



Análisis tecno-económico de tecnologías alternativas de purificación en el proceso de producción de ácido láctico

Tesis que para obtener el grado de
Maestro en Ingeniería Química (Integración de Procesos)

presenta

I.Q. Roberto Gasca González
Departamento de Ingeniería Química
División de Ciencias Naturales y Exactas
Universidad de Guanajuato

Directores

Dr. Ricardo Morales Rodríguez
Dr. Fernando Israel Gómez Castro
Dr. Oscar Andrés Prado Rubio (UNAL)

Julio de 2019

Agradecimientos

Agradezco a mis padres y a mi hermano que me han apoyado incondicionalmente a lo largo de mi trayectoria académica y a lo largo de mi vida.

Agradezco a mi abuela y a mis tíos por apoyarme día con día, así como, en los momentos más difíciles.

Agradezco a la Universidad de Guanajuato por ser mi hogar durante 10 años, y permitirme alcanzar un logro más.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por apoyarme con mis estudios de Maestría contribuyendo en mi formación académica y al desarrollo científico y tecnológico del país.

Agradezco a la Universidad Nacional de Colombia y en especial al Dr. Oscar Andrés Prado Rubio por su acogedor recibimiento y por su honorable tutela en la realización de este trabajo. Asimismo, agradezco al Dr. Javier Fontalvo Alzate por su valiosa tutela, la cual me permitió alcanzar los objetivos propuestos en este trabajo.

Agradezco al Dr. Ricardo Morales Rodríguez y al Dr. Fernando Israel Gómez Castro por su participación y apoyo para el desarrollo de este trabajo.

Doy gracias a Dios que me presta la vida y que me ayudó a cumplir con este objetivo tan valioso para mí.

Resumen

Debido a la gran demanda mundial de energía y al continuo aumento de los precios del petróleo y por ende de sus derivados, urge la búsqueda de nuevas alternativas energéticas basadas en recursos renovables, de los cuales se destaca la posibilidad de usar desechos agrícolas, forestales, domésticos e industriales. Esta biomasa lignocelulósica es la fuente primaria de energía renovable y puede ser utilizada para la producción de biocombustibles y productos químicos debido a la sustentabilidad ambiental que proporciona a los procesos de producción que la emplean. Particularmente, uno de los productos que se puede obtener a partir del empleo de la biomasa lignocelulósica es el ácido láctico (AL). Recientemente, se ha puesto gran interés en la producción de AL debido a que es un precursor en la producción de ácido poliláctico (PLA), el cual es considerado como un polímero biodegradable y de alto valor en el mercado por sus aplicaciones específicas. Sin embargo, se ha identificado que el cuello de botella en la producción de AL por fermentación es el costo de las etapas de separación y purificación, las cuales representan alrededor del 50 % del costo total de producción. Por lo tanto, es obligatorio reducir estos costos mediante el diseño y optimización de tecnologías de purificación. En este trabajo se presenta una evaluación tecno-económica del proceso de bioproducción de AL a partir de residuos de la industria azucarera, utilizando diferentes alternativas de tecnologías de separación y purificación, como son la destilación reactiva (DR), extracción reactiva (ER) y la electrodiálisis (ED). El diseño y análisis de los sistemas de separación ha sido realizado en Aspen Plus y Matlab. Los procesos de electrodiálisis y extracción reactiva aparecen como alternativas prometedoras para aumentar el potencial económico de la bioproducción de ácido láctico en una biorrefinería. Se ha determinado que los procesos de electrodiálisis y extracción reactiva logran reducir el costo total anual con respecto a la destilación reactiva en un 55 % y un 44 %, respectivamente. Además, el retorno de la inversión para los procesos de electrodiálisis y extracción reactiva es 1.5 y 1.2 años más rápida. Finalmente, aunque los resultados obtenidos para la destilación reactiva no prometen aumentar el potencial económico de la bioproducción de AL, son mucho más confiables debido a que se trata de una tecnología madura, la cual ya ha sido probada industrialmente.

Índice general

Agradecimientos	I
Resumen	II
1. Introducción	1
1.1. Justificación	3
1.2. Hipótesis	3
1.3. Objetivo General	3
1.4. Objetivos Particulares	4
1.5. Estrategia de Solución del Problema de Investigación	4
2. Antecedentes	7
2.1. Demanda Energética en el Mundo	7
2.2. Demanda Energética en México	10
2.3. Motivación por el Empleo de Recursos Renovables	13
3. Marco Teórico	16
3.1. Ácido Láctico	16
3.1.1. Propiedades	16
3.1.2. Demanda	17
3.1.3. Aplicaciones	19
3.2. Materias Primas en la Producción de Ácido Láctico	21
3.3. Métodos de Producción de Ácido Láctico	21
3.3.1. Producción de Ácido Láctico por Síntesis Química	21
3.3.2. Producción de Ácido Láctico por Fermentación Microbiana	22

3.3.2.1.	Pretratamiento	25
3.3.2.2.	Hidrólisis Enzimática	26
3.3.2.3.	Fermentación	26
3.4.	Métodos de Separación y Purificación de Ácido Láctico	27
3.4.1.	Destilación Reactiva	32
3.4.1.1.	Variables de Diseño	35
3.4.1.2.	Beneficios y Limitaciones	35
3.4.1.3.	Síntesis y Diseño	37
3.4.1.4.	Modelado	39
3.4.1.5.	Esterificación e Hidrólisis de Ácido Láctico	43
3.4.2.	Extracción Reactiva	44
3.4.2.1.	Solventes de Extracción	45
3.4.2.2.	Diluyentes	48
3.4.2.3.	Complejo Amina-Lactato	51
3.4.2.4.	Termodinámica del Complejo Amina-Lactato	54
3.4.2.5.	Cinética	55
3.4.2.6.	Efecto de la Temperatura	55
3.4.2.7.	Efecto del <i>pH</i>	56
3.4.3.	Procesos con Membranas	57
3.4.3.1.	Membranas de Intercambio Iónico	58
3.4.3.2.	Electrodiálisis	60
3.4.3.3.	Transporte en Membranas de Intercambio Iónico	63
3.4.3.4.	Transporte de Agua en Membranas de Intercambio Iónico	64
3.4.3.5.	Transferencia de Masa en una Pila de Electrodiálisis	67
3.4.3.6.	Polarización de la Concentración y Limitación de la Densidad de Corriente	69
3.4.3.7.	Eficiencia y Consumo de Energía	73
4.	Metodología	75
4.1.	Consideraciones Generales	76
4.2.	Selección del Modelo Termodinámico	76
4.3.	Proceso de Bioproducción de Ácido Láctico	77

4.3.1.	Pretratamiento	79
4.3.2.	Neutralización y Producción de Nutrientes	79
4.3.3.	Hidrólisis Enzimática	80
4.3.4.	Inoculación	80
4.3.5.	Fermentación	80
4.4.	Separación y Purificación	81
4.4.1.	Destilación Reactiva	82
4.4.1.1.	Columna Preconcentradora	82
4.4.1.2.	Columna de Esterificación	85
4.4.1.3.	Columna de Hidrólisis	89
4.4.1.4.	Columna Recuperadora	91
4.4.2.	Extracción Reactiva	91
4.4.2.1.	Modelado	93
4.4.2.2.	Integración del Modelo en Aspen Plus	98
4.4.3.	Electrodialisis	103
4.4.3.1.	Generalidades	103
4.4.3.2.	Modelado	104
4.4.3.3.	Consumo Energético	110
4.4.3.4.	Desempeño y Consumo de Energía	113
4.4.3.5.	Análisis Económico	115
5.	Resultados	119
5.1.	Destilación Reactiva	119
5.1.1.	Columna Preconcentradora	119
5.1.1.1.	Análisis de sensibilidad	122
5.1.2.	Columna de Esterificación	123
5.1.2.1.	Análisis de Sensibilidad	126
5.1.3.	Columna de Hidrólisis	134
5.1.3.1.	Análisis de Sensibilidad	137
5.1.4.	Columna Recuperadora	142
5.1.4.1.	Análisis de Sensibilidad	144
5.2.	Extracción Reactiva	145

5.3. Electrodiálisis	148
5.3.1. Condiciones de Operación	148
5.3.2. Consumo de energía	152
5.4. Evaluación económica	153
5.4.1. Destilación Reactiva	153
5.4.2. Extracción Reactiva	155
5.4.3. Electrodiálisis	156
6. Conclusiones	160
7. Trabajo a Futuro	166
Referencias	178

Índice de Figuras

1.5.1.Estrategia de solución del problema de investigación.	5
2.1.1.Consumo mundial de energía primaria en el 2017 (World Energy, 2018). . . .	8
2.1.2.Consumo de energía primaria durante los años 2016 y 2017 (World Energy, 2018).	9
2.2.1.Consumo de energía primaria en México durante los años 2016 y 2017 (World Energy, 2018).	11
2.2.2.Consumo de energía primaria en México en el 2017 (World Energy, 2018). . .	12
2.3.1.Emisiones de dióxido de carbono en el mundo a través de los años (World Energy, 2018).	14
3.1.1.Estructuras isoméricas del ácido láctico (García y col., 2010).	17
3.1.2.Información económica del AL en México (Anaya-Reza, 2017).	18
3.1.3.Usos y aplicaciones comerciales del ácido láctico (Young-Jung y col., 2006) .	20
3.3.1.Secuencia de producción de ácido láctico por síntesis química (Gil-Horán y col., 2008).	22
3.3.2.Proceso convencional para la producción de AL y PLA a partir de materiales lignocelulósicos (Abdel-Rahman y col., 2011).	24
3.4.1.Proceso general de separación de ácido láctico (Komesu y col., 2017b).	28
3.4.2.Eschema general de destilación reactiva (Luyben, 2013).	34
3.4.3.Etapa reactiva (Luyben, 2013).	34
3.4.4.Modelo de no equilibrio sin alimentación y con flujos laterales (Sakuth y col., 2012).	41
3.4.5.Diferentes enfoques de modelado para describir la transferencia de masa, cinética de reacción e hidrodinámica en un proceso de destilación reactiva (Gorak y Olujic, 2014).	42

3.4.6. Esquema general para la recuperación del ácido láctico mediante extracción reactiva (Komesu y col., 2017a).	51
3.4.7. Estructura del complejo ácido láctico-amina. a) complejo 1:1, b) complejo 2:1, c) complejo 3:1 (Wasewar y col., 2004).	53
3.4.8. Principales tipos de membranas (Baker, 2012).	57
3.4.9. Estructura de una membrana de intercambio catiónico (Strathmann, 2004).	59
3.4.10. Esquema de una pila de electrodiálisis de placa y marco (Baker, 2012).	61
3.4.11. Esquema experimental para determinar el transporte de agua por ósmosis a través de una membrana de intercambio iónico (adaptado de Strathmann (2004)).	65
3.4.12. Esquema experimental para determinar el transporte de agua por electro-ósmosis a través de una membrana de intercambio catiónico (adaptado de Strathmann (2004)).	66
3.4.13. Esquema de la transferencia de masa en un par de celdas de una pila de ED debido a la difusión por convección y a la difusión por migración iónica (adaptado de Strathmann (2004)).	68
3.4.14. Esquema de los gradientes de concentración y potencial eléctrico en una celda de electrodiálisis perfectamente mezclada (Baker, 2012).	69
3.4.15. Esquema de los gradientes de concentración adyacentes a una MIC en una pila de electrodiálisis (Baker, 2012).	71
4.0.1. Metodología.	75
4.3.1. Diagrama de flujo para la producción de ácido láctico a partir de bagazo de caña.	78
4.4.1. Esquema general de la purificación de ácido láctico por destilación reactiva.	82
4.4.2. Columna preconcentradora.	83
4.4.3. Metodología de diseño para columnas no reactivas.	85
4.4.4. Columna de esterificación.	87
4.4.5. Metodología de diseño para columnas reactivas.	90
4.4.6. Propuesta de purificación de ácido láctico por extracción reactiva.	92
4.4.7. Diagrama de bloque para la extracción líquido-líquido (Warade y col., 2011).	95
4.4.8. Extracción multietapa a contracorriente (Warade y col., 2011)	96
4.4.9. Representación del proceso de extracción reactiva utilizando el módulo <i>User2</i> en Aspen Plus.	100

4.4.10	Conexión Aspen Plus-Matlab usando Excel como interfaz.	101
4.4.11	Especificación de los parámetros enteros y reales.	101
4.4.12	Especificación de la corriente de extracto.	102
4.4.13	Esquema de una pila de electrodiálisis con dos compartimentos (Boniardi y col., 1996).	104
4.4.14	Modo de operación de recirculación por lotes (Boniardi y col., 1996).	105
5.1.1	Perfil de composiciones en fase líquida para la columna preconcentradora. . .	121
5.1.2	Perfil de temperatura para la columna preconcentradora.	121
5.1.3	Análisis de sensibilidad para la columna preconcentradora.	123
5.1.4	Perfil de composiciones en fase líquida para la columna de esterificación. . .	124
5.1.5	Perfil de reacción en la columna de esterificación.	125
5.1.6	Perfil de temperatura en la columna de esterificación.	126
5.1.7	Análisis de sensibilidad para la columna de esterificación (etapas totales: 17). .	128
5.1.8	Análisis de sensibilidad para la columna de esterificación (etapas totales:18). .	128
5.1.9	Análisis de sensibilidad para la columna de esterificación (etapas totales:19). .	129
5.1.10	Análisis de sensibilidad para la columna de esterificación (etapas totales: 20). .	130
5.1.11	Análisis de sensibilidad para la columna de esterificación (etapas totales: 21). .	130
5.1.12	Análisis de sensibilidad para la columna de esterificación (etapas totales: 22). .	131
5.1.13	Análisis de sensibilidad para la columna de esterificación (etapas totales:23). .	132
5.1.14	Análisis de sensibilidad para la columna de esterificación (etapas totales: 24). .	132
5.1.15	Análisis de sensibilidad para la columna de esterificación (etapas totales: 25). .	133
5.1.16	Perfil de composiciones en fase líquida para la columna de hidrólisis.	135
5.1.17	Perfil de reacción en la columna de hidrólisis.	136
5.1.18	Perfil de temperatura en la columna de hidrólisis.	136
5.1.19	Análisis de sensibilidad para la columna de hidrólisis (etapas totales: 30). . .	138
5.1.20	Análisis de sensibilidad para la columna de hidrólisis (etapas totales: 32). . .	138
5.1.21	Análisis de sensibilidad para la columna de hidrólisis (etapas totales: 34). . .	139
5.1.22	Análisis de sensibilidad para la columna de hidrólisis (etapas totales: 36). . .	140
5.1.23	Análisis de sensibilidad para la columna de hidrólisis (etapas totales: 38). . .	141
5.1.24	Análisis de sensibilidad para la columna de hidrólisis (etapas totales: 40). . .	141
5.1.25	Perfil de composiciones en fase líquida para la columna recuperadora.	143

5.1.26	Perfil de temperatura en la columna recuperadora.	143
5.1.27	Análisis de sensibilidad para la columna recuperadora.	144
5.2.1.	Cálculo de las etapas reales para el sistema de extracción.	145
5.2.2.	Perfil de composiciones en fase líquida para la columna de destilación.	147
5.3.1.	Variación de las concentraciones de lactato de sodio en el compartimento de concentrado y diluido empleando una densidad de corriente de $i = 200 A/m^2$	148
5.3.2.	Variación del voltaje en la pila de electrodiálisis.	150
5.3.3.	Variaciones en el volumen del tanque de diluido y concentrado en función del tiempo.	150
5.3.4.	Variación de la conductividad equivalente dentro de los compartimentos de la pila.	151
5.3.5.	Índices de desempeño del proceso de electrodiálisis: a) recuperación de lactato de sodio (L.R.), b) requerimiento de energía específica (S.E.R.) y potencia promedio (P.R.).	152
5.4.1.	Costo total anual de las etapas de purificación de ácido láctico por destilación reactiva.	154

Índice de Tablas

3.1.1. Propiedades fisicoquímicas del AL (Dean, 1987).	17
3.4.1. Ventajas y desventajas de los procesos de separación para la recuperación de AL (Komesu y col., 2017b).	30
3.4.2. Beneficios y limitaciones de la destilación reactiva (Gorak y Olujic, 2014).	36
3.4.3. Coeficientes de distribución para el ácido láctico en varios sistemas de agua-solvente (Wasewar y col., 2004).	46
3.4.4. Coeficientes de distribución para ácido láctico en varios sistemas de agua-mezcla de disolventes (Wasewar y col., 2004).	49
4.1.1. Composición del bagazo de caña.	76
4.4.1. Parámetros cinéticos para las reacciones de esterificación e hidrólisis (Sanz y col., 2004).	86
4.4.2. Parámetros del modelo de la pila de electrodiálisis (Boniardi y col., 1996).	113
4.4.3. Principales correlaciones y ecuaciones utilizadas para estimar los costos de inversión (C_I) y operativos (C_o) para la unidad de ED (Moresi y Sappino, 2000).	117
5.1.1. Características principales para la columna preconcentradora.	120
5.1.2. Características principales para la columna de esterificación.	124
5.1.3. Características principales para la columna de hidrólisis.	134
5.1.4. Características principales para la columna recuperadora.	142
5.2.1. Distribución de componentes en la columna de extracción.	146
5.2.2. Características principales (columna recuperadora).	146
5.4.1. Análisis económico para la purificación de ácido láctico por destilación reactiva.	155
5.4.2. Análisis económico para la purificación de ácido láctico por extracción reactiva.	156

5.4.3. Análisis económico para la recuperación de ácido láctico por electrodiálisis (área de membrana de 33,225 m^2).	158
5.4.4. Análisis económico para la recuperación de ácido láctico por electrodiálisis (área de membrana de 1,000 m^2).	159
5.4.5. Costos y requerimientos de energía para los procesos de purificación propuestos.	159

Capítulo 1

Introducción

Con el paso de los años, la concentración de gases de efecto invernadero en la atmósfera terrestre se ha incrementado considerablemente, esto debido a la quema de combustibles fósiles para la producción de energía a fin de satisfacer la demanda energética global. Asimismo, existen diversas predicciones negativas en cuanto a la disponibilidad de recursos fósiles en un futuro cercano, debido en parte al acelerado consumo de los recursos fósiles, así como la naturaleza no renovable del petróleo.

Una de las estrategias a seguir a fin de preservar los recursos de origen fósil y disminuir el impacto ambiental que conlleva su uso, consiste en el empleo de materiales renovables, como la biomasa, la cual se puede derivar de residuos agroindustriales y puede ser aplicada en la producción de biocombustibles y otros productos químicos convirtiéndose en una alternativa atractiva debido a las bondades ambientales que proporciona a los procesos de producción que la utilizan como materia prima.

Particularmente, uno de los productos químicos que se puede obtener a partir del empleo de la biomasa, es el ácido láctico (ácido 2-hidroxi-propanoico). Se ha puesto gran interés a este compuesto debido a su versatilidad en la industria química, farmacéutica, de alimentos y del plástico (Komesu y col., 2017a). El ácido láctico (AL) puede ser obtenido por vía química o biotecnológica, no obstante, las investigaciones recientes se han enfocado en la producción de ácido láctico por vía biotecnológica, debido a su posibilidad de transformación en poliláctido biodegradable o también conocido como ácido poliláctico (PLA) (Serna-Cock y Rodríguez de Stouvenel, 2005). El ácido poliláctico es considerado como un bioplástico con una amplia variedad de aplicaciones tales como, en la elaboración de vasos, copas, láminas y como envase de alimentos, también ha sido utilizado en aplicaciones biomédicas en sistemas de liberación de fármacos, gracias a su biocompatibilidad y biodegradabilidad (Gina y col., 2014).



Asimismo, se ha estimado que aproximadamente el 90 % del total de ácido láctico producido en todo el mundo es por fermentación bacteriana (Udachan y Sahoo, 2014), dado que presenta varias ventajas como la utilización de sustratos renovables y más baratos, bajas temperaturas de producción y bajo consumo de energía.

La producción a escala industrial de ácido láctico exige la disponibilidad de materias primas sostenibles y baratas con un nivel mínimo de contaminación. La biomasa como materia prima en forma de almidón (maíz, trigo, patata, mandioca, arroz, sorgo dulce) y lignocelulosa (rastros de maíz, papel de desecho, bagazo de caña y materiales leñosos) puede utilizarse como sustrato para la fermentación del ácido láctico (Oh y col., 2005; Richter y Berthold, 1998). Se ha reconocido que los materiales de almidón y lignocelulósicos son más baratos respecto a otras materias primas y pueden utilizarse como fuente de carbono rentable para la producción de ácido láctico (Oh y col., 2005).

No obstante, la producción de ácido láctico por vía fermentativa presenta diversos retos, dado a que después del proceso de fermentación se necesitan varios pasos de separación y purificación del ácido láctico del caldo de fermentación para obtenerlo como producto final (Bidy y col., 2016). Debido a lo anterior, las etapas de separación y purificación representan hasta el 50 % de los costos de producción (Komesu y col., 2015). Además del alto costo de las etapas de separación, es muy difícil obtener altas purzas de ácido láctico, debido principalmente a su alta afinidad con el agua, a su descomposición a altas temperaturas y su tendencia a autopolimerizarse (Järvinen y col., 2000; Joglekar y col., 2006).

Se han llevado a cabo una gran cantidad de investigaciones para encontrar una técnica atractiva de separación para la recuperación de ácido láctico del caldo de fermentación. Aunque existen varios métodos para la recuperación de ácido láctico, tales como la precipitación, destilación, extracción por solventes, adsorción, y procesos de separación por membranas (ósmosis inversa, electrodiálisis, y ultrafiltración), todavía existen muchos inconvenientes para su aplicación industrial. Tales inconvenientes incluyen altos costos de equipo, recuperación de solventes y alto consumo de energía (Komesu y col., 2017a). De lo anterior, surge la importancia de determinar la técnica de purificación de ácido láctico que permita superar dichos inconvenientes.

En este trabajo se realizó una evaluación tecno-económica de las estrategias de separación y purificación de ácido láctico a partir de su producción empleando materiales lignocelulósicos. Particularmente, se planteó realizar este análisis empleando destilación reactiva, extracción reactiva y aplicando la tecnología de separación con membranas debido a que el uso de



procesos intensificados en la etapa de purificación permiten reducir el consumo de energía, disminuyendo el número de equipos de proceso y aumentando la eficiencia de separación en una sola unidad. En este sentido, la intensificación de procesos es una alternativa atractiva para incrementar la rentabilidad económica de un proceso industrial. Para realizar este análisis se utilizó el simulador de procesos Aspen Plus® y Matlab para la integración y análisis de los modelos de separación.

1.1. Justificación

El empleo de la biomasa lignocelulósica representa en la actualidad una alternativa para disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero, generados por el uso de combustibles y productos químicos derivados del petróleo. Además, que el uso de este tipo de residuos para la producción de biocombustibles y/o productos químicos generan un menor impacto ambiental respecto a los de origen fósil. Un producto químico que se puede producir a través del empleo de biomasa lignocelulósica es el ácido láctico, el cual es un producto industrialmente importante debido a que cuenta con un amplio mercado y presenta una rápida expansión dado a sus atractivas y valiosas propiedades multifuncionales. Sin embargo, se ha reportado que las etapas de separación y purificación representan alrededor del 50 % de los costos totales de producción por lo que, existe la oportunidad de reducir los costos de producción a través de la implementación de tecnologías intensificadas de separación. En este sentido, resulta imperiosa la búsqueda y la evaluación económica de las estrategias de separación y purificación de ácido láctico que permitan disminuir los costos de producción obteniendo altas recuperaciones y purezas de ácido láctico.

1.2. Hipótesis

El uso de tecnologías emergentes para la separación y purificación de ácido láctico, tienen la capacidad de reducir los costos de producción, permitiendo a la vez obtener ácido láctico a la pureza necesaria para su empleo en la producción de ácido poliláctico.

1.3. Objetivo General

Realizar un análisis tecno-económico de las alternativas de separación y purificación en la producción de ácido láctico a partir de materiales lignocelulósicos para proponer el esquema



de separación que disminuya los costos totales del proceso y permita obtener la pureza adecuada de ácido láctico para su aplicación en la industria polimérica.

1.4. Objetivos Particulares

1. Diseñar y evaluar económicamente el proceso de destilación reactiva para la purificación de ácido láctico.
2. Simular y evaluar económicamente el proceso de separación de ácido láctico por extracción reactiva empleando trioctilamina (TOA) y 1-dodecanol como diluyente.
3. Analizar e implementar modelos para la purificación de ácido láctico utilizando membranas.
4. Determinar la mejor alternativa de separación y purificación de ácido láctico para incrementar la viabilidad económica de la bioproducción de ácido láctico.

1.5. Estrategia de Solución del Problema de Investigación

El plan de trabajo en el que se basó la realización de este trabajo, consiste en tres etapas: el planteamiento de las consideraciones generales del proceso, la etapa de simulación y análisis para cada una de las tecnologías de purificación y la evaluación económica de cada tecnología tal y como, se representa en la Figura 1.5.1.

Por lo tanto, se ha considerado una base de cálculo de 28,887 kg/h de bagazo de caña, el cual se obtiene de la industria azucarera y se considera como un tipo de biomasa lignocelulósica (Morales-Rodríguez y col., 2015). En primer lugar, fue necesario desarrollar el proceso de bioproducción de ácido láctico por lo que, anteriormente Morales-Rodríguez y col. (2015) ya habían trabajado en las etapas de pretratamiento e hidrólisis enzimática, la cual fue completada por Méndez-Alva y col. (2018) en la sección de fermentación. Pérez-Cisneros y col. (2015) trabajaron en las etapas de separación, mientras que Méndez-Alva y col. (2018) realizaron la simulación y evaluación económica del proceso. Por lo tanto, en este trabajo se ha tomado como base esta propuesta de producción de ácido láctico para evaluar tecnológicamente diferentes alternativas de purificación de ácido láctico.

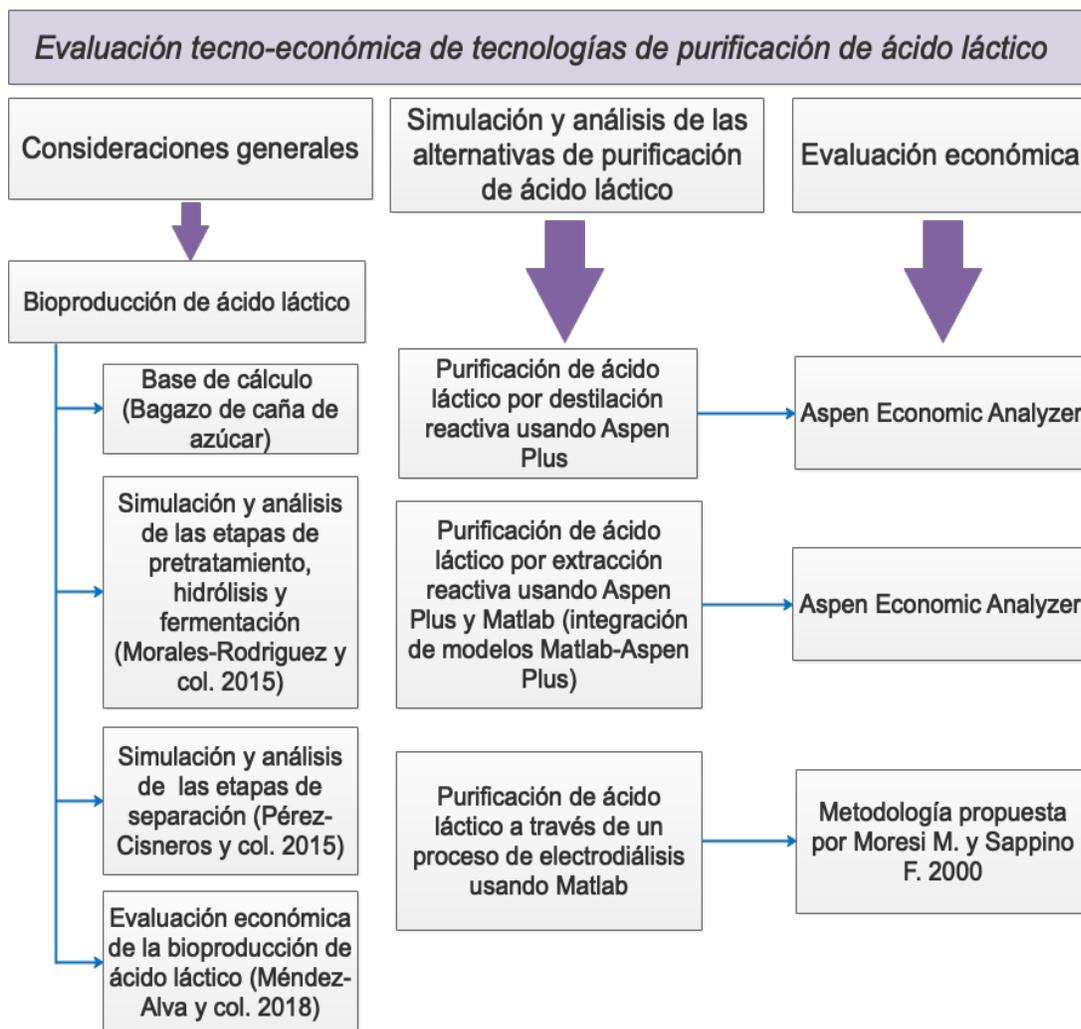


Figura 1.5.1: Estrategia de solución del problema de investigación.

En la etapa de simulación y análisis los procesos de destilación reactiva, extracción reactiva y electrodiálisis han sido considerados para determinar la tecnología que incremente el potencial económico de la bioproducción de ácido láctico.

El proceso de destilación reactiva considera la configuración propuesta por Su y col. (2013) y el análisis, diseño y la evaluación económica de este proceso se ha realizado utilizando el simulador de procesos Aspen Plus junto con la herramienta *Aspen Process Economic Analyzer*. Por otra parte, se ha propuesto extraer el ácido láctico del caldo de fermentación utilizando trioctilamina (TOA) y 1-dodecanol como diluyente debido al poder de extracción de la amina y al conocimiento de datos de equilibrio líquido-líquido para este sistema en particular (Pérez y col., 2016). Para su diseño y evaluación ha sido necesario integrar Aspen Plus con Matlab debido a que el simulador de procesos no incluye la extracción reactiva



como una operación unitaria dentro de sus módulos disponibles, es decir, no cuenta con el modelo que gobierna dicho proceso. Finalmente, se ha modelado en Matlab un proceso de electrodiálisis para la concentración de soluciones de lactato de sodio a través de membranas selectivas de intercambio iónico, siguiendo el modelo propuesto por Boniardi y col. (1996) y la metodología desarrollada por Moresi y Sappino (2000) para realizar la evaluación económica del proceso.

Los índices económicos empleados para la evaluación de las tecnologías analizadas en este trabajo son el costo total anual (TAC) y el tiempo de recuperación del capital (TR). Dichos índices se eligieron debido a que permiten obtener un estudio de pre-inversión y una estimación rápida de los costos de equipos y servicios requeridos por cada tecnología además, de que ayudan a identificar el potencial económico de un proceso. Asimismo, el uso de estos índices permitieron determinar el esquema de purificación que aumenta la rentabilidad de la bioproducción de ácido láctico.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1. Demanda Energética en el Mundo

En 2017 World Energy (2018), informó en su reporte anual de energía, que la demanda de energía creció un 2.2% por arriba del promedio de los últimos 10 años que fue del 1.7%. Por lo que respecta a los combustibles, el gas natural representó el mayor incremento en el consumo de energía, seguido por las energías renovables y luego el petróleo. Además, las emisiones de carbono a la atmosfera derivadas del consumo de energía aumentaron en un 1.6%, después de poco o ningún crecimiento durante tres años, de 2014 a 2016. En la Figura 2.1.1, se presenta el consumo mundial de energía primaria; en la cual se puede observar que la generación de energía a partir de petróleo y sus derivados como el gas natural siguen siendo las fuentes de energía más empleadas actualmente.

Petróleo

La demanda del petróleo creció un 1.8%, mientras que el crecimiento en su producción estuvo por debajo del promedio por segundo año consecutivo. La producción de la Organización de los Países Exportadores de Petróleo (OPEP) se redujo, mientras que los países productores fuera de este grupo, particularmente EE.UU. impulsados por el “*shale oil*”, experimentaron aumentos. El consumo superó la producción durante gran parte de 2017. Por lo que, China (500,000 b/d) y Estados Unidos (190,000 b/d) fueron los mayores contribuyentes con dicho crecimiento.

Por otra parte, el precio del petróleo (Dated Brent) promedio fue de \$54.19 por barril, por encima del promedio de \$43.73/barril registrado en 2016. La producción mundial de petróleo



aumentó en 0.6 millones de barriles por día (b/d), por debajo del promedio registrado en los últimos años consecutivos. Estados Unidos (690,000 b/d) y Libia (440,000) registraron los mayores incrementos en producción, mientras que Arabia Saudita (-450,000 b/d) y Venezuela (-280,000) registraron los mayores descensos. Además, la refinación de petróleo aumentó en 1.6 millones b/d por arriba del promedio, mientras que el crecimiento de la capacidad de refinación fue de 0.6 millones b/d por debajo del promedio registrado por tercer año consecutivo. Como resultado, el uso de capacidad instalada en refinerías alcanzó su nivel más alto en 9 años.

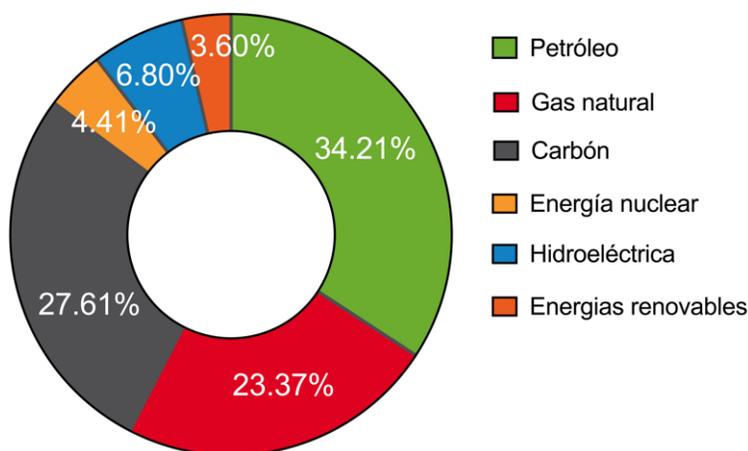


Figura 2.1.1: Consumo mundial de energía primaria en el 2017 (World Energy, 2018).

Gas Natural

Sin dudar, el 2017 fue un año fuerte para el gas natural, su consumo aumentó en 96 mil millones de metros cúbicos (billones de metros cúbicos-bcm), es decir, un 3%, mientras que su producción aumentó hasta en un 4% respecto al año 2016, el cual se presenta en la Figura 2.1.2. El mayor factor que impulsó el consumo global de gas natural fue el aumento en la demanda de gas de China (31 bcm), en donde el consumo aumentó en más del 15%, impulsado por las políticas ambientales del gobierno que fomentan el cambio de carbón a gas natural, el crecimiento en su consumo fue seguido por Medio Oriente (28 bcm) y Europa (26 bcm). El consumo en Estados Unidos cayó un 1.2%, o 11 bcm.

La producción global de gas natural aumentó en 131 bcm, o 4% casi el doble de la tasa de crecimiento promedio de los últimos 10 años. El crecimiento ruso fue el más grande con 46 bcm, seguido de Irán con 21 bcm. Además, el comercio de gas se expandió en 63 bcm, o 6.2%, con un crecimiento de Gas Natural Licuado (LNG) que sobrepasó el crecimiento en la comercialización de gas por gaseoductos. Finalmente, el aumento en las exportaciones de



gas natural fue impulsado principalmente por el Gas Natural Licuado australiano y estadounidense (con un aumento de 17 y 13 bcm, respectivamente) y las exportaciones rusas por ducto (15 bcm).

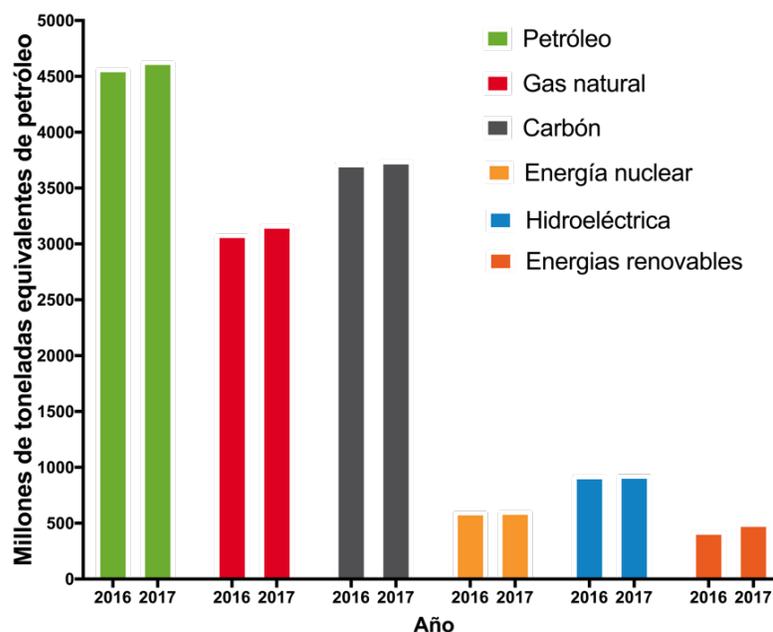


Figura 2.1.2: Consumo de energía primaria durante los años 2016 y 2017 (World Energy, 2018).

Carbón

El consumo del carbón aumentó en 25 millones de toneladas equivalentes de petróleo (mtep), o 1 %, el primer crecimiento desde el 2013, en donde este incremento se puede apreciar en la Figura 2.1.2. El crecimiento del consumo fue impulsado principalmente por India (18 mtep), y el consumo en China también subió ligeramente (4 mtep) luego de tres descensos anuales consecutivos durante el periodo 2014-2016. La demanda de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE) cayó por cuarto año consecutivo (-4 mtep). Asimismo, la participación del carbón en la energía primaria cayó a 27.6 % como se presenta en la Figura 2.1.1, la mas baja desde 2004.

Por lo que respecta a la producción mundial de carbón creció 105 mtep, o 3.2%, la tasa de crecimiento más rápida desde 2011. La producción aumentó en China (56 mtep) y en Estados Unidos (23 mtep).



Energías Renovables, Hidroeléctricas y Nucleares

La energía renovable creció un 17%, más alta que el promedio en los últimos 10 años y el mayor incremento jamás registrado (69 mtep), tal como se presenta en la Figura 2.1.2. La energía eólica proporcionó más de la mitad del crecimiento de las energías renovables, mientras que la energía solar contribuyó con más de un tercio, a pesar de representar sólo el 21 % del total. En China, la generación de energía renovable aumentó en 25 mtep, un récord para el país, y la segunda contribución más grande al crecimiento mundial de la energía primaria de cualquier combustible y país, después del gas natural, también en China.

Por otra parte, la energía hidroeléctrica aumentó sólo un 0.9%, en comparación con el promedio de los últimos 10 años que fue del 2.9%. El crecimiento de China fue el más lento desde 2011, mientras que la producción europea se redujo en un 10.5% (-16 mtep). Por lo que respecta a la energía nuclear mundial, está creció un 1.1%. El crecimiento en China (8 mtep) y Japón (3 mtep) se vio parcialmente compensado por la disminución en Corea del Sur (-3 mtep) y Taiwán (-2 mtep)

Generación de Energía Eléctrica

La generación de energía eléctrica aumentó en un 2.8%, cerca del promedio de los últimos 10 años. Prácticamente todo el crecimiento provino de las economías emergentes (94%). La generación en los países de la OCDE se ha mantenido relativamente sin cambio desde el 2010. Las energías renovables representaron casi la mitad del crecimiento en la generación de electricidad (49%) y el resto provino del carbón. En este escenario, la participación de las energías renovables en la generación de electricidad a nivel mundial aumentó de 7.4% a 8.4%, es decir, un 1% (World Energy, 2018).

2.2. Demanda Energética en México

A lo largo de los últimos 11 años la tasa de crecimiento de la producción de energía en México ha promediado 3.3% de disminución cada año, dicho comportamiento se puede observar en la Figura 2.2.1; sin embargo, durante 2017 se presentó la depreciación más baja de este componente al cerrar el periodo con 7,027.22 PJ (Petajoules), 8.9% por debajo del año anterior.

Petróleo

El petróleo crudo es el energético que ocupó la fracción más grande de la producción nacional con 4,354.89 PJ, al igual que fue el energético con mayor consumo en México con un 45.85 % de toda energía primaria, tal y como se presenta en la Figura 2.2.2, aunque es también el elemento con menor disminución; 9.8 % por debajo del año anterior. La producción de crudo en México se divide en tres clasificaciones; Pesado: que ocupó el primer lugar con el 53.8 % de la producción, misma que se redujo en un 12.3 % en comparación con 2016, Ligero: que representó el 35.4 % y tuvo una reducción de 4.9 % y Superligero: que figuró con la participación más pequeña (10.8 %), no obstante, sufrió la reducción más grande en un 20.8 % (Secretaría de Energía (SENER), 2017).

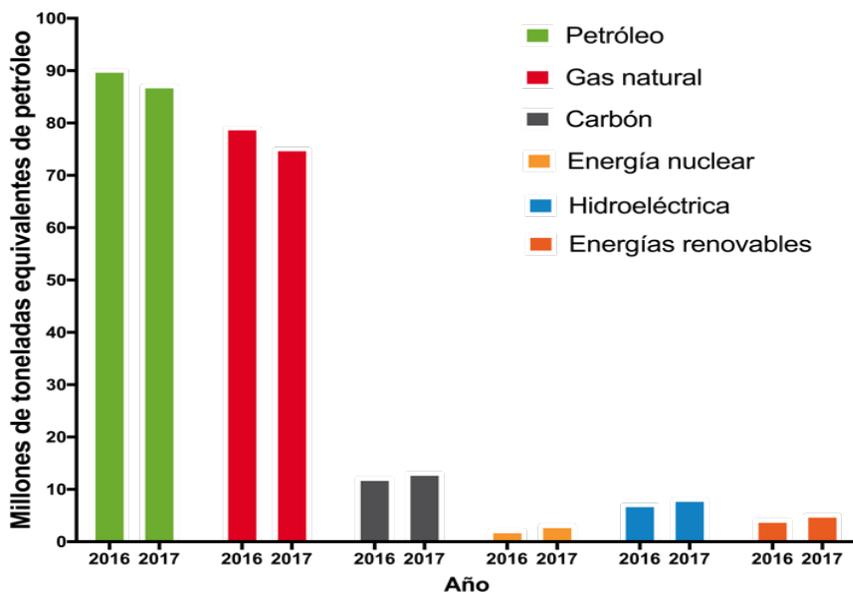


Figura 2.2.1: Consumo de energía primaria en México durante los años 2016 y 2017 (World Energy, 2018).

Gas Natural

De forma similar, el gas natural fue el segundo energético más empleado en México con un 39.78 % como se presenta en la Figura 2.2.2,. Sin embargo, la producción de gas natural presentó una reducción del 14.7 %, afectando al consumo del mismo, con una disminución del 4.7 % respecto al 2016, la cual se puede apreciar en la Figura 2.2.1. El gas enviado a la atmósfera se redujo a la mitad, mientras que el aprovechamiento del gas natural aumentó en un 6.1 %.

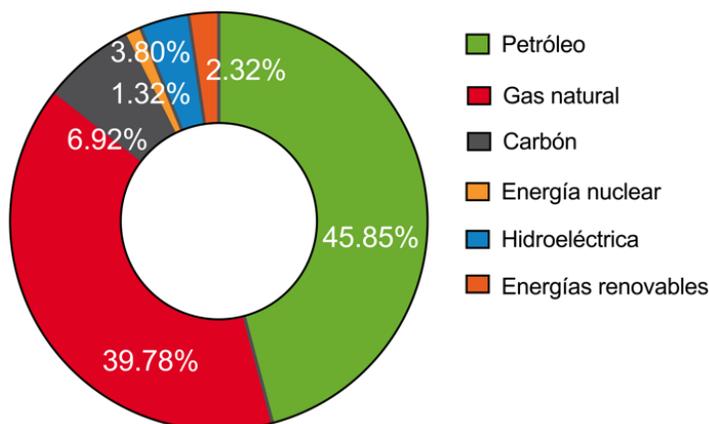


Figura 2.2.2: Consumo de energía primaria en México en el 2017 (World Energy, 2018).

Carbón

Al término de 2017, el carbón mineral cerró su producción en 308.24 PJ, 21.3 % por encima de lo visto en 2016. El 55.5 % de esta cifra correspondió a la producción de carbón no coquizable, mientras que el 44.5 % restante recayó en el carbón coquizable.

Energías Renovables, Hidroeléctricas y Nucleares

La producción de energía nuclear aumentó un 3.0 % pasando de 109.95 PJ en 2016 a 113.22 PJ en el 2017. Por otra parte, tras 2 años seguidos de reducciones, la producción de hidroenergía corrigió esta tendencia al aumentar 3.8 %; lo que permitió sustituir parte de la energía eléctrica generada a través de combustibles fósiles por energía limpia. La energía hidráulica represento el 1.6 % del total de la producción energética en México de 2017, ocupando el tercer lugar como insumo para las centrales eléctricas del país.

En contraste, la producción de geoenergía se redujo un 3.9 % respecto a 2016, al alcanzar 127.43 PJ. A pesar de que este recurso energético ha sido incentivado, incrementando la capacidad instalada y la cantidad de centrales eléctricas año con año, la central eléctrica de Cerro Prieto, en Baja California, continúa siendo el principal productor; por lo que una pequeña reducción de los vapores geotérmicos es de gran importancia para la escala de esta participación.

El componente de producción de energía eólica registró una desaceleración en su crecimiento como consecuencia de los daños provocados por la actividad sísmica del 2017, afectando principalmente parques eólicos en Oaxaca e infraestructura necesaria para el aprovechamiento



de este recurso. A pesar de esto, se registró un aumento de 2.3% alcanzando 38.23 PJ.

El gran potencial que tiene México para el desarrollo de centrales fotovoltaicas y generación distribuida permitió que la producción de energía a través de este recurso incrementará un 36.7% respecto al 2016.

Finalmente, en relación con los bioenergéticos; la producción de biogás mostró un incremento del 31.94%, lo que se tradujo en 2.52 PJ, mientras que la biomasa, que se integra por el bagazo de caña (31.8%) y leña (68.2%), pasó de 361.7 PJ en 2016 a 367.18 PJ en 2017, es decir, 1.5% por encima del año anterior (Secretaría de Energía (SENER), 2017).

2.3. Motivación por el Empleo de Recursos Renovables

Como se presentó en las secciones anteriores, el uso del petróleo y sus derivados como energéticos se encuentran en primer lugar de consumo, por lo que, su demanda se ha incrementado para satisfacer los requerimientos energéticos a nivel mundial. Dentro de los principales derivados del petróleo se encuentran los combustibles fósiles, los cuales producen energía a través de su quema, dicho proceso conlleva a la emisión de gases de efecto invernadero a la atmósfera (óxidos de carbono, óxidos de azufre, entre otros; así como partículas sólidas). Con el paso de los años, la concentración de dichos gases se ha incrementado considerablemente, tal como el caso del dióxido de carbono, el cual hasta el año 2017 sigue incrementando su concentración en la atmósfera, propiciando al fenómeno conocido como efecto invernadero tal y como se presenta en la Figura 2.3.1. Por otra parte, existen diversas predicciones negativas en cuanto a la disponibilidad de recursos fósiles en el futuro cercano, debido en parte al acelerado consumo de los recursos fósiles, así como la naturaleza no renovable del petróleo.

Asimismo, el mundo se enfrenta a numerosos desafíos en cuanto al suministro de energía, alimentos y otros productos esenciales para la vida cotidiana. En este escenario, una de las alternativas para reducir los efectos negativos de la disponibilidad y ambientales de estos servicios y productos es convertir biomasa en lugar de petróleo o gas natural en una variedad de alimentos, biomateriales, productos químicos y energía optimizando el valor de la biomasa y reduciendo los desperdicios (Kamm y Kamm, 2004). En efecto, la transformación de la biomasa resulta tecnológicamente relevante debido a que es la única fuente renovable disponible de forma masiva para la producción de productos, materiales y combustibles basados en carbono.

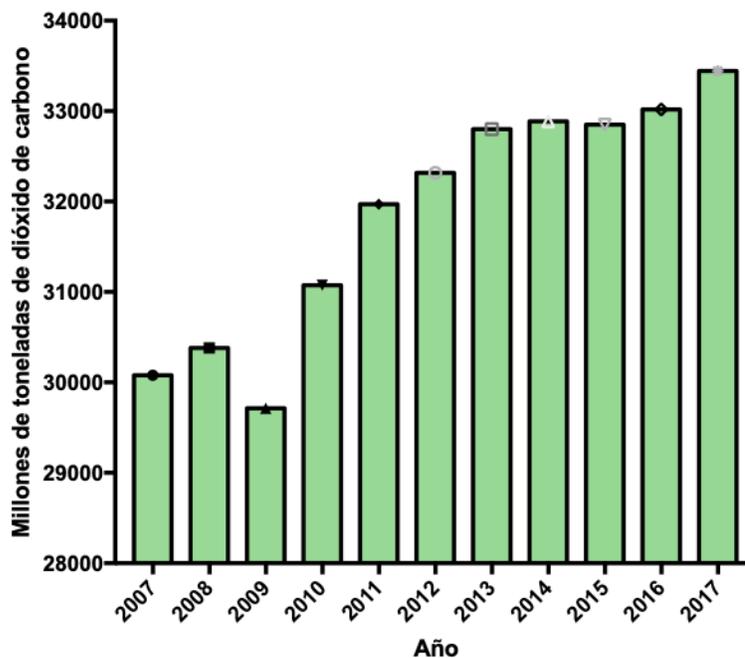


Figura 2.3.1: Emisiones de dióxido de carbono en el mundo a través de los años (World Energy, 2018).

Particularmente, en este trabajo se ha puesto interés en obtener ácido láctico como producto químico a partir del empleo de biomasa debido a que es un precursor en la producción de ácido poliláctico (PLA), el cual presenta una gran demanda y aplicabilidad en el mercado dada su condición como polímero biodegradable. El principal campo de aplicación del ácido poliláctico ha sido en aplicaciones médicas, fibras, materiales de embalaje y como disolventes. Sin embargo, una de las aplicaciones del ácido poliláctico con mayor potencial es la de proporcionar una nueva plataforma de productos para competir con el termoplástico a base de hidrocarburos. Debido a que los polímeros de PLA tienen propiedades de barrera similares al tereftalato de polietileno (PET) y brillo, claridad y procesabilidad similares al poliestireno (PS). Además, proporcionan estabilidad al calor a temperaturas más bajas que las de las poliolefinas y pueden procesarse mediante la mayoría de las técnicas de fabricación en fusión, incluida la hilatura de fibras. Por lo cual, el futuro del ácido poliláctico depende de los esfuerzos tecnológicos de los fabricantes de ácido láctico para desarrollar ácido poliláctico modificado con otros co-monómeros, para competir con polímeros como el PET y el PS, tanto en términos de costo como de aplicación (Joglekar y col., 2006).

La producción biotecnológica de ácido láctico ha adquirido gran importancia debido a los beneficios ambientales y energéticos, así como, al uso de los recursos renovables en lugar de los petroquímicos. No obstante, la producción de ácido láctico por vía fermentativa presenta



diversos retos que van desde encontrar la mejor materia prima hasta determinar la mejor técnica de separación y purificación de ácido láctico que permitan reducir los costos totales del proceso, así como, sea posible obtener altos rendimientos de ácido láctico.

Las materias primas para la producción industrial de ácido láctico deben tener varias características tales como bajo costo, niveles bajos de contaminantes, velocidad de fermentación rápida, altos rendimientos de ácido láctico, poca o ninguna formación de subproductos y disponibilidad durante todo el año (Ryu y col., 2003). Por otra parte, se ha reportado que el costo de las etapas de separación y purificación en la producción de ácido láctico por vía fermentativa representan alrededor del 50% de los costos totales de producción (Komesu y col., 2015). Además del alto costo de estas etapas, es difícil obtener una alta pureza de ácido láctico debido principalmente a su alta afinidad con el agua y a su descomposición a altas temperaturas (Järvinen y col., 2000). En este sentido, la recuperación de ácido láctico debe mejorarse para reducir las pérdidas del mismo y aumentar su pureza (González y col., 2008). Por lo cual, es necesario que los esfuerzos en la investigación de la producción de ácido láctico, deben estar enfocados a disminuir los costos de producción a través de nuevos sustratos, nuevas tecnologías de fermentación y separación y nuevos microorganismos capaces de alcanzar altas concentraciones de ácido láctico, altos rendimientos y altas productividades (Serna-Cock y Rodríguez de Stouvenel, 2005).

Investigaciones han demostrado que usar carbohidratos refinados en la producción de ácido láctico elevan considerablemente los costos de producción debido a su alto valor en el mercado. Por lo tanto, ha habido muchos intentos de buscar materias primas baratas para la producción económica de ácido láctico (Hofvendahl y Hägerdal, 2000). Sin embargo, se ha reconocido que los materiales de almidón y lignocelulósicos son más baratos y abundantes respecto a otras materias primas y pueden utilizarse como fuente de carbono rentable para la producción de ácido láctico (Åkerberg y Zacchi, 2000).

Una vez que se ha producido un caldo de ácido láctico concentrado por fermentación, acidificación y evaporación, se requiere una purificación adicional para producir un producto de calidad alimentaria o, con una pureza aún mayor de calidad polimérica. Las operaciones unitarias suelen incluir lechos de resina (catión, anión y carbono decolorante) para eliminar los iones no deseados y clarificar el caldo de fermentación. Finalmente, se necesita una operación unitaria con alto poder de separación para producir ácido láctico a la pureza requerida. Dentro de estas tecnologías de purificación se encuentran diversos esquemas de destilación y destilación reactiva, extracción con solventes y procesos con membranas (Komesu y col., 2017a).

Capítulo 3

Marco Teórico

3.1. Ácido Láctico

Fue descubierto por primera vez en la leche agria por Charl Wilhelm Scheele en 1780, quien inicialmente lo consideró un componente de la leche. En 1789, Lavoisier denominó a este componente de la leche “*acide lactique*”, que fue el posible origen de la terminología del ácido láctico. En 1857, sin embargo, Pasteur descubrió que no era un componente de la leche, sino un metabolito de fermentación generado por ciertos microorganismos (Benninga, 1990).

3.1.1. Propiedades

El ácido láctico (ácido 2-hidroxiopropanoico) es el hidroxiaácido más sencillo que existe y está presente en alimentos como yogurt, suero de leche, panes, queso y muchos otros alimentos fermentados. El ácido láctico tiene un carbono asimétrico lo cual da lugar a actividad óptica. Existen dos isómeros ópticos, el D(-) láctico y L(+) láctico presentados en la Figura 3.1.1, aunque es más común encontrarlo como una mezcla racémica (Serna-Cock y Rodríguez de Stouvenel, 2005).

Las rutas químicas típicamente producen ácido láctico racémico, mientras que las rutas biológicas comúnmente se acercan a la pureza enantiomérica, siendo el ácido L(+)-láctico el isómero biológico más común. Además, elevados niveles del isómero D(-) son dañinos para la salud en humanos, por lo que, el ácido L(+)-láctico es el isómero preferido por las industrias farmacéuticas y alimenticias (Datta, 1995).



Figura 3.1.1: Estructuras isoméricas del ácido láctico (García y col., 2010).

Tanto las dos formas ópticamente activas como la forma racémica se encuentran en estado líquido, siendo incoloros y solubles en agua. En estado puro son sólidos altamente higroscópicos de punto de fusión bajo, el cual es difícil de determinar debido a la extrema dificultad de producirlo anhidro, mientras que el punto de ebullición del producto anhidro está entre 125-140 °C (Pares y Juárez, 1997). Ambas formas isoméricas del ácido láctico pueden ser polimerizadas y se pueden producir polímeros con diferentes propiedades dependiendo de la composición (Naitove, 1998).

La conducta química del ácido láctico está determinada por sus propiedades fisico-químicas, las cuales se presentan en la Tabla 3.1.1.

Tabla 3.1.1: Propiedades fisicoquímicas del AL (Dean, 1987).

Fórmula	$C_3H_6O_3$
Peso molecular	90.08 <i>g/mol</i>
Índice de refracción	1.4414
Punto de fusión	L(+) y D(-): 52.8 a 54 °C DL (según composición): 16.8 a 33 °C
Punto de ebullición	125-140 °C
Gravedad específica	1206
Calor de combustión	3616 <i>cal/g</i>
Viscosidad	40.33 <i>mNsm⁻²</i>
Densidad	1.249 <i>g/cm³</i>
Constante dieléctrica	22 ϵ

3.1.2. Demanda

El ácido láctico constituye la mayor parte de los químicos renovables que se vendieron en el año 2010 a nivel mundial, lo que representa cerca del 79.2% del mercado junto con el glicerol. Además, la demanda de AL ha sido estimada en un crecimiento anual de 5-8%.

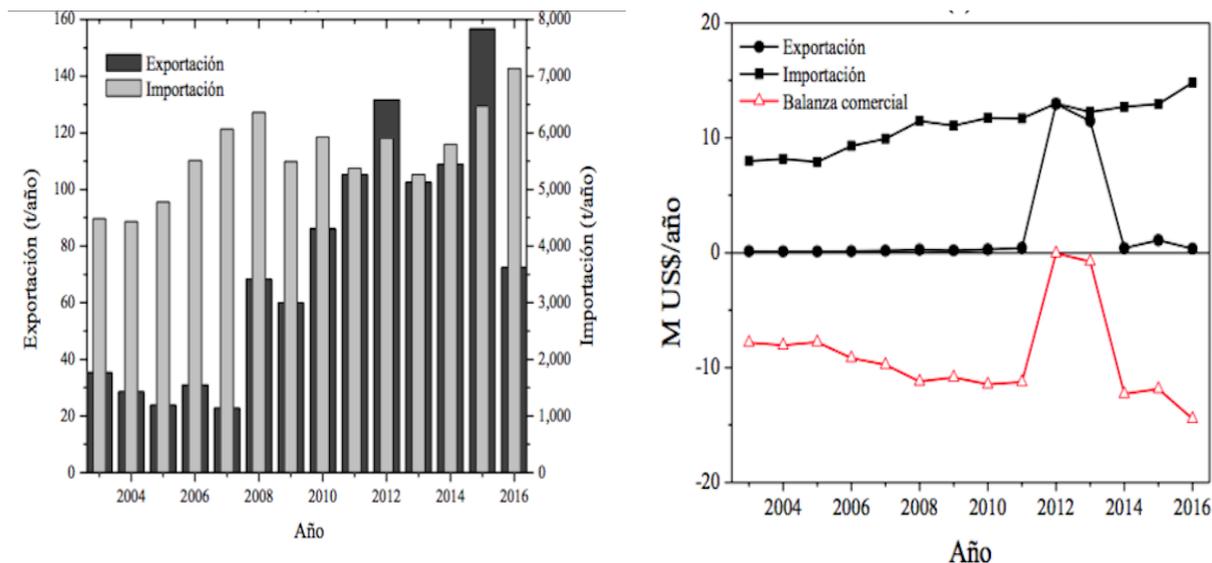


En el año 2012, el mercado mundial anual para la producción de AL se encontró alrededor de las 259,000 t/año, esperando un incremento a 367,300 t/año para finales del 2017 (Abdel-Rahman y col., 2013). Mientras que el precio comercial del AL grado alimenticio en 2007 estaba entre 1.38 USD/kg (50 % de pureza) y 1.54 USD/kg (88 % de pureza) (John y col., 2007).

Para que la producción de AL sea comercialmente factible y logre satisfacer su aplicación como precursor de PLA, los costos globales de producción de AL deben ser iguales o inferiores a 0.8 USD/kg, para que el precio de venta del PLA sea competitivo respecto a los plásticos de origen fósil (John y col., 2007).

En la Figura 3.1.2a se presentan los volúmenes de exportación e importación de AL en México, en donde se puede apreciar que los volúmenes de exportación son casi nulos respecto a los volúmenes de importación. Mientras que en la Figura 3.1.2b se presenta la influencia de los niveles de importación y exportación en la balanza comercial, observando que existe un déficit comercial, lo cual implica que la producción nacional no es suficiente y que existe una alta demanda de AL en el mercado. Justificando de esta manera la necesidad de producir AL a partir del bagazo de caña de azúcar (Anaya-Reza, 2017; SIAVI, 2017).

Aproximadamente el 70 % de ácido láctico producido se usa en la industria alimentaria debido a su papel en la producción de yogur y queso (Castillo Martinez y col., 2013). No obstante, hay un aumento en la demanda de ácido láctico como materia prima para la producción del biopolímero ácido poliláctico (PLA).



(a) volúmenes de exportación e importación

(b) importación, exportación y balanza comercial

Figura 3.1.2: Información económica del AL en México (Anaya-Reza, 2017).



3.1.3. Aplicaciones

El ácido láctico como sustancia química es considerado como un “*commodity*” con un mercado de crecimiento debido a que presenta una gran cantidad de aplicaciones (Yin y col., 1997). Existen cuatro categorías principales para los usos y aplicaciones actuales del ácido láctico: aplicaciones alimentarias, cosméticas, farmacéuticas y químicas.

En la industria alimentaria desempeña una amplia gama de funciones como aromatizantes, regulación de pH, mejora de la calidad microbiana y enriquecimiento de minerales. Además, el ácido láctico se utiliza comercialmente en industrias cárnicas y avícolas para proporcionar a los productos una vida útil más larga, conservar su sabor y proporcionar un mejor control de los patógenos transmitidos por los alimentos. Debido al suave sabor del ácido láctico, también se utiliza como acidulante en ensaladas y aderezos, productos horneados, verduras encurtidas y bebidas. El ácido láctico se utiliza en confitería, no sólo para dar sabor, sino también para llevar el pH de la mezcla cocida al punto correcto de fraguado. Otra aplicación potencial del ácido láctico en la industria alimentaria es el enriquecimiento mineral de los productos alimentarios.

Por otro lado, el ácido láctico ofrece ingredientes naturales para aplicaciones cosméticas dado que es un ingrediente natural del cuerpo humano, encaja perfectamente en la tendencia moderna de las formulaciones naturales y estimulantes, produciendo efectos como aclarado y rejuvenecimiento de la piel, lo que lo hace muy útil como ingrediente activo en cosmética.

En la industria farmacéutica el ácido láctico se utiliza como un electrolito en muchas soluciones parenterales/intravenosas que están destinadas a reponer los fluidos corporales o electrolitos. Además, el ácido láctico se utiliza en una amplia variedad de preparaciones minerales, que incluyen tabletas, prótesis, suturas quirúrgicas y sistemas de administración de fármacos (Young-Jung y col., 2006).

