

Separación de ácido láctico por destilación reactiva

Carlos Ariel Cardona Alzate

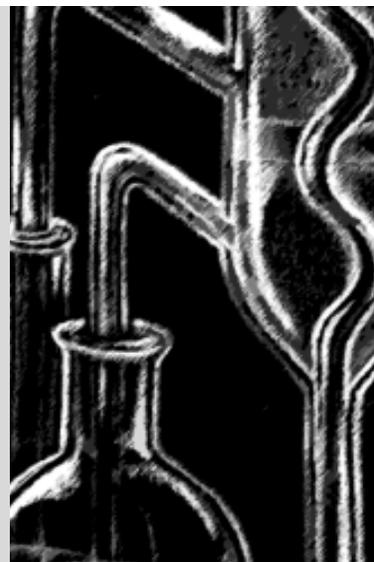
Ingeniero Químico, MSc, PhD. Profesor Universidad del
Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de
Colombia, sede Manizales.
ccardona@nevado.manizales.unal.edu.co

Luis Javier López Giraldo

Ingeniero Químico. Joven Investigador Universidad Nacional de
Colombia sede Manizales-Colciencias.
luis396032@yahoo.es

Franz Edwin López Suárez

Ingeniero Químico. Joven Investigador Universidad Nacional de
Colombia sede Manizales-Colciencias.
franzedwinl@hotmail.com



Recepción: 16 de marzo de 2004 | Aceptación: 08 de junio de 2004

Resumen

El estudio realizado, tiene como finalidad demostrar las bondades del proceso de destilación reactiva respecto de otro tipo de procesos (p.e. ultrafiltración, microfiltración, extracción reactiva, etc.) para la separación de ácido láctico. Además se aplica un novedoso método corto, llamado “Análisis de la Estática” para el diseño de la mejor configuración de la columna, que permite la separación de ácido láctico por hidrólisis del lactato de metilo. Subsecuentemente, se realiza la simulación de la columna en *Aspen Plus* partiendo de la información suministrada por el análisis de la estática, con el fin de optimizar los parámetros de operación de la misma.

Palabras Clave

Destilación reactiva
Análisis de la estática
Ácido láctico

Separation of lactic acid through reactive distillation

Abstract

The purpose of this study is to demonstrate the main advantages of reactive distillation process over other processes (p.e. ultrafiltration, microfiltration, reactive extraction, etc.) for lactic acid separation. Additionally a new short method called "analysis of the statics" is applied to the design of the best column configuration, allowing optimal lactic acid separation by hydrolysis of methyl lactate. Subsequently, the simulation of the column is made in *Aspen Plus* based on the information provided by the analysis of the statics, with the purpose of optimizing the static operating parameters.

Key Words

Reactive distillation
Analysis of the statics
Lactic acid

Introducción



La producción de ácido láctico a partir de materias renovables, se ha incrementado debido a las nuevas aplicaciones que éste tiene al ser usado como materia prima para la fabricación de polímeros biodegradables, aplicaciones alimentarias, médicas, farmacéuticas y cosméticas. Entre el 50 y el 60% del ácido láctico producido anualmente, es obtenido por fermentación (Benninga, 1990). Los procesos de membrana, como la ultrafiltración, nanofiltración y microfiltración, han sido usados en los pasos de separación del ácido (Smith *et al.*, 1977: p. 23), (Hanemaaijer *et al.*, 1988: p. 17), (Schlicher *et al.*, 1990: p. 129), (Timmer *et al.*, 1993: p. 205), (Vonk *et al.*, 1983: p. 121). Inskeep *et al.*, reportó un proceso que involucra 7 pasos de filtración, un decantador, 7 tanques agitadores, un evaporador para el lactato de calcio y un evaporador para el ácido láctico. Este proceso no produce ácido láctico de alta pureza, en lugar de esto produce ácido láctico crudo al 50% (grado comestible) y ácido láctico al 44% (grado técnico).

Entre los solventes que presentan buena capacidad para el proceso de extracción del ácido láctico, se encuentra el alcohol amílico o una amina ternaria, pero puede también co-extraer algo de agua, sales y otros ácidos orgánicos. Finalmente, en este caso no se obtiene un producto de alta pureza. Otra técnica que cobra cada vez más interés es la fermentación extractiva (Tay, p. 1160), la cual tiene un bajo costo comparada con otras técnicas de separación. En ésta,

la productividad y el rendimiento de la fermentación son aumentados, debido a la remoción continua del producto (ácido láctico), reduciendo así la inhibición y favoreciendo la formación del mismo.

El proceso de destilación directa desde el caldo de fermentación a temperatura y presión normal, no ha sido aceptado debido a que el ácido forma ésteres internos de alto punto de ebullición (Smith y Claborn, 1939: p. 2727). Las columnas de destilación que operan a condiciones de vacío, han sido usadas para producir ácido láctico monómero con un alto rendimiento desde mezclas monómeras, dímeras y trímeras. Sin embargo, este método requiere de una purificación inicial parcial del ácido láctico, lo que implica costos elevados en equipos; además este procedimiento no es efectivo en la remoción de impurezas. Cabe resaltar que la destilación fraccional en condiciones de operación en altos vacíos y bajas temperaturas, es demasiado costosa para el desarrollo en operaciones comerciales.

