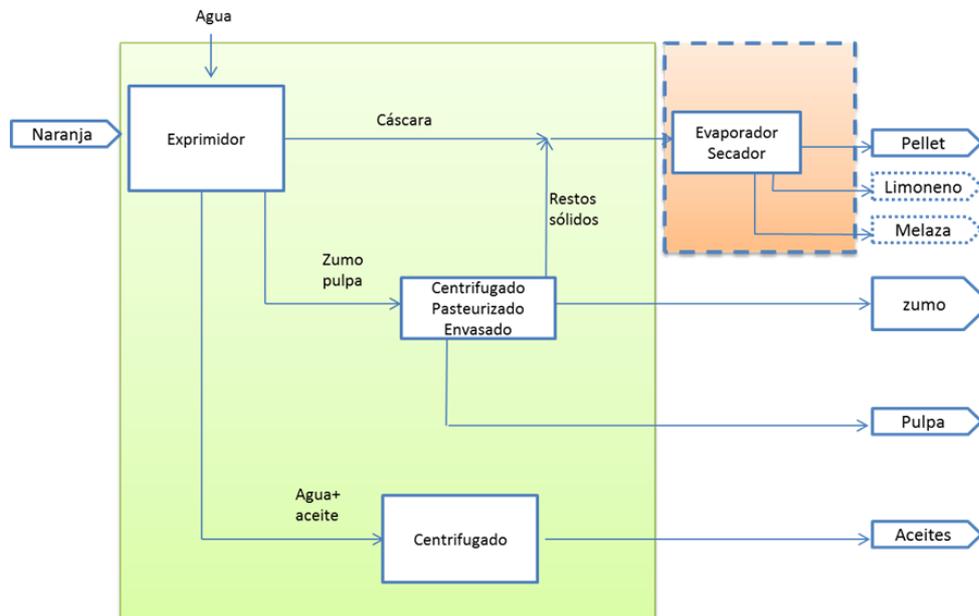


Figura 4-1. Diagrama de flujo de una fábrica de zumos.

Estos residuos se obtienen al exprimir las naranjas en el exprimidor con la adición de los restos pulpa de naranja que se obtienen después del pasteurizado.

De estos residuos se pueden extraer compuestos que son en sí productos con un valor añadido como la pectina y el d-limoneno que se encuentran en la corteza de la naranja.

## 4.1 Productos extraídos directamente.

### 4.1.1 D-Limoneno.

El d-limoneno es un compuesto químico perteneciente al grupo de los terpenos, en concreto al grupo de los limonoides. Entre sus usos cabe destacar el aumento de su demanda de uso como disolvente biodegradable, aparte de ello también tiene uso como componente aromático y es ampliamente usado para sintetizar nuevos compuestos.

Puesto que es un derivado de los cítricos, el limoneno se considera un agente de transferencia de calor limpio y ambientalmente inocuo con lo cual es utilizado en muchos procesos farmacéuticos y de alimentos.

El limoneno está encontrando un amplio uso en la industria de productos de limpieza del hogar, industria alimentaria y cosmética, en parte, porque su aroma es agradable. (4)

Este compuesto se puede conseguir sometiendo a la cascara a un arrastre con vapor seguido de una descompresión atmosférica.

### 4.1.2 Pectina.

Las pectinas son un tipo de heteropolisacáridos. Una mezcla de polímeros ácidos y neutros muy ramificados. Son el principal componente de la lámina media de la pared celular y constituyen el 30 % del peso seco de la pared celular primaria de células vegetales.

Las pectinas tienen una amplia variedad de aplicaciones en la industria alimentaria y farmacéutica debido a su poder espesante y estabilizador. (5).

Al realizar la hidrólisis este elemento es solubilizado, lo que permite su posterior separación.

## 4.2 Productos obtenidos mediante transformación.

Existe la posibilidad de transformar los residuos en productos con un valor añadido reduciendo así la cantidad de residuos generados, son la producción de pellet, generación de bioetanol y la obtención de biogás.

### 4.2.1 Pellet

La generación de alimento para ganado a partir de residuos de la industria alimentaria es la solución con mayor aplicación en nuestra región hoy en día.

La alimentación mediante pellets, además de evitar problemas de contaminación crea nuevas fuentes de riqueza que aportan mayor rentabilidad al proceso. También se debe tener en consideración que la rentabilización de la gestión de los subproductos genera nuevas industrias.

La elaboración de pellets consiste en la transformación de restos orgánicos en porciones del material más digeribles por los animales. Esto se consigue aglomerando pequeñas partículas de una mezcla en unidades largas o comprimidos densos mediante un proceso mecánico combinado con humedad, calor y presión. Los residuos procedentes de la industria de zumo pueden ser utilizados como alimentos para ganado mediante su transformación en pellets.

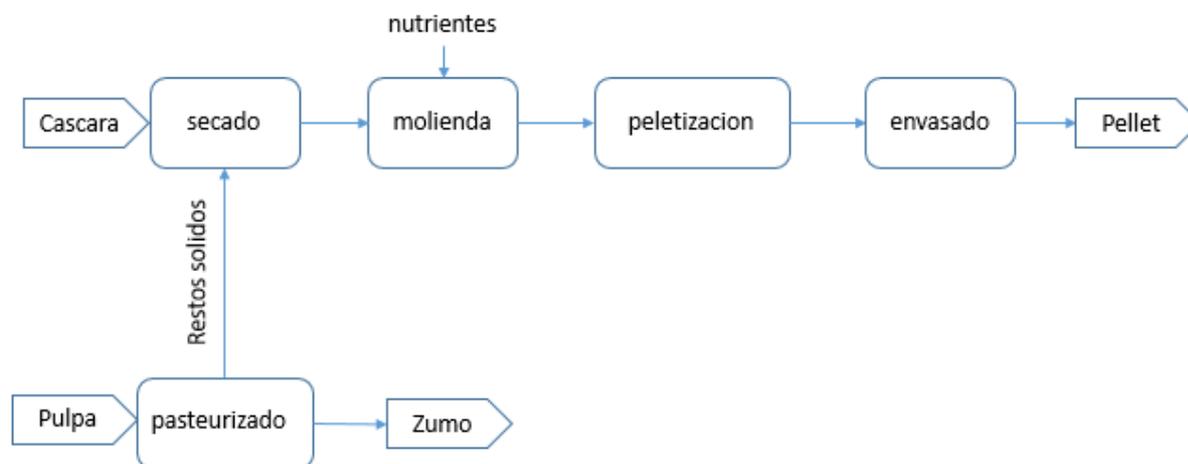


Figura 4-2. Diagrama de flujo de la elaboración de pellet

Antes de someterlos al proceso de peletización, estos deben pasar por un proceso de secado ya que contienen una gran cantidad de humedad.

Una vez secos, los residuos son sometidos a una molienda convirtiéndolos en una harina homogénea que es mezclada con nutrientes para así conseguir un pienso de mayor calidad. Acto seguido son sometidos al proceso de peletización en la peletizadoras.



Figura 4-3. Peletizadora. (6)

El peletizado es un proceso húmedo y con aporte de calor hasta que la temperatura alcanza los 82-88 °C y un 15,5-17% de temperatura durante 30-45 segundos. Al agregar calor se logra la gelatinización de los almidones y la mayor absorción de los nutrientes, así como la eliminación de agentes patógenos que pudieran contener el alimento mientras que la con la humidificación se consigue la lubricación, ablandamiento y aumento de la gelatinización de los almidones.

Una vez el alimento se ha acondicionado a la temperatura y humedad antes descrita se realiza un fenómeno de compresión mediante una matriz denominada dado que genera los pellets que tienen un tamaño acorde al milimetraje del mismo.

Al realizar el peletizado se asegura que los ingredientes previamente mezclados se compacten para formar un comprimido que mejora la aceptación y aprovechamiento de este por parte del animal.

Ya finalizada la etapa anterior, los pellets se dejan enfriar y pasan al envasado. Esta es la última parte del proceso donde se rellenan sacos con los pellets ya a temperatura ambiente y se realizan los controles de calidad pertinentes. (7)



Figura 4-4. Pellet de naranja. (7)

#### 4.2.2 Bioetanol

El etanol es un compuesto químico  $CH_3CH_2OH$  que puede ser utilizado como combustible ya sea solo o mezclado con gasolina como combustible. El uso de este alcohol se ha extendido para reemplazar el consumo de derivados del petróleo.

El combustible resultante de la mezcla de gasolina y etanol se denomina gasohol oalconafta. Esta combinación se puede dar como E10 o E85 en base al contenido de etanol (10% y 85% respectivamente). Otra aplicación en auge durante los últimos años es el uso de etanol como añadido para oxigenar la gasolina original, sustituyendo el metil terc-butil éter (MTBE)

El etanol puede ser obtenido a partir de combustibles fósiles o la fermentación de biomasa denominándose este último bioetanol.

El bioetanol posee la misma composición química que el etanol, la diferencia radica en el proceso de producción, ya que el bioetanol solo se denomina así si proviene de la fermentación de materia vegetal. (8)

La producción de bioetanol está sujeta a una fuerte polémica, a pesar de que es un recurso potencialmente sostenible además de las posibles ventajas tanto medioambientales como económicas que este puede suponer frente a los combustibles fósiles, la producción del mismo puede acarrear grandes deforestaciones al suplantar selvas y terrenos agrícolas para la producción del mismo y, como consecuencia de la destinación de materia prima tales como el maíz o frutas ricos en azúcares, un encarecimiento de esta materia prima siendo un bien de primera necesidad para la alimentación.

Debido a esto, se está barajando la posibilidad de la producción de bioetanol a partir de residuos orgánicos. Los residuos de naranjas pueden ser utilizados para la producción de etanol debido a su contenido en azúcares y material lignocelulósico.

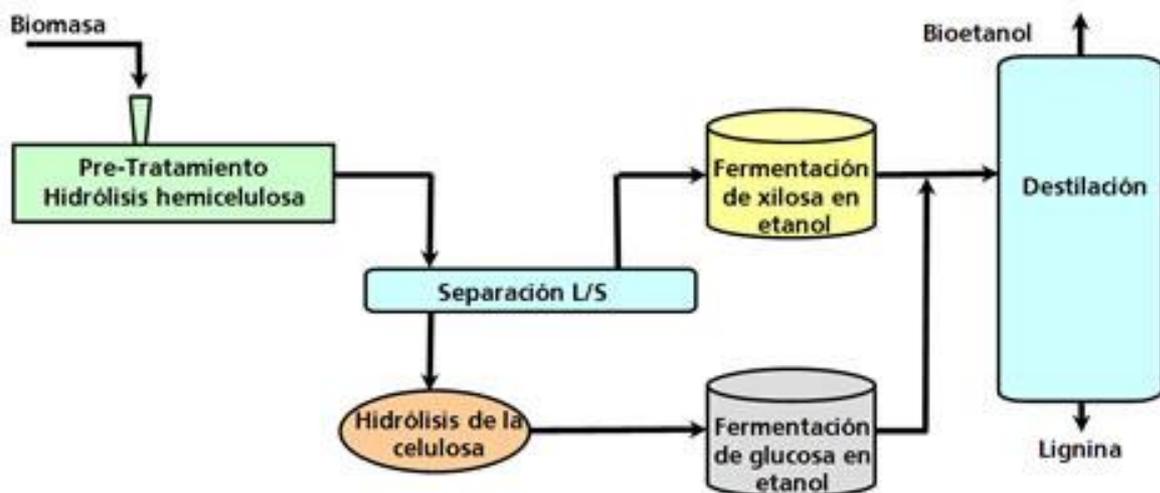


Figura 4-5. Diagrama de flujo del proceso de fermentación de bioetanol. (9)

#### 4.2.2.1 Fermentación

El proceso de producción de bioetanol se basa en fermentación. Para ello requiere un pretratamiento para acondicionar los residuos de naranjas y romper cadenas de lignina y celulosas para obtener así los azúcares que son la base de la fermentación.

La fermentación alcohólica es un proceso biológico en plena ausencia de aire, originado por la actividad de algunos microorganismos que procesan los hidratos de carbono (por regla general azúcares: como pueden ser por ejemplo la glucosa, la fructosa, la sacarosa, el almidón, etc.) para obtener como productos finales un alcohol en forma de etanol, dióxido de carbono en forma de gas y unas moléculas de ATP que consumen los propios microorganismos en su metabolismo celular energético anaeróbico. Los azúcares más consumidos por los microorganismos son las hexosas. Las hexosas son monosacáridos (glúcidos simples) formados por una cadena de seis átomos de carbono. Su fórmula general es  $C_6H_{12}O_6$  y su principal función es producir energía. Un gramo de cualquier hexosa produce unas 4 kilocalorías de energía. Las más importantes desde el punto de vista biológico son: glucosa, galactosa y fructosa. (10)

#### 4.2.2.2 Microorganismos

El aspecto fundamental de la fermentación es la elección del microorganismo. Esta se basa en la capacidad natural de acción del microorganismo empleado (velocidad de procesamiento, temperatura óptima de trabajo, tipos de sustrato a emplear, entre otros factores). Los microorganismos pueden ser bacterias, levaduras y hongos

##### 4.2.2.2.1 Bacterias

Se han empleado bacterias de los géneros *Clostridium* (*sporogenes*, *indolicus*, *sphnoides*, *saccharobutyricum*, *Thermohydrosulfuricum* y *Thermocellum*), que degradan grandes cantidades de celulosa y otros polisacáridos. Otras bacterias empleadas son: *Zimomonas mobilis*, *Erwinia amilovora*, *Spirocheta aurantia*, *Streptococcus lactis*, *Spirocheta litorales* y *Spirochetastenostrepta*, con resultados satisfactorios en cuanto a productividad. Igualmente, se han empleado bacterias modificadas genéticamente para la degradación tanto de hexosas como de pentosas, y con características de Resistencia.

##### 4.2.2.2.2 Levaduras

Aunque más lentas en la ejecución del proceso de fermentación, las levaduras son los microorganismos de mayor uso en la producción de etanol, debido a su productividad, baja producción de inhibidores y facilidad de separación después de la fermentación. En dichos procesos se emplean levaduras de los géneros *Cándida* (*seudotropicalis*), *Saccharomyces* (*ceresviceae*, *ellipsoideus*, *anamensisi*, *carlsbergensis*) y *Kluyveromyces marxianus* y *fragilis*, que además de altas eficiencias, son capaces de trabajar a temperaturas superiores a los 40°C. Al igual que con las bacterias se han desarrollado investigaciones en las cuales se han modificado de alguna forma las especies originales de levadura.

##### 4.2.2.2.3 Hongos

Aunque no se encuentran tan ampliamente difundidos a nivel industrial como las levaduras o las bacterias, éstos ofrecen ventajas como reducción de costos y fácil adquisición. Sin embargo, poseen claras desventajas como los largos tiempos de residencia que requieren haciéndolas difíciles de utilizar en la industria debido al nivel producción continua que esta requiere. Ejemplo de hongos son *Mucor racemosus*, del género *Rhizopus* y *Aspergillus*.

El uso de co-cultivos ya sean del mismo o diferente tipo se estudian para acelerar el proceso de fermentación o de complementar la acción de los microorganismos para obtener mayores rendimientos en la tasa de conversión de azúcares a etanol. Muestra de ello es el uso de dos levaduras, una que fermenta las hexosas, como *S. ceresviceae*, y otra que fermenta las pentosas, como *P. stipitis*. (11)

#### 4.2.2.3 Purificación

Una vez fermentado, el bioetanol debe ser purificado para poder utilizarse como combustible ya que el etanol produce en la fermentación está mezclado con agua. Tradicionalmente el etanol se separa del agua mediante destilación sin embargo esa separación esta limita a 95-96% de alcohol debido a que este posee un azeótropo con el agua y, para que el bioetanol sea apto para los motores, este debe estar en un 99,5-99,9% de pureza. Para obtener etanol libre de agua se aplica la destilación azeotrópica en una mezcla con benceno o ciclohexano. De estas mezclas se destila a temperaturas más bajas el azeótropo, formado por el disolvente auxiliar con el agua, mientras que el etanol se queda retenido. Otro método de purificación muy utilizado actualmente es la adsorción física mediante tamices moleculares.

#### 4.2.2.4 Producción en España

Actualmente el bioetanol es el biocombustible con mayor producción a escala mundial, superándose los 40.000 millones de litros en 2004.

Las materias primas para la producción de bioetanol provienen de diversas fuentes, Brasil produjo 15.066 millones de litros provenientes principalmente de la caña de azúcar y Estados Unidos 13.351 millones de litros a partir de almidón de maíz, siendo estos lo mayor productores de bioetanol del mundo.

En el caso de España, el ejemplo más cercano de obtención de bioetanol a partir de residuos de la naranja se encuentra en Valencia, más concretamente en la población de Silla, la instalación es sido conjuntamente desarrollada por la Universidad Politécnica de Valencia a través del Instituto de Ingeniería de Alimentos para el Desarrollo (IIAD-UPV) Y FOMESA Agroindustrial y tiene la capacidad de generar 18.000 toneladas de pulpa de cítricos deshidratada; 3.500.000 litros de bioetanol de segunda generación; 200.000 kg de D-limoneno y 80.000 metros cúbicos de agua purificada al año. (11) (9)

### 4.2.3 Biogás

El biogás es un gas combustible que se genera, bien por medios naturales o por sistemas específicos, por reacciones de biodegradación de la materia orgánica mediante la acción de microorganismos en ausencia de aire (anaerobio). Este gas se le conoce como gas pantano ya que se produce naturalmente por la biodegradación de la materia vegetal que allí se encuentra.

Este compuesto toma importancia cuando puede ser utilizado como medio para eliminar residuos orgánicos y generar un producto de valor añadido.

El biogás está compuesto principalmente por  $CH_4$ , además posee en menor  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  y  $H_2O$  y trazas de  $H_2S$  El rango de variación de composición varía en función de donde provenga el gas:

<u>COMPUESTOS DEL BIOGÁS</u>	<u>%</u>
Metano, $CH_4$ .....	50 - 75
Dióxido de carbono, $CO_2$ .....	25 - 45
Vapor de agua, $H_2O$ .....	1 - 2
Monóxido de carbono, $CO$ .....	0 - 0,3
Nitrógeno, $N_2$ .....	1 - 5
Hidrógeno, $H_2$ .....	0 - 3
Sulfuro de hidrógeno, $H_2S$ .....	0,1 - 0,5
Oxígeno, $O_2$ .....	0,1- 1,0

Figura 4-6. Composición de biogás. (13)

#### 4.2.3.1 Aplicaciones

El poder calorífico inferior del biogás ( $5.500 \text{ kcal/m}^3$ ) es inferior al del gas natural ( $8.600 \text{ kcal/m}^3$ ) sin embargo el biogás tiene múltiples aplicaciones:

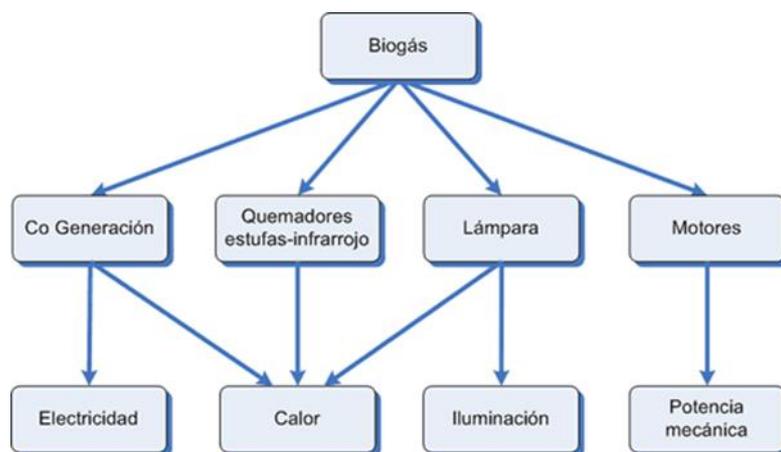


Figura 4-7. Aplicaciones del biogás (10)

#### 4.2.3.1.1 Co-generación con gas

Proceso por el cual se utiliza un gas para producir energía eléctrica y térmica al mismo tiempo. Para ello se utiliza una turbina de gas donde se aprovecha la energía química de gas. El biogás puede ser utilizado como sustituto del gas natural sin embargo este debe pasar por un proceso de acondicionamiento debido a que la turbina es un elemento muy sensible a impurezas. El acondicionamiento consiste en un filtrado que elimina las partículas que pudiese contener el biogás y la eliminación de  $H_2S$  y  $NH_3$  (si lo hubiese) ya que estos dañan las aspas de la turbina

#### 4.2.3.1.2 Quemadores

Consiste en la combustión del gas para la obtención de energía térmica. Con la eliminación de partículas se asegura que la combustión sea buena.

#### 4.2.3.1.3 Quemadores

En las últimas décadas la preocupación por las emisiones de  $CO_2$  y el efecto invernadero ha ido en aumento, sobre todo el sector de la automoción. El gas natural se ha planteado como sustituto viable de los derivados del petróleo como GLP (gases licuados del petróleo) ya que aporta una potencia aceptable y las emisiones de  $CO_2$  son considerablemente inferiores. El biogás también puede servir a tal fin siempre y cuando se eliminen partículas,  $H_2S$ ,  $NH_3$ ,  $CO_2$  y se concentre para su posterior licuefacción.

#### 4.2.3.1.4 Inyección en red

El biogás también puede ser introducido en la red de abastecimiento de gas natural recibiendo un tratamiento que asegure que las propiedades del biogás sean similares a las del gas natural.

### 4.2.3.2 Tipos

Dependiendo de la materia orgánica y las instalaciones de captación-generación del biogás, este se puede agrupar en 2 tipos

#### 4.2.3.2.1 Biogás de vertedero

Se genera una vez sellados los vertederos de residuos sólidos urbanos (RSU), y su composición varía notablemente en función de los residuos que contenga en vertedero pudiendo presentar impurezas tales como siloxanos, compuestos fluorados y clorados.

#### 4.2.3.2.2 Biogás de digestores

En función del sustrato a digerir se puede discernir 3 grandes grupos:

- Biogás de depuradoras urbanas: Se generan a partir de la digestión anaerobia de los fangos primarios de las plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas.
- Biogás a partir de la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos (FORSU): En composición es muy similar al gas de vertedero solo varía la instalación de generación que en este caso es un digestor.
- Biogás agroindustrial: Biogás generado a partir de los subproductos y residuos de los sectores agrícolas, ganaderos y de las industrias agraria y alimentaria. Dentro de este subtipo se encuentra el biogás generado por los residuos de la industria del zumo de naranja.