En la industria química el ácido láctico tiene numerosas aplicaciones tales como: funcionar como agente desincrustante, regulador de pH, neutralizador, intermediario quirál, solvente, agente limpiador, agente complejante de metales, agente antimicrobiano y humectante.

Debido al alto poder de solvencia y solubilidad del ácido láctico, es un excelente removedor de polímeros y resinas. Además, el ácido láctico ofrece mejores propiedades de desincrustante que los desincrustantes orgánicos convencionales, a menudo se utiliza en muchos productos con esta función, como limpiadores de baños, máquinas de café y sanitarios (Datta, 1995).



En la actualidad, el ácido láctico se considera el monómero de materia prima con un gran potencial para las conversiones químicas, ya que contiene dos grupos funcionales reactivos, un grupo carboxílico y un grupo hidroxilo. El ácido láctico puede experimentar una variedad de conversiones químicas en productos muy específicos de gran utilidad, como el óxido de propileno (vía hidrogenación), el acetaldehído (vía descarboxilación), el ácido acrílico (vía deshidratación), el ácido propanoico (vía reducción), la 2,3-pentanediona (vía condensación) y la dilactida (vía autoesterificación) (Varadarajan y Miller, 1999).

El ácido láctico ha recibido recientemente una gran atención como monómero de materia prima para la producción de ácido poliláctico (PLA), el cual es considerado como un polímero biodegradable. El ácido láctico ópticamente puro puede ser polimerizado en un PLA de alta masa molecular a través de las reacciones seriales de policondensación, despolimerización y polimerización de apertura de anillo (Södergard y Stolt, 2002). El polímero resultante, el PLA, tiene numerosos usos en una amplia gama de aplicaciones, tales como ropa protectora, empaquetado de alimentos, película de mantillo, bolsas de basura, envases rígidos, envoltorios retráctiles y bandejas de vida útil corta (Drumright y col., 2000; Vink y col., 2003).

En este sentido, el reciente crecimiento del mercado del PLA estimulará considerablemente la demanda futura de ácido láctico (Datta, 1995; Lunt, 1998). En la Figura 3.1.3 se presenta de forma resumida las principales aplicaciones comerciales del ácido láctico.

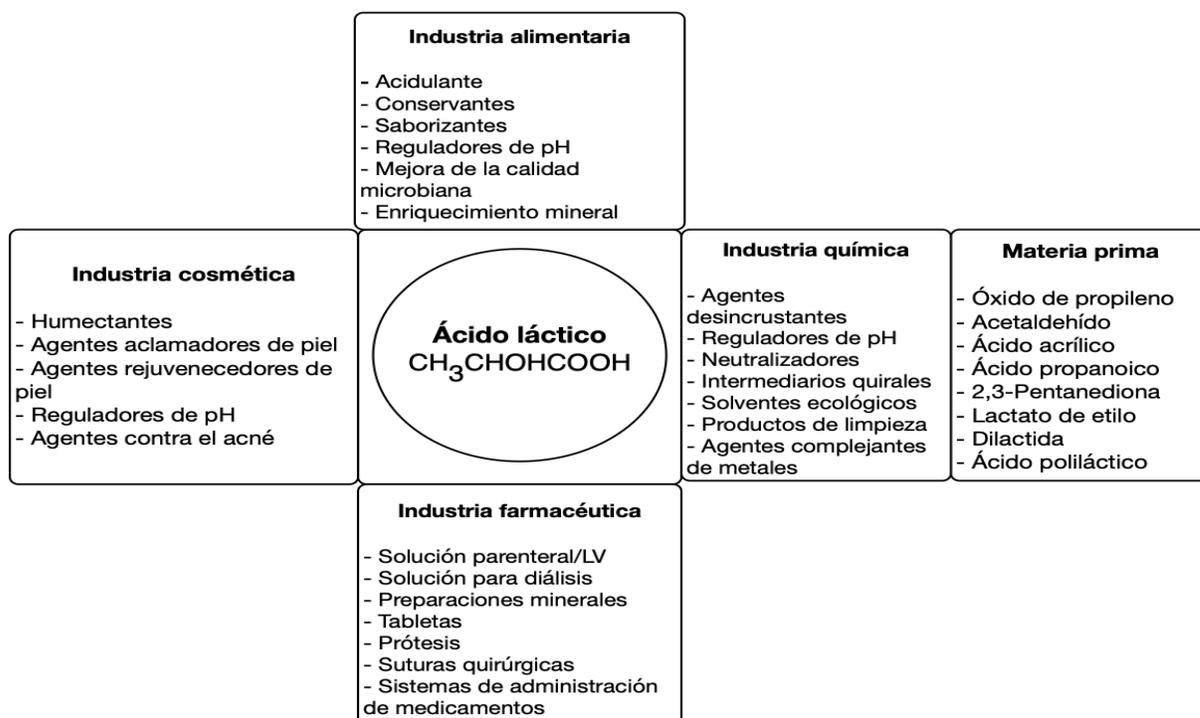


Figura 3.1.3: Usos y aplicaciones comerciales del ácido láctico (Young-Jung y col., 2006)



3.2. Materias Primas en la Producción de Ácido Láctico

Existen diversas materias primas que han sido empleadas en la producción de ácido láctico, las cuales consisten de materiales con alta concentración de carbohidratos y materiales nitrogenados. Estas materias primas van desde azúcares refinados como glucosa, sacarosa y lactosa, así como, desechos de procesamiento de alimentos que contienen estos azúcares, estos desechos pueden ser de pulpa de plátano, desechos de piña, jugo de caña de azúcar. Asimismo, se han utilizado desechos agrícolas e industriales que contienen carbohidratos complejos como almidones, hemicelulosas o celulosas. Algunos ejemplos típicos de estos residuos incluyen almidones solubles y crudos, salvado de trigo hidrolizado con enzimas, salvado de arroz, tallos de soya, mandioca y bagazo de caña de azúcar (Litchfield, 2009).

3.3. Métodos de Producción de Ácido Láctico

El ácido láctico puede producirse por síntesis química o por fermentación microbiana. La vía de síntesis química a partir de recursos de origen fósil produce una mezcla racémica de ácido DL-láctico, lo cual es una desventaja importante de este enfoque (Hofvendahl y Hägerdal, 2000). Además, la síntesis química requiere de caros y complejos procedimientos de obtención y separación para lograr la pureza deseado del producto final, así como costos significativos asociados con la disposición de los desechos (Yin y col., 1997).

Por el contrario, la fermentación microbiana del AL ofrece una ventaja en términos de utilización de biomasa renovable, baja temperatura de producción, bajo consumo de energía y la producción de isómeros L(+) o D(-) ópticamente puros, dependiendo del microorganismo utilizado (Ilmen y col., 2007). Por lo que, se ha estimado que aproximadamente el 90 % del total del AL producido en todo el mundo es por fermentación bacteriana (Udachan y Sahoo, 2014).

3.3.1. Producción de Ácido Láctico por Síntesis Química

El procedimiento comercial para la síntesis química de ácido láctico se basa en producir lactonitrilo. El cianuro de hidrogeno (HCN) se agrega al acetaldehído en presencia de una base para producir lactonitrilo. La reacción ocurre a altas presiones atmosféricas en fase líquida. El lactonitrilo es recuperado por destilación e hidrolizado a AL utilizando HCl o H_2SO_4 concentrado para producir AL crudo y sal de amonio.



El AL crudo es esterificado con metanol, produciendo lactato de metilo, para luego ser recuperado y purificado por destilación e hidrolizado con agua bajo un catalizador ácido para producir AL puro y reciclar el metanol. Este producto es un líquido incoloro, estable al calor. No obstante, como se ha comentado la principal desventaja que presenta este método es la obtención de mezclas racémicas de ácido D(-) y L(+) láctico (Yin y col., 1997). En la Figura 3.3.1 se presenta el esquema de producción de AL por síntesis química.

Otras rutas para la síntesis de AL incluyen la degradación catalizada de azúcares, oxidación de propilenglicol, monóxido de carbono y agua a alta temperatura y presión, hidrólisis del ácido cloropropiónico y oxidación del ácido nítrico del propileno, entre otros (John y col., 2007).

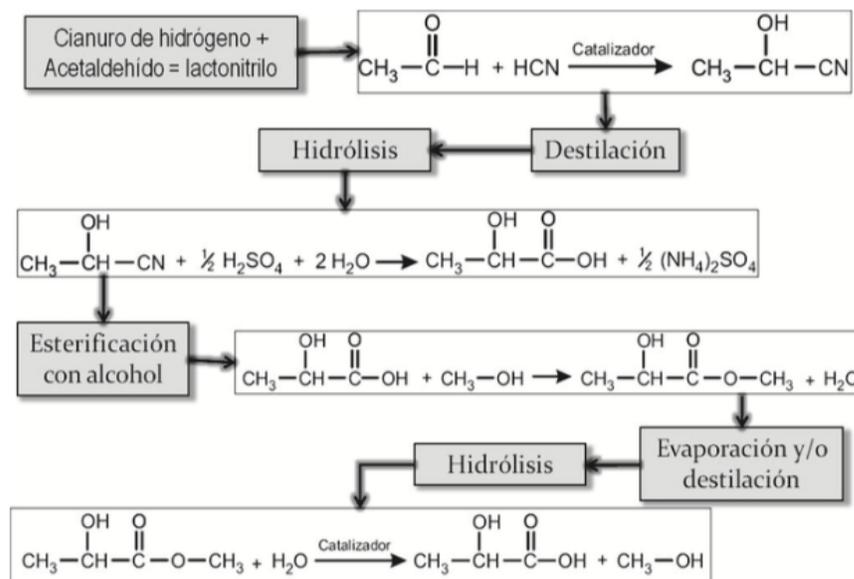


Figura 3.3.1: Secuencia de producción de ácido láctico por síntesis química (Gil-Horán y col., 2008).

3.3.2. Producción de Ácido Láctico por Fermentación Microbiana

La producción biotecnológica está basada en la fermentación de sustratos ricos en carbohidratos por bacterias u hongos y tiene la ventaja de formar enantiómeros D(-) ó L(+), ópticamente activos. (Hofvendahl y Hägerdal, 2000). En la actualidad se prefiere producir AL por vía fermentativa, debido a la necesidad de obtener AL ópticamente puro (Goksungur y Guvenc, 1999). Sin embargo, la principal desventaja de la producción por vía fermentativa es el alto costo que ocasionan su aislamiento y purificación, así como, el alto costo de los materiales crudos, por ejemplo, almidón y azúcares refinados, que representan la mayor



parte del costo de producción. Tales inconvenientes representan uno de los obstáculos más serios para que la producción fermentativa de AL compita con la síntesis química (Datta, 1995). Por lo que, actuales investigaciones se han enfocado en la disminución del costo de producción e incrementar la pureza óptica del AL.

La producción a escala industrial de ácido láctico exige la disponibilidad de materias primas económicas sostenibles con un nivel mínimo de contaminación. En este sentido, el uso de materiales no alimentarios de bajo costo para la producción de AL parece ser más atractivo porque no presentan ningún impacto en la cadena alimentaria humana.

Hoy en día, los materiales lignocelulósicos de origen agrícola, agroindustrial y forestal representan una materia prima de carbohidratos potencialmente económica y renovable para la fermentación a gran escala de AL debido a su abundancia, bajo costo, alto contenido de polisacáridos y renovabilidad (Duff y Murray, 1996; Parajo y col., 1996; Taniguchi y col., 2005; Wyman, 1999).

Los microorganismos que pueden producir ácido láctico se pueden dividir en dos grupos: bacterias y hongos. Las bacterias que pueden utilizarse para la producción de AL son cocos y bacilos Gram positivos, anaerobios facultativos, no esporulados, inmóviles y catalasa negativo, pertenecientes a los géneros *Lactobacillus* (Lb), *Carnobacterium*, *Leuconostoc* (Leu), *Pediococcus* (Pd), *Streptococcus* (Str), *Tetragenococcus*, *Lactococcus* (Lc), *Vagococcus*, *Enterococcus* (Ent), *Aerococcus* y *Weissella* (Hofvendahl y Hägerdal, 2000).

Las bacterias ácido-lácticas (BAL) pueden clasificarse en dos grupos: homofermentativas y heterofermentativas. Las BAL homofermentativas convierten la glucosa casi exclusivamente en AL. Algunas de estas bacterias son *Lactobacillus* (Lb.) *helveticus*, *Lb. amylovorus*, *Lb. rhamnosus*, *Lb. delbruekii*, *Lc. lactis*, *Str. salivarius* entre otras. Las BAL heterofermentativas catabolizan la glucosa en AL junto con otros productos adicionales, como etanol, dióxido de carbono y ácido acético. Algunas bacterias de este género son *Leuconostoc* y algunas especies de *Lactobacillus*. Las BAL homofermentativas usualmente metabolizan la glucosa a través de la ruta Embden-Meyerhof (es decir, glucólisis). Dado que la glucólisis solo da como resultado el AL como producto principal del metabolismo de la glucosa (Serna-Cock y Rodríguez de Stouvenel, 2005; Hofvendahl y Hägerdal, 2000; Yun y col., 2003). El rendimiento teórico de AL por glucosa es de 1 g/g y 0.5 g/g para bacterias homofermentativas y heterofermentativas, respectivamente (Abdel-Rahman y col., 2013).

A pesar de las ventajas de su sostenibilidad y disponibilidad, el uso comercial de la lignocelulosa en la producción de ácido láctico sigue siendo problemático debido a su complejidad.



La conversión bioquímica de la biomasa lignocelulósica requiere varios pasos de procesamiento diseñados para convertir los carbohidratos estructurales en azúcares monoméricos, por ejemplo, glucosa, xilosa, arabinosa y manosa. Estos azúcares pueden ser fermentados a ácido láctico por cepas silvestres y reproductoras, con diferentes grados de efectividad (Abdel-Rahman y col., 2011).

Los procesos convencionales para producir ácido láctico a partir de biomasa lignocelulósica incluyen principalmente las siguientes cuatro etapas:

1. Pretratamiento.
2. Hidrólisis enzimática.
3. Fermentación.
4. Separación y purificación del ácido láctico.

En la Figura 3.3.2 se presenta el diagrama de flujo general del proceso convencional para la producción de AL a partir de materiales lignocelulósicos.

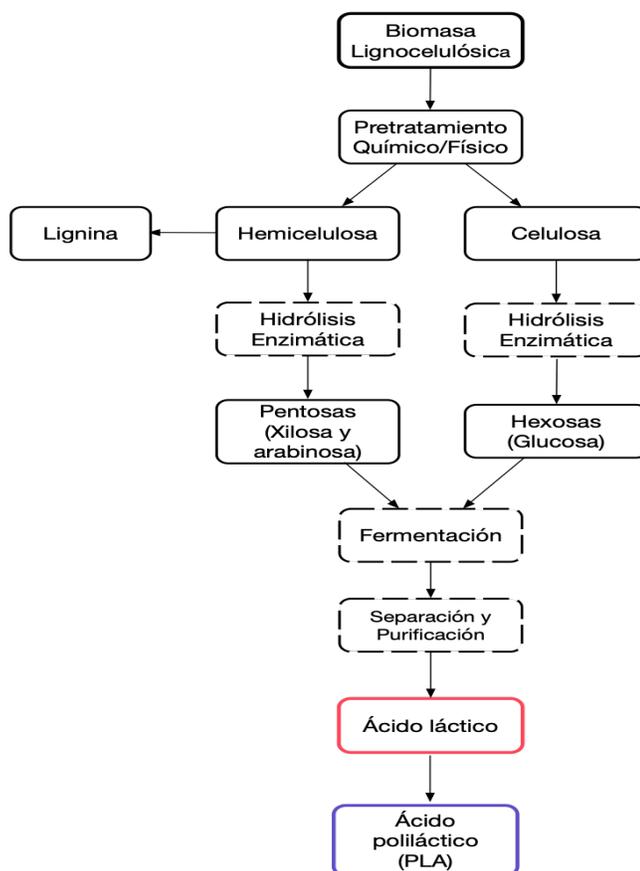


Figura 3.3.2: Proceso convencional para la producción de AL y PLA a partir de materiales lignocelulósicos (Abdel-Rahman y col., 2011).



3.3.2.1. Pretratamiento

La conversión de biomasa lignocelulósica en ácido láctico es difícil debido a la compleja estructura de la pared celular de las plantas. Por lo anterior, se requiere de un tratamiento previo para modificar su composición química y estructura para facilitar la hidrólisis de los carbohidratos en azúcares fermentables.

Los objetivos principales del pretratamiento son eliminar la lignina, separar la celulosa y la hemicelulosa, aumentar el área superficial accesible, despolimerizar parcialmente la celulosa e incrementar la porosidad de los materiales para ayudar en el posterior acceso de las enzimas hidrolíticas (Abdel-Rahman y col., 2011). La hemicelulosa debe ser removida o alterada sin degradación para obtener un alto rendimiento final de azúcares (Mosier y col., 2005). El pretratamiento incluye métodos físicos (molienda y trituración), químicos (alcalino, ácido diluido, agentes oxidantes y solventes orgánicos), fisicoquímicos (explosión de vapor hidrotermólisis y oxidación húmeda) y biológicos.

Existen diferentes métodos de pretratamiento de biomasa lignocelulósica dentro de los cuales se encuentran: explosión de la fibra de amoníaco y la percolación de reciclaje de amoníaco, empleo de cal, organosolv, pretratamiento alcalino, explosión de ácido diluido y vapor, y tratamiento enzimático. Entre estos métodos, el pretratamiento con ácido diluido sigue siendo el método de elección en varios procesos modelo (Wyman y col., 2005).

El pretratamiento ácido involucra el uso de ácido sulfúrico, nítrico y clorhídrico para remover la hemicelulosa y exponer la celulosa para la digestión enzimática. La principal reacción que se produce durante el pretratamiento ácido es la hidrólisis de hemicelulosa, sin embargo, la hemicelulosa solubiliza (oligómeros) y puede ser objeto de reacciones hidrolíticas y producir monómeros, furfural e hidroximetil furfural (HMF). Durante el pretratamiento ácido se solubiliza la lignina rápidamente en entornos ácidos (Lloyd y Wyman, 2005; Shevchenko y col., 72).

El proceso de pretratamiento es una etapa crítica en la bioconversión de lignocelulósidos. Si el pretratamiento no es lo suficientemente eficaz, el residuo resultante no es fácilmente sacificado por las enzimas hidrolíticas y, si es demasiado grave, pueden producirse compuestos tóxicos que inhiban el metabolismo y el crecimiento microbiano (Kodali y Pogaku, 2006). Por lo tanto, el pretratamiento tiene un gran potencial para influir en los costos posteriores del proceso.

Un proceso efectivo de pretratamiento debe cumplir con las siguientes características: (1) Sólido pretratado altamente digerible; (2) Degradación de azúcares poco significativa (3)



Buena recuperación de altas concentraciones de azúcar; (4) Formación de azúcar por hidrólisis enzimática subsiguiente; (5) Un efectivo bajo contenido de humedad; (6) Formar mínimos o nulos subproductos inhibidores microbianos; (7) Requerir un mínimo aporte de energía; (8) Alto grado de simplicidad; (9) No requerir la reducción del tamaño de la biomasa; (10) Materiales de bajo costo para la construcción de reactores de pretratamiento y para ser fácilmente manejados en grandes volúmenes; (11) Producir menos residuos; (12) Consumo de pocos y productos químicos económicos; (13) Presentar características ambientalmente aceptables (Abdel-Rahman y col., 2011).

3.3.2.2. Hidrólisis Enzimática

La hidrólisis enzimática es el medio más prometedor para producir azúcares fermentables a partir de biomasa lignocelulósica pretratada, y es necesaria para permitir que las BAL utilicen polisacáridos como fuente de carbono (Taniguchi y col., 2005; Yu y Zhang, 2004). El objetivo de la hidrólisis enzimática es despolimerizar los polisacáridos en la fracción sólida insoluble en agua que permanece después del pretratamiento. Hay dos categorías generales de enzimas necesarias para convertir celulosa y hemicelulosa en azúcares solubles: celulasas y hemicelulasas, respectivamente. Para maximizar la hidrólisis enzimática, se necesitan mezclas de estas enzimas para aumentar la hidrólisis de hemicelulosa y aumentar así el acceso de la celulosa, lo que aumenta el tiempo de hidrólisis y el costo del proceso (Öhgren y col., 2007; Zhang y col., 2010).

La eficacia hidrolítica de una mezcla de múltiples enzimas en el proceso de hidrólisis de lignocelulosa depende de las propiedades de las enzimas individuales y su proporción en el coágulo de enzimas múltiples (Zhou y col., 2009).

3.3.2.3. Fermentación

El hidrolizado de una biomasa lignocelulósica es una mezcla de hexosas (por ejemplo, glucosa) y pentosas (por ejemplo, xilosa y arabinosa). La lignina no puede usarse para la fermentación del ácido láctico. La utilización efectiva de azúcares derivados de celulosa y hemicelulosa puede reducir el costo de producción de biomateriales hasta en un 25 % (Hinman y col., 1989).

En la obtención comercial de AL con bacterias lácticas, al sustrato puro se le adiciona una fuente de vitaminas y de cofactores, se emplea una mezcla de 10 a 15 % de glucosa, cantidades menores de fosfato de amonio, extracto de levadura y 10 % de neutralizante. Los neutralizantes que pueden ser utilizados son carbonato de calcio, hidróxido de calcio, carbonato de



amonio, hidróxido de amonio o hidróxido de sodio, aunque las mejores alternativas son el carbonato de amonio o dióxido de carbono respectivamente (Hofvendahl y Hägerdal, 2000).

El medio se inocula y se agita sin aireación para optimizar la neutralización del ácido formado. La fermentación dura entre 2 a 4 días y se termina cuando todo el azúcar es consumido para facilitar la purificación. Al final de la fermentación el medio es ajustado a pH 10 y se utiliza carbonato de calcio, el medio es calentado para solubilizar el lactato de calcio y coagular proteínas presentes. Posteriormente el medio se filtra para eliminar sustancias insolubles, así como biomasa. El ácido libre se obtiene por adición de ácido sulfúrico seguido de filtración para eliminar el sulfato de calcio formado. El AL es entonces concentrado por evaporación (Milcent y Carrère, 2001).

La efectividad del proceso biotecnológico de producción del AL puede ser medida como la concentración de AL producido, el rendimiento en AL basado en el sustrato consumido y como la velocidad de producción de AL. La separación continua del AL o del medio de fermentación, permite obtener las más altas concentraciones del mismo.

En la mayoría de los casos, las cepas que dan altas concentraciones y rendimientos, dan altas productividades. Por otro lado, la inmovilización de las células no siempre incrementa el rendimiento y la productividad en AL. Respecto al modo de fermentación, la fermentación en continuo da en la mayoría de los casos mayores concentraciones y mayores rendimientos, comparado con la fermentación en discontinuo. Altas o iguales concentraciones de AL se consiguen además manteniendo constante el pH durante la fermentación. La temperatura de fermentación también tiene influencia en la producción de AL, la temperatura que da la más alta productividad es en algunos casos inferior a la temperatura que da la más alta concentración y rendimiento en AL (Hofvendahl y Hägerdal, 2000).

3.4. Métodos de Separación y Purificación de Ácido Láctico

Después del proceso de fermentación, el caldo de fermentación con la solución diluida de ácido láctico y/o sales de lactato necesita etapas de acidificación y purificación para su posterior refinación. En este sentido, el AL comercial se puede clasificar en cuatro grupos de acuerdo a su composición: grado alimenticio (25 a 90 % de pureza de ácido láctico), grado farmacéutico y cosmético (90 % de pureza de ácido láctico), grado industrial (88 % y 90 % de pureza de ácido láctico) y grado de especialidad (80 %, 90 % y 98 % de pureza de ácido láctico).



Hay muchas alternativas y combinaciones para alcanzar estos niveles de pureza, pero en general para la recuperación y purificación de ácido láctico se requieren los siguientes pasos que se presentan en la Figura 3.4.1.

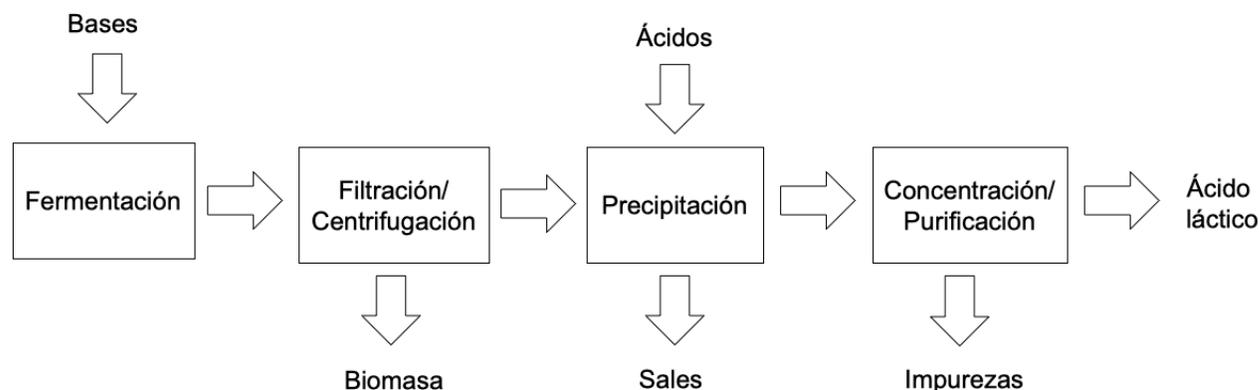
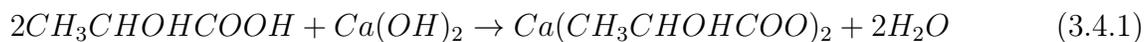


Figura 3.4.1: Proceso general de separación de ácido láctico (Komesu y col., 2017b).

Tal como se presenta en la Figura 3.4.1, la remoción de biomasa se debe realizar por filtración y centrifugación. Mientras que en la etapa de precipitación, la neutralización y la acidificación del caldo de fermentación es necesaria para convertir las sales de lactato en ácido láctico. La neutralización del caldo con bases ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, NH_4OH , NaOH entre otras) durante la fermentación se usa para controlar el pH, por lo que las sales de lactato se producen de acuerdo a la reacción de neutralización presentada en la ecuación 3.4.1.



Posteriormente, el proceso convencional para convertir las sales de lactato en ácido láctico, es la precipitación de las sales por un ácido fuerte tal y como se presenta en la ecuación 3.4.2. El ácido láctico puede ser separado de la sal inorgánica a través de precipitación, extracción líquido-líquido e intercambio iónico. Cabe mencionar que la recuperación directa de ácido láctico se puede lograr mediante un método de separación integrado con la fermentación como el empleo de membranas, la adsorción y el intercambio iónico.



sal de lactato de calcio + ácido sulfúrico → ácido láctico + sulfato de calcio

Por otra parte, la concentración de ácido láctico se puede lograr utilizando tecnologías prometedoras como la extracción con solventes, separación con membranas, destilación reactiva y destilación molecular. Finalmente, las impurezas como los azúcares residuales, el ácido acético y el ácido fórmico contenidos en el caldo de fermentación pueden ser eliminados mediante cromatografía e intercambio iónico (Komesu y col., 2017b).

Como se ha mencionado el caldo de fermentación del ácido láctico contiene impurezas como color, azúcares residuales, nutrientes y otros ácidos orgánicos, además de la masa celular. Estas impurezas deben eliminarse para obtener ácido láctico, el cual se pueda polimerizar.

De estas impurezas, algunos ácidos orgánicos sólo pueden ser eliminados de manera efectiva mediante una etapa de esterificación. Asimismo, el AL que se suministra a la etapa de esterificación debe estar libre de azúcares residuales y de color. Para ello es necesario un paso de pre-purificación (Joglekar y col., 2006).

Sin embargo, la separación, purificación y preconcentración del ácido láctico obtenido de los medios de fermentación es difícil debido a su alta afinidad con el agua, baja volatilidad, a su descomposición a temperaturas elevadas y a que los procesos de recuperación consumen mucha energía. En la mayoría de los procesos, el ácido láctico es recuperado bajo la forma de lactato de calcio, y los tratamientos posteriores van a depender de la pureza deseada (Serna-Cock y Rodríguez de Stouvenel, 2005; Järvinen y col., 2000).

En el proceso de separación tradicional, el caldo de fermentación se neutraliza primero con carbonato de calcio. Luego, el caldo que contiene lactato de calcio se filtra para eliminar las células, se trata con carbono, se decolora, se evapora y se acidifica con ácido sulfúrico para producir ácido láctico y sulfato de calcio insoluble (Datta y Henry, 2006). El ácido láctico puro se obtiene adicionalmente por hidrólisis, esterificación y destilación. Las desventajas de este proceso incluyen la producción de una gran cantidad de sulfato de calcio (yeso) como subproducto y un alto consumo de ácido sulfúrico (Qin y col., 2010).

Para hacerle frente al impacto ambiental que provoca la purificación de ácido láctico por el proceso de purificación tradicional, se deben explorar nuevas tecnologías de purificación, las cuales de igual manera permitan obtener un producto puro pero con un menor impacto al medio ambiente.



Dentro de estas tecnologías se encuentran procesos intensificados tales como la destilación reactiva, extracción reactiva y procesos de separación con membranas (ósmosis inversa, electrodiálisis, y ultrafiltración).

Sin embargo, aún es necesario evaluar sus bondades y limitaciones en términos económicos, ambientales y tecnológicos. En este sentido, la producción de ácido láctico por el proceso de fermentación no ha sido la más rentable debido al alto costo del proceso de separación. Por lo que, para abordar este problema se necesita el desarrollo de tecnologías de separación más viables y eficientes (Komesu y col., 2017a). En la Tabla 3.4.1 se comparan varios de los métodos de separación y recuperación de ácido láctico del caldo de fermentación.

Tabla 3.4.1: Ventajas y desventajas de los procesos de separación para la recuperación de AL (Komesu y col., 2017b).

Proceso de separación	Ventajas	Desventajas
Precipitación	<ul style="list-style-type: none"> - Fácil aplicación en plantas industriales y operación simple 	<ul style="list-style-type: none"> - Alto consumo de ácido sulfúrico - Alta producción de yeso (sulfato de calcio) - Se obtiene una baja pureza del producto
Destilación reactiva	<ul style="list-style-type: none"> - Integración de reacción y separación en la misma unidad - Altos niveles de purificación - Menor consumo de energía 	<ul style="list-style-type: none"> - El proceso es complejo - Se aplica específicamente a reacciones químicas reversibles en fase líquida - Sus aplicaciones se limitan a sistemas en los que las velocidades de reacción son bastante altas y no hay un desequilibrio de temperaturas favorables para la reacción y la separación - Presenta problemas de corrosión y separación por el uso de catalizadores homogéneos

continúa en la página siguiente



Proceso de separación	Ventajas	Desventajas
Destilación molecular	<ul style="list-style-type: none"> - Reducción del riesgo de descomposición térmica. - Altos niveles de purificación <ul style="list-style-type: none"> - No utiliza solventes - No se necesitan pasos adicionales para obtener altas purezas 	<ul style="list-style-type: none"> - Difícil de escalar - Requiere condiciones de alto vacío
Extracción líquido-líquido	<ul style="list-style-type: none"> - No hay generación de yeso - Reducción del riesgo de descomposición térmica 	<ul style="list-style-type: none"> - El extractante debe ser regenerado por destilación o retroextracción (<i>stripping</i>) - La pureza del producto no es alta - Los agentes de extracción convencionales muestran coeficientes de distribución muy desfavorables
Procesos con membranas	<ul style="list-style-type: none"> - Gran flexibilidad en la escala de producción - Alta selectividad - Altos niveles de purificación - Posibilidad de integración con fermentadores convencionales, reduciendo el costo de inversión en equipos. 	<ul style="list-style-type: none"> - Alto costo de las membranas - Ensuciamiento de las membranas - Problemas de polarización <ul style="list-style-type: none"> - Difícil de escalar



3.4.1. Destilación Reactiva

La destilación en varias etapas es el proceso más antiguo y universal de la tecnología química y otras ramas de la industria que incorpora la separación de mezclas. La destilación es frecuentemente la primera opción debido al amplio conocimiento que se tiene sobre ésta y al rendimiento comprobado. La destilación es una técnica que permite la separación de mezclas, comúnmente líquidas y depende de las diferencias en los puntos de ebullición de los componentes a separar, es decir, cuanto mayor sea la diferencia entre los puntos de ebullición de los componentes de la mezcla, más eficaz será la separación. La separación se da cuando se proporciona calor a la mezcla y está es llevada hasta ebullición, produciendo una vaporización parcial que forma dos fases (líquido y vapor) de diferentes composiciones, debido a la diferencia de volatilidad de los diversos componentes de la mezcla líquida de alimentación. Sin embargo, es una técnica que consume mucha energía, especialmente cuando la volatilidad relativa de los componentes clave que se separan es baja (<1.50) (Seader y col., 2010).

En este sentido, existen muchas aplicaciones industriales del proceso de destilación y se han realizado muchos estudios para optimizar el proceso a fin de lograr una mayor eficiencia y un menor consumo de energía. La destilación híbrida es un claro ejemplo de esto, la cual combina diferentes procesos como la absorción, extracción, reacción entre otros con la destilación convencional (Komesu y col., 2017b).

Las consideraciones ambientales y económicas han alentado a la industria a centrarse en tecnologías basadas en la intensificación de procesos, tal como es el caso de la destilación reactiva, la cual es una tecnología que incorpora tanto la separación de fases como la reacción química en una sola unidad (Luyben, 2013). La destilación reactiva (DR) fue patentada por primera vez en 1921 por Backhaus y ha sido objeto de atención hasta el día de hoy.

Una inherente ventaja de la destilación reactiva es la característica de producción y separación simultánea de productos. Para reacciones químicas reversibles, la separación de los componentes del producto propicia que la reacción se desplace hacia el lado de los productos. De esta manera, se puede superar la restricción de equilibrio químico en la conversión y se puede lograr alcanzar altas conversiones. Por supuesto, las volatilidades relativas entre los reactivos y los productos deben ser tales que los productos puedan eliminarse con bastante facilidad de la región en la columna donde la reacción está ocurriendo y los reactivos no se pierdan de esta región.



Sin embargo, una limitación importante de la destilación reactiva es la necesidad de una correspondencia entre la temperatura favorable para la reacción y la temperatura favorable para la separación. Debido a que ambas operaciones ocurren en una misma unidad que opera a una sola presión, las temperaturas en la columna de destilación reactiva se establecen mediante el equilibrio líquido-vapor así como las composiciones en las etapas de la columna. En este sentido, si se tienen bajas temperaturas y se tienen bajas velocidades específicas de reacción para la cinética de reacción involucrada, se requerirán grandes *holdups* (o grandes cantidades de catalizador). Por el contrario, si estas temperaturas son altas y corresponden a constantes de equilibrio químico muy pequeñas (como puede ocurrir con las reacciones exotérmicas reversibles), puede ser difícil lograr la conversión deseada. Además, las altas temperaturas pueden provocar reacciones adversas.

Un ejemplo típico de destilación reactiva es el caso en donde se considera un esquema como el que se presenta en la Figura 3.4.2, en donde los reactivos A y B reaccionan para formar los productos C y D en una reacción reversible tal como se presenta en la ecuación 3.4.3.



Para que la destilación reactiva sea efectiva, las volatilidades de los productos C y D deben ser mayor o menor que las volatilidades de los reactivos A y B, tal y como se presentan en la expresión 3.4.4.

$$\alpha_C > \alpha_A > \alpha_B > \alpha_D \quad (3.4.4)$$

El reactivo A se alimenta en la sección inferior de la columna reactiva y fluiría hacia arriba de la misma, mientras que el reactivo B se alimenta en la sección superior y fluiría hacia abajo de la columna. A medida que los componentes reaccionen, el producto C se destilaría por la parte superior de la columna y el producto D se obtendrá por la parte inferior.

La Figura 3.4.3 muestra una única etapa reactiva en la que la velocidad neta de reacción reversible (R_n) depende de las velocidades de reacción específicas hacia los productos hacia los reactivos (k_f y k_B) y el contenido del líquido (o cantidad del catalizador) en la bandeja (M_n). Los flujos de vapor a través de la sección de reacción cambian de una etapa a otra debido al calor de reacción. El producto ligero C se elimina rápidamente en la fase vapor de la zona de reacción y fluye hacia arriba de la columna. Del mismo modo, el producto más pesado D se elimina rápidamente de la fase líquida y fluye hacia abajo de la columna como se había mencionado anteriormente.

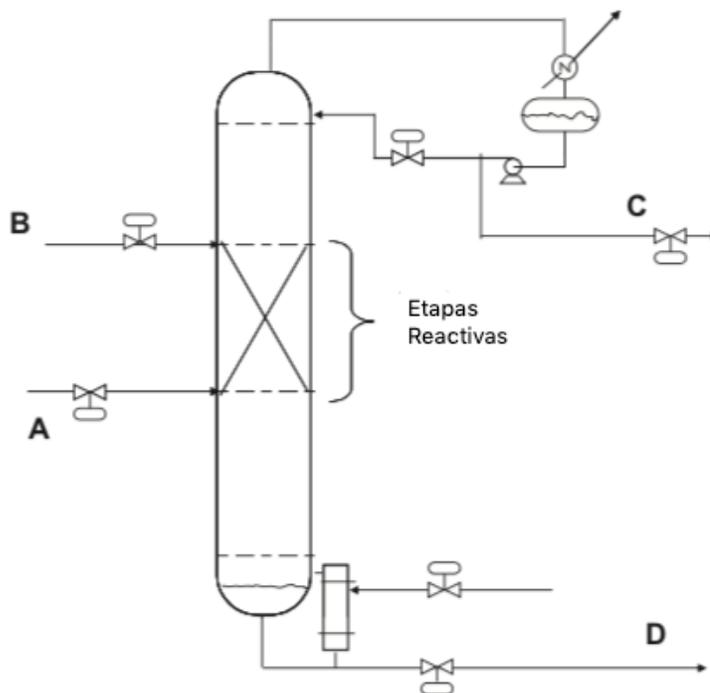


Figura 3.4.2: Esquema general de destilación reactiva (Luyben, 2013).

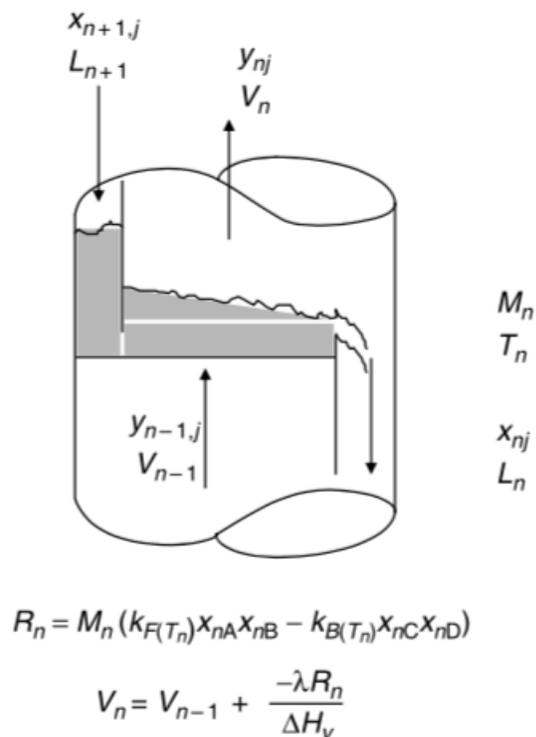


Figura 3.4.3: Etapa reactiva (Luyben, 2013).



3.4.1.1. Variables de Diseño

A diferencia de las columnas de destilación convencionales, la destilación reactiva involucra muchas más variables de diseño, tales como el número de etapas de separación, número de etapas reactivas, ubicación de la etapa de las corrientes de alimentación de uno o varios reactivos, presión de operación, relación de reflujo, y la entrada de calor al rehervidor. Por lo cual, el diseño de columnas reactivas se convierte en un problema de optimización combinatoria con el costo total anual (TAC) como función objetivo (Luyben y Yu, 2008). Además, otro aspecto de diseño de la destilación reactiva diferente a la destilación convencional es la retención en la bandeja (*holdup*). El bloqueo no tiene efecto en el diseño de estado estable de una columna convencional. El diámetro de la columna se determina a partir de las correlaciones de carga máxima de vapor después de que se han determinado las velocidades de vapor que logran la separación deseada.

Las especificaciones típicas para este tipo de columnas de destilación son la composición del componente clave ligero en el destilado y la composición del componente clave pesado en los fondos. Sin embargo, el *holdup* es muy importante en destilación reactiva porque las tasas de reacción dependen directamente del *holdup* (o de la cantidad de catalizador) en cada bandeja. Esto significa que el *holdup* debe conocerse antes de que se pueda diseñar la columna y antes de que se conozca el diámetro de la columna. Por lo tanto, la metodología de diseño para la destilación reactiva es un proceso iterativo. Se asume una bandeja de retención y se diseña la columna para lograr la conversión deseada y la pureza del producto. Una alternativa para obtener el diseño de la columna, es hacer que el diámetro de la columna sea mayor que el requerido por la carga de vapor sin embargo, este procedimiento generalmente aumenta los costos de capital.

3.4.1.2. Beneficios y Limitaciones

Actualmente, la destilación reactiva ha tenido un gran interés, especialmente para las reacciones en fase líquida limitadas por el equilibrio químico, que convencionalmente requieren un gran exceso de uno de los reactivos. Los beneficios tecnológicos y las limitaciones que conlleva su empleo se resumen en la Tabla 3.4.2. Sin embargo, los efectos sinérgicos de la reacción química simultánea hacen que la destilación reactiva sea altamente compleja. Debido a su complejidad, varias restricciones y dificultades limitan su aplicación exitosamente.

**Tabla 3.4.2:** Beneficios y limitaciones de la destilación reactiva (Gorak y Olujic, 2014).

Beneficios	Limitaciones
<p>Mayor conversión: el retirar uno o más productos de la fase líquida reactiva en reacciones limitadas por el equilibrio químico, propicia que el equilibrio químico se restablezca a una velocidad de conversión más alta, logrando que la conversión del reactivo se aproxime al 100 %.</p>	<p>Restricciones de volatilidad: una aplicación económica de la destilación reactiva requiere de volatilidades apropiadas para asegurar altas concentraciones de reactivos y bajas concentraciones de productos en la zona reactiva. Se ha propuesto que la destilación reactiva debe aplicarse si la diferencia en las temperaturas de ebullición entre los reactivos y productos es mayor que 20 K.</p>
<p>Mayor selectividad: las reacciones secundarias no deseadas se eliminan a través de retirar el producto deseado de la zona reactiva de la columna.</p>	<p>Restricciones de ventana operativa: debido a que la reacción y la destilación ocurren simultáneamente, ambos procesos tienen lugar a la misma presión y temperatura. En consecuencia, las reacciones deben mostrar conversiones razonables a niveles de presión y temperatura adecuados para la destilación.</p>
<p>Reducción del consumo energético: para reacciones exotérmicas, el calor de reacción se puede aprovechar para proporcionar el calor de vaporización. En consecuencia, se reducirá el servicio requerido por el rehervidor de la columna.</p>	<p>Ocurrencia de azeótropos reactivos: se forma un azeótropo reactivo cuando el cambio de la concentración causado por la destilación es compensado completamente por la reacción. Los azeótropos reactivos a veces pueden crear límites de destilación que hacen que la separación sea difícil o inviable.</p>
<p>Superación de azeótropos: la selección cuidadosa de las condiciones de destilación reactiva, permiten que los azeótropos reaccionen debido a la reacción que se produce en la fase líquida.</p>	<p>Existencia de estados estacionarios múltiples: la interacción compleja de la reacción y separación simultáneas da como resultado un comportamiento de proceso fuertemente no lineal, que puede ser la consecuencia de múltiples estados estables. En este sentido, una misma configuración de la columna que opera bajo las mismas condiciones operativas puede presentar diferentes perfiles de estado estable y por lo tanto, diferentes conversiones.</p>
<p>Separación simplificada de los componentes con punto de ebullición cercano: un inductor reactivo puede ser empleado para reaccionar con uno de los componentes para formar un producto intermediario cuyo punto de ebullición facilite la separación.</p>	



3.4.1.3. Síntesis y Diseño

Tipo de Reacción

Los procesos de destilación reactiva pueden catalizarse heterogénea u homogéneamente. Las reacciones catalizadas homogéneamente se pueden distinguir como reacciones autocatalizadas, como la hidrólisis de ésteres catalizados por ácido carbónico, o reacciones catalizadas por ácidos o bases minerales.

En general, los procesos de destilación reactiva catalizados homogéneamente son más flexibles porque la concentración del catalizador y, por lo tanto, la velocidad de reacción puede variar dentro de un amplio rango. Además, se puede añadir continuamente catalizador fresco a la columna de destilación reactiva. Sin embargo, la catálisis homogénea requiere una etapa de separación adicional para recuperar el catalizador. Este paso se puede evitar en procesos de destilación reactiva catalizados de forma heterogénea mediante configuraciones especiales para la inmovilización del catalizador debido a que la posición de la zona reactiva se puede establecer con precisión dentro de la columna.

La destilación reactiva catalizada de manera heterogénea se evita a menudo como una opción de proceso si la vida útil del catalizador es corta, esto debido a que la planta requerirá de muchos paros de operación. En este sentido, las resinas de intercambio iónico se aplican generalmente como catalizadores heterogéneos que se desactivan a temperaturas altas (alrededor de 393 K). En consecuencia, la velocidad de reacción a menudo no se puede aumentar utilizando altas temperaturas y altas presiones.

Debido al acoplamiento no lineal de la reacción química, los fenómenos de transporte y el equilibrio de fases, el diseño de los procesos de destilación reactiva es significativamente más complejo que el diseño de los procesos de destilación convencionales. La selección del catalizador, el volumen de reacción proporcionado por los componentes internos de la columna y la posición de las alimentaciones son los principales parámetros de diseño para los procesos de destilación reactiva (Gorak y Olujić, 2014).

Almeida-Rivera y col. (2004) clasificaron los métodos disponibles para diseñar procesos de destilación reactiva en:

- Métodos gráficos
- Métodos heurísticos
- Métodos de optimización



Métodos Gráficos

Los métodos gráficos se utilizan a menudo para estimar las regiones del producto de los procesos de destilación reactiva. Hasta la fecha, se ha publicado un gran número de métodos gráficos, y la mayoría de ellos se basan en mapas de curvas residuales o líneas de destilación (Barbosa y Doherty, 1988a,b, 1998). Para reducir la complejidad de la destilación reactiva y, por lo tanto, eliminar el término de reacción en las ecuaciones de equilibrio, a menudo se asume el equilibrio químico.

De acuerdo con la regla de fase de Gibbs para sistemas reactivos, el grado de libertad de las mezclas reactivas en equilibrio termodinámico y químico se reduce por el número de reacciones químicas independientes. Sin embargo, las variables de composición convencionales no son adecuadas para la descripción adicional del sistema reactivo debido a que estas variables no tienen las mismas dimensiones que el número de grados de libertad dados por la regla de fase de Gibbs. Barbosa y Doherty (1998) desarrollaron así las denominadas variables de composición transformada cuyos valores permanecen constantes durante la reacción y reducen la dimensionalidad del problema por el número de reacciones químicas independientes requeridas por la regla de fase de Gibbs.

Asimismo, Barbosa y Doherty (1988a) desarrollaron el método de valor límite, en el cual los perfiles de composición se determinan mediante cálculos de etapa por etapa a partir de las composiciones de producto en la parte superior e inferior totalmente especificadas. La separación especificada se considera como factible si los perfiles de las zonas de rectificación y agotamiento se intersectan. De igual manera, el procedimiento también se puede utilizar para evaluar la demanda de energía mínima. Sin embargo, el método del valor límite está restringido por el uso de una condición de alimentación fija y da como resultado procedimientos altamente iterativos.

Por otra parte, Lee y col. (2000) desarrollaron un método de diseño basado en los diagramas de McCabe-Thiele y Ponchon-Savarit. Groemping y col. (2004) propusieron un método que involucra líneas de composición por etapas para una columna de destilación reactiva con una sola alimentación. La aplicación de métodos gráficos para el diseño de procesos de destilación reactiva puede ser una alternativa atractiva, sin embargo, deben de interpretarse con precaución, especialmente si se emplean variables de composición transformada. En este caso, se asume el equilibrio químico, que a menudo es una simplificación inaceptable de los procesos de destilación reactiva (Gorak y Olujić, 2014).



Métodos Heurísticos

Algunas de las reglas heurísticas para el diseño de columnas de destilación reactiva han sido propuestas por Subawalla y Fair (1999). Los autores desarrollaron un algoritmo de diseño que puede ser empleado para determinar variables tales como la presión de la columna, la ubicación de la zona reactiva, la cantidad de catalizador, las ubicaciones de la alimentación de los reactivos, la relación de reflujo, el diámetro de la columna, el número de etapas teóricas y la altura del empaque. El algoritmo es relativamente fácil, pero no garantiza la configuración óptima de las columnas debido a su naturaleza heurística.

Métodos de Optimización

Los métodos de optimización basados en modelos utilizan modelos de procesos rigurosos para encontrar el diseño óptimo de la columna de destilación reactiva. En este sentido, el problema de diseño se formula como un problema de optimización no lineal mixto entero. Sin embargo, la solución de estos modelos de procesos complejos es computacionalmente muy exigente. La convergencia de óptimos locales o globales generalmente se puede obtener proporcionando valores iniciales adecuados para el problema. Avami y col. (2012) desarrollaron un método que puede aplicarse a columnas de destilación reactiva de una o dos alimentaciones. El método propuesto se basa en el análisis del punto de pliegue y determina la demanda mínima de energía a partir del cálculo de la etapa de alimentación en el punto de pliegue. El método es totalmente algorítmico, por lo que también se puede incluir sistemas de reacción de múltiples componentes.

3.4.1.4. Modelado

Modelos Basados en Equilibrio

Los procesos de separación de múltiples componentes, como los procesos de destilación convencionales, se han modelado utilizando el concepto de etapa de equilibrio durante un siglo. Por lo que, los trabajos iniciales sobre la destilación reactiva también utilizaron el modelo de etapa de equilibrio para simular reacciones con destilación acoplada. La suposición inicial del modelo de etapa de equilibrio, es que el vapor y la corriente de líquido que salen de la etapa están en equilibrio termodinámico. Sin embargo, en la mayoría de las columnas de destilación instaladas en la industria, el tiempo de residencia es demasiado corto para alcanzar el equilibrio total. Por lo que, se han introducido eficiencias en el modelo (por ejemplo, eficiencia de Murphy y eficiencia de vaporización) para considerar el comportamiento no ideal.



Las ecuaciones MESH (es decir, los balances de materia, relación de equilibrio, la suma de todas las especies y los balances de entalpía) se utilizan para simular columnas de destilación convencionales. Para introducir la reacción química superpuesta a la destilación, se necesitan más ecuaciones para simular los procesos de destilación reactiva. La forma más sencilla de considerar las reacciones químicas es usar la constante de equilibrio (K_i) sin embargo, muchas reacciones no son suficientemente rápidas para alcanzar el equilibrio químico en una etapa teórica. Por lo tanto, con frecuencia es necesario usar expresiones cinéticas, que describan la velocidad de reacción (Sakuth y col., 2012).

Modelos Basados en Velocidades

Para describir los fenómenos reales de transferencia de masa en los procesos de destilación con más a detalle, Krishnamurthy y Taylor (1985) desarrollaron un modelo de no equilibrio el cual se presenta en la Figura 3.4.4, en el cual se representa una etapa en la columna. Al contrario del modelo de equilibrio, este modelo se basa en la velocidad trata las fases de vapor y líquido por separado y las combina por medio de una velocidad de transferencia de masa y una velocidad de transferencia de calor a través del área interfacial. Las velocidades totales de transferencia de masa se presentan en las ecuaciones 3.4.5 y 3.4.6.

$$N_j^V = c_{tj}^V k_j^V a_j (y_j - y_j^I) + N_{tj}^V y_j \quad (3.4.5)$$

$$N_j^L = c_{tj}^L k_j^L a_j (x_j^I - x_j) + N_{tj}^L x_j \quad (3.4.6)$$

donde N_j^V o N_j^L son los vectores de flujos molares de la corriente de vapor o líquido, respectivamente, c_{tj} son las densidades molares, k_j son las matrices de los coeficientes de transferencia de masa, a_j es el área interfacial específica. N_{tj}^V y N_{tj}^L son las velocidades totales de transferencia de masa de las corrientes de vapor y líquido, respectivamente. El equilibrio de fase de cada etapa j en la interface se puede expresar por la ecuación 3.4.7:

$$K_{ij} x_{ij}^I - y_{ij}^I = 0 \quad (3.4.7)$$

Las expresiones de sumatoria para cada componente están representadas por las ecuaciones 3.4.8 y 3.4.9, las cuales se deben cumplir.

$$\sum_i y_{ij}^I - 1 = 0 \quad (3.4.8)$$



$$\sum_i x_{ij}^I - 1 = 0 \tag{3.4.9}$$

Para simular el proceso de destilación reactiva, se debe de agregar una expresión para la velocidad de reacción $r_{ij}=f(\text{temperatura, concentraciones o actividades})$. Para la destilación reactiva, la reacción química se tiene en cuenta en el balance de materia de la fase líquida, representado por la ecuación 3.4.10.

$$(1 + s_j^L) L_j x_{i,j} x_{i,j-1} - L_{j-1} - f_{ij}^L - N_{ij}^L - r_{ij} = 0 \tag{3.4.10}$$

Donde s_j^L y f_{ij}^L son la relación de extracción lateral de líquido y el flujo de alimentación del componente i a la etapa j en la fase líquida, respectivamente. Si la reacción es exotérmica se considera que el calor de reacción ΔH_r se produce, mientras que se considera una reacción endotérmica cuando el calor de reacción es consumido, por lo que, debe ser considerado en el balance de energía.

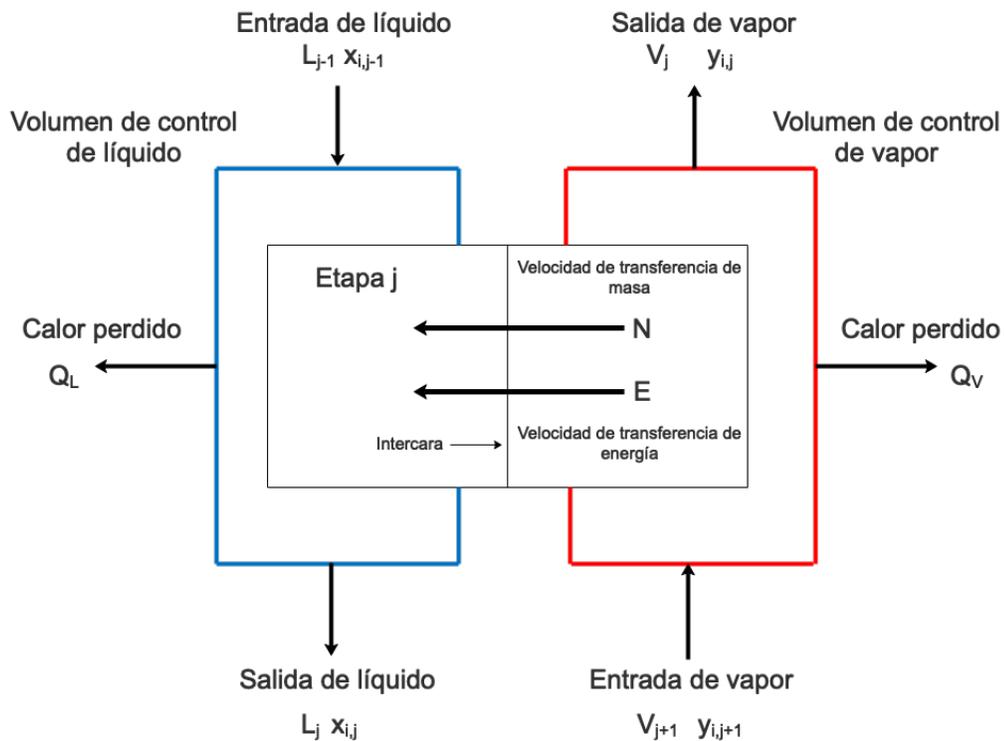


Figura 3.4.4: Modelo de no equilibrio sin alimentación y con flujos laterales (Sakuth y col., 2012).

El modelo basado en el equilibrio es un enfoque pragmático excelente para simular procesos de destilación reactiva, especialmente aquellos sistemas con reacciones homogéneas.



Este modelo forma parte de todos los simuladores de procesos (por ejemplo, RADFRAC en Aspen Plus). Sin embargo, para un estudio detallado de la transferencia de masa en la destilación reactiva se prefiere un enfoque basado en la velocidad (por ejemplo, RATEFRAC en Aspen Plus). Debido a su complejidad y al hecho de que solo hay datos limitados disponibles sobre los coeficientes de transferencia de masa o el cálculo requiere de diferentes propiedades las cuales deben obtenerse empleando correlaciones, por ello este enfoque no se encuentra en un amplio uso. Asimismo, pequeñas desviaciones en estos coeficientes pueden tener un impacto negativo en los resultados de la simulación (Sakuth y col., 2012).

Una descripción adecuada de los procesos de destilación reactiva requiere de modelos matemáticos especialmente desarrollados que sean capaces de incluir la hidrodinámica de la columna, las resistencias de transferencia de masa y calor y la cinética de la reacción simultáneamente. Noeres y col. (2003) propusieron una visión general de los posibles enfoques de modelado para procesos de destilación reactiva, como se muestra en la Figura 3.4.5. Los diferentes enfoques de modelado difieren principalmente en el nivel de complejidad para describir la transferencia de masa entre la fase gaseosa y líquida, la cinética de la reacción y la hidrodinámica de la columna. En general, la precisión de los resultados de la simulación depende en gran medida de la calidad de los parámetros del modelo aplicado. Por consiguiente, la mayor profundidad de modelado no siempre es la mejor opción.

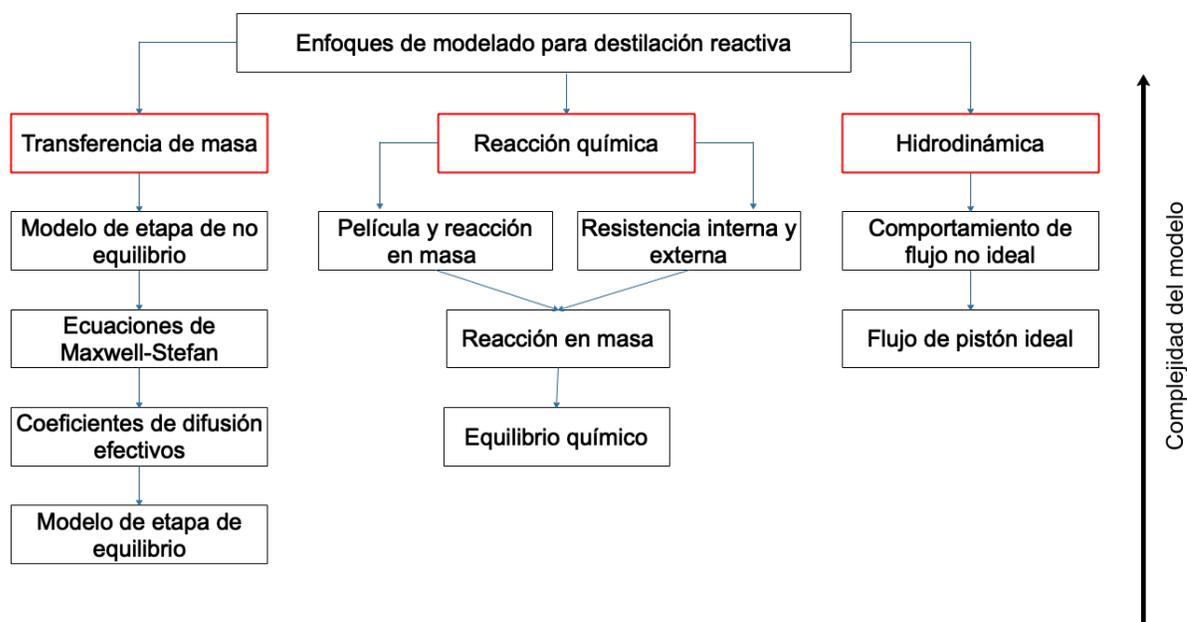


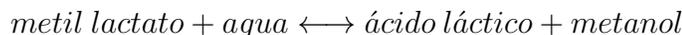
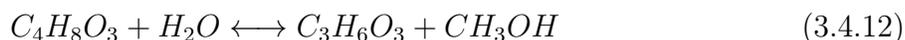
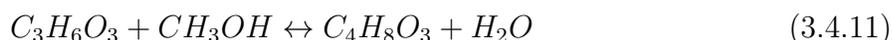
Figura 3.4.5: Diferentes enfoques de modelado para describir la transferencia de masa, cinética de reacción e hidrodinámica en un proceso de destilación reactiva (Gorak y Olujic, 2014).



3.4.1.5. Esterificación e Hidrólisis de Ácido Láctico

La destilación convencional a temperatura y presión normales es ineficiente para recuperar el ácido láctico de un caldo de fermentación. Como alternativa, la esterificación de ácido láctico con un alcohol adecuado y la posterior hidrólisis del éster purificado catalizadas por un ácido es una técnica práctica para la purificación de ácido láctico con alta pureza y eficiencia (Mo y col., 2011). El proceso convencional para la producción del éster implica la reacción en un reactor seguido de la separación en varias unidades de destilación. Para mejorar la conversión de equilibrio de la reacción, uno de los reactivos debe usarse en exceso o uno de los productos debe eliminarse continuamente de la mezcla de reacción. Esto último se puede lograr a través del proceso de destilación reactiva (Rakesh Kumar, 2007).

Las reacciones reversibles de esterificación e hidrólisis empleando metanol y un catalizador ácido están representadas por las ecuaciones 3.4.11 y 3.4.12, respectivamente,



Asimismo, a través del proceso de esterificación-hidrólisis se espera que todas las impurezas no deseadas, como los azúcares no fermentados y otros ácidos orgánicos de alto punto de ebullición (ácido succínico) permanezcan en la columna de esterificación para posteriormente recuperar el ácido láctico relativamente puro en la columna de hidrólisis. Como se ha mencionado la destilación reactiva ofrece algunas ventajas sobre los procesos convencionales donde la reacción y la purificación se llevan por separado, tales como la reducción del capital y los costos de operación, la alta selectividad y la reducción del consumo de energía (Mo y col., 2011).



