

**“DISEÑO DE UN ALGORITMO PARA EL ANÁLISIS DE UN PROCESO  
SIMULTÁNEO REACCIÓN - EXTRACCIÓN A NIVEL PRODUCTIVO”**

**ADRIANA MARCELA RIVERA VILLEGAS  
COD. 398549**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA  
SEDE MANIZALES  
FACULTAD DE INGENIERIA Y ARQUITECTURA  
INGENIERIA QUIMICA  
2004**

**“DISEÑO DE UN ALGORITMO PARA EL ANÁLISIS DE UN PROCESO  
SIMULTÁNEO REACCIÓN - EXTRACCIÓN A NIVEL PRODUCTIVO”**

**ADRIANA MARCELA RIVERA VILLEGAS  
COD. 398549**

**Línea de Profundización:  
PROCESOS QUÍMICOS CATALÍTICOS Y BIOTECNOLÓGICOS**

**Director:  
CARLOS ARIEL CARDONA  
Ingeniero Químico, M.Sc., Ph.D.**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA  
SEDE MANIZALES  
FACULTAD DE INGENIERIA Y ARQUITECTURA  
INGENIERIA QUIMICA  
2004**

## TABLA DE CONTENIDO

	<u>INTRODUCCIÓN</u>	1
<u>1</u>	<u>MARCO TEÓRICO</u>	2
<u>1.1</u>	<u>PROCESOS SIMULTÁNEOS</u>	2
<u>1.2</u>	<u>ANÁLISIS DE LA ESTÁTICA PARA PROCESOS DE DESTILACIÓN REACTIVA</u>	3
<u>1.3</u>	<u>EXTRACCIÓN LÍQUIDO – LÍQUIDO</u>	4
<u>1.4</u>	<u>EQUILIBRIO EN LA FASE LÍQUIDA</u>	4
<u>1.4.1</u>	<u>SISTEMAS DE DOS COMPONENTES</u>	7
<u>1.4.1.2</u>	<u>TEMPERATURA CRÍTICA DE DISOLUCIÓN TCD</u>	8
<u>1.4.1.3</u>	<u>EFECTO DE LA PRESIÓN SOBRE EL EQUILIBRIO DE FASES</u>	9
<u>1.4.2</u>	<u>SISTEMAS DE TRES COMPONENTES</u>	9
<u>1.4.2.1</u>	<u>SISTEMAS TIPO I</u>	10
<u>1.4.2.2</u>	<u>REGLA DE LAS FASES</u>	12
<u>1.4.2.3</u>	<u>EFECTO DE LA TEMPERATURA</u>	12
<u>1.4.2.4</u>	<u>SISTEMAS TIPO II</u>	14
<u>1.4.2.5</u>	<u>SISTEMAS TIPO III</u>	14
<u>1.4.3</u>	<u>SISTEMAS DE CUATRO COMPONENTES</u>	14
<u>2.</u>	<u>PROCESOS SIMULTÁNEOS REACCIÓN EXTRACCIÓN</u>	16
<u>2.1</u>	<u>TIPOS DE PROCESOS DE REACCIÓN EXTRACCIÓN</u>	16
<u>2.1.1</u>	<u>QUÍMICO</u>	16
<u>2.1.2</u>	<u>BIOTECNOLÓGICO</u>	17
<u>2.2</u>	<u>APLICACIÓN DE LOS PROCESOS DE REACCIÓN EXTRACCIÓN</u>	17
<u>2.3</u>	<u>FERMENTACIÓN EXTRACTIVA</u>	20
<u>2.3.1</u>	<u>APLICACIONES DE LA FERMENTACIÓN EXTRACTIVA</u>	23
<u>3.</u>	<u>CRITERIOS DE SELECCIÓN DE SOLVENTES</u>	27
<u>4.</u>	<u>MÉTODOS DE DISEÑO DE LOS PROCESOS DE REACCIÓN EXTRACTIVA Y FERMENTACIÓN EXTRACTIVA</u>	31
<u>4.1</u>	<u>MODELO DE EQUILIBRIO</u>	31
<u>4.1.1</u>	<u>ECUACIONES DEL MODELO DE EQUILIBRIO</u>	32
<u>4.2</u>	<u>MODELO DE NO-EQUILIBRIO</u>	34
<u>4.2.1</u>	<u>ECUACIONES DEL MODELO DE NO-EQUILIBRIO</u>	34
<u>4.2.1.1</u>	<u>CINÉTICA DE LA REACCIÓN</u>	35
<u>4.2.1.2</u>	<u>TRANSFERENCIA DE MASA</u>	35
<u>4.2.1.3</u>	<u>SOLUCIÓN AL MODELO DE NO-EQUILIBRIO</u>	37
<u>4.2.1.3.1</u>	<u>ECUACIONES DE CONSERVACIÓN</u>	38
<u>5.</u>	<u>ANÁLISIS DEL EQUILIBRIO TERMODINÁMICO: TERMODINÁMICA TOPOLÓGICA.</u>	41
<u>5.1</u>	<u>REPRESENTACIÓN DEL EQUILIBRIO SIMULTÁNEO</u>	42
<u>5.1.1</u>	<u>REPRESENTACIÓN DEL EQUILIBRIO SIMULTÁNEO EN COORDENADAS DE COMPOSICIÓN TRANSFORMADA</u>	42
<u>5.1.2</u>	<u>MEZCLAS TERNARIAS</u>	43
<u>5.1.3</u>	<u>MEZCLAS CUATERNARIAS</u>	45
<u>5.2</u>	<u>EQUILIBRIO LÍQUIDO – LÍQUIDO - REACTIVO</u>	49
<u>5.2.1</u>	<u>EQUILIBRIO QUÍMICO</u>	50
<u>5.2.1.1</u>	<u>ALGORITMO PARA EL EQUILIBRIO QUÍMICO</u>	52
<u>5.2.2</u>	<u>EQUILIBRIO LÍQUIDO - LÍQUIDO</u>	53
<u>5.2.2.1</u>	<u>ALGORITMO PARA EL EQUILIBRIO LÍQUIDO - LÍQUIDO</u>	56
<u>5.2.3</u>	<u>ALGORITMO PARA EL EQUILIBRIO LÍQUIDO - LÍQUIDO REACTIVO</u>	57
<u>6.</u>	<u>PRODUCCIÓN DE ACETATO DE N-BUTILO POR REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN</u>	59
<u>6.1</u>	<u>PROCESO SIMULTÁNEO: REACCIÓN EXTRACTIVA</u>	61
<u>6.2</u>	<u>VARIABLES DE DISEÑO</u>	64
<u>6.2.1</u>	<u>TEMPERATURA</u>	64

<u>6.2.2</u>	<u>PRESIÓN</u>	64
<u>6.2.3</u>	<u>RELACIÓN DE ALIMENTACIÓN (S/F)</u>	64
<u>6.2.4</u>	<u>AGITACIÓN</u>	67
<u>6.3</u>	<u>ESQUEMA TECNOLÓGICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACETATO DE BUTILO</u>	68
<u>7.</u>	<u>TRAYECTORIA DE LOS PROCESOS REACCIÓN EXTRACCIÓN</u>	69
<u>7.1</u>	<u>TRAYECTORIA BASADA EN EL EQUILIBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO REACTIVO</u>	69
<u>7.2</u>	<u>TRAYECTORIA 2: BASADA SOLO EN EL ALCANCE DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO</u>	71
<u>7.3</u>	<u>TRAYECTORIA TENTATIVA CUALITATIVA DEL PROCESO</u>	72
<u>7.4</u>	<u>INCREMENTO EN LA CONVERSIÓN</u>	74
<u>8.</u>	<u>COMPARACIÓN DEL POTENCIAL DE GENERACIÓN DE IMPACTO AMBIENTAL</u>	75
<u>8.1</u>	<u>PROCESO CONVENCIONAL</u>	75
<u>8.2</u>	<u>PROCESO POR REACCIÓN EXTRACTIVA</u>	78
<u>8.3</u>	<u>RESULTADOS DE POTENCIAL DE IMPACTO AMBIENTAL</u>	79
<u>9.</u>	<u>COMPROBACIÓN EXPERIMENTAL</u>	81
<u>9.1</u>	<u>PRE-EXPERIMENTACIÓN</u>	81
<u>9.1.1</u>	<u>MATERIALES</u>	81
<u>9.1.2</u>	<u>MÉTODOS DE ANÁLISIS CUANTITATIVO</u>	81
<u>9.1.3</u>	<u>METODOLOGÍA</u>	82
<u>9.1.3.1</u>	<u>REGENERACIÓN DEL CATALIZADOR</u>	82
<u>9.1.3.2</u>	<u>DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO DE LA RESINA</u>	83
<u>9.1.4</u>	<u>PRUEBAS DE REACCIÓN</u>	83
<u>9.1.5</u>	<u>DETERMINACIÓN DE LA INFLUENCIA DEL REGIMEN DE AGITACIÓN</u>	86
<u>9.2</u>	<u>EXPERIMENTACIÓN</u>	88
<u>10.</u>	<u>APLICACIÓN DEL ALGORITMO A UN PROCESO DE FERMENTACIÓN EXTRACTIVA</u>	90
<u>11.</u>	<u>ALGORITMO GENERAL PARA EL ANÁLISIS DE PROCESOS REACCIÓN EXTRACCIÓN</u>	95
<u>12.</u>	<u>CONCLUSIONES</u>	98
<u>13.</u>	<u>RECOMENDACIONES</u>	100
	<u>BIBLIOGRAFÍA</u>	
	<u>APENDICE 1. COMPOSICIONES TRANSFORMADAS</u>	
	<u>APENDICE 2. SÍNTESIS DEL ESQUEMA TECNOLÓGICO DE LOS PROCESOS DE REACCIÓN EXTRACCIÓN</u>	
	<u>APENDICE 3. MÉTODO DE ANÁLISIS CUANTITATIVO: CROMATOGRAFÍA DE GASES</u>	

## LISTA DE FIGURAS

	Pag.
<u>Figura 1. Composiciones de las fases líquidas saturadas en equilibrio para un sistema con TCD superior</u>	7
<u>Figura 2. Composiciones de equilibrio en sistemas con TCD inferior y TCD inferior y superior</u>	8
<u>Figura 3. Tipos de equilibrio líquido – líquido ternario</u>	9
<u>Figura 4. Representación grafica de sistemas ternarios</u>	10
<u>Figura 5. Equilibrio Líquido-Líquido Ternario</u>	11
<u>Figura 6. Sistema ternario sin TCD ternaria</u>	12
<u>Figura 7. Isotermas para el sistema de la figura 6</u>	12
<u>Figura 8. Sistema ternario con TCD ternaria superior</u>	13
<u>Figura 9. Isotermas para el sistema de la figura 8</u>	13
<u>Figura 10. Representación del ELL de un sistema cuaternario</u>	15
<u>Figura 11. Equilibrio Líquido-Líquido. Sistema: Cloroformo (A) – Agua (B) – Ácido Acético (C) – Acetona (D)</u>	15
<u>Figura 12. Diagrama de Flujo del proceso de Fermentación Extracción Conjugado</u>	25
<u>Figura 13. Reactor Extractor de una Etapa Ideal</u>	32
<u>Figura 14. Reactor Extractor Simple Agitado Modelo de No Equilibrio</u>	34
<u>Figura 15. Diagrama de fases sistema <math>A \rightleftharpoons B</math> <math>K = 1.0</math> en presencia del inerte C</u>	44
<u>Figura 16. Diagrama de fases sistema <math>A \rightleftharpoons B</math> <math>K = 0.35</math> en presencia del inerte C</u>	45
<u>Figura 17. Superficie de Equilibrio de Reacción. Sistema <math>B+C \rightleftharpoons D</math>. Inerte: A</u>	47
<u>Figura 18. Equilibrio Líquido-líquido. Sistema <math>B+C \rightleftharpoons D</math>. Inerte: A</u>	47
<u>Figura 19. Diagrama de Fases. Sistema <math>B+C \rightleftharpoons D</math>. Inerte: A</u>	48
<u>Figura 20. Diagrama de Fases en composiciones transformadas. Sistema <math>B + C \rightleftharpoons D</math>. Inerte: A.</u>	48
<u>Figura 21. Representación del Equilibrio Líquido-Líquido</u>	53
<u>Figura 22. ELL. Sistema: Ácido Acético - Butanol - Acetato de Butilo – Agua</u>	60
<u>Figura 23. Equilibrio Químico. Sistema: Ácido Acético +Butanol <math>\rightleftharpoons</math> Acetato de Butilo +Agua</u>	61
<u>Figura 24. Diagrama de ELLR. Sistema: Ácido Acético +Butanol <math>\rightleftharpoons</math> Acetato de Butilo +Agua</u>	62
<u>Figura 25. Diagrama de ELLR en composiciones transformadas. Sistema: Ácido Acético +Butanol <math>\rightleftharpoons</math> Acetato de Butilo +Agua</u>	62
<u>Figura 26. Influencia de la Relación de alimentación (S/F) sobre la fracción de Butilacetato en el extracto (<math>Y_{BA}</math>).</u>	65
<u>Figura 27. Efecto de la Relación de alimentación (S/F) sobre la conversión de equilibrio.</u>	66
<u>Figura 28. ELLR en coordenadas transformadas rectangulares</u>	66
<u>Figura 29. Reactor Extractor de una etapa</u>	68
<u>Figura 30. Descripción esquemática de la trayectoria 1</u>	69
<u>Figura 31. Trayectoria basada en Equilibrio Líquido - Líquido Reactivo</u>	70
<u>Figura 32. Descripción esquemática de la trayectoria basada en el alcance del equilibrio líquido-líquido</u>	71
<u>Figura 33. Trayectoria basada en el alcance del Equilibrio Líquido-Líquido</u>	72
<u>FIGURA 34. COMPARACIÓN DE LAS TRAYECTORIAS</u>	73
<u>Figura 35. Trayectorias Tentativas Cualitativas e Incremento en la conversión proceso de producción de Acetato de Butilo por Reacción Extractiva</u>	74
<u>Figura 36. Esquema Tecnológico Proceso Convencional</u>	77
<u>Figura 37. Esquema Tecnológico Proceso por Reacción Extractiva</u>	78
<u>Figura 38. Comparación del Potencial De Impacto Ambiental</u>	80
<u>Figura 39. Esquema del equipo utilizado en la experimentación</u>	88

## LISTA DE TABLAS

<b><u>Tabla 1.</u></b>	<u>Productividad y Pureza del extracto para el proceso de producción de ácido butírico</u>	<b>26</b>
<b><u>Tabla 2.</u></b>	<u>Parámetros de la ecuación NRTL. Sistema: Ácido Acético - Butanol - Acetato de Butilo – Agua</u>	<b>59</b>
<b><u>Tabla 3.</u></b>	<u>Caracterización de Puntos Fijos del Sistema</u>	<b>60</b>
<b><u>Tabla 4.</u></b>	<u>Composiciones molares (x) y flujos de la trayectoria basada en el Equilibrio Líquido - Líquido Reactivo según Figura 30</u>	<b>70</b>
<b><u>Tabla 5.</u></b>	<u>Composiciones y flujos de la trayectoria basada en el alcance del equilibrio líquido-líquido según figura 32</u>	<b>71</b>
<b><u>Tabla 6.</u></b>	<u>Especificaciones del Reactor y Catalizador</u>	<b>76</b>
<b><u>Tabla 7.</u></b>	<u>Especificaciones de las columnas de destilación del proceso convencional</u>	<b>76</b>
<b><u>Tabla 8.</u></b>	<u>Reporte de Flujos para el esquema de la Figura 36.</u>	<b>77</b>
<b><u>Tabla 9.</u></b>	<u>Reporte de flujos para el esquema de la Figura 37</u>	<b>78</b>
<b><u>Tabla 10.</u></b>	<u>Especificaciones de las columnas de los equipos para el proceso por Reacción Extractiva</u>	<b>79</b>
<b><u>Tabla 11.</u></b>	<u>Especificaciones de la resina de intercambio catiónica</u>	<b>81</b>
<b><u>Tabla 12.</u></b>	<u>Resultados obtenidos experimentalmente-pruebas de reacción</u>	<b>86</b>
<b><u>Tabla 13.</u></b>	<u>Resultados de análisis de la influencia de agitación</u>	<b>87</b>
<b><u>Tabla 14.</u></b>	<u>Resultados proceso continuo</u>	<b>89</b>
<b><u>Tabla 15.</u></b>	<u>Pesos &lt;q&gt; de la mezcla de salida del fermentador. (Fases extracto y refinado)</u>	<b>92</b>
<b><u>Tabla 16.</u></b>	<u>Pesos &lt;q&gt; de la mezcla de entrada al fermentador</u>	<b>92</b>

## RESUMEN

La importancia de los procesos simultáneos Reacción-Extracción se fundamenta en las grandes ventajas que ofrece, como compactidad del esquema tecnológico, posibilidad de sobrepasar los límites impuestos por el equilibrio, separación in-situ del producto, etc.