La literatura reporta la posibilidad de que el ácido láctico de alta pureza pueda ser obtenido al formar un éster, purificación del éster por destilación o extracción, y posteriormente conversión del éster en ácido láctico (At-Kinson y Mavitnua, 1983. p. 1047). En la Patente JP 46/30176 [71/30176]), se consideró la producción de lactato de butilo al extraerlo del caldo de fermentación con butanol; seguido por la esterificación del extracto, BASF (EP 159-285), consideró la producción de lactato de isobutilo al extraerlo del caldo de fermentación con isobutanol,

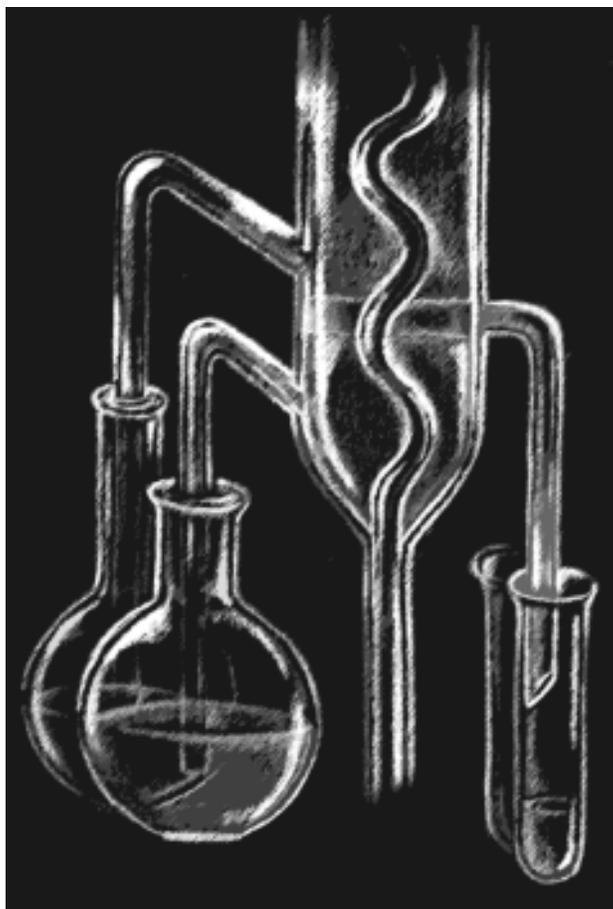
seguido por la esterificación del extracto. Otros sugieren que el butanol es preferible al metanol y al etanol para la reacción de esterificación.

Muchos procedimientos reportados en la literatura, se interesan por la esterificación de un ácido láctico parcialmente purificado para formar un producto termoestable, y no se muestra interés en producir un producto de alta pureza química desde un caldo crudo. En los últimos años se ha propuesto el método de separación que incluye la esterificación del ácido obtenido en el fermentador, en un reactor convencional con una posterior hidrólisis del lactato en una torre de destilación reactiva (Sanz *et al.*, 2002: p. 512), (Jong-Il *et al.*, 1999: p. 184) (Sanz, 2002: p. 1003).

El propósito de este artículo es demostrar las bondades que tiene el proceso de destilación reactiva sobre los anteriormente mencionados y principalmente explicar los fundamentos teóricos que hacen que el proceso presentado por Sanz *et al.* y Jong-Il *et al.* (Sanz *et al.*, 2002: p. 512), (Jong-Il *et al.*, 1999: p. 184) (Sanz *et al.*, 2002: p. 1003) sea viable. Para el logro de estos objetivos se aplica un novedoso método corto, llamado *Análisis de la estática* y se realiza la simulación de la columna en *Aspen Plus*.

1. Destilación reactiva

La destilación reactiva es un proceso combinado, en el cual la reacción química y la destilación se llevan a cabo en una sola unidad de proceso. El desarrollo de la reacción con separación en una sola unidad de proceso, ofrece distintas ventajas sobre la configuración convencional, ya que reduce costos de capital y operación, además de aumentar la conversión de los reactantes y la selectividad.



La destilación reactiva se lleva a cabo mediante diferentes configuraciones de la columna. En cualquiera de estas configuraciones, la sección de rectificación se puede ubicar antes de la zona de reacción y la zona de agotamiento se puede ubicar después, esto depende de las especificaciones de pureza establecidas.

2. Análisis de la estática

Este análisis, propuesto y desarrollado por Pisarenko *et al.*, Zharov *et al.*, Serafimov *et al.* (Pisarenko *et al.*, 2001: p. 76) (Zharov *et al.*, 1975) (Serafimov *et al.*, 1975: p. 383) (Serafimov *et al.*, 1973: p. 193), permite describir los posibles estados estables limitantes con máxima conversión. A través del análisis de la estática, se logra la síntesis cualitativa del esquema tecnológico más apropiado para la obtención del producto deseado. El procedimiento utiliza un mínimo de información inicial y está basado en el análisis de la termodinámica topológica, la estructura del diagrama de fases y, posteriormente, en las posibilidades de separación de la mezcla pseudo-inicial con base en el

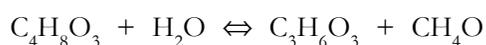
estudio de los estados estables del proceso, determinando la relación óptima de P/W (relación de flujos de productos), la concentración de alimentación y el posible avance de reacción.

Se asume para el análisis, que la columna de destilación reactiva opera en un régimen ∞/∞ (eficiencia máxima, número de platos y reflujo infinito). A continuación se citan las etapas del análisis de la estática.

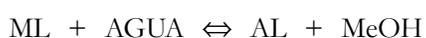
2.1 Localización de la zona de reacción

Para el caso del ácido láctico consideraremos una zona de reacción localizada en presencia de un

catalizador de intercambio iónico, como DOWEX o Amberlyst 15-36, con mínimo 4.9 mequiv g⁻¹ (Sanz *et al.*, 2002: p. 512):



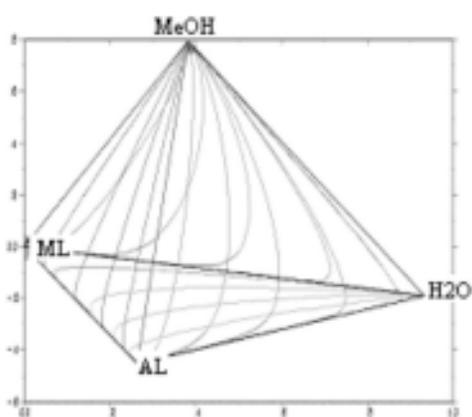
Lactato de metilo + Agua ↔ Ácido Láctico + Metanol