3.4.2. Extracción Reactiva

En la literatura se han descrito varias técnicas para separar ácidos carboxílicos de soluciones acuosas. Una variable importante para elegir la técnica de separación adecuada es el contenido de ácido carboxílico de la solución acuosa. Además, como los caldos de fermentación consisten en gran parte de agua y sólo pequeñas cantidades de ácidos carboxílicos, la técnica de separación elegida tiene que dirigirse a los ácidos carboxílicos en lugar del agua que los acompaña para que sea eficiente (Reyhanitash y col., 2018).

La extracción reactiva ha sido uno de los métodos más atractivos para la recuperación del ácido láctico y ha sido estudiado por varios investigadores (Tamada y col., 1990; Hong y col., 2001; Wasewar y col., 2004; Pérez y col., 2016). El método proporciona alta selectividad y mejora la recuperación utilizando una combinación de extractantes (también conocidos como portadores) y diluyentes para intensificar la separación a través de la reacción y extracción simultáneas. En la extracción reactiva, el extractante en la fase acuosa y los complejos de reacción formados se solubilizan en la fase orgánica.

Las técnicas de separación basadas en afinidad, como la extracción líquido-líquido, utilizan agentes extractivos de gran afinidad por los ácidos carboxílicos para separarlos de forma selectiva. A menudo se componen de al menos dos etapas:

1. La separación del componente o componentes de interés del flujo de alimentación.
2. La regeneración del agente de extracción para recuperar el componente separado y reciclar el agente al proceso para obtener una mayor separación.

Hay dos pasos para un proceso práctico de separación y recuperación extractiva. El primero es la extracción del ácido para producir un extracto cargado de ácido y un refinado acuoso relativamente libre de ácido. El segundo paso transfiere el ácido desde el solvente a una fase del producto y regenera la mezcla extractante que se recicla de nuevo al extractor. La regeneración es un paso crucial para el desarrollo de una operación práctica. La coextracción de agua, es decir, el agua que entra en la fase orgánica con el soluto, también puede afectar la economía del proceso (Kislik, 2012).

La extracción reactiva depende en gran medida de varios parámetros como el coeficiente de distribución, grado de extracción, relación de carga, constante de equilibrio de complejación, tipos de complejos, constante de velocidad de reacción de ácido láctico-amina, propiedades del solvente (extractante y diluyente), tipo de solvente, temperatura, pH, concentración de ácido, sal presente en el ácido, coextracción de agua, toxicidad, viabilidad de la retroextracción y solvente para la retroextracción (Wasewar y col., 2004).



Un buen punto de partida para desarrollar un nuevo proceso de recuperación extractiva para el ácido láctico debe ser la identificación de nuevos agentes de extracción que logren potencializar la extracción. En la extracción reactiva de ácido láctico, el sistema de extracción debe cumplir dos requisitos básicos: un alto coeficiente de distribución (K_D) y una alta selectividad para el ácido láctico. El coeficiente de distribución está representado por la ecuación 3.4.13.

$$K_D = \frac{[HL]_{org}}{[HL]_{aq}} \quad (3.4.13)$$

en donde:

$[HL]_{org}$: concentración de ácido láctico en la fase orgánica

$[HL]_{aq}$: concentración de ácido láctico en la fase acuosa.

3.4.2.1. Solventes de Extracción

Los solventes reportados para la extracción líquido-líquido de ácidos carboxílicos se pueden dividir en dos categorías:

- Disolventes físicos.
- Disolventes químicos.

Los disolventes físicos no interactúan fuertemente con los ácidos carboxílicos, y como resultado, no forman complejos con los ácidos carboxílicos. Los alcoholes, ésteres y cetonas se encuentran entre los disolventes físicos comunes utilizados para la extracción de ácidos carboxílicos. Sin embargo, los solventes químicos inducen una fuerte interacción química con los ácidos carboxílicos que da como resultado la formación de complejos solvente-ácido carboxílico. Las aminas y los compuestos organofosforados son disolventes que se emplean a menudo en la extracción de ácidos carboxílicos. Por lo general, se disuelven en un diluyente, ya que suelen ser sólidos o muy viscosos. Además, la presencia de un diluyente puede mejorar sus coeficientes de distribución y selectividades para los ácidos carboxílicos.

Los coeficientes de distribución más altos generalmente se logran con solventes químicos en lugar de los solventes físicos, pero como resultado, la regeneración de solventes químicos es más desafiante (Reyhanitash y col., 2018).

Kertes y King (1986) clasificaron el extractante químico en tres tipos principales:

1. Extractantes de hidrocarburos convencionales que contienen oxígeno unidos a un carbono (metil isobutil cetona (MIBK), octanol y decanol).



2. Extractantes que contienen oxígeno unidos a fósforo (fosfato de tributilo).
3. Aminas alifáticas de alto peso molecular (Aliquat, Alamine y trioctilamina).

Las dos primeras categorías son extractantes no reactivos e implican la solvatación del ácido mediante enlaces donantes, que se deben distinguir de los enlaces covalentes fuertes y de las interacciones iónicas. En la categoría tres, se trata de una reacción química. La distinción entre las dos primeras categorías se basa en la fuerza de los enlaces de solvatación y la especificidad de la solvatación.

Los extractantes convencionales, tales como cetonas, éteres, hidrocarburos aromáticos y alcoholes, no son capaces de cumplir con los requisitos básicos debido a sus bajos coeficientes de distribución, tal y como se presentan en la Tabla 3.4.3, en la cual se aprecia que el coeficiente de distribución es bajo (<1). Los extractantes donadores de oxígeno unidos a fósforo muestran coeficientes de distribución significativamente más altos que los extractantes donadores de oxígeno unidos a un carbono en condiciones experimentales comparables. Por otro lado, las aminas alifáticas son ligeramente más efectivas y menos costosas respecto a los extractantes donadores de oxígeno unidos a fósforo.

Tabla 3.4.3: Coeficientes de distribución para el ácido láctico en varios sistemas de agua-solvente (Wasewar y col., 2004).

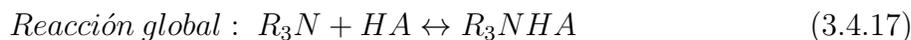
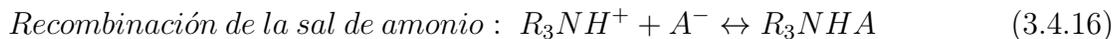
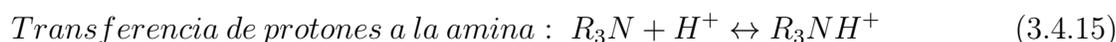
Solvente	K_D	Referencia	Solvente	K_D	Referencia
éter dietílico	0.1	(Kertes y King, 1986)	Cloruro de metileno	0.05	(Han y Hong, 1998)
éter diisopropílico	0.04	(Kertes y King, 1986)	1-decanol	0.01	(Han y Hong, 1998)
MIBK	0.14	(Kertes y King, 1986)	1-octanol	0.15	(Han y Hong, 1998)
MIBK	0.13	(Wasewar y col., 2002b)	Fosfato de tributilo	0.71	(Han y Hong, 1998)
Octanol	0.32	(Kertes y King, 1986)	Clorobenceno	sin extracción	(Han y Hong, 1998)
Octanol	0.31	(Wasewar y col., 2003)	1-clorobutano	sin extracción	(Han y Hong, 1998)
Decanol	0.29	(Wasewar y col., 2002a)	Cloroformo	sin extracción	(Han y Hong, 1998)
m-cresol	0.31	(Tamada y col., 1990)	MIBK	0.01	(Han y Hong, 1998)
Cloroformo	0.11	(Tamada y col., 1990)	Hexano	0.0003	(Hano y col., 1990)



Dentro de las aminas alifáticas se encuentran las aminas primarias, secundarias y terciarias. Las aminas primarias presentan una alta solubilidad con el agua por lo que, no son aplicables a la recuperación de ácidos carboxílicos. Las aminas secundarias pueden dar valores bastante altos del coeficiente de distribución (K_D) pero están sujetas a la formación de amida durante la regeneración por destilación. Sin embargo, una combinación adecuada de amina terciaria convencional y extractante convencional (diluyente) proporciona valores significativamente mayores del coeficiente de distribución (K_D). Cabe mencionar, que la capacidad de extracción de las aminas terciarias excede en gran medida a la de las aminas primarias y secundarias (Wasewar y col., 2004).

En general, las características básicas de las aminas terciarias son proporcionales a la longitud de su cadena. Sin embargo, la tendencia del poder de extracción no siempre está dictada por la basicidad de una amina terciaria. El poder de extracción aumenta con la longitud de la cadena de las aminas terciarias en un diluyente activo, como el 1-octanol, no obstante, disminuye con la longitud de la cadena en un diluyente inactivo, como el n-heptano. Esto se debe a que cuanto más inerte es el diluyente, más favorable es que los complejos polares formen un agregado, protegiéndose así del entorno no polar (Hong y col., 2001).

El proceso de extracción empleando aminas terciarias se basa en una reacción de tipo ácido-base entre la amina (R_3N) y el ácido láctico (HA), tal y como se presenta en las ecuaciones 3.4.14-3.4.17 ocurren en la extracción reactiva de ácidos carboxílicos con extractates de amina terciaria.



En donde HA : ácido carboxílico, R_3N : amina terciaria, H^+ : protón y R_3NHA : sal de amonio.



3.4.2.2. Diluyentes

Aunque una amina terciaria tiene una buena capacidad de extracción para los ácidos carboxílicos, siempre debe usarse en forma de una solución en diluyentes orgánicos debido a sus propiedades altamente viscosas y corrosivas. Se ha encontrado que los diluyentes especialmente con grupos funcionales, pueden afectar significativamente el comportamiento de extracción de una amina. Las propiedades de los diluyentes influyen en la estequiometría de los complejos ácido-amina, la carga de la amina y la formación de la tercera fase. En este sentido, los diluyentes se pueden clasificar en diluyentes activos e inactivos.

Diluyentes activos

Los diluyentes activos tienen grupos funcionales que permiten una mayor solvatación del complejo ácido-amina. Esta categoría de diluyentes comprende hidrocarburos clorados, cetonas, alcoholes y disolventes aromáticos halogenados. Estos disolventes son un buen medio de solvatación para un par de iones, como un complejo ácido-amina, debido a sus propiedades polares.

Diluyentes inactivos

Esta categoría de diluyentes incluye a alcanos, benceno y compuestos aromáticos sustituidos con grupos alquilo. Los diluyentes inactivos proporcionan una distribución muy baja del ácido en la fase de disolvente, respecto al alcano, al no ser polar, proporciona muy poca disolución de los complejos polares. Aunque los diluyentes inertes limitan la capacidad de solvatación para la formación de una tercera fase a concentraciones de ácido más altas en la fase orgánica, son útiles para la etapa de extracción. En la etapa de extracción, la curva de equilibrio se desplaza a la fase acuosa al aumentar la concentración del diluyente inerte en el diluyente mixto, volviendo a extraer el ácido extraído en la fase acuosa (Huang y col., 2007).

Como se ha comentado, el empleo de aminas terciarias en diluyentes son los agentes de extracción adecuados en la extracción de ácido láctico. Uno de los criterios básicos para la selección del sistema de extracción más eficaz es el coeficiente de distribución. Los valores de los coeficientes de distribución del ácido láctico en varias composiciones de amina y diluyentes se presentan en la Tabla 3.4.4.



Tabla 3.4.4: Coeficientes de distribución para ácido láctico en varios sistemas de agua-mezcla de disolventes (Wasewar y col., 2004).

Extractante	Diluyente	K_D	Referencia
15 % Alamina 336	Alcohol oleílico	3	(Yabannavar y Wang, 1987)
30 % Alamina 336	Alcohol oleílico	4.5	(Yabannavar y Wang, 1987)
50 % Alamina 336	Alcohol oleílico	6.5	(Yabannavar y Wang, 1987)
20 % Alamina 336	MIBK	0.72	(Wasewar y col., 2002b)
30 % Alamina 336	MIBK	2.68	(Wasewar y col., 2002b)
40 % Alamina 336	MIBK	4.24	(Wasewar y col., 2002b)
20 % Alamina 336	Decanol	12.57	(Wasewar y col., 2002a)
30 % Alamina 336	Decanol	16.44	(Wasewar y col., 2002a)
40 % Alamina 336	Decanol	23.37	(Wasewar y col., 2002a)
10 % Alamina 336	Octanol	15.37	(Wasewar y col., 2003)
20 % Alamina 336	Octanol	19.69	(Wasewar y col., 2003)
30 % Alamina 336	Octanol	25.95	(Wasewar y col., 2003)
50 % Aliquat 336	Keroseno	0.90	(Yang y col., 1991)
25 % Aliquat 336	Keroseno	0.20	(Yang y col., 1991)
50 % Aliquat 336	2-octanol	0.78	(Yang y col., 1991)
50 % Alamina	2-octanol	2.50	(Yang y col., 1991)
Tri-n-hexilamina (relación molar alcohol-amina de 12,2)	1-butanol	22.1	(Jung y col., 2000)
Tri-n-hexilamina (proporción molar alcohol-amina de 12,2)	2-butanol	12.5	(Jung y col., 2000)
Tri-n-hexilamina (proporción molar alcohol-amina de 12,2)	Alcohol isobutílico	23.6	(Jung y col., 2000)
Dietilbutilamina (0.97 mol/L)	Cloroformo	1.8	(Ratchford y col., 1951)
Tributilamina (0.97 mol/L)	Cloroformo	1.4	(Ratchford y col., 1951)
Triamilamina (0.97 mol/L)	Cloroformo	2.7	(Ratchford y col., 1951)
TOA (0.97 mol/L)	Cloroformo	4.5	(Ratchford y col., 1951)
50 % TOA	MIBK	3.75	(Choudhury y col., 1998)
30 % TOA	Octanol	0.90	(Choudhury y col., 1998)
90 % TOA	Octanol	1.2	(Choudhury y col., 1998)
TOA (0.8 mol/L)	1-dodecanol	0.26	(Pérez y col., 2016)
50 % Di-n-hexilamina	Alcohol oleílico	0.757	(Honda y col., 1995)
50 % Di-n-octilamina	Alcohol oleílico	11.1	(Honda y col., 1995)
50 % Di-n-decilamina	Alcohol oleílico	7.76	(Honda y col., 1995)
50 % Tri-n-pentilamina	Alcohol oleílico	0.72	(Honda y col., 1995)
50 % Tri-n-hexilamina	Alcohol oleílico	2.94	(Honda y col., 1995)



Como se puede observar en la Tabla 3.4.4, al emplear el 30 % de Alamina 336 en octanol se obtiene el mayor valor del coeficiente de distribución. Por lo que, los datos presentados en la Tabla 3.4.4 sugieren que a concentraciones más altas de Alamina 336 en el diluyente se puedan obtener coeficientes de distribución más altos.

No obstante, la viscosidad de la fase orgánica aumenta considerablemente dificultando la extracción cuando se incrementa la concentración de la Alamina 336. Asimismo, se ha observado que las extracciones con altas concentraciones de amina en diluyente originan la formación de una tercera fase de emulsión en la interfaz entre la fase acuosa y orgánica. Por lo que, en el caso de la Alamina 336 se sugiere que se utilice al 10-20 % en diluyente.

Particularmente, para este trabajo la Alamina 336 no ha sido seleccionada como agente de extracción debido a que no se encuentra disponible en Aspen Plus. Además, para el diseño y simulación de un proceso de extracción empleando aminas se requiere de datos de equilibrio líquido-líquido, datos cinéticos y en el entorno de simulación, parámetros de interacción binaria para describir apropiadamente el equilibrio del sistema ácido-agua-amina-disolvente los cuales no se encuentran reportados en la literatura.

Hasta el momento, solo Pérez y col. (2016) han reportado los datos necesarios para la simulación de extracción reactiva, para el sistema cuaternario ácido láctico/agua/trioctilamina/1-dodecanol. Generalmente, los trabajos que reportan datos de equilibrio líquido-líquido para sistemas de extracción empleando aminas solo consideran el equilibrio ternario entre el ácido-amina-agua (Şahin y col., 2009; Domingues y col., 2013), es decir, no consideran el diluyente por lo que, para un entorno de simulación se necesita que se considere el sistema cuaternario tal y como Pérez y col. (2016) lo han realizado. Además, cabe mencionar que la trioctilamina (TOA) sí se encuentra disponible en la base de datos de Aspen Plus.

Aunque se desconoce la naturaleza exacta de la química implicada en la absorción de ácido extra y a pesar de la obvia falta de idealidad de la fase orgánica en estas condiciones, los datos de distribución pueden ser interpretados en términos de simples ecuaciones del tipo de acción de masas. En este sentido, la extracción con líquido-líquido o extracción con solventes se ha propuesto como una alternativa al proceso de precipitación clásico (Kumar y col., 2010). En donde el ácido láctico se puede separar del solvente y se puede purificar mediante la extracción o destilación del solvente tal y como se muestra en la Figura 3.4.6.

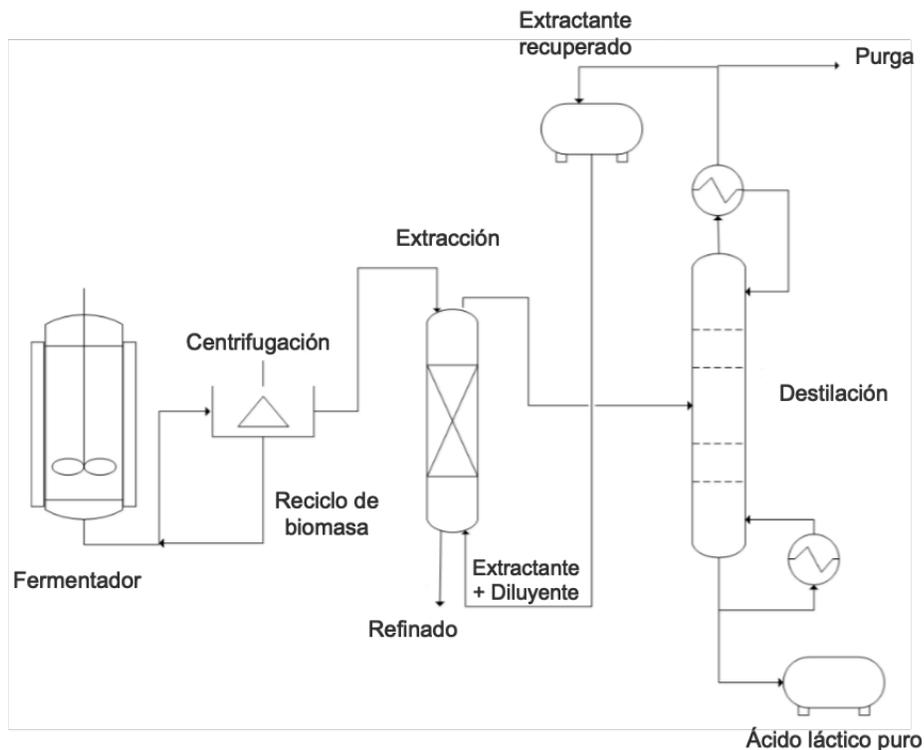


Figura 3.4.6: Esquema general para la recuperación del ácido láctico mediante extracción reactiva (Komesu y col., 2017a).

3.4.2.3. Complejo Amina-Lactato

Es importante mencionar que el ácido extraído en la fase orgánica, la cual contiene a la amina no se debe considerar como ácido sino como una sal de amonio. Por lo tanto, el grado de asociación del par de iones entre el catión de alquil-amonio y el radical del ácido es lo que determina el grado de extracción, o más precisamente, la estabilidad de las especies en la fase orgánica.

Como se ha comentado, el proceso de extracción se basa en una reacción de tipo ácido-base entre la una amina (B) y un ácido carboxílico (HL), específicamente el ácido láctico formando un complejo (BHL) o sal de amonio, tal como se representan en la ecuación 3.4.18.



donde la constante de complejación en el equilibrio (K_E) se puede expresar por la ecuación 3.4.19.

$$K_E = \frac{[BHL]_{org}}{[B]_{org} [HL]_{aq}} \quad (3.4.19)$$



En general, la relación estequiométrica de la reacción no es adecuada para describir la formación de un complejo de moléculas de ácido y amina debido a que la fase orgánica extrae más ácido del que se esperaría sobre la base de un complejo 1:1 (Pérez y col., 2016). Sin embargo, una manera de describir la formación del complejo es a través de los datos de distribución, los cuales pueden interpretarse en términos de simples ecuaciones de tipo de acción de masas como en las ecuaciones 3.4.20 y 3.4.21 (Kertes y King, 1986).



$$K_{En} = \frac{[BHL(HL)_n]_{org}}{[BHL]_{org} [HL]_{aq}^n} \quad (3.4.21)$$

El grado en que la fase orgánica (amina + diluyente) puede enriquecerse con el ácido se expresa como una relación de carga (z), por la ecuación 3.4.22.

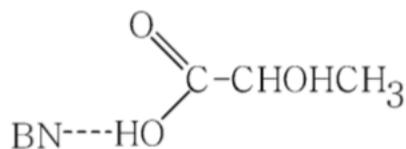
$$z = \frac{[HL]_{org}}{[B]_{T,org}} = \frac{[HL]_{org}}{[B]_{org} + [BHL(HL)_n]_{org}} \quad (3.4.22)$$

La relación de carga, z , puede relacionarse con la constante de complejación en el equilibrio para un complejo de ácido láctico-amina n : 1 mediante la ecuación 3.4.23.

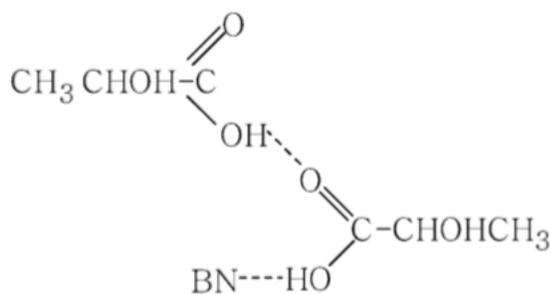
$$\frac{z}{n - z} = K_{En} [HL]_{aq}^n \quad (3.4.23)$$

En soluciones orgánicas muy diluidos y ligeramente cargadas cuando $z \leq 1$, se forma un complejo 1:1 de ácido láctico-amina. La formación de un complejo 1:1 de ácido láctico-amina es común y su estructura se presenta en la Figura 3.4.7. La formación de complejos con diferentes cargas, es decir, ácido láctico-amina 2:1 y 3:1 depende de la concentración de ácido láctico en la fase acuosa y del tipo de diluyente.

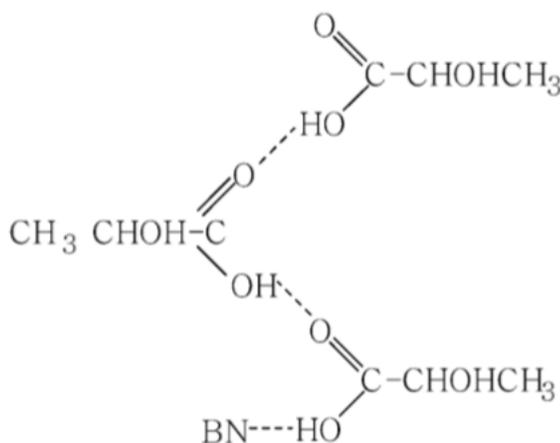
A concentraciones más altas de ácido láctico, se pueden formar los complejos 2:1 y 3:1. Este fenómeno de sobrecarga se debe a que una segunda molécula de ácido láctico se une al ácido láctico que ya estaba involucrado en el complejo 1:1 como se presenta en la Figura 3.4.7. Una tercera molécula de ácido láctico se puede unir a un hidrógeno del complejo 2:1 de la misma manera, permitiendo cargas superiores a dos, y obteniendo el complejo 3:1 que se muestra en la Figura 3.4.7.



(a) Donde BN es la amina terciaria.



(b)



(c)

Figura 3.4.7: Estructura del complejo ácido láctico-amina. a) complejo 1:1, b) complejo 2:1, c) complejo 3:1 (Wasewar y col., 2004).

Los diferentes diluyentes y aminas solvatan los diferentes complejos en diferentes grados, cambiando así los coeficientes de actividad. En general, cuanto mayor es la acidez ionizante del ácido, medida por el pK_a , más favorece a la extracción. Se puede decir que la fuerza de solvatación del complejo por el diluyente disminuye en el siguiente orden:

Alcohol \succ nitrobenceno \succ hidrocarburo halogenado donante de protones \succ cetona \succ aromático halogenado \succ benceno \succ alquil aromático \succ hidrocarburos alifáticos



Juang y Huang (1997) observaron la formación de tres complejos de ácido láctico empleando TOA. Además, se ha visto que el complejo 3:1 no se forma fácilmente debido a que la concentración de ácido láctico en la fase orgánica no es suficientemente alta. Esto se debe a que generalmente un caldo de fermentación contiene una baja concentración de ácido láctico <10 %, por lo que, sólo es posible que se formen complejos ácido láctico-amina 1:1 y 2:1.

Respecto a los diluyentes utilizados en este tipo de procesos, se ha observado que la Alamina 336 en cloroformo presenta una alta constante de complejación de equilibrio respecto a otros diluyentes (Wasewar y col., 2004). Sin embargo, el cloroformo no es un solvente seguro ya que esta prohibido en la mayoría de los laboratorios y no es aceptable en la industria de procesos. De manera similar, los éteres debido a su alta volatilidad y posible toxicidad además, de su naturaleza no biodegradable no son adecuados para este tipo de extracción. Por lo que, un diluyente polar puede ser un disolvente eficaz para la formación del complejo ácido-amina.

3.4.2.4. Termodinámica del Complejo Amina-Lactato

Dada la naturaleza exotérmica de la reacción de complejación y la disminución de la entropía de la misma, la cantidad de ácido láctico extraído disminuye con un aumento en la temperatura de extracción. Si se supone que la entalpía y la entropía de reacción son constantes en el rango de temperatura de relevancia para la práctica industrial, éstas se puedan determinar a partir de la constante de equilibrio dada la ecuación 3.4.24.

$$K = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (3.4.24)$$

donde:

ΔH : Cambio de entalpía de reacción (kJ/mol)

ΔS : Cambio de entropía de reacción (kJ/mol)

R : Constante de gas ideal ($kJ/molK$)

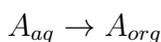
T : Temperatura (K)

Una gráfica de $\ln K$ vs $1/T$ da una línea recta en donde la pendiente es proporcional al cambio de entalpía de reacción y la intersección es proporcional al cambio de entropía.



3.4.2.5. Cinética

Doraiswamy y Sharma (1984) presentan una teoría de extracción acompañada de reacción química. Se han identificado cuatro regímenes de extracción acompañados de reacción (muy lento, lento, rápido e instantáneo) según los parámetros fisicoquímicos e hidrodinámicos. Cuando la reacción es reversible, el soluto tiene una concentración de equilibrio finito en el volumen y la fuerza motriz debe modificarse incorporando la concentración de equilibrio la extracción implica la separación del soluto disponible en la fase acuosa a la fase orgánica.



El soluto A, separado en la fase orgánica, se combina con el reactivo orgánico (amina), B, de acuerdo a la ecuación 3.4.25.



Wasewar y col. (2002a); Doraiswamy y Sharma (1984) encontraron que para una celda agitada el sistema pertenece al régimen rápido, en donde la extracción es acompañada de una rápida reacción química de orden general que ocurre en la película de difusión; proponen una expresión para este régimen dada por la ecuación 3.4.26. Se encontró que la reacción era de orden cero para la Alamina 336 y de primer orden para el ácido láctico.

$$R_A = [A^*] \sqrt{\frac{2}{m+1} D_A [A^*]^{m-1} [B_o]^n} \quad (3.4.26)$$

donde;

R_A : Velocidad específica de extracción de ácido láctico ($kmol/m^2s$).

$[A^*]$: Concentración del ácido láctico en el equilibrio ($kmol/m^3$).

$[B_o]$: Concentración inicial de la amina ($kmol/m^3$).

D_A : Difusividad del ácido láctico en el solvente (m^2/s).

m : orden de reacción.

n : especie.

3.4.2.6. Efecto de la Temperatura

Kertes y King (1986) han determinado que hay un efecto menor de la temperatura en el rango de 20-90 °C sobre el coeficiente de distribución del ácido láctico en disolventes como alcoholes,



cetonas y disolventes de éter sin amina. Tamada y col. (1990) también estudiaron el efecto de la temperatura en la extracción de ácido láctico empleando Alamina 336, determinaron que la constante de complejación de equilibrio disminuye con un aumento de la temperatura, es decir, la extracción disminuye al aumentar la temperatura. Las reacciones de complejación en la fase orgánica implican una reacción de transferencia de protones o formación de enlaces de hidrógeno por lo que, se espera que sean exotérmicas. Asimismo, la formación de complejos aumenta el orden del sistema y, por lo tanto, la entropía debe disminuir. Generalmente, se ha determinado que el efecto de la temperatura en la extracción de ácido láctico depende del diluyente y el extractor. Se podría decir que el efecto de la temperatura en la extracción de ácido láctico solo con diluyentes es muy bajo. Sin embargo, la extracción disminuye con un aumento de la temperatura cuando se usa un sistema de diluyente con amina (Wasewar y col., 2004).

3.4.2.7. Efecto del pH

Muchas fermentaciones funcionan mejor o sólo cuando el pH excede el pK_a , en el caso de la fermentación de ácido láctico se lleva a cabo con un $pK_a = 3.86$ y con un pH alrededor de 6 y 6.5 empleando declara que se compone de *Lactococcus lactis*. En condiciones en las que el pH excede el pK_a , la mayor cantidad del ácido láctico se encuentra disociado. La fermentación extractiva se ha utilizado con éxito para eliminar el producto inhibitor *in situ* y, por lo tanto, para aumentar la productividad del biorreactor. Sin embargo, la mayoría de los extractantes funcionan de manera eficiente solo a pH ácidos.

Los informes de la literatura indican que los valores óptimos de pH para la fermentación y extracción de ácido láctico son diferentes de acuerdo al agente de extracción. Choudhury y col. (1998) estudiaron los efectos del pH en la extracción de ácido láctico empleando TOA y Aliquat 336 en MIBK, octanol y líquido de parafina. Determinaron que la extracción se ve favorecida a un pH ácido para ambos extractantes. Sin embargo, no en todos los casos puede ocurrir esto, ya que al emplear TOA favoreció que el pH fuera ácido en la extracción del ácido láctico debido a la formación de la sal de amonio cuaternario, la cual es el primer paso de la extracción, Sin embargo, en el caso de la extracción con Aliquat 336, la extracción de ácido láctico se vio menos influenciada por el pH de la fase acuosa en comparación con la TOA. Es importante mencionar que existen diferentes mecanismos de transporte en la extracción de AL. Si se extrae el AL reactivamente, el pH no es una variable que se vea afectada durante el proceso. Sin embargo, el ácido libre puede ser transferido lo que pudiera ocasionar que la fermentación se acidula, requiriendo que el proceso cuente con un control de pH .

3.4.3. Procesos con Membranas

En aplicaciones de separación, el objetivo de una membrana es permitir que un componente de una mezcla permee libremente la membrana, a la vez que impide la penetración de otros componentes. La propiedad clave que debe ser aprovechada en este tipo de tecnología es la capacidad de controlar la velocidad de permeación de una especie química a través de la membrana. En este sentido, una membrana es una interfaz discreta y delgada que modera la penetración de especies químicas en contacto con ella. Esta interfaz puede ser molecularmente homogénea, es decir, completamente uniforme en composición y estructura o puede ser heterogénea, en la cual su composición y estructura varía (Baker, 2012). Los principales tipos de membrana se muestran esquemáticamente en la Figura 3.4.8.

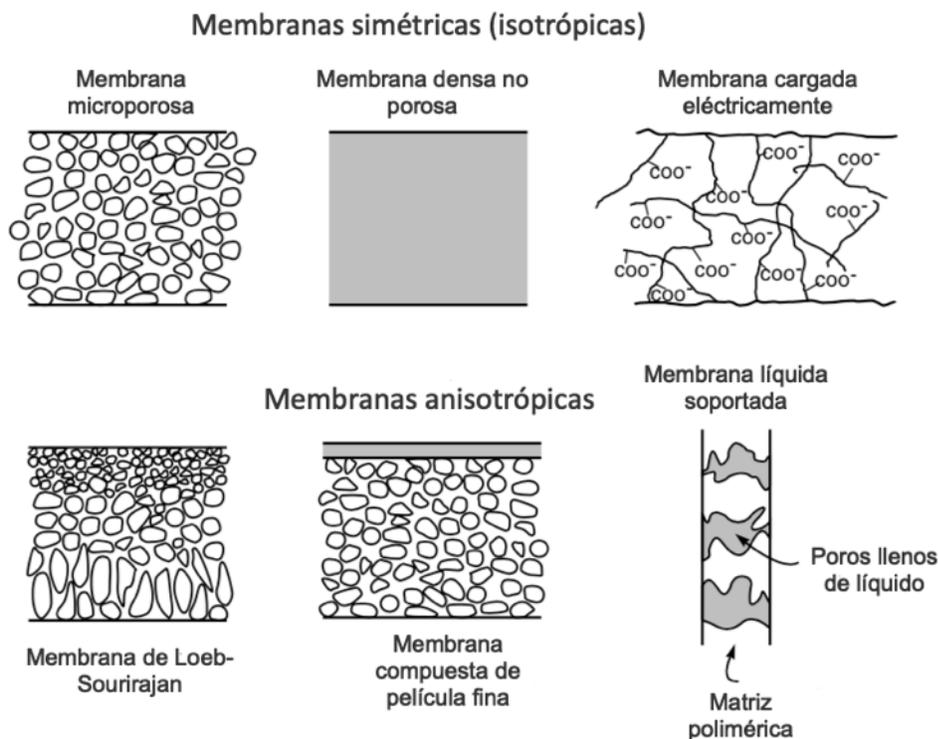


Figura 3.4.8: Principales tipos de membranas (Baker, 2012).

Los cuatro procesos industriales desarrollados de separación de membranas en los que se aplican las membranas presentadas en la Figura 3.4.8 son: microfiltración, ultrafiltración, osmosis inversa y electrodiálisis.

Sin embargo, este trabajo se enfoca al uso de membranas cargadas eléctricamente o mejor conocidas como de intercambio iónico debido a que se propone emplear un proceso de electrodiálisis para la recuperación de ácido láctico del caldo de fermentación.



3.4.3.1. Membranas de Intercambio Iónico

Este tipo de membranas se emplean en una serie de procesos que son bastante diferentes en su concepto básico, su aplicación práctica y su relevancia técnica. Sin embargo, en todos estos procesos las membranas que llevan cargas eléctricas se utilizan para controlar el transporte de especies iónicas y para separarlas selectivamente de una mezcla con componentes neutros. Según su aplicación, los procesos de separación por membrana de intercambio iónico se pueden clasificar en tres categorías principales:

1. Procesos de separación de masa, como la electrodiálisis, diálisis por difusión, diálisis de Donnan y electrodiálisis con membranas bipolares.
2. Procesos de síntesis química como la electrólisis cloroalcalina y la producción de hidrógeno y oxígeno por electrólisis del agua.
3. Procesos de conversión y almacenamiento de energía, como celdas de combustible y baterías eléctricas.

Todos los procesos de separación de membrana de intercambio iónico se basan en el mismo principio fundamental, que es el acoplamiento del transporte de cargas eléctricas, es decir, cationes y aniones a través de una membrana selectiva debido a un gradiente de potencial eléctrico generado por una corriente eléctrica.

Los componentes clave en el proceso de electrodiálisis y los procesos relacionados son las membranas de intercambio iónico que se asemejan a resinas de intercambio iónico altamente hinchadas en forma de lámina. Hay dos tipos diferentes de membranas de intercambio iónico:

- **Membranas de intercambio catiónico (MIC):** las cuales contienen grupos cargados negativamente fijados a la matriz del polímero.
- **Membranas de intercambio aniónico (MIA):** las cuales contienen grupos cargados positivamente fijados a la matriz del polímero.

En una membrana de intercambio catiónico, las cargas negativas fijas están en equilibrio eléctrico con cationes móviles en los intersticios del polímero tal como se indica en la Figura 3.4.9, la cual muestra esquemáticamente la matriz de una membrana de intercambio catiónico con aniones fijos y cationes móviles, este último se denominan como contra-iones. Los aniones móviles se conocen como co-iones, y no están completamente excluidos de la matriz polimérica debido a su carga eléctrica que es idéntica a la de los iones fijos. Este tipo de exclusión se le conoce como exclusión de Donnan (Strathmann, 2004).

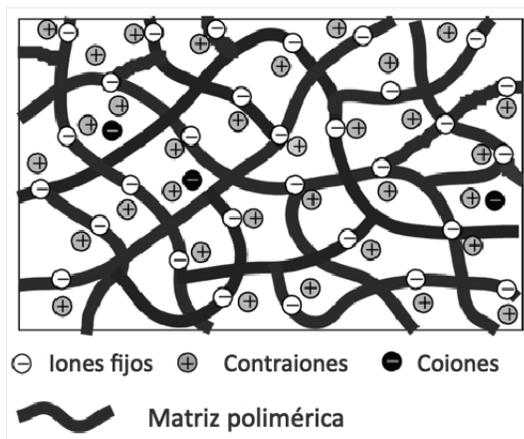


Figura 3.4.9: Estructura de una membrana de intercambio catiónico (Strathmann, 2004).

Debido a que la exclusión de Donnan no es 100 % efectiva y a que la membrana siempre debe ser eléctricamente neutra, una membrana de intercambio de cationes puede permitir la transferencia de cationes y de aniones. Sin embargo, esta condición depende en gran medida de la capacidad de intercambio de la membrana. En este sentido, la selectividad de las membranas de intercambio iónico resulta de la exclusión de los co-iones de la fase de la membrana (Prado-Rubio y col., 2009).

Por otra parte, las membranas de intercambio iónico se clasifican como ácido fuerte y base fuerte, o ácido débil y membrana base débil según el grado de disociación del grupo cargado fijo en una solución acuosa. Las membranas de ácido fuerte contienen ácido sulfónico como grupos cargados mientras que en membranas de ácido débil, el ácido carboxílico es el grupo que transporta la carga. Las aminas cuaternarias y terciarias son las cargas fijas en las membranas de intercambio catiónico de base fuerte y débil, respectivamente. Dentro de las propiedades más deseadas en las membranas de intercambio iónico se encuentran:

- Alta selectividad.
- Baja resistencia eléctrica.
- Buena estabilidad mecánica.
- Alta estabilidad química y térmica.

Actualmente, muchas de las membranas disponibles en el mercado cumplen con la mayoría de estos requisitos. Cabe mencionar, que las membranas de intercambio aniónico a menudo muestran una menor estabilidad en soluciones alcalinas fuertes respecto a las membranas de intercambio catiónico.



3.4.3.2. Electrodialisis

Las membranas de intercambio iónico se utilizan en varios procesos de separación. Sin embargo, uno de los procesos más importantes en donde se emplean es la electrodiálisis (ED). En un sistema de electrodiálisis, las membranas aniónicas y catiónicas se forman en disposición alternadas entre un ánodo y un cátodo para formar celdas individuales construida sobre el principio de placa y marco. Una celda consiste en un volumen con dos membranas adyacentes (Baker, 2012).

Si una solución iónica, tal como una solución salina acuosa, se bombea a través de estas celdas y se establece un potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo, los cationes cargados positivamente migran hacia el cátodo y los aniones cargados negativamente hacia el ánodo. Los cationes pasan fácilmente a través de la membrana de intercambio catiónico cargada negativamente, pero son retenidos por la membrana de intercambio aniónico cargada positivamente. Del mismo modo, los aniones con carga negativa pasan a través de la membrana de intercambio aniónico y son retenidos por la membrana de intercambio catiónico. El resultado general de dicho proceso es un aumento en la concentración de iones en compartimentos alternativos, mientras que los otros compartimentos se agotan simultáneamente.

La solución agotada se conoce generalmente como diluido y la solución concentrada como salmuera o concentrado. Las fuerzas impulsoras para el transporte de iones en el proceso de electrodiálisis son la diferencia de concentración entre las soluciones de los compartimentos de diluido y concentrado de la pila y el potencial eléctrico aplicado entre el ánodo y el cátodo. En este sentido, un dispositivo compuesto de celdas individuales en series alternas con electrodos en ambos extremos se conoce como una pila de electrodiálisis (Strathmann, 2004).

El proceso se usa ampliamente para eliminar los iones disueltos del agua tal y como se presenta en la Figura 3.4.10. El par de celdas es una unidad que se repite en una pila de electrodiálisis.

Aunque hay muchos componentes necesarios para el funcionamiento correcto y eficiente de una planta de electrodiálisis, como la fuente de alimentación eléctrica, las bombas y los dispositivos de control y monitoreo, la pila es el elemento clave de este sistema.

La electrodiálisis se puede resumir como un tipo de tecnología que organiza membranas de intercambio iónico (catiónicas y aniónicas) en un campo de corriente continua tal y como se presenta en la Figura 3.4.10. En particular, hay al menos cuatro elementos que complementan una pila de electrodiálisis:

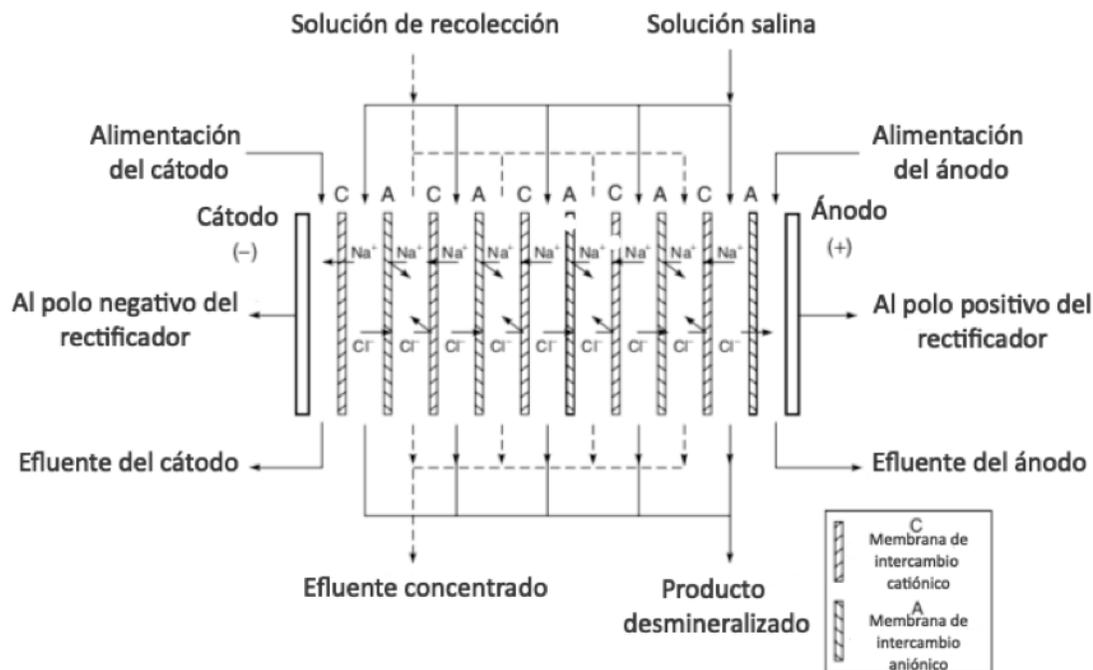


Figura 3.4.10: Esquema de una pila de electrodiálisis de placa y marco (Baker, 2012).

1. **Suministro de corriente continua:** esta demuestra ser un medio eficaz para reforzar el transporte de iones, es decir, propiciar a que los cationes y los aniones migren hacia el cátodo y al ánodo, respectivamente.
2. **Electrodos:** Las reacciones de óxido-reducción en el cátodo y el ánodo realizan la transformación de la conducción iónica a la conducción de electrones, y de este modo proporcionan la fuerza impulsora original para la migración de iones. Con respecto a las reacciones redox metálicas, es probable que se produzca una deposición de metal en la superficie de los cátodos.
3. **Membranas de intercambio iónico:** existen tres tipos de membranas de intercambio iónico que pueden ser aplicadas a la electrodiálisis por separada o en combinación. Las membranas selectivas de catión y anión son bien conocidas por obstaculizar el paso de los co-iones (aniones y cationes, respectivamente) debido al principio de exclusión de Donnan. Por otra parte, el otro tipo de membrana de intercambio iónico que se emplea en pilas de electrodiálisis es la membrana bipolar, que está compuesta de una capa selectiva de cationes y una capa selectiva de aniones, pero tiene funciones diferentes respecto a las membranas monopolares. En la actualidad, se ha informado que dos tipos de disolventes se disocian en las membranas bipolares: agua (H_2O) y metanol (CH_3OH). Se dividen en H^+ y OH^- y H^+ y CH_3O^- , respectivamente. Además, el



empleo de este tipo de membranas genera una menor caída de voltaje, ahorro de espacio y su instalación y operación son más sencillas así como la inversión del capital es menor.

4. **Disolventes y electrolitos:** Los solventes provocan un continuo transporte de iones al llenar el espacio entre los electrodos y las membranas requeridas, mientras que los electrolitos son los portadores entre el cátodo y el ánodo. La solubilidad de las sales o electrolitos en disolventes es crítica para la resistencia eléctrica, y por lo tanto, para el consumo de energía de las pilas de electrodiálisis. En algunos casos, los solventes son el material de alimentación necesario para que funcionen las membranas (Huang y col., 2007).

La electrodiálisis se usa principalmente hoy en día para la desalinización de soluciones salinas, ya sea para producir salmueras concentradas y aguas desmineralizadas para uso industrial, o agua potable principalmente de fuentes de agua salobre. Aunque, la desalinización de agua no es de ninguna manera la única aplicación significativa.

Estímulos por el desarrollo de nuevas membranas de intercambio iónico con mayor selectividad, menor resistencia eléctrica y mejores propiedades térmicas, químicas y mecánicas han hecho posible que la electrodiálisis pueda aplicarse especialmente en la industria de alimentos, medicamentos y procesos químicos, así como en biotecnología y tratamiento de aguas residuales. En muchas aplicaciones, la electrodiálisis compite directamente con otros procesos de separación, como la destilación, el intercambio iónico, la ósmosis inversa y diversos procedimientos cromatográficos.

En particular, la electrodiálisis puede aplicarse como alternativa a los procesos habituales de tratamiento final de proceso para la recuperación de productos de alto valor agregado. Por ejemplo, las aguas residuales producidas en gran cantidad durante la elaboración del queso, pueden ser fermentadas para producir ácido láctico. Como se ha comentado el interés por la producción de ácido láctico está creciendo debido a su gran potencial en la fabricación de envases biodegradables (Huang y col., 2007).

Entre otros procesos, la electrodiálisis y modificaciones resulta prometedora para la recuperación de ácido láctico del caldo de fermentación debido a que es una operación unitaria respetuosa con el medio ambiente la cual requiere que su diseño supere los inconvenientes del proceso de fermentación de ácido láctico, tal como la baja productividad del ácido y el costoso del procesamiento posterior del caldo de fermentación (Prado-Rubio, 2010).



3.4.3.3. Transporte en Membranas de Intercambio Iónico

En la electrodiálisis y los demás procesos de separación que utilizan membranas de intercambio iónico, el transporte de componentes se produce generalmente bajo las fuerzas motrices de los gradientes de concentración y de potencial eléctrico. Si se considera un electrolito como el Na^+Cl^- completamente ionizado en soluciones diluidas, la cantidad total de energía transportada por segundo a través de un plano de 1 cm^2 de área puede ser estimada como se presenta en la ecuación 3.4.27.

$$\frac{I}{F} = c^+(u)(+e) + c^-(-\nu)(-e) = ce(u + \nu) \quad (3.4.27)$$

Donde c^+ representa la concentración de cationes de sodio y c^- es la concentración de aniones de cloruro. La velocidad de los cationes en un campo de fuerza aplicado externamente, es u (cm/s) mientras que la velocidad de los aniones que se miden en la misma dirección es $-\nu$ (cm/s). Cada catión lleva carga protónica ($+e$) y cada anión lleva una carga electrónica ($-e$). I es la corriente y F es la constante de Faraday para convertir el transporte de carga eléctrica en un flujo de corriente en amperios (Baker, 2012).

Número de Transporte

Por otra parte, se ha evidenciado que las fracciones de la corriente transportada por los aniones y cationes no necesariamente tienen que ser iguales. La fracción de la corriente total transportada por un ion en particular se conoce como el número de transporte de ese ion. Por lo tanto, el número de transporte para los cationes es t^+ y el número de transporte para los aniones es t^- (Baker, 2012). De ello se deduce la ecuación 3.4.28.

$$t^+ + t^- = 1 \quad (3.4.28)$$

Combinando las ecuaciones 3.4.27 y 3.4.28, el número de transporte de los cationes en un electrolito univalente se describe por la ecuación 3.4.29.

$$t^+ = \frac{c^+ue}{ce(u + \nu)} = \frac{u}{u + \nu} \quad (3.4.29)$$

De manera similar el número de transporte de los aniones se describe por la ecuación 3.4.30.

$$t^- = \frac{\nu}{u + \nu} \quad (3.4.30)$$



Los números de transporte para diferentes iones, incluso en soluciones acuosas, pueden variar en un amplio rango, reflejando los diferentes tamaños de los iones. Los iones con la misma carga que los grupos de carga fija en una membrana de intercambio iónico se excluyen de la membrana y por lo tanto, transportan una fracción muy pequeña de la corriente a través de la membrana. En estas membranas el número de transporte de los iones excluidos es muy pequeño, entre un valor de 0 y 0.05. En los iones con una carga opuesta a los grupos de carga fija impregnan la membrana libremente y transportan casi toda la corriente a través de la membrana. Los números de transporte de estos iones están entre 0.95 y 1.0. La diferencia en el número de transporte, es una medida de la permeabilidad relativa la cual permite lograr la separación empleando membranas de intercambio iónico.

En los procesos de transporte de intercambio iónico, la mayor parte de la separación se consigue manipulando la concentración. Cuando la membrana tiene cargas fijas, los iones contrarios de la misma carga tenderán a ser excluidos de la membrana. Como resultado, la concentración de iones de la misma carga se reduce, mientras que la concentración de iones de carga opuesta se incrementa. Esto hace que la membrana sea selectiva para los iones de la carga opuesta.

3.4.3.4. Transporte de Agua en Membranas de Intercambio Iónico

Transporte Osmótico

El transporte de agua a través de las membranas de intercambio iónico es causado por ósmosis y electroósmosis. El transporte de agua por ósmosis es el resultado de diferencias de concentración entre las dos soluciones separadas por la membrana. Por lo que respecta a la electroósmosis, se refiere al agua transportada en la capa de hidratación de los iones que migran a través de la membrana debido a un gradiente de potencial eléctrico. El transporte de agua por ósmosis se mide utilizando una celda de dos compartimentos, en el cual un compartimento contiene agua pura y el otro compartimento separado contiene una solución concentrada.

El cambio de volumen en los compartimentos se determina en función del tiempo en dos capilares horizontales conectados con los compartimentos como se presenta en la Figura 3.4.11, la cual ilustra la configuración experimental para determinar el transporte de agua por ósmosis.

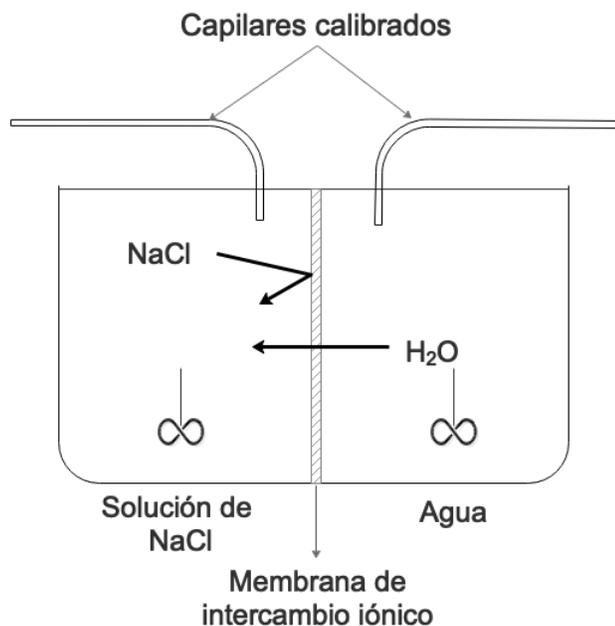


Figura 3.4.11: Esquema experimental para determinar el transporte de agua por ósmosis a través de una membrana de intercambio iónico (adaptado de Strathmann (2004)).

El flujo de agua desde la celda llena de agua hacia el compartimento con la solución se mide en los capilares dispuestos horizontalmente. Dado a que la presión osmótica es una función lineal de la concentración de una solución, el transporte osmótico del agua aumenta linealmente con la concentración de sal (Strathmann, 2004).

El transporte de agua por electro-ósmosis se expresa mediante un número de transporte en analogía al número de transporte de iones en las membranas y viene dada por la ecuación 3.4.31.

$$t_w = \frac{F \cdot N_w}{i} \quad (3.4.31)$$

En donde t_w es el número de transporte de agua a través de la membrana, F es la constante de Faraday, i es la densidad de corriente y N_w es el flux de agua expresado en moles por unidad de área y tiempo.

Transporte Electro-osmótico

En el caso de la medición del transporte de agua por electro-ósmosis, se aplica una corriente continua utilizando electrodos reversibles, es decir, electrodos de Ag/AgCl. Ambos compartimentos de la celda se llenan con una solución de prueba con la misma concentración.

El transporte de agua electro-osmótico de una membrana de intercambio catiónico es una función de la migración del catión y está determinado por el agua conectada al ion en su capa de hidratación.

El transporte de agua electro-osmótico a través de una membrana de intercambio catiónico debido a la migración de un ion Na^+ puede determinarse midiendo el cambio de volumen en los compartimentos de una celda de prueba con una solución de $NaCl$ como se presenta en la Figura 3.4.12.

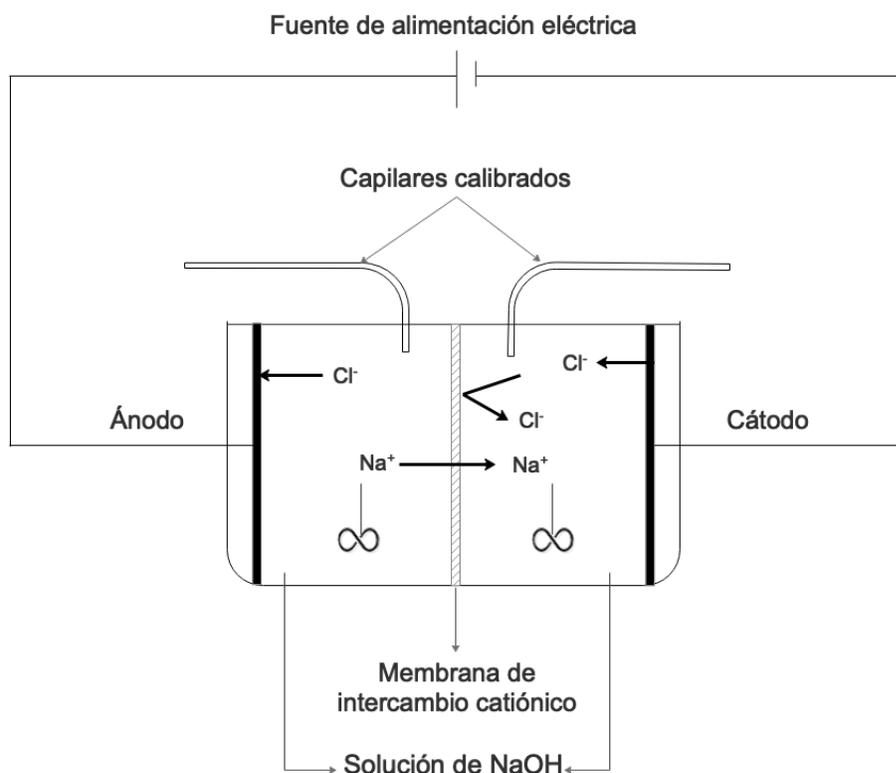
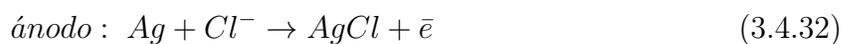
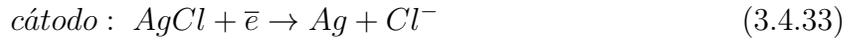


Figura 3.4.12: Esquema experimental para determinar el transporte de agua por electro-ósmosis a través de una membrana de intercambio catiónico (adaptado de Strathmann (2004)).

En la prueba se supone que la membrana es estrictamente semipermeable, es decir, sólo es permeable a los iones de Na^+ . El volumen de los compartimentos también se modifica por las reacciones de los electrodos. En el ánodo los iones Cl^- desaparecen y en el cátodo los iones se generan de acuerdo a las ecuaciones 3.4.32 y 3.4.33 , respectivamente.





El transporte electro-osmótico de agua se calcula a partir del cambio de volumen en los dos compartimentos de acuerdo con la ecuación 3.4.34:

$$\Delta V_F = \Delta_{tot} + \bar{V}_{AgCl} - \bar{V}_{ag} - V_{Cl^-} = t_{Na^+} \cdot n_w^{Na^+} \cdot \bar{V}_{Na^+} \quad (3.4.34)$$

Donde ΔV_{tot} y ΔV_F representan el cambio de volumen total y el cambio de volumen debido a la electroósmosis den la celda cuando se transportan las cargas eléctricas de 1 Faraday. \bar{V} es el volumen molar parcial de AgCl y Ag, t_{Na^+} es el número de transporte del ion Na^+ en la membrana y $n_w^{Na^+}$ es el número de moléculas de agua transportadas por el ion Na^+ .

El flux de agua transportada por electroósmosis se describe de acuerdo a la ecuación 3.4.35.

$$\Delta V_F = t_w^m \bar{V}_w \quad (3.4.35)$$

Donde t_w^m es el número de transporte de agua, ΔV_F es el flux de agua electro-osmótico y \bar{V}_w es el volumen molar parcial del agua.

El número de transporte de agua tiende a disminuir con un aumento en la concentración de sal en una solución. La razón principal de la disminución del número de transporte al aumentar la concentración de sal es la disminución de la permselectividad de la membrana al aumentar la concentración de sal, lo que conduce a un considerable transporte de co-iones en la dirección opuesta (Strathmann, 2004).

3.4.3.5. Transferencia de Masa en una Pila de Electrodiálisis

La transferencia de masa en un par de celdas de electrodiálisis compuesto por dos compartimentos unidos a cada lado por una membrana de intercambio aniónico y catiónico está determinado por un balance de masa, que postula que todos los componentes que se extraen de una solución de alimentación serán transferidos a la corriente de flujo de concentrado.

La Figura 3.4.13 presenta la transferencia de masa en un par de celdas en una pila de electrodiálisis en flujo en paralelo a través de láminas, en la cual se muestra dos compartimentos unidos por membranas de intercambio iónico. Por razones de simplicidad, se supone que las celdas individuales son de geometría idéntica y que los fluxes son corrientes paralelas en condiciones hidrodinámicas iguales. Este es el caso de la mayoría de las plantas de electrodiálisis comerciales. La razón principal en suponer que las pilas tienen celdas diluidas y concentra-



das con idéntica geometría y que ambos fluxes tienen la misma velocidad es obtener caídas de presión entre el concentrado y la solución diluida. Las diferencias de presión entre las corrientes de flujo pueden ocasionar inconvenientes en la pila de ED.

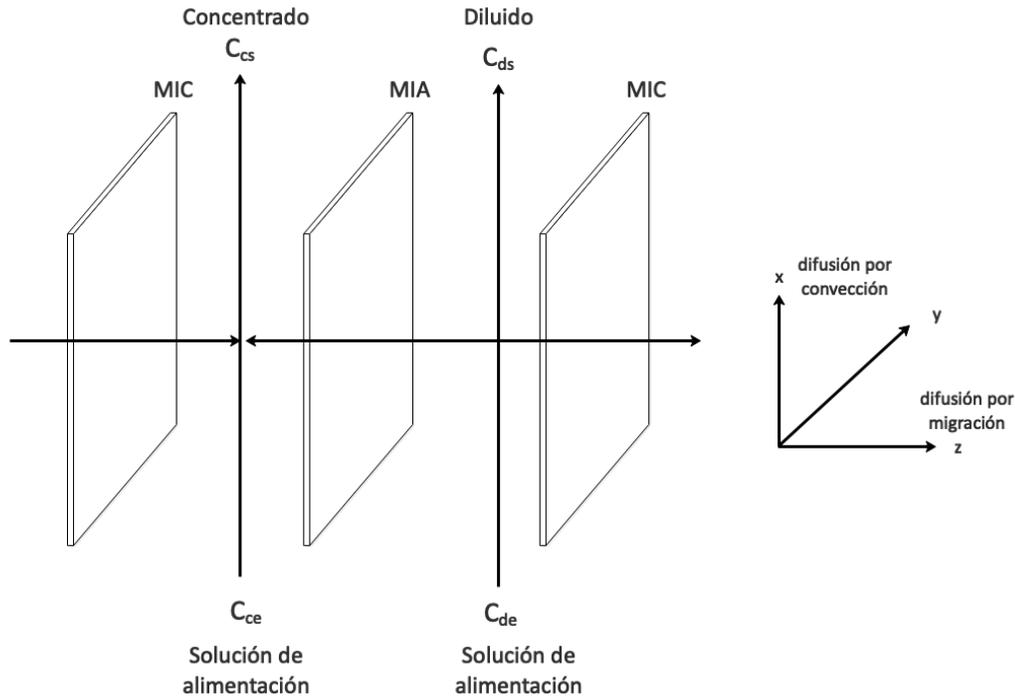


Figura 3.4.13: Esquema de la transferencia de masa en un par de celdas de una pila de ED debido a la difusión por convección y a la difusión por migración iónica (adaptado de Strathmann (2004)).

Dos soluciones de alimentación con concentraciones C_{de} y C_{ce} entran en los dos compartimentos de un par de celdas por la parte inferior y dejan un compartimento como diluido con una concentración C_{ds} y el otro como una solución concentrada con una concentración C_{cs} . Debido a un sistema eléctrico con un flujo de corriente perpendicular a la superficie de la membrana, es decir, en la coordenada z , las concentraciones de sal en los compartimentos van variando con el tiempo. Mientras que la solución fluye a través de los compartimentos en dirección de la coordenada x , se desarrolla un gradiente de concentración en la dirección x . El flux en la dirección x se determina por convección debido a un gradiente de presión hidrostática, y cualquier flux difusivo en la dirección x puede ser despreciado. El flux en la dirección z se origina debido a un gradiente de potencial eléctrico y a las diferencias de concentración entre las soluciones de diluido y concentrado. Los gradientes de concentración en las capas límite de la superficie de la membrana también proporcionan fluxes difusivos hacia la membrana en el diluido y hacia la solución a granel en el concentrado.