En este trabajo se presentan los conceptos generales del equilibrio líquido-líquido, los fundamentos teóricos de los procesos simultáneos Reacción – Extracción. Se analiza el equilibrio químico y de fases simultáneo para mezclas multicomponente, con representaciones gráficas para tres y cuatro componentes. Estos diagramas son la base del análisis termodinámico topológico que se aplica en el diseño preliminar de los procesos de Reacción y Fermentación Extractiva.

Se estudia la termodinámica topológica de estos sistemas en general y para la Esterificación de Ácido Acético y Butanol hacia Acetato de Butilo a nivel productivo, a partir de lo cual se postulan dos diferentes trayectorias tentativas para el proceso desde el punto de vista de la estática e interpretándolo como una secuencia de reactores decantadores en paralelo: la primera asumiendo que en cada etapa se llegue al equilibrio químico y de fases simultáneo y la segunda, basada en el alcance del ELL en cada etapa.

A partir de estos resultados, se presenta la determinación cualitativa de la trayectoria tentativa del proceso, que es el fundamento para presentar el análisis por métodos cortos, que se propone como un algoritmo de evaluación de procesos Reacción-Extracción.

Se desarrolló una fase experimental para establecer las condiciones de operación y para corroborar los resultados del análisis termodinámico-topológico para el proceso de producción de Acetato de Butilo y se llevó a cabo la operación en continuo para comprobar las bondades de la Reacción Extractiva.

Finalmente se extiende la aplicación del algoritmo de análisis de procesos Reacción Extracción a un proceso de Fermentación Extractiva.

## ABSTRACT

The simultaneous processes are important because of the many advantages offered, for example, a more compact flow sheet, the possibility of bypassing the limit imposed by the chemical equilibrium, *in situ* product recovery, etc.

The general concepts of the Liquid-Liquid equilibrium and the theoretical principles of the simultaneous Reactive Separation processes are presented in this work. The simultaneous chemical and phase equilibrium for multicomponent mixtures is analysed with the representation of phase diagrams for three and four components. These diagrams are the basis for the thermodynamic-topological analysis applied in the preliminary design of the Extractive Reaction/Fermentation processes.

The thermodynamic-topological analysis is examined in general and for the process of esterification of Acetic Acid and Butanol to obtain Butyl Acetate at a productive level. Two different trajectories are suggested: one is based on the reaching of the simultaneous chemical and phase equilibrium, the other is based on the reaching of the phase equilibrium. The process is simulated as a sequence of parallel reactors-decanter.

Based on the results, the trial trajectories for the Extractive Reaction Processes are defined. It is the first step in the development of the shortcut method based on the static analysis that is proposed as an algorithm of evaluation for Reaction-Extraction processes.

An experimental phase was developed for establishing the operation conditions and corroborating the results of the thermodynamic-topological analysis for the process of Butyl Acetate production. The continuous operation was performed in order to prove the advantages of the Extractive Reaction processes.

Finally the analysis algorithm of Reaction-Extraction processes is extended for the Extractive-Fermentation process.



## INTRODUCCIÓN

Recientemente los procesos híbridos o simultáneos (que combinan operaciones de reacción y separación en una unidad) han recibido mucha atención debido al ahorro que representan para la inversión y el gasto energético gracias a la posibilidad de sobrepasar las limitaciones termodinámicas impuestas por reacciones reversibles [Pai, 2002] o restricciones cinéticas (en reacciones irreversibles), al realizar la separación de producto *in-situ*. Entre sus ventajas, también están permitir un esquema tecnológico más compacto y conversiones y selectividades mayores a las del equilibrio.

Con el auge en la implementación e investigación de procesos simultáneos, entre ellos la Destilación Reactiva [Pisarenko, 2001. Cardona, 1999a, 2004a] se genera la inquietud de extender los métodos de análisis desarrollados para esta técnica a otros procesos como son los de Reacción – Extracción.

La Reacción Extracción es una técnica que hace posible la reacción con la separación simultánea del producto por extracción líquido – líquido y comprende los procesos de *Extracción Reactiva*, ampliamente estudiada a nivel teórico [Pai, 2002] y experimental [Juang 1997; Bora 1997; Malinowski 2000], *Fermentación Extractiva* [Hatzinikolau 1992; Kollerup 1986] y *Reacción Extractiva* [Samant 1998 a; Minotti 1998], objeto principal de este trabajo.

Las estrategias de diseño hasta ahora publicadas no incluyen métodos cortos para el análisis y diseño de los procesos Reacción Extracción, por lo cual se propone un método generalizado para los procesos de Reacción Extractiva y Fermentación Extractiva, que se basa en el análisis termodinámico topológico de los diagramas de fase.

El desarrollo de este trabajo llega hasta la fase inicial de la evaluación de procesos Reacción-Extracción. La determinación de las trayectorias del proceso, mediante el planteamiento de trayectorias hipotéticas en el proceso de producción de Acetato de Butilo, permite plantear un algoritmo general con el cual se determina si el proceso por Reacción o Fermentación Extractiva es posible, la relación Solvente-Alimento óptima, la composición de las fases finales que se obtendrían en un Reactor-Extractor ideal de una etapa y la región del simplex concentracional donde se deben enfocar los experimentos.

# 1. MARCO TEÓRICO

## 1.1 PROCESOS SIMULTÁNEOS

Recientemente se ha incrementado el desarrollo de procesos simultáneos separación reacción como alternativa a los procesos convencionales, tomando como herramienta la modificación efectiva de las posibilidades termodinámicas que posee el sistema.

La reacción puede ser combinada con técnicas de separación como destilación, cristalización, extracción, adsorción y separación por membranas, para conseguir ciertas ventajas, como reducir la inversión capital o sobrepasar las limitaciones del equilibrio impuestas por las reacciones reversibles, lo que no se puede conseguir con los procesos convencionales [Pisarenko, 2001].

El mecanismo especial de interacción entre la reacción química y la transferencia de masa en un aparato, asegura la optimización de la conversión y/o selectividad, criterios clave para la reducción de costos de operación.

Los procesos simultáneos no solo se limitan a procesos Separación - Reacción, y la realización simultánea de estos ya sea en un aparato o en un “complejo tecnológico” (sistema de equipos conectados por reflujos, para la realización de una tarea tecnológica específica) tiene el propósito de lograr una mutua intensificación, aumento de sus posibilidades y la compacidad del esquema tecnológico [Pisarenko, 2001].

Estos procesos se clasifican en:

- **Homogéneos Conjugados:** como son la destilación-cristalización y la deshidratación oxidativa. Son procesos físicamente similares (transferencia de masa en la interfase: cristalización y destilación o dos reacciones químicas de diferente naturaleza), que se llevan a cabo a diferentes condiciones de operación, por lo cual al querer conjugarlos, es necesario hacerlo en dispositivos diferentes. Cuando los procesos se dan en un mismo aparato o dispositivo se denominan simplemente **Homogéneos Simultáneos**, como es el caso de la destilación extractiva. En ellos las componentes termodinámicas de los procesos se ven afectadas entre sí, y muchas veces se logra una redistribución de flujos en el simplex concentracional (para procesos de separación) o una sinergia energética (para reacciones).
- **Heterogéneos Simultáneos** como la Extracción Reactiva, Destilación Reactiva, Absorción reactiva, etc. combinan simultáneamente y en un mismo equipo la realización de procesos no uniformes físicamente, donde algunos de ellos son usados para influenciar las propiedades de los otros (intensificar un proceso de transferencia de masa, incrementar el avance de una reacción química, etc.). La

componente de transferencia de masa o la componente de reacción química (avance o selectividad) son afectadas entre sí (en forma positiva o negativa) [Pisarenko 2001, Cardona 1999a]. Cuando los procesos de reacción y de separación se realizan en diferentes aparatos y condiciones, y tan sólo el esquema tecnológico se cierra con flujos y reflujos, se habla entonces de procesos **Heterogéneos Conjugados**. Un ejemplo de este tipo de procesos es la fermentación - extracción para producir ácidos como el butírico [Kollerup 1986, Cardona, 2004a].

## 1.2 ANÁLISIS DE LA ESTÁTICA PARA PROCESOS DE DESTILACIÓN REACTIVA

Entre los procesos simultáneos, los de Destilación Reactiva son los más investigados y aplicados en la industria química debido a la posibilidad de incrementar la velocidad de la reacción o de la separación [Pisarenko, 2001] y a las ventajas que ofrece en el desarrollo de reacciones limitadas por el equilibrio tales como esterificación, alquilación, etc., en las cuales la conversión puede ser incrementada más allá de la conversión de equilibrio debido a la continua remoción de los productos en la zona de reacción. Esto se ve reflejado en la reducción de costos de inversión y operación (disminuye o elimina la recirculación).

El método de diseño basado en el análisis de la termodinámica topológica fue desarrollado por Serafimov y Zharov basándose en los diagramas de Schreinemakers [Serafimov, 1973].

Más adelante se desarrolla el análisis de la estática que, mediante el método de termodinámica topológica, permite seleccionar los estados estables límites (que corresponden al máximo rendimiento del producto deseado), el diseño del proceso y su viabilidad, utilizando las trayectorias tentativas del proceso [Balashov, 1980. Pisarenko, 1997]. Este método tiene la ventaja de requerir poca información (parámetros de los modelos de equilibrios de fase y químico y la estequiometría de la reacción), reducir el tiempo de cómputo y simplificar los experimentos. En las referencias [Pisarenko 2001, Cardona 1999a, b, 2001 a, b, 2002, a, b, c, 2004] se presenta de manera detallada la metodología del análisis de la estática.

A partir de estas investigaciones y de la concepción de Pisarenko et al. (2001) que el análisis de la estática y los métodos cortos desarrollados para Destilación Reactiva pueden ser extendidos a diversos procesos Reacción Separación, se plantea el objetivo principal de este trabajo.

### 1.3 EXTRACCIÓN LÍQUIDO – LÍQUIDO

La extracción líquido-líquido es una técnica de separación que involucra dos fases líquidas inmiscibles. Constituye una separación indirecta porque dos sustancias no son separadas directamente como en destilación (donde se proporciona calor para generar una fase vapor) o cristalización, sino que, por lo general, requiere una sustancia adicional, un líquido inmiscible, que provea la segunda fase.

La separación por esta técnica, depende de la distribución de componentes (solutos) en dos líquidos (solventes) inmiscibles. En el caso más simple, un soluto está presente en el solvente de alimentación, luego se adiciona un solvente extractor inmiscible y se mezcla para que el soluto se distribuya entre las dos fases. La agitación de ambas fases debe permanecer hasta alcanzar el equilibrio, luego se detiene para permitir la estabilización de dos fases claras. Esto constituye una etapa de equilibrio teórica o ideal. La fase líquida rica en el solvente de alimentación es el refinado y la fase rica en el solvente extractor es el extracto. Como ejemplo, tenemos la extracción de impurezas del agua de desecho.

En separaciones más complicadas, una mezcla binaria puede ser completamente separada o fraccionada usando dos líquidos inmiscibles en contracorriente. El líquido primario extrae uno de los componentes de la mezcla, en la sección de agotamiento y un líquido secundario, “lava” el extracto y así retira los residuos del otro componente, en la sección de lavado, donde, en efecto, el extracto se enriquece. Esto es similar al esquema de destilación fraccionada, donde un componente se enriquece en una fase y otro componente en la otra fase.

La razón más común para usar extracción líquido-líquido es cambiar un proceso de separación difícil, por varias separaciones relativamente fáciles. Por ejemplo, dos componentes con puntos de ebullición cercanos, difíciles de separar por destilación, pueden ser separados fácilmente por (1) Extracción Líquido-Líquido, (2) recuperación del solvente (y su recirculación) y (3) lavado del refinado (separación del solvente residual). La recuperación del solvente y el lavado del refinado hacen parte del proceso integral de extracción.

Hay muchos esquemas de Extracción líquido-líquido, los más usados se presentan en la referencia [Treybal, 1968], en este trabajo se considera el proceso de Reacción-Extracción en una etapa teórica, donde se alcance el equilibrio termodinámico.

## 1.4 EQUILIBRIO EN LA FASE LIQUIDA

Los sistemas líquidos pueden clasificarse según la miscibilidad que presenten sus componentes, es decir, miscibilidad parcial o total. En extracción en fase líquida solo tienen interés los sistemas con solubilidad limitada, y es de gran importancia definir las condiciones en que se da el equilibrio líquido-líquido.

El equilibrio líquido-líquido en sistemas de extracción envuelve interacciones casi completamente no ideales, ya que el punto de partida es la utilización de dos líquidos que deben ser tan poco ideales que resulten inmiscibles o solo parcialmente miscibles. Debido a esto la experimentación ha constituido gran parte de los estudios de procesos de extracción, pero puede reducirse mediante la predicción de propiedades termodinámicas de las mezclas y el estudio de las interacciones moleculares.

En el estudio de equilibrios de fase se siguen dos métodos de enfoque para sistematizar los datos experimentales y simplificar su recolección [Treybal, 1968]; estos métodos son:

### Regla de las fases:

Para un sistema en equilibrio:

$$F = C - P + 2 \quad (1.1)$$

F es el número de grados de libertad o variables independientes que definen completamente el sistema en equilibrio, C es el número de componentes y P es el número de fases.

### Leyes de la distribución:

Son leyes frecuentemente empíricas cuyo objeto es sistematizar la relación entre la concentración de diversos componentes en las varias fases de un sistema en equilibrio.

En el tratamiento matemático de los datos, es posible hacer una analogía con el equilibrio líquido-vapor, y usar así los valores  $K$  para el equilibrio líquido-líquido.

Los potenciales químicos de todas las especies en un sistema multicomponente, son idénticos en todas las fases, cuando existe equilibrio de fases.

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \quad (1.2)$$

En el equilibrio termodinámico esta ecuación puede ser reemplazada por:

$$f_i^I = f_i^{II} \quad (1.3)$$

Donde  $f_i^I$  es la fugacidad de la especie  $i$  en la fase 1.