De todos los expuestos anteriormente, el más noble y con menor cantidad de impurezas es el biogás agroindustrial. Sin embargo, hay casos en los que si se usa purines y estiércol pueden aparecer cantidades significativas de sulfuro de hidrogeno por lo que será necesario un tratamiento posterior. (13)

### 4.2.3.3 Factores a tener en cuenta

Las bacterias metanogénicas son microorganismos de crecimiento lento y sensibles a cambios en el medio, por lo que habrá ciertos parámetros que se tendrán en consideración para garantizar una digestión lo más rápida y eficiente posible:

#### 4.2.3.3.1 Temperatura

En función del rango de temperatura óptimo para el crecimiento de los microorganismos podemos distinguir entre rango psicrófilos (temperatura óptima de crecimiento por debajo de 30°C), mesófilos (entre 30 y 45°C) y termófilos (superior a 45 siendo lo más común entre 50 y 60°C). Los microorganismos más utilizados se encuentran en el rango mesófilo.

#### 4.2.3.3.2 PH

El pH óptimo de desarrollo está en torno a 7 pudiendo variar entre 6,5 y 7,5.

#### 4.2.3.3.3 Nutrientes

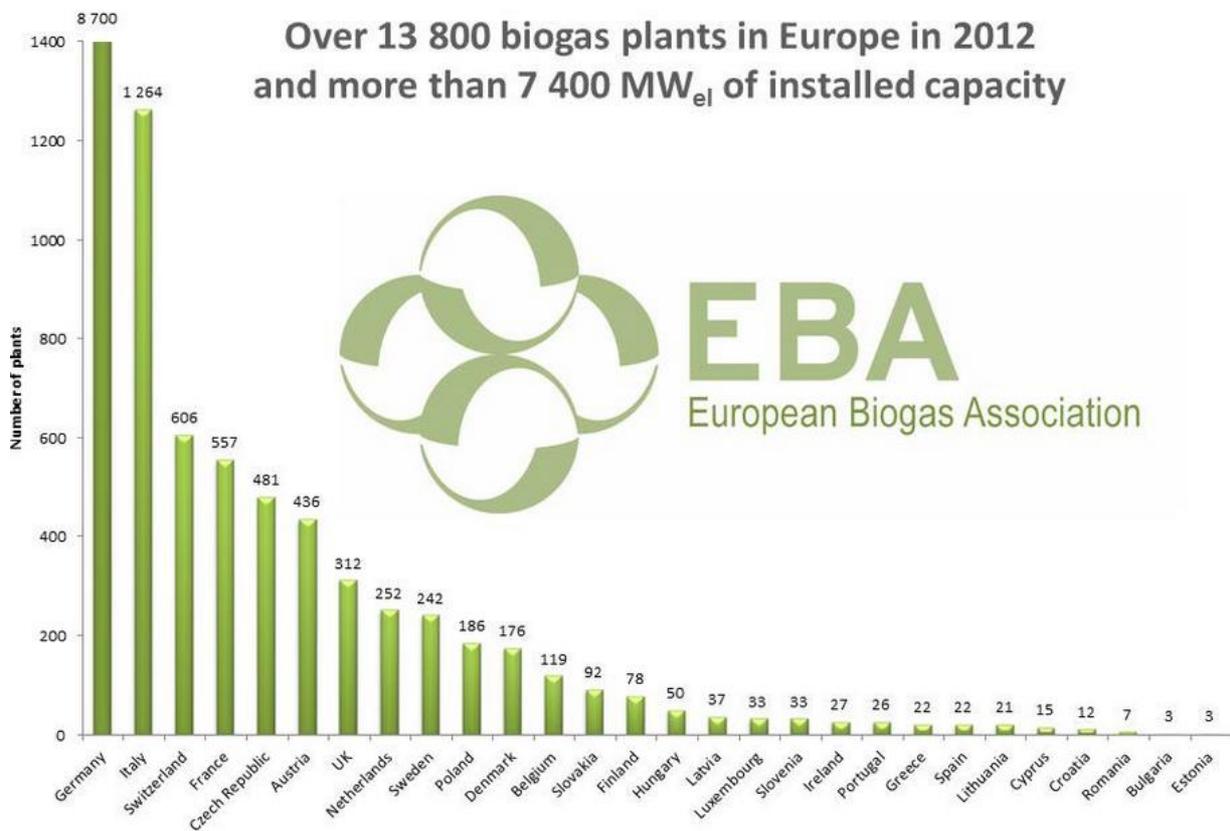
Dado que la velocidad de crecimientos es baja, no es necesaria una gran fuente de nutrientes sin embargo siempre debe haber una relación C/N entre 20/1 y 30/1 y una relación N/P de 1/5-1/7.

#### 4.2.3.3.4 Elementos tóxicos

Los metales pesados, al alcanzar cierta concentración, pueden llegar a ser letales para los microorganismos. Entre los que se destacan por ser los más comunes Na, K, Ca, Mg y  $NH_4$ . (13)

### 4.2.3.4 Producción en España

La producción de biogás en Europa viene encabezada por Alemania en solitario, España relega a un puesto 22 de los 28 países que conforman la UE según un informe de la EBA (European Biogas Association).



EBA 2012

Figura 4-8. Plantas instaladas en Europa. (14)

La producción de España (en tep, toneladas equivalentes de petróleo) es de 260.400 tep, distribuidas del siguiente modo: 131.600 tep procedentes de vertederos, 100.000 producidas por plantas industriales y 28.800 obtenidas en las depuradoras, no obstante, España ha reducido su producción de biogás en los últimos años debido, entre otras causas, a la disminución de las primas por producir energías renovables.

Solo 4 países en la UE han decrecido en producción de biogás Irlanda, Eslovaquia, Estonia y España. Cabe destacar también el descenso generalizado en la unión de la producción de biogás a partir de vertederos (solo crece Reino Unido debido a que casi el 100% proviene de estos) debido a la política de reciclaje que se ha ido impartiendo a lo largo de estos últimos años. (14)

En cuanto al biogás obtenido a partir de residuos alimentarios y, en especial, a los procedentes de la industria del zumo, existe una planta piloto del grupo AINIA en valencia que genera biogás a partir de la fermentación conjunta de cascara de naranja y estiércol vacuno (30% y 70%, respectivamente) y otra planta piloto de la universidad de Córdoba. (14) (15)

# 5 2,3 BUTANODIOL

El 2-3 butanodiol es un compuesto de la rama orgánica de la química, perteneciente a los alcoholes. Su fórmula molecular es  $C_4H_{10}O_2$ . El 2-3 butanodiol es un isómero estable del butanodiol. Su peso molecular es 121 g/mol y se puede encontrar en la manteca de cacao y en las raíces de la planta *Ruta graveolens*.

Existen 3 enantiómeros del 2-3 butanodiol: D- (-), L- (+) y la configuración meso. Esto viene definido por la posición del grupo OH del carbono asimétrico (D y L, derecha e izquierda respectivamente) y por la dirección a la que desvía la luz polarizada el compuesto (+ y -, derecha e izquierda respectivamente), la forma meso posee los dos grupos OH en la misma dirección.

El 2-3 butanodiol puede obtenerse por vía industrial o por fermentación.

La fermentación de 2-3 butanodiol se conoce desde el siglo pasado, de hecho, en la segunda guerra mundial fue de gran interés debido a su utilidad como precursor del 1-3 butadieno, aunque no fue desarrollado a escala comercial. Además, con la llegada de la industria petroquímica, este método fue cayendo en el olvido. En los últimos años, con el aumento cada vez mayor del precio del petróleo, este proceso puede llegar a ser competitivo económicamente. (16)

## 5.1 Usos actuales y previsión de futuro

El 2-3 butanodiol presenta un gran interés potencial en los campos de la química y los combustibles. Entre sus aplicaciones, una de las más conocidas es la producción de metiletilcetona (MEK) mediante deshidratación ya que la MEK puede ser utilizada como base para las pinturas, esmaltes, barnices, etc.... Al reaccionar con la acetona se produce tetrametil éter conocido como “compuesto tetrametilo” que puede ser utilizado como aditivo para la gasolina similar al MTBE (Metil terc-butil éter).

Otros compuestos que se pueden obtener a partir del 2-3butanodiol incluyen 1,3-butanodiol, 2-buteno, poliuretanos y  $\gamma$ -butirolactona. Por su importancia en la industria, cabe destacar la producción de 1-3 butadieno, que es la materia prima para la síntesis de caucho sintético y en la elaboración de plásticos como los acrílicos. Su conversión es bastante compleja ya que se obtiene mediante hidratación y posee una fuerte tendencia a la formación de MEK. El proceso más exitoso descrito hasta la fecha se realiza mediante pirolisis de diacetato, que consigue 1-2 butadieno con una pureza de alrededor del 99% y un rendimiento del 82% (87% teórico máximo).

### 5.1.1 Obtención de MEK

El compuesto metil etil cetona puede ser obtenido por deshidratación de 2-3 butanodiol. La deshidratación puede ser catalizada utilizando un catalizador de alúmina o mediante reacción directa con el ácido sulfúrico. El mecanismo de reacción se conoce como hydride shift.



Figura 5-1. Reacción de formación de MEK. (16)

### 5.1.2 Producción de tetrametil éter

El MTBE es un compuesto utilizado como aditivo de la gasolina para así aumentar el octanaje. Este se fabrica utilizando como materias primas el metanol y el isobutileno, siendo ambos derivados del petróleo. Sin embargo, el tetrametil éter, además de realizar la función del MTBE, puede ser producido mediante acetona y 2-3 butanodiol, ambos pueden ser productos de una fermentación, lo que se traduce en una menor dependencia de los combustibles fósiles.

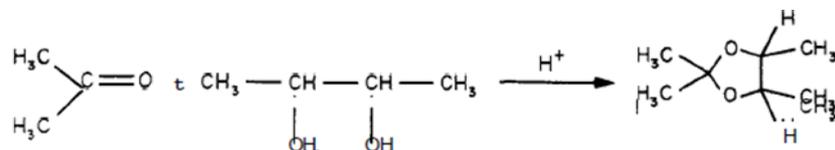


Figura 5-2. Reacción de formación del tetrametil éter

### 5.1.3 Síntesis de 2-buteno y 1-3 butadieno.

Las reacciones reductoras de eliminación consisten en la conversión del 1-3 diol (entiéndase diol como cualquier compuesto orgánico con 2 grupos OH) en su correspondiente alqueno mediante la descomposición del intermediario 1-3 dioxolano.

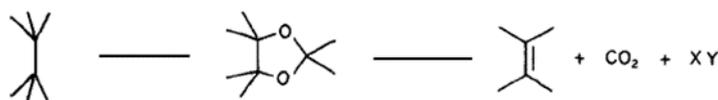


Figura 5-3. Reacción reductora de eliminación. (16)

Esta reacción puede ser aplicada a la formación de but-2-eno a partir de 2-3 butanodiol añadiendo  $\text{PBr}_3/\text{HBr}$  seguido de polvo de zinc.

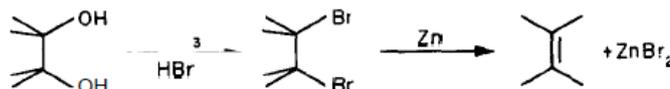


Figura 5-4. Reacción de formación de but-2-eno. (16)

Los butenos pueden ser catalíticamente deshidrogenados a 1-3 butadieno en presencia de vapor sobrecalentado. El 1-3 butadieno también puede ser deshidratado directamente a partir del butanodiol, pero la reacción principal de esa deshidratación es el MEK por lo que el método de partir del buteno produce mejor rendimiento.

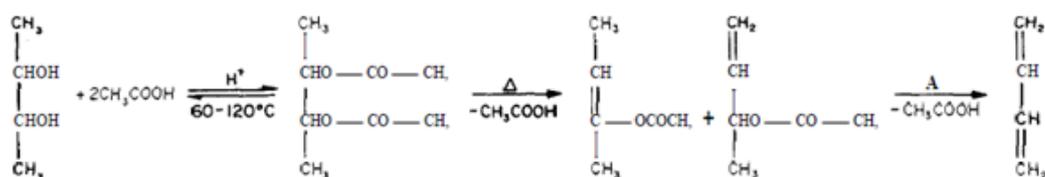


Figura 5-5. Reacción de formación de MEK. (16)

## 5.2 Rutas de obtención

El 2-3 butanodiol puede ser obtenido siguiendo 2 rutas de producción basadas en la naturaleza de la materia prima, a saber, mediante el tratamiento de los gases C4 (componente orgánico con 4 carbonos) del cracking de las naftas o la fermentación láctica de materia orgánica.

### 5.2.1 Vía fósil

Una vez realizado el craqueo de las naftas y habiendo eliminado el butadieno y el isobuteno de la corriente de gases de salida, se obtiene una fracción llamada "C4 refinado II" compuesta aproximadamente por 77% butenos y 23% de una mezcla de butano e isobutano.

Una vez refinada, la corriente se somete a una clorohidrinación,  $C=C + X_2 + H_2O \rightarrow X-C-C-OH$ , añadiendo una solución de cloro y agua, obteniendo clorohidrina.

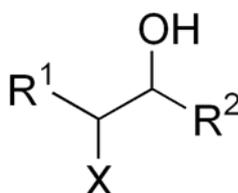


Figura 5-6. Clorohidrina. (17)

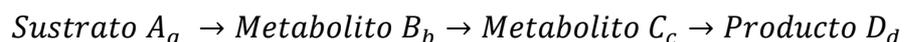
La clorohidrina es un compuesto derivado de un alqueno que posee un grupo hidróxido y un halógeno (X, en este caso cloro) en el carbono adyacente, el halógeno puede ser Cl, I, F o Br.

Acto seguido se produce una ciclación de las clorohidrinadas mediante la adición de hidróxido sódico obteniendo una mezcla de butenoxidos con la siguiente composición: 55% trans-2-3-epoxibutano, 30% cis-2-3-epoxibutano, 15% 1-2 epoxibutano.

Una vez concluida la ciclación, el producto es sometido a hidrólisis con vapor a 50 bares y 160-220 °C (Entalpia de reacción  $\Delta H = -42$  KJ/mol) formándose una mixtura de butanodiol. Es necesario separar los diferentes compuestos generados, para ello se recurre a la destilación al vacío. Para evitar la formación de polietéres durante el proceso se debe añadir agua en exceso. (17)

### 5.2.2 Vía fermentación

Una ruta metabólica es el conjunto de reacciones que producen de un sustrato inicial (donde realiza su acción la enzima) uno o varios productos finales, produciendo en etapas intermedias una serie de metabolitos que sirven de enlace con la siguiente reacción. El proceso sigue este esquema:



La fermentación es una ruta metabólica de carácter catabólico donde las moléculas complejas pasan a simples dentro del metabolismo. Es además un proceso de oxidación que tiene lugar de forma incompleta, siendo un proceso totalmente anaeróbico (en ausencia de oxígeno), dando como producto un compuesto orgánico.

La fermentación fue descubierta por Louis Pasteur, el cual bautizó el proceso al principio como "la vie san l'air", que en español se traduce como "la vía sin aire" refiriéndose a las condiciones anaerobias necesarias para el proceso.

En esa época se creía que la fermentación era un proceso químico donde no existía la intervención de ningún microorganismo. Fue Pasteur quien descubrió, gracias al microscopio, que los microorganismos eran una parte fundamental de la fermentación.

En las fermentaciones la materia prima energética orgánica es oxidada y degradada sin que participe ningún aceptor de electrones externo. Generalmente, en vía catabólica, se generan compuestos intermedios (ejemplo el piruvato) que actúan como aceptores de electrones. Aunque normalmente las fermentaciones suelen ser anaerobias, en ciertos casos puede haber presencia de oxígeno.

Sin respiración, el *NADH* (nicotinamida adenina dinucleotido) no es oxidado por la cadena de transporte de electrones ya que no encuentran ningún aceptor de electrones externo. Además, en el proceso *NADH* debe ser oxidado otra vez a *NAD<sup>+</sup>* para continuar con el proceso, sin ese paso la glucólisis se parará.

Existen multitud de microorganismos solucionan ese problema haciendo más lenta o incluso de teniendo la acción del piruvato deshidrogenasa, haciendo que el piruvato o alguno de sus derivados actué como aceptor de electrones. Esto hace que el proceso genere más *ATP* (Adenosin trifosfato), sustancia energética necesaria para los seres vivos para vivir, esto hace que el proceso de fermentación sea tan efectivo que algunos microorganismos no realicen la respiración ni siquiera en presencia de oxígeno o algún otro aceptor de electrones. (18)

### 5.2.2.1 Clasificación de la fermentación

La fermentación se clasifica en función del producto final generado

#### 5.2.2.1.1 Fermentación Acética

Se basa en la transformación del ácido etílico en ácido acético. Esta fermentación se caracteriza por ser necesaria la presencia de oxígeno ya que la bacteria encargada de dicho proceso pertenece al género acetobacter aerobias. El ácido acético es característico por estar presente en el vinagre.



#### 5.2.2.1.2 Fermentación Alcohólica

Proceso biológico que se da en plena ausencia de oxígeno en la que los microorganismos consumen hidratos de carbono (por regla general cualquier tipo de azúcar que cuya fórmula empírica responda a una hexosa: glucosa, fructosa, galactosa etc...) para producir un alcohol, *CO<sub>2</sub>* y una molécula de *ATP* que será consumida por los microorganismos.

#### 5.2.2.1.3 Fermentación butírica:

Fermentación descubierta por Louis Pasteur, en la que glúcidos son transformados en ácido butírico bajo la acción de las bacterias *Clostridium butyricum* en ausencia de oxígeno.

#### 5.2.2.1.4 Fermentación láctica

Ruta metabólica que se produce en la matriz citoplasmática de la célula, en la cual se oxida parcialmente la glucosa para obtener energía metabólica y excretar ácido láctico (fermentación homolítica) además de otros ácidos (fermentación heterolítica). (18)

### 5.2.2.2 Factores que afectan a la fermentación

#### 5.2.2.2.1 PH

El PH es un factor clave en el proceso de fermentación. Cada microorganismo posee un rango de PH donde su supervivencia es posible, si el PH variase de ese rango, la supervivencia del microorganismo se vería reducida drásticamente debido a la inhibición del transporte celular y la disminución de la actividad enzimática

#### 5.2.2.2.2 Temperatura

La temperatura, como en toda reacción, juega un papel fundamental de cara a la velocidad del proceso.

Como antes ha sido mencionado, los microorganismos se pueden clasificar en función de su temperatura óptima de crecimiento en termófilos, mesófilos y psicrotrofos.

A temperaturas de entre -5 y 0°C los organismos mesófilos (la gran mayoría) no se reproducen y altas

temperaturas a las de crecimiento óptimo producen inevitablemente la muerte del microorganismo o le producen lesiones subletales. La temperatura óptima suele estar entre 30-40 °C. (11)

### 5.2.2.3 Ruta metabólica

El esquema-resumen de la ruta metabólica de este proceso es el siguiente:

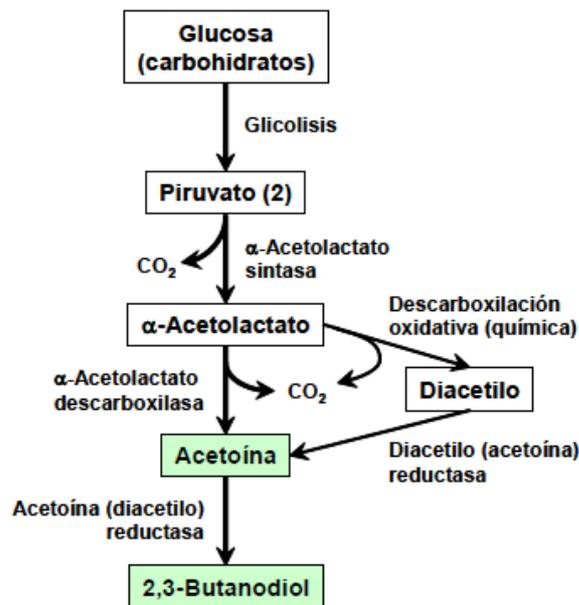


Figura 5-7: Ruta metabólica del 2-3 butanodiol

La glucosa puede ser sustituida por cualquier azúcar similar (fructosa, sacarosa, etc...), el piruvato hace el papel de aceptor de electrones para que la fermentación pueda llevarse a cabo.

Existen una variedad de microorganismos capaces de fermentar 2-3 butanodiol (abreviado 2-3 BD) a partir de azúcares, entre los que cabe destacar la *Klebsiella oxytoca*, bacteria que produce mayormente este alcohol. Otras bacterias capaces de producir 2-3 BD son *Bacillus subtilis*, *Aeromonas hydrophilia*, varias especies de *Serratia* y *leclercia adecarboxylata*, todas ellas pertenecientes a la familia de *Enterobacteriaceae*, un grupo de bacterias gram negativas que son facultativas anaerobias, es decir capaces fabricar ATP mediante respiración aeróbica en presencia de oxígeno, pero también es capaz de realizar la fermentación si se dan condiciones anaerobias.

Además de 2-3 butanodiol existen otros compuestos que estas bacterias son capaces de fermentar entre los que se encuentran acetoina, ácido láctico, glicerol, y etanol, para evitar que se produzcan estos subproductos y maximizar la producción de 2-3 BD, se debe aportar a la reacción oxígeno.

Con el aporte de oxígeno inhibimos la formación de etanol que, de ser anaerobio, se produciría de forma equimolar junto con el 2,3 BD. Incrementando el oxígeno añadido se incrementa el ratio de producción acetoina a 2-3 butanodiol producido (fermentación). Sin embargo, si el oxígeno aportado excede la demanda microbiana este ya no es un factor limitante y las bacterias solo generan células (asimilación) y  $CO_2$  (respiración), por lo tanto, es necesario un aporte de  $O_2$  sin exceder el límite para maximizar la producción de 2-3 butanodiol.