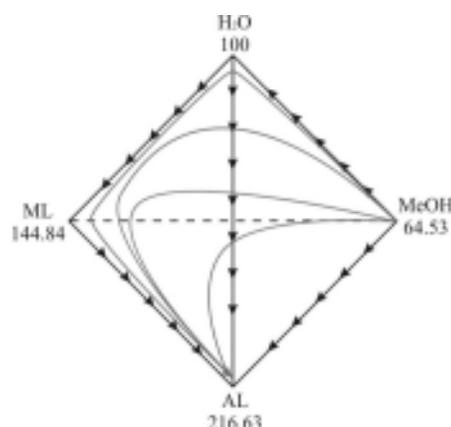
2.2 Análisis de la estructura del diagrama de destilación para el sistema reactivo

Se utilizó en los cálculos NRTL y Wilson, para la actividad y Hayden O'Connell, para la fugacidad (ya que el sistema es reactivo). Los resultados modelados de esta manera en *Aspen Plus*, concuerdan con los reportados por Sanz *et al.* (Sanz *et al.*, 2002: p. 1003). La definición de puntos fijos (Figura 1) se muestra en la Tabla 1.

Figura 1. Curvas de Residuo con base en cálculos con coeficiente de actividad NRTL y coeficientes de fugacidad Hayden O'Connell.



(a) Resultado en Aspen Plus



(b) Representación gráfica con curvas al interior del tetraedro

Tabla 1. Estabilidad de puntos fijos

Compuesto	Temperatura de Ebullición (°C)	Tipo de punto Fijo
Lactato de Metilo	144.84	Silla (las curvas sólo se acercan pero no llegan a este punto)
Metanol	64.53	Nodo inestable (las curvas salen de este punto)
Ácido Láctico	216.63	Nodo estable (las curvas llegan a este punto)
Agua	100.0	Nodo inestable (las curvas salen de este punto)

En total, sólo se cuenta con una región de destilación. Para una separación directa (destilado formulado) se encuentra una subregión de destilación (al trazar líneas de balance entre el componente más volátil del sistema MeOH y cualquier punto de alimentación cuaternaria, se origina un punto correspondiente a fondos que siempre tendrá la composición $AL - ML - H_2O$). Para una separación indirecta se encuentra también una subregión de destilación (al trazar líneas de balance entre el componente menos volátil del sistema AL y cualquier punto de alimentación cuaternaria, se origina

un punto correspondiente a fondos que siempre tendrá la composición $MeOH - AGUA - ML$). Esto se observa fácilmente en la Figura 2. De tal manera, por destilación en modo de separación directa, el flujo de destilado es el metanol y el producto de fondos es una mezcla ternaria de ácido láctico, lactato de metilo y agua. En separación indirecta para la subregión de destilación, el producto de fondos es el ácido láctico puro y el destilado una mezcla ternaria de metanol, lactato de etilo y agua.

Figura 2. Subregiones de Destilación

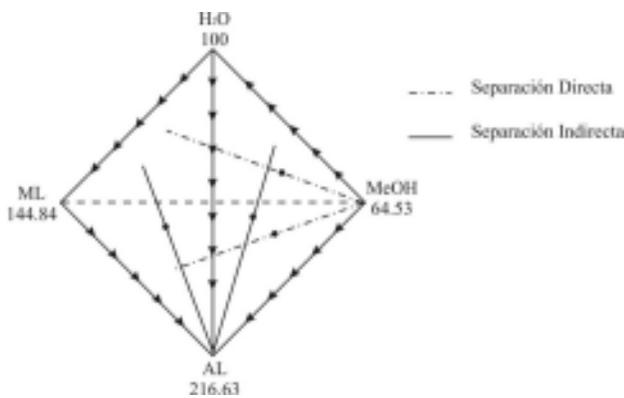


Figura 3. Camino de Reacción

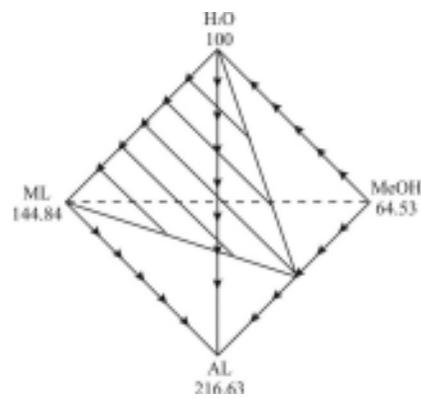
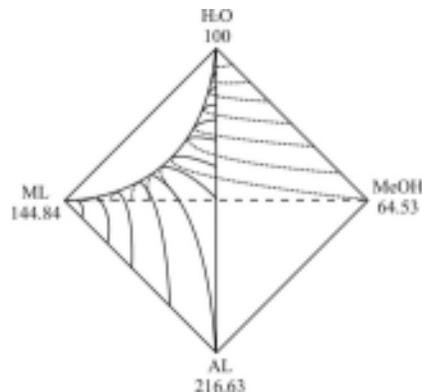


Figura 4. Superficie de Equilibrio Químico



2.3 Construcción del camino de reacción

Para el trazado de las líneas o caminos de reacción, se hace necesario hallar el polo de la reacción Π , por medio de la ecuación (1). Ubicado este punto, se trazan líneas al punto de máxima conversión a otra coordenada dentro del plano de reacción, quedando así definidos los diferentes caminos o líneas de avance (Serafimov *et al.*, 1973: p. 193).

$$L_1 = L_2 * \frac{Np}{Nr - Np} \quad (1)$$

L_1 = Distancia necesaria para encontrar el polo Π .

L_2 = Distancia desde la alimentación estequiométrica al punto de formación de producto.

Np = Número de moles del producto.

Nr = Número de moles de reactivos.