Usando el mismo modelo para ambas fases líquidas, tenemos, en términos del coeficiente de actividad ( $\gamma$ ):

$$K_i = \frac{x_i^I}{x_i^{II}} = \frac{\gamma_L^{II}}{\gamma_L^I} \quad (1.4)$$

$x_i^I$  es la concentración molar de la especie  $i$  en la fase 1.  $\gamma_L^I$  es el coeficiente de actividad para la fase líquida 1. El valor  $K$ , en el caso de equilibrio líquido – líquido es llamado coeficiente de distribución (en este documento será referido como  $D$ ) y se define como la relación de las concentraciones del soluto en cada una de las fases líquidas en el equilibrio. Denotando el extracto (fase I) por E y el refinado (fase II) por R,

$$D_i = \frac{x_i^E}{x_i^R} \quad (1.5)$$

El coeficiente de distribución, da una medida de la solubilidad del componente  $i$  en el extracto y el refinado (un valor de  $D$  grande significa una mayor solubilidad en el Extracto), y es uno de los parámetros principales usados para establecer la mínima relación solvente – alimentación, factible en el proceso.

Se dice que el solvente para la extracción es bueno cuando el coeficiente de distribución para el soluto está entre 5 y 50, lo cual es el caso usual [Henley, 1981], y de esta manera el requerimiento de etapas en el proceso no será muy alto.

El valor del coeficiente de distribución depende de la composición de la mezcla, de la temperatura y presión de operación, y para procesos particulares como la fermentación extractiva, también depende del pH de la fase acuosa [Bora, 1997].

Análogo a la volatilidad relativa en los procesos de destilación, se tiene para los procesos de extracción un factor de separación similar, la Selectividad, definida como la relación de los coeficientes de distribución de  $i$  y  $j$ .

$$S_{ij} = \frac{D_i}{D_j} \quad (1.6)$$

Esta propiedad define la capacidad del solvente para remover el componente  $i$  de manera preferente con respecto al componente  $j$ . El valor de esta debe ser mayor o menor que uno para que la separación se pueda efectuar (si  $S=1$  la separación no es posible). La selectividad varía con la concentración, la temperatura y la presión [Henley, 1981].

### 1.4.1 SISTEMAS DE DOS COMPONENTES

Considerando dos líquidos A y B parcialmente miscibles y la adición de A a B en pequeñas cantidades, se tiene que en presencia de dos fases (líquida y vapor) el sistema es bivariante ( $F=2$ ), es decir que pueden variarse independientemente dos variables entre temperatura composición y presión sin cambiar el número de fases. Agregando más A a la solución se llegará al punto L (ver, figura 1) que representa el límite de solubilidad de A en B a la temperatura que prevalezca. Una mayor cantidad de A resultará en la formación de dos fases líquidas que son soluciones saturadas de A en B (curva LGM) y de B en A (curva KDM) (ver, figura 1).

La nueva fase líquida cambia los grados de libertad del sistema,  $F = 2 - 3 + 2 = 1$ , por lo cual solo se puede modificar a voluntad, una de las variables. Por ejemplo manteniendo constante la temperatura, la adición de más A cambiará solo las cantidades relativas de las fases sin afectar su composición ni su presión de vapor; hasta llegar al punto K donde el sistema vuelve a una fase líquida. Así para un intervalo de composiciones (K a L) en el sistema global, existen a una temperatura determinada dos fases líquidas de composición constante: las soluciones saturadas.

La variación de la composición de estas soluciones con la temperatura se muestra en la figura 1, en esta se representa un sistema del tipo que se acaba de describir. La presión no es constante sino que es la presión de vapor de equilibrio de los diversos líquidos; no se indica la composición del vapor. El área superior a la curva es donde las mezclas forman solo una fase líquida. Teniendo una mezcla de composición total y temperatura dada por el punto S, las dos soluciones saturadas formadas (D y G) son llamadas soluciones conjugadas y la línea que las une se llama línea de interconexión o de liga. Toda mezcla que caiga sobre esta línea formará las mismas soluciones conjugadas en equilibrio, pero en diferente cantidad relativa [Treybal, 1968].

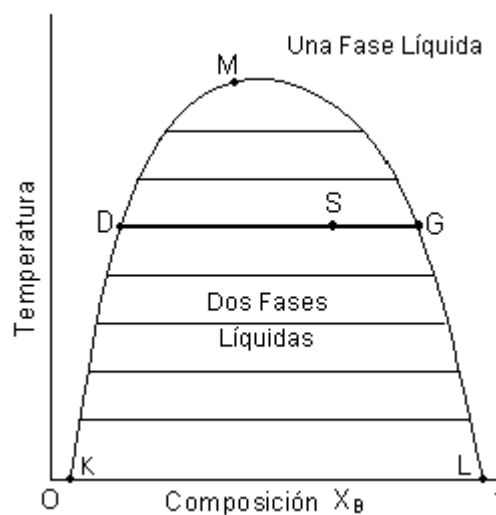


Figura 1. Composiciones de las fases líquidas saturadas en equilibrio para un sistema con TCD superior.

### 1.4.1.2 TEMPERATURA CRÍTICA DE DISOLUCIÓN TCD

Para el sistema butanol-agua que es del tipo representado en la Figura 1, las solubilidades de A en B y de B en A aumentan al aumentar la temperatura, llegando a un punto M en el cual las dos soluciones conjugadas se hacen idénticas y desaparece la intercara o superficie de separación entre ellas. Esta temperatura es la temperatura crítica de disolución o temperatura del consoluta y representa el punto por encima del cual las mezclas de A y B en todas proporciones son solubles. La TCD es el máximo en la curva continua de solubilidad.

Aplicando la regla de las fases a este punto, teniendo en cuenta la restricción de que las dos fases líquidas en M sean idénticas:

$$F = 2 - 3 \text{ (2 fases líquidas y una vapor)} + 2 - 1 \text{ (restricción)} = 0$$

Es decir que el sistema es invariante en M si está presente la fase vapor. Si la presión es más alta que la presión de vapor del sistema de modo que el sistema es por entero líquido, la TCD varía con la presión (ya que  $F=1$ ).

La TCD puede ser superior como en el caso anterior, o bien, inferior como en el sistema trimetilamina-agua, donde la mutua solubilidad aumenta al disminuir la temperatura. Otro posible caso es el de sistemas con TCD superior e inferior donde es posible la mutua disolución completa por encima de una TCD superior y por debajo de una TCD inferior. Son de este tipo los sistemas agua-nicotina, agua-metiletilcetona, etc.

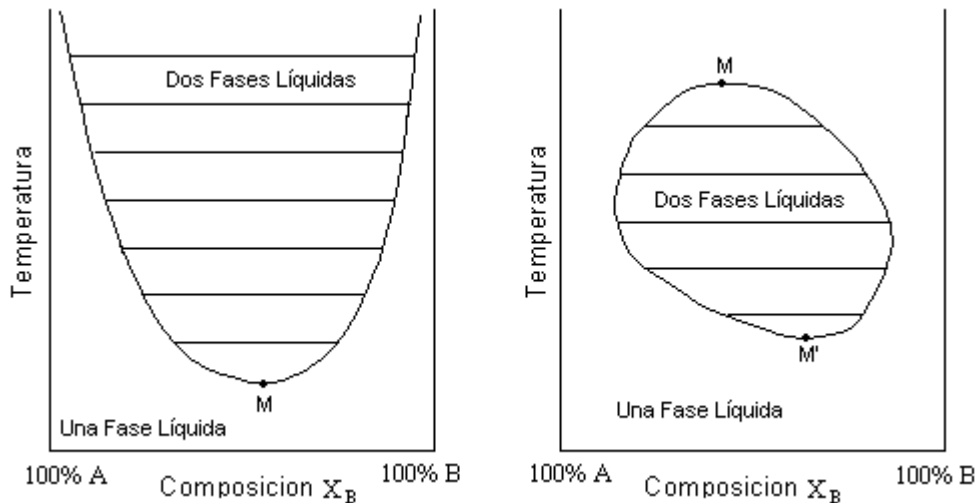


Figura 2. Composiciones de equilibrio en sistemas con TCD inferior (izquierda) y TCD inferior y superior (derecha)



**Sistemas sin TCD:** En los sistemas sin puntos críticos superior o inferior se forma una fase sólida antes de la aparición de una TCD por enfriamiento y ocurre una condición crítica de líquido-vapor por calentamiento (con la fase vapor de composición y densidad idénticas a las de una de las fases líquidas). Un ejemplo de este tipo de comportamiento es el sistema Éter –Agua.

### 1.4.1.3. EFECTO DE LA PRESIÓN SOBRE EL EQUILIBRIO DE FASES

Los diagramas presentados anteriormente son trazados a la presión del sistema, es decir, a la presión de vapor de equilibrio de la mezcla de los dos componentes (la cual varía con la temperatura para áreas con tres fases y con la temperatura y la composición para las áreas de una fase líquida y una vapor).

Según Treybal (1968), es un hecho que el cambio de solubilidad de los líquidos relativamente inmiscibles al variar la presión externa es muy pequeño y puede despreciarse en la mayoría de los casos.

### 1.4.2 SISTEMAS DE TRES COMPONENTES

Como se explicó anteriormente el efecto de la presión sobre los equilibrios en fase líquida es despreciable, por lo que se puede excluir la consideración de la fase vapor y centrar el estudio a sistemas condensados y a las variables temperatura y concentración. Los sistemas en que ocurre inmiscibilidad son los que interesan en la extracción en fase líquida, y se clasifican como sigue:

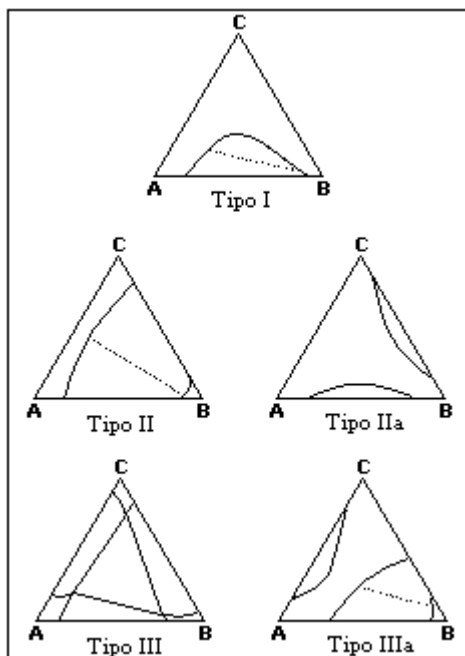


Figura 3. Tipos de equilibrio líquido – líquido ternario

La representación de los sistemas ternarios en diagramas como los de la figura 3 es la más común encontrada en la literatura. Un triángulo equilátero tiene la propiedad de que la suma de las alturas de cualquier punto interior (distancias perpendiculares a los tres lados) es igual a la altura del triángulo. De esta forma, haciendo la altura igual a 1 o 100 las tres distancias representan las fracciones másicas o molares de los componentes.

Cada vértice representa el componente puro indicado (ver figura 4). La perpendicular a cada lado desde un punto P indica la fracción del componente del vértice opuesto. Así, la distancia de P al lado AB (47) representa el porcentaje de C: 47%. Un punto como Q representa una mezcla binaria AB con 93% de B. Todos los puntos en la línea CQ presentan mezclas con la misma relación de A y B, y se pueden considerar mezclas originarias de Q a las que se les ha añadido C [Marcilla, 1999].

La línea RME representa una línea de balance de materia donde M es la composición de la mezcla inicial que se separa en las fases Extracto E y Refinado R.

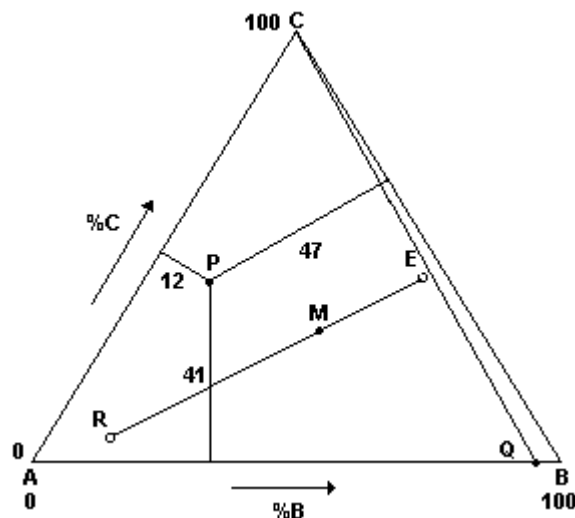


Figura 4. Representación gráfica de sistemas ternarios

#### 1.4.2.1 SISTEMAS TIPO I:

En el tipo I solo un subsistema binario presenta miscibilidad parcial, el AB, mientras que AC y BC son miscibles a todas proporciones a la temperatura de la gráfica. Un sistema representativo es benceno (A) – agua (B) – etanol (C).

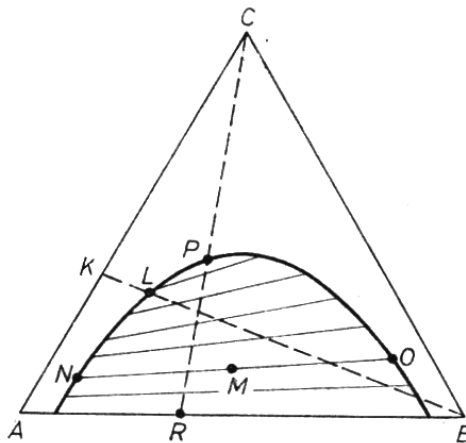
La Figura 5 representa un sistema de este tipo, en la cual la línea binodal (continua y cóncava) separa la región de dos fases de la región homogénea. Las líneas de liga N-O conectan las dos fases que coexisten en equilibrio (capas conjugadas N y O) cuando se

separa la mezcla inicial M, cuya concentración esta también situada sobre esa línea. Todas las mezclas contenidas en la línea N-O forman capas conjugadas de la misma composición.

Las líneas de interconexión no son paralelas y por lo general cambian de pendiente lentamente en una dirección al cambiar la concentración. Los casos en los que se da una inversión en el sentido de la pendiente, son también comunes y estos sistemas son llamados solutrónicos como el sistema Benceno-Piridina-Agua.

En el caso de la Figura 5, al agregar C a una solución heterogénea de A y B, se distribuye de forma desigual entre las dos capas conjugadas con mayor concentración en las soluciones ricas en B. A medida que se agrega más C a esta mezcla, aumenta la solubilidad mutua entre A y B.

En el punto P llamado punto de pliegue, crítico o punto de equisolubilidad se unen las dos ramas de la curva, y representa una línea de interconexión límite. Como en este punto se forman dos capas líquidas de composición y densidad idénticas, el punto es una verdadera condición crítica.



**Figura 5. Equilibrio líquido - líquido ternario**

### 1.4.2.2 REGLA DE LAS FASES

Para un sistema de tres componentes:

$$F = 3 - P + 2 = 5 - P$$

Para regiones de una fase líquida,  $F = 4$ . Debe enunciarse la presión, temperatura y dos composiciones para definir totalmente el sistema. Para la región heterogénea a temperatura y presión constantes el sistema es univariante.

En el punto de pliegue con la condición de que las dos fases líquidas sean idénticas el sistema se define a temperatura y presión fijas.

### 1.4.2.3 EFECTO DE LA TEMPERATURA

Los diagramas de las Figuras 3 y 5 son una sección isotérmica del prisma que resulta de graficar la composición en coordenadas triangulares y la temperatura en un eje perpendicular al triángulo y son llamados **diagramas de fase**.