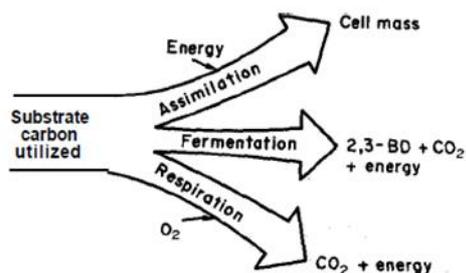


Figura 5-8 Rutas metabólicas de la bacteria *Oxytoca*. (16)

Con todo esto, el rendimiento de producción del alcohol se ve bastante influenciado con el tipo de reactor a utilizar. Teóricamente la máxima conversión que se puede alcanzar es  $50 \frac{g \text{ 2,3 BD}}{g \text{ glucosa}}$ , sin embargo, no se conoce tecnología actual que obtenga tal rendimiento. En esta figura se puede observar tanto la conversión, como producción por unidad de tiempo y la concentración en función del reactor usado. (16)

Tabla 1. Producción de 2-3 butanodiol en función de la configuración de reactor

Reactor type	Butanediol yield (g g <sup>-1</sup> )	Butanediol concentration (g l <sup>-1</sup> )	Butanediol productivity (g l <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )
Batch	0.43	65	1.6
Fed-batch	0.37	99	0.9
Continuous	0.32	30	3.0
Two-stage continuous	0.46	67	2.7
Immobilized cells	0.25	3.4	1.3

# 6 OBTENCIÓN DE 2-3 BDO A PARTIR DE RESIDUOS DE LA INDUSTRIA DEL ZUMO

El objetivo principal de este proyecto consiste en el desarrollo de un método para la obtención de 2-3 butanodiol a partir de la fermentación de los residuos procedentes de la industria de la cascara de naranja. Para ello partiremos de unos datos teórico-empíricos de laboratorio y simularemos el proceso con caudales y condiciones industriales.

## 6.1 Descripción del proceso.

El proyecto parte de un diagrama de bloques simple sobre el cual se desarrollará esta parte del trabajo.

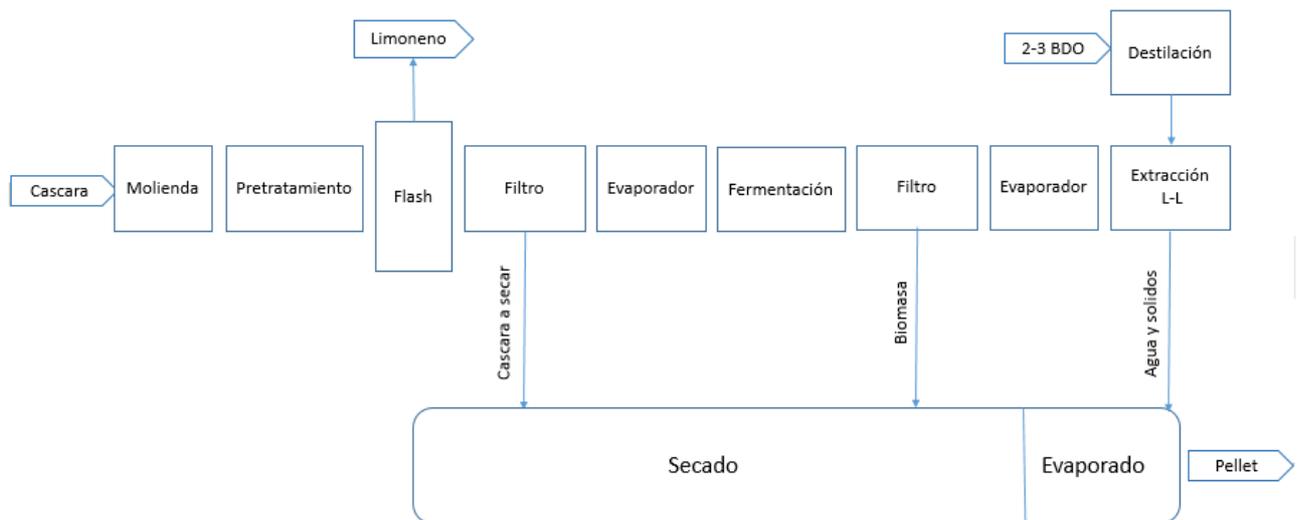


Figura 6-1. Diagrama de bloques del proceso.

### 6.1.1 Cascara.

La delimitación del proceso indica que los residuos, que antes se utilizaban para la fabricación de pellets, ahora sean utilizados en el proceso antes descrito. La composición de la cascara de naranja se ha definido tomando como base una ya existente. Esta es compuesta de un 80% de agua, 6% de azúcares solubles (fructosa, glucosa y galactosa mayormente), 5% de celulosa y hemicelulosa, 5% lignin, 4% pectina y un 0,8% de limoneno. (20)

A continuación, se definen los compuestos lignocelulosicos de la cascara de naranja.

### 6.1.1.1 Celulosa

Polímero formado por moléculas de D-Glucosa, muy importantes para la fermentación, unidas por enlaces  $\beta$ -1-4 glucosídicos. Esta posee dos estructuras, una cristalina y otra más amorfa.

### 6.1.1.2 Hemicelulosa

Carbohidrato complejo y heterogéneo ya que contiene tanto pentosas como hexosas y ácidos unidos entre si glucosídicamente. La hemicelulosa sirve como unión entre la lignina y las fibras de celulosa y da toda la rigidez a la red celulosa-lignina-hemicelulosa.

### 6.1.1.3 Lignina

Heteropolímero amorfo compuesto de 3 unidades diferentes de fenilpropano (p-coumaril, coniferil y sinapil alcohol). Este polímero no es soluble en agua y ópticamente inactivo por lo que su degradación es compleja. (11)

## 6.1.2 Molienda.

Para que el pretratamiento de autohidrólisis sea más efectivo, es necesario una molienda previa de los residuos de la naranja con una luz de malla entre 0,5 y 1 cm con esto nos aseguramos que el material sea más accesible al aumentar la superficie específica del residuo lo que se traduce en un aumento de la eficacia de la hidrólisis entre un 5-25%.

Existe la posibilidad utilizar ultrasonidos para así extraer la lignina y la hemicelulosa, sin embargo, este método aún está en fase de pruebas por lo que el pretratamiento constara solo de una molienda previa.

## 6.1.3 Pretratamiento.

Esta parte del proceso es fundamental para determinar el rendimiento de la fermentación y, por consiguiente, del proceso entero.

Esta etapa es necesaria debido a que la lignina forma una barrera contra enzimas y microorganismos. El objetivo final de este reactor es reducir el contenido en lignina y disminuir la cristalinidad de la celulosa lo que la hace accesible a los microorganismos.

Existen varios tipos de pretratamiento que se pueden realizar en este reactor atendiendo a la naturaleza del proceso que se lleva a cabo en él, ya sea térmica, fisicoquímica, química o biológica.

### 6.1.3.1 Pretratamiento térmico.

En este proceso la materia prima es calentada en el rango 150-180 °C, donde la hemicelulosa y, acto seguido, la lignina son solubilizadas. Durante los procesos térmicos la hemicelulosa es hidrolizada formando ácidos que a su vez catalizan esta reacción.

#### 6.1.3.1.1 Explosión de vapor.

La materia es sometida a temperaturas de entre 160-260 °C mediante la inyección directa de vapor saturado durante 1-10 minutos. Acto seguido es descomprimida hasta presión atmosférica. El resultado de este proceso es una biomasa con alteraciones físicas (desagregación y ruptura de las fibras), y químicas (despolimerización y rotura de enlaces) y una celulosa más accesible a la hidrólisis enzimática

Las variables a controlar son la temperatura, tiempo de residencia, humedad y tamaño de partícula.

#### 6.1.3.1.2 Agua líquida a alta temperatura (LHW).

Se somete a la biomasa al efecto del agua caliente a una temperatura de entre 170-230°C durante 46 minutos. El objetivo de este pretratamiento es solubilizar principalmente la hemicelulosa de la celulosa para hacerla más accesible y evitar la formación de inhibidores. El Ph debe estar entre 4-7 así se evita la formación de inhibidores.

### **6.1.3.2 Pretratamientos fisicoquímicos.**

#### 6.1.3.2.1 Proceso de explosión de fibra con amoníaco (AFEX).

El pretratamiento con amoníaco se realiza con cargas de amoníaco en torno a 1:1 (amoníaco kg/kg peso biomasa seca) a temperaturas en un rango amplio, desde temperatura ambiente con una duración de 10 a 60 días, a temperaturas de hasta 120 .C con una duración de varios minutos.

#### 6.1.3.2.2 Explosión con CO<sub>2</sub>.

Se lleva a cabo con alta presión y altas temperaturas de hasta 200 .C, con una duración de varios minutos. Este pretratamiento produce líquidos que pueden ser ácidos, estos ácidos hidrolizan especialmente la hemicelulosa.

El CO<sub>2</sub> también se aplica como CO<sub>2</sub> supercrítico (35 °C, 73 bares) lo que aumento su rendimiento.

### **6.1.3.3 Pretratamientos químicos.**

#### 6.1.3.3.1 Hidrolisis acida.

Proceso químico que usa catalizadores ácidos para transformar las cadenas que forman la biomasa (hemicelulosa y celulosa) en monómeros. Este tipo de hidrólisis utiliza diferentes ácidos: sulfuroso, clorhídrico, sulfúrico, fosfórico, nítrico y fórmico. Se pueden diferenciar 2 tipos: usando ácidos concentrados (10-30%) a bajas temperaturas (170-190°C) o con ácidos diluidos (1-5%) y altas temperaturas (160-240°C).

#### 6.1.3.3.2 Oxidación húmeda.

Consiste en la adición de un compuesto oxidante, como el peróxido de hidrógeno o ácido peracético a la biomasa, estando está sumergida en agua, Durante el proceso puede tener lugar reacciones como sustitución electrofílica, el desplazamiento de cadenas laterales, rompimientos de vínculos de alquil, aril, éter o de núcleos aromáticos.

#### 6.1.3.3.3 Tratamiento con ozono.

El ozono degrada la lignina y la hemicelulosa. Se lleva a cabo a condiciones de presión y temperatura ambiente. La degradación ataca a la lignina y hemicelulosa preferentemente, aunque la celulosa también se ve afectada.

#### 6.1.3.3.4 Hidrolisis con álcalis.

Se lleva a cabo con NaOH diluido sumergiendo el material lignocelulosico, a 60°C durante 24 horas, produciendo un hinchamiento de la biomasa produciéndose reacciones como solvatación y saponificación, lo que la hace más accesible para enzimas y bacterias.

#### 6.1.3.3.5 Tratamiento con solventes orgánicos.

En el proceso, un compuesto orgánico o acuoso es mezclado con un ácido inorgánico (HCl o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), con la consiguiente ruptura del interior de la lignina y puentes de hemicelulosa. Se emplean disolventes orgánicos como metanol, etanol, acetona, etilenglicol, trietilenglicol y alcohol tetrahidrofurfurilico.

### **6.1.3.4 Pretratamientos biológicos.**

En este tratamiento el material lignocelulosico se somete a la acción de determinadas enzimas o microorganismos, como los hongos y microorganismos similares degradando la lignina y haciéndola así más accesible a un ataque enzimáticos posterior.

#### 6.1.3.4.1 Tratamiento con hongos.

Utiliza microorganismos como hongos de podredumbre marrón, blanco y suave se para degradar lignina y hemicelulosa en los materiales de desecho. La podredumbre marrón ataca la celulosa, mientras que la podredumbre blanca y suave ataca tanto la celulosa como la lignina.

#### 6.1.3.4.2 Tratamiento con bio-solventes orgánicos.

Emplea solventes orgánicos y hongos, el primero para permitir la acción de hidrolisis en la hemicelulosa y el segundo para la descomposición de la red de lignina. (11)

En este cuadro resumen podemos observar sus principales ventaja e inconvenientes:

Tabla 2. Pretratamientos térmicos. Ventajas y desventajas. (11)

PRETRATAMIENTOS TÉRMICOS		
Explosión de vapor	Hidrólisis de 80 al 100% de la hemicelulosa. Alta concentración de sólidos. Reducción del tamaño con menor gasto energético. Despolimerización baja de la celulosa y recuperación fácil de esta por lavado. La lignina inalterada se puede extraer. Grous <i>et al.</i> , (1986) reporta un incremento en la digestibilidad enzimática de la biomasa después de este pretratamiento.	Destrucción de una parte de los xilanos de las hemicelulosas. Incompleta rotura de la matriz lignina-carbohidratos. Generación de inhibidores que afectan el proceso de fermentación. Debe combinarse con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , SO <sub>4</sub> ó CO <sub>2</sub> para mejorar la eficiencia. Existe el riesgo de producción de compuestos fenólicos soluble (Benjamin <i>et al.</i> , 1984). Puede darse la condensación y precipitación de compuestos soluble de lignina haciendo la biomasa menos digestible, reduciendo la producción de etanol (Hendriks y Zeeman, 2009).
Agua caliente líquida presurizada	Se recuperan la mayoría de las pentosas. Hidrólisis de la hemicelulosa de 80-100%. Baja ó nula formación de inhibidores. Respecto al pretratamiento con vapor, este tiene la ventaja de solubilizar productos de hemicelulosa y lignina en concentraciones más bajas.	Debido a las bajas concentraciones se reduce el riesgo de degradación de productos como furfural y la condensación y la precipitación de compuestos de lignina (Hendriks y Zeeman, 2009).

Tabla 3. Pretratamientos físico-químicos. Ventajas y desventajas. (11)

PRETRATAMIENTOS FÍSICO-QUÍMICOS		
Proceso de explosión de fibra con amoníaco (AFEX)	No se producen inhibidores. No requiere pequeños tamaños de partícula para aumentar su eficiencia.	No se solubiliza la hemicelulosa. La composición del material sometido a este proceso prácticamente no cambia. Sólo es aplicable y efectivo hasta un 90% en materiales con contenidos de lignina menores a 15%. Requiere recuperación del amoníaco.
Explosión con CO <sub>2</sub>	Es más barato que la explosión con amoníaco. No origina los compuestos inhibitorios que se originan durante la explosión por vapor (Zheng <i>et al.</i> , 1998)	Rendimientos relativamente bajos comparados con la explosión por vapor y el proceso AFEX.

Tabla 4. Pretratamientos químicos. Ventajas y desventajas. (11)

PRETRATAMIENTOS QUÍMICOS		
Hidrólisis ácida	<p>Ácidos concentrados: se obtienen rendimientos de hidrólisis superiores al 90%.</p> <p>Ácidos diluidos: bajo consumo de ácidos; hidrólisis del 80 al 100% de la hemicelulosa; la T° alta favorece la hidrólisis de la celulosa.</p>	<p>Ácidos concentrados: la gran cantidad de ácido requerido; los costos de la recuperación del ácido; los efectos corrosivos de los ácidos concentrados que conllevan a altas inversiones en los equipamientos; es necesaria una costosa etapa de neutralización antes de la fermentación (Keller, 1996). Existe el riesgo de formación de inhibidores.</p> <p>Ácidos diluidos: Requiere altas temperaturas para alcanzar rendimientos aceptables de conversión de celulosa a glucosa; a pesar de las T° altas y tiempos de residencia cortos que generan máximos rendimientos en glucosa, tan sólo han logrado el 60% en torno al rendimiento teórico</p>
Tratamientos con ozono	La eliminación efectiva de la lignina. No origina productos inhibidores.	Los altos costos por la cantidad de ozono requerido. No ha sido probado en cascarilla de arroz, sin embargo, si en paja de trigo.
Hidrólisis con álcalis	<p>Aumento del área superficial interna.</p> <p>Descenso del nivel de cristalización.</p> <p>Separación de las uniones estructurales entre la lignina y los carbohidratos.</p> <p>Rotura de la estructura de la lignina.</p>	<p>La efectividad de este pre-tratamiento depende del contenido de lignina del material a tratar, que debe ser máximo de 18%.</p> <p>El pretratamiento alcalino causa la solubilización de hemicelulosa y lignina. Existe a menudo una pérdida de productos en la degradación de hemicelulosa y la solubilización de lignina, a menudo tiene un efecto inhibitor.</p>
Oxidación húmeda	Este tratamiento tiene la ventaja de no generar prácticamente productos de degradación como el furfural, y HMF (Klinke <i>et al.</i> , 2002).	Durante un pretratamiento oxidativo una gran cantidad de azúcares se pierden, porque no es un proceso selectivo. También se forman los compuestos solubles de lignina, lo que puede dar la inhibición en la conversión posterior de hemicelulosa en etanol (Hendriks y Zeeman, 2009).
Tratamiento con solventes orgánicos	Solubilización de la lignina e hidrólisis de la hemicelulosa casi total.	Para reducir costos y evitar problemas en la posterior etapa de fermentación, se deben reciclar los solventes.

Tabla 5. Pretratamientos biológicos. Ventajas y desventajas. (11)

PRETRATAMIENTOS BIOLÓGICOS		
Tratamiento con hongos	Bajo requerimiento energético, producción del proceso a condiciones ambientales.	La tasa de hidrólisis es demasiado lenta.

Para este trabajo se ha escogido el tratamiento térmico explosión de vapor ya que es el pretratamiento más utilizado, se dispone de más información y no utiliza ácidos ni compuestos corrosivos que incrementarían el precio del pretratamiento. Los inconvenientes pueden ser asumibles si no se va a fermentar la hemicelulosa, lo que disminuye el rendimiento, pero se acepta un compromiso coste-rendimiento para ello.

En la expansión a presión atmosférica se extraerá el limoneno que contiene la cascara de naranja que se separará posteriormente para su obtención como subproducto.

#### 6.1.4 Filtración y evaporación.

En esta etapa del proceso se filtrará la cascara ya pretratada con el fin de eliminar la lignina y demás elementos que no intervienen en la fermentación. El filtro usado para este tipo de solución es filtro prensa, Sin embargo, con esta filtración, también se separa una cantidad apreciable de azúcares, por lo que los sólidos son lavados con agua para recuperarlos. El lavado con los azúcares es incorporado otra vez al proceso.

El caudal de entrada al fermentador posee un exceso de agua (debido al agua que ya poseía la cascara de naranja y a la adición del lavado para recuperar azúcares) por lo que será necesario una etapa previa de evaporación.

Para mejorar la eficiencia del proceso, parte del calor necesario del evaporador será aportado por el vapor de la expansión de del pretratamiento térmico antes mencionado, así también se condensa el limoneno.

#### 6.1.5 Fermentador

Etapa principal de proceso en la que se obtiene el 2-3 BDO a través de la fermentación en un reactor biológico.

Un reactor biológico, en este contexto, es un recipiente en el que se lleva a cabo un proceso químico en el que están involucrados microorganismos o sustancias bioquímicamente activas (Enzimas, por ejemplo).

En este proceso, el cultivo es de *leclercia adecarboxylata*, la cual se ha escogido debido a la cantidad de información existente ya que cualquier bacteria perteneciente a la familia *Enterobacteriaceae* puede fermentar 2-3 BDO.

El proceso de fermentación se en condiciones anaerobias, sin embargo, en estas condiciones la producción de 2-3 BDO se ve disminuida debido a que también se forma etanol en la misma proporción.

Se debe añadir un pequeño aporte de oxígeno en forma de aire para inhibir la formación de etanol y aumentar la producción de BDO, no obstante, si el aporte es excesivo, al ser una bacteria facultativa anaerobia, la bacteria realizará la respiración por lo que el producto solo será  $CO_2$  y energía.

Experimentos realizados indican que la cantidad a aportar debe ser  $0,1 \frac{\text{volumen de aire por minuto}}{\text{volumen de reactor}}$  a 3 atmósferas de presión ya que el aporte está ligado al tamaño del reactor que será definido en posteriores apartados.

Para el crecimiento óptimo de los microorganismos es necesario un aporte de nitrógeno sin embargo no han sido encontrados datos sobre ello por lo que este apartado quedará para objeto de estudio de otro proyecto.

El tipo de reactor será 2 reactores en continuo debido a que posee una producción por hora similar a un continuo y a su vez el rendimiento y la concentración de 2-3 BDO de un batch (ver tabla 2) (16).

### **6.1.6 Filtración y evaporación 2.**

Este proceso es igual que el anterior, la filtración tiene la función de eliminar las células y los sólidos que aun tenga la solución y con el evaporador se pretende eliminar toda el agua posible para que la separación y su posterior purificación sean más sencillas y económicas.

### **6.1.7 Extracción liquido-liquido**

La extracción liquido-liquido tiene como función separa el 2-3 BDO del agua utilizando un agente con mayor afinidad con el BDO que el agua además de ser inmisible en esta última. El solvente elegido para este proceso es n-butanol debido a que este cumple con las especificaciones antes descritas y existe material disponible sobre el tema.

### **6.1.8 Destilación**

Una vez sea extraído el 2-3 BDO, este debe tener  $CO_2$  una pureza de al menos el 99,5% de pureza por lo que se debe separar el n-butanol (solvente de la extracción L-L) del producto deseado. La separación se lleva a cabo mediante destilación donde el n-butanol saldrá por la cabeza y el 2-3 butanodiol saldrá por fondos. Adicionalmente se deberá recuperar el butanol mediante destilación heteroazeotropica para no perder nada de solvente.

### **6.1.9 Diagrama del proceso**

Para comprender mejor en proceso a continuación se muestra el diagrama del mismo.