En condiciones de estado estable, todos los flujos son constantes. En resumen, se puede decir que la transferencia de masa en las membranas de intercambio iónico y en las soluciones de electrolitos es el resultado de gradientes en el potencial eléctrico y de concentración (Strathmann, 2004).

3.4.3.6. Polarización de la Concentración y Limitación de la Densidad de Corriente

Una corriente eléctrica que pasa a través de un par de celdas en una pila de ED se transporta en la solución tanto por cationes y aniones de acuerdo a sus números de transporte. Sin embargo, en las membranas de intercambio iónico, la corriente es transportada principalmente por contra-iones que tienen un número de transporte en la membrana muy cercano a 1. La separación en la ED es el resultado de diferencias en los números de transporte de los iones en solución y en las membranas de intercambio iónico.

A continuación, en la Figura 3.4.14 se presenta el transporte de iones en una celda de ED, en la que las soluciones de sal en los compartimentos formados entre las membranas de intercambio iónico se encuentran perfectamente mezclados.

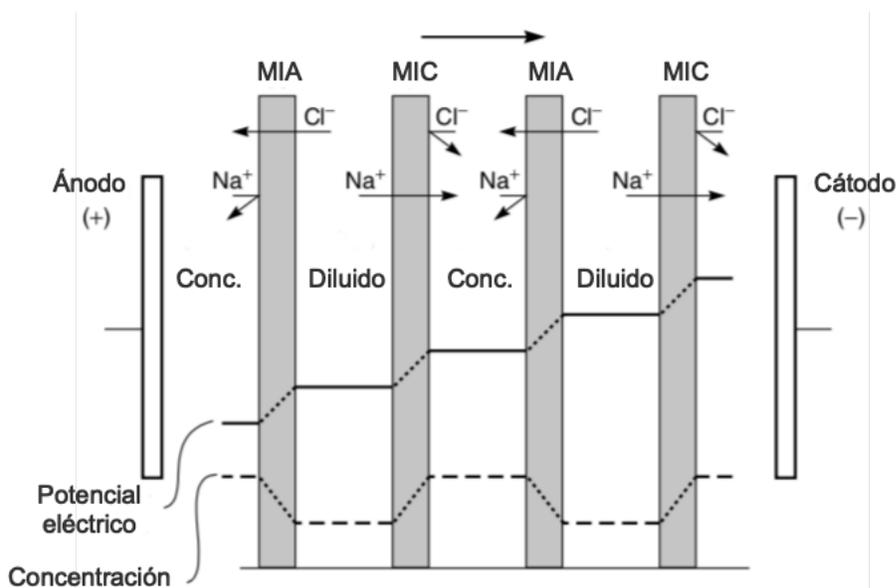


Figura 3.4.14: Esquema de los gradientes de concentración y potencial eléctrico en una celda de electrodiálisis perfectamente mezclada (Baker, 2012).

En la Figura 3.4.14 los iones de cloruro que migran a la izquierda impregnando fácilmente las membranas aniónicas que contienen grupos positivos fijos y son detenidos por las membranas catiónicas que contienen grupos negativos fijos.



De manera similar, los iones de sodio que migran a la derecha permean las membranas catiónicas, pero son detenidos por las membranas aniónicas. El resultado general es un aumento de la concentración de sal en los compartimentos alternativos, mientras que los otros compartimentos se agotan simultáneamente de sal. Asimismo, la Figura 3.4.14 muestra que la caída de potencial de voltaje causada por la resistencia eléctrica del aparato tiene lugar completamente a través de la membrana de intercambio iónico. Esto es el caso de una celda muy bien agitada, en la que las soluciones en los compartimentos son completamente turbulentas.

En una celda bien agitada, el flux de iones a través de las membranas y, por lo tanto, la productividad del sistema de ED se puede aumentar sin límite aumentando la corriente a través de la pila. Sin embargo, en la práctica la resistencia de la membrana es a menudo pequeña en proporción a la resistencia de los compartimentos llenos de solución, particularmente en el compartimento de diluido donde la concentración de iones que transportan la corriente es baja. En este compartimento, la formación de regiones carentes de iones junto a la membrana coloca un límite adicional en la corriente y por lo tanto, al flux de iones a través de las membranas. El transporte de iones a través de esta capa límite acuosa con agotamiento de iones generalmente controla el rendimiento del sistema de ED (Baker, 2012).

Densidad de Corriente Límite

La polarización de concentración controla el rendimiento de sistemas prácticos de ED. Debido a que los iones impregnan selectivamente a la membrana, la concentración de algunos de los iones en la solución inmediatamente adyacente a la superficie de la membrana se reduce significativamente en comparación con la solución a granel. A medida que el voltaje aumenta a través de la pila para aumentar el flux de iones a través de la membrana, la solución próxima a la superficie de la membrana se agota cada vez más de los iones permeables.

El agotamiento de la sal en la superficie de la membrana significa que una fracción creciente de la caída de voltaje se disipa en el transporte de iones a través de la capa límite en lugar de a través de la membrana. Por lo tanto, el consumo de energía por unidad de sal transportada aumenta significativamente. Se puede alcanzar un punto en el que la concentración de iones en la superficie de la membrana es cero. Esto representa la velocidad máxima de transporte de iones a través de la capa límite. La corriente a través de la membrana en este punto se denomina como densidad de corriente límite, es decir, corriente por unidad de área de membrana (mA/cm^2).



Una vez que se alcanza la densidad de corriente límite, cualquier aumento adicional en la diferencia de voltaje a través de la membrana no aumentará el transporte de iones o la corriente a través de la membrana. Generalmente, la energía extra suministrada se disipa por reacciones secundarias, como la hidrólisis y por otros efectos (Strathmann, 2004). La polarización de la concentración se puede controlar parcialmente haciendo circular las soluciones de sal a altas velocidades de flujo a través de los compartimentos. No obstante, aún cuando se mantiene un flujo muy turbulento en las celdas, se produce una polarización de concentración significativa.

Por otro lado, en la Figura 3.4.15 se presenta la formación de gradientes de concentración causados por el flujo de iones a través de una membrana de intercambio catiónico. Al igual que en el tratamiento de la polarización por concentración en otros procesos de membrana, la resistencia de la solución acuosa se modela como una fina capa límite de solución no agitada que separa la superficie de la membrana de la solución a granel bien mezclada. En la electrodiálisis el espesor de esta capa (δ) no agitada es generalmente de 20-50 μm . En esta capa se forman gradientes de concentración porque sólo una de las especies iónicas es transportada a través de la membrana. Esta especie se agota en la capa límite del lado de la alimentación y se enriquece en la capa límite del lado del permeado.

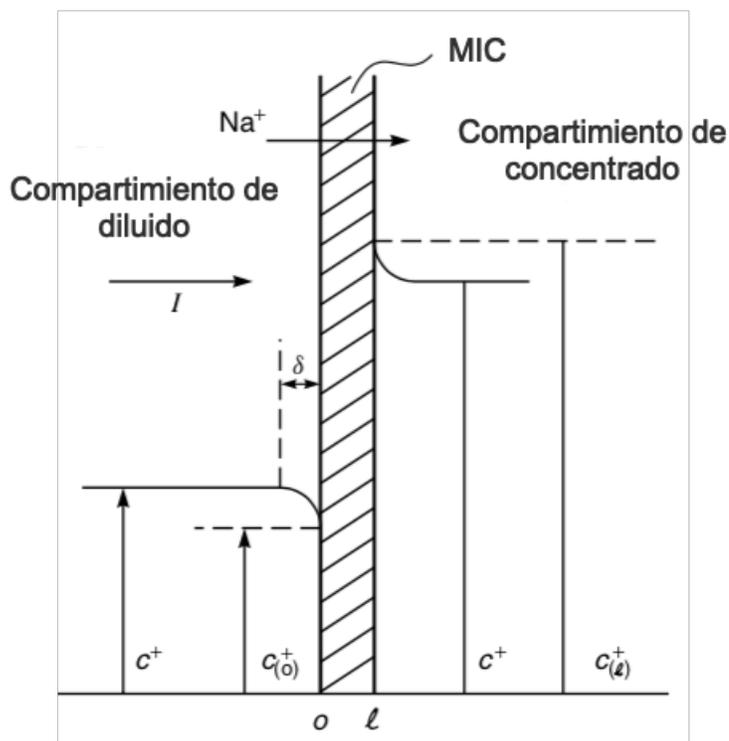


Figura 3.4.15: Esquema de los gradientes de concentración adyacentes a una MIC en una pila de electrodiálisis (Baker, 2012).



En la Figura 3.4.15 se muestra el gradiente de concentración de iones de sodio univalentes junto a una membrana catiónica. Gradientes exactamente equivalentes de aniones, como los iones de cloruro, se forman adyacentes a las membranas anionicas en la pila. El gradiente de iones que se forma en el compartimento de diluido se puede describir por la ley de Fick (ecuación 3.4.36) . Así la velocidad de difusión de los cationes a la superficie viene dada por:

$$J^+ = D^+ \frac{(c^+ - c_{(o)}^+)}{\delta} \quad (3.4.36)$$

Donde D^+ es el coeficiente de difusión del catión en el agua, c^+ es la concentración global del catión en la solución, y $c_{(o)}^+$ es la concentración del catión en la solución adyacente a la superficie de la membrana. La velocidad a la que los cationes se aproximan a la membrana mediante el transporte de electrolitos es t^+I/F . De ello se deduce que el flux total de iones (J^+) es la suma de estos términos y se expresa por la ecuación 3.4.37:

$$J^+ = \frac{D^+ (c^+ - c_{(o)}^+)}{\delta} + \frac{t^+I}{F} \quad (3.4.37)$$

El transporte a través de la membrana también se expresa como la suma de dos términos, uno debido a la diferencia de voltaje, y el otro debido a la difusión causada por la diferencia de concentraciones de iones en cada lado de la membrana. Por lo tanto, el flux de iones a través de la membrana esta dado por la ecuación 3.4.38.

$$J^+ = \frac{t_{(m)}^+ I}{F} + \frac{P^+ (c_{(o)}^+ - c_{(l)}^+)}{l} \quad (3.4.38)$$

donde P^+ es la permeabilidad de los cationes en una membrana de espesor l . La cantidad $P^+ (c_{(o)}^+ - c_{(l)}^+) / l$ es mucho menor que el transporte debido al gradiente de voltaje, por lo que las ecuaciones 3.4.37 y 3.4.38 se pueden combinar y simplificar para obtener la ecuación 3.4.39.

$$\frac{D^+ (c^+ - c_{(o)}^+)}{\delta} + \frac{t^+ I}{F} = \frac{t_{(m)}^+ I}{F} \quad (3.4.39)$$

Para una membrana de intercambio catiónico selectiva de iones $t_{(m)} \approx 1$, la ecuación 3.4.39 puede simplificarse aún más a la ecuación 3.4.40:

$$I = \frac{F}{1 - t^+} \cdot \frac{D^+}{\delta} (c^+ - c_{(o)}^+) \quad (3.4.40)$$



Es de importancia comentar que la ecuación 3.4.40 tiene un valor límite cuando la concentración del ión en la superficie de la membrana $c_{(o)}^+ \approx 0$. En este punto la corriente (I) alcanza su valor máximo, por lo que, la corriente límite se expresa por la ecuación 3.4.41:

$$I_{lim} = \frac{D^+ F c^+}{\delta(1 - t^+)} \quad (3.4.41)$$

Esta corriente límite (I_{lim}), es la corriente máxima que se puede emplear en un proceso de electrodiálisis. Si se excede el potencial requerido para producir esta corriente, la corriente adicional será transportada por otros procesos, tales como, el transporte de aniones a través de la membrana catiónica y, a potenciales más altos, por hidrógenos e iones hidroxilo formados por la disociación del agua. Ambos procesos indeseables consumen energía sin producir ninguna separación. Esto disminuye la eficiencia del proceso, es decir, la separación lograda por unidad de energía consumida. Además, el exceso de corriente provoca que el pH de las soluciones en los compartimentos comience a variar debido a la disociación del agua (Baker, 2012).

3.4.3.7. Eficiencia y Consumo de Energía

El factor clave que determina la eficiencia general del proceso de electrodiálisis es la energía consumida en la separación. El consumo de energía E en kilowatts, esta vinculada a la corriente I a través de la pila y la resistencia R de la pila mediante la ecuación 3.4.42.

$$E = I^2 R \quad (3.4.42)$$

La corriente teórica $I_{teórica}$ que se requiere para realizar la operación de separación es directamente proporcional al número de cargas transportadas a través de la membrana de intercambio iónico y se expresa por la ecuación 3.4.43.

$$I_{teórica} = z \Delta C F Q \quad (3.4.43)$$

Donde Q es la velocidad de flujo de alimentación, ΔC es la diferencia de concentración molar entre la solución de alimentación y las soluciones diluidas, z es la valencia de la sal, mientras que F es la constante de Faraday. Por lo tanto, el consumo teórico de energía ($E_{teórico}$) para lograr la separación se puede obtener sustituyendo la ecuación 3.4.43 en la ecuación 3.4.42.

$$E_{teórico} = V z \Delta C Q F \quad (3.4.44)$$



Donde V es el voltaje o la caída teórica de voltaje de la pila de electrodiálisis.

En las plantas comerciales de electrodiálisis la polarización de la concentración se controla haciendo circular las soluciones a través de los compartimentos a gran velocidad o también puede ser controlada con mallas que funcionan como mezcladores estáticos conocidos como *turbulence enhancers* (Prado-Rubio, 2010). Debido a que la energía eléctrica se usa para alimentar a las bombas de circulación de la solución de alimentación y producto, existe una compensación entre la energía ahorrada debido a la mayor eficiencia de la pila de electrodiálisis y la energía consumida por las bombas. La mayoría de los sistemas de electrodiálisis están relacionados con la dificultad de controlar la polarización de la concentración.

Asimismo, otros factores que ocasionan ineficiencias en una pila de electrodiálisis son:

1. Las membranas de intercambio iónico no son completamente semipermeables, es decir, que se puede producir una fuga de co-iones de la misma carga que la membrana. Este efecto es generalmente insignificante a bajas concentraciones de la solución de alimentación, pero puede ser grave en concentraciones altas.
2. Los iones que atraviesan la membrana transportan moléculas de agua en una capa de hidratación. Además, de que puede producirse un transporte osmótico de agua desde los compartimentos diluidos a los compartimentos concentrados.
3. Una parte de la corriente eléctrica puede ser transportada por el colector de la pila, sin pasar por la celda de la membrana. Sin embargo, los nuevos diseños hacen que las pérdidas de energía debido a este factor sean insignificantes.

Capítulo 4

Metodología

En la Figura 4.0.1 se presenta la metodología utilizada para el desarrollo de este trabajo. En las siguientes secciones se describe a detalle cada uno de los casos de estudio analizados en este trabajo.

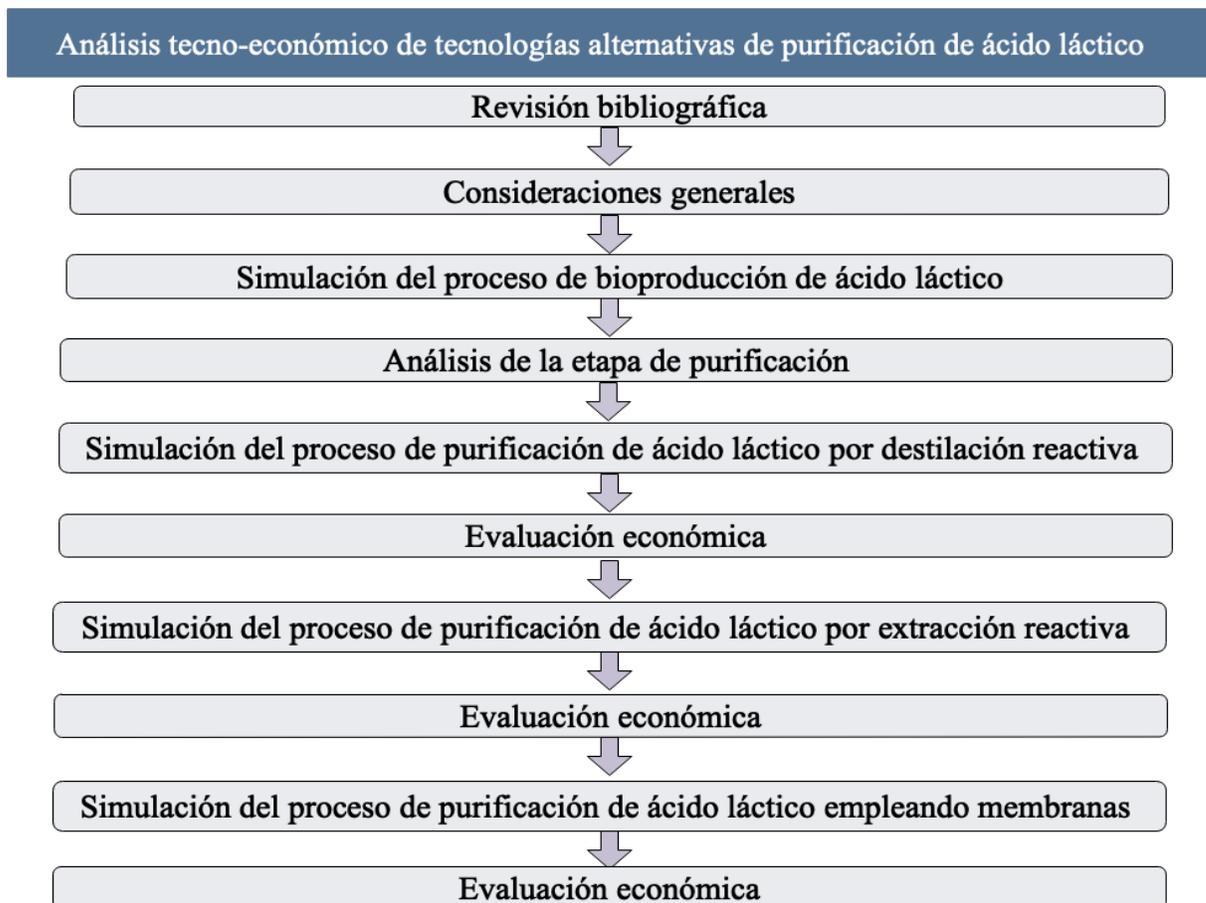


Figura 4.0.1: Metodología.



4.1. Consideraciones Generales

Para este análisis se considera una base de cálculo de 28,887 kg/h de bagazo de caña, el cual se obtiene de la industria azucarera y es considerado como un tipo de biomasa lignocelulósica. Esta capacidad de planta se determinó anteriormente por Morales-Rodríguez y col. (2015) para la producción de biobutanol a partir de bagazo de caña, el cual sería mezclado con gasolina para satisfacer una parte de la demanda de este combustible en México. La composición del bagazo de caña que se ha utilizado para el diseño y simulación de este proceso se presenta en la Tabla 4.1.1.

Tabla 4.1.1: Composición del bagazo de caña.

Componente	% p/p
Celulosa	68.21
Lignina	29.19
Xilano	2.59

Para el análisis y diseño de este proceso han sido utilizadas herramientas computacionales tales como el simulador comercial de procesos Aspen Plus® v.8.8 y Matlab.

El proceso de bioproducción de ácido láctico propuesto en este trabajo ha sido desarrollado basándose en trabajos anteriores. Por ejemplo, la bioproducción que incluye las etapas de pre-tratamiento y la hidrólisis enzimática se tomaron de un estudio previo de Morales-Rodríguez y col. (2016), la sección de fermentación se basó en un extensión realizada por Méndez-Alva y col. (2018). Mientras que las etapas de separación y purificación se han basado de los estudios de Pérez-Cisneros y col. (2015) y Su y col. (2013).

Es de importancia mencionar que el método de convergencia utilizado en la simulación de los equipos es “Wegstein”; mientras que el método de convergencia empleado para las especificaciones de diseño de los equipos es “Secant”.

4.2. Selección del Modelo Termodinámico

Para el modelado de este proceso ha sido necesario seleccionar un modelo termodinámico para predecir las propiedades fisicoquímicas de los componentes, los equilibrios entre fases y las interacciones de los componentes empleados en la simulación. Estudios anteriores a este trabajo (Méndez-Alva y col., 2018; Pérez-Cisneros y col., 2015) y el diagrama de Carlson (Carlson, 1996), el cual considera la polaridad de los componentes, equilibrios de fases, temperaturas y presiones de operación del proceso, sugieren utilizar los modelos termodinámicos



NRTL y Hayden-O'Connell para describir apropiadamente la fase líquida y la fase vapor, respectivamente. Además, los parámetros del modelo NRTL han sido obtenidos de la base de datos del Laboratorio Nacional de Energía Renovable (NREL) (Wooley y Putsche, 1996).

4.3. Proceso de Bioproducción de Ácido Láctico

Como ya se ha comentado la bioproducción de ácido láctico ha generado un gran interés debido a su uso potencial como materia prima en la producción del polímero biodegradable ácido poliláctico. Además, la producción fermentativa de ácido láctico es atractiva debido a la posibilidad de utilizar materias primas baratas de polisacáridos como el almidón o la celulosa. Estos recursos renovables no aportan ninguna contribución significativa de dióxido de carbono a la atmósfera, como lo hacen los recursos de origen fósil.

El ácido láctico existe como dos isómeros ópticos $L(+)$ láctico y $D(-)$ láctico. Sin embargo, la industria química prefiere al isómero $L(+)$ puro debido a que el isómero $D(-)$ causa trastornos en el metabolismo humano al ser consumido en exceso (Huang y col., 2007). En este sentido, la bioproducción de ácido láctico se prefiere ya que puede enfrentar con este inconveniente, es decir, se puede elegir la cepa de bacterias de ácido láctico (BAL) para emplearlas en el proceso produciendo solo uno de los isómeros ópticamente puros del ácido láctico, en su preferencia el isómero $L(+)$.

En la Figura 4.3.1 se presenta el proceso de bioproducción de ácido láctico basado en trabajos previos. El diseño de las etapas de bioproducción de ácido láctico han sido propuestas por Morales-Rodríguez y col. (2016); Pérez-Cisneros y col. (2015); Méndez-Alva y col. (2018). Mientras que el análisis y el diseño de las etapas de purificación y separación han sido propuestas en este trabajo.

En general la propuesta del proceso cuenta con las siguientes etapas:

1. Pretratamiento
2. Neutralización y producción de nutrientes
3. Hidrólisis enzimática
4. Inoculación
5. Fermentación
6. Separación y purificación



Cabe mencionar que las etapas de bioproducción de ácido láctico se describirán brevemente debido a que Méndez-Alva y col. (2018) han presentado y analizado dichas etapas de forma más detallada en un trabajo anterior. En este sentido, es importante comentar que el enfoque de este trabajo es sobre el análisis y la evaluación de las etapas de purificación.

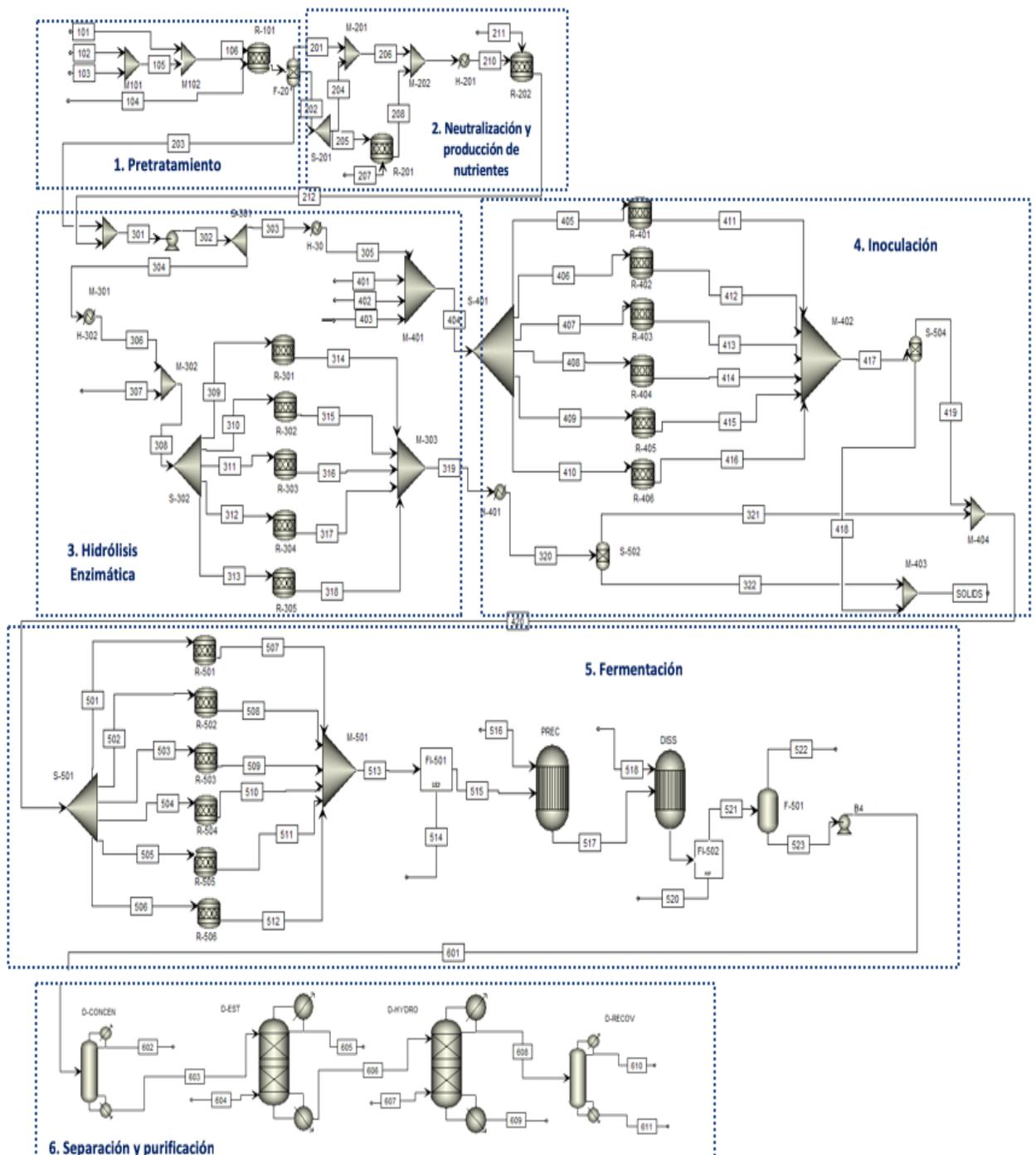


Figura 4.3.1: Diagrama de flujo para la producción de ácido láctico a partir de bagazo de caña.



4.3.1. Pretratamiento

El proceso comienza con la alimentación del bagazo de caña (101), el cual presenta una composición de celulosa (68.21 % p/p), lignina (29.19 % p/p) y xilano (2.59 % p/p) y con una humedad del 50 % en peso. Esta corriente se mezcla con una corriente de ácido sulfúrico diluido (6 % p/p) (105). La mezcla es llevada hasta las condiciones de la hidrólisis (120 °C y 12 atm) mediante un flujo de vapor de alta presión (104). Posteriormente la corriente (106) pasa un reactor (R-101) para llevar a cabo la descomposición de la matriz lignocelulósica y producir glucosa y xilosa.

El flujo que sale del reactor R-101 es una mezcla de tres fases; líquido, sólido y vapor, por lo que el flujo debe ser expandido por un separador flash para propiciar la separación de fases y de esta manera dar como resultado una corriente en suspensión (202), que contiene los componentes sólidos lignocelulósicos disueltos y una corriente (201) que presenta una fracción vapor. La corriente 202 se divide en las corrientes 204 y 205, la corriente 205 contiene el 2 % del flujo total de la corriente 202. Posteriormente, la corriente 205 pasa un reactor (R-201) junto con la corriente (207) la cual contiene amoníaco para aprovechar el ácido diluido contenido en la corriente 205 y producir sulfato de amonio el cual se utilizará como fuente de nitrógeno para el crecimiento y reproducción del microorganismo. La reacción en el reactor R-201 se lleva a cabo a 1 atm y 50 °C, tendiendo una conversión del 89 % de ácido sulfúrico (Méndez-Alva y col., 2018).

4.3.2. Neutralización y Producción de Nutrientes

La corriente de salida del Reactor R-201 se mezcla con el resto del vapor y líquido proveniente del mezclador M-201. La corriente 209 pasa a un intercambiador de calor H-201 para enfriar la mezcla hasta una temperatura de 25 °C y poder neutralizar el ácido. La corriente pasa a través de un reactor de neutralización R-202 empleando hidróxido de sodio (211). La reacción de neutralización que se da en el reactor R-202 se presenta en la ecuación 4.3.1.

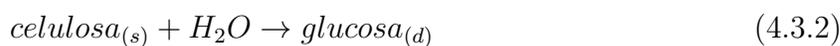


La corriente neutralizada (212) se mezcla (M-301) con la corriente de sólidos (203). El flujo de sólido-líquido (302) es dividido para generar dos corrientes, el 10 % del flujo (303) es enviado a la sección de inoculación, mientras que el 90 % del flujo restante (304) se envía a la etapa de hidrólisis enzimática. Para acondicionar a ambas corrientes es necesario el empleo de los intercambiadores de calor H-301 y H-302, respectivamente.



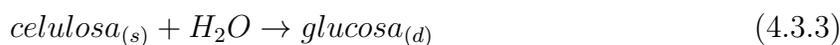
4.3.3. Hidrólisis Enzimática

Para la etapa de la hidrólisis enzimática la corriente (306) que contiene celulosa y nutrientes para el microorganismo es mezclada con una corriente de enzimas diluidas (307) para posteriormente llevar a cabo el tratamiento enzimático mediante una serie de reactores (R-301-R-305). La relación de alimentación de la enzima debe ser 20 mg por 1 g de celulosa; y la dilución deber ser 30 % de enzima y 70 % de agua. Los reactores de la etapa de hidrólisis enzimática convierten la celulosa a glucosa con una conversión del 66 %. La reacción que se considera en la etapa de hidrólisis enzimática esta representada por la ecuación 4.3.2.



4.3.4. Inoculación

La corriente 303 que se dirige a la etapa de inoculación debe alcanzar una temperatura de 37 °C por medio de un intercambiador de calor H-301, posteriormente la corriente es mezclada con una solución diluida de la enzima (401-402), y con una porción de amonio como fuente de nitrógeno para el crecimiento del microorganismo (403). La mezcla (404) pasa a los reactores de inoculación (R-401-R-406) para liberar moléculas de glucosa de la porción de sólidos que contiene esta corriente. Cabe mencionar que la relación de enzima/glucosa es la misma que en la etapa de hidrólisis enzimática (Méndez-Alva y col., 2018). Las reacciones que ocurren en esta etapa son representadas por las ecuaciones 4.3.3 y 4.3.4, respectivamente.



4.3.5. Fermentación

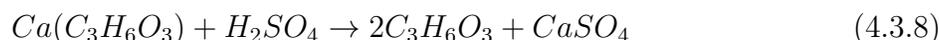
Las corrientes 320 y 417 que son ricas en azúcares fermentables son enviadas a separadores sólido-líquido (S-504 y S-502), respectivamente. La fase líquida de la corriente (420) es enviada a la etapa de fermentación, mientras que la fase sólida (323) puede ser aprovechada en un proceso de combustión para la generación de energía. La corriente (420) que es rica en azúcares fermentables: glucosa y xilosa es alimentada a los fermentadores (R-501-R-506) para llevar la conversión de la glucosa y la xilosa a ácido láctico a condiciones suaves de temperatura y presión (30 °C y 1 atm) en donde la conversión de glucosa a ácido láctico



(equ.4.3.5) es del 80 % mientras que la conversión de xilosa a ácido láctico (equ.4.3.6) es del 60 %.



La corriente de salida de los reactores de fermentación (513) pasa a un proceso de filtración convencional para remover las impurezas de biomasa (F1), una vez que se eliminan las impurezas de la corriente, el ácido láctico de la corriente (515) es precipitado en forma de lactato de calcio agregando una solución de hidróxido de calcio al 15 % en peso. Posteriormente la corriente 517 que contiene el lactato de calcio debe pasar a un proceso de hidrólisis agregando ácido sulfúrico al 15 % para obtener nuevamente ácido láctico y sulfato de calcio (yeso) como subproducto (Méndez-Alva y col., 2018). Las reacciones que se dan en estas etapas se presentan en las ecuaciones 4.3.7 y 4.3.8, respectivamente



La corriente (521) contiene el caldo de fermentación rico en ácido láctico y libre de impurezas y otros compuestos químicos pasa a las etapas de purificación.

4.4. Separación y Purificación

En el proceso convencional de separación de ácido láctico, el caldo de fermentación se neutraliza con carbonato de calcio. El caldo que contiene lactato de calcio se filtra para eliminar residuo celular, se trata con carbón, se decolora, se evapora y se acidifica con ácido sulfúrico para producir ácido láctico y sulfato de calcio soluble. El ácido láctico puro se obtiene además por esterificación, hidrólisis y destilación (Datta y Henry, 2006). Sin embargo, este proceso presenta muchos inconvenientes tales como, se la producción de una gran cantidad de sulfato de calcio (yeso) como subproducto y un alto consumo de ácido sulfúrico.

Por lo tanto, en este trabajo se han analizado otras tecnologías de separación de ácido láctico tales como, destilación reactiva, extracción reactiva y electrodiálisis debido a que

estos procesos de separación prometen ser más económicos y energéticamente más eficientes en comparación con los procesos tradicionales de separación.

4.4.1. Destilación Reactiva

El proceso de purificación comienza después de las etapas de filtración y precipitación de ácido láctico. La corriente (601) que alimenta al tren de separación presentado en la Figura 4.3.1, presenta una composición de 0.7 y 0.3 fracción masa de agua y ácido láctico, respectivamente. En términos de flujo másico la corriente de alimentación tiene un flujo másico de 47,450 kg/h de ácido láctico en solución.

Para la purificación de ácido láctico por destilación reactiva se ha propuesto utilizar el esquema de separación propuesto por Su y col. (2013) presentado en la Figura 4.4.1. Tal esquema de separación requiere de cuatro secciones: preconcentración, esterificación, hidrólisis y la recuperación del alcohol. Las columnas de destilación que se presentan en la Figura 4.4.1 han sido modeladas con el módulo RADFRAC de Aspen Plus.

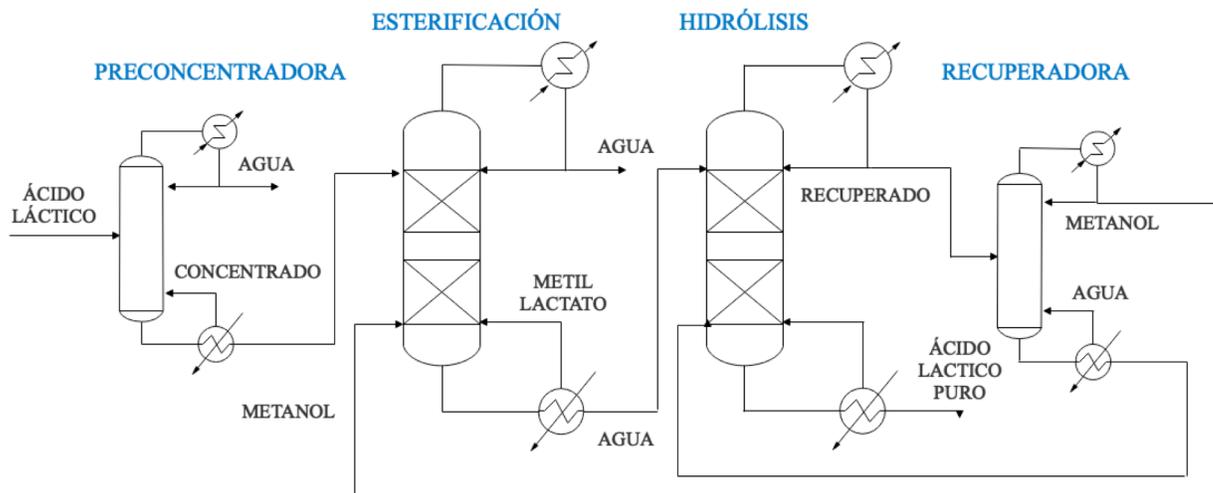


Figura 4.4.1: Esquema general de la purificación de ácido láctico por destilación reactiva.

4.4.1.1. Columna Preconcentradora

La columna preconcentradora se encarga de eliminar el exceso de agua que contiene la corriente de alimentación a la columna (601). Debido a que el agua es un producto de la reacción de esterificación y un gran contenido de la misma desplazaría el equilibrio de la reacción en la dirección no deseada. Asimismo, el empleo de esta columna ayuda a disminuir los costos de separación de las secciones posteriores.



La columna preconcentradora cuenta con 8 etapas de equilibrio, la corriente de alimentación que contiene ácido láctico en solución es alimentada por la etapa número 4. A través de ella, es posible concentrar el ácido láctico para su posterior esterificación y se presenta en la Figura 4.4.2.

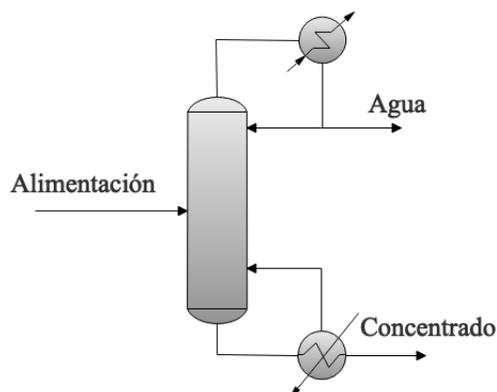


Figura 4.4.2: Columna preconcentradora.

La metodología para el modelado de la columna preconcentradora se presenta a continuación:

1. En “*Simulation*” es seleccionada la pestaña “*Columns*”, seleccionando el bloque “*RadFrac*” dando click en “*Flowsheet*”.
2. Es seleccionado el bloque “*RadFrac*” desplegando una ventana con la pestaña “*Configuration*”, en la cual es necesario especificar el numero etapas en “*Number of Stages*”, tipo de condensador “*Condenser*” seleccionando condensador total, criterio de convergencia “*Convergence*” seleccionando standard, carga térmica del rehervidor “*Reboiler duty*” y la relación de flujo “*Reflux ratio*”. Para este caso la carga térmica de la columna ha sido de 18,623 kW y la relación de reflujo de 0.11.
3. Ahora se especifican las corrientes de entrada y salida de la columna en la pestaña de “*Streams*”, indicando que la corriente que contiene el ácido láctico en solución entra en la etapa 4, mientras que la corriente de agua sale por la etapa 1 y la solución de concentrado sale por la etapa 8.
4. Después es necesario indicar la caída de presión en la columna en la pestaña “*Pressure*”, indicando una presión en el condensador de 14.7 psia (1 atm), y caída de presión total de 10 psia (0.68 atm) a lo largo de la columna.
5. En seguida se especifica la pureza del agua por medio de una especificación de diseño, dentro de carpeta de la columna en “*Specifications*”, seleccionando “*Design Specifications*”. Es seleccionado el tipo de especificación como “*Mole purity*” en “*Type*” con un



- valor de 0.99. Después es seleccionado el componente que se desea que tenga esa pureza en la pestaña “*Components*” eligiendo al agua. Luego se selecciona la corriente por donde sale el agua en la pestaña “*Feed/Product Streams*”, seleccionando la corriente de agua que sale por el domo de la columna.
6. Es necesario especificar la variación de una variable de la columna para conseguir tal pureza, de la manera siguiente. En la carpeta de la columna, se busca la carpeta “*Vary*”. La variable elegida es la relación de reflujo, especificándola en “*Adjusted variable*”, y seleccionando “*Reflux ratio*” en “*Type*”. Es necesario indicar entre qué valores se desea variar esta variable. Para este caso ha sido colocado el siguiente rango 0.01-1000 en “*Upper and lower bounds*”.
 7. El modelado de la columna está completo, por lo cual se selecciona el botón de “*Run*”; asegurándose de obtener una pureza del 0.99 de agua en el domo de la columna.

Análisis de Sensibilidad

Para obtener la columna con el menor TAC se realizó un análisis de sensibilidad, a través del empleo de “*Sensitivity Analysis*” una herramienta con la que cuenta el simulador de procesos Aspen Plus. Dicho análisis consistió en variar los grados de libertad de la columna, tales como el número total de etapas (N) y la etapa de alimentación de la columna (N_F).

En este análisis el usuario debía especificar el número total de etapas o bien dejar que el simulador lo haga automáticamente especificando el rango de etapas a considerar, debido a que el número de diseños obtenidos para esta columna no están grande respecto al número de diseños obtenidos para una columna de destilación reactiva, por lo que, el análisis de esta columna puede realizarse más fácilmente. De igual manera la etapa de alimentación se varía automáticamente por el simulador a través de las etapas de la columna, determinando los posibles diseños que cumplan con las especificaciones del producto (pureza), variando la carga térmica del rehervidor y la relación de reflujo. Finalmente, una vez que se obtiene el número total de posibles diseños (ND), se selecciona el diseño que cumpla con el mínimo costo total anual. Dicha metodología de diseño de la columna de destilación se presenta en la Figura 4.4.3. Cabe mencionar, que este análisis es posible realizarlo cuando la columna de destilación previamente ya ha convergido con la metodología de simulación anteriormente presentada.

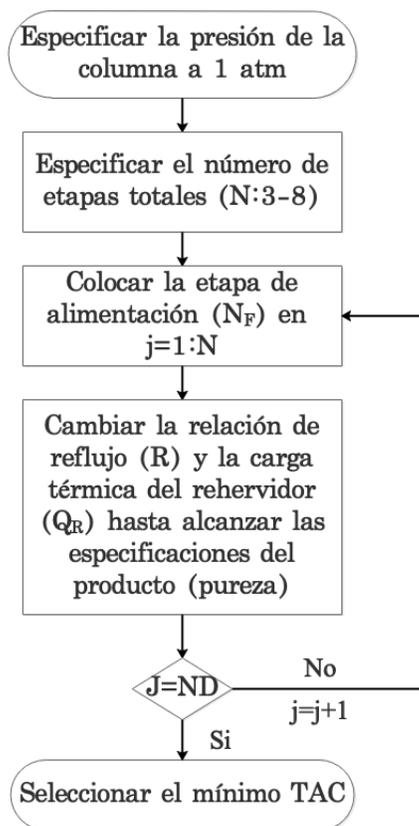
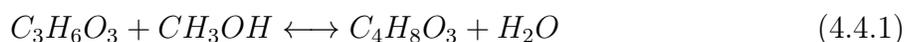


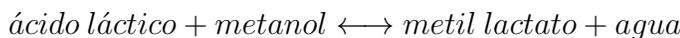
Figura 4.4.3: Metodología de diseño para columnas no reactivas.

4.4.1.2. Columna de Esterificación

La esterificación de ácido láctico se realiza usando metanol en una relación molar de 2:1, alcohol a ácido y utilizando Amberlyst 15 como catalizador en una concentración del 2.5 % en peso respecto a la mezcla de reacción. La reacción de esterificación que ha sido cargada a la columna de destilación se presenta en la ecuación 4.4.1.

La corriente de ácido láctico concentrado (603) entra a la columna de esterificación para su posterior conversión a metil lactato. La conversión de ácido láctico a su correspondiente éster láctico favorece su separación de las impurezas contenidas en el caldo de fermentación. La columna cuenta con 17 etapas de equilibrio y 5 etapas reactivas (12-16), alimentando la corriente que sale de la columna concentradora (603) por la etapa 7; mientras que la corriente de metanol (604) se alimenta por la etapa 13 y se presenta en la Figura 4.4.4.





El modelo cinético para las reacciones de esterificación e hidrólisis se describen con una cinética pseudohomogénea basada en coeficientes de actividad, propuesta por Sanz y col. (2004). La velocidad de la reacción es representada por la ecuación 4.4.2.

$$r_i = m_{cat}(k_f a_{AL} a_{MeOH} - k_r a_{MeLc} a_{H_2O}) \quad (4.4.2)$$

en donde:

m_{cat} : Masa del catalizador (kg).

k_f : Constante de velocidad de reacción cuando el equilibrio se desplaza hacia los productos ($kmol/(kg \cdot s)$).

k_r : Constante de velocidad de reacción cuando el equilibrio se desplaza hacia los reactivos ($kmol/(kg \cdot s)$).

a: Actividad de cada componente involucrado en la reacción.

Las constantes de velocidad han sido determinadas por la ecuación de Arrhenius:

$$k_f(T_{rxn}) = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T_{rxn}}\right) \quad (4.4.3)$$

donde:

k_0 : Factor pre-exponencial ($kmol/(kg \cdot s)$).

E_a : Energía de activación (kJ/mol).

R : Constante universal de los gases ideales ($J/(mol \cdot K)$).

T_{rxn} : Temperatura de reacción (K).

Los parámetros cinéticos para la reacción de esterificación e hidrólisis se presentan en la Tabla 4.4.1.

Tabla 4.4.1: Parámetros cinéticos para las reacciones de esterificación e hidrólisis (Sanz y col., 2004).

Reacción	$k_o(kmol/(Kg \cdot s))$	$E_a(kJ/mol)$
Esterificación	$1.933 * 10^4$	48.52
Hidrólisis	$2.75 * 10^3$	50.91

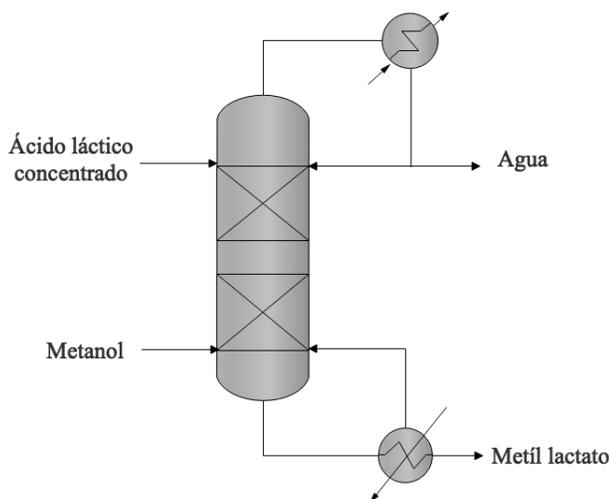


Figura 4.4.4: Columna de esterificación.

La metodología para el modelado de la columna de esterificación se presenta a continuación:

1. En “*Simulation*” es seleccionada la pestaña “*Columns*”, seleccionando el bloque “*RadFrac*” dando click en “*Flowsheet*”.
2. Es seleccionado el bloque “*RadFrac*” desplegando una ventana con la pestaña “*Configuration*”, en la cual es necesario especificar el numero etapas en “*Number of Stages*”, tipo de condensador “*Condenser*” seleccionando condensador total, criterio de convergencia “*Convergence*” seleccionando standard, carga térmica del rehervidor “*Reboiler duty*” y la relación de flujo “*Reflux ratio*”. Para este caso la carga térmica de la columna ha sido de 2,487 kW y la relación de reflujo de 0.09.
3. Ahora se especifican las corrientes de entrada de reactivos y de salida de productos de la columna en la pestaña de “*Streams*”, indicando que la corriente que contiene el ácido láctico concentrado entra en la etapa 7 y la corriente de metanol se alimenta por la etapa 13, mientras que las corrientes de los productos de agua y metil lactato salen por la etapas 1 y 17, respectivamente.
4. Después es necesario indicar la caída de presión de la columna en la pestaña “*Pressure*”, indicando una presión en el condensador de 14.7 psia (1 atm), y caída de presión total de 10 psia (0.68 atm) a lo largo de la columna.
5. Ahora es necesario introducir la reacción de esterificación que ocurrirá en la columna de destilación de la siguiente manera. Se debe buscar dentro de “*Simulation*” la carpeta de “*Reactions*”. Es seleccionada la carpeta, dando click en “*New*”. Para este



- caso el bloque de reacciones fue llamado “*D-EST*” y el tipo de reacción elegido ha sido “REAC-DIST”. En seguida son escritas las reacciones involucradas en la zona reactiva de la columna, seleccionando la pestaña “*Stoichiometry*”. Se da click en “*New*” y se escribe la reacción, considerando sus coeficientes estequiométricos. Asimismo, es necesario especificar las cinéticas de la reacción, seleccionando “*Reaction type*” y la opción “*Kinetic*”. La reacción involucrada incorporada a la columna se presenta en la ecuación 4.4.1.
6. Después es necesario introducir la cinética de la reacción de esterificación. Para ello es seleccionada la pestaña “*Kinetic*”; agregando los parámetros cinéticos para la reacción, así como el tipo de cinética. Los parámetros cinéticos de la reacción de esterificación que han sido cargados al simulador se presentan en la Tabla 4.4.1. En seguida es abierto el bloque de la columna en “*Specifications*”, seleccionando la pestaña de “*Reactions*”, dando de alta el bloque de la reacción anteriormente creado e indicando la zona reactiva de la columna, es decir, las etapas reactivas en “*Starting stage*” y “*Ending stage*”, la zona reactiva inicia en la etapa 12 y termina en la etapa 16. También es necesario especificar el “*Holdup*” de la columna, de igual manera indicando la zona reactiva y la cantidad de catalizador como “*Liquid holdup*” que se agregará con un valor de 728 kg. Posteriormente es necesario especificar el tiempo de residencia en la columna en “*Residence Times*” con un tiempo de reacción de 2.08 hr.
 7. En seguida se especifica la pureza del agua por medio de una especificación de diseño, dentro de carpeta de la columna en “*Specifications*”, seleccionando “*Design Specifications*”. Es seleccionado el tipo de especificación como “*Mole purity*” en “*Type*” con un valor de 0.99. Después es seleccionado el componente que se desea que tenga esa pureza en la pestaña “*Components*” eligiendo al agua. Luego se selecciona la corriente por donde sale el agua en la pestaña “*Feed/Product Streams*”, seleccionando la corriente de agua que sale por el domo de la columna.
 8. Es necesario especificar la variación de una variable de la columna para conseguir tal pureza, de la manera siguiente. En la carpeta de la columna, se busca la carpeta “*Vary*”. La variable elegida es la relación de reflujo, especificándola en “*Adjusted variable*”, y seleccionando “*Reflux ratio*” en “*Type*”. Es necesario indicar entre qué valores se desea variar esta variable. Para este caso ha sido colocado el siguiente rango 0.01-1000 en “*Upper and lower bounds*”.
 9. El modelado de la columna reactiva está completo, por lo cual se selecciona el botón de “*Run*”; asegurándose de obtener una pureza del 0.99 de agua en el domo de la columna.



Análisis de Sensibilidad

Como lo han comentado Luyben y Yu (2008) el diseño de columnas de destilación reactiva se convierte en un problema de optimización combinatoria con el costo total anual (TAC), el cual se ha abordado a través de un análisis de sensibilidad. El análisis de sensibilidad se realizó utilizando la herramienta del simulador de Aspen Plus conocida como “*Sensitivity Analysis*”. Este análisis permite determinar los posibles diseños que resultan del problema de combinatorial asegurando que las especificaciones de diseño se cumplan, variando los grados de libertad de la columna tales como, el número de etapas totales de la columna (N), el número de etapas reactivas (N_{rxn}), la ubicación de la etapa de alimentación de ácido láctico (NF_{AL}) y la ubicación de la etapa de alimentación del alcohol (NF_{OH}).

Una vez que se ha alcanzado la convergencia de la columna de destilación reactiva siguiendo la metodología de simulación que se presento anteriormente este análisis se puede llevar acabo empleando la herramienta de “*Sensitivity Analysis*”.

Es importante mencionar que para este análisis el usuario debía especificar las etapas totales de la columna así como las etapas reactivas, esto para simplificar el análisis de los diseños obtenidos. Sin embargo, es posible que el simulador varíe automáticamente estos grados de libertad. Una vez que se especifiquen estas variables, el simulador obtiene el número total de diseños (ND) variando automáticamente las etapas de alimentación de ambos reactivos, es decir, del ácido láctico y el metanol. Finalmente, el análisis de sensibilidad termina cuando se selecciona uno de todos los posibles diseños (ND) obtenidos en este análisis, el cual cumpla con el mínimo costo total anual. Dicha metodología de diseño de la columna de destilación reactiva se presenta en la Figura 4.4.5.

4.4.1.3. Columna de Hidrólisis

La corriente de metil lactato que sale de la columna de esterificación (606) es enviada a la columna de hidrólisis para hidrolizar el éster láctico y convertirlo nuevamente en ácido láctico de alta pureza y alcohol tal como se presenta en la ecuación 4.4.4. La hidrólisis se lleva acabo con una relación molar 2:1 agua a éster utilizando Amberlyst 15 como catalizador en una concentración igual a la que se utilizó en la reacción de esterificación. La columna cuenta con 30 etapas de equilibrio y 25 etapas reactivas (5-29), alimentando la corriente de metil lactato (606) por la etapa 10; mientras que la corriente de agua (607) se alimenta por la etapa 20. El diseño de la columna de hidrólisis permite obtener una pureza de ácido láctico de grado alimenticio es decir, una pureza del 88% en peso debido a que en condiciones de altas purzas, el ácido láctico se autopolimeriza.



El modelo cinético que describe a la reacción de hidrólisis y el cual se introdujo en la columna, fue descrito anteriormente en la sección de esterificación. Por otra parte, al igual que la columna de esterificación el diseño de esta columna reactiva es un problema de optimización combinatoria con el costo total anual (TAC), por lo que, la metodología que se siguió para su diseño y simulación es similar a la descrita anteriormente para la columna de esterificación y es presentada en la Figura 4.4.5. Es importante mencionar que lo único en que difiere en este diseño es el rango del número de etapas totales, el número de etapas reactivas y por consiguiente las etapas de alimentación, sin embargo, el análisis de sensibilidad que permite obtener el diseño de la columna de hidrólisis con el mínimo TAC sigue siendo el mismo. En la sección de resultados se discutirá con una mayor profundidad.

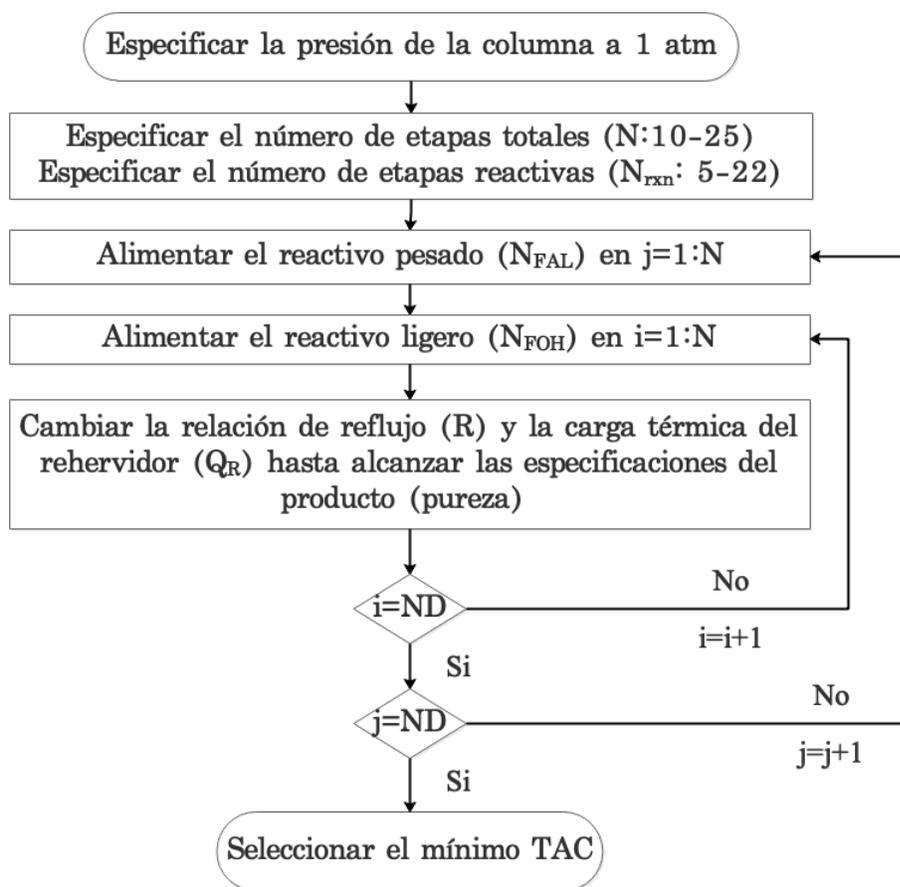


Figura 4.4.5: Metodología de diseño para columnas reactivas.



4.4.1.4. Columna Recuperadora

Finalmente, en la sección de recuperación, el alcohol se separa del agua por medio de una destilación convencional debido a que no existe la presencia de azeótropos en la mezcla. La corriente de metanol puro (610) se recircula a la sección de esterificación; mientras que la corriente de agua (611) se puede recircular a la sección de hidrólisis tal y como se presenta en la Figura 4.4.1.

La columna cuenta con 14 etapas de equilibrio en donde la corriente que contiene la mezcla de metanol-agua (608) es alimentada por la etapa 6. La metodología utilizada para la simulación y diseño de la columna es similar a la descrita anteriormente para la columna preconcentradora dado que también es una columna de destilación convencional. Asimismo, la metodología de diseño se presenta en la Figura 4.4.3 la cual asegura que el diseño de esta columna cumpla con el mínimo TAC y con las purezas deseadas de los productos. Cabe mencionar que en la sección de resultados se describe a detalle cuales fueron las diferencias significativas dentro del tren de separación de ácido láctico.

4.4.2. Extracción Reactiva

En la purificación de ácido láctico por extracción reactiva, se ha propuesto extraer AL del caldo de fermentación utilizando trioctilamina (TOA) como agente extractor y 1-dodecanol como diluyente (Pérez y col., 2016). El proceso se ha simulado utilizando el módulo EXTRACT en Aspen Plus. Sin embargo, el simulador no tiene los parámetros de interacción binarios entre la amina y los componentes del sistema en su base de datos para el modelo NRTL. Por lo tanto, estos parámetros pueden estimarse por el método UNIFAC, por otro lado, Pérez y col. (2016) han reportado estos parámetros y un modelo de equilibrio para este sistema. Sin embargo, en la simulación se han utilizado los parámetros estimados por el método UNIFAC debido a que implementando los parámetros reportados por Pérez y col. (2016) el equilibrio de fases no fue satisfactoriamente reproducido.

El esquema de separación por extracción reactiva se presenta en la Figura 4.4.6. La extracción se realizó en una columna a contracorriente en la cual se alimenta la corriente (601), que tiene una solución acuosa de AL al 30 % p/p. Para la extracción se ha utilizado un relación molar 1:1 de amina a ácido, manteniendo una concentración de 0.8 mol/L (de TOA en 1-dodecanol) debido a que en estas condiciones Pérez y col. (2016) desarrollaron el modelo de equilibrio con el cual se ha modelado dicho proceso. En este sistema, hay una reacción química entre AL y TOA que produce un complejo de amina-lactato tal y como se presenta



en la ecuación 4.4.6. Este complejo promueve la separación y proporciona un mayor grado de separación. La corriente de extracto es una mezcla de AL-TOA y 1-dodecanol, mientras que la corriente de refinado contiene agua y una pequeña parte de 1-dodecanol. El extracto se envía a una columna de destilación para separar el disolvente y TOA del AL y poder reutilizarlo para la extracción.

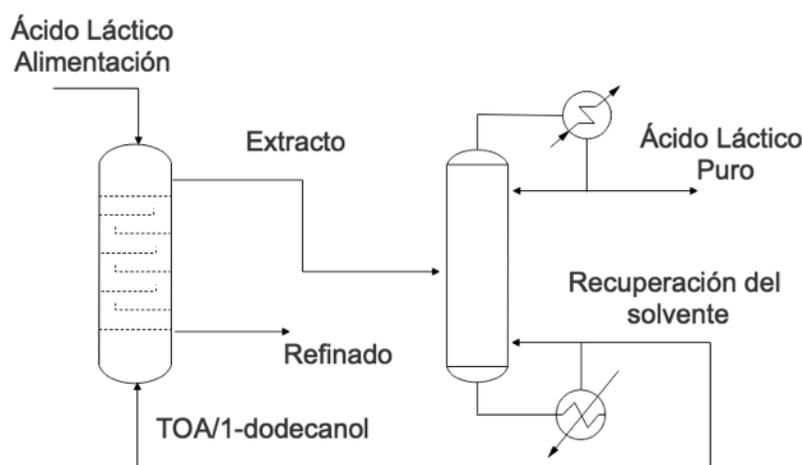
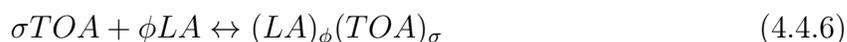


Figura 4.4.6: Propuesta de purificación de ácido láctico por extracción reactiva.

Asimismo, en la extracción de ácido láctico por extracción reactiva, se ha considerado que el caldo de fermentación presenta una concentración de 150 g/L de ácido láctico, en donde con el empleo de la extracción reactiva se pretende recuperar el 99 % del ácido láctico del caldo de fermentación. El flujo de alimentación de la solución de ácido láctico a la columna de extracción que se presenta en la Figura 4.4.6, es el mismo flujo que fue alimentado al tren de separación por destilación reactiva, el cual tiene un flujo másico de 47,450 kg/h, sin embargo, difiere en su concentración debido a que la corriente 601 que se introduce en el proceso de destilación reactiva tiene una concentración de ácido láctico de 300 g/L. Como se ha comentado la concentración de la solución de alimentación que se considera en el proceso de extracción reactiva es de 150 g/L, esto debido a que el modelo de equilibrio propuesto por Pérez y col. (2016) fue desarrollado experimentalmente utilizando soluciones acuosas con concentraciones de 150 g/L, por lo que, se busca reproducir dicha separación. Cabe mencionar que de antemano se pueden conocer la composición de ácido láctico en el refinado, en el extracto y en la alimentación.



4.4.2.1. Modelado

Como se ha comentado en este trabajo, el diseño y la simulación de columnas de extracción en donde se involucre una reacción química no han sido estudiados con profundidad y de hecho aún no se han reportado trabajos en cuanto a simulación o metodologías de diseño de columnas de extracción reactiva. Cabe mencionar que para realizar este tipo de trabajos, primero es necesario contar con los datos de equilibrio del sistema a investigar. En este sentido, aún falta investigación en cuanto a datos de equilibrio líquido-líquido con reacción química para sistemas de extracción de ácido láctico empleando aminas ternarias junto con diversos diluyentes, dado a que los existentes aún son muy limitados o no consideran el equilibrio líquido-líquido para todo el sistema cuaternario. En particular, en este trabajo se cuenta con datos de equilibrio y un modelo de equilibrio el cual ayuda a predecir el equilibrio de fases del sistema. Si bien a través de las implementaciones realizadas, con los datos de equilibrio no se lograron predecir satisfactoriamente las fases en el sistema, a través del método UNIFAC en Aspen Plus este inconveniente puede ser solucionado. Sin embargo, para obtener un análisis más preciso y de detallado del sistema es preferible trabajar con datos de equilibrio líquido-líquido obtenidos experimentalmente, debido a que en la base de datos del simulador Aspen Plus muchos datos de equilibrio o parámetros de interacción binaria para este tipo de sistemas, no se encuentran disponibles y sólo puede realizar una estimación de los mismos.