En sistemas Tipo I tienen interés dos casos:

- Sistemas sin TCD ternaria: En la Figura 6 los puntos P1- P4 son los puntos de pliegue de las isothermas correspondientes y la curva que pasa por estos puntos pasa por la TCD binaria en P5. Esta superficie no tiene un máximo en el espacio interior al prisma sino que alcanza su punto más alto solo en ausencia del componente C, por lo cual no hay TCD ternaria.
- Sistemas con TCD ternaria: En la Figura 8, la curva que une los puntos P1 – P5 pasa por el máximo en P6 (que representa la TCD ternaria), y continúa por P'5 hasta P7, la TCD binaria. Para las temperaturas entre las correspondientes a P7 y P6 habrá isothermas cerradas con dos puntos de equisolubilidad P5 y P'5, mientras cada uno de los pares binarios muestra miscibilidad completa.

Al variar la temperatura no solo cambian las áreas de heterogeneidad, sino que también cambian las pendientes de las líneas de interconexión.

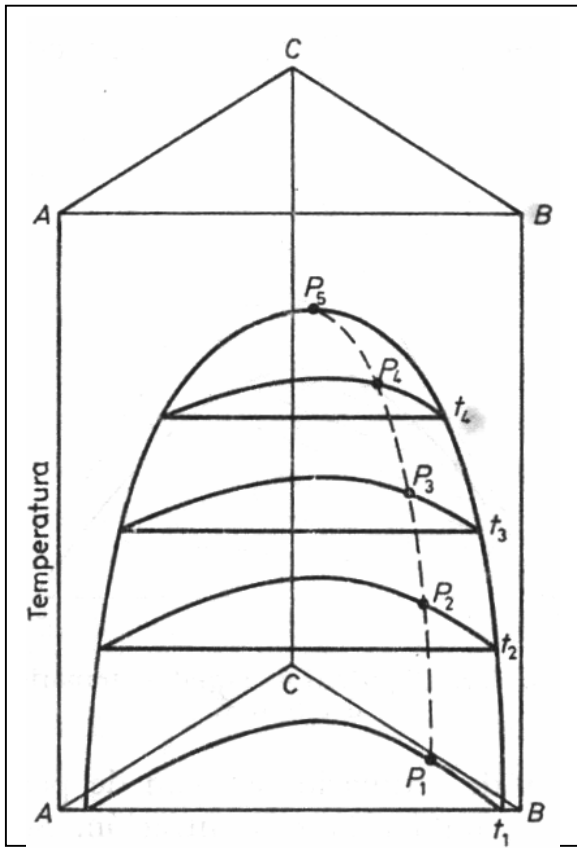


Figura 6. Sistema ternario sin TCD ternaria

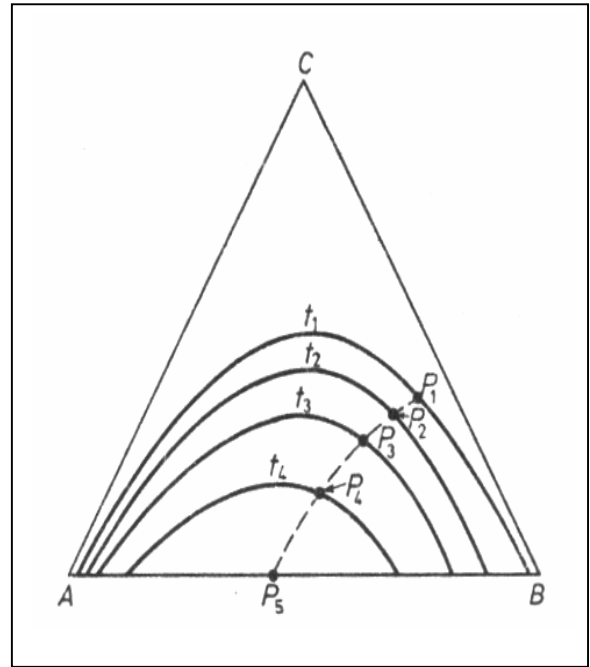


Figura 7. Isothermas para el sistema de la Figura 6

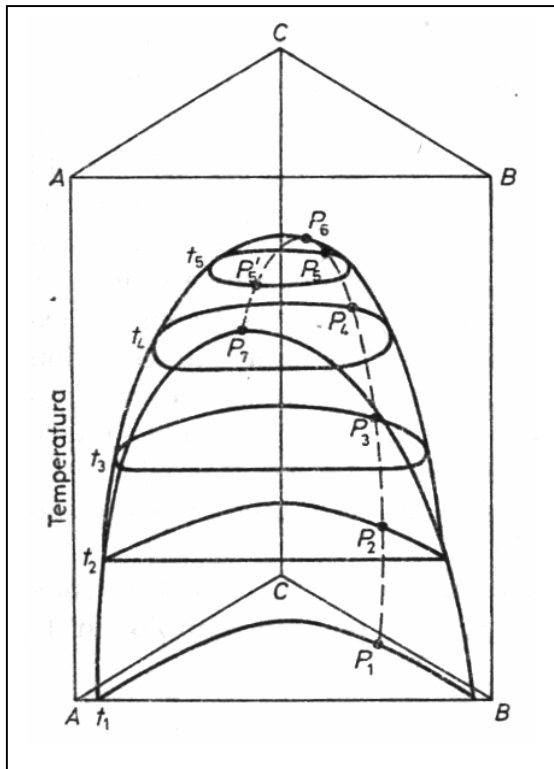


Figura 8. Sistema ternario con TCD ternaria superior

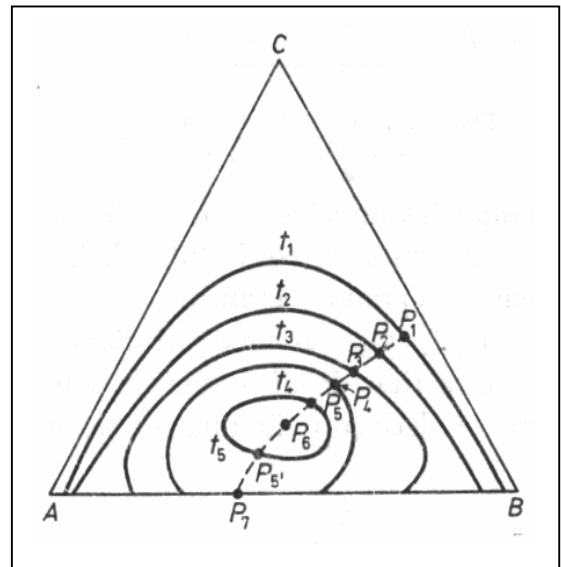


Figura 9. Isothermas para el sistema de la Figura 8

#### **1.4.2.4 SISTEMAS TIPO II**

En el tipo II hay formación de dos pares de líquidos parcialmente miscibles (AB y BC), C se disuelve en A en todas proporciones. En un sistema como este podemos tener dos regiones heterogéneas (tipo II A) o en el caso de disminución en la temperatura estas regiones pueden unirse en una sola región de dos fases (tipo II). Para este último caso no puede haber punto de equisolubilidad. Un sistema de este tipo es el de n-hexano – Anilina –Metilciclopentano.

#### **1.4.2.5 SISTEMAS TIPO III**

El tipo III tiene tres subsistemas binarios que son parcialmente miscibles. Estos sistemas son relativamente inusuales y no se ha hallado ninguna utilidad especial en la técnica de extracción.

En el diagrama tipo III de la Figura 3 aparece una región central de tres líquidos en equilibrio. Toda mezcla dentro de esta área forma los mismos líquidos insolubles en equilibrio dados por los vértices del triángulo.

#### **1.4.3 SISTEMAS DE CUATRO COMPONENTES**

Para representar la composición de los cuatro componentes se requiere un modelo espacial, uno de los cuales es un tetraedro regular en el que cada una de las caras representa el sistema ternario. La representación del ELL es isotérmica, al igual que en los diagramas ternarios, pero en este caso en vez de hablar de curvas de solubilidad o de equilibrio se habla de superficies de solubilidad o de equilibrio. La figura 10 representa un sistema con miscibilidad parcial entre A y D y miscibilidad total entre todos los demás pares de componentes.

La representación espacial es útil fundamentalmente con fines descriptivos cualitativos, para cálculos cuantitativos se emplean proyecciones de los puntos del espacio sobre planos, en este trabajo se emplean composiciones transformadas (ver apéndice 1) y la referencia [Marcilla, 1999] trata otros tipos de proyecciones habituales.

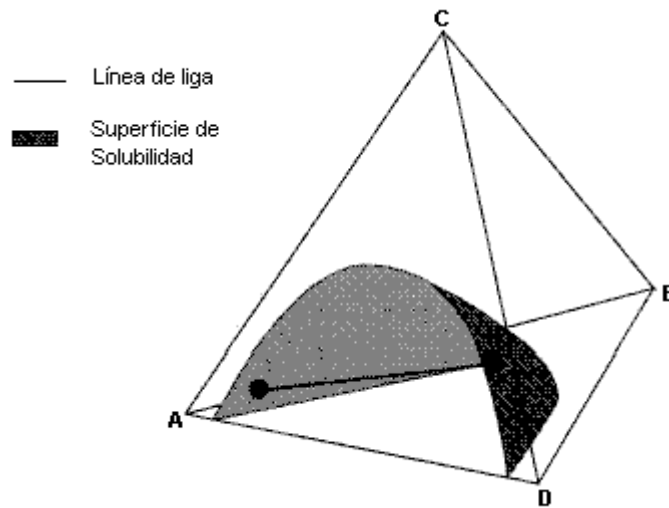


Figura 10. Representación del Equilibrio Líquido-Líquido de un sistema cuaternario.

La Figura 11 es una representación del sistema Cloroformo (A) – Agua (B) – Ácido Acético (C) – Acetona (D) a 25°C. El par cloroformo – agua es parcialmente miscible, por lo cual se forman dos sistemas ternarios tipo 1 ABD y ABC, los sistemas ACD y BCD son completamente miscibles.

La curva binodal ELF representa los datos de solubilidad para el ternario ABC y la línea GH es una línea de liga en dicha superficie. Análogamente están la curva EKF y la línea de liga JI para el sistema ABD.

El volumen que encierra estas curvas binodales es la región cuaternaria donde coexisten dos fases líquidas y en ella hay infinitas líneas de liga como la MN. Puntos por fuera de esta región corresponden a mezclas de una sola fase líquida.

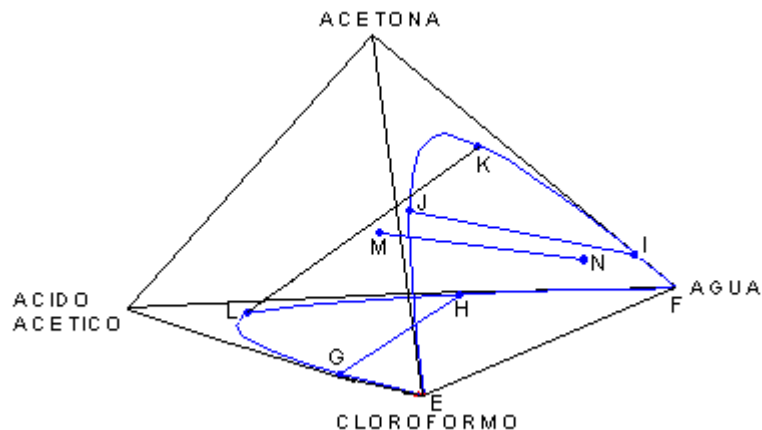


Figura 11. Equilibrio Líquido-Líquido. Sistema: Cloroformo (A) – Agua (B) – Ácido Acético (C) – Acetona (D)

## 2. PROCESOS SIMULTÁNEOS REACCIÓN EXTRACCIÓN

Los procesos Reacción-Extracción simultáneos involucran la reacción y la separación de fases Líquido – Líquido, en una misma unidad.

La inmiscibilidad de las fases líquidas se puede dar naturalmente dentro del sistema de reacción (p.e. por la formación de un producto parcialmente miscible con los reactivos) o la segunda fase puede ser introducida con la adición de solventes [Samant, 1998a], logrando la separación selectiva de compuestos intermedios o productos, previniendo su posterior reacción o la inhibición de biomasa en sistemas biológicos, para dar como resultado un mayor rendimiento [Samant, 1998b].

Estos procesos pueden ser utilizados efectivamente para aumentar de manera significativa el rendimiento, la selectividad a productos deseados y la facilidad de separación de productos secundarios, y como se mencionó anteriormente, en la mayoría de los casos, ofrecen la ventaja de reducir el número de equipos de proceso, combinando las operaciones de reacción y extracción en una sola unidad. Además representa ventajas adicionales como: disminución en los costos de la separación de productos y la disminución del flujo de reciclo de reactivos no convertidos debido al incremento del rendimiento por paso. En procesos biológicos, permite la fermentación de mezclas más concentradas en sustrato y la disminución en los costos de tratamiento del agua de desecho.

### 2.1 TIPOS DE PROCESOS DE REACCIÓN EXTRACCIÓN

#### 2.1.1 QUÍMICO

En esta clase se agrupan los procesos simultáneos reacción-extracción que se aplican en la producción y/o separación de sustancias químicas por vía sintética.

#### **REACCIÓN EXTRACTIVA**

Su principal objetivo es la síntesis de productos químicos, es decir, implementar la componente de reacción, y adicionar la componente de separación, para extraer de forma selectiva compuestos intermedios o productos, para prevenir su reacción posterior y alcanzar así, un mayor rendimiento.

Esta separación *in-situ* conlleva a una reconcentración de reactivos con lo cual se sobrepasan las limitaciones del equilibrio químico (cuando se tienen reacciones reversibles) llegando a conversiones más elevadas.

Además del efecto sinérgico alcanzado por la combinación de reacción y separación, se tiene la gran ventaja de llevar a cabo el proceso en un solo equipo.



## **EXTRACCIÓN REACTIVA**

Son los procesos que tienen como objetivo primario la separación. Utiliza una reacción reversible para convertir sustancias difíciles de separar, en otras sustancias cuyas características fisicoquímicas las hacen fáciles de separar.

En esta categoría podemos mencionar:

- Separación o Purificación.
- Enriquecimiento.
- Conversión de sales.
- Extracción Reactiva Adsorbtiva.

### **2.1.2 BIOTECNOLÓGICO**

Además de las aplicaciones en síntesis de productos químicos, los procesos Reacción Extracción se ha venido implementando de manera exitosa en el campo biotecnológico, en el cual se agrupan procesos de:

**FERMENTACIÓN EXTRACTIVA:** Este proceso combina biorreacción aerobia o anaerobia con microorganismos y extracción líquido - líquido *in situ* de los productos principales o inhibidores. Su principal ventaja es el control de la *inhibición por producto final*, lo cual lleva a mayores rendimientos y a la posibilidad de fermentar mezclas más concentradas en sustrato.

**REACCIÓN ENZIMÁTICA EXTRACTIVA:** Conjugada de manera simultánea las componentes de separación por extracción líquido - líquido y la reacción biológica empleando enzimas como catalizador.

## **2.2 APLICACIÓN DE LOS PROCESOS DE REACCIÓN EXTRACCIÓN**

Esta operación simultánea se aplica con grandes perspectivas en la síntesis de productos químicos, donde la técnica se denomina, según la clasificación anterior: Reacción Extractiva. Hace parte de esta, la producción de Acetato de Butilo por la esterificación de ácido acético con butanol, proceso que es el objeto de estudio de este trabajo.

## EXTRACCIÓN REACTIVA

**Separación o purificación:** La separación del 1,3- propanediol (1,3-PD) de soluciones diluidas se logra combinando la reacción reversible de éste y acetaldehído para dar 2-metil-1,3-dioxano y una extracción simultánea del producto por un solvente orgánico. En el desarrollo de un proceso de recuperación que resultara más económico debía tenerse en cuenta la naturaleza hidrofílica y la baja volatilidad del 1,3-propanediol.