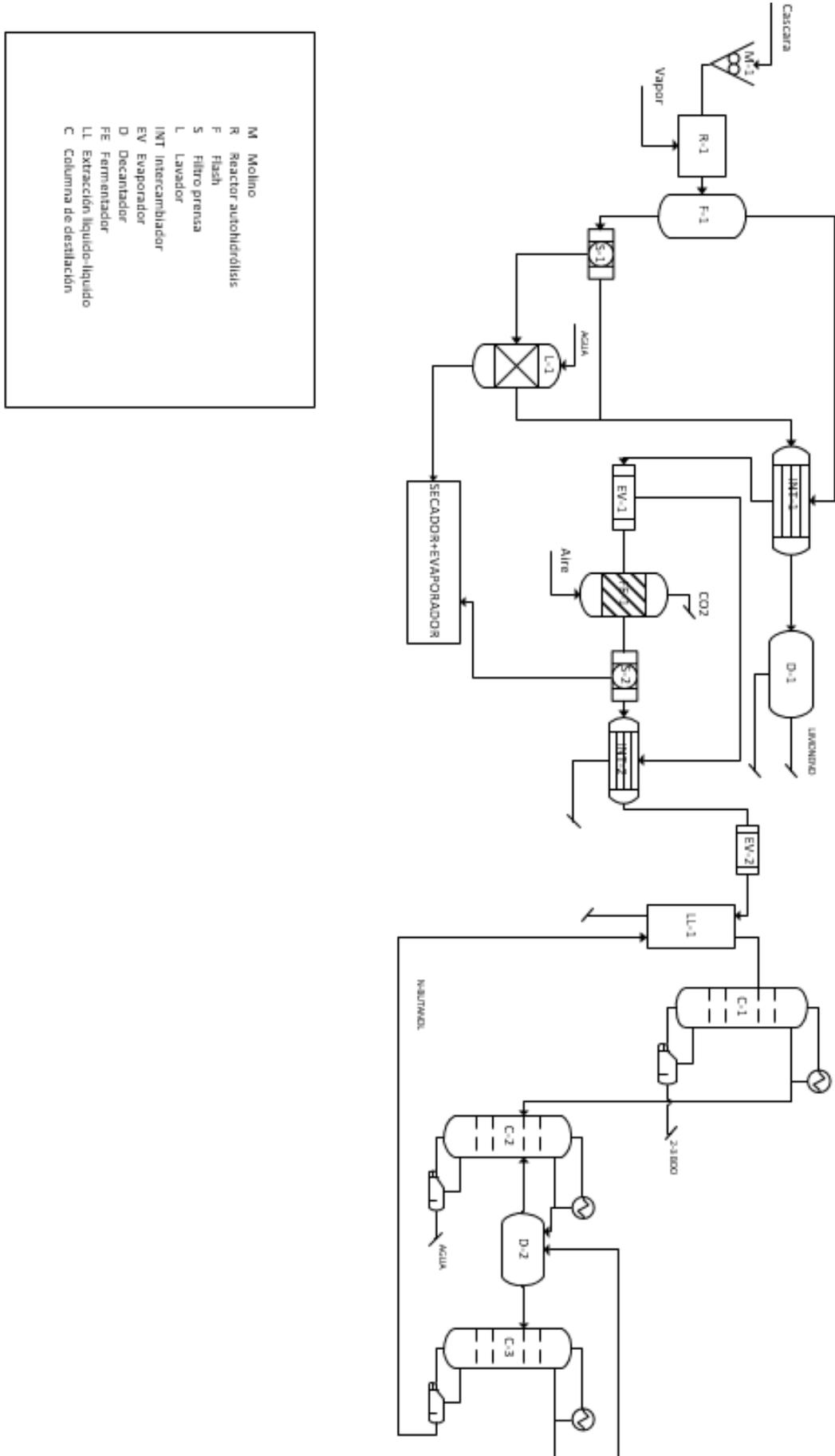


Figura 6-2. Diagrama del proceso de obtención de 2-3 BDO a partir de la cascara de naranja

## 6.2 Simulación

Esta parte del Proyecto tratará sobre la puesta en práctica de toda la teoría antes expuesta a través de un simulador de procesos, Aspen plus.

Aspen plus es un programa de simulación de procesos, en concreto procesos químicos, en el que se pueden simular diagrama de flujos, estimar propiedades de compuestos, análisis de sensibilidad, obtener especificaciones de diseño, etc.

Para poder empezar a detallar el proceso, hay que realizar una serie de pasos previos.

### 6.2.1 Elección de los compuestos de la simulación.

El paso inicial a la hora de simular consiste en determinar que compuestos intervienen en el proceso.

En la siguiente tabla se observa los elementos que intervienen en el proceso.

Tabla 6. Componentes de la simulación insertados en Aspen plus.

Component ID	Type	Component name	Alias
WATER	Conventional	WATER	H2O
AIR	Conventional	AIR	AIR
CELLU-01	Solid	CELLULOSE	CELLULOSE
DEXTR-01	Conventional	DEXTROSE	C6H12O6
LIGNINE	Solid	VANILLIN	C8H8O3-D1
N-BUT-01	Conventional	N-BUTANOL	C4H10O-1
2:3-B-01	Conventional	2,3-BUTANEDIOL	C4H10O2-D5
D-LIM-01	Conventional	D-LIMONENE	C10H16-D1

Sin embargo, para que estos compuestos sean válidos para nuestra simulación, es necesario una serie de ajustes en las propiedades de aspen.

Tabla 7. Modificaciones a los componentes. (21)

Componente	Propiedad	Cantidad	Unidad	Referencia
CELLULOS	DHSFRM	-233200,06	cal/mol	Native Aspen component with specified heat of formation; back-calculated
LIGNIN				Used native Aspen component vanillin (C8H8O3). The HHV of this compound (-23,906 BTU/kg) is very close to what we previously assumed for lignin as a custom component (-24,206)
GLUCOSE				Native Aspen component (dextrose)

### 6.2.2 Selección del método termodinámico.

El método termodinámico en Aspen determina las propiedades de los compuestos o más bien como el programa las calcula y estima las interacciones entre ellos, pudiendo así resolver los balances de materia y energía en los equipos, así como su dimensionado.

Tabla 8. Ejemplo de propiedades calculadas a partir del método termodinámico elegido

Propiedad	Cálculo	Ejemplo de unidades de proceso
Coefficientes K	Equilibrio Líquido-Vapor, Líquido-Líquido	Destilación, Extracción L-L
Entalpía	Balances de energía	Intercambiadores de calor y reactores
Entropía	Trabajo y eficiencias	Bombas, compresores, turbinas
Energía libre de Gibbs	Equilibrio químico	Reactores
Densidad	Caudal volumétrico	Tuberías, reactores, columnas, etc
Viscosidad	Caída de presión	Intercambiadores de calor, tuberías, etc

La selección del método termodinámico viene determinada por la naturaleza de los compuestos que interviene en el proceso y los rangos de presión y temperatura en los que se mueva el proceso.

La siguiente imagen se presenta como un esquema general para la elección de método termodinámico.

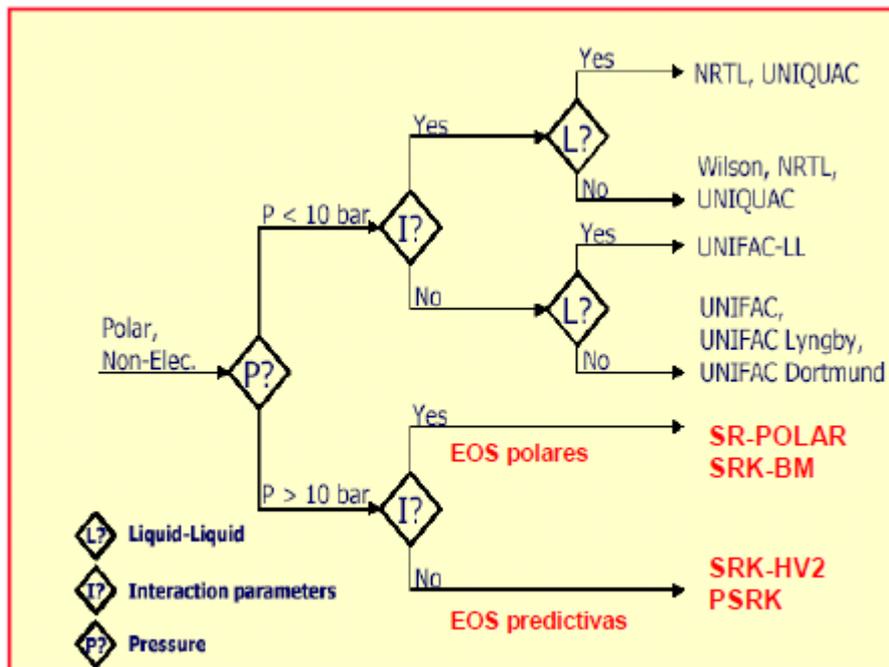


Figura 6-3. Esquema general de los métodos termodinámicos para compuestos polares no electrolíticos. (22)

Como se puede observar en la tabla 7, la mayoría de los compuestos que intervienen poseen un fuerte componente polar (Agua y alcoholes principalmente), no existe la presencia de electrolitos, la presión ese n todo el proceso inferior a 10 bares y existe interacciones entre ellos tanto vapor- líquido como líquido-líquido, por lo que, según la información disponible, el método termodinámico óptimo será NRTL o UNIQUAC.

Según simulaciones parecidas (21), el método más eficaz es UNIQUAC.

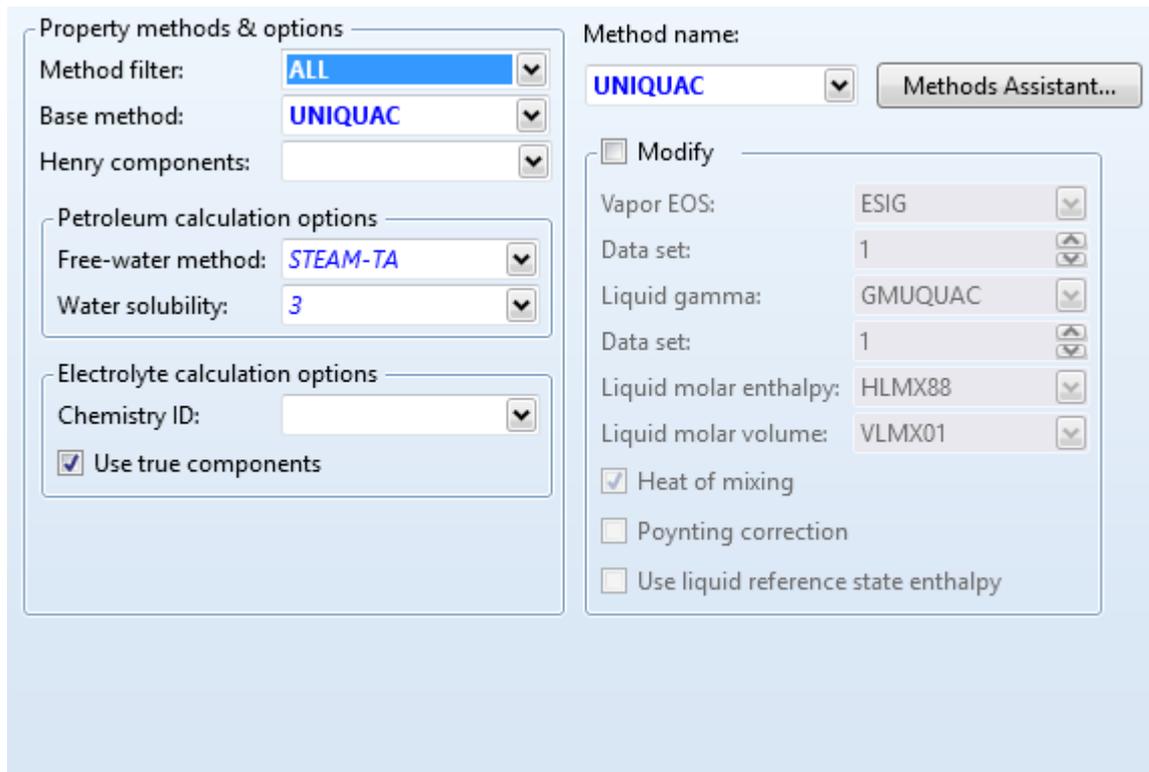


Figura 6-4. Interfaz de selección del método termodinámico de Aspen plus.

### 6.2.3 Diagrama de flujo de la simulación.

A la hora de simular el proceso es necesario introducir una serie de bloques representando a los equipos reales del proceso. Estos bloques representan un modelado del comportamiento real de los equipos por lo que será necesario añadirles condiciones de operación y restricciones que posee ese equipo.

En la siguiente imagen se observa el diagrama de flujo de aspen con los bloques correspondientes.

Para que la explicación sea lo más clara posible asociaremos cada uno de los procesos del diagrama de bloques de la sección 6.1.

### 6.2.3.1 Cascara.

Se ha definido la corriente de entrada al proceso como corriente 1, y las especificaciones de la corriente 1 se muestran a continuación.

Specifications

Flash Type: Temperature Pressure

State variables

Temperature: 25 C

Pressure: 1,01325 bar

Vapor fraction:

Total flow basis: Mass

Total flow rate: 1000 kg/hr

Solvent:

Composition

Mass-Flow kg/hr

Component	Value
WATER	800
AIR	0
CELLU-01	90
DEXTR-01	60
LIGNINE	42
N-BUT-01	0
2:3-B-01	0
D-LIM-01	8
<b>Total:</b>	<b>1000</b>

Figura 6-5. Especificaciones de la corriente 1 en Aspen.

Como se puede observar, se ha tomado como base de cálculo 1000 kg/h a 25°C y una atmósfera con una composición del 80% de agua, y el resto de mayor a menor cantidad, celulosa, glucosa, lignina y limoneno.

### 6.2.3.2 Molienda.

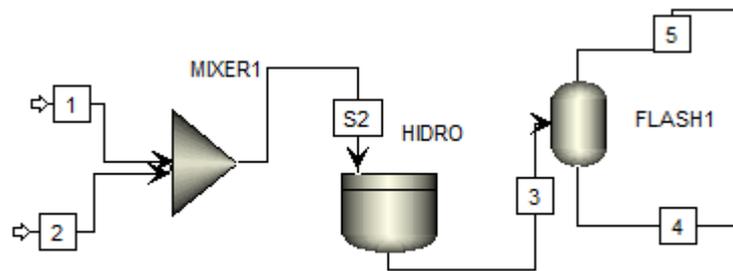
La molienda no ha sido introducida en Aspen plus debido a que no altera la simulación ya que las modificaciones que introduce solo aumenta la superficie específica lo que se traduce en un aumento del rendimiento del proceso.

### 6.2.3.3 Pretratamiento.

El pretratamiento elegido fue la explosión de vapor, en la simulación está compuesto por un mezclador (el modelo de aspen es Mixer), denominado MIXER1, para unir la corriente de 1 con el vapor introducido necesario para la explosión de vapor a la que se le denomina corriente 2. La razón por la que se necesita un mezclador es que el modelo de reactor usado no admite dos corrientes de alimentación.

El modelo de aspen de reactor utilizado es un RBatch, denominado HIDRO y acto seguido se expande en el modelo de aspen denominado Flash2 que en el proceso se nombra como FLASH1.

El proceso se Aspen se observa en esta imagen.



La corriente 1 es la de alimentación ya descrita, la corriente 2 es la de vapor cuyas especificaciones son las siguientes:

Specifications

Flash Type: **Temperature** Pressure

State variables

Temperature: **190** C

Pressure: **8,106** bar

Vapor fraction:

Total flow basis: **Mass**

Total flow rate: **650** kg/hr

Solvent:

Composition

Mass-Flow kg/hr

Component	Value
WATER	<b>650</b>
AIR	<b>0</b>
CELLU-01	<b>0</b>
DEXTR-01	<b>0</b>
LIGNINE	<b>0</b>
N-BUT-01	<b>0</b>
2:3-B-01	<b>0</b>
D-LIM-01	<b>0</b>
Total:	650

Figura 6-6. Especificaciones de la corriente 2 en Aspen.

También es necesario definir las condiciones del reactor, que en este caso es Rbatch:

The image shows two panels for reactor specifications. The left panel, titled 'Reactor operating specification', has a dropdown menu set to 'Temperature profile'. Below it is a table with columns 'Time' and 'Temperature'. The 'Time' column has a unit dropdown set to 'min'. The 'Temperature' column has a unit dropdown set to 'C'. The table contains two rows: the first row has '0' in the Time column and '25' in the Temperature column; the second row has '15' in the Time column and '150' in the Temperature column. The right panel, titled 'Pressure specification', has a dropdown menu set to 'Specify reactor pressure'. Below it, 'Reactor pressure:' is set to '8' with a unit dropdown set to 'bar'. 'Catalyst loading:' is set to '0' with a unit dropdown set to 'kg'.

Time	Temperature
0	25
15	150

Figura 6-7. Especificaciones de bloque HIDRO en Aspen.

Adicionalmente se debe definir el criterio por el cual la simulación de reactor se debe parar y la duración de la misma:

The image shows a 'Stop criteria' configuration window. It contains a table with the following fields and values:

Criterion no.	1
Location	Reactor
Variable type	Temperature
Stop value	150
Unit	C
Component	
Substream	
Property set ID	
Approach from	Above

Figura 6-8. Criterio de parada de la simulación del bloque HIDRO en Aspen.

Batch cycle time

Total cycle time: 15 min

Batch feed time: hr

Down time: 0 hr

---

Profile result time

Maximum calculation time: 100 min

Time interval between profile points: 2 min

Maximum number of profile points: 52

Figura 6-9. Duración de la reacción en el bloque HIDRO en Aspen.

Los datos que se muestra debajo de la duración se determinan para terminar la simulación si esta se alarga demasiado.

El resultado de la hidrolisis se muestra a continuación y viene representado en la corriente 3.

Tabla 9. Resultados de la simulación del bloque HIDRO en Aspen.

From		HIDRO
To		FLASH1
Substream: MIXED		3
Phase:		All
Component Mole Flow		
WATER	KMOL/HR	80,5
AIR	KMOL/HR	0
CELLU-01	KMOL/HR	0,5551
DEXTR-01	KMOL/HR	0,3330
LIGNINE	KMOL/HR	0,2760
N-BUT-01	KMOL/HR	0
2:3-B-01	KMOL/HR	0
D-LIM-01	KMOL/HR	0,0587
Mole Flow	KMOL/HR	81,71
Mass Flow	KG/HR	1650
Volume Flow	L/MIN	29,66
Temperature	C	150
Pressure	BAR	8

Acto seguido, la corriente 3 pasa al bloque de FLASH1 donde se realiza una expansión brusca.

Las especificaciones de tipo flash son las siguientes:

Figura 6-10. Especificaciones del bloque FLASH1 en Aspen.

La primera especificación (Presión=1 bar) viene impuesta por el proceso, la segunda (100°C) está definida por equilibrio.

Las corrientes resultantes de la expansión brusca (4 y 5) están definidas en la siguiente tabla:

Tabla 10 Resultados de la simulación del bloque FLASH1 en Aspen.

From		FLASH1	FLASH1
To		FILTRO1	INT1
Substream: MIXED		4	5
Phase:		All	Vapor
Component Mole Flow			
WATER	KMOL/HR	20,1	60,4
AIR	KMOL/HR	0	0
CELLU-01	KMOL/HR	0,5551	0
DEXTR-01	KMOL/HR	0,3330	0
LIGNINE	KMOL/HR	0,2760	0
N-BUT-01	KMOL/HR	0	0
2:3-B-01	KMOL/HR	0	0
D-LIM-01	KMOL/HR	0,0188	0,0399
Mole Flow	KMOL/HR	21,29	60,42
Mass Flow	KG/HR	556,85	1093,15
Volume Flow	L/MIN	8,02	31240,71
Temperature	C	100	100
Pressure	BAR	1	1
Vapor Fraction		0	1
Liquid Fraction		0,961	0
Solid Fraction		0,039	0

### 6.2.3.4 Filtración.

Esta etapa consta de la filtración de la corriente y el lavado de la parte sólida del filtrado para recuperar los azúcares y reintroducirlos en la corriente líquida.

En aspen se observa este diagrama.

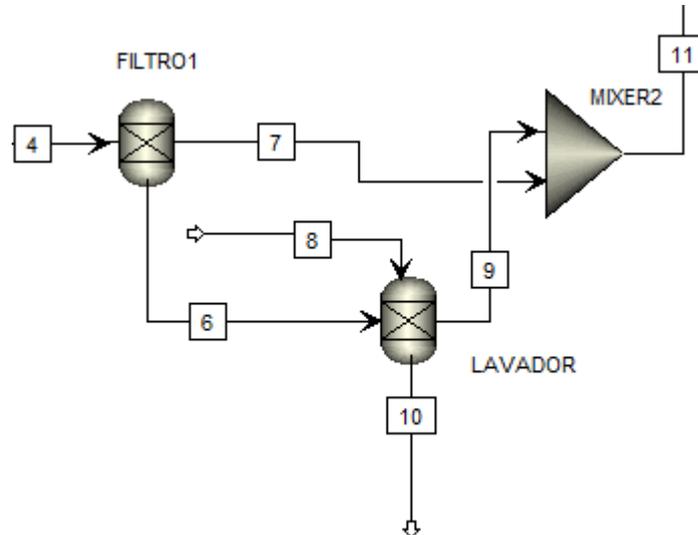


Figura 6-11. Diagrama de la filtración en Aspen Plus

Siendo la corriente 4 la salida de la expansión brusca. El bloque FILTRO1 corresponde a un separador de componentes basado en un rendimiento dado, ya que en Aspen Plus solo se dispone de bloque de filtros rotativos a vacío y requerido en el proceso es un filtro prensa.

Los rendimientos de separación se definen en base al porcentaje de cada componente que sale por una corriente (en este caso se ha definido la corriente 7, corriente líquida del filtro,), pasando el restante a la otra corriente (la corriente 8).

Outlet stream: **7**

Substream: **MIXED**

Component ID	Specification	Basis	Value	Units
WATER	Split fraction		0,7	
AIR	Split fraction			
CELLU-01	Split fraction		0,1	
DEXTR-01	Split fraction		0,85	
LIGNINE	Split fraction		0,1	
N-BUT-01	Split fraction		0	
2:3-B-01	Split fraction		0	
D-LIM-01	Split fraction		0	

Figura 6-12. Especificaciones del bloque FILTRO1 en Aspen.

Las fracciones de los elementos sólidos (lignina y celulosa) vienen definidas por la eficacia a solubilizar las mismas de la explosión de vapor, siendo las que se han solubilizado las que pasan a la corriente líquida.

La corriente de entrada y las de la salida del filtro después de simular el proceso son las siguientes:

Tabla 11. Resultados de la simulación del bloque FILTRO1 en Aspen.

From		FLASH1	FILTRO1	FILTRO1
To		FILTRO1	LAVADOR	MIXER2
Substream: MIXED		4	6	7
Phase:		All	All	All
Component Mole Flow				
WATER	KMOL/HR	20,11	6,03	14,08
AIR	KMOL/HR	0	0	0
CELLU-01	KMOL/HR	0,5551	0,4996	0,0555
DEXTR-01	KMOL/HR	0,3330	0,0500	0,2831
LIGNINE	KMOL/HR	0,2760	0,2484	0,0276
N-BUT-01	KMOL/HR	0	0	0
2:3-B-01	KMOL/HR	0	0	0
D-LIM-01	KMOL/HR	0,0188	0,0188	0
Mole Flow	KMOL/HR	21,29	6,85	14,44
Mass Flow	KG/HR	556,85	239,05	317,80
Volume Flow	L/MIN	8,02	2,92	5,10
Temperature	C	100	100	100
Pressure	BAR	1	1	1
Vapor Fraction		0	0	0
Liquid Fraction		0,96	0,89	0,99
Solid Fraction		0,04	0,11	0,01

El agua que pasa y que se añade en el lavador se determina sabiendo que la concentración de azúcares a la salida de la filtración (es decir, cuando se haya añadido el agua y los azúcares) es de 30 g/l y conociendo el rendimiento normal de un filtro prensa.

El lavador se desarrolla también mediante un bloque de separación que se especifica del mismo modo que el bloque FILTRO1.