El modelado de la columna se realizó a partir del modelo de equilibrio reportado por Pérez y col. (2016), en el cual se ha desarrollado una expresión simple de los equilibrios líquido-líquido del sistema de extracción a partir de la constante de equilibrio (ecuación 4.4.7), considerando una relación estequiométrica (1:1), un coeficiente de distribución (ecuación 4.4.8) y el balance de masa del ácido láctico en la fase orgánica (ecuación 4.4.9) teniendo en cuenta el balance de masa de TOA (ecuación 4.4.10).

$$K_E = \frac{[AL - TOA]_{org}}{[AL]_{org}[TOA]_{org}} \quad (4.4.7)$$

$$K_D = \frac{[AL]_{org}}{[AL]_{aqu}} \quad (4.4.8)$$

$$[AL]_{org,Total} = [AL]_{org} + [AL - TOA]_{org} \quad (4.4.9)$$

$$[TOA]_{org} = C_{TOA}^0 - [AL - TOA]_{org} \quad (4.4.10)$$



Combinando las ecuaciones 4.4.7-4.4.10, se obtiene la siguiente expresión:

$$[AL]_{org,Total} = \frac{K_D^2 K_E [AL]_{aqu} + K_D K_E C_{TOA}^0 + K_D}{K_D K_E + \frac{1}{[AL]_{aqu}}} \quad (4.4.11)$$

donde:

K_E : Constante de equilibrio de la reacción a $T = 316.1K$ (34.5).

K_D : Coeficiente de distribución a $T = 316.1K$ (0.2627).

$[AL - TOA]_{org}$: Concentración del complejo amino-lactato en el extracto (mol/L).

$[AL]_{org}$: Concentración de ácido láctico en el extracto (mol/L).

$[AL]_{aqu}$: Concentración de ácido láctico en el refinado (mol/L).

$[TOA]_{org}$: Concentración de trioctilamina en el extracto (mol/L).

C_{TOA}^0 : Concentración inicial de TOA ($0.8 mol/L$).

El modelo de equilibrio presentado anteriormente ha sido empleado para determinar el número de etapas de equilibrio de la columna de extracción para lograr una recuperación de ácido láctico del 99%. Es importante mencionar que el modelo reportado por Pérez y col. (2016), considera el coeficiente de distribución, la constante de equilibrio de la reacción química y los balances de materia del sistema. Asimismo, se deben tomar en cuenta algunas consideraciones de este modelo tales como, que el modelo de equilibrio considera que el único compuesto que se transfiere de la fase acuosa a la fase orgánica es el ácido láctico.

Por otro lado, el ácido láctico en la fase orgánica proviene de dos contribuciones: el ácido láctico libre que es soluble en la fase orgánica y el ácido láctico que reacciona en la fase orgánica con la TOA en la interfase para producir el complejo de amina-lactato. Por lo que, la mayoría de ácido láctico en la fase orgánica se debe principalmente a la reacción química debido a que la solubilidad de ácido láctico en 1-dodecanol es baja.

Para el modelado del proceso se consideró una típica extracción líquido-líquido presentada en la Figura 4.4.7, la cual consiste en tres etapas:

1. Poner en contacto la solución de alimentación con un disolvente.
2. Separación de las fases resultantes.
3. Eliminación o recuperación del disolvente y el producto de cada fase.

En dicha operación de extracción, la solución líquida y un disolvente insoluble se ponen en contacto íntimo, los constituyentes de la mezcla líquida se distribuyen entre las fases dando



como resultado cierto grado de separación (el cual puede mejorarse mediante el contacto multietapa), y luego las fases se separan entre sí según la diferencia de densidades.

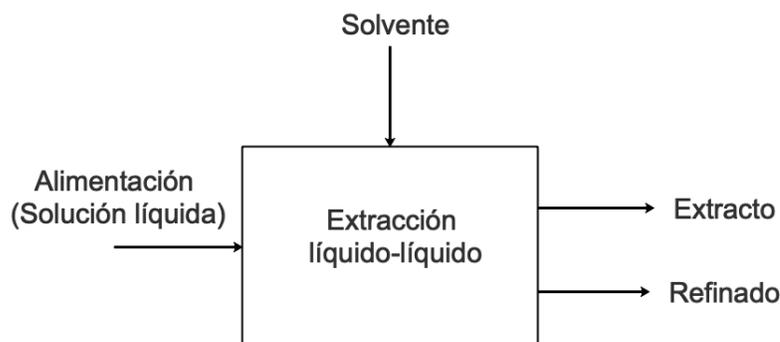


Figura 4.4.7: Diagrama de bloque para la extracción líquido-líquido (Warade y col., 2011).

Con el modelo de equilibrio fue posible determinar el número de etapas reales de la columna operada a contracorriente a partir de la simulación del proceso en Matlab. En este sentido, las etapas ideales y reales pueden ser determinadas por el método de McCabe-Thiele modificado presentado por Warade y col. (2011), el cual es relativamente fácil de aplicar y tiene una predicción satisfactoria para la mayoría de los casos. Este método se centra en la concentración de soluto en las fases de extracto y refinado, aunque el diagrama no muestra la concentración de los diluyentes en el extracto ni la concentración de disolvente en el refinado. Sin embargo, estos componentes que no se consideran en el diagrama se toman en cuenta para determinar el flujo total de extracto y refinado, lo que afecta la posición de la línea de operación.

Para aplicar el método de McCabe-Thiele a la extracción, los datos de equilibrio se deben de presentar en un gráfico, donde la fracción de masa o concentración del soluto en el extracto corresponde a la ordenada y la fracción masa o concentración de soluto en la fase de refinado a la abscisa.

En la Figura 4.4.8 se presenta un diagrama del esquema de la extracción multietapa a contracorriente, en el cual se admite que el solvente de extracción y la solución de alimentación son insolubles y permanecen así en todas las concentraciones del soluto distribuido durante la operación. Asimismo, se asume que cada etapa es una etapa de equilibrio, y por lo tanto el refinado y el extracto dejan cada etapa en equilibrio. Se considera que A y B son compuestos completamente inmiscibles, por lo que el contenido del solvente de todos los extractos y el contenido de A de todos los refinados son constantes (es decir, se tiene un kg de A de la solución de alimentación en el refinado que sale de cada etapa y lo mismo ocurre con el componente B en el extracto).

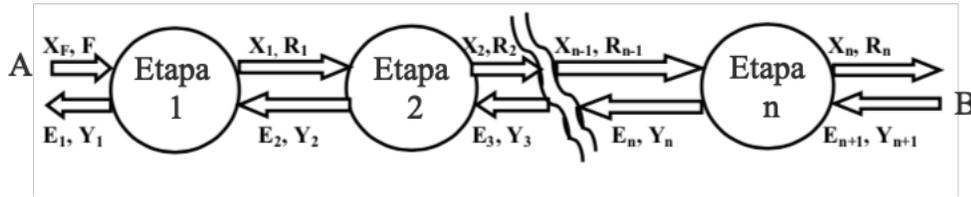


Figura 4.4.8: Extracción multietapa a contracorriente (Warade y col., 2011)

Un balance de materia de la etapa 1 en la Figura 4.4.8 esta representado por la ecuación 4.4.12.

$$AX_F + BY_2 = AX_1 + BY_1 \quad (4.4.12)$$

Mientras que el balance de materia global de la unidad de extracción esta dado por la ecuación 4.4.13.

$$AX_F + BY_{n+1} = AX_n + BY_1 \quad (4.4.13)$$

o bien

$$A(X_F - X_n) = B(Y_1 - Y_{n+1}) \quad (4.4.14)$$

Se despeja Y_{n+1} de la ecuación 4.4.13 se obtiene la ecuación 4.4.15, la cual representa la línea de operación.

$$Y_{n+1} = \frac{A}{B} (X_n - X_F) + Y_1 \quad (4.4.15)$$

Donde la pendiente de la línea de operación se puede calcular a partir de la ecuación 4.4.16.

$$\frac{A}{B} = \frac{Y_1 - Y_{n+1}}{X_F - X_n} \quad (4.4.16)$$

donde:

A : Flujo másico de alimentación del solvente (kg/h).

B : Flujo másico del agente de extracción (kg/h).

$Y_{n+1} = Y_s$: Composición del agente de extracción en la etapa n.

Y_1 : Composición del agente de extracción en la etapa 1.

X_n : Composición de soluto en la etapa n del refinado.

X_F : Composición de alimentación de soluto en la etapa 1.



La ecuación 4.4.15 representa la relación entre la concentración del soluto que deja la etapa n en la fase de refinado y la que viene de la etapa $n+1$ en la fase de extracción. Los puntos terminales de la línea de operación son (X_F, Y_1) y (X_n, Y_{n+1}) . Para la construcción del gráfico se debe asumir la fracción extraída o la composición del extracto final, y se construye la línea de operación. Las etapas ideales se construyen de manera normal partiendo desde la composición inicial del refinado hasta la composición final en el refinado.

Por otra parte, para determinar el número real de etapas que requiere la columna se determina a través de la ecuación 4.4.17, la cual representa el flujo mínimo del agente de extracción en la fase orgánica. A partir de esta relación es posible determinar la composición o concentración de la solución en el extracto o fase orgánica, lo cual modificará la pendiente de la línea de operación y será posible trazar las etapas reales de equilibrio sobre esta nueva pendiente.

$$(B_S^{org})_{min} = 1.5 \cdot B_S^{org} \quad (4.4.17)$$

Una vez que se ha descrito el modelo de equilibrio, en el cual se incluye la reacción química del sistema y se han presentado los balances de materia que modelan al proceso de extracción reactiva, las etapas reales necesarias para recuperar el ácido láctico se obtienen empleando el método de McCabe-Thiele modificado a través de los siguientes pasos:

1. Graficar los datos de equilibrio X-Y obtenidos por medio de la ecuación 4.4.11 (construir la curva de equilibrio). Ubicando las concentraciones de ácido láctico en el refinado en el eje x y las concentraciones ácido láctico en el extracto en el eje y.
2. Trazar la línea de operación ubicando los puntos $P(X_F, Y_1)$ y $Q(X_n, Y_{n+1})$ y unir los puntos.
3. Las etapas reales se construyen de arriba hacia abajo a través de modificar la pendiente de la línea de operación al emplear la ecuación 4.4.17. La construcción de las etapas se comienza desde el punto inicial P hasta el punto final Q, trazando una línea vertical tocando la curva de equilibrio y después una línea horizontal para volver a la línea de operación. Este procedimiento se realiza hasta llegar al punto final Q.
4. Finalmente, se cuentan el número de etapas formadas. Este es el número total de etapas reales requeridas para la extracción de ácido láctico del caldo de fermentación.



4.4.2.2. Integración del Modelo en Aspen Plus

Para el diseño y análisis del proceso de extracción reactiva se ha requerido la integración de Aspen Plus con el modelo de equilibrio realizado en Matlab, debido a que Aspen Plus no considera a la extracción reactiva como una operación unitaria por lo que, no se encuentra disponible dentro de sus módulos. Sin embargo, las operaciones unitarias que no se incluyen en Aspen Plus pueden ser simuladas usando Matlab e integradas con la interfaz de Aspen Plus. La conexión entre Matlab y Aspen Plus se logra enviando información de la simulación desde Aspen Plus a Excel y desde este a Matlab, quien la retorna procesada hacia Excel y finalmente es retroalimentada a Aspen Plus. Por lo cual, para llevar a cabo la integración del modelo del proceso de extracción reactiva en Aspen Plus se utilizó la metodología propuesta por Fontalvo (2014).

A continuación, se describen los pasos necesarios para la integración de Matlab y Aspen Plus a través de la interfaz creada en Excel.

1. Primero hay que identificar los tipos de parámetros con los que cuenta el modelo y los que se desean calcular, es decir, identificar parámetros de entrada y de salida. En este sentido, hay dos tipos de parámetros, parámetros reales y parámetros enteros. Los parámetros reales con los que cuenta el modelo son, la fracción masa del ácido láctico y del agua en la corriente de refinado. Mientras que el modelo solo cuenta con un parámetro entero, el cuál es el número de etapas de la columna. Los parámetros anteriormente mencionados se consideran como parámetros de entrada y los parámetros de salida del modelo son los que debe calcular el simulador, tales parámetros son, la fracción masa del ácido láctico y del agua en la corriente de extracto. Cabe mencionar, que los parámetros reales y enteros son vectores de diferentes tamaños que están organizados previamente en la interfaz de Aspen Plus.

2. El siguiente paso es la creación de la interfaz de Excel para realizar la conexión de Aspen Plus y Matlab. Para este caso se necesitan dos archivos, el archivo que contiene el modelo del proceso de extracción reactiva realizado en Matlab, el cual será nombrado como "*usermodel.m*" y un archivo realizado en Excel llamado como "*usermodel.xls*", el cual tiene la rutina correspondiente para realizar dicha conexión, tal archivo fue proporcionado por Fontalvo (2014). La estructura que debe tener el archivo de Matlab ("*usermodel.m*") debe ser de la siguiente manera:



```

Function [ParEnt, ParReal, CorSal]=usermodel(ParEnt,ParReal,CorEnt)
%
% código correspondiente al modelo del proceso
%
end

```

Donde ParEnt y PartReal son vectores de columnas de parámetros enteros y reales, respectivamente. Mientras CorEnt y CorSal son matrices de flujos de entrada y de salida desde y hacia la unidad del usuario, espectivamente.

Antes de vincular el archivo de Matlab a Excel, el usuario debe incluir los complementos de excellink para archivar un complemento de Excel:

- Haga clic en el “*archivo*”, en opciones y, a continuación, en la pestaña de “*complementos*”.
- En la ventana de “*Administrar*”, haga clic en “*complementos de Excel*” y, a continuación, en “*Ir*”. Aparece una venta de “*diálogos de complementos*”.
- En la ventana de “*complementos disponibles*”, seleccionar “*examinar*” (en la ventana de diálogos de complemento) para ubicar dicho complemento. Sin embargo, tal complemento se encuentra en la siguiente ruta:

C:\Archivos de programa\MATLAB\R2008a\toolbox\exlink\exclink.xls

- Una vez que se instala el complemento de Excel aparece una ventana de comando de Matlab. Haga clic en “*archivo*” en la ventana de comandos de Matlab, haga clic en “*establecer ruta*” y agregue la carpeta correspondiente que contenga el archivo “*usermodel.m*”. El archivo de Excel (*usermodel.xls*) se recomienda que se almacene en la misma carpeta. Finalmente, de esta manera Matlab ya estará enlazado con Excel.

3. El siguiente paso es la conexión de Matlab y Aspen Plus. Para este caso en Aspen Plus vaya a “*user models*”, inserte el módulo llamado “*User2*”. El módulo “*User2*”. permite introducir cualquier cantidad de flujos de entrada y de salida. Una vez seleccionado dicho modulo hay 5 pasos para incorporar el modelo de Matlab en el módulo “*User2*” contenido en Aspen Plus.

1. Colocar el bloque llamado “*User2*”.
2. Conectar los flujos de entrada y de salida del bloque “*User2*”.



3. Especificar la ubicación del archivo de Excel (*usermodel.xls*) que llama a la rutina de Matlab, la cual representa el modelo del bloque como una operación unitaria.
4. Especificar los parámetros de operación, complementando las matrices de los parámetros reales y enteros.
5. Especificar el “*Stream Flash*” para las corrientes de salida del bloque para determinar las propiedades de la corriente que dependan de la composición, temperatura y presión.

En la Figura 4.4.9, se presenta como se usó el módulo *User2* para representar el modelo de extracción reactiva. Por lo que, se deben insertar las corrientes de entrada y salida del proceso. La corriente llamada “AL” contiene la solución de ácido láctico, la cual se especificó con el flujo de alimentación previamente conocido a condiciones normales de temperatura y presión. De igual manera la corriente nombrada como “TOA” contiene la amina y el diluyente en las proporciones anteriormente mencionadas y a condiciones normales de temperatura y presión.

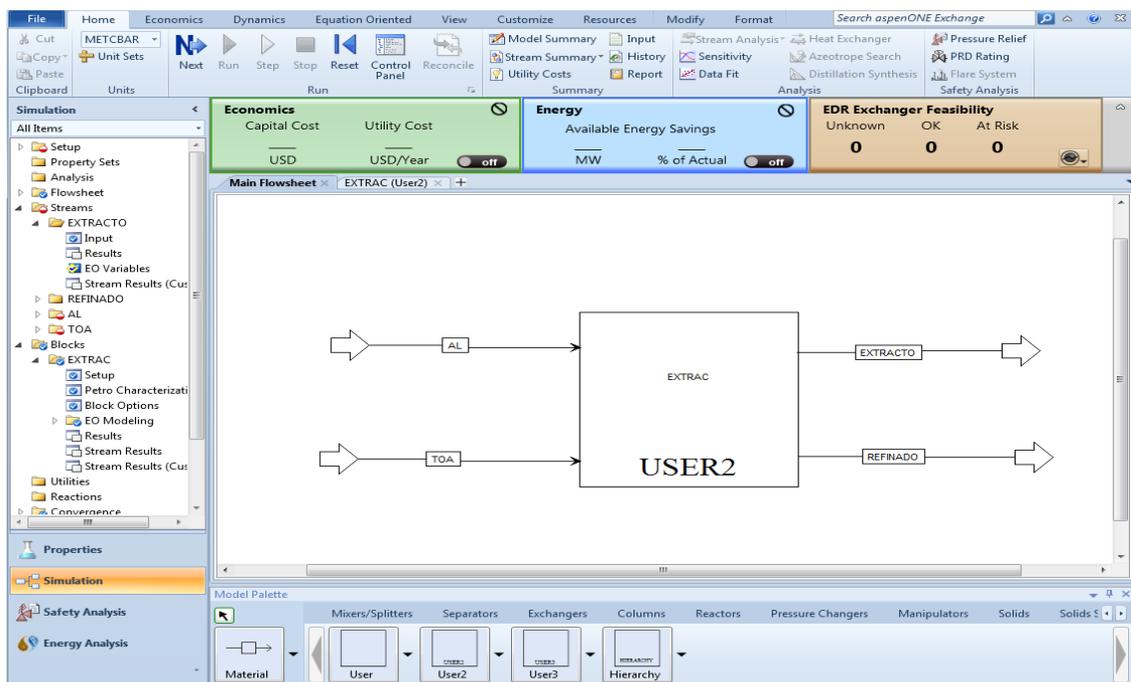


Figura 4.4.9: Representación del proceso de extracción reactiva utilizando el módulo *User2* en Aspen Plus.

Dentro del módulo *User2* se debe de especificar en la pestaña de “*Subroutines*” la ruta en donde se encuentra el archivo de Excel (*usermodel.xls*) el cual ya ha sido conectado con Matlab previamente, tal como se presenta en la Figura 4.4.10.

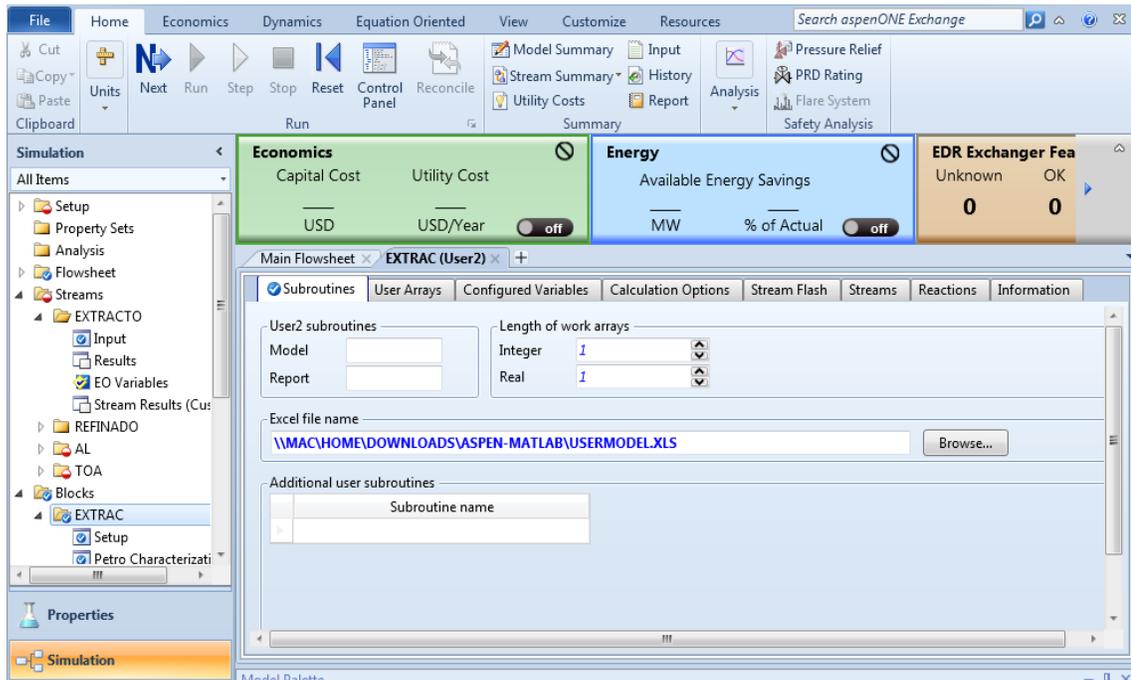


Figura 4.4.10: Conexión Aspen Plus-Matlab usando Excel como interfaz.

Después se debe especificar los parámetros reales y enteros con los que cuenta el modelo, el número de etapas de la columna y las fracciones masa de ácido láctico y agua en la corriente de refinado, tal como se presenta en la Figura 4.4.11.

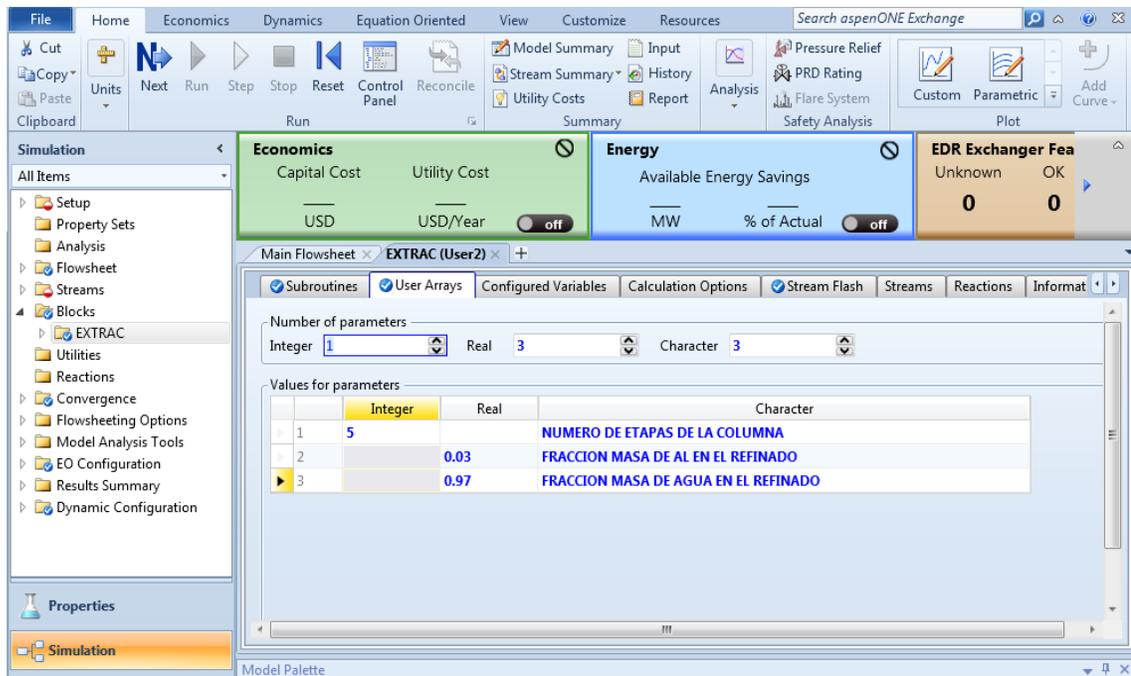


Figura 4.4.11: Especificación de los parámetros enteros y reales.



Finalmente, se debe especificar la corriente del extracto debido a que se requiere que el simulador realice los cálculos necesarios para estimar las composiciones así, como la temperatura y presión de la corriente. Para ello se debe especificar en “*Stream Flash*” las condiciones de temperatura y presión a las que se requiere dicha corriente. Por lo cual, se especifica la temperatura y presión a condiciones normales, así como, la fase a la que se encuentra la corriente, tal como se presenta en la Figura 4.4.12.

Una vez que se realice el procedimiento anteriormente descrito se tendrá la conexión deseada del modelo en Matlab con Aspen Plus y Excel funcionando como interfaz. Por último, será necesario hacer clic en el botón de “*run*” para llevar a cabo la simulación del proceso de extracción reactiva.

Por otra parte, es importante mencionar que Aspen Plus puede calcular otras propiedades de la corriente seleccionada, tales como, entalpía, entropía, fracción de vapor entre otras.

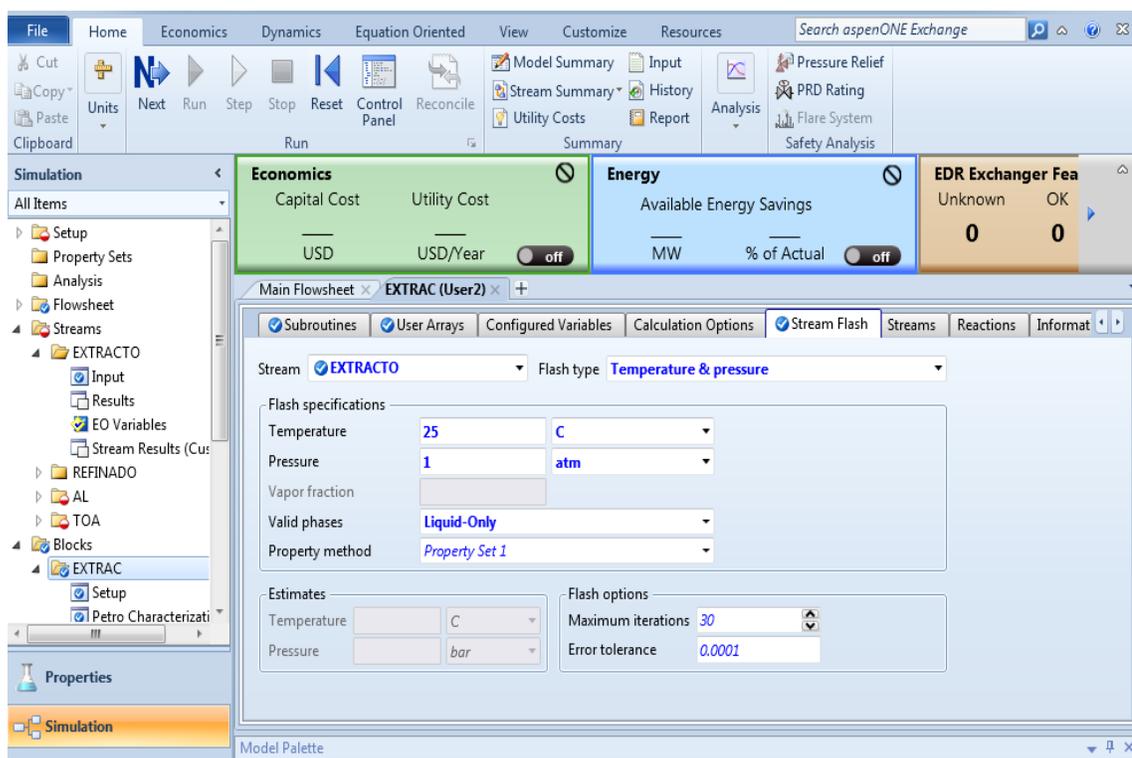


Figura 4.4.12: Especificación de la corriente de extracto.

Generalmente, el funcionamiento de dicha integración consiste en que Aspen Plus proporciona las propiedades de Excel de las diversas secuencias del bloque de usuario (User2) y algunos parámetros adicionales. El archivo de Excel organiza y envía esta información a la rutina de Matlab, calcula para el bloque del usuario, algunas de las propiedades de los flujos



de salida y después esta información es devuelta a Excel, que luego la devuelve a la interfaz de Aspen Plus.

Es importante señalar que independientemente de las unidades de las cantidades físicas que el usuario suministre en la interfaz de Aspen Plus para los flujos de entrada, las unidades informadas en la rutina siempre serán las mismas con las que el simulador de procesos trabaja. Dichas unidades de las variables más importantes con las que trabaja Aspen Plus son: temperatura (K), presión (atm), flujo másico total (kg/día) y fracciones masa.

Finalmente, el ácido láctico es recuperado del solvente de extracción y purificado a través de una columna de destilación convencional. El modelado de la columna de destilación se ha realizado empleando el módulo RADFRAC en Aspen Plus y ha sido simulada utilizando la metodología de simulación empleada para columnas no reactivas presentada en la sección de destilación reactiva (ver sección 4.4.1.1).

4.4.3. Electrodialisis

4.4.3.1. Generalidades

La electrodiálisis se ha empleado en diferentes procedimientos de separación y purificación que incluyen tanto la electrodiálisis convencional para concentrar sales de lactato así como, para recuperar el ácido láctico del caldo de fermentación, y la electrodiálisis con división de agua para convertir las sales de lactato en ácido láctico (Boniardi y col., 1995a). En este trabajo, se ha enfocado en simular un proceso convencional de electrodiálisis para la concentración de sales de lactato de sodio.

La unidad de electrodiálisis (Eurodia, TS-EUR2-5 D) utilizada para la realización de los experimentos consistió en una serie alternativa de membranas comerciales selectivas de aniones y cationes separadas por juntas de distribución de flujo. La pila de membranas estaba situada entre el compartimento del ánodo y el cátodo. Los compartimentos de los electrodos contenían un ánodo de titanio y un cátodo de acero inoxidable. Además, la pila de ED estaba equipada con 10 membranas de intercambio aniónico (Neosepta AMX, Tokuyama Soda) y 12 de intercambio catiónico (Neosepta CMX, Tokuyama Soda), dispuestas para formar 5 celdas basadas en una configuración de cuatro compartimentos. Sin embargo, Boniardi y col. (1996) desarrollaron su modelo matemático modificando esta configuración para convertir la pila de electrodiálisis en la unidad de dos compartimentos (con diez celdas) tal y como, se presenta en la Figura 4.4.13.

4.4.3.2. Modelado

En este trabajo se ha realizado el modelado del proceso de concentración de soluciones de lactato de sodio empleando una unidad electrodiálítica de dos compartimentos equipada con membranas de intercambio iónico. Previamente, Boniardi y col. (1995b) realizaron la experimentación y el desarrollo del modelo matemático de una pila de electrodiálisis para la concentración de lactato de sodio, el cual ha sido empleado en este trabajo. Dicho modelo ha sido validado con los datos experimentales determinando que la consistencia entre los experimentos y los resultados predichos con el modelo es bastante buena, permitiendo el uso de este modelo para propósitos de diseño y optimización, y más específicamente en este trabajo se ha empleado para la realización de una evaluación tecno-económica de esta tecnología.

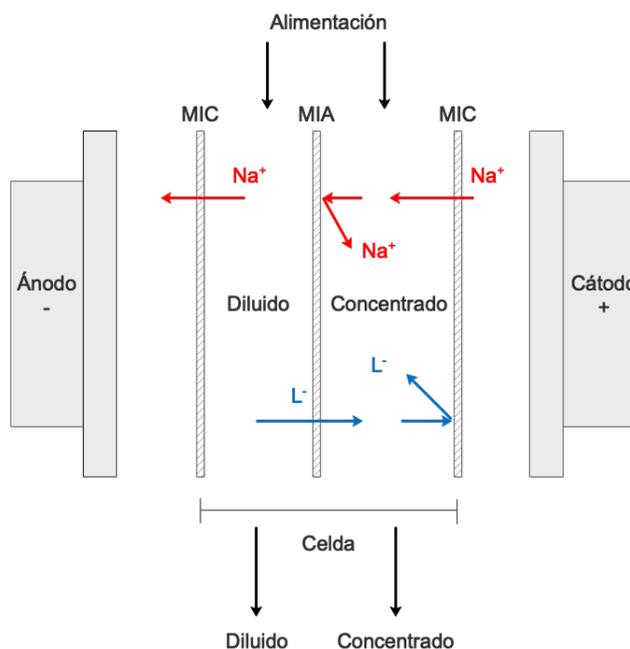


Figura 4.4.13: Esquema de una pila de electrodiálisis con dos compartimentos (Boniardi y col., 1996).

El diagrama de flujo general del proceso se presenta en la Figura 4.4.14, el cual involucra cinco flujos independientes, la solución de alimentación de los electrodos es proporcionada por la misma línea de flujo, mientras que los cuatro circuitos restantes alimentaron los compartimentos de diluidos y concentrados. Cada solución es suministrada de un tanque de almacenamiento, pasó a través de una bomba, un rotámetro, después de un compartimento de celda y luego regresó al tanque de almacenamiento en un modo de operación de recirculación por lotes. El caudal de la solución fue de 180.65 L/min introducido en cada compartimento.



Además, cada tanque de almacenamiento estaba equipado con un sistema de refrigeración para mantener una temperatura constante en las soluciones.

En trabajos anteriores (Boniardi y col., 1995b), se desarrolló y validó un modelo matemático general capaz de representar las características principales de una unidad de electrodiálisis mediante comparaciones con los resultados experimentales de la recuperación de ácido láctico a partir de soluciones de lactato de sodio. Como se ha comentado, el modelo original se basó en datos experimentales recopilados de una unidad de cuatro compartimentos alimentados con cuatro soluciones diferentes (lactato de sodio, ácido láctico, ácido clorhídrico y cloruro de sodio), mientras que Boniardi y col. (1996) desarrollaron el modelo presentado en este trabajo con una unidad de dos compartimentos alimentada con soluciones de lactato de sodio.

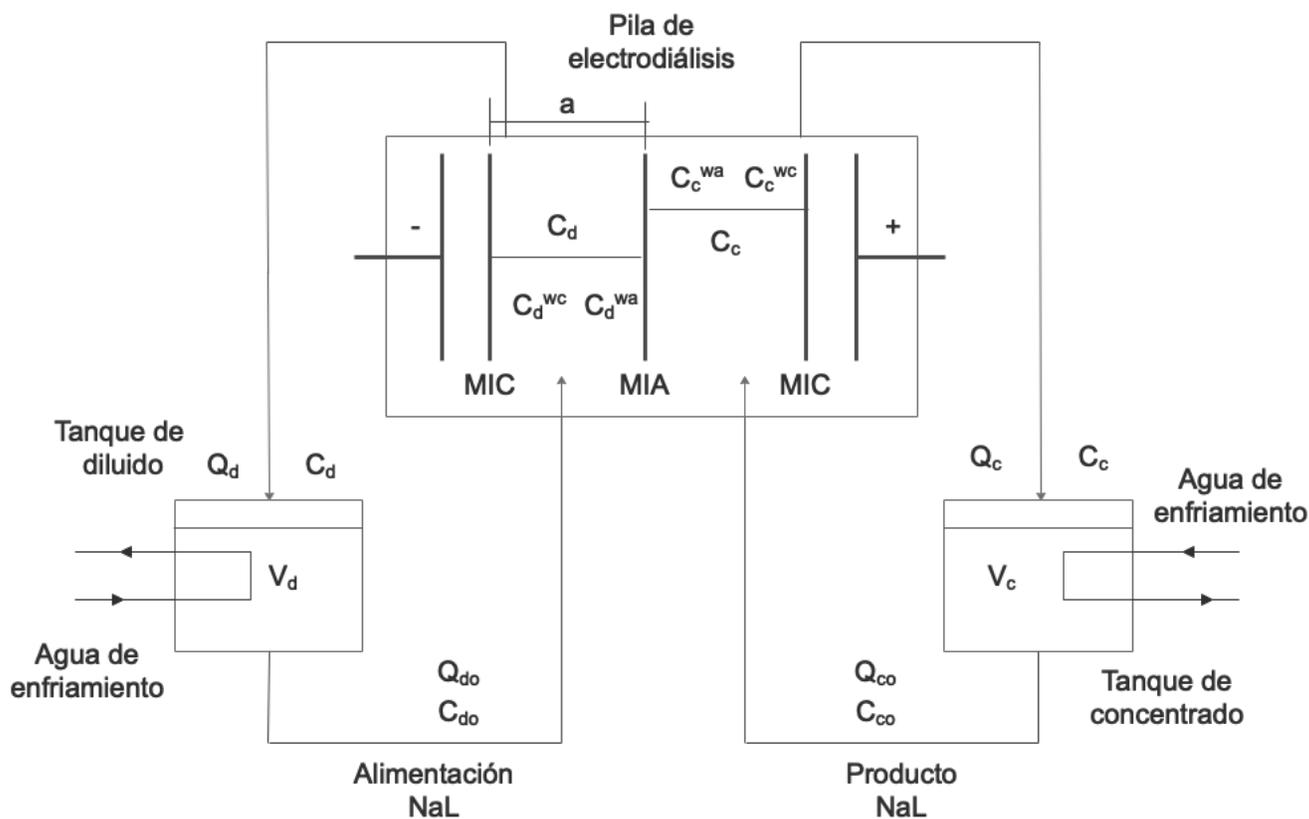


Figura 4.4.14: Modo de operación de recirculación por lotes (Boniardi y col., 1996).

El modelo matemático propuesto se ha simplificado utilizando diversas hipótesis siguiendo metodologías comúnmente utilizadas para modelar la electrodiálisis. El modelo propuesto obedece a las siguientes suposiciones:



- El flujo de las corrientes de alimentación y de concentrado se mantendrán constantes mientras transcurre el proceso, así como la temperatura de las corrientes.
- Las pérdidas de energía hacia el exterior del equipo de electrodiálisis se desprecian.
- Se considera que no existirán pérdidas de fluido a lo largo de todo el proceso.
- Los compartimentos de concentrado y diluido, así como los tanques de almacenamiento son zonas de mezcla perfecta, lo que significa que la concentración de estos es constante.
- Solo hay dos especies en disolución: el anión y el catión del soluto presente en la disolución acuosa.
- Las superficies de las membranas de intercambio iónico son planas y con una sección transversal uniforme.
- Las membranas de intercambio iónico son paralelas entre sí.
- El funcionamiento de las membranas de intercambio iónico es ideal, puesto que las membranas de intercambio aniónico solo permitirán el paso de los aniones, y las de intercambio catiónico solo serán permeables a los cationes.
- No se tiene en cuenta los efectos asociados a los fenómenos de ensuciamiento (*fouling*) y precipitación de sales (*scaling*).
- Los coeficientes de difusión son constantes a lo largo del proceso.
- Todos los compartimentos son de las mismas dimensiones, lo que conlleva a que el coeficiente de transferencia de masa será igual para cada uno de ellos.

Los fenómenos de transferencia de masa relacionados con migración de iones debido a la aplicación de un campo eléctrico se modelan a partir de la ley de Faraday, mientras que los fenómenos que involucran difusión obedecen a la ley de Fick. Ambos modelos en conjunto hacen referencia al modelo de Nernst-Planck, el cual es una simplificación del modelo de Maxwell-Stefan (Prado-Rubio, 2010).

Migración Iónica

La migración iónica es un fenómeno que representa el flujo de iones causado por la influencia de un potencial eléctrico. Las ecuaciones 4.4.18 y 4.4.19 modelan este fenómeno.



Para el compartimento de concentrado:

$$J_c = (t_c^+ - t_a^+) \cdot \frac{I}{F} \quad (4.4.18)$$

Para el compartimento de diluido:

$$J_d = - (t_a^- - t_c^-) \cdot \frac{I}{F} \quad (4.4.19)$$

donde:

J : Flujo de iones a través de la membrana (mol/s)

t_c^+ : Número de transporte del catión Na^+ en la membrana de intercambio catiónico.

t_a^+ : Número de transporte del catión Na^+ en la membrana de intercambio aniónico.

t_a^- : Número de transporte del anión lactato en la membrana de intercambio aniónico.

t_c^- : Número de transporte del anión lactato en la membrana de intercambio catiónico.

I : Corriente (A).

F : Constante de Faraday (C/mol).

Electro-ósmosis

Este fenómeno representa el flujo de moléculas de agua que se transportan debido a la migración de los iones sodio y lactato por la influencia del campo eléctrico. Se modela con las ecuaciones 4.4.20 y 4.4.21, las cuales siguen los mismos principios que la migración iónica.

Para el compartimento de concentrado:

$$N_{wc} = t_w \cdot \tilde{V} \cdot \frac{I}{F} \quad (4.4.20)$$

Para el compartimento de diluido:

$$N_{wd} = -t_w \cdot \tilde{V} \cdot \frac{I}{F} \quad (4.4.21)$$

donde

N_w : Flujo de agua a través de la membrana (m^3/s).

t_w : Número de transporte de agua en las membranas (mol/F).

\tilde{V} : Volumen molar del agua (m^3/mol).



Concentraciones en la Superficie de la Membrana

Suponiendo que las capas límite establecidas son invariantes, las concentraciones en la pared se pueden calcular como función de las concentraciones, la densidad de corriente, el número de transporte de los iones y el coeficiente de transferencia de masa, K tal como se presentan en las ecuaciones 4.4.22-4.4.25 .

Para el compartimento de concentrado:

$$C_c^{wa} = C_c + (t_a^- - t^-) \cdot \frac{i}{K \cdot F} \quad (4.4.22)$$

$$C_c^{wc} = C_c + (t_c^+ - t^+) \cdot \frac{i}{K \cdot F} \quad (4.4.23)$$

Para el compartimento de diluido:

$$C_d^{wa} = C_d - (t_a^- - t^-) \cdot \frac{i}{K \cdot F} \quad (4.4.24)$$

$$C_d^{wc} = C_d - (t_c^+ - t^+) \cdot \frac{i}{K \cdot F} \quad (4.4.25)$$

donde:

C_c^{wa} : Concentración de lactato de sodio en la pared de la membrana aniónica en el compartimento de concentrado (g/L).

C_c^{wc} : Concentración de lactato de sodio en la pared de la membrana catiónica en el compartimento de concentrado (g/L).

C_d^{wa} : Concentración de lactato de sodio en la pared de la membrana aniónica en el compartimento de diluido (g/L).

C_d^{wc} : Concentración de lactato de sodio en la pared de la membrana catiónica en el compartimento de diluido (g/L).

t^- : Número de transporte del anión lactato en solución.

t^+ : Número de transporte del catión Na^+ en solución.

i : Densidad de corriente (A/m^2).

K : Coeficiente de transferencia de masa (m/s).

Los valores de los números de transporte en las membranas ($t_c^+ = 1$ y $t_a^+ = 0$) significan el comportamiento ideal de estas membranas. En otras palabras, las membranas son capaces de operar una perfecta separación de cargas opuestas.



Balances de Materia

Suponiendo que la concentración de soluto dentro de cada compartimento (aparte de las capas límite adyacentes a las membranas como se muestra en la Figura 4.4.14), es uniforme y la densidad de la solución es constante, el balance de masa para el soluto en el compartimento de concentrado y diluido se presenta en la ecuación 4.4.26 y 4.4.27, respectivamente.

$$V_{comp,c} \cdot \frac{dC_c}{dt} = Q_{co} \cdot C_{co} - Q_c \cdot C_c + J_c \quad (4.4.26)$$

$$V_{comp,d} \cdot \frac{dC_d}{dt} = Q_{do} \cdot C_{do} - Q_d \cdot C_d + J_d \quad (4.4.27)$$

donde:

$V_{comp,c}$: Volumen del compartimento de concentrado (m^3).

$V_{comp,d}$: Volumen del compartimento de diluido (m^3).

C_c : Concentración de lactato de sodio en el compartimento de concentrado (que es igual a la concentración que sale del compartimento) (g/L).

C_{co} : Concentración de alimentación de lactato de sodio en el compartimento de concentrado (g/L).

Q_{co} : Flujo volumétrico de solución que entra al compartimento concentrado (m^3/s).

Q_c : Flujo volumétrico de solución que sale del compartimento de concentrado (m^3/s).

C_d : Concentración de lactato de sodio en el compartimento de diluido (que es igual a la concentración que sale del compartimento) (g/L).

C_{do} : Concentración de alimentación de lactato de sodio en el compartimento de diluido (g/L).

Q_{do} : Flujo volumétrico de solución que entra al compartimento diluido (m^3/s).

Q_d : Flujo volumétrico de solución que sale del compartimento de diluido (m^3/s).

t : Tiempo (s).

El balance de materia global de la solución para el compartimento de concentrado y de diluido se presentan en las ecuaciones 4.4.28 y 4.4.29, respectivamente.

$$Q_{co} - Q_c + N_{wc} = 0 \quad (4.4.28)$$

$$Q_{do} - Q_d + N_{wd} = 0 \quad (4.4.29)$$



Suponiendo que los tanques de almacenamiento están bien mezclados, las ecuaciones del balance de masa para el lactato de sodio en los tanques de almacenamiento se presentan en las ecuaciones 4.4.30 y 4.4.31.

$$\frac{d(C_{co} \cdot V_c)}{dt} = n_c \cdot (Q_c \cdot C_c - Q_{co} \cdot C_{co}) \quad (4.4.30)$$

$$\frac{d(C_{do} \cdot V_d)}{dt} = n_c \cdot (Q_d \cdot C_d - Q_{do} \cdot C_{do}) \quad (4.4.31)$$

donde V_c es el volumen del tanque de concentrado, V_d es el volumen del tanque de diluido y n_c es el número de celdas de la pila. Por otra parte, el cambio de volumen en los tanques de almacenamientos de concentrado y de diluido están dados por las ecuaciones 4.4.32 y 4.4.33, respectivamente.

$$\frac{dV_c}{dt} = n_c \cdot (Q_c - Q_{co}) = n_c \cdot N_{wc} \quad (4.4.32)$$

$$\frac{dV_d}{dt} = n_c \cdot (Q_d - Q_{do}) = n_c \cdot N_{wd} \quad (4.4.33)$$

4.4.3.3. Consumo Energético

La caída total de potencial, es decir, el voltaje en una pila de electrodiálisis está formada por las caídas de potencial óhmico (IR), las diferencias de potencial de Donnan (E_D), las diferencias de potencial de unión (E_j) y las diferencias de potencial del electrodo (E_{el}), de acuerdo a la ecuación 4.4.34.

$$E_{tot} = E_{el} + n_c \cdot (IR + E_j + E_D) \quad (4.4.34)$$

Las pérdidas de potencial óhmico se desvanecen rápidamente al interrumpir la corriente, mientras que las diferencias E_D y E_j se relajan más lentamente, porque su relajación depende de la difusión iónica. Las caídas de potencial óhmico se establecen en la mayor parte de las soluciones, en la capa límite adyacente a la membrana y en las membranas. Esta se puede determinar a partir de la ecuación 4.4.35.

$$IR = E_b + E_{bi} + E_m \quad (4.4.35)$$

donde:

E_b : Caída de potencial óhmico a través de la solución a través de la solución (V).



E_{bi} : Caída de potencial óhmico a través de la capa límite (V).

E_m : Caída de potencial óhmico a través de la membrana (V).

Las caídas de potencial a través de la solución, junto con la diferencia de potencial de unión, surgen del gradiente de concentración a través de las capas límite cercanas a las membranas, mientras que la diferencia de potencial de Donnan, surge debido a la diferente distribución de iones difusibles en las interfaces membrana/solución. La caída de potencial óhmico en la mayor parte de las soluciones para una sola celda se expresa en la ecuación 4.4.36.

$$E_b = \frac{a}{C_d \cdot \Lambda_d} \cdot i + \frac{a}{C_c \cdot \Lambda_c} \cdot i \quad (4.4.36)$$

donde:

a : Espesor del compartimiento (m).

Λ_c : Conductividad equivalente en el compartimento de concentrado ($(S \cdot m^2)/mol$).

Λ_d : Conductividad equivalente en el compartimento de diluido ($(S \cdot m^2)/mol$).

Es importante comentar, que Boniardi y col. (1996), autores del modelo matemático dicen que la conductividad equivalente se ha estimado a partir de datos experimentales, sin embargo, la correlación que permite estimarla o los valores de la conductividad equivalente no han sido reportados en su trabajo. En este sentido, la conductividad equivalente para cada compartimento se ha modelado por medio de una aproximación usando la ecuación de Debye–Hückel–Onsager (Lide, 2010), la cual se describe por la ecuación 4.4.37.

$$\Lambda = \Lambda^\circ - (A + B\Lambda^\circ) c^{1/2} \quad (4.4.37)$$

Las constantes de la ecuación de Debye–Hückel–Onsager son $A = 60.20$ y $B = 0.229$ y la conductividad iónica equivalente Λ° se puede determinar usando la ecuación 4.4.38. Es importante mencionar que la ecuación es confiable para concentraciones ($c < 0.001 mol/L$); cuando se predice la conductividad con un valor mayor de concentración aumenta el error.

$$\Lambda^\circ = \Lambda_+ + \Lambda_- \quad (4.4.38)$$

donde:

Λ_+ : Conductividad equivalente del catión Na^+ .

Λ_- : Conductividad equivalente del anión lactato.

Por otro lado, si se supone un gradiente de concentración lineal en la capa límite, es posible



integrar la resistividad de la solución sobre el espesor de la capa límite, lo que conduce a la ecuación 4.4.39, que representa la caída de potencial óhmico a través de las capas límite de una celda.

$$E_{bl} = \frac{B}{t^-} \cdot \ln \left(\frac{C_c^{wc}}{C_c} \cdot \frac{C_d}{C_d^{wc}} \right) + \frac{B}{t^+} \cdot \ln \left(\frac{C_c^{wa}}{C_c} \cdot \frac{C_d}{C_d^{wa}} \right) \quad (4.4.39)$$

Donde $B = \frac{D \cdot F}{A}$ depende del coeficiente de difusión del soluto D , además de la conductividad equivalente de la solución A . Además, como se ha comentado, se supone que las membranas son idealmente selectivas.

La caída del potencial óhmico promedio a través de las membranas se relaciona con la densidad de corriente a través de la resistencia óhmica de la membrana, r_m de acuerdo con la ecuación 4.4.40.

$$E_m = r_m \cdot i \quad (4.4.40)$$

donde:

r_m : Resistencia óhmica de las membranas (para secciones unitarias) ($\Omega \cdot cm^2$).

La diferencia de potencial de unión general E_j en V , a través de las capas límite para una celda esta dada por la ecuación 4.4.41:

$$E_j = \frac{R \cdot T}{F} \cdot (t^- - t^+) \cdot \ln \left(\frac{C_c^{wc}}{C_c^{wa}} \cdot \frac{C_d^{wa}}{C_d^{wc}} \right) \quad (4.4.41)$$

Donde T es la temperatura absoluta en K y R es la constante de gas ideal. Todas las demás variables conservan los significados mencionados anteriormente. Finalmente, la diferencia de potencial total de Donnan para una celda esta dada por la ecuación 4.4.42 :

$$E_D = \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \left(\frac{C_c^{wc}}{C_c^{wa}} \cdot \frac{C_d^{wa}}{C_d^{wc}} \right) \quad (4.4.42)$$

Las expresiones 4.4.39, 4.4.41 y 4.4.42 requieren del conocimiento de la concentración del lactato de sodio cerca de las membranas, C_c^{wa} , C_c^{wc} , C_d^{wa} y C_d^{wc} , las cuales se pueden determinar como anteriormente se presento.

Dada una densidad de corriente i , este modelo involucra nueve ecuaciones independientes (4.4.26-4.4.34) y nueve incógnitas C_c , C_d , Q_c , Q_d , V_c , V_d , C_{co} , C_{do} y E_{tot} . El sistema de ecuaciones debe de resolverse simultáneamente, en donde el sistema de ecuaciones cuenta con 6 ecuaciones diferenciales ordinarias y 3 ecuaciones algebraicas. En este sentido, para la resolución del sistema de ecuaciones se ha empleado el resolvidor ode15s en MATLAB



debido a que el sistema de ecuaciones es rígido. Cabe mencionar, que el resolvidor ode15s es un método de orden variable basado en la fórmula de diferencias finitas hacia atrás o también conocido como método de Gear.

Los parámetros involucrados en el modelo se presentan en la Tabla 4.4.2 junto con las dimensiones geométricas de la pila de electrodiálisis. Algunos de los parámetros requeridos por el modelo y no disponibles en la literatura han sido ajustados en un trabajo previo (Boniardi y col., 1995b) sobre experimentos independientes relacionados con la producción de ácido láctico a partir de soluciones de lactato de sodio.

Tabla 4.4.2: Parámetros del modelo de la pila de electrodiálisis (Boniardi y col., 1996).

Parámetro	Valor
n_c	10
$A (m^2)$	0.02
$a (mm)$	0.75
$V_{comp} (m^3)$	$18 \cdot 10^{-6}$
t^+	0.54
t^-	0.46
$D (m^2/s)$	$1.2 \cdot 10^{-9}$
$t_w (moles/F)$	16.3
t_a^-	1
t_a^+	0
t_c^-	0
t_c^+	1
$r_m (\Omega \cdot cm^2)$	15.2
$K (m/s)$	10^{-3}
$\Lambda_+ ((m^2 \cdot S)/mol)$	$50.08 \cdot 10^{-4}$
$\Lambda_- ((m^2 \cdot S)/mol)$	$38.8 \cdot 10^{-4}$
$E_{el} (V)$	2.7
$F (C/mol)$	96485.53
$R (J/(mol \cdot K))$	8.3144

Estos parámetros son: el número de transporte en las membranas, el número de transporte de agua en las membranas y la diferencia entre los potenciales de electrodo para procesos de ánodo y cátodo. Asimismo, todos los demás parámetros han sido ajustados en los experimentos para la misma unidad de electrodiálisis en el trabajo de Boniardi y col. (1996).

4.4.3.4. Desempeño y Consumo de Energía

El desempeño general del proceso puede ser descrito por la recuperación de lactato de sodio (L.R.), la eficiencia de la corriente (C.E.), el requerimiento de energía específica (S.E.R.) y



el requerimiento de potencia promedio (P.R.).

La recuperación de lactato de sodio indica el porcentaje de sal recuperada de la solución de alimentación. Se puede calcular como la relación ente la cantidad de lactato de sodio transferido desde el tanque de diluido al concentrado durante la operación (Boniardi y col., 1996), tal y como se presenta en la ecuación 4.4.43.

$$L.R. = \frac{NaL_{in} - NaL_{Fin}}{NaL_{fin}} \cdot 100 \quad (4.4.43)$$

donde:

NaL_{in} : Cantidad de lactato de sodio inicial en el tanque de diluido (g).

NaL_{fin} : Cantidad de lactato de sodio final en el tanque de diluido (g).

La eficiencia de la corriente viene dada por la relación entre el número de equivalentes de lactato de sodio recuperados de la solución de alimentación donde EW, es el peso equivalente de lactato de sodio y se calcula a partir de la carga eléctrica tal y como lo expresa la ecuación 4.4.44.

$$C.E. = \frac{NaL_{in} - NaL_{fin}}{\frac{EW}{\frac{I \cdot n_c \cdot t_{fin}}{F}}} \cdot 100 \quad (4.4.44)$$

donde:

I : Corriente (A).

n_c : Número de celdas de la pila.

t_{fin} : Tiempo total de operación (s).

F : Constante de Faraday (C/mol).

El requerimiento de energía específica, es la cantidad de energía eléctrica requerida para recuperar 1 gramo de lactato de sodio de la solución de alimentación y se expresa por la ecuación 4.4.45.

$$S.E.R. = \frac{\int_0^{t_{fin}} (I \cdot E_{tot}) dt}{NaL_{in} - NaL_{fin}} \quad (4.4.45)$$

donde:

E_{tot} : es el voltaje de la pila (V).

Finalmente, la potencia requerida por la pila de electrodiálisis se puede determinar a partir de la ecuación 4.4.46.



$$P.E. = \frac{\int_0^{t_{fin}} (I \cdot E_{tot}) dt}{t_{fin}} \quad (4.4.46)$$

4.4.3.5. Análisis Económico

La metodología de cálculo para la evaluar la factibilidad económica de la recuperación de lactato de sodio a partir de caldos de fermentación clarificados por electrodiálisis que se ha empleado en este trabajo ha sido propuesta por (Moresi y Sappino, 2000).

Al referirse a una unidad de recuperación por electrodiálisis de tipo placa y marco, el área total superficial efectiva del par de celdas (A_m) requerida para una capacidad de planta (Q_p) dada se puede estimar a partir de la ecuación 4.4.47.

$$A_m = \xi \frac{\left[\left(\frac{10^6}{24} \right) \cdot \left(\frac{Q_p}{\tau} \right) \right]}{J_s} = n_c a_m \quad (4.4.47)$$

donde:

Q_p : Cantidad de AL que se extrae anualmente de la solución alimentada (*ton/año*).

τ : El periodo de trabajo de la planta de recuperación.

ξ : Factor de corrección para el sobrediseño de seguridad del área de superficie de membrana requerida.

a_m : Superficie efectiva por cada par de celda (m^2).

J_s : Flux del lactato de sodio ($kg/(m^2 \cdot h)$).

En este trabajo se ha propuesto analizar dos casos de estudio, para una planta de recuperación a nivel industrial con una capacidad de 126,275 ton/año (considerando que se recupera todo el ácido láctico contenido en la corriente 601, es decir, 14,475 kg/h) y para una planta con menor capacidad de 3,850 ton/año. El análisis económico se ha realizado de esta manera debido a que la planta con una capacidad industrial requiere de un área de membrana 33,225 m^2 lo cual excede el límite de las correlaciones empleadas para la estimación de los costos del proceso, mientras que una capacidad de producción de 3,850 ton/año requiere de un área de membrana de 1000 m^2 , por lo cual, se pretende explorar el comportamiento de las correlaciones en su límite y sobre su límite superior, así como, poder realizar una comparación más justa respecto a los procesos de purificación analizados en este trabajo.

El periodo de trabajo general de la planta de recuperación es de 330 *días/año*, mientras que el factor de corrección para el sobre diseño de seguridad de superficie de membrana tiene un valor de $\xi = 1.1$. Es importante mencionar, que como cada par de celdas consta de una



membrana de intercambio catiónico y aniónica, el área total de superficie de la membrana instalada es, por lo tanto, dos veces A_m . Por otra parte, el tiempo promedio de vida útil de las membranas (n_m) es alrededor de 3 años. El costo de energía eléctrica de gran demanda en media tensión (C_{ee}) en el bajío de México es de $0.125 \frac{\$}{kWh}$, valor proporcionado por la Comisión Federal de Electricidad (CFE) para el año 2019.

Costos de Inversión

La estimación de los costos de inversión (C_I) de la unidad de electrodiálisis fue propuesta por Largeteau (Eurodia Industrie, Wissous, F, 1996), la cual se compone de tres elementos; el costo de los equipos (C_e), el costo de la pila de electrodiálisis de tipo marco y placa (C_{pf}) y los costos de la membrana (C_m) que incluyen todas las membranas instaladas y sus espaciadores asociados, tal y como se presenta en la ecuación 4.4.48.

$$C_I = C_e + C_{pf} + C_m \quad (4.4.48)$$

Los costos de la pila de electrodiálisis (C_{pf}) incluyen el conjunto de placas y marcos para ajustar la pila y dos electrodos de grafito. Los costos de los equipos (C_e) incluyen tanques, bombas, tuberías y válvulas, generador de energía, instrumentos, obra civil, electricidad e instalación. Se ha encontrado que todos estos costos se correlacionan linealmente con el área de superficie efectiva de membrana (A_m) como se resumen en la Tabla 4.4.3.

Es importante mencionar que las correlaciones empíricas que se presentan en la Tabla 4.4.3, se derivaron de varios datos de costos proporcionados por el Sr. D. Largeteau (Eurodia Industrie, Wissous, F, pers. Commun.) con referencia a plantas industriales de electrodiálisis con áreas efectivas de superficie del par de celdas (A_m) que van de 100 a 1000 m^2 . En este sentido, las correlaciones sólo son válidas en este rango de área efectiva de superficie del par de celdas.



Tabla 4.4.3: Principales correlaciones y ecuaciones utilizadas para estimar los costos de inversión (C_I) y operativos (C_o) para la unidad de ED (Moresi y Sappino, 2000).

Tipo de costo	Ecuación	Unidades
Costos de inversión (C_I)		
Costos de equipo	$C_e = \alpha + \beta \cdot A_m$	<i>Euros</i>
Costos de membrana	$C_m = \gamma \cdot A_m$	<i>Euros</i>
Costos de la pila de ED tipo placa y marco	$C_{pf} = \delta \cdot A_m$	<i>Euros</i>
	$\alpha = 158,000 \pm 30,000$	<i>Euros</i>
	$\beta = 718 \pm 46$	<i>Euros/m²</i>
	$\gamma = 632 \pm 5$	<i>Euros/m²</i>
	$\delta = 279 \pm 0$	<i>Euros/m²</i>
Costos de operación (C_o)		
Costos de depreciación	$C_d = C_I/n_D$	<i>Euros/año</i>
Costos de mantenimiento	$C_{main} = 0.03 \cdot C_I + C_m/n_m$	<i>Euros/año</i>
Costos de servicios	$C_{Uo} = Q_P \cdot \epsilon \cdot C_{ee}$	<i>Euros/año</i>
	$\epsilon = 0.0306 \cdot i^{0.48}$	
Costos de mano de obra	$C_{Lo} = 46,500$	<i>Euros/año</i>

Costos de Operación

Los costos de operación (C_o) de la unidad de electrodiálisis que se presenta en la Figura 4.4.14, incluyen los costos relacionados con la inversión (C_{Io}), tales como: los costos de depreciación (C_d), los costos de mantenimiento (C_{main}), los costos de servicios públicos (C_{Uo}) y los costos de mano de obra (C_{Lo}). Por lo tanto, los costos de operación pueden ser estimados a partir de la ecuación 4.4.49.

$$C_o = C_d + C_{main} + C_{Uo} + C_{Lo} \quad (4.4.49)$$

La depreciación se calculó a lo largo de un periodo de amortización de 7 años (n_D), mientras que el costo de mantenimiento incluyó el mantenimiento general de la planta (que se supone que es aproximadamente el 3% de los costos totales de inversión) y el reemplazo anual de una fracción de todas las electromembranas instaladas. Los costos de servicios públicos incluyen la energía eléctrica requerida solo por el proceso de electrodiálisis. Siendo la energía necesaria para bombear la solución a través de la pila. Finalmente, los costos de mano de obra se evaluaron sobre la base de $\frac{1}{2}$ trabajador certificado por turno, sea cual sea el número de pilas de la unidad en 3 turnos diarios (más un sustituto), a una tasa global anual de 23,250 euros por trabajador, y equivalían a 46,500 euros al año, como se indica en la Tabla 4.4.3.