La destilación convencional podía reemplazarse por extracción con solvente, reduciendo significativamente los costos de recuperación gracias la eficiencia energética de la extracción, sin embargo, los coeficientes de distribución para el 1,3-propanediol no resultaron muy buenos. Una vía para evadir esto, fue convertir el 1,3 PD en una sustancia sin grupos hidroxilos como lo es el 2-metil-1,3-dioxano, y recuperarla mediante extracción líquido – líquido, es decir implementar la Extracción Reactiva [Malinowski, 2000].

En el procesamiento de metales, se da la recuperación de un ion metálico a partir de una solución acuosa que comúnmente se acompaña por la reacción y extracción a una fase orgánica [Chapman, 1987].

**Enriquecimiento:** Muy observado en aplicaciones medioambientales como remoción de materiales tóxicos (metales pesados) de los efluentes. La extracción Reactiva es una técnica muy atractiva en esta área ya que los intercambiadores iónicos reaccionan con buena selectividad y alto rendimiento cuando las concentraciones de soluto son bajas [Bart, 2001].

**Conversión de una sal:** Es un método muy específico y ofrece la posibilidad de generar un producto en una forma que permita un uso fácil más adelante.

En la extracción de metales la conversión de Tungstato de sodio en Tungstato de amonio por extracción líquida aniónica, donde el último se obtiene como producto cristalino y se craquea térmicamente. El amoniaco se recircula y se obtiene  $WO_3$  pulverizado [Bart, 2001].

**Extracción Reactiva Adsorptiva:** Una aplicación importante de la Extracción Reactiva se da en la recuperación de productos de los caldos de fermentación, como ácidos carboxílicos, antibióticos y alcoholes. Estos productos convencionalmente se recuperan por precipitación, adsorción, separación con membrana o extracción. Pero estos procesos generalmente están asociados a una selectividad baja, lo que puede contaminar el producto principal [Pai, 2002]. Introducir una reacción reversible de formación de complejos con un agente transportador adecuado, puede incrementar en gran medida la selectividad y la recuperación fraccional del producto deseado.

Este tipo de proceso no debe confundirse con Fermentación Extractiva, ya que en ésta última la fermentación y la extracción se dan simultáneamente en el fermentador mediante la adición de un solvente selectivo al producto principal, mientras que la Extracción Reactiva da una alternativa de recuperación de los productos obtenidos de

la fermentación (que se lleva a cabo de forma independiente), adicionando solventes y resinas de intercambio iónico que extraen el producto en forma de un complejo que luego se regenera mediante re-extracción [Pai, 2002. von Frieling, 1999].

En la Extracción Reactiva Adsorbtiva generalmente se usan intercambiadores iónicos o agentes transportadores, por ejemplo, en la industria química en la extracción de ácidos orgánicos e inorgánicos, de furfural, etc., en la industria bioquímica y farmacéutica en la extracción de penicilina, aminoácidos, etc.

El intercambiador iónico se disuelve en un solvente que por fines prácticos se prefiere sea no aromático, de alto punto de ebullición (p.e.  $\approx 500$  K) e inmiscible en agua. Esto da a la fase orgánica las propiedades físicas necesarias (tensión interfacial alta, baja viscosidad, baja densidad), ya que la mayoría de intercambiadores iónicos son altamente viscosos o sólidos.

El soluto forma con el intercambiador un complejo que es soluble solo en el disolvente, por lo que la reacción de formación de complejos se da en la interfase y de esta forma se extrae el producto.

El disolvente no solo influye sobre las propiedades físicas e hidrodinámicas, sino también en la transferencia de masa y en el equilibrio de fases. En contraste con la extracción simple líquido-líquido, la selección del intercambiador iónico es la etapa decisiva en el diseño del proceso, por lo cual la variedad de disolventes es más bien limitada (alifáticos, nafténicos y aromáticos) [Bart, 2001].

## **REACCIÓN ENZIMÁTICA EXTRACTIVA**

La reacción enzimática extractiva se aplica a procesos como la obtención de 6-APA mediante la hidrólisis enzimática de la penicilina G. 6-APA o ácido 6-aminopenicilico es una sustancia intermedia muy importante en la síntesis de penicilinas modificadas como la Amoxicilina. Su producción a partir de la penicilina G es uno de los procesos enzimáticos comercialmente establecidos en la industria farmacéutica. La enzima utilizada es la *Penicilina G Acilasa* (PGA) inmovilizada en varios soportes sólidos.

La hidrólisis enzimática de la sal de potasio de la penicilina G (PenGK) produce sal de potasio de 6-APA y ácido fenilacético (PAA) que tras su acumulación disminuye el pH del caldo, lo cual afecta la estabilidad de la enzima. Si el pH cae por debajo de 5.0 se acelera la inactivación de la enzima, por lo que es esencial controlar el pH.

El método industrial clásico controla el pH mediante la adición de cal para precipitar de la sal de calcio del 6-APA, seguida por la adición del ácido sulfúrico para regenerar el ácido carboxílico mientras se precipita el sulfato de calcio. Este método consume ácido

sulfúrico y cal y produce sulfato de calcio como residuo sólido, por lo que resulta nocivo para el ambiente.

La reacción extractiva propone la extracción del PAA por una amina: Alamina 336 diluida en queroseno o isobutilcetona, que constituye la fase orgánica dispersa. El PAA formado en la fase acuosa continua, se extrae mediante la reacción con la amina en la interfase líquido-líquido, para formar un complejo soluble en la fase orgánica [Bora, 1997. Gaidhani, 2002]. La sal de potasio de 6-APA permanece en la fase acuosa.

La recuperación del PAA extraído y la regeneración de la amina se logran mediante re-extracción a una solución acuosa de una amina más volátil como la dimetilamina (DMA), que luego se puede destilar para obtener como producto de fondos PAA acuoso y por la cima DMA, o bien, mediante un cambio en las condiciones de pH, temperatura, etc., para promover la re-extracción del ácido en agua. La DMA se recircula para obtener un sistema de ciclo cerrado.

Esta técnica además de controlar el pH evita la inhibición competitiva del PAA y constituye un proceso sostenible ya que no consume reactivos extra (solo de reposición) y no tiene corrientes de desecho [Gaidhani, 2002].

### **2.3 FERMENTACIÓN EXTRACTIVA**

En los últimos veinte años, ha resurgido el interés por la producción de grandes volúmenes de químicos por fermentación, pero el impacto económico de estos productos es limitado, en parte debido a las dificultades de la recuperación de los productos, por lo cual, para entrar al mercado químico orgánico se requieren mejoras en las tecnologías de purificación de estos.

La Fermentación Extractiva, es un proceso que combina la biorreacción y la extracción del producto principal de ésta, en un régimen continuo y de manera simultánea en el recipiente de fermentación. Es un proceso unificado muy promisorio para aumentar la producción de químicos como antibióticos, vitaminas, alcoholes, ácidos orgánicos y solventes.

Esta técnica ha encontrado aplicación en sistemas donde el crecimiento microbiano (y por ende la generación de producto) se ve inhibido por la concentración del producto en el fermentador, fenómeno conocido como inhibición por producto final (*end product inhibition*), o por algún otro metabolito indeseable. La recuperación del producto por extracción es de particular interés para tales sistemas, ya que permite la remoción *in situ* del agente inhibidor [Hatzinikolaou, 1992].

Esta técnica también puede ser implementada cuando la separación del producto a partir del caldo de fermentación (una mezcla compleja y diluida) es crítica, debido a propiedades como baja volatilidad o carácter hidrofílico.

La extracción se consigue generando una segunda fase con el uso del contacto continuo de un solvente orgánico inmiscible en el caldo de fermentación, que por lo general es de naturaleza acuosa. Esto provocará una menor concentración inhibidora del producto en el caldo, haciendo mayor la velocidad de reacción.

Adicionalmente, este proceso permitirá la fermentación de mezclas más concentradas en sustrato (debido a las altas velocidades de crecimiento celular, que se presentan al no existir inhibición por producto), disminución en los costos de recuperación de producto (la purificación se efectúa al extracto, no al caldo fermentado), en los costos de tratamiento de agua de desecho y en el consumo de energía (se emplea menos agua) [Maiorella et al, 1984].

Ejemplos de fermentaciones inhibidas por el producto son:

- Fermentación alcohólica para la producción de etanol.
- Fermentación para la producción de Ácidos orgánicos (acético, láctico, butírico, etc.).
- Fermentación para la producción de polisacáridos, debida al aumento en la viscosidad del caldo, que dificulta la transferencia de masa.

La diferencia más marcada entre la Fermentación Extractiva y la Reacción Extractiva Química es que en la primera el proceso debe llevarse a cabo teniendo como prioridad conservar la viabilidad de las células, lo cual demanda el uso de un solvente que sea biocompatible con estas (biomasa) y la implementación de un control más riguroso de factores como pH y temperatura en rangos más limitados.

La identificación del solvente adecuado es la principal desventaja o complejidad de esta técnica. El solvente a utilizar debe cumplir las características fisicoquímicas que se exponen en secciones subsecuentes y además, características biológicas que se relacionan con la **biocompatibilidad**, es decir, con el buen desempeño y supervivencia de los microorganismos durante el proceso de fermentación, cuando éstos entran en contacto con el solvente (así sea en mínimas cantidades).

Esta característica es tan importante debido a que se requiere un buen contacto entre el solvente extractor y el caldo, para asegurar la transferencia de masa sin recurrir a la separación de microorganismos antes de la extracción, ya que no resultaría económico en procesos a gran escala.

Hay dos características que pueden emplearse como indicadores experimentales de la biocompatibilidad [Kollerup, 1986]:

- **PORCENTAJE DE SUPERVIVENCIA PS** (o viabilidad celular): Cuantifica las células viables presentes en una muestra. Por definición, una célula viable es aquella capaz de reproducirse y originar descendientes.

$$PS = \frac{\text{Número de células viables}}{\text{Número de células totales}} * 100 \quad (2.1)$$

- **PORCENTAJE DE ACTIVIDAD METABÓLICA %AM:** Es la relación del consumo de sustrato (conversión) o formación de producto entre una fermentación con solvente y una sin solvente, realizadas bajo las mismas condiciones (pH, temperatura, cantidad de nutrientes, etc.).

El porcentaje de actividad metabólica en función de la conversión fraccional de sustrato puede determinarse mediante la siguiente ecuación:

$$\%AM = \frac{X_{se}}{X_s} * 100 \quad (2.2)$$

Donde:

$X_{SE}$  es la conversión de sustrato alcanzada en la fermentación con solvente.

$X_S$  es la conversión de sustrato en la fermentación sin solvente.

A partir de los valores de estas características biológicas (encontrados para una fermentación con solvente durante 18 horas), el solvente puede clasificarse como tóxico, inhibidor o biocompatible:

- Tóxico: Porcentaje de supervivencia igual a cero.
- Inhibidor: Porcentaje de supervivencia mayor a cero y porcentaje de actividad metabólica menor o igual a 90%.
- Biocompatible: Porcentaje de supervivencia mayor a cero y porcentaje de actividad metabólica mayor al 90%.

Dentro de las características fisicoquímicas que debe cumplir el solvente, cabe aclarar que: Generalmente, un solvente con un coeficiente de distribución  $D$  alto, es químicamente similar al producto, por lo cual puede presentar mecanismos similares de toxicidad microbiana, por lo que tanto el solvente como el producto resultarían tóxicos para las células.

Un solvente biocompatible también afecta otras características esenciales que debe cumplir un solvente para la extracción, por ejemplo, presenta un coeficiente de distribución bajo y baja selectividad. Adicional a esto, presenta características generales como baja solubilidad en agua o medio acuoso, alto valor de toxicidad *a priori* LD50 (Dosis oral Letal 50 para ratas) y peso molecular, densidad y punto de ebullición relativamente altos. Estas tendencias son opuestas a las que presenta un solvente tóxico [Kollerup, 1986].

Se ha investigado el posible uso de solventes mixtos (combinación de solventes tóxico y no-tóxico con sus coeficientes de distribución altos y bajos respectivamente) para extracción *on-line* (Evans, 1987, 1988, 1990).

El pH es otro factor a tener en cuenta en la Fermentación Extractiva, ya que el crecimiento de las células y por consiguiente la velocidad de formación de producto son inhibidos por el pH extremo que resulta en el caldo fermentativo debido a la concentración del producto (especialmente en la producción de ácidos).

La pureza del extracto que es determinada por la selectividad de la operación, puede bajo ciertas condiciones, cambiar drásticamente con el pH de la fase acuosa y la efectividad de la separación puede verse reducida o incrementada en alto grado. La alta dependencia de la cinética de la fermentación y de la eficiencia de la extracción con el pH, puede tenerse en cuenta incluyendo un modelo que prediga su perfil durante la operación [Hatzinikolau, 1992].

### **2.3.1 APLICACIONES DE LA FERMENTACIÓN EXTRACTIVA**

Las aplicaciones más comunes de esta técnica se dan en procesos como:

- Producción de ácidos carboxílicos como el ácido láctico, que es un hidroxiaácido que puede polimerizarse consigo mismo o con muchos otros químicos, para producir un largo número de compuestos industriales. Existe como dos isómeros ópticamente activos. Puede ser producido vía sintética o biológica. El proceso sintético resulta siempre en una mezcla racémica (50:50 de los isómeros), mientras que el bioproceso puede producir cualquiera de los isómeros puros o su mezcla y además utiliza para su producción recursos renovables.

En contraste con estas características que hacen tan atractiva la ruta biológica, está el hecho de que el ácido láctico es tóxico para los microorganismos. Por esto, la producción por fermentación ocurre lentamente, produce soluciones relativamente diluidas y el producto se obtiene como una mezcla con carbohidratos residuales, proteínas, aminoácidos, sales y otros constituyentes del medio.

La falta de métodos eficientes y económicos para la recuperación del ácido láctico es el mayor obstáculo para una comercialización más extensa de su producción biológica. La fermentación extractiva ha sido propuesta por Ohara y Hiyama (1990), como medio para remover los productos relativamente puros de los caldos de fermentación, y por consiguiente se atenúa su efecto inhibitorio.

- Separación eficiente y purificación de antibióticos beta-lactama de soluciones acuosas de baja concentración. Por ejemplo en la extracción de Penicilina-G y V, amoxicilina, ácido fenil-acético [Bora, 1997].
- Producción de Etanol: Kollerup y Daugulis (1986) reportan productividades de etanol de 48 g/L.h a partir de la fermentación extractiva de 500 g/L de glucosa empleando un solvente con coeficiente de distribución de 0,5. Esos datos son derivados de estudios

teóricos para un CSTF. En comparación presentan una productividad para un CSTF convencional de 8 g/L.h obtenida a partir de la fermentación de 250 g/L de glucosa.

Han demostrado experimentalmente que la fermentación extractiva (configuración CSTF) de glucosa con concentración media (concentración menor que 180 g/L) específicamente 159 g/L da una productividad volumétrica de etanol de 11.3 g/L.h; mientras que bajo las mismas condiciones en una extracción convencional se llega a 5.6 g/L.h.

La utilización de sustrato permite también confirmar la característica de la fermentación extractiva, de permitir la fermentación de sustratos más concentrados, mencionada anteriormente. En la fermentación extractiva se obtiene una concentración final de sustrato de 10.3 g/L mientras que en la fermentación convencional este valor fue de 76.8 g/L

- Producción de Ácido Butírico: En la producción de ácidos orgánicos como el butírico, el crecimiento celular y la velocidad de formación de productos son inhibidos por el pH extremo que resulta en el fermentador. En esta fermentación los productos principales son el ácido butírico y el acético, y se dan en concentraciones similares por lo que la efectividad de la separación del más costoso, el ácido butírico, determina la economía del proceso.