Outlet stream: **9**

Substream: **MIXED**

Component ID	Specification	Basis	Value	Units
WATER	Split fraction		0,7	
AIR	Split fraction		0	
CELLU-01	Split fraction		0,95	
DEXTR-01	Split fraction		0,95	
LIGNINE	Split fraction		0	
N-BUT-01	Split fraction		0	
2:3-B-01	Split fraction		0	
D-LIM-01	Split fraction		0	

Figura 6-13. Especificaciones del bloque LAVADOR en Aspen.

La corriente de sólidos de FILTRO1 (corriente 6) entra en el lavador donde se le añade una corriente de agua (corriente 8). La corriente de lavado (corriente 9) contiene el agua más los azúcares recuperados, mientras que la corriente de sólidos (corriente 10) va a la sección evaporador/secador para convertirse en pellet.

La sección evaporador/secador no se incluye en los objetivos de este proyecto.

De este modo el balance después de la simulación quedaría del siguiente modo:

Tabla 12. Resultados de la simulación del bloque LAVADOR en Aspen.

From		FILTRO1		LAVADOR	LAVADOR
To		LAVADOR	LAVADOR	MIXER2	
Substream: MIXED		6	8	9	10
Phase:		All	Liquid	All	All
Component Mole Flow					
WATER	KMOL/HR	6,03	19,00	17,52	7,51
AIR	KMOL/HR	0	0	0	0
CELLU-01	KMOL/HR	0,4996	0	0,4746	0,0250
DEXTR-01	KMOL/HR	0,0500	0	0,0475	0,0025
LIGNINE	KMOL/HR	0,2484	0	0	0,2484
N-BUT-01	KMOL/HR	0	0	0	0
2:3-B-01	KMOL/HR	0	0	0	0
D-LIM-01	KMOL/HR	0,0188	0	0	0,0188
Mole Flow	KMOL/HR	6,85	19	18,05	7,80
Mass Flow	KG/HR	239,05	342,29	401,18	180,16
Volume Flow	L/MIN	2,92	5,74	5,69	2,98
Temperature	C	100	25	47	47
Pressure	BAR	1	1	1	1
Vapor Fraction		0	0	0	0
Liquid Fraction		0,89	1	0,97	0,96
Solid Fraction		0,11	0	0,03	0,04

La corriente 9 es mezclada con la corriente 7 en el bloque MIXER2 para dar la corriente 11 cuya composición se describe aquí.

Tabla 13. Resultados de la simulación del bloque MIXER2 en Aspen.

Substream: MIXED	11
Mole Flow kmol/hr	
WATER	31,60
AIR	0
CELLU-01	0,5301
DEXTR-01	0,3305
LIGNINE	0,0276
N-BUT-01	0
2:3-B-01	0
D-LIM-01	0
Total Flow kmol/hr	32,49
Total Flow kg/hr	718,98
Total Flow l/min	10,79
Temperature C	72,42
Pressure bar	1
Vapor Frac	0
Liquid Frac	0,98
Solid Frac	0,02

### 6.2.3.5 Evaporador.

El objetivo de esta parte del proceso es eliminar una parte del agua para así obtener mejor rendimiento y que los equipos sean más pequeños.

Con idea de mejorar la eficiencia energética, precalentaremos la corriente 11 con la corriente en fase vapor (corriente 5) de la expansión brusca. La corriente 5 será condensada para separar el limoneno del agua

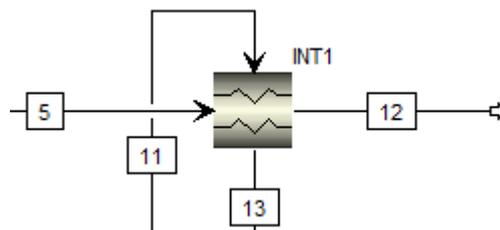


Figura 6-14. Diagrama de precalentamiento en Aspen.

Siendo 5 y 11 ya conocidas, solo queda especificar la temperatura de salida de precalentamiento. El área y tipo de intercambiador se especificarán en diseño de equipos.

Specifications			
Inlet stream:	5		11
Exchanger side:	HOT		COLD
Outlet stream:	12		13
Decant stream:			
Valid phases:	Vapor-Liquid		Vapor-Liquid
Specification:			Temperature
Value:			95
Units:			C
Pressure:	1		1
Units:	bar		bar

Figura 6-15.Especificaciones del bloque INT1 en Aspen.

La temperatura del intercambiador ha sido tomada intentando calentar la corriente lo máximo posible respetando una diferencia de temperatura mínima.

Las corrientes del intercambiador presentan las siguientes especificaciones una vez ya simuladas:

From		FLASH1	MIXER2	INT1	INT1
To		INT1	INT1	B2	EVAP1
Substream: MIXED		5	11	12	13
Phase:		Vapor	All	Mixed	All
Component Mole Flow					
WATER	KMOL/HR	60,38	31,60	60,38	31,60
AIR	KMOL/HR	0	0	0	0
CELLU-01	KMOL/HR	0	0,5301	0	0,5301
DEXTR-01	KMOL/HR	0	0,3305	0	0,3305
LIGNINE	KMOL/HR	0	0,0276	0	0,0276
N-BUT-01	KMOL/HR	0	0	0	0
2:3-B-01	KMOL/HR	0	0	0	0
D-LIM-01	KMOL/HR	0,0399	0	0,0399	0
Mole Flow	KMOL/HR	60,42	32,49	60,42	32,49
Mass Flow	KG/HR	1093,15	718,98	1093,15	718,98
Volume Flow	L/MIN	31240,71	10,79	30472,50	11,06
Temperature	C	100,00	72,42	99,65	95,00
Pressure	BAR	1	1	1	1
Vapor Fraction		1	0	0,98	0
Liquid Fraction		0	0,98	0,02	0,98
Solid Fraction		0	0,02	0	0,02

Figura 6-16.Resultados del bloque INT1 en Aspen.

La línea 12 sigue hacia el proceso de condensado.

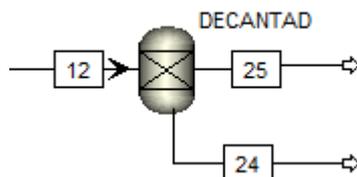


Figura 6-17. Separación del limoneno en Aspen.

El limoneno y el agua son inmiscible por lo que condensándolos son fácilmente separables mediante decantación.

From		INT1	DECANTAD	DECANTAD
To		DECANTAD		
Substream: MIXED		12	24	25
Phase:		Mixed	Liquid	Liquid
Component Mole Flow				
WATER	KMOL/HR	60,3774	0	60,3774
AIR	KMOL/HR	0	0	0
CELLU-01	KMOL/HR	0	0	0
DEXTR-01	KMOL/HR	0	0	0
LIGNINE	KMOL/HR	0	0	0
N-BUT-01	KMOL/HR	0	0	0
2:3-B-01	KMOL/HR	0	0	0
D-LIM-01	KMOL/HR	0,0399	0,0399	0
Mole Flow	KMOL/HR	60,42	0,0399	60,38
Mass Flow	KG/HR	1093,15	5,43	1087,72
Volume Flow	L/MIN	30472,50	0,1161	19,73
Temperature	C	99,65	99,65	99,65
Pressure	BAR	1,00	1,00	1,00
Vapor Fraction		0,98	0,00	0,00
Liquid Fraction		0,02	1,00	1,00
Solid Fraction		0,00	0,00	0,00

Figura 6-18. Resultados de la simulación de la separación de limoneno en Aspen.

La corriente 13 pasa al evaporador, que en Aspen hemos representado como un bloque Flash ya que este bloque aumenta la temperatura, presión y separa líquido-vapor lo que es válido para representar un evaporador.

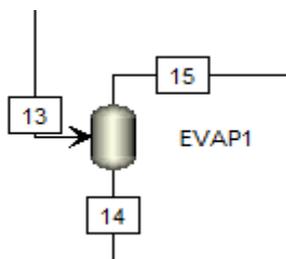


Figura 6-19. Diagrama del evaporador 1 en Aspen.

Como requerimiento del proyecto, la concentración de azúcares antes de la fermentación es 90-100 g/l, especificando que la fracción de vapor que se genera en el evaporador sea 0,2 conseguimos ese objetivo.

Flash specifications	
Flash Type:	Pressure <input type="button" value="v"/> Vapor fraction <input type="button" value="v"/>
Temperature:	100 <input type="button" value="v"/> C <input type="button" value="v"/>
Pressure:	1 <input type="button" value="v"/> bar <input type="button" value="v"/>
Duty:	<input type="button" value="v"/> cal/sec <input type="button" value="v"/>
Vapor fraction:	0,2 <input type="button" value="v"/>

Figura 6-20. Especificaciones de bloque EVAP1 en Aspen.

Como resultado de la simulación se obtienen las siguientes corrientes:

From		INT1	EVAP1	EVAP1
To		EVAP1	REACTOR	INT2
Substream: MIXED		13	14	15
Phase:		All	All	Vapor
Component Mole Flow				
WATER	KMOL/HR	31,60	25,21	6,39
AIR	KMOL/HR	0	0	0
CELLU-01	KMOL/HR	0,5301	0,5301	0
DEXTR-01	KMOL/HR	0,3305	0,3305	0
LIGNINE	KMOL/HR	0,0276	0,0276	0
N-BUT-01	KMOL/HR	0	0	0
2:3-B-01	KMOL/HR	0	0	0
D-LIM-01	KMOL/HR	0	0	0
Mole Flow	KMOL/HR	32,49	26,10	6,39
Mass Flow	KG/HR	718,98	603,93	115,05
Volume Flow	L/MIN	11,06	9,03	3301,65
Temperature	C	95	100	100
Pressure	BAR	1	1	1
Vapor Fraction		0	0	1
Liquid Fraction		0,98	0,98	0
Solid Fraction		0,02	0,02	0

Figura 6-21. Resultados de la simulación del bloque EVAP1 en Aspen

### 6.2.3.6 Fermentador.

El fermentador es un reactor biológico donde las bacterias (leclercia adecarboxylata, en este caso) consumen materia orgánica (glucosa para esta simulación) y generan un producto (2-3 butanodiol) en condiciones anaerobias, pero, debido a las características de la bacteria se debe añadir un aporte de oxígeno para evitar la producción de otros compuestos.

En la simulación, el fermentador está representado por reactor continuo basado en una producción conocida, la producción vendrá dada por unos ensayos publicados (16) y no por la cinética del proceso, ya que la cinética de un proceso de fermentación es compleja y difícil de introducir en Aspen Plus, además de que al basar la simulación en el ensayo se consigue que el proceso se asemeje lo máximo posible a la realidad.

En cuanto al aporte de oxígeno, no se representará en aspen debido a que nos basamos en una producción ya conocida y su efecto es el de inhibir las otras reacciones de producción, pero si se tendrá en cuenta en el diseño básico del reactor.

Teniendo en cuenta todo esto la simulación quedaría de este modo:

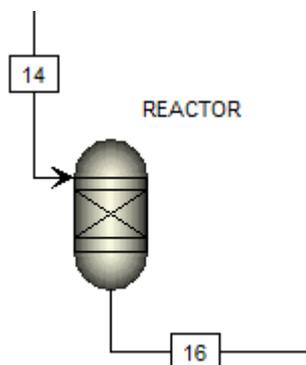


Figura 6-22. Representación del fermentador en Aspen.

El reactor está representado por en bloque RYIELD., cuya presión y temperatura deben de ser determinadas.

Operating conditions	
Flash Type:	Temperature Pressure
Temperature:	37 C
Temperature change:	C
Pressure:	3 bar
Duty:	cal/sec
Vapor fraction:	
Valid phases	
	Vapor-Liquid

Figura 6-23. Presión y temperatura del bloque REACTOR en Aspen.

Además, se debe especificar la producción de 2-3 butanodiol en base a un rendimiento ya conocido y especificado en la tabla 2.

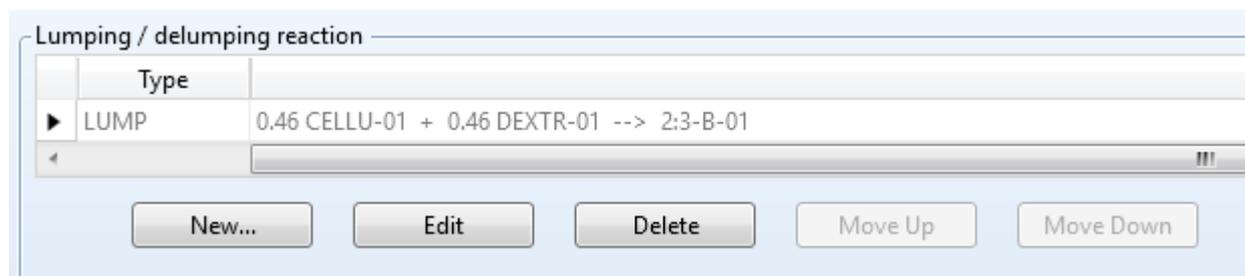


Figura 6-24. Reacción del bloque REACTOR en Aspen.

Con todo ello y una vez simulado, el resultado sería el siguiente:

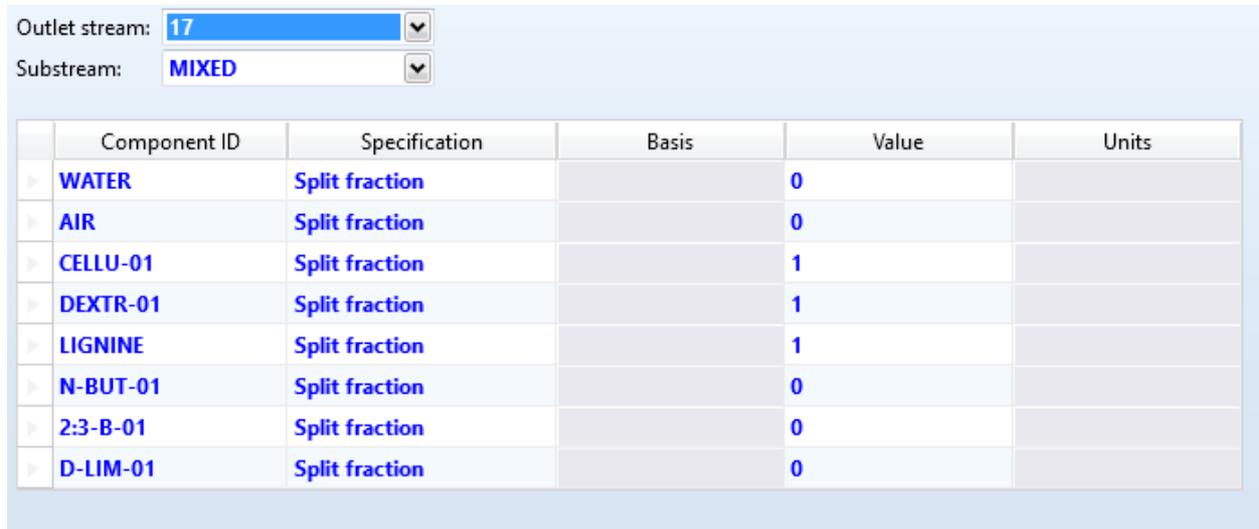
Tabla 14. Resultados de la simulación del bloque FERMENTADOR en Aspen.

From		EVAP1	REACTOR
To		REACTOR	FILTRO2
Substream: MIXED		14	16
Phase:		All	All
Component Mole Flow			
WATER	KMOL/HR	25,21	25,21
AIR	KMOL/HR	0	0
CELLU-01	KMOL/HR	0,5301	0,2862
DEXTR-01	KMOL/HR	0,3305	0,1785
LIGNINE	KMOL/HR	0,0276	0,0276
N-BUT-01	KMOL/HR	0	0
2:3-B-01	KMOL/HR	0	0,7427
D-LIM-01	KMOL/HR	0	0
Mole Flow	KMOL/HR	26	26
Mass Flow	KG/HR	603,93	603,93
Volume Flow	L/MIN	9,03	9,17
Temperature	C	100	37
Pressure	BAR	1	3
Vapor Fraction		0	0
Liquid Fraction		0,98	0,99
Solid Fraction		0,02	0,01

### 6.2.3.7 Filtración 2

El objetivo de esta separación es la de eliminar cualquier elemento solido remanente (restos de lignina, células de la fermentación...) que quedase en la corriente para facilitar la separación.

En Aspen, el bloque es igual que el filtro anterior (SEP) y se especifica de igual modo.



	Component ID	Specification	Basis	Value	Units
>	WATER	Split fraction		0	
>	AIR	Split fraction		0	
>	CELLU-01	Split fraction		1	
>	DEXTR-01	Split fraction		1	
>	LIGNINE	Split fraction		1	
>	N-BUT-01	Split fraction		0	
>	2:3-B-01	Split fraction		0	
>	D-LIM-01	Split fraction		0	

Figura 6-25. Especificaciones del bloque FILTRO 2 en Aspen.

Y los resultados son los siguientes

Tabla 15. Resultados de la simulación del bloque FILTRO2 en Aspen.

From		REACTOR	FILTRO2	FILTRO2
To		FILTRO2		INT2
Substream: MIXED		16	17	18
Phase:		All	All	Liquid
Component Mole Flow				
WATER	KMOL/HR	25,21	0	25,21
AIR	KMOL/HR	0	0	0
CELLU-01	KMOL/HR	0,2862	0,2862	0
DEXTR-01	KMOL/HR	0,1785	0,1785	0
LIGNINE	KMOL/HR	0,0276	0,0276	0
N-BUT-01	KMOL/HR	0	0	0
2:3-B-01	KMOL/HR	0,7427	0	0,7427
D-LIM-01	KMOL/HR	0	0	0
Mole Flow	KMOL/HR	26,45	0,49	25,96
Mass Flow	KG/HR	603,93	82,77	521,16
Volume Flow	L/MIN	9,17	0,22	8,75
Temperature	C	37	37	37
Pressure	BAR	3	3	3
Vapor Fraction		0	0	0
Liquid Fraction		0,99	0,36	1
Solid Fraction		0,01	0,64	0

### 6.2.3.8 Evaporador 2.

En este caso también será igual al evaporador 1, se utilizará la corriente 15 (salida del bloque EVAP1) para precalentar la corriente 18 en el bloque INT2, acto seguido se evaporará en el bloque EVAP2.

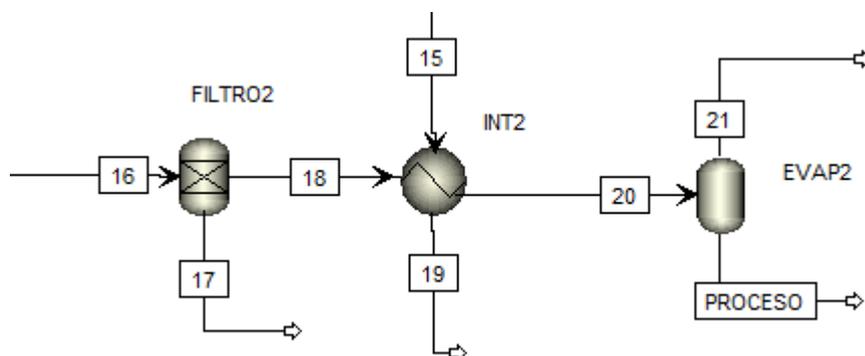


Figura 6-26. Representación del proceso de evaporación en Aspen.

Las especificaciones del intercambiador son las siguientes:

Specifications		
>	Inlet stream:	15 18
▶	Exchanger side:	HOT COLD
>	Outlet stream:	19 20
>	Decant stream:	
>	Valid phases:	Vapor-Liquid Vapor-Liquid
>	Specification:	Temperature
>	Value:	85
>	Units:	C
>	Pressure:	0 0
>	Units:	bar bar

Figura 6-27. Especificaciones del bloque INT2 en Aspen.

La temperatura ha sido elegida para mantener una diferencia de temperatura suficiente con la otra corriente (99,4°C)

Las corrientes resultantes son las siguientes:

Tabla 16. Resultados de la simulación del bloque INT2 en Aspen.

From		EVAP1	FILTRO2	INT2	INT2
To		INT2	INT2		EVAP2
Substream: MIXED		15	18	19	20
Phase:		Vapor	Liquid	Mixed	Liquid
Component Mole Flow					
WATER	KMOL/HR	6,3861	25,2138	6,3861	25,2138
AIR	KMOL/HR	0	0	0	0
CELLU-01	KMOL/HR	0	0	0	0
DEXTR-01	KMOL/HR	0	0	0	0
LIGNINE	KMOL/HR	0	0	0	0
N-BUT-01	KMOL/HR	0	0	0	0
2:3-B-01	KMOL/HR	0	0,7427	0	0,7427
D-LIM-01	KMOL/HR	0	0	0	0
Mole Flow	KMOL/HR	6,39	25,96	6,39	25,96
Mass Flow	KG/HR	115,05	521,16	115,05	521,16
Volume Flow	L/MIN	3301,65	8,75	1723,31	9,23
Temperature	C	100	37	100	85
Pressure	BAR	1	3	1	3
Vapor Fraction		1	0	0,52	0
Liquid Fraction		0	1	0,48	1
Solid Fraction		0	0	0	0

En cuanto al evaporador, también se ha determinado la temperatura y la fracción de vapor:

Flash specifications

Flash Type: **Temperature**  **Vapor fraction**

Temperature: **102**  **C**

Pressure: **1**  **bar**

Duty:  **cal/sec**

Vapor fraction: **0,15**

Figura 6-28. Especificaciones del bloque EVAP2 en Aspen.

La fracción de vapor se ha determinado para que el resultado de la evaporación, en p/p de butanodiol, sea 15 % siendo este una condición dada por datos experimentales.

Los resultados se observan a continuación.

Tabla 17.Resultado de la simulación del bloque EVAP2 en Aspen.

From		INT2	EVAP2	EVAP2
To		EVAP2		
Substream: MIXED		20	21	PROCESO
Phase:		Liquid	Vapor	Liquid
Component Mole Flow				
WATER	KMOL/HR	25,21	3,87	21,34
AIR	KMOL/HR	0	0	0
CELLU-01	KMOL/HR	0	0	0
DEXTR-01	KMOL/HR	0	0	0
LIGNINE	KMOL/HR	0	0	0
N-BUT-01	KMOL/HR	0	0	0
2:3-B-01	KMOL/HR	0,7427	0,0209	0,7218
D-LIM-01	KMOL/HR	0	0	0
Mole Flow	KMOL/HR	25,96	3,89	22,06
Mass Flow	KG/HR	521,16	71,65	449,51
Volume Flow	L/MIN	9,23	1890,83	8,12
Temperature	C	85	102	102
Pressure	BAR	3	1	1
Vapor Fraction		0	1	0
Liquid Fraction		1	0	1
Solid Fraction		0	0	0

La corriente PROCESO ha sido denominada así debido a que el resto del proceso (la separación y purificación del 2-3 BDO) se ha simulado en una hoja de simulación aparte ya que el método termodinámico necesario para la extracción líquido-líquido y la destilación es diferente al definido para el resto del proceso.