Para el proceso de producción de ácido láctico, el polo se ubica a una distancia infinita, por lo tanto las líneas de interacción química son paralelas a lo largo del *simplex*, como lo muestra la Figura 3.

2.4 Determinación de la dependencia P/W

A cada una de las mezclas pseudo iniciales, se les determina el respectivo valor P/W para las diferentes formas de separación (directa, Figuras 5 a 7, e indirecta, Figuras 8 a 10) a través de la correspondiente línea de balance (línea cuyo punto de inicio en el *simplex*, de composición, corresponde a la composición del flujo del producto formulado -destilado o fondos- y el conjugado corresponde al punto límite de punto de ebullición extremo). Los valores de P y W son hallados a través del uso de la ecuación 2:

$$\frac{P}{W} = \frac{X_W X^*}{X_D X^*} \quad (2)$$

P = Flujo de Destilado.

W = Flujo de Fondos.

X_W = Composición de producto de fondos.

X_D = Composición de producto de fondos.

X^* = Composición de mezcla pseudo inicial.

Los resultados anteriores son graficados en coordenadas ortogonales (Relación P/W vs. composiciones pseudo iniciales (X^*)) obteniéndose así la dependencia P/W para cada composición inicial propuesta (Figura 11).

Figura 5. Separación Directa Alimentación Estequiométrica

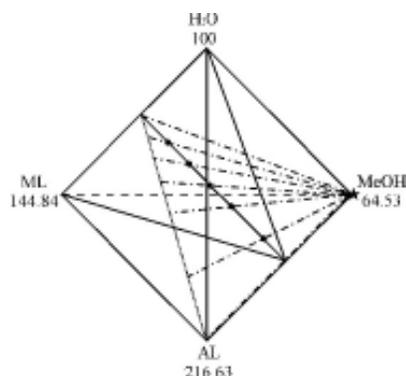


Figura 6. Separación Directa Exceso de Lactato de Metilo

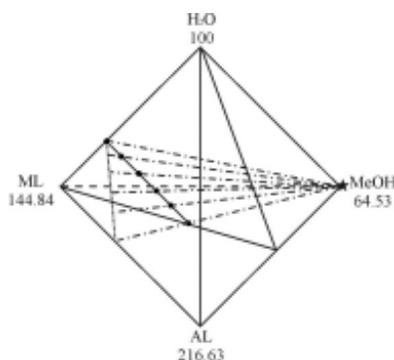
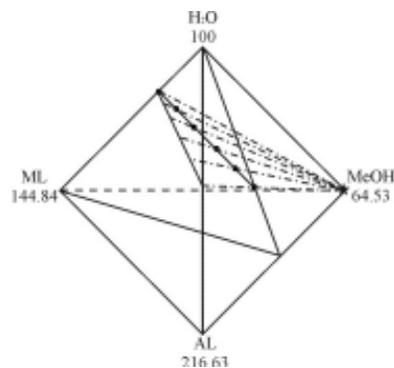
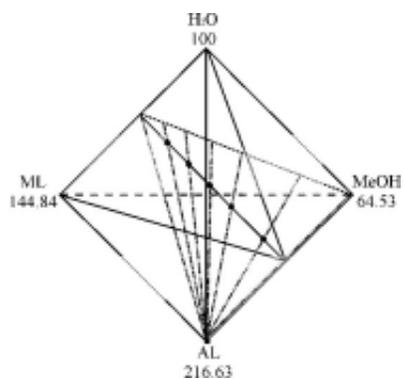
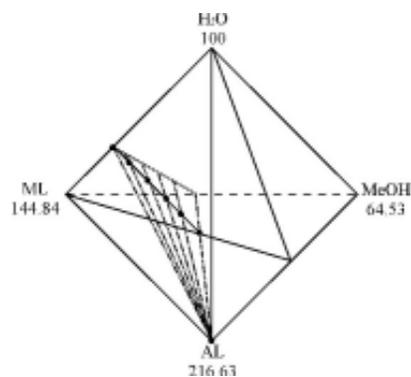
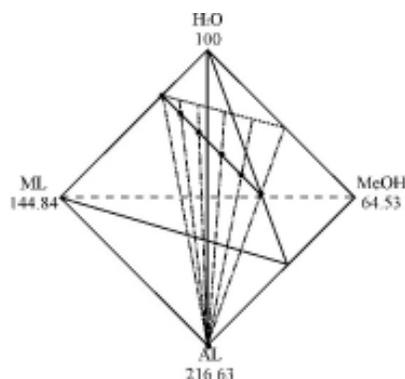


Figura 7. Separación Directa Exceso de Agua



- Líneas de Balance SD
- Fondos Conjugados
- ★ Destilado Formulado

Figura 8. Separación Indirecta Alimentación Estequiométrica**Figura 9.** Separación Indirecta Exceso de Lactato de Metilo**Figura 10.** Separación Indirecta Exceso de Agua

- - - - - Líneas de Balance SI

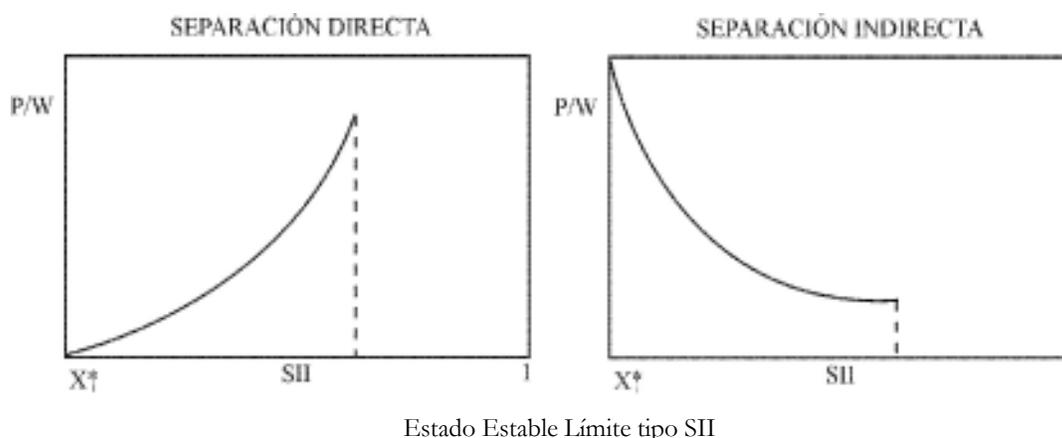
----- Destilado Conjugado

• Fondo Formulado

Tabla 2. Composiciones pseudo iniciales *vs.* relaciones P/W para la alimentación estequiométrica