En la investigación realizada por Hatzinikolaou y Wang (1992) proponen que la fermentación extractiva en línea con el solvente extractor apropiado, puede incrementar el rendimiento del sistema reduciendo la toxicidad, la inhibición y aislando los diversos productos ácidos. En este trabajo llaman Fermentación Extractiva en línea a un proceso de Fermentación-Extracción conjugado, es decir que se lleva a cabo en equipos independientes conectados por reflujos. Este proceso no debe confundirse con el proceso simultáneo de Fermentación Extractiva, sin embargo los resultados dan una idea aproximada de lo que sería el proceso simultáneo (un solo equipo para fermentación y extracción).

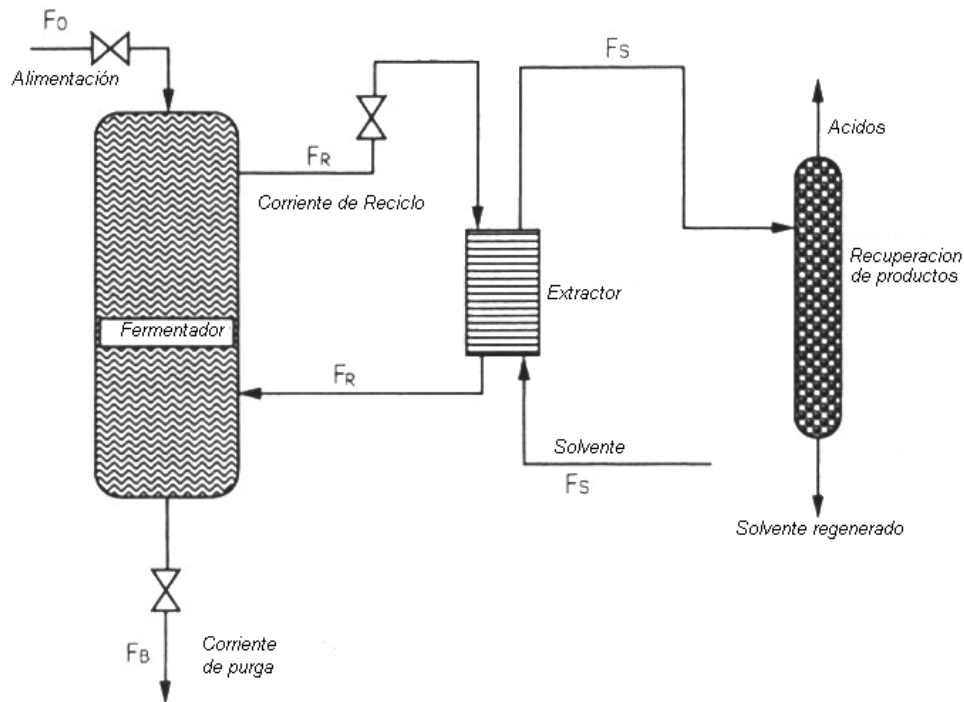
Se demostró, usando simulaciones computarizadas, que la fermentación en línea de ácidos orgánicos, es ideal para aumentar el rendimiento y la productividad comparados con las del proceso por fermentación convencional por lotes. El esquema general del proceso utilizado se muestra en la Figura 12.

Los autores proponen el contacto del solvente con el caldo en un extractor externo, ya que además de prevenir el problema de la inhibición provocada por un solvente tóxico (con el extractor externo la cantidad de solvente en contacto con las células es muy baja), aumenta el área interfacial y la velocidad de transferencia de masa con relación a la extracción en el mismo equipo de la fermentación.

En dicho trabajo se comparan los desempeños de diferentes modos de operación: batch convencional y Fermentación- Extracción en modos batch, fed-batch y continua.



Adicionalmente, concluyen que esta técnica permite una separación efectiva del producto más deseado (cuando varios ácidos son producidos), cuando se opera a coeficientes de distribución favorables, lo cual, en este caso, se consiguió controlando el pH del caldo de fermentación.



**Figura 12. Diagrama de Flujo del proceso de Fermentación-Extracción Conjuguado.**

La disminución del pH de la fase acuosa es menos drástica para cualquier modo del proceso conjugado que para el proceso convencional por lotes. Esto es importante debido a que los microorganismos solo pueden crecer en un rango dado de pH, y como consecuencia el tiempo de operación puede ser substancialmente incrementado, resultando en una productividad específica (mol butirato/ g. células) mucho mayor. La desventaja del proceso estriba en que la alta producción volumétrica compite con la pureza del extracto, para lo cual es necesario determinar las condiciones de operación del proceso mediante optimización de costos.

Los resultados de productividad total se dan en la tabla 1, donde se muestra que la extracción en línea es un buen método de separación de los dos ácidos dando una pureza de ácido butírico en el extracto mayor al 75%. El incremento en productividad es de hasta el 115% para el proceso conjugado en continuo, mientras que la pureza del extracto se ve mas favorecida en el proceso conjugado por lotes.

**Tabla 1. Productividad y Pureza del extracto para el proceso de producción de ácido butírico**

<b>Modo de operación</b>	<b>Productividad [<math>\mu\text{mol/L.h}</math>]</b>	<b>Pureza del Extracto [%]</b>
Por lotes convencional	77.7	----
Por lotes con extracción	105.5	91.0
Semi-continuo con extracción	158.9	86.4
Continuo con extracción (FE)	166.5	79.7

Esta configuración, comparada con la Fermentación Extractiva (proceso simultáneo), incrementa el costo del proceso por requerir un equipo adicional, pero esto se ve amortiguado por la posibilidad de usar solventes más económicos. Sin embargo, a pesar de conseguir unas condiciones que benefician la transferencia de masa, no permite que las componentes de reacción y extracción se vean afectadas entre sí, de manera directa.

La extracción afecta indirectamente la fermentación porque hay remoción continua de productos lo cual hace que la reacción se desplace a la derecha por reconcentración de reactivos, pero la fermentación no afecta la extracción; en el proceso simultáneo la fermentación es la fuerza guía para la extracción debido a que desplaza continuamente la mezcla reaccionante a la región (del simplex concentracional) de dos fases.

### 3. CRITERIOS DE SELECCIÓN DE SOLVENTES

La selección del solvente para un proceso de extracción líquido – líquido, con frecuencia tiene un mayor impacto en la economía del proceso, que cualquier otra decisión de diseño. El número de solventes potenciales es muy grande. Se requiere una investigación sistemática con base en las propiedades fisicoquímicas, disponibilidad, costos, y biocompatibilidad para así reducir el número de solventes a ser probados experimentalmente.

Como se dijo, el ELL en la extracción envuelve interacciones no ideales. Debido a esto, la selección de solventes ha sido, por lo general, dependiente de datos experimentales. Sin embargo, continuamente se realizan avances en el entendimiento de las interacciones moleculares y en la predicción de propiedades termodinámicas de mezclas, lo cual puede reducir el trabajo experimental requerido.

Los criterios de selección de solvente son muy variados y mientras algunos son esenciales para la separación, otros son condiciones deseables para mejorarla o hacerla más económica. Dentro de los esenciales, tenemos: la selectividad, la recuperabilidad y la diferencia de densidad con el refinado.

#### 3.1 SELECTIVIDAD

Es una propiedad que define la capacidad del solvente para remover el soluto de manera preferente con respecto al componente principal de la mezcla de alimentación o a otro compuesto presente si el refinado es una mezcla compleja donde varios componentes deben ser extraídos.

Un alto valor del factor de separación  $S_{ij}$  permite usar menos etapas. La pureza del refinado o del extracto puede manipularse con la relación de alimentación, aumentando al usar más solvente.

#### 3.2 CAPACIDAD (coeficiente de distribución D).

Un valor alto de la relación de equilibrio  $D$ , indica una alta capacidad del solvente por el soluto, permitiendo así disminuir la cantidad de solvente en la relación de alimentación.

Como la  $D$  es función de la temperatura debe usarse (si la configuración lo permite) un gradiente de temperatura a lo largo del extractor, para incrementar la capacidad. Debe conseguirse un compromiso ya que altas temperaturas tienden a aumentar la capacidad pero a disminuir la selectividad.

### **3.3 RECUPERABILIDAD DEL SOLVENTE**

La separación del solvente debe ser fácil; preferiblemente por un flash o un flash mas una columna de agotamiento. Esto se consigue usando un solvente con temperatura de ebullición mucho más alta o mucho más baja que la del componente a extraer.

En algunos casos se hace necesario el uso de una extracción secundaria mas una columna de destilación.

### **3.4 DENSIDAD**

La diferencia de densidades del solvente con el refinado debe ser lo suficientemente grande, para permitir la decantación de las fases.

Mayores diferencias de densidad, permiten mayor capacidad de los equipos. Los sistemas con diferencias de densidad pequeñas requieren extractores centrifugos muy costosos.

### **3.5 VISCOSIDAD Y PUNTO DE FUSIÓN**

Altas viscosidades disminuyen la eficiencia de la transferencia de masa y hacen más difícil el bombeo y la dispersión.

Las viscosidades bajas aumentan la velocidad de decantación y la capacidad. La fase más viscosa es generalmente la que se dispersa.

La temperatura de fusión del solvente debe ser preferiblemente menor a la temperatura ambiente, para facilitar su manipulación.

### **3.6 INSOLUBILIDAD DEL SOLVENTE**

Las solubilidades mutuas del solvente con los componentes *no solutos* deben ser bajas para evitar etapas de separación adicionales en la recuperación del solvente.

### **3.7 TENSIÓN INTERFACIAL**

Altas tensiones interfaciales permiten una mayor velocidad de decantación debido a que facilitan la coalescencia. Esta característica proporciona una mayor capacidad.

Tensiones interfaciales bajas facilitan la dispersión y el alcance de mayores áreas interfaciales, aumentando así la eficiencia de la separación; Pero puede requerir volúmenes grandes para la separación de fases.

Tensiones interfaciales demasiado bajas tienden a producir emulsificación.

### **3.8 TOXICIDAD O FLAMABILIDAD**

Para procesamiento de comida solo se debe tener en consideración solventes no tóxicos. En general cualquier riesgo asociado al solvente requerirá medidas de seguridad extras.

### **3.9 CORROSIVIDAD**

Los solventes corrosivos aumentan el costo de los equipos y pueden también requerir pre- y post-tratamientos de corrientes. Este problema podría aliviarse en alguna medida, dispersando el solvente corrosivo.

### **3.10 DISPONIBILIDAD Y COSTOS**

El solvente debe ser fácil de conseguir. El costo determinante no es el precio del solvente, sino los costos anuales debidos a las pérdidas inevitables en la operación.

### **3.11 IMPACTO AMBIENTAL**

El solvente no solo debe ser compatible con los procesos adyacentes, sino también con el ambiente (p.e. minimizar las pérdidas por evaporación y solubilidad).

### **3.12 ESTABILIDAD TÉRMICA Y QUÍMICA**

Es importante la estabilidad térmica y química del solvente, ya que es recirculado. Especialmente este debe resistir durante su recuperación por ejemplo en una columna de agotamiento.

### **3.13 ESTABILIDAD DE FASE**

La formación de una emulsión estable por lo general no trae problemas, pero si esta crece a medida que la extracción se lleva a cabo, es necesario detenerla. Esto puede hacerse removiéndola y enviándola a un decantador externo o a un filtro de coalescencia. Otra solución posible es dispersar la fase que se tenía como continua.

La forma de medir la tendencia a la emulsión es experimental. Después de una mezcla vigorosa y reposo de 30 minutos, se establece cualitativamente si no hay tendencia a la emulsión, hay alguna o la tendencia es muy fuerte. Sin embargo mediante esta clasificación tan rustica, es posible que un solvente clasificado como sin tendencia a la emulsión la forme, especialmente si el solvente es recirculado internamente a una alta velocidad [Kollerup 1986]. Una alta tensión superficial disminuye la tendencia a la emulsión

En la selección del solvente para un proceso específico, después de conocer los componentes presentes en la reacción convencional, es necesario hacer una evaluación de las propiedades fisicoquímicas del solvente y de la interacción con los demás componentes del sistema. Esto se puede hacer mediante cálculos de ELL empleando modelos como UNIFAC, UNICUAC o NRTL.

En la preselección pueden incluirse también todos los criterios anteriores que puedan derivarse teóricamente o a partir de datos experimentales que estén disponibles. Es importante incluir análisis de costo y disponibilidad.

Las referencia [López, 2003] presenta métodos de selección de solventes basados en similitud química y volatilidad relativa. La referencia [Robbins, 1975] presenta una clasificación de los solventes en grupos que tienen los mismos perfiles de interacción con los solutos en cuanto a la desviación de la ley de Raoult (positiva o negativa). Una desviación positiva se asigna a los pares que presenten mayor aparición de azeótropos de mínimo punto de ebullición; Y una desviación negativa a los pares donde predominen los azeótropos de máximo punto de ebullición. La tabla de interacciones provee una guía para la selección preliminar del mejor solvente para una extracción convencional.

Para procesos de Reacción-Extracción, el procedimiento descrito en [Robbins, 1975] es válido desde que el solvente sea inerte al sistema reaccionante, esto se debe a que las componentes de reacción y extracción no se afectan entre si, es decir aunque el sistema en ELLR presenta un estado diferente al alcanzado mediante ELL o Equilibrio de Reacción independientes, las superficies de reacción y de solubilidad no se alteran cuando se presentan las dos componentes simultáneamente.

Después de hacer una clasificación de acuerdo a los resultados de las evaluaciones propuestas, se obtiene un número más reducido de solventes potenciales, con los cuales se puede implementar el método (propuesto en este trabajo) de análisis de procesos de Reacción-Extracción basado en el ELLR, para llegar a un solvente único o a una selección más reducida. De esta forma las características a medir experimentalmente se reducen a los coeficientes de distribución, estabilidad de fase, y biocompatibilidad (Fermentación Extractiva).

## 4. MÉTODOS DE DISEÑO DE LOS PROCESOS DE REACCIÓN EXTRACTIVA Y FERMENTACIÓN EXTRACTIVA

En algunos casos las operaciones de Reacción Extracción pueden no resultar factibles, por ejemplo, a altas tasas de flujo de solvente que resultan prohibitivas. En otros casos las ventajas obtenidas sobre el proceso convencional, en el rango de operación factible, no son lo suficientemente significativas para justificar el uso de la Reacción Extractiva o existen imposiciones termodinámicas como un alto calor liberado por la reacción que no permiten implementar el proceso.

Por esta razón, es esencial, para el desarrollo de procesos exitosos, tener un procedimiento para sintetizar los diagramas de flujo y evaluar si se consiguen los objetivos deseados.

El análisis del equilibrio termodinámico es el método propuesto en este trabajo para dar las bases para este procedimiento. Este método puede ser usado para examinar las alternativas del proceso y para comparar la Reacción Extractiva frente al proceso convencional.

Además de este enfoque los diversos trabajos en procesos Reacción Extracción se basan en modelos de equilibrio [Minotti, 1998] y modelos de no equilibrio [Samant, 1998b] (las ecuaciones de ambos modelos se presentan a continuación, sin embargo el método propuesto solo tiene en cuenta el modelo de equilibrio), mientras otros son basados en estudios experimentales [Kollerup, 1986]. Dentro de los modelos mencionados, existen variaciones como la introducción de modelos independientes para la predicción de perfiles de pH, que se realiza en el estudio de la fermentación extractiva para la producción de ácidos orgánicos [Hatzinikolau, 1992].