### 6.2.3.9 Método termodinámico para la separación/purificación.

Si observamos la figura 6.3, si no poseemos los parámetros de interacción y existe contacto líquido-líquido se debe utilizar el método termodinámico UNIFAC L-L, es decir el método UNIFAC para sistemas líquido-líquido.

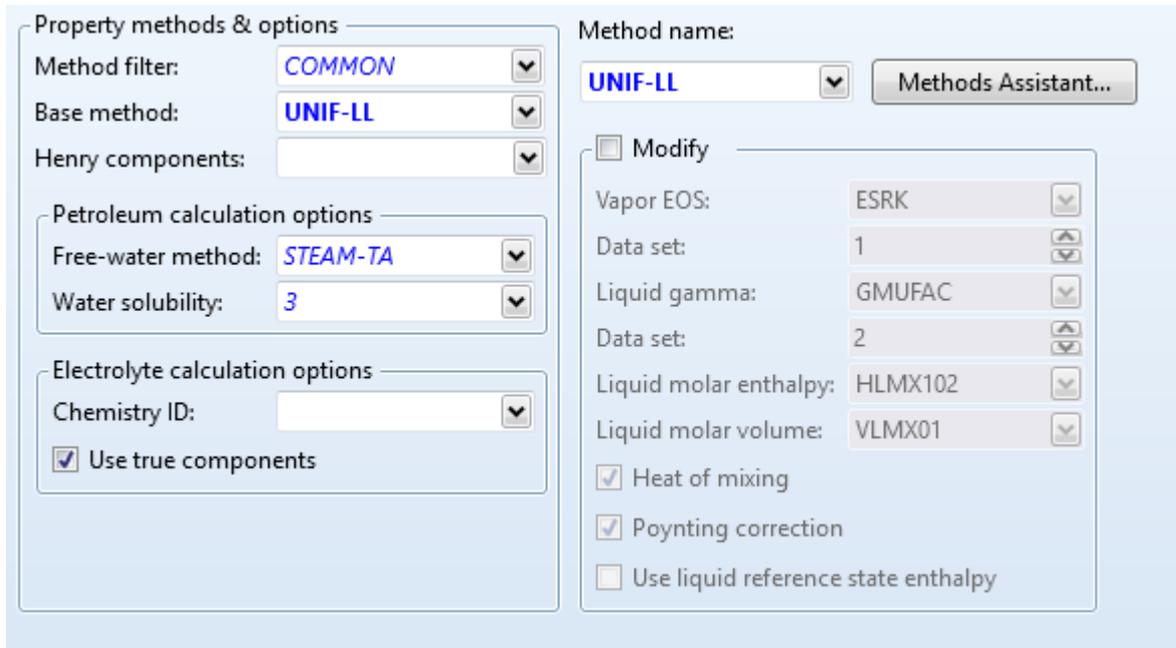


Figura 6-29. Método termodinámico para el sistema separación/purificación en Aspen.

### 6.2.3.10 Separación

El Sistema de separación consiste en la extracción líquido-líquido mediante un solvente, que en este caso es n-butanol, del 2-3 butanodiol de sistema 2-3 butanodiol-agua.

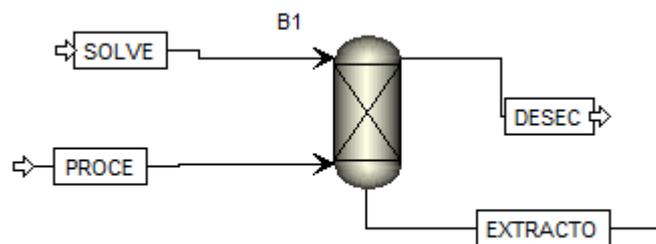


Figura 6-30. Extracción líquido-líquido en Aspen.

Siendo la corriente PROCE las corriente PROCESO salida del evaporador, SOIVE la corriente de solvente que entra en la columna de extracción, EXTRACTO, la salida de solvente con el compuesto extraído de la corriente PROCE y DESEC la salida de la corriente PROCE una vez extraído el 2-3 BDO.

A la hora de especificar la columna de extracción líquido-líquido, se debe determinar Temperatura, presión, número de etapas y caudal de solvente a introducir.

En cuanto a la temperatura, con el aumento de la misma aumenta la solubilidad de la sustancia a extraer, pero aumenta también la solubilidad del disolvente en la corriente de desecho y de las sustancias no deseadas (agua) en el extracto, sin embargo, en pruebas realizadas a diferentes temperaturas se puede observar que en todas ellas la solubilidad de la sustancia a extraer es alta por lo que se procura tener una temperatura baja (en torno a 10 °C).

La presión no juega un papel importante en esta extracción por lo que por comodidad y economía se trabajara a presión atmosférica

En cuanto al número de etapas ideales, estas vienen definidas por la ecuación de Kremser:

$$n = \frac{\text{LOG} \left[ \frac{x_f - y_s/m}{x_n - y_s/m} \left( 1 - \frac{1}{E} \right) + \frac{1}{E} \right]}{\text{LOGE}}$$

- n = Numero de etapas teoricas
- $x_f$  = Conc. del soluto en la alimentación en base libre de soluto
- $x_n$  = Conc. del soluto en el refino en base libre de soluto
- $y_s$  = Conc. del soluto en el solvente en base libre de soluto
- $x_e$  = Conc. del soluto en el extracto en base libre de soluto
- m = Coeficiente de distribución =  $x_n / x_e$
- E = Factor de extracción =  $(m)(S/F)$
- S = Flujo de solvent
- F = Flujo de alimentación

Figura 6-31. Ecuación de kremser.

El objetivo de la extracción líquido-líquido es la de obtener la mayor cantidad posible de 2-3 BDO (soluto) en extracto sin perder n-butanol (solvente)

Los parámetros para el cálculo del número de etapas teóricas son los siguientes

$$X_f = \frac{0,711014}{24,25} = 0,029$$

$$X_n = \frac{0,00711}{24,25} = 2,93 \cdot 10^{-4}$$

$$Y_s = 0$$

$$X_e = \frac{0,70390}{13,5} = 0,05214$$

$$m = \frac{0,05214}{2,93 \cdot 10^{-4}} = 177,95$$

$$S = 13,5$$

$$F = 25$$

$$E = 96$$

Con todo esto el número de etapas teóricas es  $n=0,66$ , este número es muy bajo debido al exceso de solvente introducido, ya que el número es inferior a 3, se utilizan 3 como numero de etapas teóricas (23).

Como en Aspen se trabaja con etapas reales, el número de etapas introducido en el mismo serán 5, con el fin de obtener el mayor rendimiento posible.

Una vez tenido en cuenta todo lo anterior, lo introducimos en Aspen.

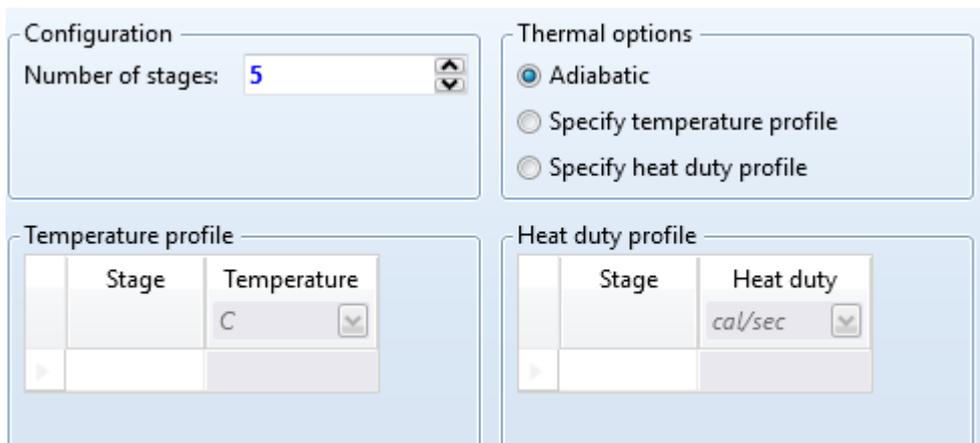


Figura 6-32. Numero de etapas y especificación térmica del bloque B1 en Aspen.

Al especificar adiabática como perfil térmico, se debe añadir una estimación de la temperatura del proceso

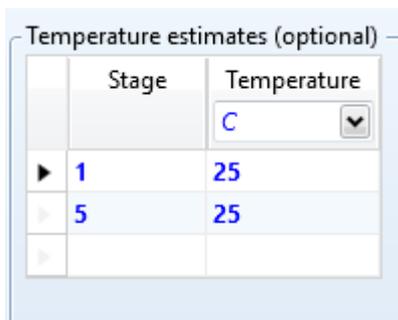


Figura 6-33. Estimacion del perfil térmico del bloque B1 en Aspen.

Una vez determinado el número de etapas, se debe especificar la 1º y 2º fase del líquido, estas fases son para saber que compuestos debe salir por el extracto y cual, por el desecho, respectivamente.

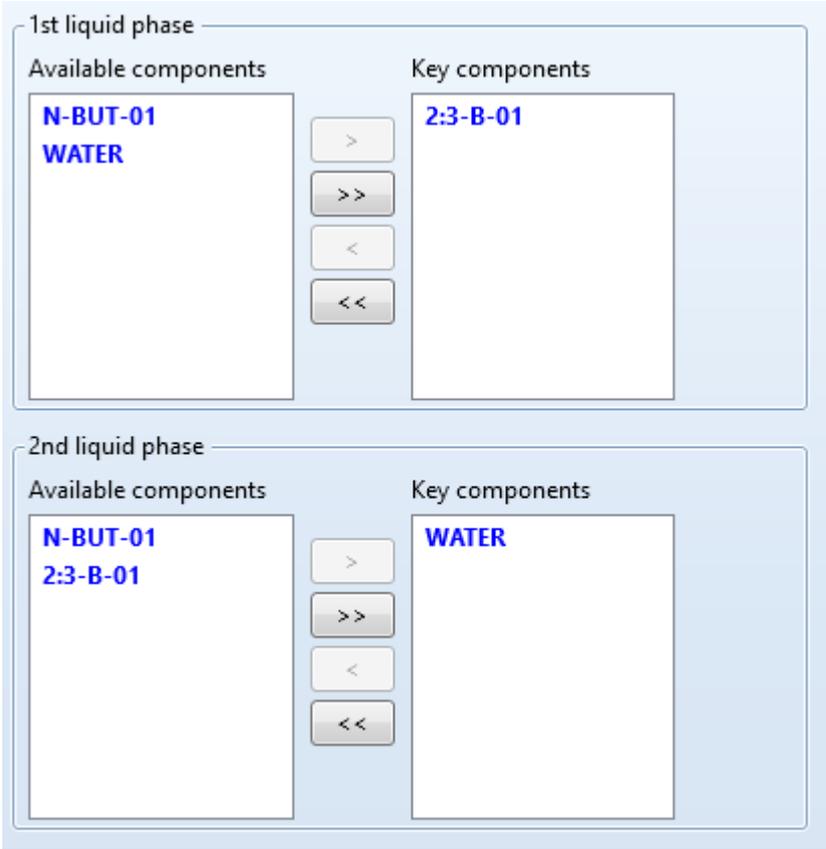


Figura 6-34.Determinacion de las fases del líquido del bloque B1 en Aspen.

Para concluir, se debe introducir el perfil de presiones de la columna.

Pressure profile

	Stage	Pressure
		bar
>	1	1
>	5	1
>		

Figura 6-35.Perfil de presiones del bloque B1 en Aspen.

Con todos los datos introducidos, solo falta saber cuánto solvente introducir, para ello se recurre a una herramienta de Aspen, el análisis de sensibilidad.

#### 6.2.3.10.1 Análisis de sensibilidad.

Un análisis de sensibilidad es un estudio de como se ve afectado uno o varios parámetros, al variar uno o varios elementos de la simulación.

En este caso, nuestro parámetro a variar es el caudal de n-butanol. También es necesario definir las variables que se ven afectadas por ese cambio.

Primero se introduce los datos sobre el caudal de n-butanol.

Figura 6-36. Análisis de sensibilidad del bloque B1 en Aspen.

Como se puede observar es necesario delimitar un rango de caudal en el que va a realizar el análisis, en este caso, se analizara en un rango 2-15 kmol/h de n-butanol con incrementos de 1 kmol/h.

Acto seguido se definen las variables de simulación en la que se desea ver cómo afecta la variación de caudal.

Flowsheet variable	Definition
BDO	Mole-Flow Stream=DESEC Substream=MIXED Component=2:3-B-01 Units=kmol/hr
WATER	Mole-Flow Stream=EXTRACTO Substream=MIXED Component=WATER Units=kmol/hr
LOST	Mole-Flow Stream=DESEC Substream=MIXED Component=N-BUT-01 Units=kmol/hr

Figura 6-37. Variables definidas en el análisis de sensibilidad.

Siendo BDO la cantidad de 2-3 butanodiol en la corriente DESEC, esta cantidad está relacionada directamente con el rendimiento de la extracción. WATER está definida como el agua que extrae el solvente y pasa a la corriente EXTRACTO, y se desea que sea la menor posible. Por ultimo LOST, es la cantidad de n-butanol que se pierde y pasa a corriente DESEC, el n-butanol es un solvente caro y su precio ronda el del 2-3 butanodiol por consiguiente si se pierde alcohol por la corriente DESEC, es n-butanol que se debe comprar y es como si se

perdiere 2-3 BDO, lo cual es negativo para el rendimiento del proceso.

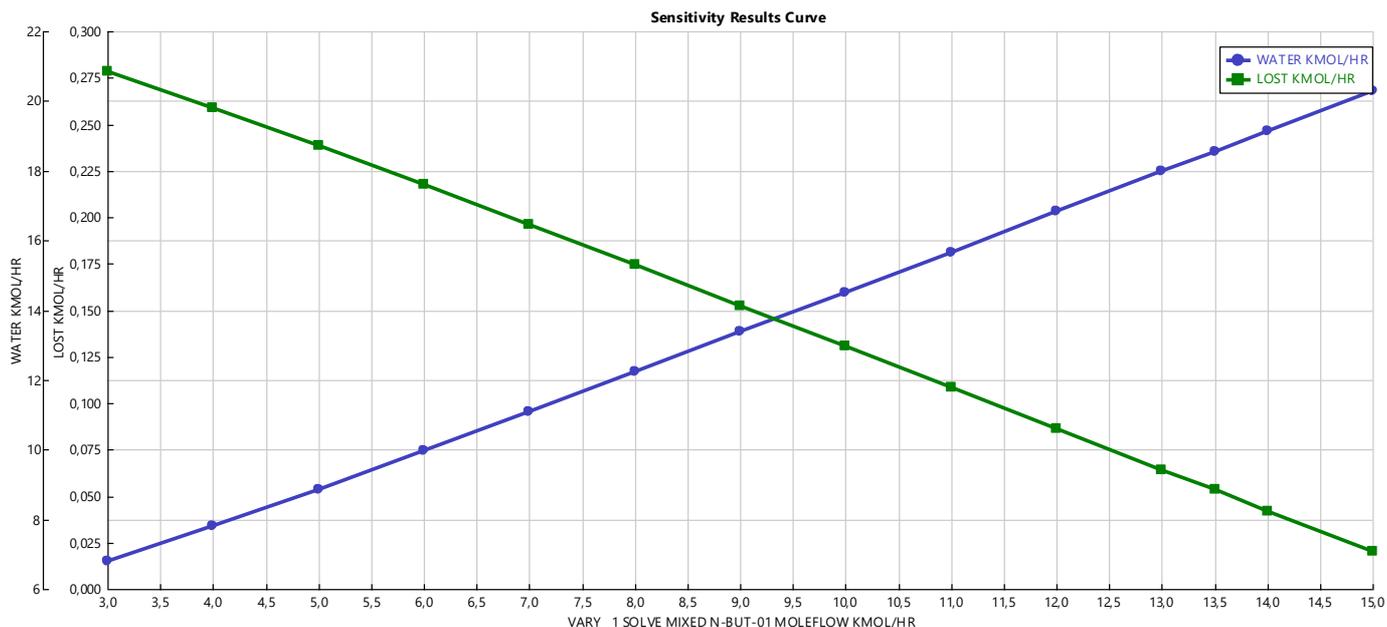
Una vez realizado el análisis, se muestran los siguientes resultados.

Tabla 18. Analisis de sensibilidad de n-butanol en el bloque B1 en Aspen.

N-Butanol Kmol/h	BDO Kmol/h	WATER Kmol/H	LOST Kmol/h
2	0,0053	6,79	0,2784
3	0,0015	7,80	0,2591
4	0,0005	8,87	0,2387
5	0,0002	9,96	0,2178
6	0,0001	11,09	0,1962
7	0	12,24	0,1742
8	0	13,38	0,1525
9	0	14,52	0,1306
10	0	15,66	0,1088
11	0	16,83	0,0864
12	0	17,98	0,0641
13	0	18,55	0,0536
13,5	0	19,14	0,0419
14	0	20,29	0,0201

Analizando los resultados y viendo que la cantidad de 2-3 BDO a partir de 8 kmol/h es prácticamente 0, la cantidad de n-butanol a aportar vendrá determinada por el n-butanol perdido frente al agua extraída, ya que al aumentar el n-butanol introducido, disminuye el n-butanol perdido, pero aumenta el agua extraída.

En esta grafica se puede observar con más claridad el efecto del aumento de caudal en ambas.



Por especificaciones del proyecto no se debe perder más de un 20% del 2-3 BDO producido, aunque no se pierde nada la pérdida de solvente es equiparable a la de producto, por lo que, observando la gráfica se decide alimentar la extracción líquido-líquido con 13,5 kmol/h de n-butanol, dando como resultado los siguientes caudales.

Tabla 19. Resultados de la simulación del bloque B1 en Aspen

To			B2	B1	B1
Substream: MIXED		DESEC	EXTRACTO	PROCES	SOLVE
Phase:		Liquid	Liquid	Liquid	Liquid
Component Mole Flow					
N-BUT-01	KMOL/HR	0,05	13,45	0	13,50
2:3-B-01	KMOL/HR	0	0,72	0,72	0
WATER	KMOL/HR	2,79	18,55	21,34	0
Mole Flow	KMOL/HR	2,84	32,72	22,06	13,50
Mass Flow	KG/HR	54,23	1395,88	449,46	1000,66
Volume Flow	L/MIN	0,92	26,58	7,45	20,66

El 2-3 BDO para que pueda ser vendido debe estar con una pureza de 99,5%  $p/p$ , por lo que es necesario una destilación.

### 6.2.3.11 Destilación

La destilación consiste en la separación de los elementos en base a sus diferentes puntos de ebullición, el modelo de columna es el DTWU, basado en el método Winn-Underwood-Gilliland para la simulación.

El 2-3 butanodiol tiene un punto de ebullición mucho más elevado (177 °C a 1 atm) que el n-butanol y el agua cuyos puntos de ebullición se hayan más próximos (117°C y 100° C a 1 atm respectivamente). Por lo que estos

pueden ser separados mediante destilación, siendo el 2-3 BDO el que se queda en los fondos de la columna y el n-butanol y el agua por la cabeza.

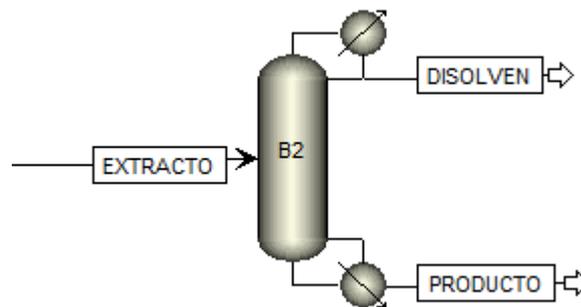


Figura 6-38. Diagrama de flujo de la destilación en Aspen

Para poder simular la columna, es necesario introducir unos parámetros previos en el bloque.

<b>Column specifications</b> <input checked="" type="radio"/> Number of stages: <input type="text" value="7"/> <input type="radio"/> Reflux ratio: <input type="text" value="0,1"/>	<b>Pressure</b> Condenser: <input type="text" value="1"/> <input type="text" value="bar"/> Reboiler: <input type="text" value="1,5"/> <input type="text" value="bar"/>
<b>Key component recoveries</b> Light key: Comp: <input type="text" value="N-BUT-01"/> Recov: <input type="text" value="0,9999"/> Heavy key: Comp: <input type="text" value="2:3-B-01"/> Recov: <input type="text" value="0,0002"/>	<b>Condenser specifications</b> <input checked="" type="radio"/> Total condenser <input type="radio"/> Partial condenser with all vapor distillate <input type="radio"/> Partial condenser with vapor and liquid distillate Distillate vapor fraction: <input type="text" value="0"/>

Figura 6-39. Especificaciones del bloque B2 en Aspen.

Se ha definido un número de etapas necesarias, pero existe una herramienta en Aspen para determinar el número de etapas necesarias en función del reflujo introducido en la columna.

También se decide el clave ligero y el clave pesado y el porcentaje recuperado en cabeza. El clave ligero y el clave pesado son el más pesado de la cabeza y el más ligero de los fondos, respectivamente.

El condensador se considera condensador total, y la presión del condensador y del reboiler asegura que se pueda trabajar con agua como refrigerante y a 1 atm de presión, lo cual hace más económico el proceso.

Una vez introducido los datos y simulado la columna, se generan los siguientes resultados.

Tabla 20. Resultados de la simulación del bloque B2 en Aspen.

From		B2	B1	B2
To			B2	
Substream: MIXED		DISOLVEN	EXTRACTO	PRODUCTO
Phase:		Liquid	Liquid	Liquid
Component Mole Flow				
N-BUT-01	KMOL/HR	13,4451	13,4464	0,0013
2:3-B-01	KMOL/HR	0,000144348	0,72174	0,7215957
WATER	KMOL/HR	18,548210	18,548230	0,000016
Mole Flow	KMOL/HR	32,0	32,72	0,72
Mass Flow	KG/HR	1330,75	1395,88	65,13
Volume Flow	L/MIN	27,98	26,58	1,35
Temperature	C	93	26	192
Pressure	BAR	1	1	1,5

### 6.2.3.12 Destilación heteroazeotrópica

Como se ha comentado anteriormente, todo el butanol perdido se considera producto perdido, sin embargo, la mezcla agua-n-butanol posee un heteroazeotropo por lo que su separación por destilación simple es inviable.