Composición Mezcla Seudo Inicial X^*				Separación Directa	Separación Indirecta
Lactato de Metilo	Agua	Ácido Láctico	Metanol	P/W	P/W
0.5	0.5	0	0	0	α
0.4	0.4	0.1	0.1	0.10	9
0.3	0.3	0.2	0.2	0.24	3.86
0.2	0.2	0.3	0.3	0.43	2.35
0.1	0.1	0.4	0.4	0.67	1.48
0	0	0.5	0.5	1	1

Figura 11. Relaciones P/W en función de la composición pseudo inicial



Cada una de las relaciones P/W , tanto para la separación directa como para la indirecta presenta el mismo comportamiento de máxima conversión (Figura 11).

Tabla 3. Estados estables límites (EEL), separación directa

Estado Estable	XML	Punto
A (estequiométrica)	100	ML=0; Agua=0; Al=0.5; MeOH=0.5
B (exceso de ML)	42.85	ML=0.4; Agua=0; Al=0.3; MeOH=0.3
C (exceso de Agua)	100	ML=0; Agua=0.4; Al=0.3; MeOH=0.3

Tabla 4. Estados estables límites (EEL), separación indirecta

Estado Estable	XML	Punto
D (estequiométrica)	100	ML=0; Agua=0; Al=0.5; MeOH=0.5
E (exceso de ML)	42.85	ML=0.4; Agua=0; Al=0.3; MeOH=0.3
F (exceso de Agua)	100	ML=0; Agua=0.4; Al=0.3; MeOH=0.3

2.5 Determinación de la Viabilidad Práctica de los Estados Estables Límites (EEL)

Para analizar la viabilidad de los EEL, se debe trazar cada una de las trayectorias tentativas correspondientes a cada uno de ellos, y se debe cumplir que:

- I. Se desarrollen en todo el *simplex* concentracional
- II. Al menos un segmento de la trayectoria se encuentra en la zona de reacción directa.

Para el análisis de las trayectorias tentativas, se tomó para todos los casos un punto con una conversión un

poco menor, ya que de lo contrario ninguna de las anteriores cumpliría con la condición de desarrollarse en todo el *simplex* de concentración, además el segmento de la trayectoria que se ubica en la zona de reacción directa, se encuentra ubicado en todo el límite, y como consecuencia se necesitaría un volumen de reacción infinito.

2.6 Análisis de las Trayectorias Tentativas

El análisis efectuado para cada una de las trayectorias tentativas trazadas en la Figura 12, permitirá determinar el EEL más conveniente para desarrollar el proceso de destilación reactiva. Tomaremos como ejemplo el modo de separación indirecta.