Moresi y Sappino (2000) determinaron que los costos específicos de recuperación del lactato de sodio dependen de la capacidad de la planta (Q_p), la densidad de corriente (i) y el costo específico de energía eléctrica (C_{ee}), siendo los costos de mano de obra insignificantes con respecto a los demás costos. Asimismo, desarrollaron una expresión para minimizar los costos a través del cálculo de la densidad de corriente óptima (i_{opt}) para la pila de electrodiálisis como se presenta en la ecuación 4.4.50.

$$i_{opt} = \left(\frac{B}{\nu\psi C_{ee}} \right)^{\frac{1}{\nu+1}} \quad (4.4.50)$$

donde:

$$B = \xi \frac{\left(\frac{1}{n_D} + 0.03 \right) (\beta + \gamma + \delta) + \frac{\gamma}{n_m}}{\tau \cdot \psi}$$

$$\nu = 0.48$$

$$\psi = 0.0306$$

Las otras variables para el cálculo de la densidad de corriente óptima ya se han mencionado anteriormente y otras se pueden obtener en la Tabla 4.4.3.

Capítulo 5

Resultados

En esta sección se presentan los resultados que se obtuvieron por medio de la simulación asistida por computadora para los procesos de destilación reactiva, extracción reactiva y electrodiálisis. El análisis y simulación de los esquemas reactivos fueron realizados en Aspen Plus, mientras que el proceso de electrodiálisis fue simulado en Matlab. Asimismo, la evaluación económica de las tecnologías de destilación y extracción reactiva fueron realizadas a través de *Aspen Process Economic Analyzer*. La evaluación económica del proceso de electrodiálisis de igual manera se realizó en Matlab siguiendo la metodología propuesta por Moresi y Sappino (2000), debido a que Aspen Plus no cuenta módulos disponibles para la evaluación de sistemas en los cuales se trabajen con membranas. Esta sección comienza presentado los resultados para la destilación reactiva, seguido de los resultados de la extracción reactiva y los resultados de la electrodiálisis. Finalmente, se presenta una comparación tecnológica y económica de las tecnologías empleadas para la purificación de ácido láctico.

5.1. Destilación Reactiva

Como se ha mencionado anteriormente la purificación de ácido láctico por destilación reactiva consiste de 4 secciones: preconcentración, esterificación, hidrólisis y recuperación. Por lo que, en ese mismo orden se presentan los diseños que se obtuvieron para las columnas de destilación reactivas y convencionales, así como, las condiciones de operación en cada sección.

5.1.1. Columna Preconcentradora

La concentración de ácido láctico, se realiza a través de una columna de destilación convencional, alimentando una solución acuosa de ácido láctico con una concentración del 30 %



p/p. El diseño de que se obtuvo de esta columna asegura que la corriente que sale por el domo de la columna contiene una pureza del 99.5 %.

En la Tabla 5.1.1 se presentan las características de la columna preconcentradora empleada para la concentración de ácido láctico, las cuales permiten obtener la pureza deseada de los productos. Como se puede observar en la Tabla 5.1.1, esta columna requiere de mucha energía para separar el ácido láctico del agua debido a que la destilación convencional a temperatura y presión normal es un método ineficiente para recuperar el ácido láctico del caldo de fermentación. De igual manera se puede observar que el diámetro de esta columna es mucho más grande que las otras columnas debido a los grandes flujos de alimentación. Por lo cual, se espera que el costo de esta columna sea mucho mayor respecto a las otras debido a las dimensiones y carga térmica requeridas por la misma. Sin embargo, a pesar de la ineficiente separación se logra obtener ácido láctico en una pureza del 70 % en masa.

Tabla 5.1.1: Características principales para la columna preconcentradora.

Columna preconcentradora	
Número de etapas	8
Etapas de alimentación	4
Relación de reflujo	0.11
Presión en el domo (atm)	1
Flujo en el domo (kmol/h)	1584.05
Flujo en el fondo (kmol/h)	409.839
Diámetro (m)	2.3
Pureza del agua (%)	99.5
Carga térmica (kW)	18,623

Por otra parte, en la Figura 5.1.1 se presenta el perfil de composiciones de la columna preconcentradora en la cual se obtiene una composición másica en la corriente del fondo de la columna de 0.3 y 0.7 para el agua y el ácido láctico, respectivamente. Lo que se busca en esta columna es obtener una concentración de ácido láctico alta para disminuir los costos de las columnas de separación posteriores.

En la Figura 5.1.2 se presenta la variación de la temperatura en la columna, en la cual se observa que la temperatura se va incrementando conforme más se acerque a la ubicación del rehervidor. Además, se observa que la temperatura que alcanza el rehervidor es de 120 °C, la cual favorece a que el ácido láctico no sufra descomposición térmica. Sin embargo, es necesario acondicionar la corriente de ácido láctico que sale por el fondo de la columna a las condiciones de la reacción de esterificación (1 atm y 80 °C).

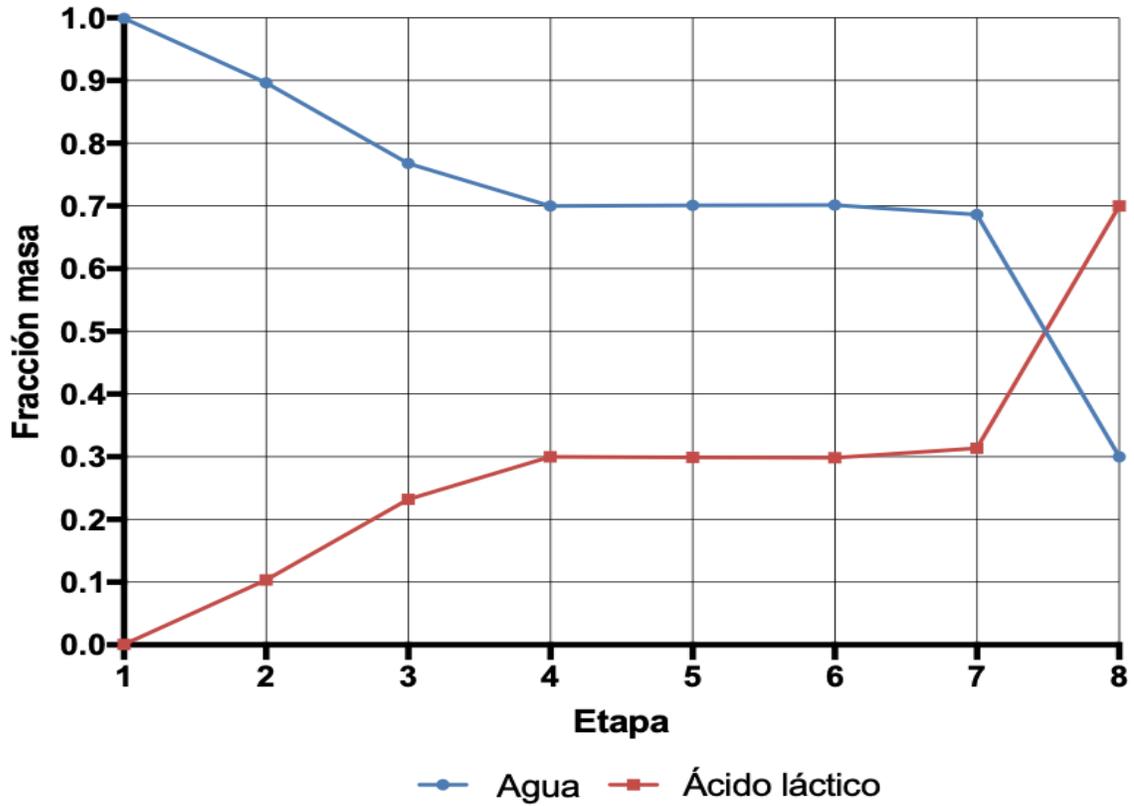


Figura 5.1.1: Perfil de composiciones en fase líquida para la columna preconcentradora.

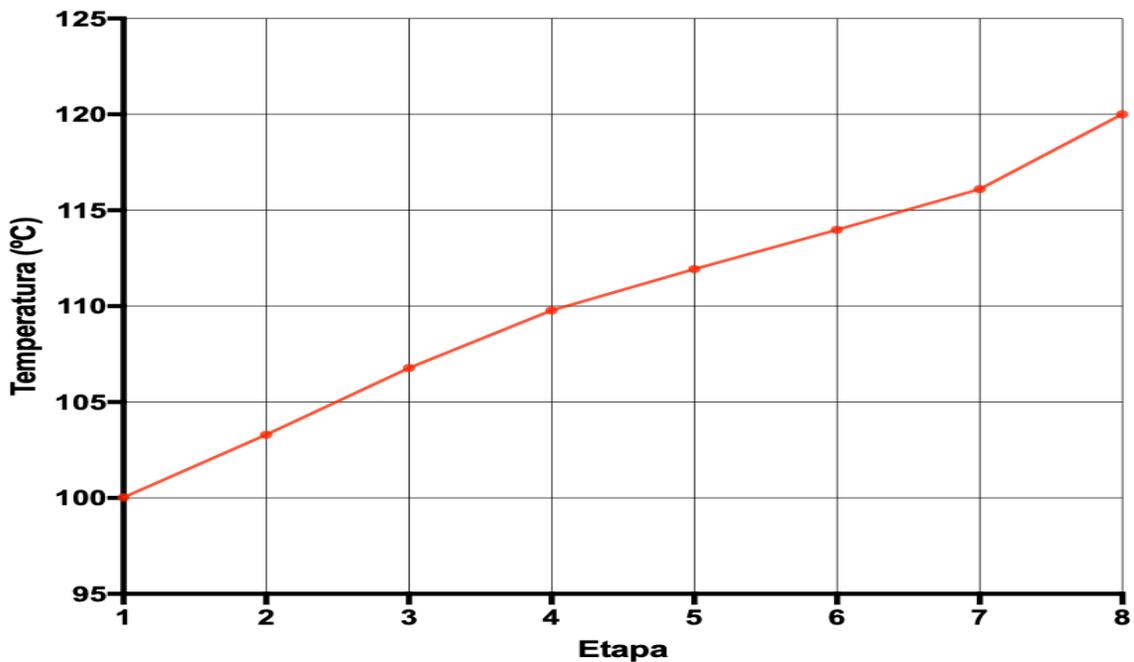


Figura 5.1.2: Perfil de temperatura para la columna preconcentradora.



5.1.1.1. Análisis de sensibilidad

El diseño de la columna preconcentradora que anteriormente se presentó en la Tabla 5.1.1 fue obtenido a través del análisis de sensibilidad, la metodología de dicho análisis consiste en la variación de los grados de libertad de la columna en función del TAC, para obtener el diseño que reduzca el costo de la misma.

Para este análisis se varió el número de etapas totales y la etapa de alimentación a la columna. Las etapas totales de la columna se variaron en un rango de 3-15 etapas, sin embargo, las columnas que contenían arriba de 8 etapas totales ya no cumplían con las especificaciones de diseño de la columna, por lo que, quedaban descartadas para el análisis. Dada esta consideración el análisis se realizó en un rango de 3-8 etapas totales. En la Figura 5.1.3, no se presenta el costo de la columna con 3 etapas totales ya que su costo es demasiado grande en comparación con los otros diseños por lo que, este diseño quedaba completamente descartado.

Como se presenta en la Figura 5.1.3, el efecto del número de etapas totales en la columna, es que al incrementar el número de etapas el TAC disminuye. Mientras que el efecto de la etapa de alimentación, en la Figura 5.1.3 se observa que para todos los diseños, al alimentar en la etapa número 3, el TAC de la columna se eleva considerablemente. No obstante, al alimentar en la etapa 4, el TAC de todos los diseños se disminuye significativamente, mientras que si la alimentación se introduce en etapas posteriores a la 4, el TAC de todos los diseños va a ir incrementándose, por lo que, se puede decir que la etapa de alimentación que disminuye el costo del diseño de la columna, es la etapa 4. En este sentido, el diseño de la columna con el mínimo TAC se obtiene cuando la columna tiene 8 etapas totales y es alimentada por la etapa 4.

El comportamiento de la columna tiene coherencia debido a que la separación de ácido láctico del caldo de fermentación a condiciones normales por medio de destilación convencional, es muy ineficiente por lo que, al quitarle etapas a la columna se requerirá de más carga térmica para llevar a cabo la separación, elevando los costos de operación de la misma y por ende su TAC. Por otra parte, al incrementar las etapas de separación de la columna, se propicia una separación un poco más eficiente disminuyendo la carga térmica y el TAC de la columna. Además, no se requieren muchas etapas de separación en la columna para llegar a la pureza de agua requerida, dado a que el caldo de fermentación contiene agua en exceso. Lo que se busca con esta columna es poder concentrar la solución de ácido láctico para que las etapas posteriores sean más sencillas y disminuyan sus costos.

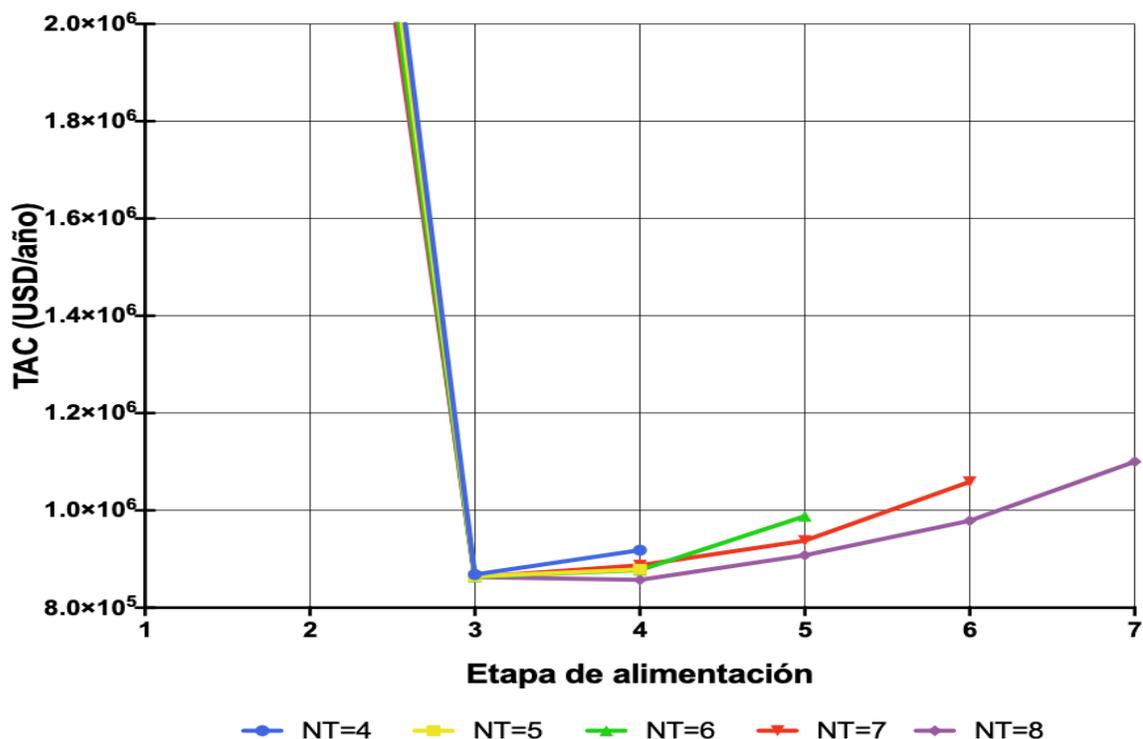


Figura 5.1.3: Análisis de sensibilidad para la columna preconcentradora.

5.1.2. Columna de Esterificación

La esterificación de ácido láctico es llevada a cabo en una columna de destilación reactiva, en donde el ácido láctico se convierte en un éster láctico. Los principales productos de la columna es agua y metil lactato, en donde el agua sale por el domo de la columna y el éster láctico sale por el fondo de la columna. El diseño que se obtuvo de esta columna asegura que la corriente de agua que sale de la columna cuenta con una pureza del 99.5%. Las características principales de la columna de esterificación se presentan en la Tabla 5.1.2. Como se presenta en la Tabla 5.1.2, la columna de esterificación cuenta con 17 etapas de equilibrio con una zona reactiva ubicada entre las etapas 12-16, es decir, cuenta con 5 etapas reactivas.

En la Figura 5.1.4, se presenta el perfil de composiciones en fase líquida a través de la columna de esterificación. El ácido láctico es alimentado por la etapa 7, mientras que el metanol se alimenta por la etapa 13, la sección reactiva (12-16) se encuentra cargada con Amberlyst 15 como catalizador. En el perfil de composiciones se puede observar que la composición de ácido láctico va incrementando en la etapa 7, etapa en la cual se alimenta, mientras que la composición del metanol incrementa hasta la etapa 13.



Tabla 5.1.2: Características principales para la columna de esterificación.

Columna de esterificación	
Número de etapas	17
Sección reactiva: etapas	12-16
Etapas de alimentación de ácido láctico	7
Etapas de alimentación del metanol	13
Relación de reflujo	0.5
Presión en el domo (atm)	1
Flujo en el domo (kmol/h)	216.385
Flujo en el fondo (kmol/h)	512.613
Diámetro (m)	0.85
Pureza del agua (%)	99.5
Conversión (%)	99.5
Carga térmica (kW)	2,486.64

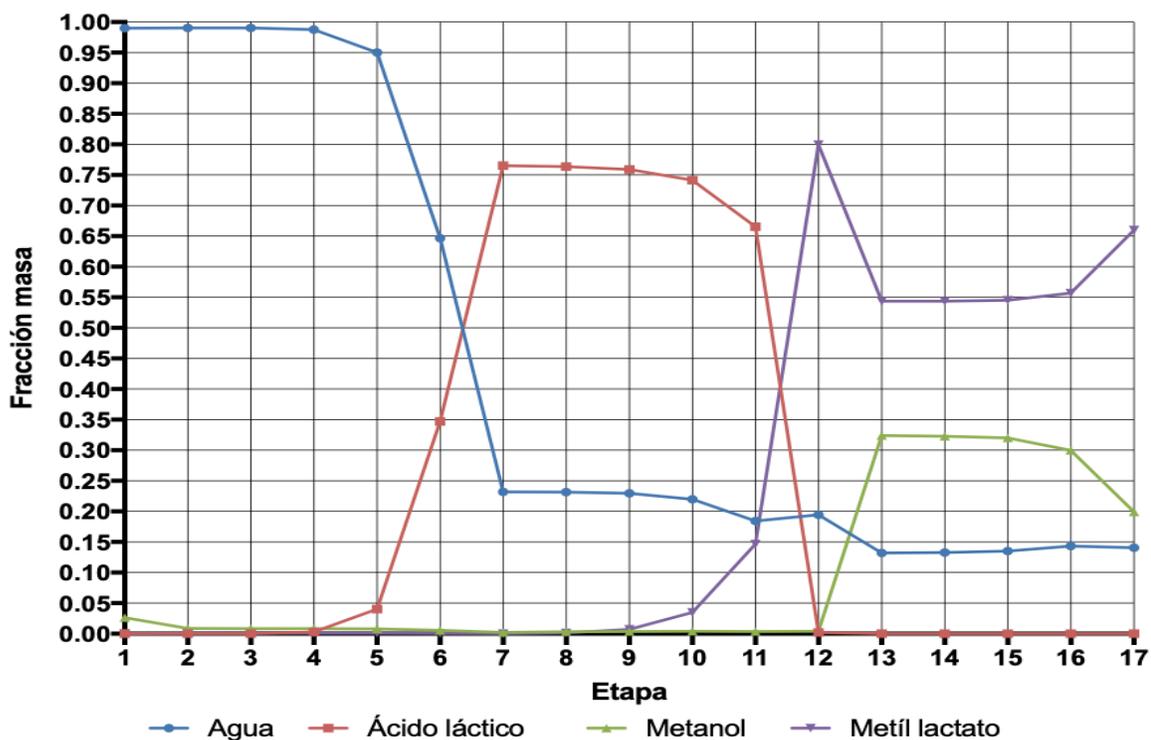


Figura 5.1.4: Perfil de composiciones en fase líquida para la columna de esterificación.

La reacción química de igual manera se puede observar en el perfil de composiciones, dado que la composición de ácido láctico va disminuyendo a partir de la etapa 9 hasta la etapa 12 en la cual reacciona con el metanol produciendo metil lactato. La formación del metil lactato comienza a partir de la etapa 9 incrementando su composición hasta la etapa 12 debido a la



reacción química, después su composición disminuye a causa de la alimentación del metanol por la etapa 13.

Durante las etapas posteriores a la etapa 12, no hay cambio significativo en las composiciones de los productos, lo cual indica que hay un exceso de etapas en la columna, sin embargo, si se eliminan etapas a la columna ya no es posible cumplir con las especificaciones de los productos. La corriente del domo de la columna es rica en agua, mientras que la corriente del fondo de la columna contiene una mezcla rica en metil lactato, la cual es alimentada a la columna de hidrólisis.

En la Figura 5.1.5, se presenta el perfil de reacción en la columna de esterificación. La reacción se llevo a cabo por un tiempo 125 minutos (2.08 hr), tiempo en el cual las composiciones ya no cambiaban con el tiempo. Además, la esterificación es llevada a cabo a 1 atm de presión y una temperatura de 353.15 K (80 °C). En el perfil de la reacción de esterificación se observa que la reacción se da prácticamente entre las etapas 11 y 13 de la columna.

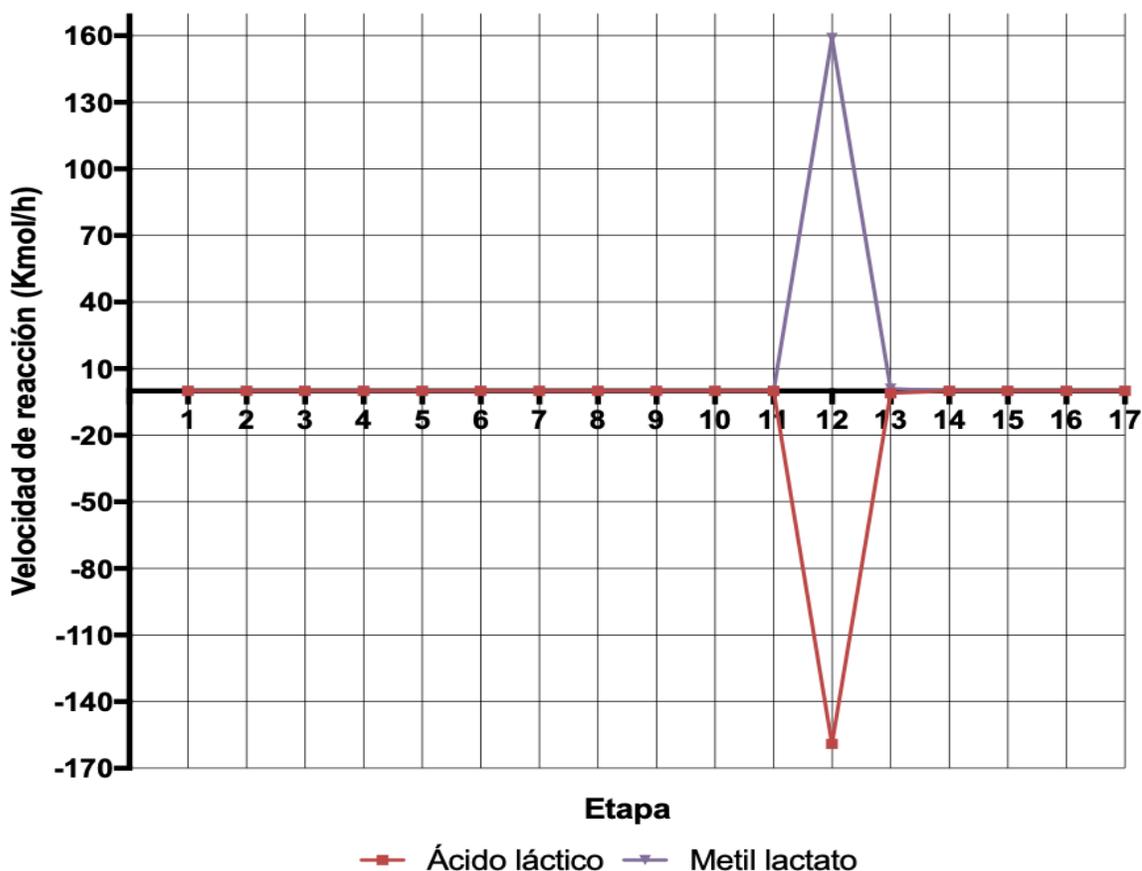


Figura 5.1.5: Perfil de reacción en la columna de esterificación.



En la Figura 5.1.6, se presenta el perfil de temperatura de la columna. Se puede observar que la temperatura tiene un incremento significativo de la etapa 7 a la 11 debido a que el ácido láctico es alimentado en la etapa 7 y al calor que libera la reacción. La temperatura en la columna disminuye hasta la etapa 13 dado que en esa etapa es alimentado el metanol fresco a condiciones normales de temperatura y presión. La temperatura que alcanza el fondo de la columna es de 105 °C. Es importante mencionar, que la temperatura en la columna es una variable crítica, la cual debe ser asegurada de que no alcance la temperatura de descomposición del catalizador (120 °C).

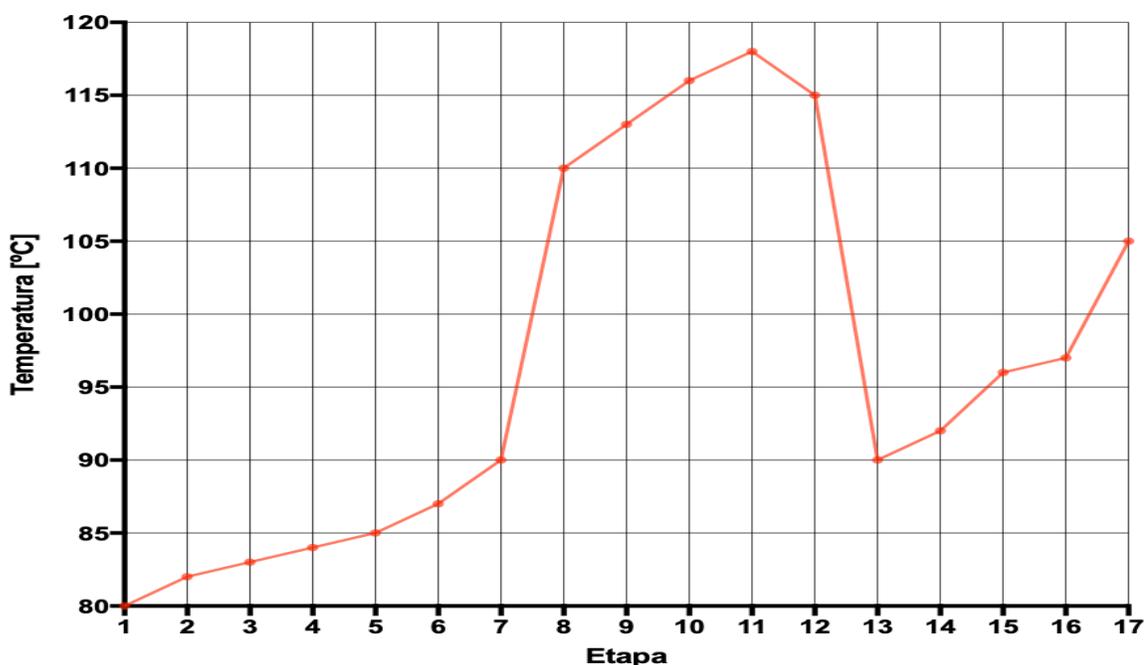


Figura 5.1.6: Perfil de temperatura en la columna de esterificación.

5.1.2.1. Análisis de Sensibilidad

El diseño de la columna de esterificación que se presenta en la Tabla 5.1.2, se obtuvo a través de un análisis de sensibilidad. El análisis consistió en variar los grados de libertad de la columna de destilación, tales como, el número de etapas totales, número de etapas reactivas y etapas de alimentación de los reactivos (ácido láctico y metanol) para obtener un diseño que disminuya el TAC de la columna. En este sentido, las etapas totales de la columna se variaron en un rango de 10 a 40 etapas totales, sin embargo, los diseños que consistían en tener de 10 a 15 etapas y diseños por arriba de 25 etapas, no cumplían con las especificaciones de diseño de la columna (pureza de los productos), por lo que, estos diseños han sido descartados para este análisis.



Por lo tanto, los diseños que se han analizado para esta columna consisten en tener de 17 a 25 etapas totales. Las etapas reactivas (N_{rxn}) se han variado según la cantidad de etapas totales con las que cuenta cada columna, mientras que las etapas de alimentación del ácido láctico y el metanol se han variado a través de todas las etapas disponibles para cada columna. En las Figuras 5.1.7-5.1.15 se presenta los posibles diseños que se obtuvieron al variar estos grados de libertad con su respectivo costo total anual.

La Figura 5.1.7 presenta el análisis de sensibilidad cuando la columna de esterificación cuenta con 17 etapas totales. La Figura 5.1.7 representa como varía el costo total anual de la columna respecto al número de etapas reactivas y a la ubicación de alimentación de los reactivos. Cabe mencionar que cada punto que se observa en la Figura 5.1.7 representa un diseño. Se puede observar que en este caso hay pocos diseños que satisfacen a las especificaciones de diseño.

Respecto a su comportamiento, se puede observar que el TAC de la columna disminuye cuando la ubicación de la alimentación del ácido láctico se encuentra entre las etapas 6 y 7 y la ubicación de la alimentación del metanol se encuentra entre las últimas etapas de la columna (contando del condensador al rehervidor). Por otro lado, el comportamiento de las etapas reactivas (N_{rxn}) en esta columna, es que al incrementar las etapas reactivas en la columna el TAC de la misma se incrementa. Además, como se observó anteriormente esta columna no requiere de muchas etapas reactivas para alcanzar la conversión deseada, debido a que la reacción se lleva prácticamente en 1 a 2 etapas reactivas, por lo que, no sería necesario que la columna tuviera muchas etapas reactivas.

El mínimo TAC de la columna de esterificación se obtiene cuando la columna tiene 17 etapas totales y 5 etapas reactivas, el ácido láctico se alimenta por la etapa 7 y el metanol por la etapa 13. El punto en forma de triángulo color rosa que se observa en la Figura 5.1.7, representa dicho diseño que minimiza el TAC.

En la Figura 5.1.8, se presenta el análisis de sensibilidad cuando la columna de esterificación cuenta con 18 etapas totales. Se puede observar que la tendencia del TAC, es disminuir cuando el ácido láctico es alimentado entre las etapas 10 y 11, mientras que el metanol se alimenta entre las etapas 12 y 13. El comportamiento en las etapas reactivas dice que no necesariamente se tienen que incrementar las etapas reactivas para disminuir el TAC, además, de que no son necesarias en la columna. El diseño que minimiza el TAC para este caso, se obtiene cuando la columna cuenta con 8 etapas reactivas, alimentando el ácido láctico por la etapa 11 y al metanol por la etapa 13.

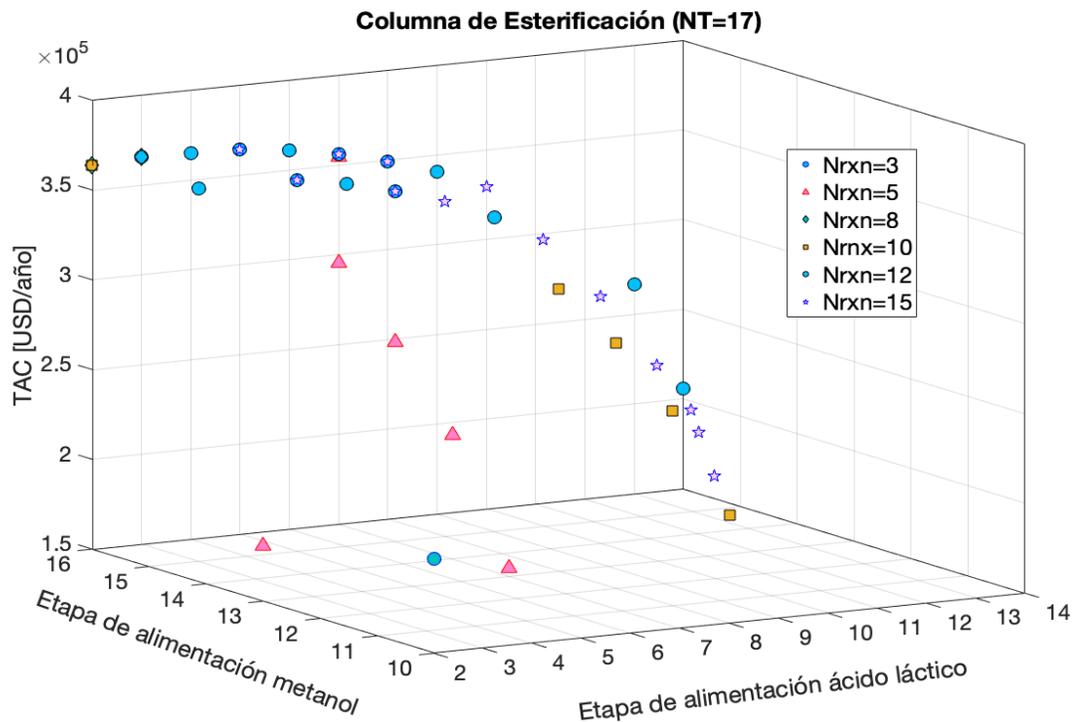


Figura 5.1.7: Análisis de sensibilidad para la columna de esterificación (etapas totales: 17).

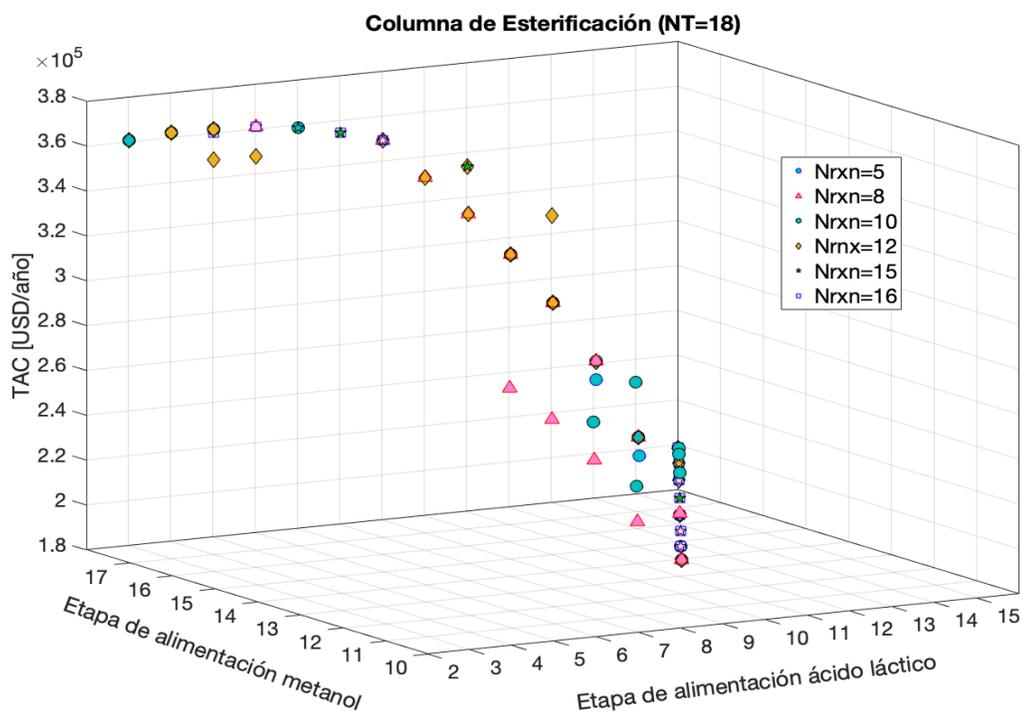


Figura 5.1.8: Análisis de sensibilidad para la columna de esterificación (etapas totales:18).



En la Figura 5.1.9, se presenta el análisis de sensibilidad cuando la columna de esterificación cuenta con 19 etapas totales. El comportamiento del TAC es similar al de las otras columnas descritas anteriormente, el cual disminuye al disminuir las etapas reactivas y alimentar el ácido láctico por la etapa 11 y al metanol por la etapa 13. En el análisis de la columna no se obtuvieron muchos diseños para analizar debido a que no hubo mucha convergencia.

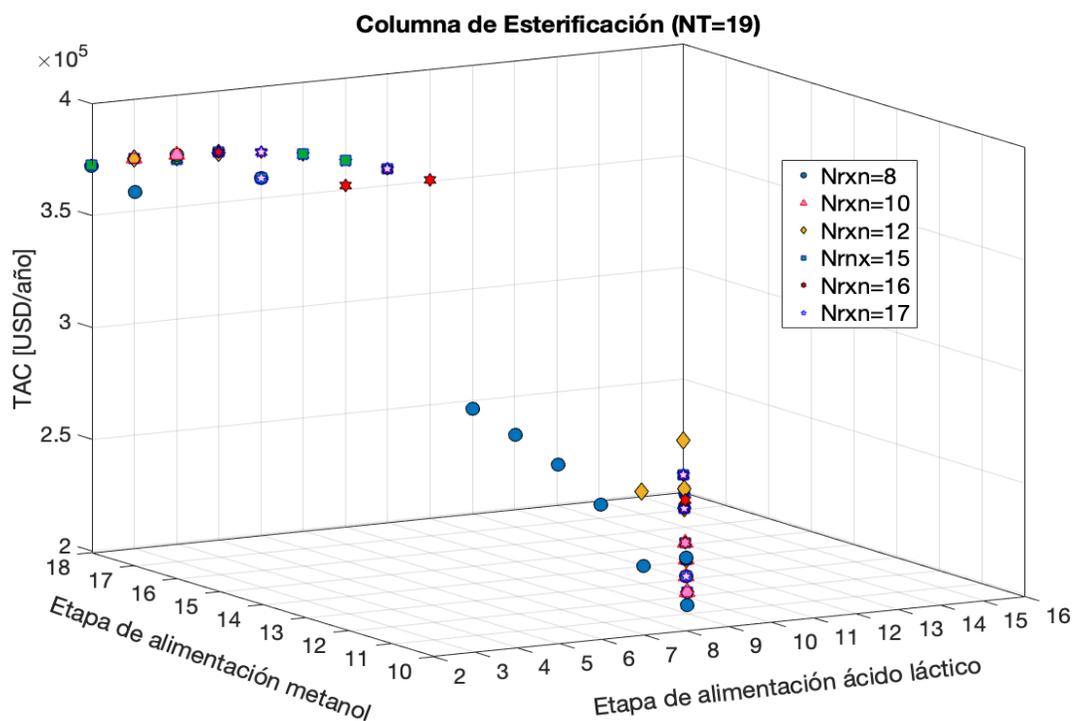


Figura 5.1.9: Análisis de sensibilidad para la columna de esterificación (etapas totales:19).

En las Figuras 5.1.10 y 5.1.11, se presentan los análisis de sensibilidad para las columnas con 20 y 21 etapas totales, respectivamente. En estas columnas el comportamiento del TAC es diferente al de las columnas anteriormente analizadas, ya que el TAC disminuye al alimentar el ácido láctico por las etapas 3 a la 7, mientras que el metanol es alimentado por la etapa 11 y 12 para la columna de 20 y 21 etapas, respectivamente. En la Figuras 5.1.10 y 5.1.11, se observa que el TAC disminuye cuando las columnas cuentan con 10 etapas reactivas (marcador en forma de asterisco), por lo que, se puede decir basándose en los diseños anteriormente presentados, que al incrementar las etapas de la columna es necesario incrementar paulatinamente las etapas reactivas de la misma para disminuir el TAC. Además, se observa que existen diferentes configuraciones de la columna, con las cuales prácticamente se obtiene el mínimo TAC. No obstante, el TAC que se obtiene cuando la columna cuenta con 17 etapas totales sigue siendo más bajo.

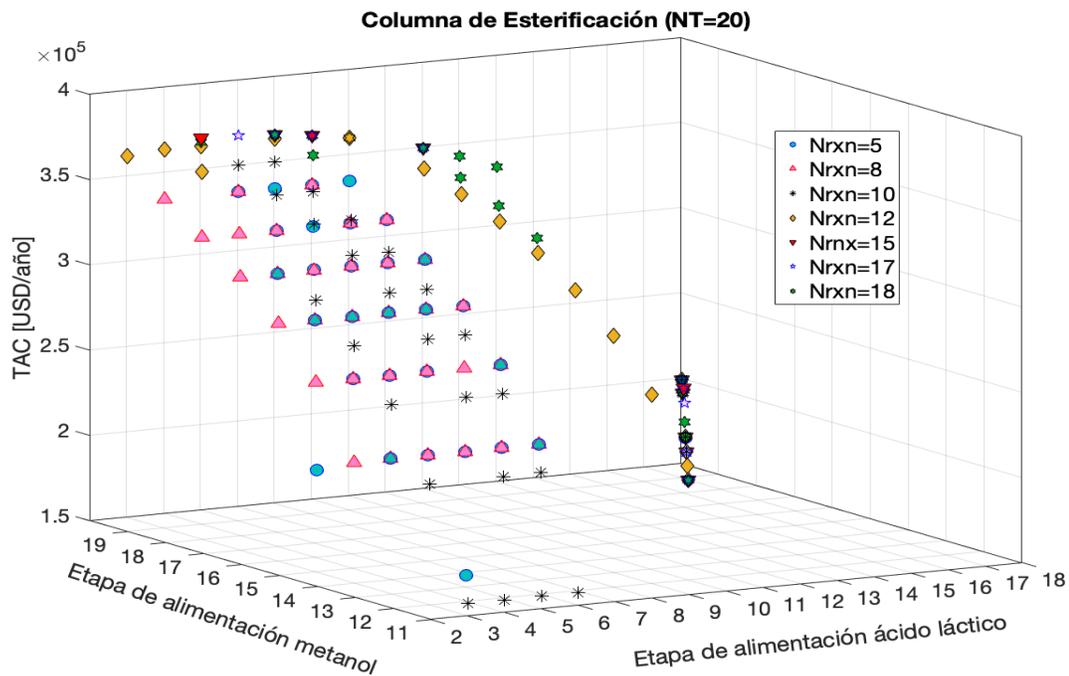


Figura 5.1.10: Análisis de sensibilidad para la columna de esterificación (etapas totales: 20).

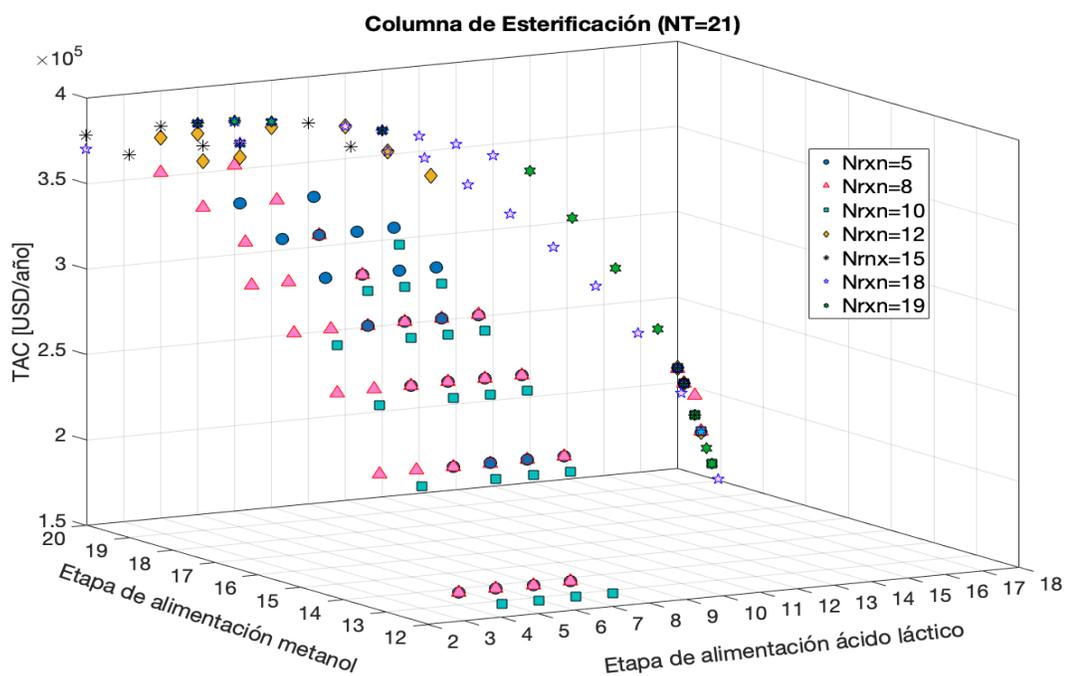


Figura 5.1.11: Análisis de sensibilidad para la columna de esterificación (etapas totales: 21).



En la Figura 5.1.12, se presenta el análisis para la columna con 22 etapas totales. En esta columna el comportamiento del TAC tiene coherencia con los comportamientos de las columnas de 20 y 21, es decir, al incrementar el número de etapas totales de la columna se requiere incrementar unas etapas reactivas en la misma para lograr disminuir el TAC. El mínimo TAC se obtiene cuando la columna tiene 12 etapas reactivas, el ácido láctico se alimenta por la etapa 6, mientras que el metanol se alimenta por la etapa 10. En el análisis de esta columna y en los análisis posteriores se puede observar que la convergencia ha incrementado considerablemente al obtener una gran variedad de diseños posibles, esto debido a que al agregar más etapas la separación se favorece, además, de que el número de posibles combinaciones se incrementa.

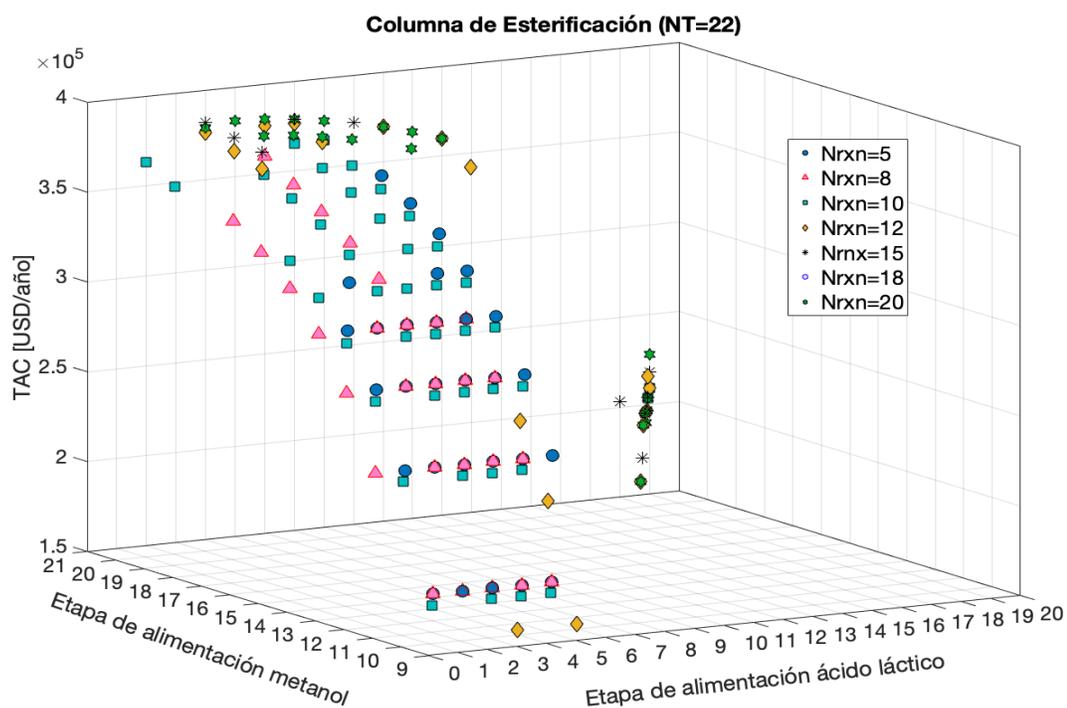


Figura 5.1.12: Análisis de sensibilidad para la columna de esterificación (etapas totales: 22).

En las Figuras 5.1.13 y 5.1.14, se presentan los análisis de sensibilidad para las columnas con 23 y 24 etapas totales, respectivamente. En ambas columnas se puede observar que el TAC disminuye conforme el metanol se alimenta por etapas ubicadas en medio de la columna, mientras que el ácido láctico se alimenta en las primeras etapas de la columna. Ambas columnas presentan comportamientos similares, obteniendo el mínimo TAC cuando el ácido láctico es alimentado por la etapa 7 y el metanol por la etapa 12. Sin embargo, la columna con 23 etapas requiere de 12 etapas reactivas y la columna con 24 etapas requiere de 15.

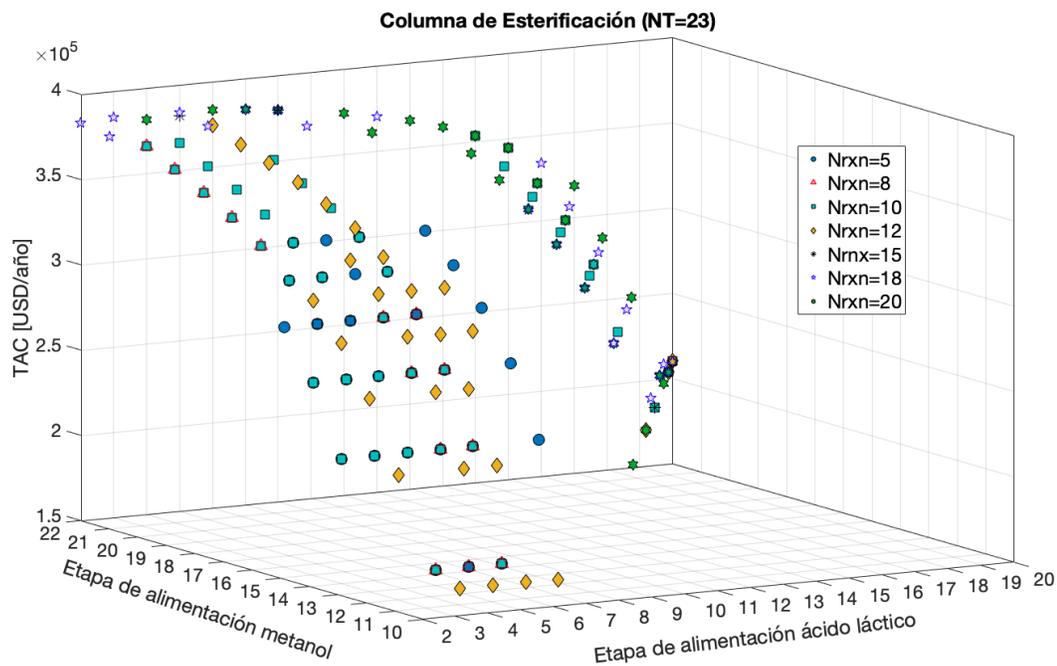


Figura 5.1.13: Análisis de sensibilidad para la columna de esterificación (etapas totales:23).

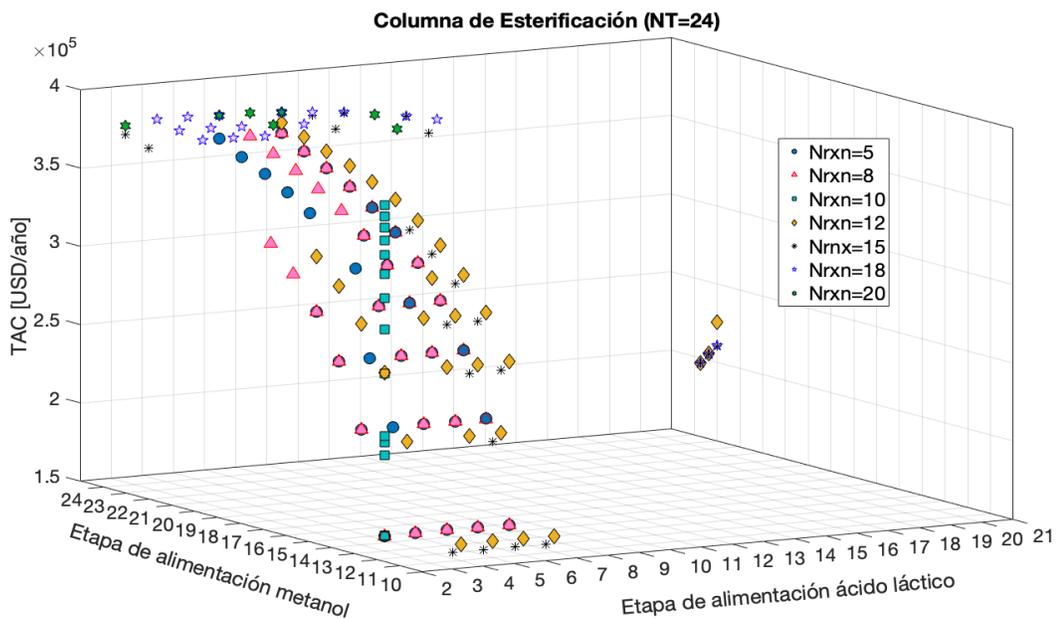


Figura 5.1.14: Análisis de sensibilidad para la columna de esterificación (etapas totales: 24).



Finalmente, en la Figura 5.1.15, se presenta el análisis de sensibilidad para cuando la columna de esterificación tiene 25 etapas totales. El comportamiento del TAC respecto al diseño de la columna es el mismo que se ha presentado en las columnas posteriores, es decir, el TAC disminuye conforme el metanol se alimenta por la parte del medio de la columna, y el ácido láctico 3 o 4 etapas por arriba de alimentación del metanol. El diseño de esta columna que minimiza el TAC se obtiene cuando la columna cuenta con 15 etapas reactivas, el ácido láctico y el metanol se alimentan por las etapas 7 y 12, respectivamente.

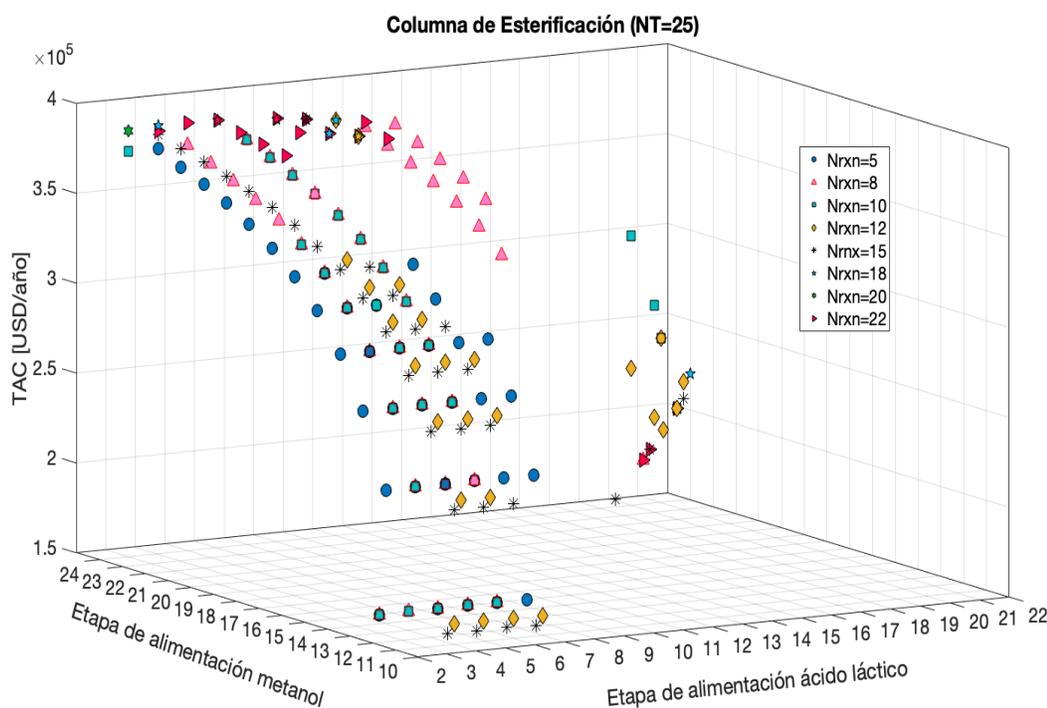


Figura 5.1.15: Análisis de sensibilidad para la columna de esterificación (etapas totales: 25).

Con los análisis de las columnas posteriores se puede observar que la mejor configuración de la columna que logra disminuir los costos totales, se encuentra cuando el ácido láctico es alimentado por las etapas 6 o 7 en algunos casos, mientras que el metanol se alimenta por las etapas 12 o 13. Sin embargo, para reducir un poco más el TAC de la columna, se determinó que es necesario disminuir el número de etapas totales, así como, el número de etapas reactivas. Es importante comentar, que el TAC de las mejores configuraciones que se obtuvo para cada columna no difiere de manera tan significativa respecto al TAC que se obtuvo para el mejor diseño (columna de 17 etapas totales) no obstante, si se disminuyen las etapas reactivas y totales de la columna se puede disminuir el TAC en un 7%.



5.1.3. Columna de Hidrólisis

La reacción de hidrólisis se lleva a cabo en una columna de destilación reactiva, en donde el metil lactato es hidrolizado a ácido láctico. Los principales productos de la columna de hidrólisis es el ácido láctico y metanol, en donde el ácido láctico sale por el fondo de la columna y el metanol por el domo de la columna. El diseño que se obtuvo de la columna asegura obtener ácido láctico en una pureza del 88 % p/p. Las características principales de la columna de esterificación se presentan en la Tabla 5.1.3. Como se presenta en la Tabla 5.1.3, la columna cuenta con 30 etapas de equilibrio con una zona reactiva ubicada entre las etapas 5-29, es decir, cuenta con 25 etapas reactivas.

En la Figura 5.1.16, se presenta el perfil de composiciones en fase líquida a través de la columna de hidrólisis. El metil lactato es alimentado por la etapa 10, mientras que la corriente de agua es alimentada por la etapa 20, la sección reactiva (5-29) se encuentra cargada con Amberlyst 15 como catalizador. En el perfil de composiciones se puede observar la reacción química dado a que el metil lactato comienza a reaccionar con el agua a partir de la etapa 10 hasta consumirse por completo en la etapa 29 de la columna. Por otro lado, se puede observar que la aparición de ácido láctico comienza a partir de la etapa 8 incrementando su composición hasta obtener la pureza deseada en el fondo de la columna. La composición del metanol se incrementa conforme se acerca al domo de la columna, mientras que su composición en el fondo tiende a ser insignificante, es decir, que la corriente de ácido láctico no presenta metanol.

Tabla 5.1.3: Características principales para la columna de hidrólisis.

Columna de hidrólisis	
Número de etapas	30
Sección reactiva: etapas	5-29
Etapas de alimentación de metil lactato	10
Etapas de alimentación del agua	20
Relación de reflujo	0.28
Presión en el domo (atm)	1
Flujo en el domo (kmol/h)	435.64
Flujo en el fondo (kmol/h)	272.69
Diámetro (m)	1.35
Pureza del ácido láctico (% p/p)	88
Conversión (%)	99.5
Carga térmica (kW)	5,775.88

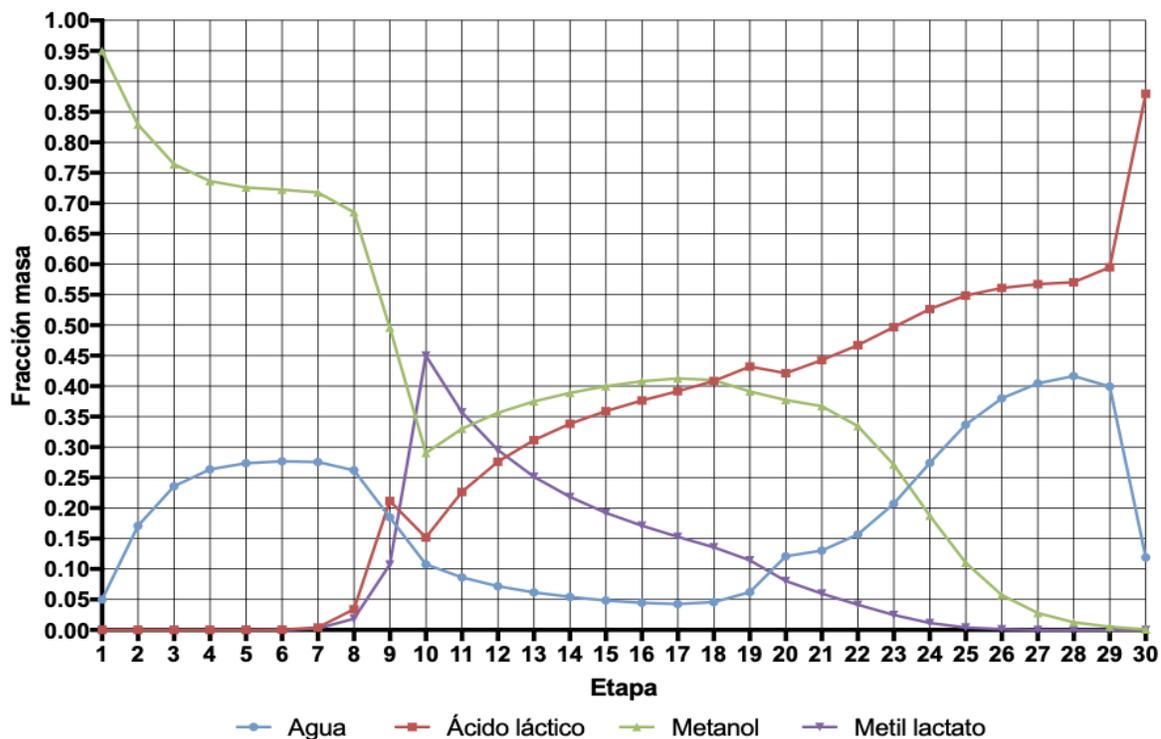


Figura 5.1.16: Perfil de composiciones en fase líquida para la columna de hidrólisis.

En la Figura 5.1.17, se presenta el perfil de la reacción de hidrólisis en la columna. La reacción se lleva a cabo por un tiempo de 125 minutos debido a que en este tiempo las composiciones ya no cambian con el tiempo. Además, la hidrólisis es llevada a cabo a 1 atm de presión y una temperatura de 353.15 K. En el perfil de reacción se observa que la reacción se da desde la etapa 7 hasta la etapa 27 en donde ya no hay un cambio en las velocidades de reacción. El diseño presentado anteriormente de la columna logra obtener una conversión de metil lactato a ácido láctico del 99.5 %.