Un heteroazeotropo es un azeotropo en el que la fase vapor coexiste con 2 fases líquidas, en el caso de n-butanol-agua el heteroazeotropo se da a 93,5 °C y 1 atmósfera.

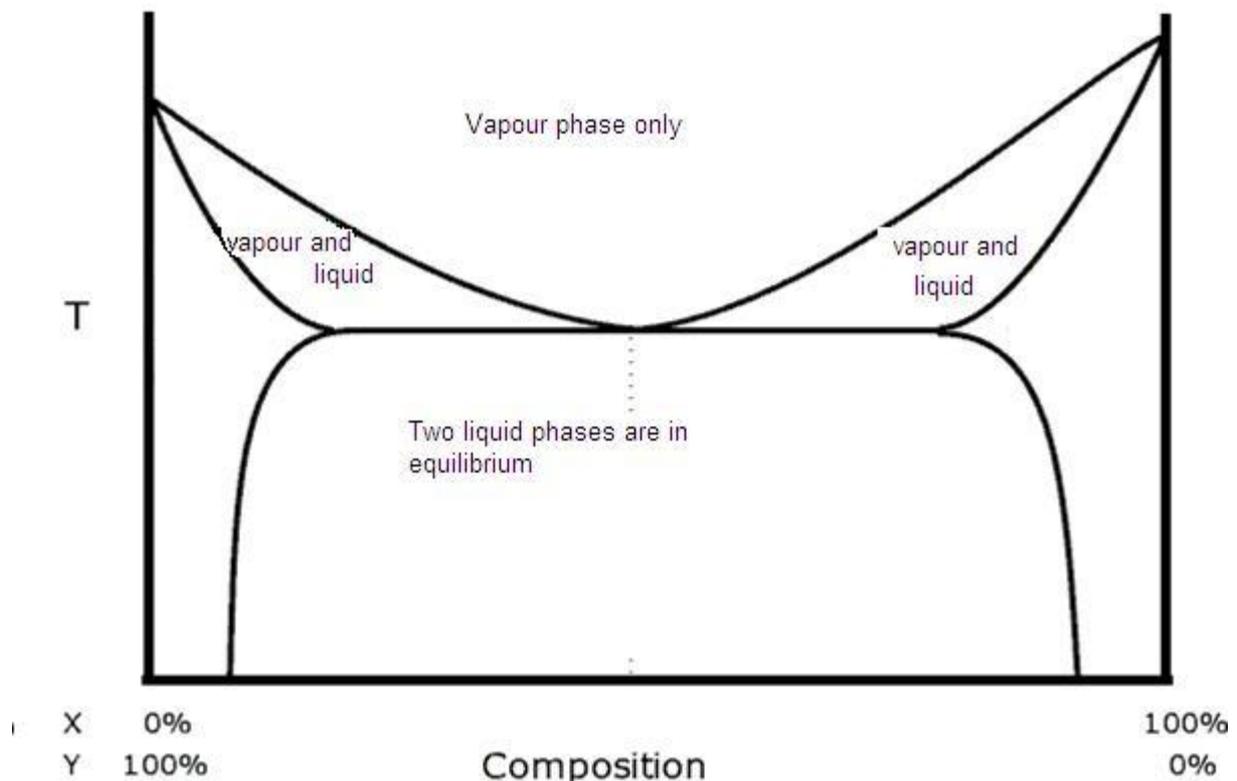


Figura 6-40, Diagramas de fases de un heteroazeotropo. (24)

Además, sabiendo que el butanol es parcialmente miscible en agua, el método elegido para separar la mezcla es la destilación extractiva

La destilación extractiva se basa en la separación de 2 compuestos con un heteroazeotropo gracias que estos líquidos son parcialmente miscibles.

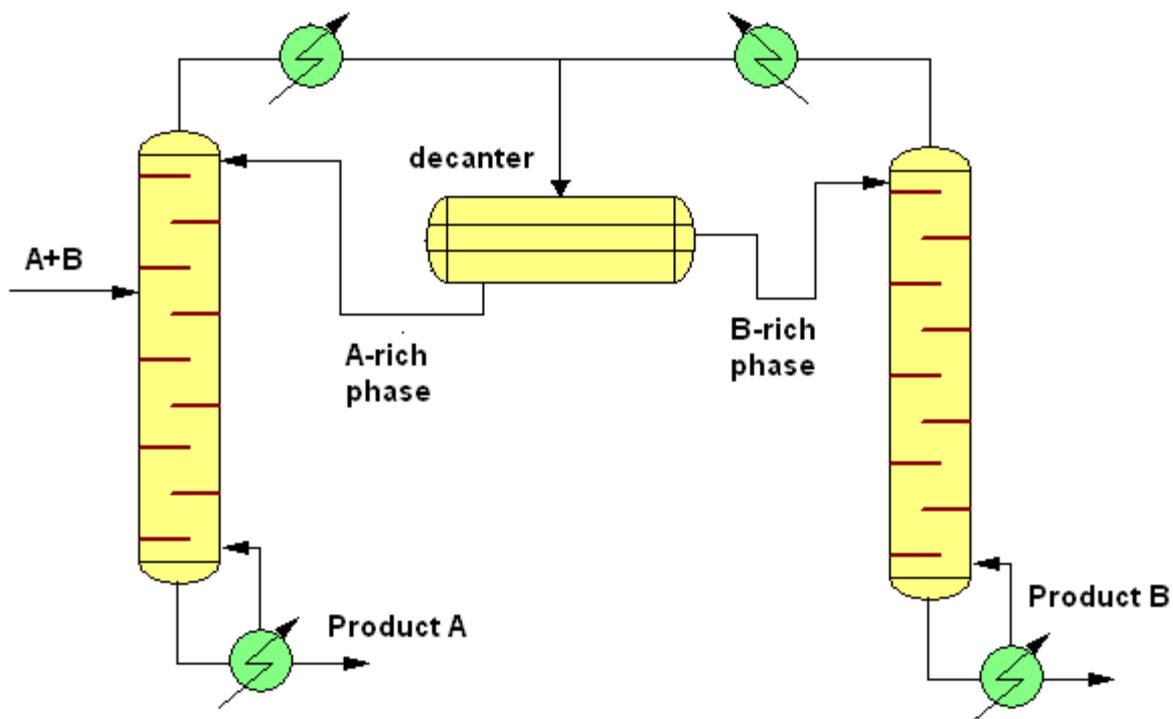
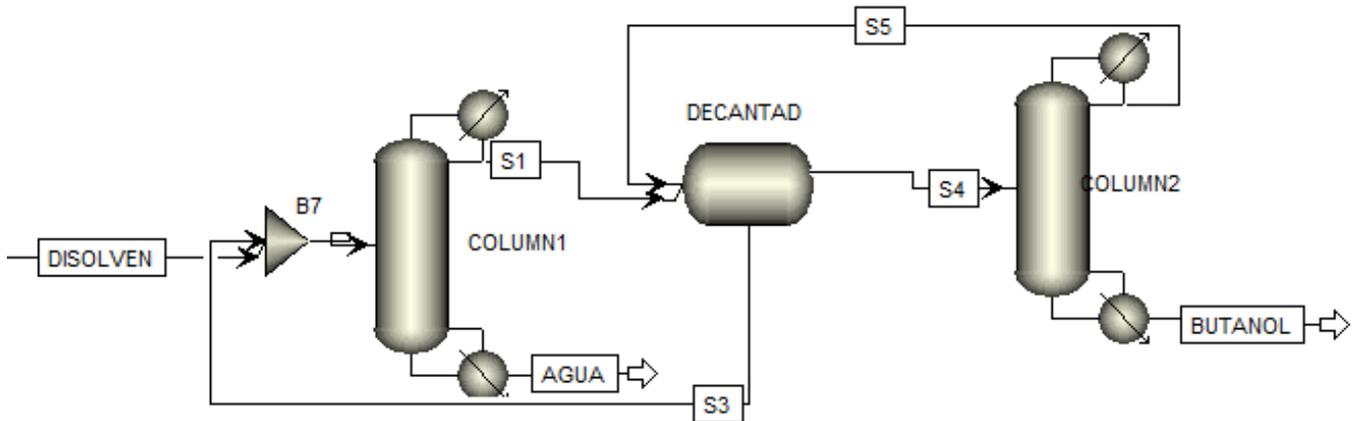


Figura 6-41. Esquema de la destilación azeotrópica. (24)

En este caso, el líquido A es el agua y el líquido B es el n-butanol, Los destilados de amabas columnas se introducen en el decantador, y este hace mediante equilibrio de líquido que se separen parcialmente volviendo a introducirse en las columnas, con lo que los fondos se enriquecen en el producto introducido desde el decantador.

En Aspen el esquema quedaría del siguiente modo:



Los modelos de las columnas de destilación serán diferentes al usado anteriormente, serán columna de destilación DISTL, basadas en el método Edmister, este método tiene la particularidad de poder elegir el ratio que va a fondos en función a la alimentación (obviamente todo lo que no va a fondos se dirigirá a destilado), aumentando el reflujo que introduce.

Las especificaciones de COLUMN1 son las siguientes:

Column specifications	
Number of stages:	10
Feed stage:	3
Reflux ratio:	0,1
Distillate to feed mole ratio:	0,9
Condenser type:	Total
Pressure specifications	
Condenser pressure:	1 bar
Reboiler pressure:	1,5 bar

Figura 6-42. Especificaciones de la COLUMN1 en Aspen.

Estos datos han sido calculados para la obtención de un resultado positivo en la simulación.

De igual modo se ha configurado la COLUMN2.

The screenshot shows the 'Column specifications' dialog box in Aspen. It is divided into two sections: 'Column specifications' and 'Pressure specifications'.  
Under 'Column specifications':  
- Number of stages: 10 (spin box)  
- Feed stage: 3 (spin box)  
- Reflux ratio: 0,1 (text box)  
- Distillate to feed mole ratio: 0,8 (text box)  
- Condenser type: Total (dropdown menu)  
Under 'Pressure specifications':  
- Condenser pressure: 1 bar (text box and dropdown menu)  
- Reboiler pressure: 1,5 bar (text box and dropdown menu)

Figura 6-43. Especificaciones de la COLUMN2 en Aspen.

En cuanto al decantador solo hay que especificar la temperatura y la presión a la que opera que serán las mismas que las de la corriente.

The screenshot shows the 'Decanter specifications' dialog box in Aspen. It is divided into two sections: 'Decanter specifications' and 'Key components to identify 2nd liquid phase'.  
Under 'Decanter specifications':  
- Pressure: 1 bar (text box and dropdown menu)  
- Temperature: 90 C (radio button selected, text box, and dropdown menu)  
- Duty: (radio button unselected, text box, and dropdown menu)  
Under 'Key components to identify 2nd liquid phase':  
- Available components: 2:3-B-01 (text box)  
- Key components: N-BUT-01, WATER (text box)  
- Navigation buttons: >, >>, <, <<

Figura 6-44. Especificaciones del DECANTAD en Aspen

Una vez simulado, el resultado es el siguiente:

Tabla 21. Resultados de la simulación de la destilación heteroazeotrópica.

Substream: MIXED	DISOLVEN	AGUA	BUTANOL
Mole Flow kmol/hr			
N-BUT-01	13,4451	0,0000	13,4445
2:3-B-01	0,0001	0,0001	0,0000
WATER	18,5482	18,5479	0,0014
Total Flow kmol/hr	31,9934	18,5476	13,4459
Total Flow kg/hr	1330,7510	334,1493	996,5665
Total Flow l/min	27,9762	6,1462	23,7939
Temperature C	93	111	129
Pressure bar	1	1,5	1,5

El diagrama de la simulación en aspen quedaría del siguiente modo:

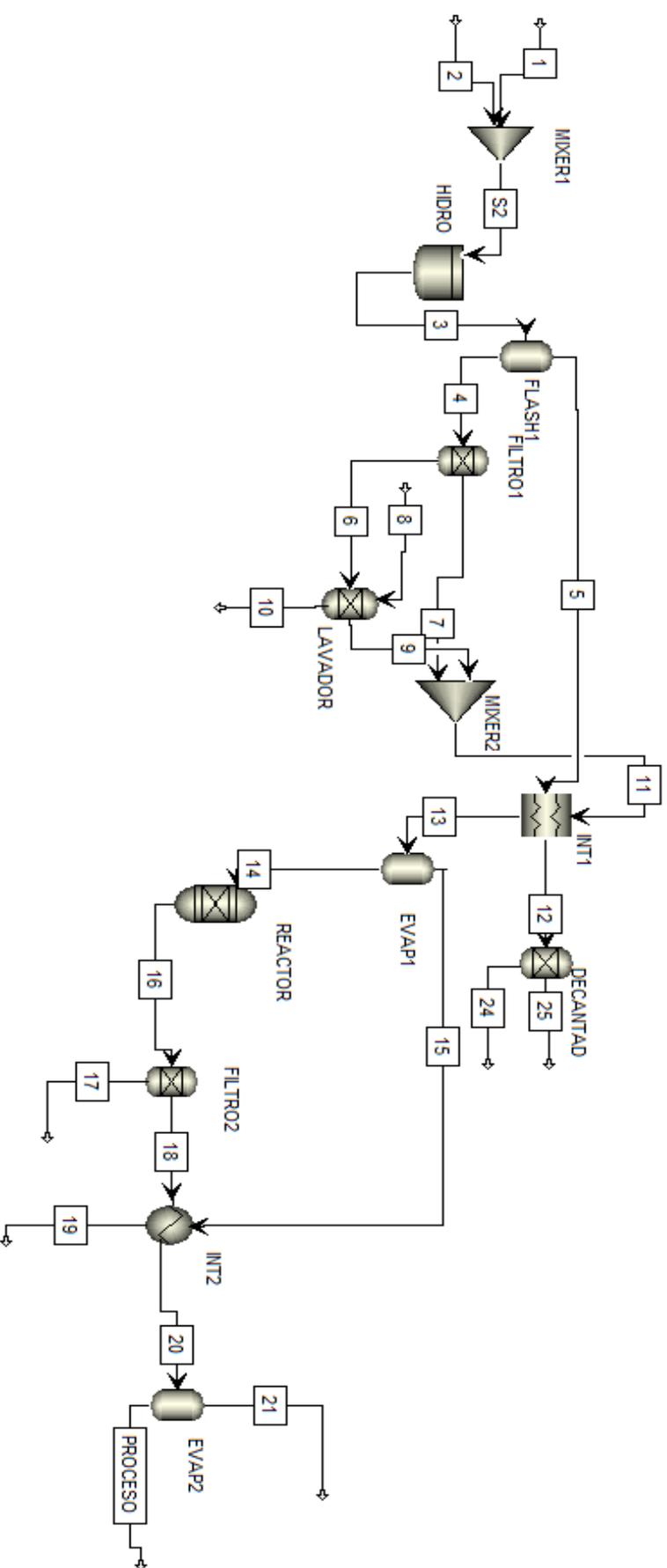


Figura 6-45. Diagrama resumen de la simulación de la parte de producción en Aspen.

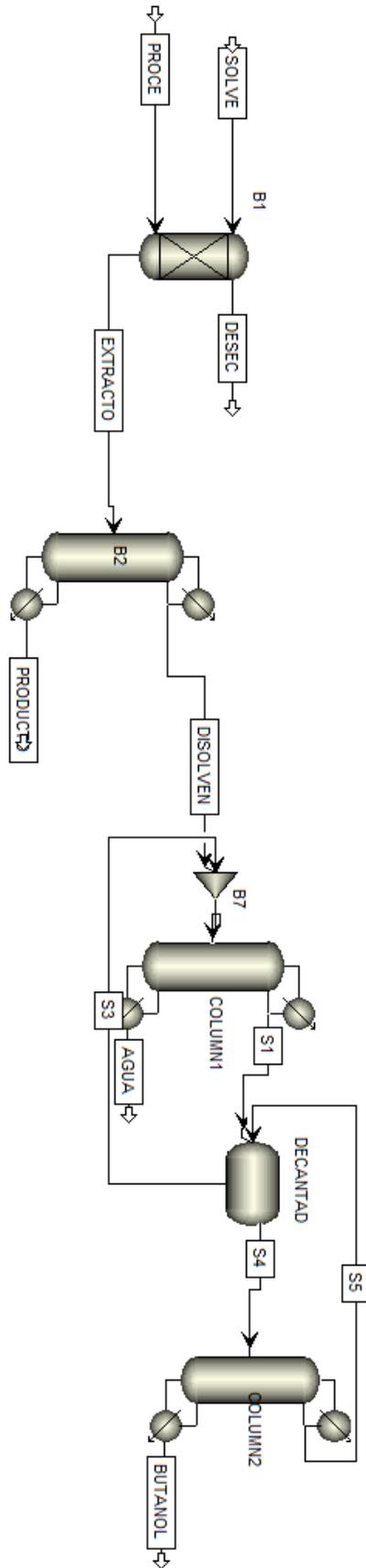


Figura 6-46. Diagrama resumen de la simulación de la separación/purificación en Aspen

### 6.3 Diseño básico de los equipos principales.

En este apartado se dimensionarán las principales unidades del proceso de obtención de 2-3 butanodiol, basándose en los resultados obtenidos de la simulación anterior.

#### 6.3.1 Molino.

Es el primer equipo que se implanta en el proceso, aunque no tiene efecto sobre la simulación, se debe tener en cuenta para un prediseño de la planta.

Para empezar, se debe elegir el tipo de molino a utilizar, la elección dependerá de la materia y el grado de reducción de tamaño.

Tabla 22. Tipos de molinos según rango de reducción de tamaño. (24)

Rango de reducción de tamaño	Nombre genérico del equipo	Tipo de equipo
Grueso e intermedio	Molinos de gruesos: <i>"Crushers"</i>	De rodillos
Intermedio y fino	Molinos de finos: <i>"Mills o Grinders"</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ De martillo</li> <li>▪ Disco de atrición</li> <li>▪ De rodillos</li> </ul>
Fino y ultrafino	Molinos de ultrafinos: <i>"Ultrafine grinders"</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ De martillo</li> <li>▪ De bolas</li> </ul>

Tabla 23. Tipo de molino según material a reducir. (24)

	Molinos de gruesos a rodillos	Molinos de martillo	Molinos de atrición	Molinos de tambor
<i>Tamaño de molienda</i>				
Gruesos	●			
Intermedios	●	●	●	●
Finos/ultrafinos		●	●	●
<i>Aplicaciones</i>				
Chocolate	●			●
Cacao			●	●
Maíz (húmedo)			●	
Frutas secas		●		
Vegetales secos		●		
Granos	●		●	
Pimienta		●	●	
Sal		●		●
Especias		●		
Azúcar		●		●

Según estas tablas y los requerimientos del proyecto, reducción intermedia de tamaño (0,5-1cm) y la materia prima a reducir es residuos húmedos de cascara de naranjas, que se puede asemejar a maíz húmedo, el molino elegido será molino de atrición, aunque el molino realmente utilizado es de cuchillas, pero esta regla será útil para el diseño del molino.

En cuanto a la potencia solo se puede realizar una aproximación básica en base a los datos de los que se dispone.

Para determinar la potencia necesaria para la molienda se recurre a la ley de bond.

$$E = W_i \left( \frac{10}{\sqrt{x_2}} - \frac{10}{\sqrt{x_1}} \right)^2$$

Figura 6-47. Ecuación de la ley de bond. (24)

Donde E es la potencia consumida por unidad de masa en  $kWh/t$ , que son las unidades del índice de trabajo de bond  $W_i$ .  $x_1$  y  $x_2$  son en tamaño por el que pasa el 80% de la alimentación y el producto respectivamente.

Suponiendo que el tamaño medio de una cascara de naranja es 5cm y el tamaño medio del producto es 1 cm solo nos queda por determinar  $W_i$ .

Tabla 24. Índice de bond en función de la dureza de la materia. (25)

Property	Soft	Medium	Hard	Very Hard
Bond $W_i$ (kWh/t)	7 - 9	9 -14	14 -20	> 20

Esta tabla representa una aproximación del índice de bond en función de la dureza. Si se considera la cascara de naranja como dureza media y realizamos la media de  $W_i$ , resulta un  $W_i=11,5 kWh/t$ .

Con todos los parámetros ya determinados, E resulta ser  $63,57 kWh/t$ , siendo nuestra base de cálculo 1 tonelada, la potencia consumida es  $P=63,57 kWh$ , con un factor de potencia de 1,2, la potencia real sería  $76,284 kWh$

### 6.3.2 Reactor de autohidrólisis.

Aunque se trata de un reactor, en él no se da ninguna reacción química, por lo que en su diseño solo se determinara su volumen.

Teniendo el tiempo de carga del reactor (15 min por especificación), y dado que no se da ninguna reacción (masa constante), solo tenemos que calcular el volumen de vapor que contiene el reactor, suponiendo que el volumen de sólido es despreciable frente al del vapor.

Según la simulación el vapor entrante es de  $36,11 kmol/h$  y sabiendo que el reactor es de tipo batch y el tiempo de residencia son 15 min, con cálculos básicos se obtiene que en el reactor entran 9 kmol aproximadamente, que a 8 atmosferas y  $150^\circ C$  ocupa un volumen de 39.000 litros redondeando a  $40 m^3$ .

### 6.3.3 Filtro.

Los filtros son equipos utilizados para separar la parte sólida de la líquida en una solución. En este caso en concreto, los filtros usados son filtros prensa.

El modelo de aspen para filtros son filtros rotativos por lo que el diseño de los mismo se va a realizar a mano.

Según la ecuación de filtrado de los filtros prensa:

$$V_f = A_{filtrado} e_{torta} \quad (26)$$

$$A_{filtrado} = N A_{marco}$$

Siendo  $V_f$  el volumen de filtrado,  $A_{filtrado}$  el área necesaria para filtrar el volumen de filtrado,  $e_{torta}$  el espesor de la torta formada en el marco,  $N$  número de marcos,  $A_{marco}$  el área de cada marco (notese que cada marco posee 2 caras con igual area)

Sabiendo que el volumen de filtrado es el total de sólidos que pasan por el filtro se puede calcular el área necesaria de filtrado, es este caso se diseñara para los sólidos que contiene el caudal que entra en el filtro más el agua retenida en la torta, que este se encuentra típicamente en torno al 30% y el espesor en el marco suele estar en torno a 1 cm. (27)

El área de marco y el número de marcos puede ser obtenidos de catálogos de fabricantes.

#### 6.3.3.1 Filtro 1.

El filtro 1 es el filtro localizado después de la expansión brusca, el agua entrante al filtro es  $361 \text{ kg/h}$  cuyo volumen es de  $361 \text{ l/h}$ , del cual solo el 30% se queda retenido en la torta, es decir el agua retenida es  $105,54 \text{ l/min}$ .