Figura 12. Trayectorias tentativas en modo de separación directa e indirecta

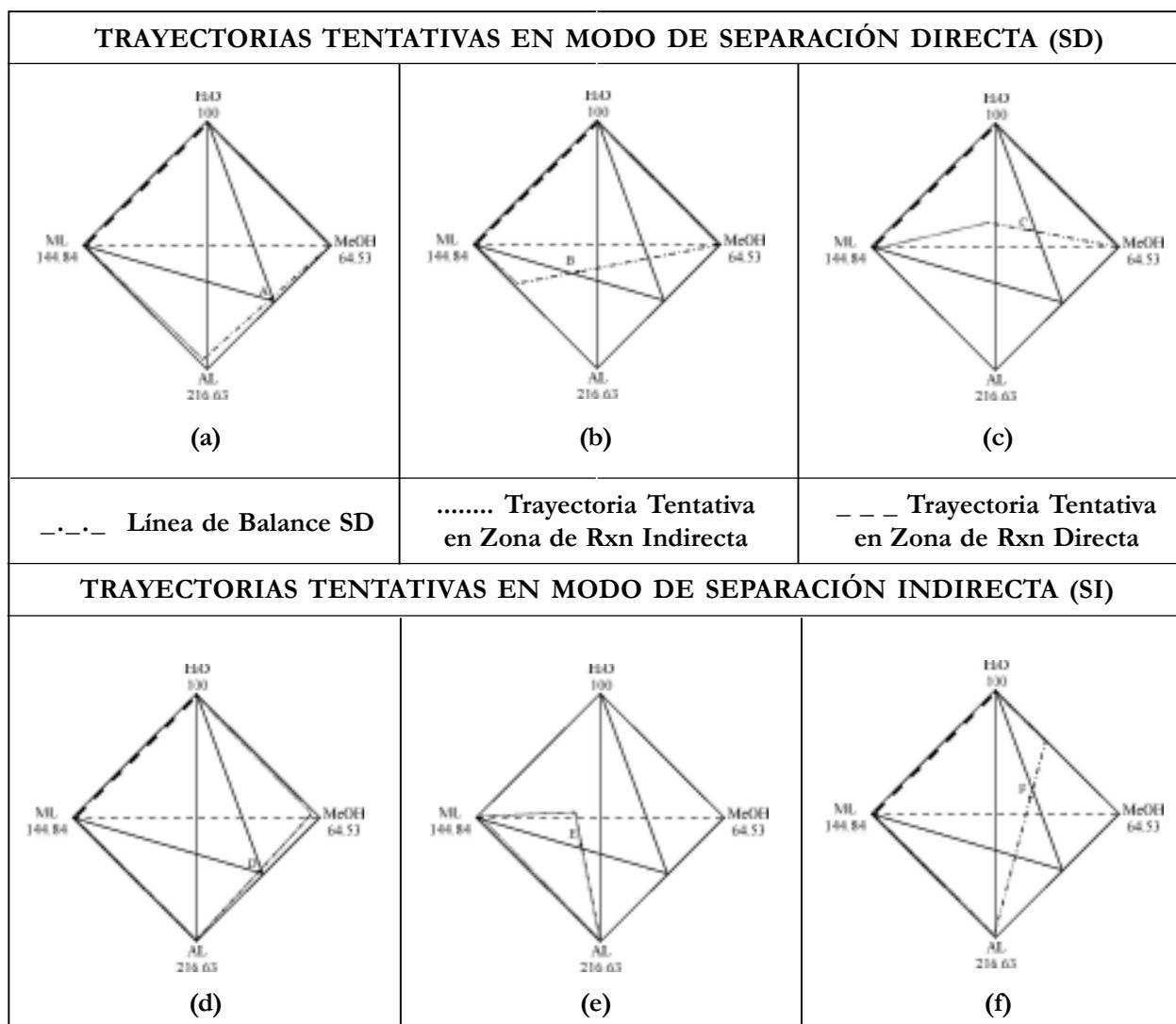


Tabla 5. Análisis de las Trayectorias Tentativas para cada EEL en modo SI

EEL	Características de la trayectoria	Comentarios
D	Cumple condición I y parte de ella cumple II (Figura 12.d)	Con este EEL se puede obtener AL por los fondos de la torre y una mezcla de ML, agua y MeOH por la cabeza de la misma. Aunque por la cabeza de la torre no se obtiene MeOH al 95% molar.
E	Cumple condición I y no cumple II (Figura 12.e)	El EEL no cumple con las condiciones de viabilidad práctica, por lo tanto se rechaza.
F	Cumple condición I y parte de ella cumple II (Figura 12.f)	Con este estado estable se puede obtener AL por los fondos de la torre y una mezcla de ML, agua y MeOH por la cabeza de la misma.

2.7 Configuraciones obtenidas del análisis de la estática

De acuerdo con el análisis de las trayectorias tentativas para cada EEL, resumido en la Tabla 5, y después de analizar cada una de las configuraciones (Figuras 13, a-e), se concluye que el EEL más conveniente para realizar el proceso de Destilación Reactiva, es el D, ya que presenta las siguientes ventajas:

- La pureza del producto deseado AL es del 100%
- La conversión es del 100% con respecto al lactato de metilo
- Prevalece la condición estequiométrica sobre las demás alimentaciones, ya que no se necesita de otras columnas para la recuperación de reactivos, ni la recirculación de los mismos.

De acuerdo a lo enunciado en el párrafo anterior, las condiciones para llevar a cabo la simulación con *Aspen Plus*, son las mismas del EEL escogido; las principales se enuncian a continuación:

- Alimentación equimolar de los reactivos (50% molar para cada uno)
- La zona de reacción está ubicada en el centro de la columna
- El producto de fondos es ácido láctico puro.

3. Simulación rigurosa

La simulación de la torre fue llevada a cabo en *Aspen Plus*, el cual utiliza algoritmos rigurosos para el cálculo de la columna de destilación reactiva; las generalidades y condiciones se resumen a continuación:

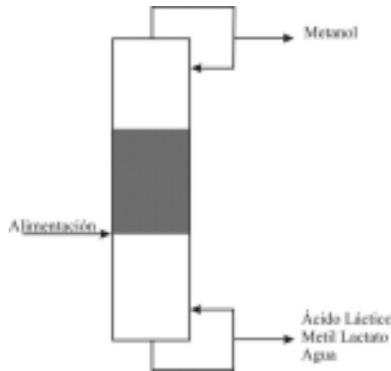
- Reacción en fase líquida y modelada con el equilibrio químico.
- El modelo escogido para la simulación fue el *RadFrac*, el cual puede modelar los siguientes tipos de reacciones: controladas por el equilibrio, controladas por la velocidad de reacción, conversiones, electrolíticas.
- Para el cálculo de los coeficientes de distribución (K), se escogió un modelo en el cual los coeficientes de actividad y fugacidad fueron evaluados por medio de la ecuación NRTL y Hayden O'Connell, respectivamente.

3.1 Especificaciones de la torre de destilación reactiva simulada

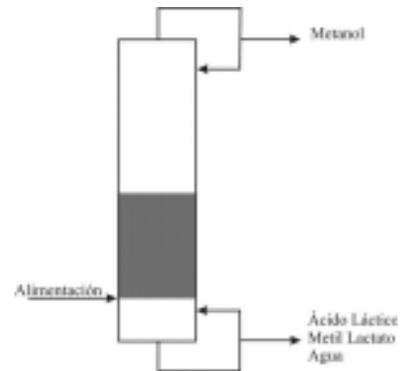
La simulación se llevó a cabo tomando como base los resultados obtenidos en el análisis de la estática y cada una de las variables relevantes para la simulación de la torre reactiva:

Figura 13. Configuración final de la columna para cada EEL

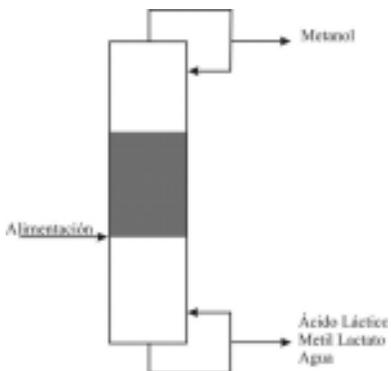
Secuencia para el Estado Límite A (a)