En la Figura 5.1.18, se presenta el perfil de temperatura de la columna, se puede observar un comportamiento normal en la temperatura debido a que esta se incrementa paulatinamente desde de la etapa 1 hasta el fondo de la columna, el cual es el rehervidor. El calor de reacción que libera la reacción de hidrólisis no es tan considerable como el calor que libera la reacción de esterificación. La temperatura que se alcanza en el fondo de la columna es de 115 °C, por lo que, se evita que el catalizador sufra descomposición térmica.

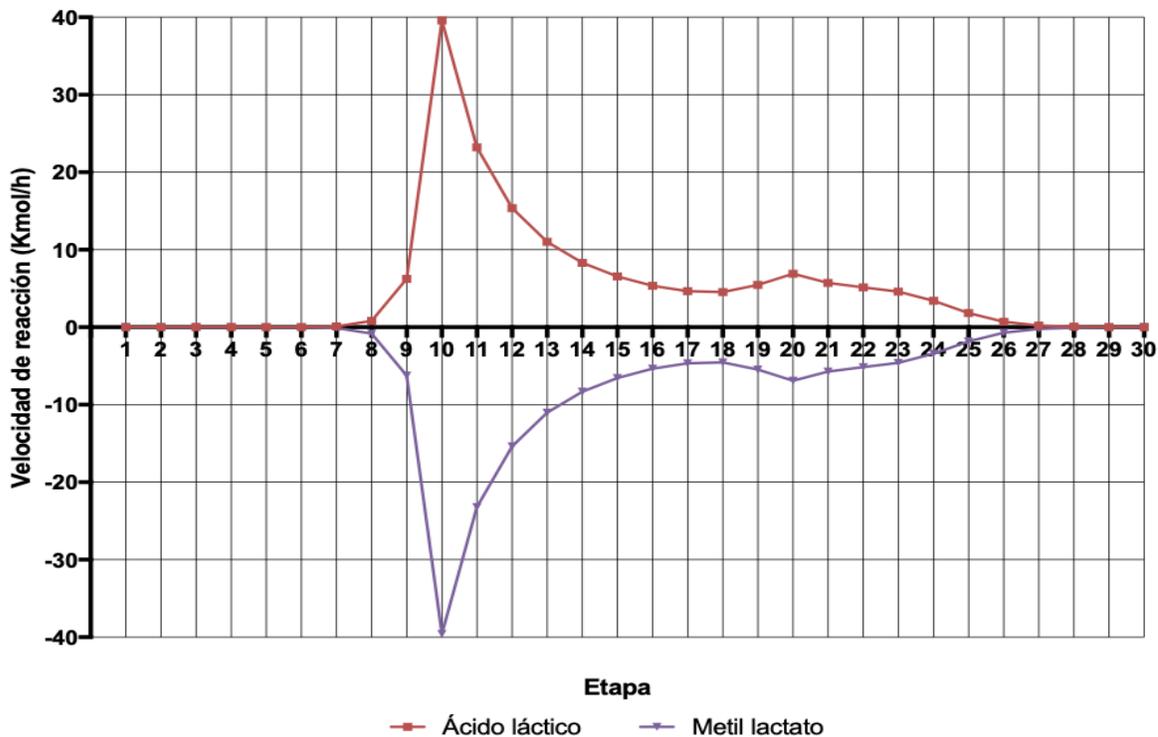


Figura 5.1.17: Perfil de reacción en la columna de hidrólisis.

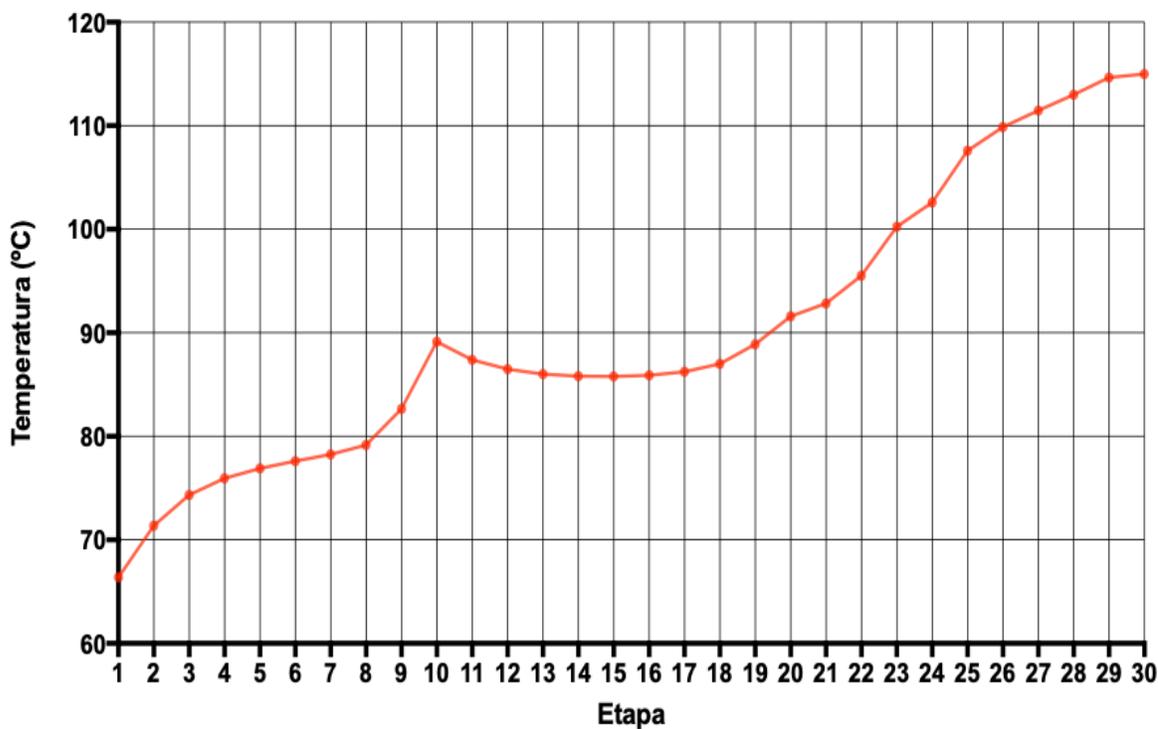


Figura 5.1.18: Perfil de temperatura en la columna de hidrólisis.



5.1.3.1. Análisis de Sensibilidad

El diseño de la columna de hidrólisis que ha sido presentado en la Tabla 5.1.3, se obtuvo a través de un análisis de sensibilidad. El análisis consistió en variar los grados de libertad de la columna de destilación, tales como, el número de etapas totales, número de etapas reactivas y la ubicación de las etapas de alimentación de los reactivos (metil lactato y agua) para obtener el diseño que disminuya el costo total anual de la columna. En este sentido, las etapas totales se variaron en un rango de 20 a 50 etapas totales, sin embargo, los diseños que consistían en tener por debajo de 30 etapas y por arriba de 40 etapas, no cumplían con las especificaciones de diseño de la columna (pureza de los productos), por lo que, estos diseños han sido descartados del análisis.

Por lo cual, los diseños que se han analizado para esta columna consisten en tener de 30 a 40 etapas totales. Las etapas reactivas se han variado según la cantidad de etapas totales con las que cuente cada diseño, mientras que la ubicación de las etapas de alimentación del metil lactato y el agua se han variado a través de todas las etapas disponibles en cada columna. En las Figuras 5.1.19-5.1.24, se presenta los posibles diseños que se obtuvieron al variar estos grados de libertad en función de su costo total anual.

La Figura 5.1.19 y 5.1.20, presentan el análisis de sensibilidad cuando la columna de hidrólisis cuenta con 30 y 32 etapas totales. Como se ha comentado anteriormente dicho análisis consiste en determinar cómo influye el TAC de la columna, al variar los grados de libertad de la misma. Asimismo, en las Figuras 5.1.19 y 5.1.20, cada punto que se observa representa un diseño. Se puede observar que el problema combinatorial es mucho más grande respecto a la columna de esterificación, esto debido a que esta columna puede presentar múltiples configuraciones.

Respecto al comportamiento del TAC se ha determinado que para todos los diseños que se muestran a continuación, la ubicación de la etapa de alimentación del metil lactato es la variable que más tiene influencia en el TAC de la columna, mientras que la ubicación de la etapa de alimentación de la corriente de agua no influye de manera significativa en el TAC de la columna. Por lo cual, en las Figuras 5.1.19 y 5.1.20, se observa que el TAC de la columna disminuye al alimentar el metil lactato por la etapa número 10, mientras que si el agua se alimenta por la 20 el TAC de la columna disminuye el 1% comparado con los diseños obtenidos para cuando el agua se alimenta por etapas por debajo y por arriba de la 20. Además, el efecto de las etapas reactivas para ambos casos es idéntico, en el que al aumentar el número de etapas reactivas, el TAC de la columna disminuye.

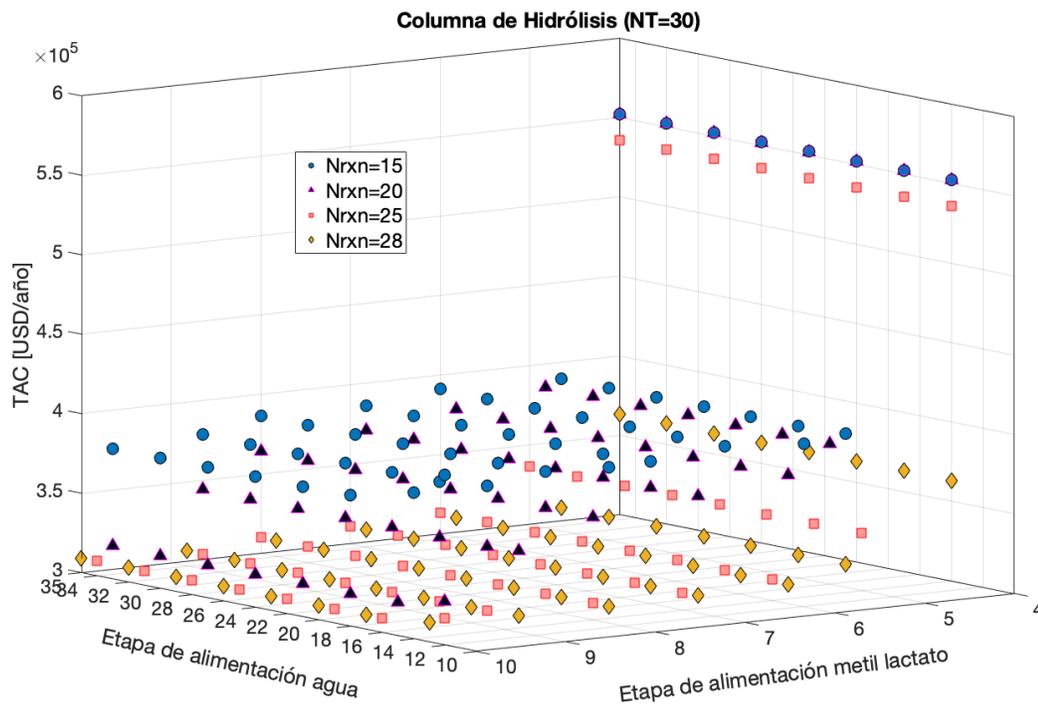


Figura 5.1.19: Análisis de sensibilidad para la columna de hidrólisis (etapas totales: 30).

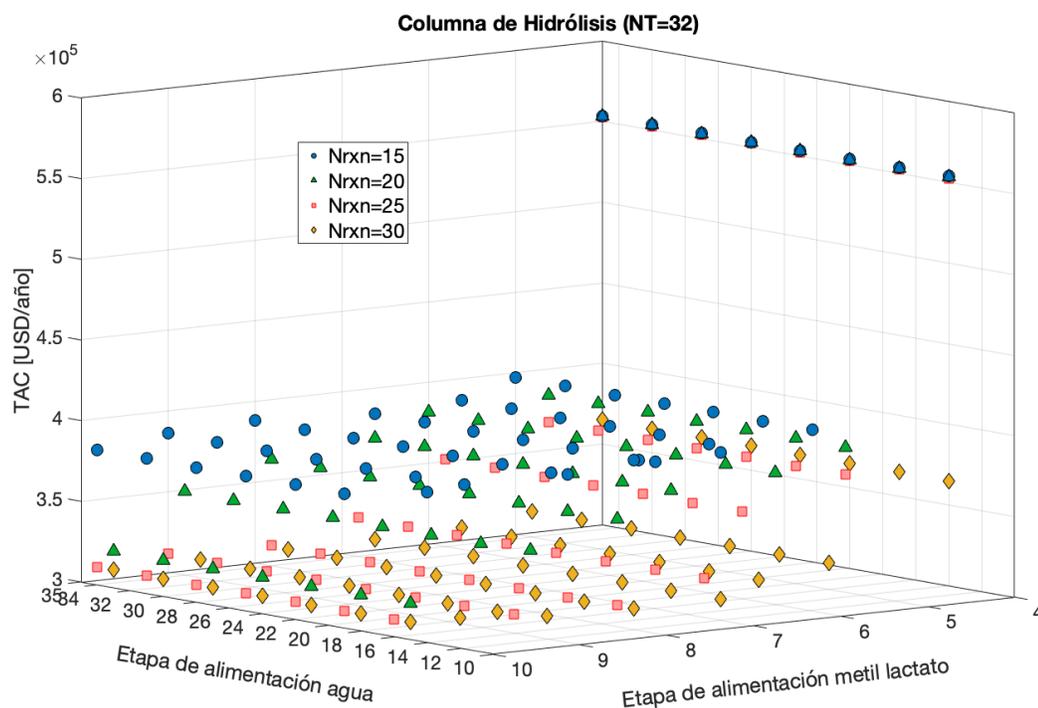


Figura 5.1.20: Análisis de sensibilidad para la columna de hidrólisis (etapas totales: 32).



Es importante comentar, que en todos los diseños analizados para esta columna, se estudió el efecto de tener 5 y 10 etapas reactivas, sin embargo, el TAC de la columna se incrementaba hasta 7 veces por encima del mínimo TAC determinado para la columna de hidrólisis y causaba que la tendencia en las Figuras no se pudiera visualizar tan fácilmente. Por lo que, sólo se han representado los diseños a partir de 15 etapas reactivas en todos los casos.

En la Figura 5.1.21, se presenta el análisis de sensibilidad cuando la columna de hidrólisis cuenta con 34 etapas totales. Se puede observar que la tendencia del TAC es coherente con diseños anteriormente presentados. Ya que el TAC de la columna disminuye al alimentar el metil lactato por la etapa 10, mientras que la corriente de agua se puede alimentar por la etapa 20 o 22 ya que el TAC en esta variable no tiene una influencia tan significativa. Por lo que, respecta a las etapas reactivas, se observa que el TAC de la columna disminuye cuando cuenta con 25 etapas reactivas.

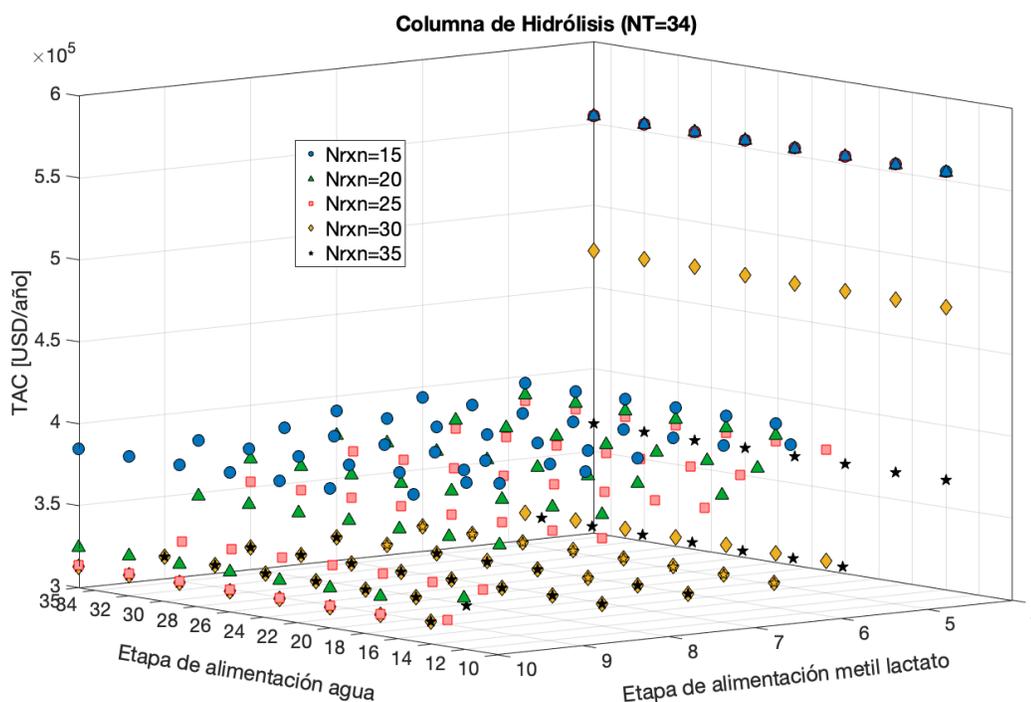


Figura 5.1.21: Análisis de sensibilidad para la columna de hidrólisis (etapas totales: 34).

Claramente dicho análisis ha demostrado que no es conveniente alimentar el metil lactato por las primeras etapas de la columna debido a que el TAC se incrementa para todas las diferentes configuraciones de las zonas reactivas. En la Figura 5.1.22, se presenta el análisis de sensibilidad cuando la columna de hidrólisis cuenta con 36 etapas totales. Se observa que la tendencia de la ubicación del metil lactato es constante respecto a todos los casos de



estudio, mientras que la ubicación de la alimentación de la corriente de agua disminuye al alimentarla por etapas ubicadas entre las etapas 16 a la 22. Por lo que respecta a las etapas reactivas se puede observar que con dichas configuraciones y con 30 y 35 etapas reactivas se obtienen un TAC para la columna prácticamente igual.

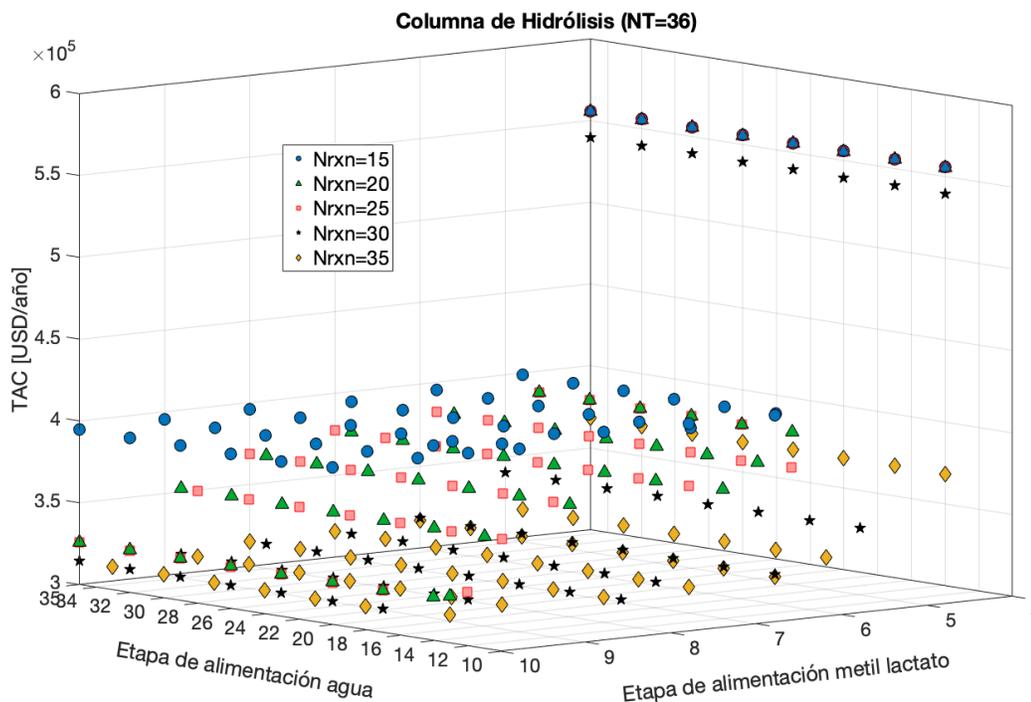


Figura 5.1.22: Análisis de sensibilidad para la columna de hidrólisis (etapas totales: 36).

En las Figuras 5.1.23 y 5.1.24, se presentan los análisis de sensibilidad cuando la columna de hidrólisis cuenta con 38 y 40 etapas totales. La tendencia del TAC respecto a las ubicaciones de las etapas de alimentación de los reactivos es la misma que en los diseños anteriores, mientras que el TAC disminuye en ambas columnas cuando la sección reactiva tiene 30 etapas o 38 etapas para el caso de la columna de 40 etapas totales. Con este análisis se puede concluir de manera global, que el TAC de la columna disminuye al disminuir las etapas totales de la columna, mientras que la configuración de la columna que permite obtener el mínimo TAC es cuando el metil lactato es alimentado por la etapa 10 y la corriente de agua por la etapa 20. El efecto de la sección reactiva es que el TAC disminuye si se incrementan las etapas reactivas. Se ha determinado que el diseño que logra disminuir el TAC de la columna, es cuando la columna cuenta con 30 etapas totales, 25 etapas reactivas y alimentando el metil lactato y el agua por la etapa 10 y 20, respectivamente. Dicho diseño se presenta en la Figura 5.1.19, representado por el marcador en forma de cuadrado color rosa.

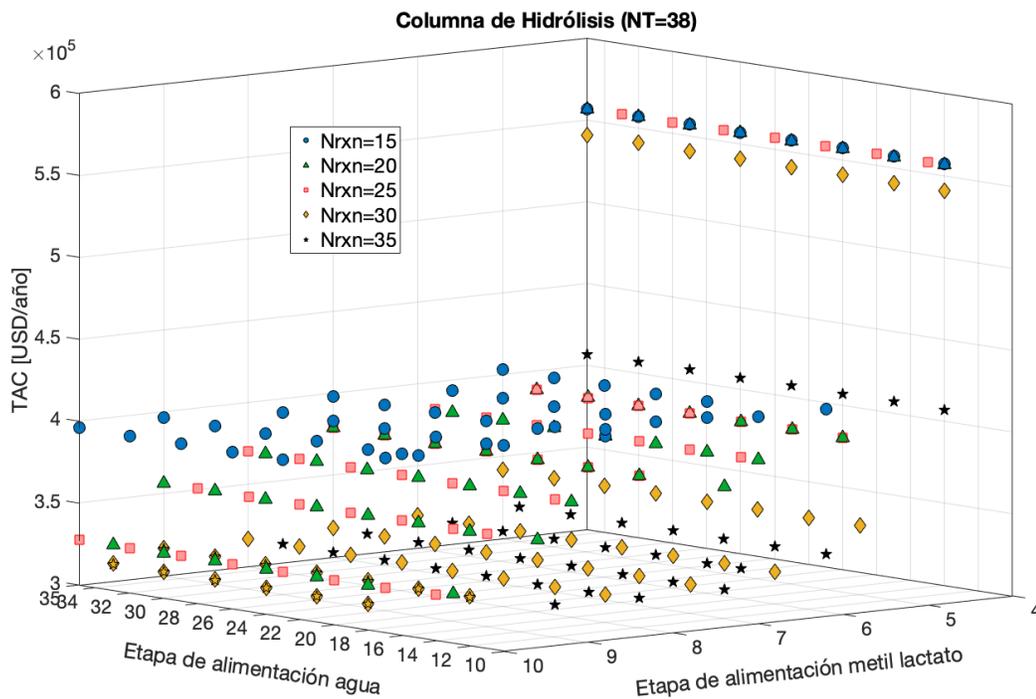


Figura 5.1.23: Análisis de sensibilidad para la columna de hidrólisis (etapas totales: 38).

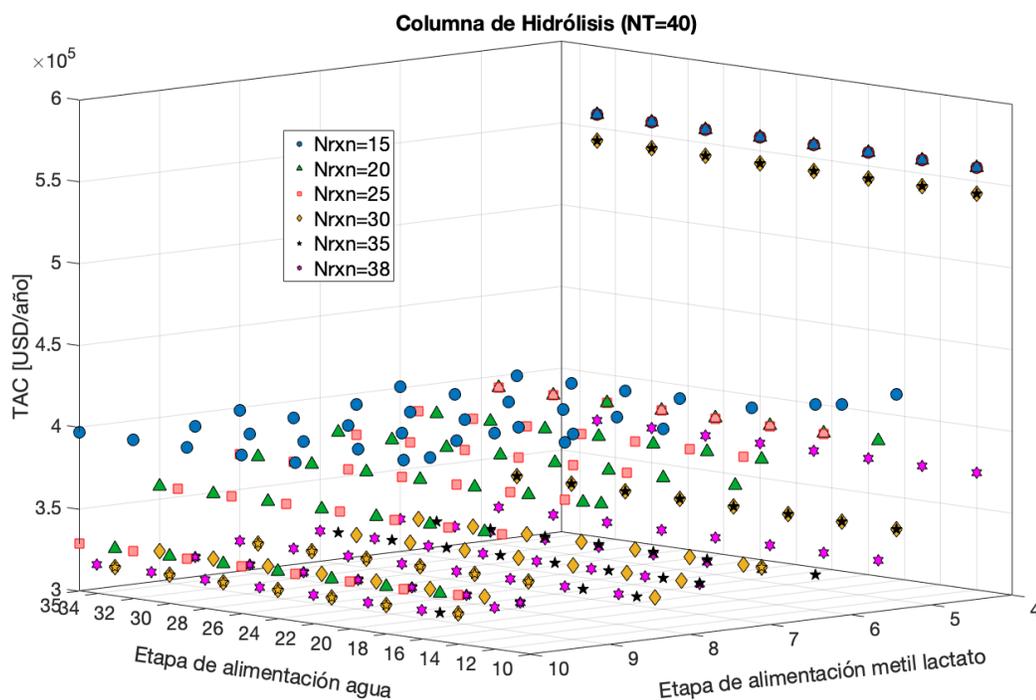


Figura 5.1.24: Análisis de sensibilidad para la columna de hidrólisis (etapas totales: 40).



5.1.4. Columna Recuperadora

La corriente que sale por el domo de la columna de hidrólisis contiene una mezcla de metanol-agua por lo que es necesario recuperar y purificar el metanol para poder reutilizarlo en la sección de esterificación, esto se realiza a través de una columna de destilación convencional. En esta columna el metanol es obtenido en el domo a una pureza del 99.5 % mientras que en el fondo de la columna se obtiene agua en una pureza del 99.5 %. La corriente de agua puede ser aprovechada en la sección de hidrólisis, tal como, se presenta en el esquema de purificación de ácido láctico. En la Tabla 5.1.4 se presentan las características principales de la columna las cuales están asociadas al diseño de la misma.

Tabla 5.1.4: Características principales para la columna recuperadora.

Columna recuperadora	
Número de etapas	14
Etapas de alimentación	6
Relación de reflujo	0.235
Presión en el domo (atm)	1
Flujo en el domo (kmol/h)	320.604
Flujo en el fondo (kmol/h)	26.77
Diámetro (m)	1.41
Pureza del metanol (%)	99.5
Pureza del agua (%)	99.5
Carga térmica (kW)	4715.48

En la Figura 5.1.25 se presenta el perfil de composiciones el perfil de composiciones en fase líquida del metanol y el agua a través de la columna de destilación. En la cual se observa que la composición de metanol se va a ir incrementando del rehervidor hacia la etapa 1 de la columna, mientras que la composición del agua se incrementa a partir la etapa 1 hasta el rehervidor de la columna. En este sentido, se obtienen dos corrientes de producto con una alta pureza.

Por otra parte, en la Figura 5.1.26 se presenta el perfil de temperatura a través de la columna de destilación, en el cual se aprecia un perfil muy estable en donde la temperatura incrementa conforme se acerque al rehervidor. Sin embargo, tal y como se presenta en el perfil de temperatura, si se quisiera emplear la corriente de agua que sale de esta columna en la columna de hidrólisis es necesario que la corriente pase por un intercambiador de calor para disminuir su temperatura.

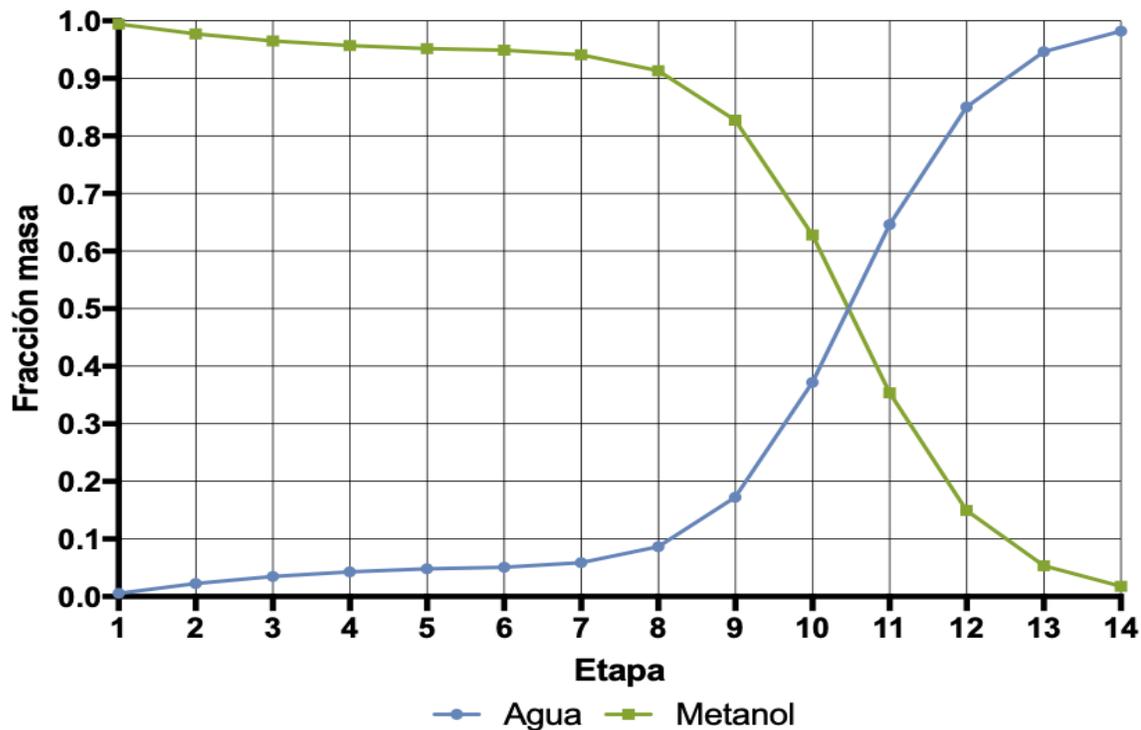


Figura 5.1.25: Perfil de composiciones en fase líquida para la columna recuperadora.

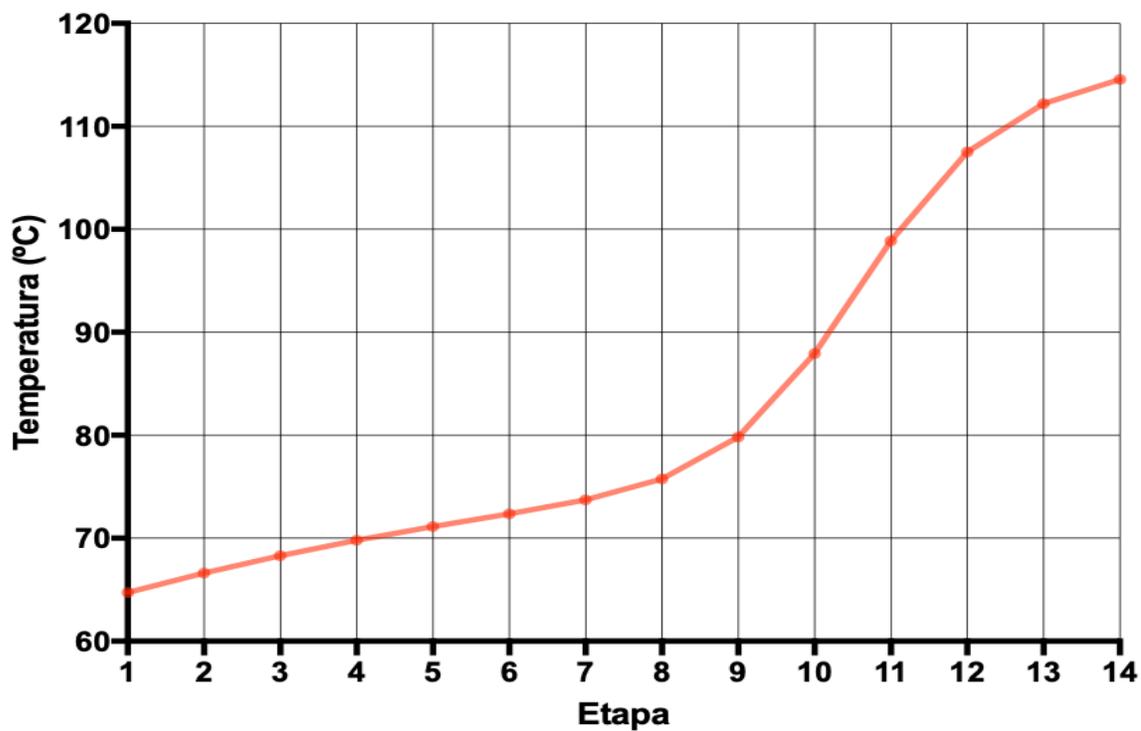


Figura 5.1.26: Perfil de temperatura en la columna recuperadora.



5.1.4.1. Análisis de Sensibilidad

El diseño de la columna recuperadora que anteriormente se presentó en la Tabla 5.1.4 fue obtenido a través del análisis de sensibilidad que ha sido presentado en la sección de metodología (ver sección 4.4.1.1). Dicho análisis se representa en la Figura 5.1.27.

El análisis de sensibilidad se realizó variando los grados de libertad de la columna, tales como, el número de etapas totales y la etapa de alimentación para determinar la influencia del TAC sobre estas dos variables. Las etapas totales han sido variadas en un rango de 2-20 etapas, sin embargo, los diseños que tienen por arriba de las 13 etapas, no cumplen con las especificaciones de diseño (pureza de los productos) requeridas por la columna por lo cual, han quedado descartados del análisis. Por otro lado, la etapa de alimentación ha sido variada a través de todas las etapas disponibles para cada columna.

Como muestra el análisis de sensibilidad, el TAC disminuye al incrementar el número de etapas totales y al alimentar la mezcla entre las etapas 5 y 6 de la columna. Esto tiene sentido, debido a que al incrementar las etapas de la columna se favorece la separación de los componentes y la carga térmica de la columna se ve disminuida, reduciendo el TAC de la misma. Por lo que, el diseño con el cual se obtiene el mínimo TAC tiene 14 etapas y la columna es alimentada por la etapa 6.

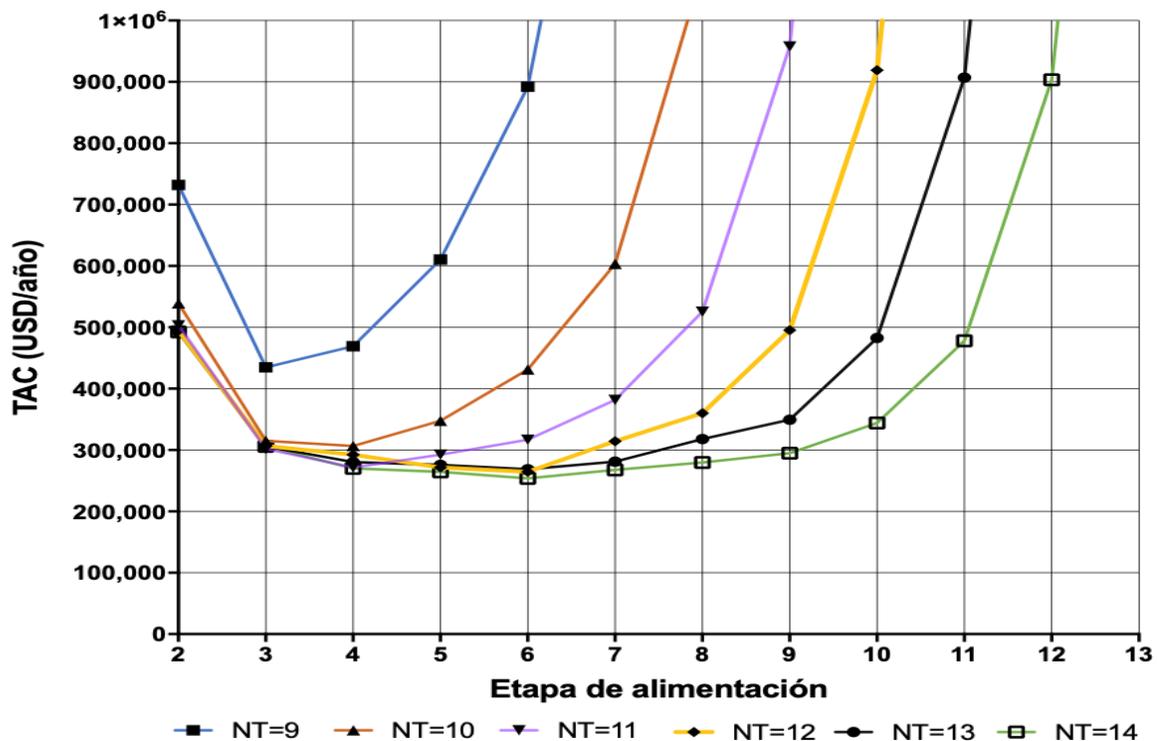


Figura 5.1.27: Análisis de sensibilidad para la columna recuperadora.



5.2. Extracción Reactiva

A través del modelo de equilibrio propuesto por Pérez y col. (2016) han sido determinadas el número de etapas totales requeridas para la recuperación de ácido láctico del caldo de fermentación utilizando trioctilamina (TOA) y 1-dodecanol como diluyente. En la Figura 5.2.1 se presenta de manera grafica el cálculo de las etapas de equilibrio que requiere la columna para la separación. El cálculo de las etapas de manera grafica se realizaron con el método de MacCabe-Thiele modificado aplicado a sistemas de extracción.

La columna de extracción ha sido diseñada para recuperar el 99 % del ácido láctico contenido en el caldo de fermentación a partir de una solución acuosa con una concentración de 150 g/L. A partir de este cálculo se han determinado que se requieren de 5 etapas para obtener una corriente de refinado con una concentración de 1.5 g/L, es decir, satisfacer el porcentaje de recuperación del proceso de extracción. La extracción se llevó a cabo a 1 atm de presión y a una temperatura de 316.15 K (43 °C), condiciones a las cuales se desarrollo el modelo de equilibrio (Pérez y col., 2016).

La integración del modelo de equilibrio en Aspen Plus permitió determinar la distribución de las fases en la columna de extracción, tal distribución de los componentes se presenta en la Tabla 5.2.1.

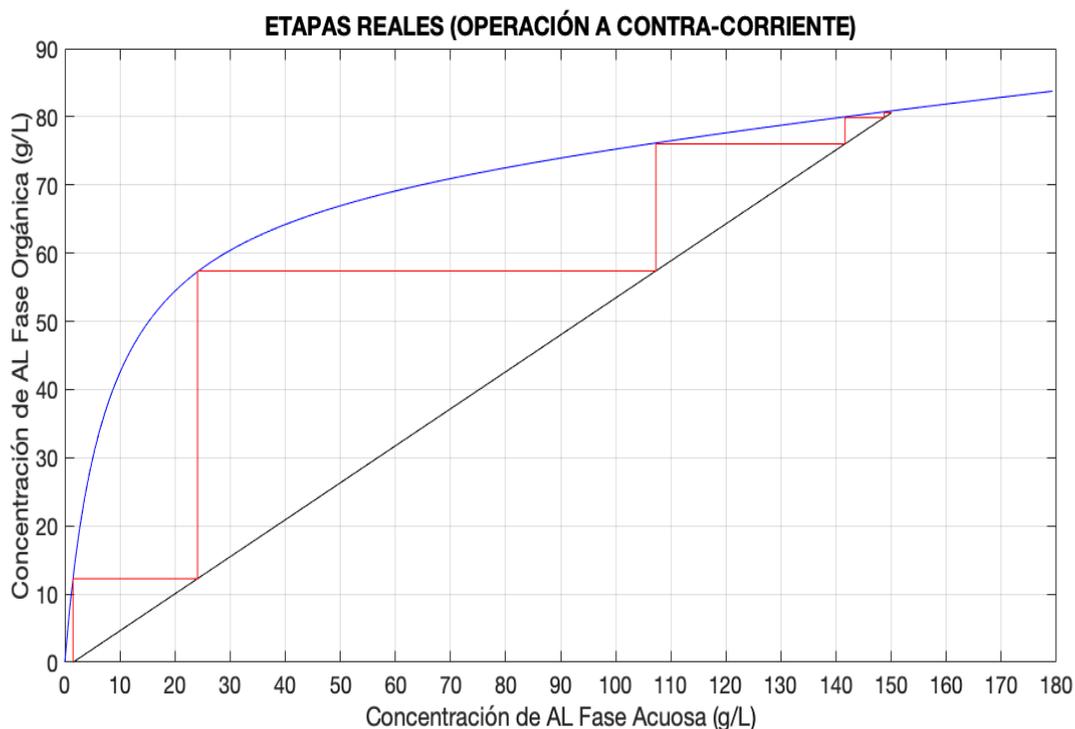


Figura 5.2.1: Cálculo de las etapas reales para el sistema de extracción.



En la Tabla 5.2.1, se observa que efectivamente la mayor parte de ácido láctico se recupera en la corriente de extracto (fase orgánica) y además se obtiene un bajo porcentaje de agua en dicha corriente del 2.6 %. Sin embargo, la predicción de las fases en la columna de extracción puede ser mejorada si se cuenta con los parámetros de interacción binaria determinados experimentalmente para el modelo NRTL. Aun así, los resultados que se obtienen para la columna de extracción se consideran como positivos y prometedores para ser el primer caso de estudio de simulación de sistemas de extracción reactiva para la purificación de ácido láctico.

Tabla 5.2.1: Distribución de componentes en la columna de extracción.

Componente	Alimentación de AL	Alimentación del solvente/diluyente	Fase orgánica (Extracto)	Fase acuosa (Refinado)
AL (kg/h)	14,413.78	0.00	14,413.72	0.06
Agua (kg/h)	33,938.44	0.00	6,366.67	27,571.77
TOA (kg/h)	0.00	56,592.70	56,592.24	0.46
1-dodecanol (kg/h)	0.00	166,213.35	166,203.91	9.44

Posteriormente, para separar el ácido láctico del solvente de extracción TOA y 1-dodecanol, la corriente de extracto se alimenta a una columna de destilación convencional donde son separados de dichos componentes. En la Tabla 5.2.2 se presentan las principales características de la columna de destilación para la recuperación del solvente y purificación del ácido láctico.

Tabla 5.2.2: Características principales (columna recuperadora).

Número de etapas	11
Etapas de alimentación	7
Relación de reflujo	0.95
Presión en el domo (atm)	1
Flujo en el domo (kmol/h)	511.07
Flujo en el fondo (kmol/h)	1047.55
Pureza del ácido láctico (%)	88
Carga térmica (kW)	19,771.00

Como se observa en la Tabla 5.2.2, la energía que se requiere para separar el ácido láctico del solvente de extracción es muy grande, esto debido a que el flujo de alimentación es considerablemente grande y a que la columna no cuenta con más etapas de equilibrio que puedan favorecer la separación.



Sin embargo, al incrementar más etapas de equilibrio ya no se cumplían con las especificaciones de diseño de la columna. Además, como la corriente de alimentación contiene una cantidad considerable de agua, está dificultada la separación del ácido láctico ya que separarlo del agua por destilación convencional es un proceso ineficiente.

Si bien, el punto de ebullición de los componentes involucrados en la mezcla de alimentación es muy separado y que el 1-dodecanol tiene una solubilidad muy baja en ácido láctico la simulación ha demostrado que la recuperación de ácido láctico por destilación no es tan efectiva debido al alto consumo de energía. Sin embargo, se debe considerar que los parámetros de interacción binaria para el modelo NRTL empleados en la simulación de la columna de destilación han sido determinados por el método UNIFAC, por lo que, para que este análisis sea más preciso se necesitan determinar especialmente los parámetros relacionados con los equilibrios correspondientes entre la amina y los componentes del sistema de manera experimental.

En la Figura 5.2.2 se presenta el perfil de composiciones en fase líquida para la columna de destilación, en la cual se puede apreciar que el ácido láctico se obtiene por el domo de la columna en una pureza del 88 % en peso. Mientras que por el fondo de la columna se recupera el agente de extracción, así como, el diluyente el cual se obtiene en una mayor proporción.

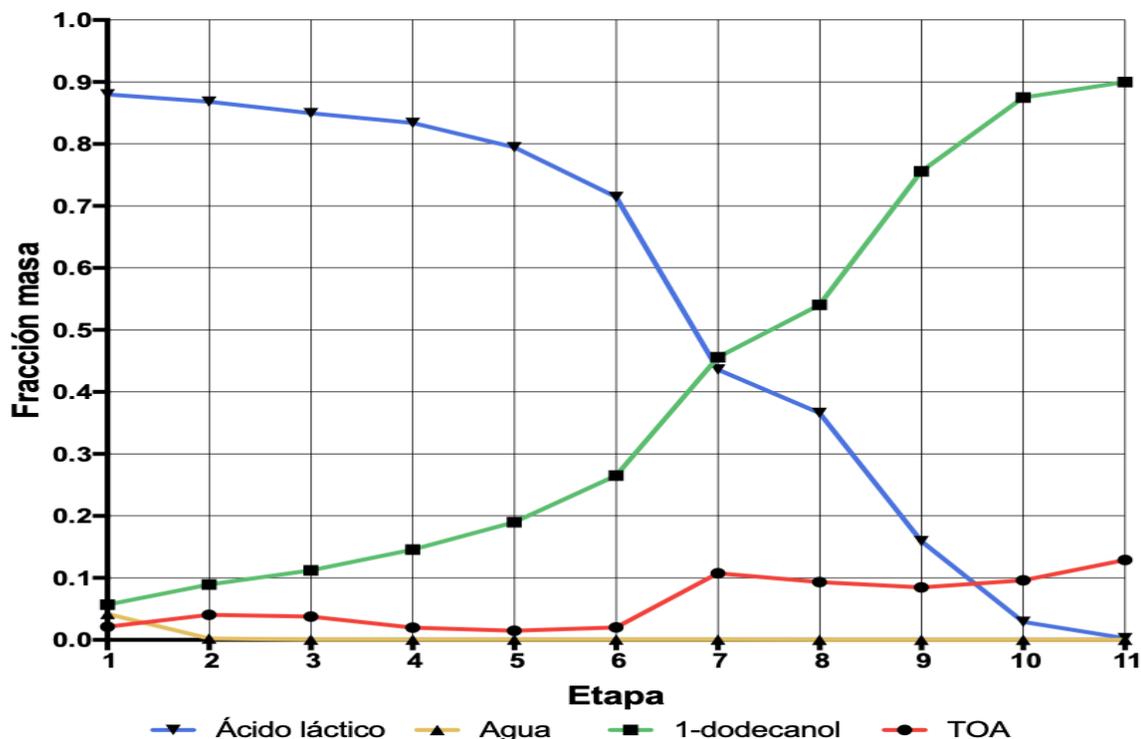


Figura 5.2.2: Perfil de composiciones en fase líquida para la columna de destilación.



5.3. Electrodiálisis

5.3.1. Condiciones de Operación

El objetivo principal en este caso de estudio es reproducir adecuadamente el modelo de recuperación de lactato de sodio por electrodiálisis desarrollado por Boniardi y col. (1996) para realizar la evaluación tecno-económica del mismo. En este sentido, la simulación del proceso se llevó a cabo en Matlab al igual que el análisis económico del proceso. Los resultados que se presentan a continuación hacen referencia al comportamiento de la pila de electrodiálisis, cuando esta es operada a condiciones normales de temperatura y presión y utilizando una densidad de corriente de 200 A/m^2 empleando soluciones de lactato de sodio con una concentración de 300 g/L debido a que esta es la concentración de la corriente de alimentación a los esquemas de purificación, es decir, se hace referencia a la corriente 601 de la Figura 4.3.1.

En la Figura 5.3.1, se presenta el perfil de concentraciones en función con el tiempo dentro de los compartimentos de diluido y concentrado dentro de la pila de electrodiálisis.

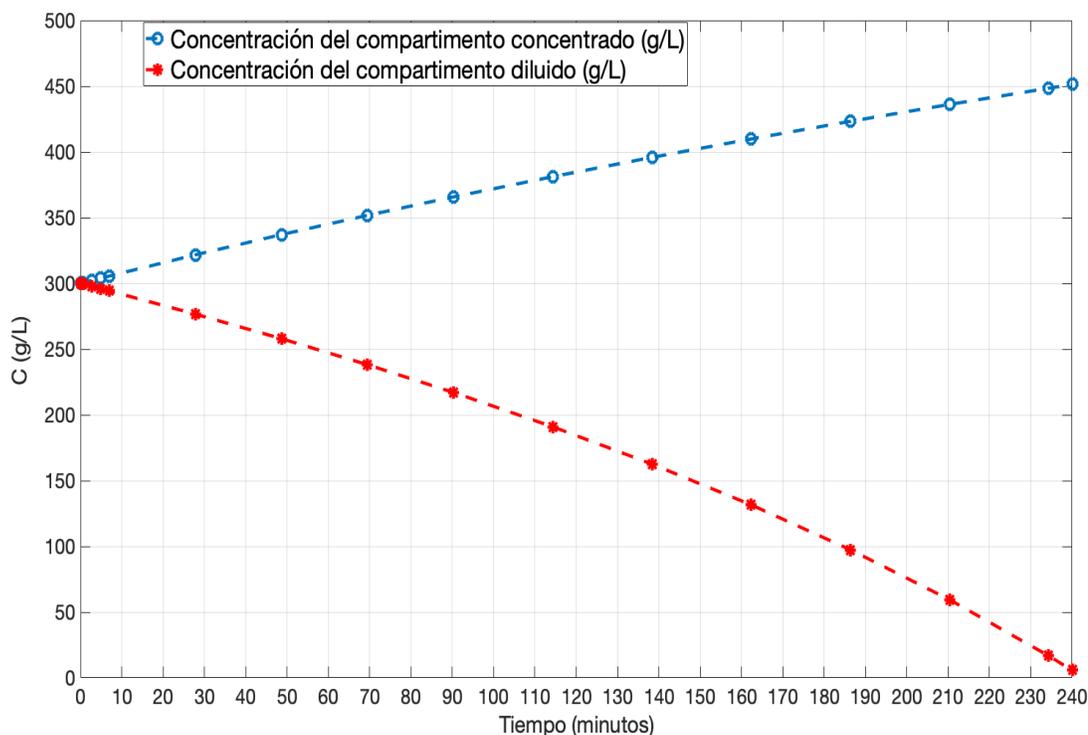


Figura 5.3.1: Variación de las concentraciones de lactato de sodio en el compartimento de concentrado y diluido empleando una densidad de corriente de $i = 200 \text{ A/m}^2$.



Además, en la Figura 5.3.1 se puede observar que el proceso de recuperación se llevó a cabo durante un tiempo de 240 minutos (4 hrs), en donde la concentración de lactato de sodio en el compartimento de concentrado fue incrementándose conforme transcurría el tiempo desde una concentración de 300 g/L hasta obtener una solución concentrada de 451 g/L. Asimismo, la concentración en el compartimento de diluido fue disminuyendo desde una concentración de 300 g/L hasta obtener una solución diluida con una concentración de lactato de sodio de 5.79 g/L. Como el proceso es operado por recirculación por lotes, las concentraciones al final del proceso permanecen constantes. El caudal de entrada a los compartimentos de diluido y concentrado fue de 180.65 L/min , el cual equivale a 14,413 kg/h de ácido láctico presente en la corriente 601.

Dicho proceso ocurre de esta manera debido a que los iones de sodio pasan a través de las membranas de intercambio catiónico y son retenidos por las membranas de intercambio aniónico, mientras que los iones de lactato se transportan a través de las membranas de intercambio aniónico migrando hacia el ánodo y son retenidos por las membranas de intercambio catiónico. Como se ha comentado, el resultado de dicho proceso es un aumento en la concentración de iones en compartimentos alternados, mientras que los otros compartimentos se agotan simultáneamente, es decir, hay la existencia de compartimentos con solución concentrada y compartimentos con solución diluida.

Cada ejecución de la pila de electrodiálisis alcanzó un valor de voltaje superior a 35 V (es decir, el valor máximo suministrado por la unidad de potencia) manteniendo el valor de la corriente constante, esto debido a que 35 V es la potencia máxima que puede alcanzar la pila, tal y como se presenta en la Figura 5.3.2. De igual manera, todas las simulaciones se realizaron suministrando una densidad de corriente constante durante el funcionamiento de la pila. El comportamiento del voltaje en la pila es congruente con los datos experimentales de Boniardi y col. (1996). El voltaje de la pila aumentó durante la ejecución del proceso debido a la disminución en la concentración de lactato de sodio (ver Figura 5.3.1), es decir, la dilución en la corriente de lactato de sodio hizo que aumentara el voltaje de la pila. Además, como la corriente en el proceso es constante, el voltaje también lo será. Los valores que toma el voltaje de la pila en función del tiempo muestran la buena reproducibilidad del procedimiento operativo desarrollado por Boniardi y col. (1996).

Por otra parte, en la Figura 5.3.3 se presenta la variación de volumen en el tanque de diluido y concentrado, en la cual se observa que la cantidad de la solución de lactato de sodio en el tanque de concentrado se va incrementado a medida que transcurre el proceso, dicho incremento de volumen corresponde en igual cantidad a un decremento en el volumen en



el tanque de diluido. Por lo cual, esto representa que los balances de materia se satisfacen durante el proceso.

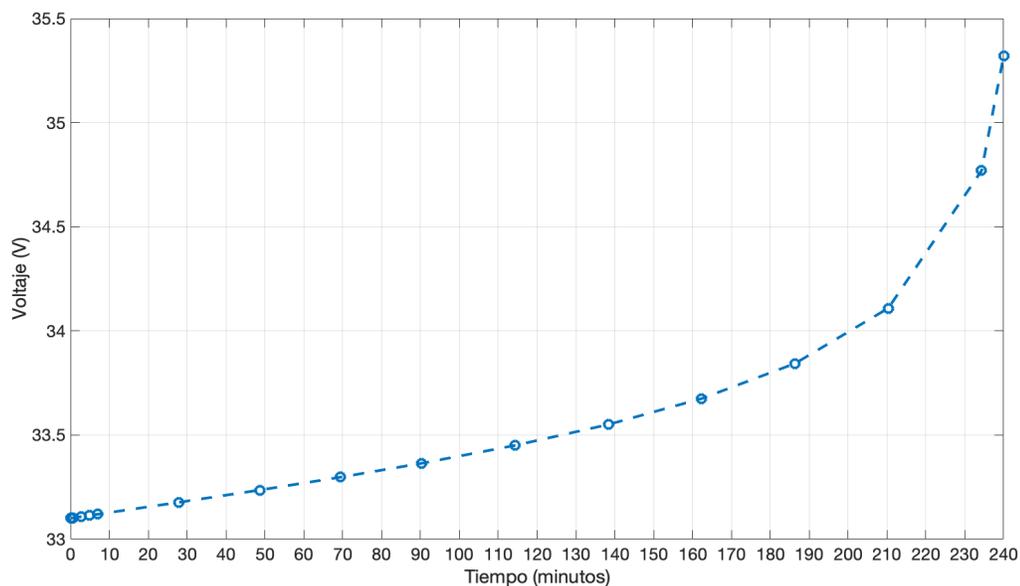


Figura 5.3.2: Variación del voltaje en la pila de electrodiálisis.

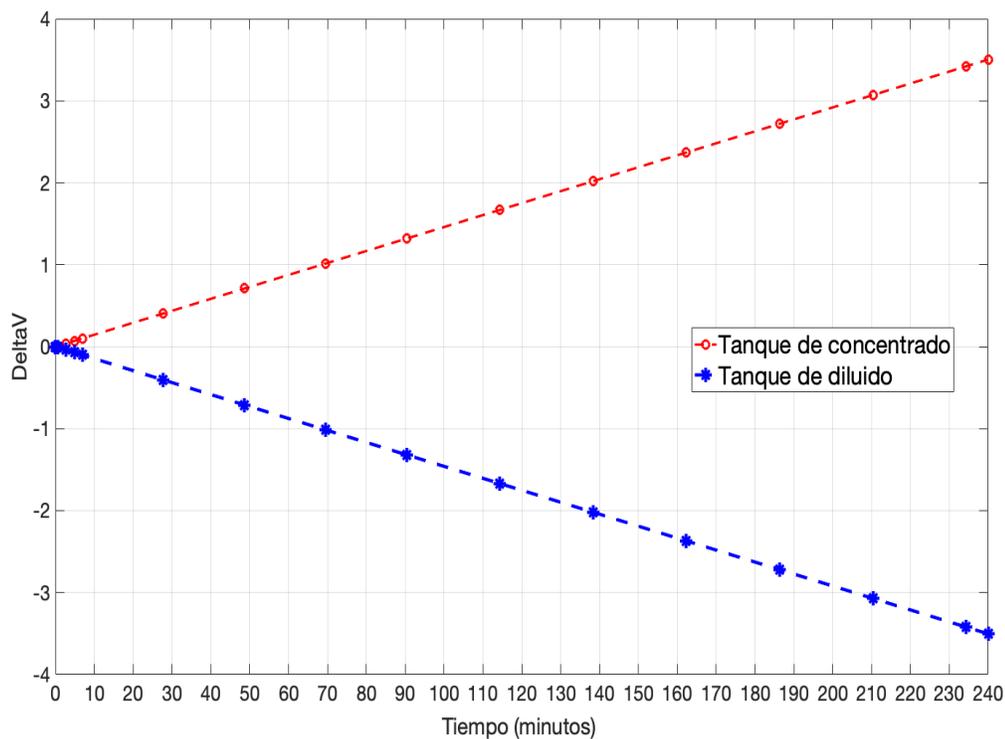


Figura 5.3.3: Variaciones en el volumen del tanque de diluido y concentrado en función del tiempo.



En la Figura 5.3.4, se presenta la variación de la conductividad equivalente ($S \cdot m^2/mol$) dentro de los compartimentos de diluido y concentrado. En esta Figura, se puede observar que el funcionamiento de la pila que predice la simulación es el adecuado, debido a que la conductividad equivalente de la solución disminuye en el compartimento de diluido, dado que en este compartimento, la solución presenta una baja concentración de iones, por lo que, habrá menos iones disponibles que transporten la corriente.

Por el contrario, la conductividad equivalente es mayor en el compartimento de concentrado debido a que la concentración de iones que presenta esta solución es muy alta, lo cual facilita el transporte de la corriente a través de los iones. Al final del proceso, el compartimento de concentrado alcanza una conductividad equivalente de $121.21 S \cdot m^2/mol$ y el compartimento de diluido alcanza una conductividad equivalente de $1.55 S \cdot m^2/mol$. Tal comportamiento de la conductividad equivalente en el proceso de electrodiálisis, verifica que el compartimento de concentrado presente una alta concentración de la solución de lactato de sodio y el compartimento de diluido presente una baja concentración. Por lo que, la simulación del proceso de electrodiálisis predice apropiadamente los resultados, al cumplir con el objetivo de concentrar la solución de lactato de sodio.

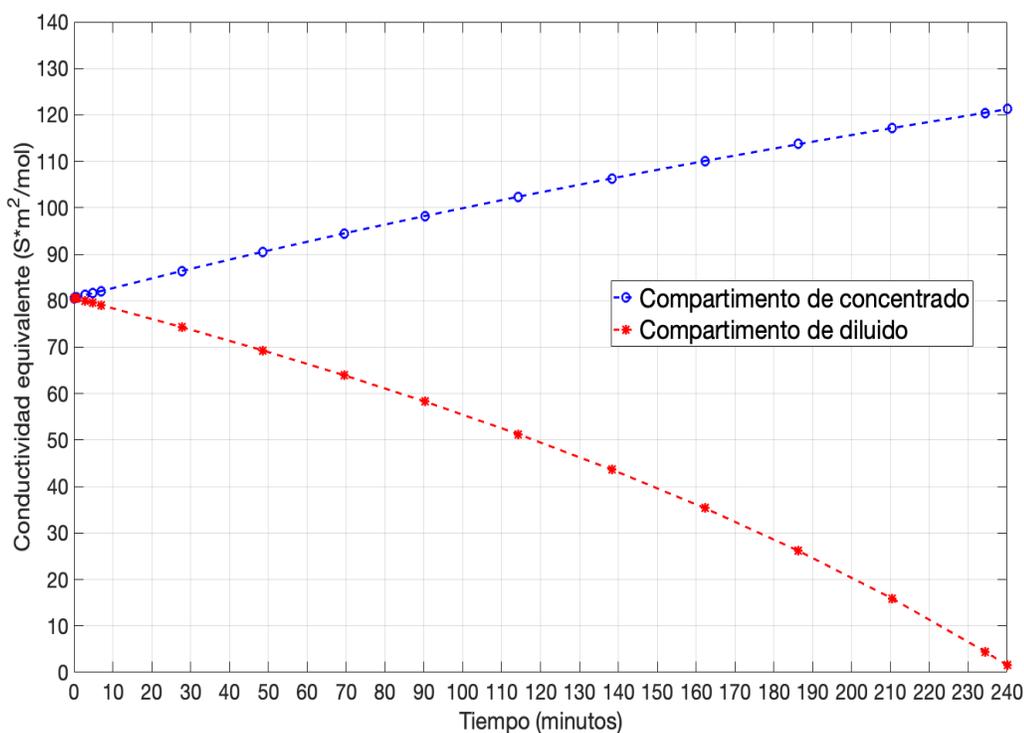


Figura 5.3.4: Variación de la conductividad equivalente dentro de los compartimentos de la pila.



5.3.2. Consumo de energía

Los índices de desempeño del proceso de electrodiálisis están relacionados principalmente con el consumo de energía de la pila. Asimismo, dichos índices dependen en gran medida de la densidad de corriente que se le suministre a la pila, en especial el requerimiento de energía específica (S.E.R.) y la potencia promedio (P.R.) requerida por la pila. El porcentaje de recuperación de lactato de sodio depende de la concentración inicial de la solución y de igual manera de la densidad de corriente aplicada a la pila.