El volumen total de entrada es de  $8 \text{ l/min}$ , y convertido a horas son  $480 \text{ l/h}$ , si  $361$  es agua,  $119 \text{ l/h}$  son los sólidos restantes que se quedan retenidos en la torta (99% eficacia (27) ,  $117,8 \text{ l/h}$ ), que sumados al agua retenida hacen un total de  $223,35 \text{ l/h}$ .

Según la ecuación antes descrita, el área de filtrado necesaria es  $22,3 \text{ m}^3$ .

Y si se observa la siguiente tabla:

Tabla 25. Filtros prensa del catálogo de la empresa INGOR (28).

Modelo	Filtro Prensa Semiautomático			Filtro Prensa Automático		
	Nº máx. placas	Volumen (litros)	Superficie (m2)	Nº máx. placas	Volumen (litros)	Superficie (m2)
500x500	31	150	12	-	-	-
800x800	80	1.280	80	100	1.280	80
920x920	80	1.600	100	80	1.600	100
1.000x1.000	70	1.800	120	70	1.800	120
1.250.x1.250	95	3.750	250	95	3.750	250
1.500x1.500	130	7.550	458	130	7.550	485
1.600x1.600	130	8.380	560	130	8.380	560
2.000x2.000	170	20.825	1.190	170	20.825	1.190

Se puede deducir que, para cumplir con el área necesaria de filtrado, se debe colocar un filtro de área 800x800 mm cuya área por placa es de  $0,64 \times 2 \text{ caras} = 1,28 \text{ m}^2$  por placa, es decir un total de 18 placas para obtener el área de filtrado necesaria.

### 6.3.3.2 Filtro 2.

Equipo que se encuentra después del reactor para eliminar impurezas. Su diseño se basa en los mismos axiomas que el anterior.

El caudal introducido es de  $550,6 \text{ l/h}$  y el de agua  $453,48 \text{ l/h}$ , por que el volumen de solidos retenidos resulta  $96,42 \text{ l/h}$  y contiene  $136,13 \text{ l/h}$  de liquidos retenidos por lo que hace un total de volumen retenido de  $223,55 \text{ l/h}$ .

Lo cual requiere un área de filtrado de  $22,3 \text{ m}^3$ , que casualmente es la misma área que el filtro anterior lo que se traduce en un marco igual,  $800 \times 800$  y un numero de marco del mismo orden, 18.

### 6.3.4 Intercambiadores.

Los intercambiadores son equipos en los que se realizan una transferencia de energía entre un fluido frio y otro caliente.

El parámetro a determinar en estos elementos es el área del intercambiador, cuya fórmula se expone a continuación:

$$Q = UA \text{ DTLM}$$

Siendo Q el calor transferido de un fluido a otro, U el coeficiente global de transmisión de calor y DTLM son las siglas de diferencia térmica logarítmica media y responde a la siguiente ecuación:

$$\text{DTLM} = \frac{(\text{Diferencia de temperatura en el extremo 1} - \text{Diferencia de temperatura en el extremo 2})}{\log\left(\frac{\text{Diferencia de temperatura en el extremo 1}}{\text{Diferencia de temperatura en el extremo 2}}\right)}$$

Siendo extremos 1 y 2 la entrada y la salida del intercambiador respectivamente.

U varía en función del tipo de intercambiador, suciedad y fluido que se introducen y demás, típicamente el rango de U está comprendido entre  $U = 315,5 \frac{\text{kJ}}{\text{h m}^2 \text{ C}}$  para intercambiadores liquido-liquido y  $U = 31,5 \frac{\text{kJ}}{\text{h m}^2 \text{ C}}$  para intercambiadores gas-liquido (29).

A estar en zona bifásica, el U se encuentra entre ambos valores, pero si se observa a salida del intercambiador, la cantidad de vapor condensado es bastante pequeña (fracción de líquido = 0,0237, en el caso del intercambiador 1), por lo que se puede aproximar sin mucho error que  $U = 31,5 \frac{\text{kJ}}{\text{h m}^2 \text{ C}}$ .

Para evaluar la cantidad de calor intercambiado Q, se puede determinar mediante esta ecuación.

$$Q = m C_p (T_2 - T_1)$$

Siendo m flujo másico del componente,  $C_p$  capacidad calorífica del componente y  $(T_2 - T_1)$  la diferencia de temperatura entre la salida y la entrada

Pero si hubiera cambiado de fase se puede calcular mediante esta:

$$Q=m.h_{vap}$$

Q es igual, m es la cantidad de elemento que se ha condensado/evaporado y  $h_{vap}$  representa la entalpia de vaporización del componente a una presión y temperatura determinada.

En este caso se podrían usar ambas sin embargo no conocemos con exactitud el  $C_p$  del caudal y si el  $h_{vap}$  del agua a 1 bar y 100 °C por lo que se recurrirá a la 2ª.

### 6.3.4.1 Intercambiador 1

La función del intercambiador 1 es precalentar la corriente 11 con la corriente 5 (salida de la expansión brusca), donde la corriente fría está a 72°C y la caliente es vapor saturado a 100°C y 1 atmosfera ( $h_{vap}=2257 \text{ kJ/kg}$ ), con estos datos podemos calcular el área de intercambiador necesaria.

$$m=60,38 \text{ kmol vapor} * 0,023 \text{ vapor condensado} * 18 \frac{\text{kg agua}}{\text{kmol agua}} = 25 \text{ kg de agua evaporada}$$

$$h_{vap}=2257 \text{ kJ/kg}$$

$$Q=25*2257=56425 \text{ kJ/h}$$

$$U=31,5 \frac{\text{kJ}}{\text{h m}^2 \text{ C}}$$

$$DTLM=\frac{(100-72)-(100-95)}{\log\frac{100-72}{100-95}}=4,6^\circ\text{C}$$

Como resultado se obtiene

$$A=\frac{56425}{31,5*4,6}=436,9 \text{ m}^2$$

Los intercambiadores de calor más usados en la industria química son los intercambiadores de carcasa y tubo debido a su versatilidad.

Tabla 26. Características de los intercambiadores de carcasa y tubo

Características técnicas			
Rendimiento	1 KW	hasta	30 MW
Superficie de intercambio	0,11 m <sup>2</sup>	hasta	2.000 m <sup>2</sup>
Diámetro de carcasa	60 mm	hasta	2.000 mm
Temperatura de servicio	-20°C	hasta	500°C
Presión de servicio	max. 600 bar		

### 6.3.4.2 Intercambiador 2.

Este intercambiador está localizado a la salida del filtro 2, como precalentamiento antes del evaporador 2, la temperatura va desde 37°C hasta 85.

Las especificaciones y las corrientes de este intercambiador son muy parecidas a las del intercambiador 1 por lo que el método de diseño será el mismo.

$$m=6,4 \text{ kmol vapor} * 0,48 \text{ vapor condensado} * 18 \frac{\text{kg agua}}{\text{kmol agua}} = 55,3 \text{ kg de agua evaporada}$$

$$Q=55,3 * 2257 = 124800 \text{ kJ/h}$$

$$U \text{ al ser el contenido en vapor aproximadamente la mitad que líquido, } U = \frac{31,5 + 315}{2} = 173,5 \frac{\text{kJ}}{\text{h m}^2 \text{ C}}$$

$$\text{DTLM} = \frac{(100-37) - (100-85)}{\log \frac{100-37}{100-85}} = 77,4^\circ\text{C}$$

Como resultado se obtiene

$$A = \frac{124800}{173,5 * 77,4} = 497,5 \text{ m}^2$$

Como el anterior, este también es un intercambiador de carcasa y tubo.

### 6.3.5 Fermentador.

Un fermentador es un reactor biológico en el que se dan reacciones de fermentación. El diseño de un reactor biológico es tremendamente complejo, y su cinética en muchos casos es desconocida.

En este proyecto se aportarán los datos necesarios para el diseño del fermentador apoyándose en publicaciones sobre el tema para intentar que las especificaciones se aproximen a un caso real.

Aunque el solo sea un reactor el que se ha utilizado en la simulación, la conversión introducida en él fue la de 2 reactores continuos y, por lo tanto, el diseño será de dos reactores en continuo, donde el líquido contiene nutrientes de sobra. Para evitar que el cultivo crezca de manera desproporcionada y el volumen se mantenga constante, los productos del metabolismo y los microorganismos son renovados continuamente, con todo esto la tasa de crecimiento relativo es fácilmente controlada.

Un parámetro fundamental a la hora del diseño de un fermentador es el grado de dilución (D) y se expresa en unidades de 1/t, donde t es tiempo. Este parámetro representa la relación entre el volumen de cultivo (V) y el caudal medio alimentado al fermentador (F), y se relaciona mediante esta ecuación:

$$D = \frac{F}{V}$$

En artículos sobre el estado del arte (30), han sido publicados datos sobre los parámetros de diseño de los reactores sobre los que se basará el diseño.

$$1^\circ \text{ reactor: } T_1 = 37^\circ\text{C}, D_1 = 0,214 \text{ h}^{-1}, \text{ tasa de aireación } 46,3 \text{ mmol/L h}$$

$$2^\circ \text{ reactor: } T_2 = 30^\circ\text{C}, D_2 = 0,050 \text{ h}^{-1}, \text{ tasa de aireación } 10,2 \text{ mmol/L h}$$

Con el parámetro D, la alimentación F, que viene determinada por la simulación en aspen, y teniendo en cuenta si los volúmenes de cultivos de los reactores son constantes, entonces el caudal que se introduce en el primer reactor debe ser igual al que sale del 1º y entra en el segundo, aunque la composición del mismo sea diferente (la diferencia de composición viene reflejada en D y el aporte de oxígeno) podemos calcular el volumen de cultivo de cada reactor.

$$V_1 = \frac{F}{D_1} = \frac{540 \text{ L/h}}{0,214 \text{ h}^{-1}} = 2523 \text{ L}$$

$$V_2 = \frac{F}{D_2} = \frac{540 \text{ L/h}}{0,050 \text{ h}^{-1}} = 10800 \text{ L}$$

Estos datos parten de la base de que todo el caudal que sale del 1º reactor va al segundo, si no fuese así el volumen del 2º reactor sería diferente, pero puede ser válido como primera aproximación.

### 6.3.6 Evaporadores

Los evaporadores son equipos encargados de concentrar una solución mediante la evaporación del agua.

A la hora del diseño de evaporadores se debe especificar el tipo de evaporador y el calor a aportar.

Los evaporadores pueden clasificarse en función de cómo se le aporta el calor.

- Equipos calentados a fuego directo, (calor solar).
- Equipos calentados mediante camisas o dobles paredes. Pequeña velocidad de transmisión y pueden operar a vacío, útiles para líquidos a pequeña escala
- Equipos calentados mediante vapor, con tubos como superficies calefactoras.

De todos ellos los más usados son los calentados por vapor mediante tubos. Dentro de estos se puede discernir otra clasificación.

- Evaporadores de un solo paso. La alimentación pasa una sola vez a través de los tubos, desprende el vapor y sale como líquido concentrado, útiles para líquidos sensibles.
- Evaporadores de circulación. Operan con una carga de líquido dentro del aparato y funcionan muy bien en operación simple.

De todos ellos, los elegidos para el proceso serán intercambiadores calentados mediante vapor con tubos y de circulación ya que son los que más se adaptan al proceso.

El calor a aportar se obtiene de la simulación del proceso en aspen.

### 6.3.6.1 Evaporador 1.

Block results summary		
Outlet temperature:	99,9458	C
Outlet pressure:	1	bar
Vapor fraction:	0,2	
Heat duty:	18179,5	cal/sec
Net duty:	18179,5	cal/sec
1st liquid / Total liquid:	1	

Figura 6-48.Resultado de la simulación del bloque EVAP1 en Aspen.

Se puede observar que el calor a aportar es 18,179 kcal/s.

### 6.3.6.2 Evaporador 2.

Block results summary		
Outlet temperature:	102	C
Outlet pressure:	1,07045	bar
Vapor fraction:	0,15	
Heat duty:	13508,6	cal/sec
Net duty:	13508,6	cal/sec
1st liquid / Total liquid:	1	

Figura 6-49.Resultado de la simulación del bloque EVAP2 en Aspen.

En este caso, el calor necesario es 13,5 kcal/s

### 6.3.7 Extracción líquido-líquido.

Los equipos que intervienen en una extracción son equipos de contacto entre los líquidos, algunos de ellos se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 27. Equipos extracción líquido-líquido. Ventajas e inconvenientes

Clase de equipo	Ventajas	Inconvenientes
Mezcladores-sedimentadores	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Buen contacto</li> <li>-Opera con amplias relaciones de flujo</li> <li>-Baja pérdida de carga</li> <li>-Elevada eficiencia</li> <li>-Disponibilidad de muchas etapas</li> <li>-Cambio de escala fiable</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Gran retención</li> <li>-Elevados costes energéticos</li> <li>-Inversión elevada</li> <li>-Gran espacio de suelo</li> <li>-Puede requerirse bombeo entre las fases</li> </ul>
Contactores continuos con flujo en contracorriente (sin impulsión mecánica)	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Bajo coste inicial</li> <li>-Bajo coste de operación</li> <li>-Construcción sencilla</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Capacidad limitada para pequeñas diferencias de densidad</li> <li>-Alta pérdida de carga</li> <li>-A veces baja eficiencia</li> <li>-Dificultad de cambio de escala</li> </ul>
Contactores continuos con flujo en contracorriente (agitación mecánica)	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Buena dispersión</li> <li>-Coste razonable</li> <li>-Posibilidad de muchas etapas</li> <li>-Cambio de escala relativamente fácil</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Capacidad limitada para pequeñas diferencias de densidad</li> <li>-No puede operar con sistemas emulsificantes</li> <li>-No puede operar con elevadas relaciones de flujo</li> </ul>
Extractores centrífugos	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Opera con pequeñas diferencias de densidad entre las fases</li> <li>-Bajo volumen de retención</li> <li>-Corto tiempo de retención</li> <li>-Necesidad de poco espacio</li> <li>-Baja carga de disolvente</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Elevado coste inicial</li> <li>-Elevado coste de mantenimiento</li> <li>-Número limitado de etapas en una sola unidad</li> </ul>

Según la bibliografía disponibles, en este proceso el equipo usado es una torre de relleno (contactores continuos de flujo en contracorriente), debido a que tienen un bajo coste inicial y de operación.

En la simulación solo se obtienen datos de balance de materia y numero de etapas, los cuales ya han sido comentados previamente (ver 6.2.3.10 Separación)

### 6.3.8 Destilación.

La columna de destilación refina el 2-3 butanodiol para su venta. El equipo clásico de destilación es una torre de platos.

La simulación ofrece algunos parámetros necesarios para el diseño de la columna.

Ratio de reflujo minimo	0,05
Ratio de reflujo actual	0,21
Numero minimo de etapas	7
Numero actual de etapas	14
Etapas de alimentacion	7
Temperatura del destilado	93
Temperatura de fondos	192

Figura 6-50. Parametros de diseño del bloque B2 de aspen

Adicionalmente se hace un estudio del reflujo en función del número de etapas.

The screenshot shows the 'Options' panel in Aspen Plus. Under the 'Options' section, the checkbox 'Generate table of reflux ratio vs number of theoretical stages' is checked, while 'Calculate HETP' is unchecked. Below this, the 'Table of actual reflux ratio vs number of theoretical stages' section contains several input fields: 'Initial number of stages' is set to 7, 'Final number of stages' is set to 15, 'Increment size for number of stages' is set to 0, 'Number of values in table' is set to 11, and 'Significant digits displayed in table' is set to 5. The 'Number of values in table' option is selected with a radio button.

Figura 6-51. Especificaciones del análisis del número de etapas necesarias en función del reflujo del bloque 2 en Aspen

Obteniendose la siguiente tabla.

Etapas teoricas	Ratio de reflujo
8	2,9321
9	1,2468
10	0,7315
11	0,5535
12	0,4308
13	0,3154
14	0,2157
15	0,1730

Figura 6-52. Estudio de etapas teóricas del bloque B2 de Aspen.

### 6.3.9 Destilación heteroazeotropa

En la destilación heteroazeotropa se debe dar los parámetros básicos de los 3 equipos principal; las 2 columnas y el decantador

#### 6.3.9.1 Columna 1 y 2

El diseño de las columnas es muy parecido debido a que el modelo usado para la simulación de ambas es el mismo,

En este modelo se especifica ratio de reflujo, ratio de fondos en función de la alimentación, n° de etapas, etapa de alimentación y presión del condensador y el reboiler.

Por lo que solo que por especificar las temperaturas de fondos y destilado que viene dada por las temperaturas de equilibrio de la mezcla.

Tabla 28. Temperaturas de las columnas 1 y 2

	COLUMN1	COLUMN2
Destilado	92,3	93
Fondos	111	129

Nótese que las temperaturas del destilado son las del azeotropo

#### 6.3.9.2 Decantador,

Un decantador no es más que un recipiente en el una mezcla de dos líquidos separan basándose en sus diferentes densidades y la miscibilidad de uno respecto al otro.

Conociendo eso, el decantador se diseña especificando su volumen.

Por la simulación se conoce que entra un caudal de 120 l/min, el diseño hará para la capacidad de todo el caudal entrante en 1 hora. Haciendo unos cálculos sencillos se determina que el volumen de decantador será de  $7,2 m^3$ .

## 7 RESUMEN Y CONCLUSIONES

---

En este proyecto se ha planteado la siguiente propuesta: la obtención de 2-3 butanodiol a partir de residuos de la industria de del zumo de naranja. Para ello es necesario la formación previa sobre la industria de zumo de naranja y el aprovechamiento actual de los residuos, un estudio del arte sobre el proceso en cuestión para sentar las bases del diagrama de flujo, una simulación del mismo y por último el diseño de los equipos principales involucrados.

Una vez desarrollado el proyecto y a la vista de los resultados de la simulación, se puede afirmar que la obtención de 2-3 butanodiol es viable tecnológicamente.

Además, este proyecto puede ser considerado como base para la siguiente etapa en la determinación de la viabilidad de un proyecto, el análisis de viabilidad económica del proceso.

# REFERENCIAS

---

1. **Paraquat.** *Cultivo de citricos.*
2. *El libro del zumo: Aspectos industriales.* **Lorente, J., y otros.** 2007.
3. **Wikipedia.** *Limoneno.*
4. —. *Pectina.*
5. **Meelko.** *Pagina web.*
6. **UE, y otros.** *Alimentacion animal. Elaboración de pellet.*
7. **Wikipedia.** *Etanol (combustible).*
8. **Bioenergía, Abengoa.** *Tecnologa de produccion de bioetanol.*
9. **energía, La producción de.** *Los biocombustibles.*
10. **Sánchez Riaño, A. M., y otros.** *Producción de bioetanol a partir de subproductos lignocelulosicos.*
11. **Miliarium.** *Produccion de bioetanol en españa.*
12. **marino, Ministerio de medio ambiente y medio rural y.** *El sector del biogas en España.*
13. **Asosiation, European Biogas.** *Biogas production statistics for Europe.*
14. **Pascual, Andrés, y otros.** *Situacion y potencial generador de biogas.*
15. *Investigadores de la Universidad de Córdoba convierten residuos de cáscara de naranja en metano.* **Innova Press.**
16. **Voloch, M., y otros.** 2-3 butanediol. [aut. libro] M. Voloch, y otros. *Fermentation Derived 2,3-Butanediol.* 1986.
17. **Grafje, Heinz, y otros.** Butanediols, Butenediol, and Butynediol. *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry.*
18. *Fermentacion.* **Wikipedia.**
19. *Developments in Ethanol Production from Citrus Peel Waste.* **WEIYANG ZHou\*, WILBUR WIDMER, AND KAREL GROHMANN.**
20. *Process Design and Economics for Biochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol.* **D. Humbird, R. Davis, L. Tao, C. Kinchin, National Renewable Energy Laboratory P. Schoen, J. Lukas, B. Olthof, M. Worley Harris Group Inc.**
21. *Apuntes de la asignatura "Simulacion y optimizacion de procesos".* **Pedro Ollero, Angel Luis Villanueva.**
22. *Liquid- Liquid Extraction of 2,3-Butanediol:Performance of Packed Extraction Column Using Continuous Countercurrent.* **Vishwakarma, Dr. Sadhana.**
23. *Heteroazeotrope.* **Wikipedia.**
24. *Distillation extractive discontinue dans une colonne de rectification et dans une colonne inverse Ph.D. thesis.* **V, Varga.** INP-Toulouse, France : s.n.
25. **Criba.edu.** Reduccion de tamaño.Molino.
26. **JKTech Laboratory Services.** Bond Ball Mill Index Test (BRMWI).
27. **Serrano, Benito Navarrete Rubia y Luis Cañadas.** Apuntes "Operaciones basicas con solidos y fluidos".
28. **A, Master en Ingeniería Medioambiental y Gestión del.** Filtracion de lodos industriales.

29. **Company, INGOR.** Catalogo de filtros prensa.
30. **John Happel, Donald G. Jordan.** Economia de los procesos quimicos.
31. *Microbial 2,3-butanediol production: A stateof-the art revieww.* **Xiao-Jun Ji, He Huang , Ping-Kai Ouyang.**
32. *Biocarburantes liquidos: bioetanol y biodiesel.* **García Camús, Juan Manuel y Garcia Laborda, Jose Angel.** 2008.
33. *Glycolysis/gluconeogenesys pathway.* **(PATRIC), Pathosystems Resource Integration Center.**
34. *Enzyme Nomenclature.* **(NC-IUBMB), Nomenclature Committee of the International Union of Biochemistry and Molecular Biology.**
35. *Liquid–liquid equilibria of water + 2,3-butanediol + n-butanol.* **Yan-Yang Wu, Jia-Wen Zha, Kui Chen, Bin Wu ,Jiang Fang, Ya-Ling Shen.**

# GLOSARIO

---

AFEX: Proceso de explosión de fibra con amoníaco	41	LHW: Agua líquida a alta temperatura	40
ATP: Adenosin TriFosfato	24	MEK: Metiletilcetona	32
EBA: European Biogas Association	29	MTBE: Metil Terc-Butil-Éter	23
FCO: Zumo concentrado	12	NADH: Nicotiamida Adenina Dinucleotido	35
FORSU: Fracción Orgánica de los Residuos Sólidos Urbanos	27	NFC: Zumo no concentrado	12
GLP: Gases Licuados del Petróleo	27	PEAV: Pulso de alto voltaje	16