### 4.1 MODELO DE EQUILIBRIO

El sistema reactivo tiene dos (o más) fases líquidas en equilibrio y es representado por un CSTR con las fases separadas por una interfase muy bien definida. La mezcla inicial F esta constituida por un componente en mayor proporción, denominado solvente de alimentación y un soluto, con composición  $z^F$ , que es el componente deseado (en mezclas más complejas se presentan varios solutos). Esta mezcla se pone en contacto con el solvente de extracción S que tiene una composición de soluto  $z^S$  (cuando el solvente es recirculado será diferente de cero), y es inmisible con el solvente de alimentación. Durante la agitación el soluto se distribuye entre las dos fases. Ambas fases, Extracto E y Refinado R están perfectamente agitadas, y las corrientes efluentes se encuentran en equilibrio simultáneo de fases y químico.  $x^E$  y  $x^R$  son las composiciones de soluto en las fases Extracto y Refinado respectivamente.

El desarrollo del modelo de equilibrio para el sistema de Reacción Extractiva de la Figura 13 o para una Etapa Ideal (en equilibrio) de un Reactor Extractor Multietapa (REME), comprende los balances de masa, las relaciones de equilibrio de fases y químico y las sumatorias de las fracciones molares.

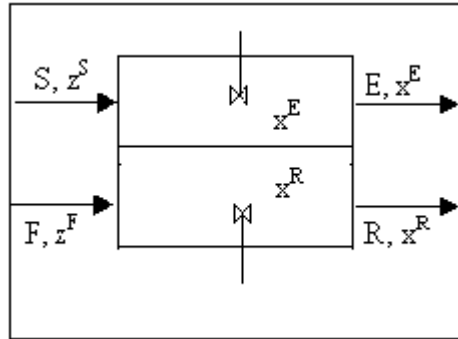


Figura 13. Reactor Extractor de una Etapa Ideal

#### 4.1.1 ECUACIONES DEL MODELO DE EQUILIBRIO

La regla de fases de Gibbs para un sistema reactivo en equilibrio, es dada por:

$$F = c - f - r + 2 \quad (4.1)$$

Donde  $F$  es el número de grados de libertad,  $c$  el número de componentes,  $f$  el número de fases y  $r$  el número de reacciones químicas independientes.

En un sistema de  $c$  componentes con  $r$  reacciones químicas independientes se satisfacen  $c$  relaciones de equilibrio de fase líquido – líquido simultáneamente con  $r$  ecuaciones de equilibrio de reacción.

$$(\gamma_i x_i)^I = (\gamma_i x_i)^{II} \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (4.2)$$

$$K_m = \prod_{i=1}^c [(\gamma_i x_i)^I]^{v_{i,m}} \quad m = 1, 2, \dots, r \quad (4.3)$$

Donde  $x_i$  indica la composición molar del componente  $i$ , los superíndices I y II las fases líquidas extracto y refinado respectivamente.

Adicionalmente tenemos las sumatorias de las fracciones molares (composiciones):



$$\begin{aligned}
 \sum_{i=1}^c x_i^I &= 1 \\
 \sum_{i=1}^c x_i^{II} &= 1 \\
 \sum_{i=1}^c z_i &= 1
 \end{aligned}
 \tag{4.4}$$

### Balances de Materia:

Siendo  $F$  el flujo de alimentación al sistema,  $E$  y  $R$  los flujos de las dos corrientes de producto extracto y refinado,  $z_i$ ,  $y_i$  y  $x_i$  las fracciones molares del componente  $i$  en la alimentación y las dos corrientes de producto, respectivamente;  $v_i^T = (v_{i,1}, v_{i,2}, \dots, v_{i,r})$  el vector de coeficientes estequiométricos del componente  $i$  en las  $r$  reacciones,  $v_{TOT}^T = (v_{TOT,1}, v_{TOT,2}, \dots, v_{TOT,r})$  es el vector fila de la suma de los coeficientes estequiométricos para cada reacción, y  $\epsilon = (\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_r)^T$  el vector columna de los avances molares de reacción, se tiene:

$$Fz_i = Ey_i + Rx_i - v_i^T \epsilon \quad i = 1, 2, \dots, c \tag{4.5}$$

$$F = E + R - v_{TOT}^T \epsilon \tag{4.6}$$

## 4.2 MODELO DE NO-EQUILIBRIO

La cinética química y más aún la transferencia de masa pueden influenciar los posibles beneficios de la Reacción Extractiva. Se hace necesario entonces, tener en cuenta la interacción de estas dos componentes así como su efecto en el rendimiento de la operación.

El modelo presentado es un modelo genérico, simple, pero con las características esenciales de la termodinámica no ideal y la transferencia de masa multicomponente. Las ecuaciones del modelo se desarrollan para un sistema similar al descrito en el punto anterior, excepto que el equilibrio de fases solo se presenta en la interfase.

Ambas fases, Extracto y Refinado están perfectamente agitadas excepto por las finas películas cerca de la interfase (con composición de soluto  $x^I$ ), y es solo en esta donde se presenta equilibrio de fases. La resistencia de masa está concentrada en estas finas películas y se da en dirección normal a la interfase.

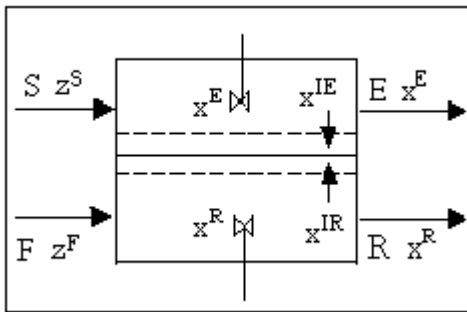


Figura 14. Reactor Extractor Simple Agitado

### 4.2.1 ECUACIONES DEL MODELO DE NO-EQUILIBRIO

Las  $r$  reacciones químicas en el sistema de  $c$  componentes están descritas por la ecuación 4.7 y pueden tomar lugar en una fase cualquiera o en ambas fases.

$$v_{1,m}A_1 + v_{2,m}A_2 + \dots + v_{c,m}A_c = 0 \quad m = 1, 2, \dots, r \quad (4.7)$$

$A_i$  son las especies reactivas

$v_{i,m}$  es el coeficiente estequiométrico de la especie  $i$  en la reacción  $m$ .

Usando formalismo vectorial definimos:

$$v_i^T = (v_{i,1}, v_{i,2}, \dots, v_{i,r}) \quad (4.8)$$

$$v^T_{TOT} = (v_{TOT,1}, v_{TOT,2}, \dots, v_{TOT,r}) \quad (4.9)$$

Donde  $v_i^T$  es el vector fila de los coeficientes estequiométricos del componente  $i$  en las  $m$  reacciones y  $v^T_{TOT}$  es el vector fila de los coeficientes estequiométricos de cada reacción.

#### 4.2.1.1 CINÉTICA DE LA REACCIÓN

Se describe en términos de la fracción molar y de los coeficientes de actividad (no de la concentración).

La velocidad de la reacción  $i$  por mol de mezcla líquida de composición  $x$  es:

$$r_i(x) = k_{f_i} \left[ \prod_{r=1}^{c_r} (\gamma_r x_r)^{|b_{r,i}|} - \frac{1}{K_i} \prod_{p=1}^{c_p} (\gamma_p x_p)^{|b_{p,i}|} \right] \quad (4.10)$$

Donde  $r = 1, 2, \dots, c_r$  son los reactivos y  $p = 1, 2, \dots, c_p$  los productos.

$k_{f_i}$  es la constante de velocidad de la reacción directa y  $K_i$  es la constante de equilibrio de reacción:

El equilibrio de reacción ocurre a una temperatura y composición que satisface:

$$K_i(T) = \frac{k_{f_i}}{k_{r_i}} = \exp\left(\frac{-\Delta G_i}{R_g T}\right) \quad (4.11)$$

$$K_i(T) = \prod_{n=1}^c (\gamma_n x_n)^{|b_{n,i}|} \quad (4.12)$$

Siendo  $n = 1, 2, \dots, c$  los componentes de la mezcla.

#### 4.2.1.2 TRANSFERENCIA DE MASA

La descripción de la transferencia de masa se basa, según el trabajo de Samant (1998b), en la formulación generalizada de Maxwell-Stefan. Este es el enfoque más utilizado para describir la transferencia de masa en los sistemas multicomponentes y tiene en cuenta las no-idealidades termodinámicas.

Para describir la transferencia de masa dentro del sistema, las ecuaciones de difusión de Maxwell-Stefan requieren resolverse con la ecuación de continuidad de cada fase:

$$\overline{\nabla N}_i^\phi = Y v_i^T \mathfrak{R}(x^\phi) \quad i = 1, 2, \dots, c \quad \phi = R, E \quad (4.13)$$

Y la condición del equilibrio de fases en la interfase:

$$\gamma_i^{IR} x_i^{IR} = \gamma_i^{IE} x_i^{IE} \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (4.14)$$

El superíndice I indica que la cantidad se evalúa en la interfase y la barra superior indica cantidades direccionales.  $N_i^\phi$  representa el flujo molar relativo a las coordenadas estacionarias en la fase  $\phi$ . El parámetro binario entero Y vale 1 si la fase es reactiva y 0 si la fase no es reactiva.  $R(x^\phi)$  es el vector columna de velocidades de reacción evaluadas a composición x.

Según Krishna y Wesselingh (1997) los flujos de transferencia molar en la interfase pueden ser escritos en términos de los coeficientes de transferencia másica ( $K_{mij}^{I\phi}$ ,  $\phi=R, E$ ) según:

$$\begin{aligned} \overline{N}_i^{I\phi} &= \overline{J}_i^{I\phi} + x_i^{I\phi} \overline{N}_T^{I\phi} = -c_T^\phi K_{mij}^{I\phi} \Delta c_j^\phi + x_i^{I\phi} \overline{N}_T^{I\phi} \quad i = 1, 2, \dots, c-1 \quad \phi = R, E \\ \overline{N}_c^{I\phi} &= \overline{N}_T^{I\phi} - \sum_{k=1}^{c-1} \overline{N}_k^{I\phi} \quad \phi = R, E \end{aligned} \quad (4.15)$$

La diferencia de composición que es la fuerza guía se define como:

$$\begin{aligned} \Delta x_i^R &= x_i^{IR} - x_i^R \quad i = 1, 2, \dots, c-1 \\ \Delta x_i^E &= x_i^E - x_i^{IE} \quad i = 1, 2, \dots, c-1 \end{aligned} \quad (4.16)$$

$x_i^R$  y  $x_i^E$  son las fracciones molares de las fases refinado y extracto respectivamente.

Por comparación con las ecuaciones de difusión de Maxwell-Stefan [Taylor, 1993] los coeficientes de transferencia de masa ( $K_{mij}^{I\phi}$ ,  $\phi=R, E$ ) se pueden escribir como:

$$K_{mij} = B_{ik}^{-1} \Gamma_{kj} \quad i, j = 1, 2, \dots, c-1 \quad (4.17)$$

donde:

$$B_{ii} = \frac{x_i}{\kappa_{ic}} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^c \frac{x_k}{\kappa_{ik}}, \quad B_{ii(i \neq j)} = -x_i \left( \frac{1}{\kappa_{ij}} - \frac{1}{\kappa_{ic}} \right) \quad (4.18)$$

$$\Gamma_{ij} = \delta_{ij} + x_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \quad \delta_{ii} = 1, \quad \delta_{ij(i \neq j)} = 0 \quad i, j = 1, 2, \dots, c-1 \quad (4.19)$$

Donde los superíndices I, E y R se omiten por conveniencia.

$\kappa_{ij}$  representa los coeficientes de transferencia de masa de los pares binarios en una mezcla multicomponente. Estos coeficientes pueden ser medidos experimentalmente o estimados mediante correlaciones como las de Sherwood (1975) y King (1985).

Esta forma de escritura de las ecuaciones permite que la solución de la ecuación de continuidad (Ec 4.13), pueda tomarse como una simple ecuación algebraica, eliminando la necesidad de cálculos extensivos.

#### 4.2.1.3 SOLUCIÓN AL MODELO DE NO-EQUILIBRIO

Las ecuaciones 4.14 a 4.16 no dan una descripción completa de la transferencia de masa, debido a que estas ecuaciones no están "cerradas" (necesitamos saber  $N_T^{I\phi}$  para conocer  $N_c^{I\phi}$  y viceversa).

Este problema se resuelve utilizando la continuidad de flujos molares en la interfase:

$$\begin{aligned} \overline{N}_i^{IR} &= \overline{N}_i^{IE} = \overline{N}_i^I & i = 1, 2, \dots, c-1 \\ \overline{N}_T^{IR} &= \overline{N}_T^{IE} = \overline{N}_T^I \end{aligned} \quad (4.20)$$

Después de algunas manipulaciones algebraicas de las ecuaciones 4.15 y 4.20, tenemos:

$$\overline{N}_T^I (x_i^{IR} - x_i^{IE}) = \left( c_T^R K_{m_{ij}}^{IR} \Delta x_j^R - c_T^E K_{m_{ij}}^{IE} \Delta x_j^E \right) \quad i = 1, 2, \dots, c-1 \quad (4.21)$$

Usando las ecuaciones 4.15 y 4.21:

$$\overline{N}_i^I = c_T^E \beta_{ik}^E K_{m_{kj}}^E \Delta x_j^E + c_T^R \beta_{ik}^R K_{m_{kj}}^R \Delta x_j^R \quad i = 1, 2, \dots, c-1$$

$$\overline{N}_c^I (x_i^{IR} - x_i^{IE}) = (c_T^R K_{m_{kj}}^{IR} \Delta x_j^R - c_T^E K_{m_{kj}}^{IE} \Delta x_j^E) - (x_i^{IR} - x_i^{IE}) \sum_{k=1}^{c-1} \overline{N}_k^I \quad i = 1, 2, \dots, c-1 \quad (4.22)$$

Donde las matrices diagonales  $\beta^E$  y  $\beta^R$  son:

$$\beta_{kk}^E = \frac{x_k^{IR}}{(x_i^{IE} - x_i^{IR})}, \quad \beta_{jk(j \neq k)}^E = 0 \quad i = 1, 2, \dots, c-1$$

$$\beta_{kk}^R = \frac{x_k^{IE}}{(x_i^{IR} - x_i^{IE})}, \quad \beta_{jk(j \neq k)}^R = 0 \quad i = 1, 2, \dots, c-1 \quad (4.23)$$

Las ecuaciones 4.22, 4.14 y 4.16 describen completamente la transferencia de masa a través de la interfase de la célula agitada.

#### 4.2.1.3.1 ECUACIONES DE CONSERVACIÓN

Los balances de materia globales y por componente para el sistema de Reacción Extracción descrito anteriormente son:

$$R = F + YH_R \mathcal{V}_{TOT,m}^T r_m(x^R) - a \overline{N}_T^I \quad (4.24)$$

$$R x_i^R = F z_i^F + YH_R \mathcal{V}_{i,m}^T r_m(x^R) - a \overline{N}_i^I \quad i = 1, 2, \dots, c-1 \quad (4.25)$$

$$E = S + YH_E \mathcal{V}_{TOT,m}^T r_m(x^E) - a \overline{N}_T^I \quad (4.26)$$

$$E x_i^E = S z_i^F + YH_E \mathcal{V}_{i,m}^T r_m(x^E) - a \overline{N}_i^I \quad i = 1, 2, \dots, c-1 \quad (4.27)$$

En estas ecuaciones se asumió que la retención molar en las películas de cada fase eran despreciables con respecto a la retención molar total  $H$  en cada fase.