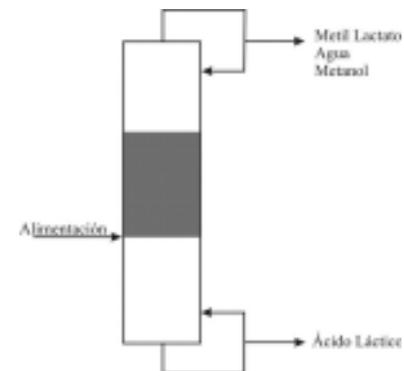
Secuencia para el Estado Límite B (b)



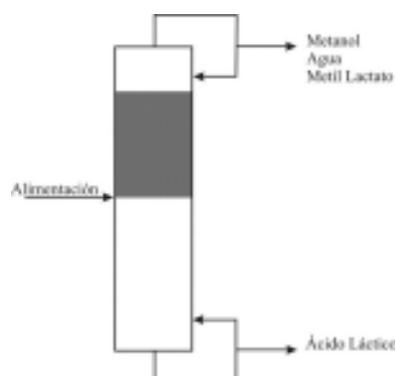
Secuencia para el Estado Límite C (c)



Secuencia para el Estado Límite D (d)



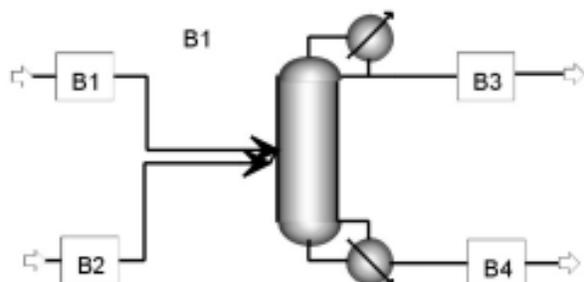
Secuencia para el Estado Límite F (e)



- Número de platos: 40
- Sección reactiva: platos 10-30
- Sección de rectificación: 1-10
- Sección de agotamiento: 30-40
- Plato de alimentación del lactato de metilo: 10
- Plato de alimentación del agua: 30
- Presión de la torre: presión constante de 1.01325 bares
- Temperatura de alimentación de reactivos: 50°C
- Relación de Reflujo: 2.8
- Flujo de alimentación de reactivos (kgmol/h): 0.5 para cada reactivo
- Velocidad de flujo de destilado (kgmol/h): 0.5
- La constante de equilibrio con que se evalúa la sección reactiva de la torre, es la reportada por Sanz (Sanz *et al.*, 2002: p. 1003).

Finalmente, el esquema que representa la configuración final de la torre es el que se muestra a continuación:

Figura 14. Configuración final de la torre de destilación reactiva, obtenida por simulación con *Aspen Plus*.



En la Tabla 6, se tabulan las condiciones y resultados de cada una de las corrientes:

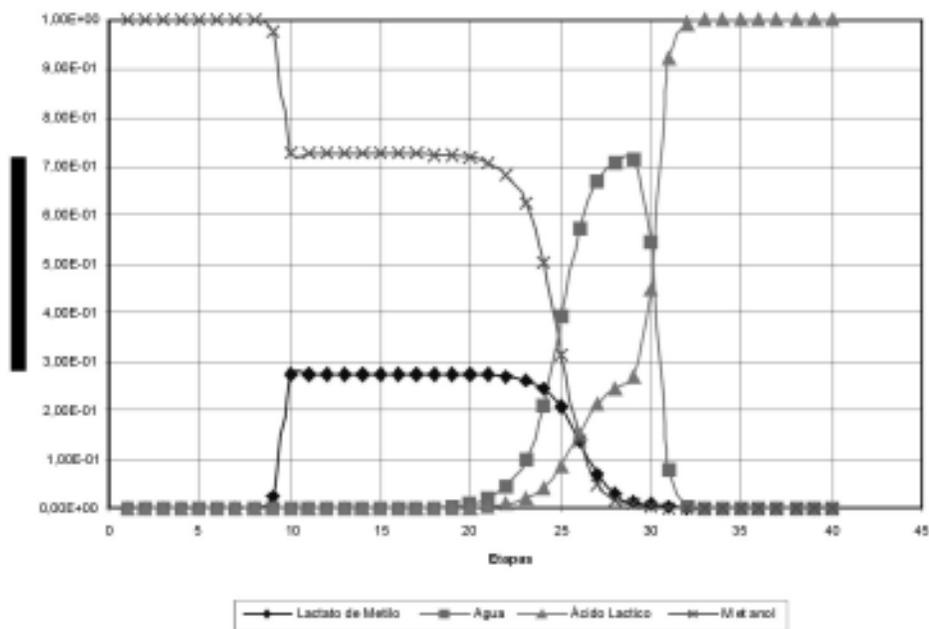
Tabla 6. Condiciones y resultados de cada una de las corrientes

Variables	B1	B2	B3	B4
Temperat. °C	50	50	64,53	216,62
Presión bar	1,01	1,01	1,01	1,01
Fracción vapor	0	0	0	0
Flujo Molar kmol/hr	0,5	0,5	0,5	0,5
Flujo Másico kg/hr	52,05	9,00	16,02	45,03
Flujo Volumétrico cum/hr	0,05	0,009	0,02	0,04
Entalpía MMkcal/hr	-0,076	-0,03	-0,028	-0,07
Flujo molar kmol/hr				
Lactato de Metilo	0,5	0	1,62E-12	3,35E-09
Agua	0	0,5	3,35E-09	1,62E-12
Ácido Láctico	0	0	5,00E-31	0,5
Metanol	0	0	0,5	3,36E-18
Fracción Molar				
Lactato de Metilo	1	0	3,24E-12	6,71E-09
Agua	0	1	6,71E-09	3,24E-12
Ácido Láctico	0	0	1,00E-30	0,999
Metanol	0	0	0,999	6,72E-18

4. Perfiles de composición

El desarrollo del proceso de destilación reactiva simulado por *Aspen Plus*, es mostrado en la Figura 15, tomando como referencia la composición de la fase líquida en cada una de las etapas.