En la Figura 5.3.5 se presentan los índices de desempeño que se obtuvieron para el proceso de electrodiálisis aplicado para una escala industrial. En la Figura 5.3.5, se observa que se logró recuperar el 98.5 % de lactato de sodio, con las condiciones de operación anteriormente mencionadas en este trabajo. Asimismo, este porcentaje indica que este proceso es realmente efectivo. Por otro lado, en la Figura 5.3.5 se presentan los requerimientos de energía del proceso en escala industrial, obteniendo un valor de potencia promedio de 9,435.6 kW mientras que la energía requerida para recuperar un gramo de lactato de sodio de la solución de alimentación es de 219 kJ/g.

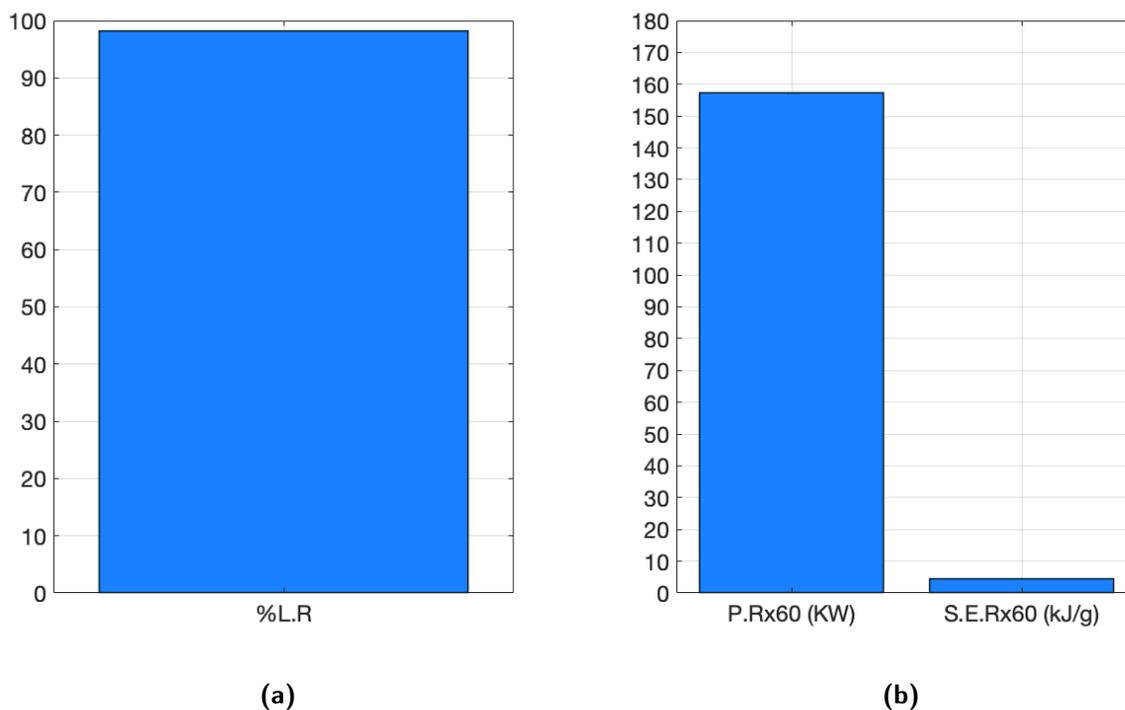


Figura 5.3.5: Índices de desempeño del proceso de electrodiálisis: a) recuperación de lactato de sodio (L.R.), b) requerimiento de energía específica (S.E.R.) y potencia promedio (P.R.).



5.4. Evaluación económica

La evaluación económica de los procesos de destilación y extracción reactiva que se han propuesto en este trabajo se han realizado a través de la herramienta de Aspen Plus conocida como “*Aspen Process Economic Analyzer*”. Dicha herramienta permite la evaluación de procesos por medio del conocimiento de los costos de insumos, precios de venta de los productos obtenidos y costos de los servicios de calentamiento y enfriamiento. Versiones recientes del simulador de procesos Aspen Plus, sugieren la evaluación económica de los procesos sea realizada usando esta herramienta dado que la base de datos del simulador tiene disponible el tipo y costo de los servicios requeridos por un proceso industrial, por lo que, este análisis se vuelve más sencillo de realizar y presenta un mayor grado de precisión.

5.4.1. Destilación Reactiva

En secciones anteriores se presentó el diseño del esquema de purificación de ácido láctico por destilación reactiva, así como, sus condiciones de operación que disminuyen el costo total del proceso. Por lo que, en esta sección se presenta el análisis económico de dicho esquema de purificación. Es importante mencionar, que para determinar el esquema de separación que disminuye el costo total anual, se ha empleado el método de Guthrie para analizar más fácilmente cada diseño obtenido en el problema de optimización combinatorial. No obstante, la configuración del esquema de purificación que se obtuvo a través del método de Guthrie para disminuir el TAC del proceso, fue la misma que se empleó para determinar los costos del proceso utilizando *Aspen Process Economic Analyzer*. Por lo tanto, es importante enfatizar que el método de Guthrie sólo ha sido empleado para seleccionar la mejor configuración del esquema de purificación de ácido láctico por destilación reactiva. El costo total anual (TAC) de los procesos se ha calculado a partir del conocimiento de los costos de equipos y de operación de cada proceso, tal y como se presenta en la ecuación 5.4.1.

$$\text{Costo Total Anual} = \text{costo de equipos anualizado} + \text{costo de operación} \quad (5.4.1)$$

En la Figura 5.4.1, se presenta el costo que representa cada etapa en la purificación de ácido láctico por destilación reactiva obtenido por el método de Guthrie. Como es de esperar la etapa de pre-concentración representa el mayor costo del esquema de purificación con un TAC de 857,607.00 USD/año, esto debido al diámetro de la columna por los grandes flujos de alimentación y al alto consumo de energía para llevar a cabo la separación. Como se ha informado, la recuperación de ácido láctico del caldo de fermentación empleando destilación convencional es realmente ineficiente e incrementa los costos de separación significativamente.



En este sentido, la etapa de pre-concentración representa el 55% del costo total anual en el proceso de purificación de ácido láctico, por lo cual, se sugiere que la concentración de ácido láctico se realice con otra técnica alternativa de purificación, tal como, la extracción con solventes o electrodiálisis para disminuir significativamente el costo total del proceso de purificación por destilación reactiva.

Por otro lado, las etapas de reacción, esterificación e hidrólisis tienen un costo total anual de 154,211.00 y 309,154.00 USD/año, respectivamente. Cabe mencionar que el costo de estas etapas ha sido disminuido efectivamente a través del análisis de sensibilidad que se realizó. Finalmente, la etapa de recuperación del alcohol tiene un TAC de 253,722.00 USD/año.

Este análisis ha sido presentado para identificar el cuello de botella del proceso de purificación de ácido láctico por destilación reactiva, el cual debe ser superado a través de tecnologías de purificación alternas en trabajos futuros.

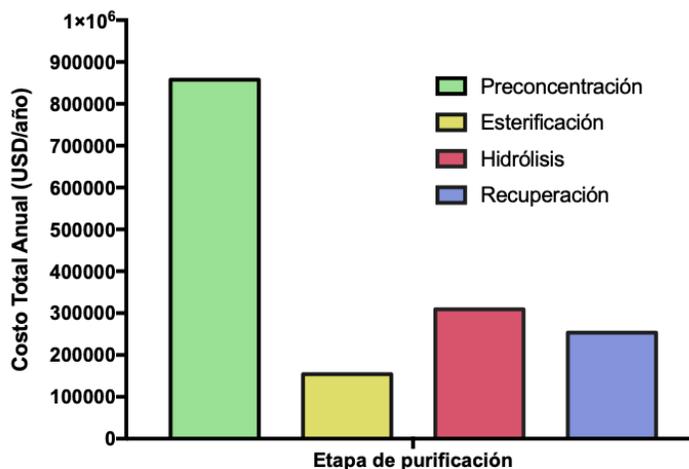


Figura 5.4.1: Costo total anual de las etapas de purificación de ácido láctico por destilación reactiva.

Como se ha comentado el análisis económico del proceso a través del método de Guthrie, se ha empleado para identificar que etapa en la purificación de ácido láctico por destilación reactiva es la que representa el mayor costo. Una vez, que se obtuvo el mejor diseño del esquema de separación empleando este método, se prosiguió a realizar el análisis económico utilizando la herramienta *Aspen Process Economic Analyzer* en *Aspen Plus*. Por lo cual, en la Tabla 5.4.1, se presentan los resultados obtenidos al utilizar dicha herramienta.

Es importante mencionar que el análisis económico realizado en *Aspen Plus* considera el costo de instalación de los equipos (columnas e intercambiadores de calor), costos de operación y costos de servicios requeridos por el proceso.



Se determinó un costo total de capital de \$107,301,000 *USD*, el cual es la inversión total requerida para la construcción de la planta de bioproducción de ácido láctico incluyendo la etapa de purificación empleando destilación reactiva. Este valor se obtuvo a partir de la simulación del proceso de bioproducción de ácido láctico basada en el trabajo de Méndez-Alva y col. (2018). Por otro lado, en la Tabla 5.4.1, se presenta el análisis económico de la etapa de purificación de ácido láctico por destilación reactiva. En la Tabla 5.4.1, se observa que el costo total de capital que se requiere para purificar el ácido láctico empleando esta tecnología es de \$66,947,900 *USD*, el cual representa alrededor del 62 % de los costos totales de producción. De esta manera se ha comprobado la premisa de que la etapa de purificación de ácido láctico representa un gran porcentaje del costo total de su bioproducción. Además, en la Tabla 5.4.1, se observa que el costo más significativo de la etapa purificación corresponde a la operación del proceso debido a que los servicios de energía requeridos por los intercambiadores de calor de las columnas son grandes. El análisis económico se ha realizado para una tasa de rendimiento del 20 % por año, obteniendo un retorno de la inversión dentro de 2.6 años y un costo total anual de \$49,106,640 *USD/año*.

Tabla 5.4.1: Análisis económico para la purificación de ácido láctico por destilación reactiva.

Análisis	Destilación reactiva
Costo total de capital (USD)	66,947,900.00
Costo total de operación (USD/año)	49,011,200.00
Tasa de rendimiento deseada (%/año)	20
Recuperación de la inversión (año)	2.6
Costo de equipo (USD)	1,908,800.00
Costo total de instalación	2,184,900.00
Costo total anual (USD/año)	49,106,640.00

5.4.2. Extracción Reactiva

EL análisis del mejor diseño para el esquema de purificación por extracción reactiva en términos del costo total anual está limitado debido a que la estructura química del complejo amina-lactato cambia de acuerdo con diversos factores, tales como, la relación estequiométrica de reacción, la concentración de ácido láctico en la fase acuosa y el tipo de diluyente. Por lo cual, este sistema no tiene mucha flexibilidad para realizar un análisis de sensibilidad que permita determinar el mínimo costo total anual. Por lo cual, el análisis económico de este proceso se ha realizado con la configuración y las condiciones de operación presentadas anteriormente. Tal configuración cuenta solamente con dos equipos de proceso: la columna de extracción y la columna de recuperación del diluyente y agente de extracción.



El análisis económico del proceso de extracción reactiva de igual manera ha sido realizado en Aspen Plus y se presenta en la Tabla 5.4.2. Para este proceso se determinó que se requiere de una inversión de \$45,649,100 USD, la cual representa el 42% de los costos totales de producción. Por lo cual, la extracción reactiva empleada como tecnología de purificación aumenta la factibilidad económica del proceso de bioproducción de ácido láctico. Asimismo, los costos de operación presentados en la Tabla 5.4.2, se deben a los requerimientos energéticos requeridos por la columna de destilación, tales requerimientos son grandes debido a que los flujos de alimentación a la columna también lo son y a que se requiere demasiada energía para separar el ácido láctico del solvente de extracción junto con su diluyente. El análisis económico se ha realizado para una tasa de rendimiento del 20% por año, obteniendo un retorno de la inversión dentro de 1.48 años y un costo total anual de \$27,680,825 USD/año.

Tabla 5.4.2: Análisis económico para la purificación de ácido láctico por extracción reactiva.

Análisis	Extracción reactiva
Costo total de capital (USD)	45,649,100.00
Costo total de operación (USD/año)	27,654,000.00
Tasa de rendimiento deseada (%/año)	20
Recuperación de la inversión (año)	1.48
Costo de equipo (USD)	536,500.00
Costo total de instalación	1,720,300.00
Costo total anual (USD/año)	27,680,825.00

5.4.3. Electrodiálisis

La evaluación económica de la purificación de ácido láctico por electrodiálisis se ha llevado a cabo empleando la metodología propuesta por Moresi y Sappino (2000) debido a que dentro de los módulos de Aspen Plus no hay disponibles para procesos que utilicen membranas, tal como la electrodiálisis. Por lo cual, el modelo que representa el proceso de electrodiálisis debe ser integrado con Aspen Plus para posteriormente utilizar la herramienta *Aspen Process Economic Analyzer* y obtener la evaluación económica del proceso a través del simulador. Sin embargo, con la metodología de cálculo presentada por Moresi y Sappino (2000) se puede obtener una buena y rápida estimación de los costos totales para proceso de electrodiálisis.

Es importante mencionar que las correlaciones para estimar los costos del proceso dependen totalmente del área de membrana requerida para lograr concentrar las soluciones de lactato de sodio. Asimismo, la estimación del área de membrana depende en gran medida de la densidad de corriente que se le suministre a la pila de electrodiálisis y de la capacidad de procesamiento de la planta. Además, las correlaciones para el cálculo de los costos se han



desarrollado a través de la experiencia industrial dentro de un rango de aplicación de área de membrana que va de 100 a 1000 m^2 .

Particularmente, este proceso demanda de una capacidad de procesamiento de 126,275 $ton/año$ requiriendo un área de membrana de 33,225 m^2 . Como es de esperar el área de membrana requerida por el proceso supera los límites de las correlaciones para la estimación de los costos, esto debido a que la recuperación de ácido láctico por electrodiálisis es un proceso que aún se encuentra en pleno desarrollo, basada en la implementación de plantas piloto a partir de experimentación. Por lo que, aún las investigaciones no se han centrado en el escalamiento del proceso a un nivel industrial. De hecho, el modelo matemático que ha sido utilizado en este trabajo fue desarrollado a partir de experimentación mientras que las correlaciones para la estimación de los costos han sido desarrolladas para plantas piloto. Sin embargo, en este trabajo se ha explorado el comportamiento de dicho modelo junto con las correlaciones para una escala industrial.

En este sentido, en la Tabla 5.4.3 se presenta el análisis económico asumiendo una producción a escala industrial de 126,275 $ton/año$. Este análisis ha sido presentado para mostrar el comportamiento del modelo por arriba del límite del área de membrana. Sin embargo, para obtener una estimación más precisa en la Tabla 5.4.4 se presenta el análisis económico para una producción de 3,850 $ton/año$, la cual requiere de un área de membrana de 1000 m^2 . Como las correlaciones están en función del área de membrana se espera que los costos del proceso para un nivel industrial aumenten significativamente.

Como se observa en la Tabla 5.4.3, el análisis económico a nivel industrial indica que se requiere de una gran inversión de capital, debido a los costos de los equipos auxiliares (tanques, bombas, válvulas, tuberías, generador de energía e instrumentos), al costo de las membranas y al costo de la pila de electrodiálisis. Mientras que, los costos de operación representan el 30 % respecto a la inversión del capital que se debe realizar. Para la purificación de ácido láctico por electrodiálisis se requiere de una inversión de \$61,878,904 USD , la cual representa el 57 % de los costos totales de producción, es decir, un 5 % menos que el proceso de purificación de ácido láctico por destilación reactiva.

Si bien es cierto, la electrodiálisis ha demostrado ser una tecnología eficiente en la purificación de ácido láctico, sin embargo, la factibilidad económica de esta tecnología depende en gran medida de los altos costos de los equipos de proceso y equipos auxiliares, dado a que los costos de inversión requeridos por esta tecnología compiten con los costos de inversión requeridos por el proceso de destilación reactiva, el cual es un proceso con alta demanda de energía.



Tabla 5.4.3: Análisis económico para la recuperación de ácido láctico por electrodiálisis (área de membrana de $33,225 m^2$).

Tipo de costo	Valor	Unidades
Costos de inversión (C_I)	61,878,904.00	<i>USD</i>
Costos de equipo	27,374,550.00	<i>USD</i>
Costos de membrana	23,937,158.00	<i>USD</i>
Costos de la pila de ED tipo placa y marco	10,567,195.00	<i>USD</i>
Costos de operación (C_o)	19,047,657.00	<i>USD/año</i>
Costos de depreciación	8,839,843.00	<i>USD/año</i>
Costos de mantenimiento	9,835,420.00	<i>USD/año</i>
Costos de servicios	319,383.00	<i>USD/año</i>
Costos de mano de obra	53,010.00	<i>USD/año</i>
Costo total anual	22,141,602.00	<i>USD/año</i>

Con el análisis económico para una escala industrial se ha determinado que el proceso de electrodiálisis requiere de una gran inversión de capital y de un costo significativo en el mantenimiento de los equipos. Sin embargo, el costo total anual que se obtiene es de $\$22,141,602 USD/año$, es decir, un TAC de 55 y 20 % más bajo respecto a los procesos de destilación reactiva y extracción reactiva, respectivamente. Asimismo, el análisis económico se ha realizado para una tasa de rendimiento del 20 % por año, obteniendo un retorno de la inversión dentro de 1.21 años. Por lo cual, la electrodiálisis es de las tecnologías más prometedoras para mejorar la factibilidad económica del proceso de bioproducción de ácido láctico.

En la Tabla 5.4.4 se observa el comportamiento de los costos cuando se requiere un área de membrana de $1000 m^2$. Al igual que los costos del proceso para una escala industrial presentados en la Tabla 5.4.3, se observa que los costos más altos requeridos por el proceso son debido a la inversión en los equipos y al mantenimiento de los mismos. Por lo cual, se puede decir que las correlaciones no presentan mucha desviación para una escala mayor. Sin embargo, una solución a tal problema, sería construir varias pilas de ED con un área de membrana de $1000 m^2$ para poder satisfacer la producción requerida. Es importante mencionar, que el área de membrana requerida en una pila de electrodiálisis puede ser minimizada a través del flux de lactato de sodio y el número de celdas de la pila. Por lo que, en este estudio se considera que la pila sólo tenga 10 celdas debido al modelo experimental de Boniardi y col. (1996), sin embargo, estas pilas generalmente contienen por lo menos 100 celdas.



Tabla 5.4.4: Análisis económico para la recuperación de ácido láctico por electrodiálisis (área de membrana de 1,000 m^2).

Tipo de costo	Valor	Unidades
Costos de inversión (C_I)	2,061,254.00	USD
Costos de equipo	1,009,251.00	USD
Costos de membrana	729,820.00	USD
Costos de la pila de ED tipo placa y marco	322,183.00	USD
Costos de operación (C_o)	662,323.00	USD/año
Costos de depreciación	294,465.00	USD/año
Costos de mantenimiento	305,111.00	USD/año
Costos de servicios	9,737.00	USD/año
Costos de mano de obra	53,010.00	USD/año
Costo total anual	765,386.00	USD/año

Análisis de los procesos de purificación

En la Tabla 5.4.5 se presenta un resumen de los costos y requerimientos de energía demandados por cada proceso de purificación. En la Tabla 5.4.5 se observa que la electrodiálisis logra disminuir el costo total anual de la etapa de purificación de ácido láctico en un 55 % y 20 % respecto a los procesos de destilación reactiva y extracción reactiva, respectivamente. Asimismo, ha demostrado ser la tecnología con menores requerimientos de energía en un 70 % y 52 % más bajos respecto a los procesos de destilación reactiva y extracción reactiva, respectivamente. Por otro lado, con la implementación del proceso de electrodiálisis el retorno de la inversión es mucho más rápida respecto a los otros procesos de purificación. Sin embargo, debido a la gran área de membrana que requiere el proceso de electrodiálisis (33,225 m^2) hace que la inversión de capital se incremente considerablemente, debido al alto costo de las membranas y equipos de proceso.

Tabla 5.4.5: Costos y requerimientos de energía para los procesos de purificación propuestos.

Análisis	Destilación reactiva	Extracción reactiva	Electrodiálisis
Costo total de capital (USD)	66,947,900.00	45,649,100.00	61,878,904.00
Costo total de operación (USD/año)	49,011,200.00	27,654,000.00	19,047,657.00
Costo de equipo (USD)	1,908,800.00	536,500.00	27,374,550.00
Costo total anual (USD/año)	49,106,640.00	27,680,825.00	22,141,602.00
Recuperación de la inversión (año)	2.6	1.48	1.21
Carga térmica (kW)	31,601.00	19,771.00	9,435.00

Capítulo 6

Conclusiones

En este trabajo se ha llevado a cabo un análisis tecno-económico en un entorno de simulación de las tecnologías disponibles en la etapa de purificación de la bioproducción de ácido láctico a partir de residuos de la industria azucarera. En este sentido, los procesos de destilación reactiva, extracción reactiva y electrodiálisis han sido diseñados y analizados utilizando herramientas de Ingeniería de Procesos Asistidos por Computadora, nombradas como CAPE por sus siglas en inglés “*Computer Aided Process Engineering*”.

Destilación Reactiva

En este trabajo se ha establecido el proceso de destilación reactiva en la purificación de ácido láctico como una técnica alternativa de separación al proceso de precipitación convencional. La destilación reactiva, establece la posibilidad de llevar a cabo de forma simultánea la reacción de esterificación e hidrólisis y la purificación de ácido láctico, junto con la separación parcial del metanol y agua que no reaccionan, respectivamente. Se ha mostrado que dicho proceso presenta diversas ventajas entre las cuales se encuentra su capacidad para obtener ácido láctico de alta pureza debido a que este tipo de proceso logra superar el equilibrio químico obteniendo una velocidad de conversión alta.

Por otra parte, se ha logrado identificar el cuello de botella del proceso de purificación de ácido láctico usando destilación reactiva, el cual está relacionado con el consumo energético en la etapa de pre-concentración. Dicha etapa representa hasta el 59 % de la energía necesaria para purificar el ácido láctico usando esta tecnología. Por lo que respecta a los sistemas intensificados dentro de éste esquema de separación, reducen considerablemente el consumo de energía térmica en las etapas de esterificación e hidrólisis, representando un 8 % y 18 %



de la energía total requerida para la separación, respectivamente. Lo anterior debido a una alta eficiencia en la integración de los procesos de reacción y separación.

Asimismo, se ha establecido una metodología para el diseño de columnas reactivas basada en el análisis de sensibilidad, resolviendo el problema de optimización combinatorial. Con el análisis de sensibilidad realizado para el proceso de purificación de ácido láctico por destilación reactiva se han determinado las configuraciones de las columnas de destilación reactivas y no reactivas que disminuyen el costo total anual de esta etapa. El esquema de purificación que se obtiene en este trabajo permite obtener una pureza alta de ácido láctico, sin embargo, purezas altas causan un proceso de autopolimerización cuando éste es almacenado, por lo que, se recomienda obtenerlo en una pureza alrededor del 88 % en peso.

El análisis económico de esta tecnología, ha demostrado que el costo de servicios y de operación influye significativamente en la factibilidad económica del proceso, esto debido al gran consumo de energía térmica que requiere el esquema de separación, en especial la etapa de pre-concentración de ácido láctico. No obstante, los subproductos, metanol y agua, obtenidos en el esquema de separación son reutilizados como reactivos del proceso, favoreciendo la integración másica del proceso.

El proceso de destilación reactiva presenta un costo total anual y requerimientos de energía mucho más altos respecto a los otros procesos de separación analizados en este trabajo; sin embargo, los resultados obtenidos para esta tecnología son mucho más confiables debido a que según los niveles de madurez de tecnología (*Technology readiness level* por sus siglas en inglés), la destilación reactiva es una tecnología madura (TRL 8 - TRL 9), la cual ya ha sido probada industrialmente.

Extracción Reactiva

La extracción reactiva es otra tecnología alternativa de purificación de ácido láctico, la cual ha sido analizada en este trabajo en un entorno de simulación. La extracción reactiva establece recuperar el ácido láctico del caldo de fermentación utilizando un agente de extracción en un diluyente, aumentando así, el poder de extracción. Además, la separación es favorecida principalmente a la formación del complejo amina-lactato a través de la reacción química entre el ácido láctico y la trioctilamina (TOA).



La extracción reactiva ha demostrado tener diversas ventajas respecto al proceso de precipitación convencional y al proceso de destilación reactiva, tales ventajas son, que no genera ningún tipo residuo, como el caso del proceso convencional, el cual genera una gran cantidad de sulfato de calcio (yeso) y reduce el riesgo de la descomposición térmica del ácido láctico debido a que el proceso es operado a condiciones moderadas de temperatura y presión respecto al proceso de destilación reactiva, el cual opera a temperaturas cercanas al punto de descomposición térmica. Sin embargo, a pesar de las bondades de este proceso, el agente de extracción es regenerado por destilación convencional, la cual requiere de alto consumo de energía y la TOA junto con el 1-dodecanol son tóxicos en sistemas acuáticos, por lo que, pueden ser fuentes de contaminación sino son manejados adecuadamente.

En este trabajo se ha establecido una metodología para el diseño de columnas de extracción reactivas debido a que aún no sean realizado investigaciones para el diseño y simulación de este tipo de sistemas para la purificación de ácido láctico. Como se sabe, el diseño de procesos intensificados y de nuevas tecnologías requiere de herramientas de simulación, tal como, Aspen Plus. Sin embargo, las operaciones unitarias que no se incluyen en Aspen Plus, como el caso de la extracción reactiva, pueden ser simuladas usando Matlab e integradas con la interfaz de Aspen Plus. De esta manera todas las capacidades de Aspen Plus, como la optimización, el análisis de sensibilidad, cálculo de propiedades, la estimación de costos y la integración con otras unidades disponibles en Aspen Plus pueden ser aprovechadas. Por lo cual, se puede decir que este trabajo es el punto de partida para el desarrollo y análisis de dichos sistemas reactivos en el simulador de procesos Aspen Plus.

El análisis económico del proceso, ha demostrado una disminución del 44 % en el costo total anual respecto al proceso de destilación reactiva, esto debido a que se tiene un menor número de equipos de proceso, así como, la energía requerida por el mismo es ligeramente menor. No obstante, como se ha comentado el agente de extracción debe ser regenerado por destilación convencional, la cual representa el mayor costo de este proceso ya que la cantidad de energía requerida por la columna representa el 62.5 % de la energía suministrada en el proceso de destilación reactiva. Lo anterior debido al gran flujo de alimentación a la columna y a que la corriente de alimentación a la misma aún contiene un 3 % de agua, lo cual causa que el proceso de separación por destilación sea más demandante energéticamente. Además, el análisis de sensibilidad del proceso respecto al costo total anual para determinar la configuración del esquema de separación que permita disminuir el TAC del proceso se encuentra limitado debido a que aún se desconoce la naturaleza exacta de la química involucrada en el proceso, por lo cual, no ha sido realizado en este trabajo. Sin embargo, se considera dicho análisis podría disminuir el TAC del proceso significativamente.



El uso de la extracción reactiva en la purificación de ácido láctico promete reducir sustancialmente los costos totales de purificación, así como los requerimientos de energía. Sin embargo, esta tecnología de acuerdo a los niveles de madurez de tecnología todavía está en desarrollo (TRL 3 – TRL 4) porque se desconoce el principio exacto en la absorción de ácido láctico y la estructura química del complejo varía según varios factores, tales como como: la relación estequiométrica de reacción, la concentración de ácido láctico en la fase acuosa y el tipo de diluyente. Por lo tanto, se deben hacer esfuerzos en desarrollar la tecnología para su escalamiento a nivel industrial. Sin embargo, primero se debe propiciar la obtención de datos de equilibrio líquido-líquido para sistemas de extracción de manera experimental, los cuales ayuden a obtener una predicción más precisa del comportamiento de un sistema de extracción reactivo.

Electrodiálisis

La electrodiálisis ha sido la última tecnología de purificación de ácido láctico analizada en este trabajo. La electrodiálisis establece recuperar el ácido láctico del caldo de fermentación a través de la concentración de soluciones de lactato de sodio aplicando una densidad de corriente en una pila electro-dializadora. La electrodiálisis ha demostrado tener diversas ventajas respecto a los procesos de purificación de destilación reactiva y extracción reactiva, tales ventajas son, requerimientos de energía mucho más bajos y altos niveles de purificación. Además, existe la posibilidad de integrar este sistema con un fermentador convencional, reduciendo el costo de inversión en equipos de proceso. Sin embargo, se deben de considerar aspectos que no son tan favorables en este proceso, tales como, el alto costo de las membranas, así como, su vida útil, problemas de polarización, ensuciamiento de las membranas y es un proceso que presenta dificultades al escalar. Asimismo, se debe de considerar que el proceso de electrodiálisis fue modelado considerando que el proceso es operado por lotes, afectando a la flexibilidad de producción del proceso, incrementando los tiempos muertos y los costos de producción.

En este trabajo se ha simulado y evaluado económicamente el proceso de electrodiálisis en una escala de producción a nivel industrial para explorar el comportamiento de los modelos que rigen dicho proceso. Tal análisis ha permitido identificar las variables más importantes del proceso, relacionadas con el consumo de energía y el área de membrana requerida para la separación. Se ha encontrado que las membranas comerciales selectivas de aniones y cationes pueden operar con una separación casi perfecta de cargas opuestas, lo que resulta en valores cercanos al 100 % de eficiencia.



No obstante, la densidad de corriente suministrada a la pila no debe exceder los 400 A/m^2 , ya que valores más altos de densidad de corriente generan un aumento considerable de energía, provocando una disminución en la eficiencia de la pila. Por lo tanto, se ha cotejado que un aumento en la densidad de corriente da como resultado una reducción en la recuperación de lactato de sodio. Además, en este trabajo se ha determinado una densidad de corriente óptima a través de un modelo desarrollado en base a experimentación, la cual logra reducir el consumo de energía de la pila y recuperar el 98.5 % del lactato de sodio. Por lo que respecta a los índices relacionados con la energía del proceso (es decir, el requerimiento de energía específica y el requerimiento de potencia promedio) no dependen de la concentración inicial de la solución, pero aumentan considerablemente con la densidad de corriente.

Por otra parte, se ha verificado la confiabilidad del modelo matemático desarrollado previamente por Boniardi y col. (1996). No obstante, debe de considerarse que dicho modelo fue desarrollado propuesto una escala a nivel laboratorio, por lo que, puede presentar algunas desviaciones al momento de aplicarlo en una mayor escala de procesamiento. Además, de que dicho modelo no considera propiamente la ecuación del Nernst-Planck, la cual describe el proceso más apropiadamente.

El área de membrana requerida del proceso depende indudablemente de la capacidad de producción de la planta, así como, del número de celdas en la pila. En este trabajo, se ha determinado un área de membrana de $33,225 \text{ m}^2$ para cumplir con la capacidad de procesamiento a nivel industrial requerida por la planta bioproducción de ácido láctico. Por lo cual, para abordar dicho problema se propone construir varias pilas de electrodiálisis con un área de membrana de $1,000 \text{ m}^2$ y con diferentes configuraciones, es decir, con diferentes números de celdas para maximizar la recuperación de lactato de sodio y si es posible disminuir el área de membrana requerida. Lo anterior debido a que el modelo matemático para el análisis y evaluación económica del proceso está limitado a una producción a baja escala. De esta manera, se obtiene un análisis más preciso del comportamiento de esta tecnología.

El análisis económico del proceso, ha demostrado una disminución del 55 % y 20 % en el costo total anual respecto a los procesos de destilación reactiva y extracción reactiva, respectivamente. Lo anterior debido a que el consumo energético del proceso es un 70 % y 52 % más bajo respecto a los procesos de purificación por destilación y extracción reactiva. Asimismo, el retorno de la inversión es mucho más rápida para este proceso respecto a los otros procesos de purificación analizados en este trabajo. Sin embargo, el análisis económico del proceso ha demostrado que el mayor costo del proceso se debe a los equipos de proceso, tales como, las membranas de intercambio iónico, la pila de electrodiálisis y equipos auxiliares, así como, el



mantenimiento de los mismos. En este sentido es importante considerar el ensuciamiento de las membranas y la vida útil de las mismas, el cual es de 3 años.

Finalmente, la electrodiálisis aparece como una alternativa prometedora para reducir los costos totales de la etapa de purificación, y por ende los costos de bioproducción de ácido láctico. Por lo cual, es muy probable que esta tecnología reciba más atención en un corto o mediano plazo, ya que podría evitar los grandes problemas de contaminación causados por el proceso tradicional de recuperación de ácido láctico. Sin embargo, esta tecnología aún se encuentra en desarrollo de acuerdo con los TRL (TRL 6 – TRL 7), ya que casi todas las investigaciones actuales aún se centran en la implementación de plantas piloto. Por lo tanto, se deben hacer esfuerzos para mejorar la movilidad de los iones a través de las membranas o extender la vida útil de las membranas, reduciendo los costos de inversión y de mantenimiento de la planta, no obstante, dichos retos son el motor del desarrollo de dicha tecnología.

Capítulo 7

Trabajo a Futuro

En este trabajo se ha presentado una evaluación tecno-económica de tecnologías alternas de purificación de ácido láctico para aumentar la viabilidad de su bioproducción. Debido al gran impacto ambiental que produce el proceso convencional de recuperación de ácido láctico, así como, su elevado costo, se ha buscado aplicar la intensificación de procesos para reducir el consumo de energía de la etapa de purificación, así como los costos totales del proceso. Por lo tanto, los procesos intensificados de destilación reactiva, extracción reactiva y el empleo de membranas han sido analizados en este trabajo.

El proceso de destilación ha demostrado obtener altas purezas de ácido láctico, no obstante, el consumo de energía de la etapa de pre-concentración y del esquema de purificación en general representa el cuello de botella del proceso. Por lo cual, una de las estrategias que se pueden emplear para la solución de dicho problema es la integración energía del proceso. Asimismo, el acoplamiento térmico de columnas de destilación ha demostrado ser una técnica satisfactoria para disminuir el consumo energético de un proceso de purificación.

Por lo que respecta al proceso de extracción reactiva, su análisis y diseño se encuentra aún muy limitado debido a que aún no existe una amplia variedad de datos de equilibrio líquido-líquido reactivos y datos de interacción binaria para el sistema cuaternario agua/ácido láctico/amina/diluyente, por lo que, las investigaciones futuras deben centrarse en determinar dichos datos de manera experimental para obtener una mejor predicción del proceso en un entorno de simulación. Además, la Alamina 336 promete ser un mejor agente de extracción respecto a la trioctilamina (TOA) en alcoholes de cadena larga debido a que presenta un mayor coeficiente de distribución (Wasewar y col., 2003), no obstante, los datos de equilibrio para tal sistema de extracción no se encuentran reportados en la literatura, así como, la amina no está en la base de datos de Aspen Plus.



La simulación del proceso de electrodiálisis fue realizada en Matlab por lo que, sería necesario implementar la conexión del modelo en Aspen Plus para realizar un análisis económico del proceso a través de la herramienta *Aspen Process Economic Analyzer* para lograr que la comparación económica de dicho proceso sea más precisa respecto a las otras tecnologías de separación. De igual manera, aún es necesario que se lleven a cabo estudios sobre el escalamiento del proceso de electrodiálisis para el desarrollo de modelos que permitan predecir de manera más exacta el comportamiento del proceso.

Por otra parte, se debe de realizar un análisis de impacto ambiental de las tecnologías de purificación analizadas en este trabajo en base a las emisiones de CO_2 emitidas a la atmosfera para determinar si cada proceso de purificación es sustentable (Gadalla y col., 2005; Prado-Rubio, 2010).

Finalmente, en recientes trabajos se han establecido otras novedosas estrategias para la purificación de ácido láctico que prometen reducir los costos y obtener altas purezas de ácido láctico. Dentro de estas estrategias se encuentran diversos trabajos (Prado-Rubio, 2010; Lu y col., 2012; Pal y Dey, 2013; Dey y Pal, 2013; Lee y col., 2017) en donde se realiza la integración de procesos de membrana (filtración, nanofiltración, ultrafiltración y electrodiálisis) con biorreactores. Este proceso híbrido puede realizar la separación *in situ*, la purificación y el ajuste de la producción al mismo tiempo, disminuyendo los costos de equipo y obteniendo purezas de ácido láctico alrededor del 99.5%. Más recientemente, Oliveira y col. (2018) han estudiado la separación de ácido láctico, producido a partir del hidrolizado de bagazo de caña de azúcar utilizando un proceso híbrido de evaporación de recorrido corto (HSPE por sus siglas en inglés). Los resultados de este estudio muestran que es posible obtener en la corriente de producto 3.1 veces la concentración de ácido láctico alimentado al proceso. Así pues, un análisis tecno-económico y ambiental de dichos procesos junto con estrategias para la reducción del consumo de energía deben ser desarrollados para considerar otras alternativas novedosas en la etapa de purificación que permitan incrementar la viabilidad económica y sustentabilidad ambiental de la bioproducción de ácido láctico.

Referencias

- Abdel-Rahman, M. A., Tashiro, Y., y Sonomoto, K. (2011). Lactic Acid Production From Lignocellulose-Derived Sugars Using Lactic Acid Bacteria: Overview And Limits. *Journal of Biotechnology*, 156:286–301.
- Abdel-Rahman, M. A., Tashiro, Y., y Sonomoto, K. (2013). Recent Advances in Lactic Acid Production by Microbial Fermentation Processes. *Biotechnology advances*, 31:877–902.
- Åkerberg, C. y Zacchi, G. (2000). An Economic Evaluation of the Fermentative Production of Lactic Acid From Wheat Flour. *Bioresource Technology*, 75 (2):119–126.
- Almeida-Rivera, C. P., Swinkels, P. L. J., y Grievink, J. (2004). Designing reactive distillation processes: present and future. *Comput. Chem. Eng.*, 28:1997–2020.
- Anaya-Reza, O. (2017). Evaluación Integral de Biorrefinerías de Caña de Azúcar. *Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa (Tesis de Doctorado)*.
- Avami, A., Marquardt, W., Saboohi, Y., y Kraemer, K. (2012). Shortcut design of reactive distillation columns. *Chem. Eng. Sci.*, 71:166–177.
- Baker, R. W. (2012). *Membrane Technology and Applications*. Wiley.
- Barbosa, D. y Doherty, M. F. (1988a). Design and minimum-reflux calculations for double-feed multicomponent reactive distillation columns. *Chem. Eng. Sci.*, 43:2377–2389.
- Barbosa, D. y Doherty, M. F. (1988b). Design and minimum-reflux calculations for single-feed multicomponent reactive distillation columns. *Chem. Eng. Sci.*, 43:1523–1537.
- Barbosa, D. y Doherty, M. F. (1998). The simple distillation of homogeneous reactive mixtures. *Chem. Eng. Sci.*, 43:541–550.
- Benninga, H. (1990). A History of Lactic Acid Making. *Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands*, páginas 1–61.



- Biddy, M. J., Scarlata, C., y Kinchin, C. (2016). Chemical from Biomass: A Market Assessment of Bioproducts with Near-term Potential (Technical Report NREL/TP-5100-65509). *National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, USA*.
- Boniardi, N., Rota, R., Nano, G., y Mazza, B. (1995a). Lactic acid production by electro-dialysis Part 1: Experimental tests. *Journal of Applied Electrochemistry*, 27 (2):125–133.
- Boniardi, N., Rota, R., Nano, G., y Mazza, B. (1995b). Lactic acid production by electro-dialysis Part II : Modelling. *Journal of Applied Electrochemistry*, 27:135–145.
- Boniardi, N., Rota, R., Nano, G., y Mazza, B. (1996). Analysis of the sodium lactate concentration process by electro-dialysis. *Separations Technology*, 6:43–54.
- Carlson, E. C. (1996). Don't Gamble With Physical Properties. *Chemical Engineering Progress*, páginas 35–46.
- Castillo Martinez, F., Balciunas, E. M., Salgado, J. M., Domínguez, J. M., Converti, A., y Souza Oliveira, R. P. (2013). Lactic Acid Properties, Applications and Production: A Review. *Trends in Food Science and Technology*, 30:70–83.
- Choudhury, B., Basha, A., y Swaminathan, T. (1998). Study of Lactic Acid Extraction with Higher Molecular Weight Aliphatic Amines. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 72:111–116.
- Datta, R. (1995). Technological and Economic Potential of Poly(Lactic Acid) and Lactic Acid Derivatives. *FEMS Microbiology Reviews*, 16 (2–3):221–231.
- Datta, R. y Henry, M. (2006). Lactic Acid: Recent Advances in Products, Processes and Technologies—A Review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 81:1119–1129.
- Dean, J. (1987). *Langes's Handbook of Chemistry*. McGraw-Hill Book, New York.
- Dey, P. y Pal, P. (2013). Modelling and simulation of continuous L (+) lactic acid production from sugarcane juice in membrane integrated hybrid-reactor system. *Biochemical Engineering Journal*, 79:15–24.
- Domingues, L., Cussolin, P. A., da Silva, J. L., de Oliveira, L. H., y Aznar, M. (2013). Liquid-liquid equilibrium data for ternary systems of water+lactic acid+C4-C7 alcohols at 298.2K and atmospheric pressure. *Fluid Phase Equilibria*, 354:12–18.
- Doraiswamy, L. y Sharma, M. M. (1984). *Heterogeneous Reaction: Analysis, Examples, and Reactor Design*, volumen 2: Fluid-Fluid-Solid-Reactions. John Wiley and Sons: New York.



- Drumright, R. E., Gruber, P. R., y Henton, D. E. (2000). Polylactic Acid Technology. *Adv. Mater*, 12:1841–1846.
- Duff, S. y Murray, W. (1996). Bioconversion of Forest Products Industry Waste Cellulosics to Fuel Ethanol: A Review. *Bioresour. Technol*, 55:1–33.
- Fontalvo, J. (2014). Using user models in Matlab within the Aspen Plus interface with an Excel link. *Ingeniería e Investigación*, 34 (2):39–43.
- Gadalla, M. A., Olujic, Z., Jansens, P. J., Jobson, M., y Smith, R. (2005). Reducing CO₂ Emissions and Energy Consumption of Heat-Integrated Distillation Systems. *Environ. Sci. Technol*, 39 (17):6860–6870.
- García, C. A., Arrázola, G. S., y Durango, A. M. (2010). Biotechnological Production of Lactic Acid. *Temas Agrarios*, 15 (2):9–26.
- Gil-Horán, R., Domínguez-Espinosa, R., y Pacho-Carrillo, J. (2008). Lactic Acid Bioproduction From Orange Rind: Separation and Purification Processes. *Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ)*, 23 (2):79–90.
- Gina, P., Flores, N. C., y Rodríguez-Sanoja, R. (2014). Bioplásticos. *BioTecnología*, 18 (2):27–36.
- Goksungur, Y. y Guvenc, U. (1999). Production of Lactic Acid From Beet Molasses by Calcium Alginate Immobilized *Lactoba-Cillus Delbrueckii*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74:131–136.
- González, M., Alvarez, S., Riera, F., y Álvarez, R. (2008). Lactic Acid Recovery From Whey Ultrafiltrate Fermentation Broths and Artificial Solutions by Nanofiltration. *Desalination*, 228 (1):84–96.
- Gorak, A. y Olujic, Z. (2014). *Distillation: equipment and processes*. Elsevier.
- Groemping, M., Dragomir, R. M., y Jobson, M. (2004). Conceptual design of reactive distillation columns using stage composition lines. *Chemical Engineering Progress. Process Intensif.*, 43:369–382.
- Han, D. H. y Hong, W. H. (1998). Water-Enhanced Solubilities of Lactic Acid in Reactive Extraction Using Trioctylamine/Variou Active Diluents Systems. *Sep. Sci. Technol*, 33 (2):271–281.



- Hano, T., Matasumoto, M., Ontake, T., Sasaka, L., y Kawano, Y. (1990). Extraction equilibria of organic acid with tri-n-octylphosphine-oxide. *J. Chem. Eng. Jpn.*, 23:734–738.
- Hinman, N., Wright, J., Hoagland, W., y Wyman, C. (1989). Xylose fermentation, an economic analysis. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 20–21:391–401.
- Hofvendahl, K. y Hägerdal, H. (2000). Factors Affecting The Fermentative Lactic Acid Production From Renewable Resources. *Enzyme Microb. Technol.*, (26):87–107.
- Honda, H., Toyana, Y., Takahashi, H., Nakareko, T., y Kobayashi, T. (1995). Effective Lactic acid Production by Two-Stage Extractive Fermentation. *J. Ferment. Bioeng.*, 79 (6):589–593.
- Hong, Y. K., Hong, W. H., y Han, D. H. (2001). Application of Reactive Extraction to Recovery of Carboxylic Acids. *Biotechnol. Bioprocess Eng.*, 6:386–394.
- Huang, C., Xu, T., Zhang, Y., Xue, Y., y Chen, G. (2007). Application of electro dialysis to the production of organic acids : State-of-the-art and recent developments. *Journal of Membrane Science*, 288:1–12.
- Ilmen, M., Koivuranta, K., Ruohonen, L., Suominen, P., y Penttila, M. (2007). Efficient Production of L-Lactic Acid From Xylose by *Pichia Stipitis*. *Appl. Environ. Microbiol.*, 73:117–123.
- Järvinen, M., Myllykoski, L., Keiski, R., y Sohlo, J. (2000). Separation of Lactic Acid From Fermented Broth by Reactive Extraction. *Bioseparation*, 9 (3):163–166.
- Joglekar, H. G., Rahman, I., Babu, S., Kulkarni, B. D., y Joshi, A. (2006). Comparative assessment of downstream processing options for lactic acid. *Separation and Purification Technology*, 52 (1):1–17.
- John, R. P., Nampoothiri, K. M., y Pandey, A. (2007). Fermentative Production of Lactic Acid From Biomass: An Overview on Process Developments and Future Perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 74:524–534.
- Juang, R. y Huang, R. (1997). Equilibrium studies on reactive extraction of lactic acid with an amine extractant. *Chem. Eng. J.*, 65:47–53.
- Jung, M., Schierbaum, B., y Vogel, H. (2000). Extraction of Carboxylic Acid from Aqueous Solutions with the Extractant System Alcohol/Tri-n-Alkylamines. *Chem. Eng. Technol.*, 23:70–74.



- Kamm, B. y Kamm, M. (2004). Principles of Biorefineries. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 64 (2):137–145.
- Kertes, A. S. y King, C. (1986). Extraction chemistry of fermentation product carboxylic acids. *Biotechnol. Bioeng.*, 28:269–282.
- Kislik, V. S. (2012). *Solvent Extraction: Classical and Novel Approaches*. ELSEVIER.
- Kodali, B. y Pogaku, R. (2006). Pretreatment Studies of Rice Bran for the Effective Production of Cellulose. *Electron J. Environ. Agric. Food Chem*, 5:1253–1264.
- Komesu, A., Martins, P. F., Lunelli, B. H., Oliveira, J., Filho, R. M., y Maciel, M. R. W. (2015). The Effect of Evaporator Temperature on Lactic Acid Purity and Recovery by Short Path Evaporation. *Separation Science and Technology*, 50 (10):1548–1553.
- Komesu, A., Regina, M., Maciel, W., y Filho, R. M. (2017a). Separation and Purification Technologies for Lactic Acid – A Brief Review. *BioResources*, 12 (3):6885–6901.
- Komesu, A., Wolf Maciel, M. R., Rocha de Oliveira, J. A., da Silva Martins, L. H., y Maciel Filho, R. (2017b). Purification of Lactic Acid Produced by Fermentation: Focus on Non-traditional Distillation Processes. *Separation and Purification Reviews*, 46 (3):241–254.
- Krishnamurthy, R. y Taylor, R. (1985). A Nonequilibrium Stage Model of Multicomponent Separation Process I and II. *AIChE J.*, 31:449–456.
- Kumar, S., Mavely, T. R., y Babu, B. V. (2010). Reactive extraction of carboxylic acids (butyric-, lactic-, tartaric-, itaconic-, succinic- and citric acids) using tri-n- butylphosphate (TBP) dissolved in 1-dodecanol and n-octane (1:1 v/v). *Proceedings of International Symposium and 63rd Annual Session of IChE in Association with International Partners (CHEMCON-2010), Annamalai University, Annamalainagar, India*.
- Lee, H. D., Lee, M. Y., Hwang, Y. S., Cho, Y. H., Kim, H. W., y Park, H. B. (2017). Separation and Purification of Lactic Acid from Fermentation Broth Using Membrane-Integrated Separation Processes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 56:8301–8310.
- Lee, J. W., Huan, S., y Westerberg, A. W. (2000). Graphical methods for reaction distribution in a reactive distillation column. *AIChE J.*, 46:1218–1233.
- Lide, D. R. (2010). *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th Edition (Internet Version 2010)*. Advisory Board.



- Litchfield, J. H. (2009). Lactic Acid, Microbially Produced. *Applied Microbiology: Industrial*, páginas 362–372.
- Lloyd, T. y Wyman, C. (2005). Total Sugar Yields for Pretreatment by Hemicellulose Hydrolysis Coupled With Enzymatic Hydrolysis of the Remaining Solids. *Bioresour Technol*, 96:1967–1977.
- Lu, Z., Wei, M., y Yu, L. (2012). Enhancement of pilot scale production of l (+) -lactic acid by fermentation coupled with separation using membrane bioreactor. *Process Biochemistry*, 47 (3):410–415.
- Lunt, J. (1998). Large-Scale Production, Properties and Commercial Applications of Polylactic Acid Polymers. *Polym. Degrad. Stabil*, 59:145–152.
- Luyben, W. (2013). *Distillation Design and Control Using Aspen Simulation*. AICHE Wiley.
- Luyben, W. y Yu, C. (2008). *Reactive Distillation Design and Control*. AICHE Wiley.
- Méndez-Alva, J. A., Perez-Cisneros, E. S., Rodriguez-Gomez, D., Prado-Rubio, O. A., Ruiz-Camacho, B., y Morales-Rodriguez, R. (2018). Computer-aided process simulation, design and analysis: lactic acid production from lignocellulosic residues. *Computer Aided Chemical Engineering*, 44:463–468.
- Milcent, S. y Carrère, H. (2001). Clarification of Lactic Acid Fermentation Broths. *Separation and Purification Technology*, 22–23:393–401.
- Mo, L., Shao-Tong, J., Li-Jun, P., Zhi, Z., y Shui-Zhong, L. (2011). Design and control of reactive distillation for hydrolysis of methyl lactate. *Chemical Engineering Research and Design*, 89 (11):2199–2206.
- Morales-Rodríguez, R., Gamiño-Arroyo, Z., Gómez-Castro, F., Samarti-Rios, L., Sanchez-Morales, M., Avalos-Farfán, S., Perez-Cisneros, E., y Rodriguez-Gomez, D. (2015). Acetone-Butanol-Ethanol production from sugarcane bagasse: An experimental and simulation analysis. *International Energy Conference 2015 (IEC 2015)*, páginas 227–235.
- Morales-Rodríguez, R., Perez-Cisneros, E., de Los Reyes-Heredia, J., y Rodriguez, D. (2016). Evaluation of biorefinery configuration through a dynamic model-based platform: Integral operation for bioethanol and Xylitol Co-Production from lignocellulose. *Renewable Energy*, 89:135–143.



- Moresi, M. y Sappino, F. (2000). Electrolytic recovery of some fermentation products from model solutions : techno-economic feasibility study. *Journal of Membrane Science*, 164:129–140.
- Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Holtzapfle, Y., y Ladisch, M. (2005). Features of Promising Technologies for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass. *Bioresour. Technol.*, 96:673–686.
- Naitove, M. (1998). Se Prevé una Bonanza de los Biopolímeros Más Allá de los Degradables. *Tecnología de Plásticos*, páginas 27–34.
- Noeres, C., Kenig, E. Y., y Górak, A. (2003). Modelling of reactive separation processes: reactive absorption and reactive distillation. *Chemical Engineering Progress*, 42:157–178.
- Oh, H., Young Jung, W., Jong Sun, Y., Seung Ho, H., Sangwon, J., y Hwa Won, R. (2005). Lactic Acid Production From Agricultural Resources as Cheap Raw Materials. *Bioresource Technology*, 96:1492–1498.
- Öhgren, K., Bura, R., Saddler, J., y Zacchi, G. (2007). Effect of hemicellulose and lignin removal on enzymatic hydrolysis of steam pretreated corn stover. *Bioresour. Technol.*, 98:2503–2510.
- Oliveira, R. A. D., Komesu, A., Eduardo, C., Rossell, V., Maciel, R. W., y Filho, R. M. (2018). Concentrating second-generation lactic acid from sugarcane bagasse via Hybrid Short Path Evaporation: operational challenges. *Separation and Purification Technology*.
- Pal, P. y Dey, P. (2013). Process intensification in lactic acid production by three stage membrane integrated hybrid reactor system. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 64:1–9.
- Parajo, J., Alonso, J., y Santos, V. (1996). Lactic Acid From Wood. *Process Biochem.*, 31:271–280.
- Pares, R. y Juárez, A. (1997). *Bioquímica de los microorganismos*. Reverté S.A: Barcelona, España.
- Pérez, A. D., Rodríguez-Barona, S., y Fontalvo, J. (2016). Liquid-Liquid Equilibria for Trioctylamine/1-Dodecanol/Lactic Acid/Water System at 306.1, 310.1 and 316.1 K: Experimental Data and Prediction. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 61 (7):2269–2276.



- Pérez-Cisneros, E., Avilés-Cabrera, L., Medina-Bañuelos, V., Sales Cruz, M., Ochoa-Tapia, A., Viveros-García, T., y Lobo-Ohemichen, R. (2015). A Computational Platform for Simulation, Design and Analysis of a Poly(Lactic) Acid Production Process From Different Lignocellulosic Raw Materials. *Comput.-Aided Chem. Eng.*, 37:1187–1192.
- Pérez-Cisneros, E. S., Avilés-Cabrera, L., Medina-Bañuelos, V., Sales-Cruz, M., Ochoa-Tapia, A., Viveros-García, T., y Lobo-Ohemichen, R. (2015). *A Computational Platform for Simulation, Design and Analysis of a Poly(Lactic) Acid Production Process From Different Lignocellulosic Raw Materials*, volumen 37. Elsevier.
- Prado-Rubio, O. A. (2010). Reverse Electro-Enhanced Dialysis process for lactic acid fermentation. *Technical University of Denmark (Tesis de Doctorado)*.
- Prado-Rubio, O. A., Jørgensen, S. B., y Jonsson, G. (2009). Lactic Acid Recovery in Electro-Enhanced Dialysis: Modelling and Validation. *Computer Aided Chemical Engineering*, 26:1406–1410.
- Qin, J., Wang, X., Zheng, Z., Ma, C., Tang, H., y Xu, P. (2010). Production of L-Lactic Acid by a Thermophilic Bacillus Mutant Using Sodium Hydroxide as Neutralizing Agent. *Bioresour. Technol.*, 101:7570–7576.
- Rakesh Kumar, S. M. M. (2007). Esterification of Lactic Acid with n -Butanol by Reactive Distillation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46 (21):6873–6882.
- Ratchford, W. P., Harris, E. H., Fisher, C. H., y Willits, C. D. (1951). Extraction of lactic acid from water solution. *Ind. Eng. Chem.*, 43:778–781.
- Reyhanitash, E., Brouwer, T., Kersten, S. R. A., Van Der Ham, A. G. J., y Schuur, B. (2018). Liquid–liquid extraction based process concepts for recovery of carboxylic acids from aqueous streams evaluated for dilute streams. *Chemical Engineering Research and Design*, 137:510–533.
- Richter, K. y Berthold, C. (1998). Biotechnological Conversion of Sugar and Starchy Crops into Lactic Acid. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 71 (2):181–191.
- Ryu, H. W., Yun, J. S., y Wee, Y. J. (2003). Lactic Acid. *Concise Encyclopedia of Bioresource Technology*. The Haworth Press, New York, página 635.
- Şahin, S., Ismail Kirbaşlar, Ş., y Bilgin, M. (2009). Liquid liquid equilibria of water + lactic acid + alcohol ternary systems. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 41 (1):97–102.



- Sakuth, M., Reusch, D., y Janowsky, R. (2012). Reactive Distillation. *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 31:263–276.
- Sanz, M. T., Murga, R., Beltrán, S., Cabezas, J. L., y Coca, J. (2004). Kinetic Study for the Reactive System of Lactic Acid Esterification with Methanol: Methyl Lactate Hydrolysis Reaction. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43 (9):2049–2053.
- Seader, J., Henley, E., y Roper, D. (2010). *Separation Process Principles: Chemical and Biochemical Operations*. Wiley.
- Secretaría de Energía (SENER) (2017). Balance nacional de energía 2017. páginas 1–129.
- Serna-Cock, L. y Rodríguez de Stouvenel, A. (2005). Biotechnological Production of Lactic Acid: State of The Art. *Cienc. Tecnol. Aliment.*, 5 (1):54–65.
- Shevchenko, S., Chang, K., Robinson, J., y Saddler, J. (72). Optimization of monosaccharide recovery by Post-Hydrolysis of the Water-Soluble Hemicellulose Component After Steam Explosion of Softwood Chips. *Bioresour Technol*, páginas 207–211.
- SIAMI (2017). Sistema de Información Arancelaria Vía Internet www.economia-snci.gob.mx.
- Södergard, A. y Stolt, M. (2002). Properties of Lactic Acid Based Polymers and Their Correlation With Composition. *Prog. Polym. Sci.*, 27:1123–1163.
- Strathmann, H. (2004). *Ion-Exchange Membrane Separation Processes*. 9. ELSEVIER.
- Su, C. Y., Yu, C. C., Chien, I. L., y Ward, J. D. (2013). Plant-wide economic comparison of lactic acid recovery processes by reactive distillation with different alcohols. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52 (32):11070–11083.
- Subawalla, H. y Fair, J. R. (1999). Design guidelines for solid-catalyzed reactive distillation systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38:3696–3709.
- Tamada, J. A., Kertes, A. S., y King, C. J. (1990). Extraction of Carboxylic Acids with Amine Extractants. 1. Equilibria and Law of Mass Action Modeling. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 29 (7):1319–1326.
- Taniguchi, M., Hoshina, K., Tanabe, S., Higuchi, Y., Sakai, K., Ohtsubo, S., Hoshino, K., y Tanaka, T. (2005). Production of L-Lactic Acid by Simultaneous Saccharification and Fermentation Using Unsterilized Defatted Rice Bran As a Carbon Source and Nutrient Component. *Food Sci. Technol. Res.*, 111:400–406.



- Udachan, I. S. y Sahoo, A. K. (2014). A Study of Parameters Affecting the Solvent Extraction of Lactic Acid From Fermentation Broth. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 31 (03):821–827.
- Varadarajan, S. y Miller, D. J. (1999). Catalytic Upgrading of Fermentation Derived Organic Acids. *Biotechnol*, 15:845–854.
- Vink, E., Rábago, K., Glassner, D., y Gruber, P. (2003). Applications of Life Cycle Assessment to NatureWorks Polylactide (PLA) Production. *Polym. Degrad. Stabil.*, 80:403–419.
- Warade, A., Gaikwad, R., Sapkal, R., y Sapkal, V. (2011). Simulation of Multistage Countercurrent Liquid-Liquid Extraction. *Leonardo Journal of Sciences*, (20):79–94.
- Wasewar, K. L., Heesink, A. B. M., Versteeg, G. F., y Pangarkar, V. G. (2002a). Equilibria and kinetics for reactive extraction of lactic acid using Alamine 336 in decanol. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 77:1068–1075.
- Wasewar, K. L., Heesink, A. B. M., Versteeg, G. F., y Pangarkar, V. G. (2002b). Reactive extraction of lactic acid using Alamine 336 in MIBK: equilibria and kinetics. *J. Biotechnol*, 97 (1):59–68.
- Wasewar, K. L., Heesink, A. B. M., Versteeg, G. F., y Pangarkar, V. G. (2003). Intensification of enzymatic conversion of glucose to lactic acid accompanied by reactive extraction. *Chem. Eng. Sci.*, 58 (15):3385–3394.
- Wasewar, K. L., Yawalkar, A. A., Moulijn, J. A., y Pangarkar, V. G. (2004). Fermentation of Glucose to Lactic Acid Coupled with Reactive Extraction: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43 (19):5969–5982.
- Wooley, R. y Putsche, V. (1996). Development of an ASPEN PLUS Physical Property Database for Biofuels Components. *National Renewable Energy Laboratory*, NREL/MP-425-20685.
- World Energy (2018). BP Statistical Review of World Energy: June 2018. (67):1–56.
- Wyman, C. (1999). Biomass Ethanol: Technical Progress, Opportunities, and Commercial Challenges. *Annu. Rev. Energy Environ*, 24:189–226.
- Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Holtzapple, M., Ladish, M., y Lee, Y. (2005). Coordinated Development of Leading Biomass Pretreatment Technologies. *Bioresour. Technol.*, 96:1959–1966.



- Yabannavar, V. M. y Wang, D. I. C. (1987). Reactive extraction of lactic acid. *Ann. NY Acad. Sci.*, 506:523–535.
- Yang, S., White, S. A., y Hsu, S. (1991). Extraction of Carboxylic Acids with Tertiary and Quaternary Amines: Effect of pH. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30:1335–1342.
- Yin, P., Nishina, N., Kosakai, Y., Yahiro, K., Pakr, Y., y Okabe, M. (1997). Enhanced Production of l(+)-Lactic Acid From Corn Starch in A Culture of *Rhizopus Oryzae* Using an Air-lift Bioreactor. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 84 (3):249–253.
- Young-Jung, W., Jin-Nam, K., y Hwa-Hon, R. (2006). Biotechnological Production of Lactic Acid and Its Recent Applications. *Food Technol. Biotechnol.*, 44 (2):163–172.
- Yu, Z. y Zhang, H. (2004). Ethanol Fermentation of Acid-Hydrolyzed Cellulosic Hydrolysate with *Saccharomyces Cerevisiae*. *Bioresour. Technol.*, 93:199–204.
- Yun, J., Wee, Y., y Ryu, H. (2003). Production of Optically Pure L(+)-Lactic Acid From Various Carbohydrates by Batch Fermentation of *Enterococcus Faecalis* RKY1. *Enzyme Microb. Technol.*, 33:416–423.
- Zhang, M., Su, R., Qi, W., y He, Z. (2010). Enhanced Enzymatic Hydrolysis of Lignocellulose by Optimizing Enzyme Complexes. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 160:1407–1414.
- Zhou, J., Wang, Y., Chu, J., Luo, L., Zhuang, Y., y Zhang, S. (2009). Optimization of Cellulase Mixture for Efficient Hydrolysis of Steam-Exploded Corn Stover by Statistically Designed Experiments. *Bioresour. Technol.*, 100:819–825.