Figura 15. Perfiles de composición en la fase líquida de la columna de destilación reactiva, simulada por *Aspen Plus*.



De la Figura 15, se infiere que, de acuerdo con las composiciones de los reactivos a lo largo de la torre (etapas), sólo es necesario empacar la columna con catalizador (sección reactiva) entre las etapas 20-30. Además, los resultados de las corrientes de cabeza y

fondos, confirman los resultados obtenidos en el análisis de la estática, en donde se determinó que dichas corrientes serían metanol y ácido láctico en forma pura, respectivamente.

Conclusiones

La implementación de métodos cortos en el diseño preliminar de un proceso, presenta grandes ventajas en el desarrollo convencional de la síntesis de productos. En este trabajo se comprobó la viabilidad de obtener ácido láctico mediante la hidrólisis del lactato de metilo por destilación reactiva, utilizando el análisis de la estática (método corto) como medio para la síntesis del esquema tecnológico del proceso. Además, los resultados fueron validados mediante la simulación con *Aspen Plus*; dichos resultados mostraron una formidable concordancia con las posibilidades máximas inferidas del análisis de la estática, lo que demuestra la eficacia del método y su aplicabilidad para la síntesis del esquema tecnológico de manera eficiente y partiendo de una mínima información inicial.

Queda claro entonces, que esta nueva tecnología de reacción - separación puede ser aplicada en la obtención de ácido láctico, presentando grandes ventajas sobre otros procesos convencionales, como: alimento de reactivos estequiométricos, altas conversiones de reactantes, altos rendimientos en la pureza de productos; además de eliminar el flujo de recirculación y la utilización de otras columnas de separación. Lo que finalmente se refleja en la disminución en un alto porcentaje en los costos de inversión y de operación.

Bibliografía

- At-Kinson and Mavitnua (1983). *Biotech Bioeng. Handbook*, Nature Press. 1047 p.
- Benninga (1990). *A history of lactic acid making*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 478 p.
- Frey, Th.; Stichlmair, J. (1999). "Reactive Distillation Processes". In: *Chemical Engineering Technology* 22 (2). pp. 95-103.
- H. V., Claborn, Lee T., Smith (1939). "The acetylation of lactic esters by ketene". In: *J. Am. Chem. Soc.* 61(10). pp. 2727-2728.
- Hanemaaijer, J.H.; Timmer, J.M.K.; Jeurink, T.J.M. (1988). "Continue produktie van melkzuur in membraanreactoren". In: *Voedingsmiddelen-technologie*. 21(9). pp. 17-21.
- Inskeep, G.G.; Gordon, C.; Taylor, W. C.; Breitzke. (1952). "Lactic acid from corn sugar". In: *Ind. Eng. Chem.* 44(9). pp. 1955-1966.
- Jong-Il, Choi and Won Hi, Hong. (1999). "Recovery of lactic acid by batch distillation with chemical reactions using ion exchange resin". In: *Journal of Chemical Engineering of Japan*. Vol 32. No 2. pp. 184-189.
- Pisarenko, Yu. A.; Serafimov, L.A.; Cardona, C. A.; Efremov, D.L.; Shumalov, A.S. (2001). "Reactive distillation design: analysis of the process statics". In: *Reviews In Chemical Engineering - Freund Publishing House Israel-England*. Vol 17. No 4. pp.76.
- Sanz, M.T.; Calvo, B.; Beltrán, S.; Cabezas, J.L.(2002). "Vapor-liquid equilibria at (33.33, 66.66, and 101.33) kpa and densities at 298.15 K for the system methanol + methyl lactate". In: *J. Chem. Eng.* Vol 47. pp. 1003-1006.
- Sanz, M.T.; Murga, R.; Beltrán, S.; Cabezas, J.L. (2002). "Autocatalyzed and ion-exchange-resin-catalyzed esterification kinetics of lactic acid with methanol". In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 41(3). pp. 512-517.
- Schlicher, L.R.; Cheryan, M. (1990). "Reverse osmosis of lactic acid fermentation broths". In: *J. Chem. Technol. Biotechnol.* Vol 49. pp. 129-140.
- Serafimov, L.A.; Zharov, V.T; Timofeev, V.S. and Balashov, M.I. (1973). "Rectification of multicomponent mixtures, II. local and characteristic of the trajectories of rectification processes at infinite reflux ratio". In: *Acta Chim. Acad. Scientiar. Hungar.* Vol 75. No 2. pp. 193-211.
- Serafimov, L.A.; Zharov, V.T; Timofeev, V.S. (1975). "Rectification of multicomponent mixtures, topological analysis of liquid-vapor phase equilibrium diagrams". In: *Acta Chim. Acad. Scientiar. Hungar.* Vol 69. No 4. pp 383-396.
- Smith, B.R.; MacBean, R.D.; G.C., Cox. (1977). "Separation of lactic acid from lactose fermentation liquors by reverse osmosis". In: *Austr. J. Dairy Technol.* 32. pp. 23-36.
- Tay A. (S.f.) "A novel extractive fermentation process for L(+)-lactic acid production from corn starch by immobilized cells of *Rhizopus oryzae*". Dept. of Food Science, Purdue Univ., 1160 Food Science Bldg., West Lafayette, IN 47905.
- Timmer, J.M.K.; van der Horst, H.C.; Robbertsen T. (1993). "Transport of lactic acid through reverse osmosis and nanofiltration membranes". In: *J. Membr. Sci.* Vol 85. pp. 205-216.
- Vonk W.; Smit, J.A.M. (1983). "Positive and negative ion retention curves of mixed electrolytes in reverse osmosis with a cellulose acetate membrane. An analysis on the basis of the generalized Nernst-Planck equation". In: *J. Colloid Interface Sci.* Vol 96. pp 121-134.
- Zharov, V.T and Serafimov, L.A. (1975). "Physicochemical principles of distillation and fractionation". Leningrad: Khimiya, 289 p.