Por esto la composición de las corrientes es igual a la composición de la fase en el interior del sistema. Esto es válido por lo general para todo tipo de dispositivos de contacto líquido – líquido industriales. Dividiendo las ecuaciones 4.24 a 4.27 por  $(F+S)$  y usando las ecuaciones 4.10, 4.21 y 4.22, tenemos:

$$\frac{R}{(F+S)} = \frac{F}{(F+S)} + \mathbf{v}_{TOT,m}^T Da_{r_{mp}}^R k_{f_{pq}}^{-1} r_q(x^R) + \left[ \frac{Da_{m_{kj}}^E (x_j^E - x_j^{IE}) - Da_{m_{kj}}^R (x_j^{IR} - x_j^R)}{(x_k^{IR} - x_k^{IE})} \right] \quad (4.28)$$

$$\frac{R}{(F+S)} x_i^R = \frac{F}{(F+S)} z_i^F + \mathbf{v}_{i,m}^T Da_{r_{mp}}^R k_{f_{pq}}^{-1} r_q(x^R) - \beta_{ik}^R Da_{m_{kj}}^R (x_j^{IR} - x_j^R) - \beta_{ik}^E Da_{m_{kj}}^E (x_j^E - x_j^{IE}) \quad i = 1, 2, \dots, c-1 \quad (4.29)$$

$$\frac{E}{(F+S)} = \frac{S}{(F+S)} + \mathbf{v}_{TOT,m}^T Da_{r_{mp}}^E k_{f_{pq}}^{-1} r_q(x^E) - \left[ \frac{Da_{m_{kj}}^E (x_j^E - x_j^{IE}) - Da_{m_{kj}}^R (x_j^{IR} - x_j^R)}{(x_k^{IR} - x_k^{IE})} \right] \quad (4.30)$$

$$\frac{E}{(F+S)} x_i^E = \frac{S}{(F+S)} z_i^S + \mathbf{v}_{i,m}^T Da_{r_{mp}}^E k_{f_{pq}}^{-1} r_q(x^E) + \beta_{ik}^R Da_{m_{kj}}^R (x_j^{IR} - x_j^R) - \beta_{ik}^E Da_{m_{kj}}^E (x_j^E - x_j^{IE}) \quad i = 1, 2, \dots, c-1 \quad (4.31)$$

Donde  $\mathbf{K}_f$  es la matriz diagonal de las constantes de velocidad de reacción directa:

$$k_{f_{qq}} = k_{f_q}, \quad k_{f_{pq(p \neq q)}} = 0 \quad p, q = 1, 2, \dots, r \quad (4.32)$$

Y las matrices de los números de Damköhler adimensionales para reacción y masa se definen según:

$$Da_{r_{pp}}^\phi = Y \frac{(H_\phi / F + S)}{1/k_{f_q}}, \quad Da_{r_{pq(p \neq q)}}^\phi = 0 \quad p, q = 1, 2, \dots, r \quad (4.33)$$

$$Da_{r_{pp}}^\phi = \frac{(H_\phi / F + S)}{(H_\phi / ac_T^\phi K_{m_{ij}}^\phi)} \quad i, j = 1, 2, \dots, c-1 \quad (4.34)$$

Además para un  $k$  particular (índice de las ecuaciones 4.28 y 4.30), tenemos (c-2) ecuaciones adicionales, dadas por:

$$\left[ \frac{Da_{m_{kj}}^E (x_j^E - x_j^{IE}) - Da_{m_{kj}}^R (x_j^{IR} - x_j^R)}{(x_k^{IR} - x_k^{IE})} \right] = \left[ \frac{Da_{m_{ij}}^E (x_j^E - x_j^{IE}) - Da_{m_{ij}}^R (x_j^{IR} - x_j^R)}{(x_i^{IR} - x_i^{IE})} \right] \quad (4.35)$$

$$k \in \{1, 2, \dots, c-1\}; \quad i = 1, 2, \dots, c-1; \quad i \neq k$$

Adicionalmente tenemos las sumatorias de las fracciones molares:

$$\sum_{i=1}^c z_i^F = \sum_{i=1}^c z_i^S = \sum_{i=1}^c x_i^R = \sum_{i=1}^c x_i^E = \sum_{i=1}^c x_i^{IR} = \sum_{i=1}^c x_i^{IE} = 1.0 \quad (4.36)$$

Las ecuaciones 4.28 a 4.31 junto con las ecuaciones 4.14, 4.35 y 4.36 completan el modelo matemático general del sistema.

En estas ecuaciones la transferencia de masa y la cinética de reacción son parametrizadas por los números de Damköhler para transferencia de masa y reacción, que fueron definidos anteriormente.

Los números de Damköhler para reacción y transferencia de masa comparan el tiempo de residencia característico de una fase con el tiempo característico de reacción y de transferencia de masa, respectivamente, en dicha fase.



## 5. ANÁLISIS DEL EQUILIBRIO TERMODINÁMICO: TERMODINÁMICA TOPOLÓGICA.

En este capítulo se presenta el método de análisis de sistemas por termodinámica topológica, los algoritmos para el cálculo de ELL, del equilibrio químico y los fundamentos teóricos y el algoritmo para el cálculo del Equilibrio Líquido-Líquido Reactivo (ELLR).

Termodinámica Topológica es el estudio de las limitantes termodinámicas que existen durante un proceso, en función de la descripción de las propiedades termodinámicas del sistema. Para esto, se fijan propiedades termodinámicas como las trayectorias del proceso.

Trayectorias son las líneas que representan el cambio de composición a medida que se da el proceso en condiciones específicas y son utilizadas para caracterizar el comportamiento de un sistema. Trayectoria tentativa, se refiere a la trayectoria del proceso considerando que no hay limitaciones por volumen ni por intensidad de agitación.

Para generar el algoritmo de análisis de procesos Reacción Extracción se proponen varias etapas basándonos en los procedimientos de análisis de la Destilación Reactiva: 1) Estudiar el equilibrio líquido-líquido reactivo (ELLR) basándonos en el equilibrio químico y el ELL, para fundamentar las bases del análisis termodinámico topológico. 2) Proponer las trayectorias tentativas del proceso. 3) Realizar una corroboración experimental de los resultados de los métodos rigurosos (simulación y algoritmo de ELLR). 4) Plantear al algoritmo general de análisis de procesos RE. 5) Presentar su implementación en un proceso de Fermentación Extractiva.

El ELLR se define para sistemas en los cuales se presente reacción química e inmiscibilidad de fases. Es el estado del sistema en el cual se presenta simultáneamente equilibrio de fases y equilibrio de reacción (en adelante, para simplificar, este estado lo denominaremos equilibrio simultáneo), es decir, las fases se encuentran tanto en el sub-espacio de equilibrio químico como en el de equilibrio líquido-líquido. La separación en dos fases, se da solo para mezclas iniciales pertenecientes a un espacio definido del simplex concentracional (región de dos fases) que se puede identificar mediante la representación gráfica del ELLR. Las mezclas iniciales que se encuentren por fuera de este espacio llegan al ELLR presentando una sola fase con composición dada por la composición de equilibrio químico correspondiente a dicha mezcla inicial.

Los objetivos del análisis termodinámico-topológico es partir de la representación del equilibrio líquido-líquido reactivo, para generar un método corto (de aproximación), basado en el alcance del equilibrio termodinámico, que dé una idea preliminar de la síntesis del proceso, permitiendo saber si se alcanzan o no los propósitos de este,

como el aumento del rendimiento, selectividad o facilidad de la separación; una aproximación al modelamiento riguroso, lo que disminuirá los cálculos y además que ayude a determinar qué datos son necesarios y la región del espacio de composiciones donde deben enfocarse los esfuerzos experimentales, disminuyéndolos. Las variables que predice el método corto son: la relación solvente-alimentación óptima y las composiciones y flujos de las corrientes de salida para un Reactor-Extractor teórico de una etapa, permitiendo así escoger el mejor solvente de la preselección basada en características fisicoquímicas y comparar el proceso RE con el proceso convencional.

Como se mencionó anteriormente el rendimiento obtenido en procesos controlados por la cinética y/o por la transferencia de masa puede diferir mucho del límite que impone el equilibrio termodinámico, por lo cual para dichos procesos el método desarrollado a continuación aplica con ciertas restricciones, y es necesario emplear modelos de no equilibrio. Un modelo genérico para estos procesos es presentado por Samant et. al. (1998b).

## **5.1 REPRESENTACIÓN DEL EQUILIBRIO SIMULTÁNEO**

El equilibrio simultáneo se representa mediante la conjugación del diagrama de equilibrio de fases y el de equilibrio de reacción y es llamado diagrama de ELLR o diagrama de fases con reacción química (para simplificar, en algunos casos, lo llamaremos simplemente diagrama de fases). Esta representación permite identificar las regiones del simplex concentracional donde el sistema en equilibrio presenta dos fases líquidas.

Cuando se trata de analizar una mezcla tricomponente la representación del equilibrio simultáneo se logra simplemente superponiendo el diagrama de ELL y el de Equilibrio de Reacción para definir los puntos de intersección. Para mezclas de cuatro o más componentes la representación gráfica requiere que estos equilibrios sean tratados de manera simultánea para generar el espacio (una curva en el caso de cuatro componentes) donde ambos se satisfacen.

### **5.1.1 REPRESENTACIÓN DEL EQUILIBRIO SIMULTÁNEO EN COORDENADAS DE COMPOSICIÓN TRANSFORMADA**

Las ecuaciones para modelar el equilibrio líquido-líquido reactivo se pueden escribir en términos de *variables de composición transformadas* (ver apéndice 1), de tal forma que se puedan superar los inconvenientes presentados por las coordenadas en fracciones molares como: la visualización de sistemas de más de tres componentes, la restricción que imponen las reacciones al hacer que el sistema (en equilibrio) solo pueda estar en la superficie de equilibrio de reacción (que es solo una parte del simplex

concentracional) y la dificultad para representar líneas de avance de reacción (o líneas de estequiometría constante) para sistemas con reacciones complejas.

Este sistema de coordenadas hace que las composiciones mostradas en el diagrama de fases sean las de la superficie de equilibrio de reacción, reduce el número de coordenadas independientes sin pérdida de información, y proyecta los diagramas de fase de alta dimensión en espacios de dimensión menor [Samant, 1998]. La definición de estas coordenadas y sus propiedades se presenta en el apéndice 1.

Un aspecto que ofrecen las coordenadas transformadas tan importante como la visualización simple de diagramas de más de tres componentes es la identificación de la región de dos fases, es decir la región del simplex concentracional que comprende las mezclas iniciales que en equilibrio se separan en dos fases (extracto y refinado) que están simultáneamente en equilibrio de fases y de reacción.

### 5.1.2 MEZCLAS TERNARIAS

Se tomará como base los componentes hipotéticos planteados por Samant (1998), donde se trata de un sistema que presenta la inmiscibilidad, pero la reacción y su respectiva constante de equilibrio son supuestas, al igual que el inerte. Todo esto se hace, debido a la dificultad de encontrar un sistema real ternario que se adapte a la configuración propuesta, es decir que A se descomponga sólo en B con C como inerte, y que a la vez C sea parcialmente miscible con A. Los parámetros del modelo de actividad a  $T=298.15$  K y  $P = 1$  atm son:

COMPONENTES	PARÁMETROS DE LA ECUACIÓN UNIQUAC	
	<i>r</i>	<i>q</i>
A (Cloroformo)	2.870	2.410
B (Ácido Acético)	2.204	2.072
C (Agua)	0.920	1.400

#### Ejemplo 1:

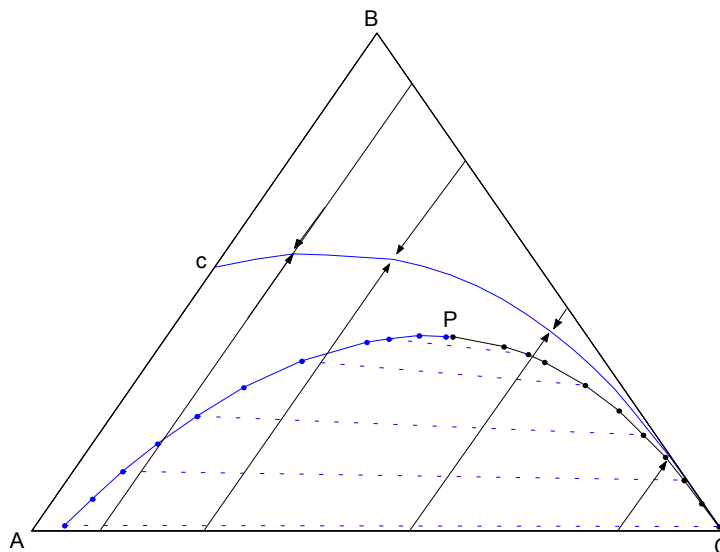
Considere un sistema compuesto por A, B y C con la reacción:  $A \rightleftharpoons B$ , donde C es un inerte parcialmente miscible con A. La temperatura del sistema es 298.15 y la presión 1 bar.

La Figura 15 es el diagrama de fases para este sistema, con constante de equilibrio  $K=1.0$ . La línea aPb es la línea binodal donde P es el punto de pliegue, y la curva cC es la curva de reacción. Las líneas punteadas son líneas de liga y las flechas son líneas de avance de reacción (líneas estequiométricas).

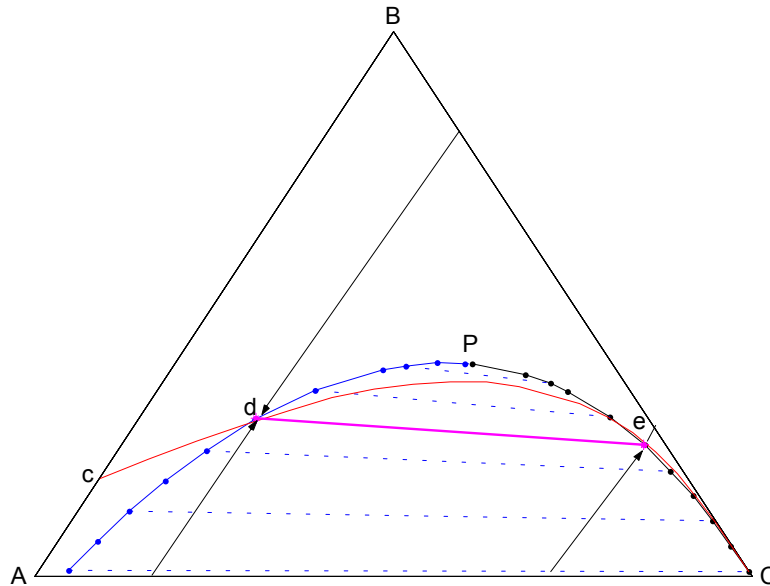
Para este valor de  $K$ , las curvas de equilibrio de fases y de reacción no se intersecan, por lo cual, en el equilibrio, el sistema estará en una sola fase, con una composición dada por el punto de intersección de la línea de avance de reacción correspondiente a la mezcla inicial y la curva de equilibrio de reacción, es decir, el ELLR se reduce al equilibrio químico. Para este sistema no se define región de dos fases.

Para definir la(s) región(es) de dos fases, es decir, donde la mezcla en equilibrio se encuentra separada en dos fases líquidas, se dibujan las líneas estequiométricas que pasan por los puntos de corte de la curva de equilibrio de reacción (CER) y de fases (CEF) y la región comprendida entre ellas formará la región de dos fases. Por fuera de esta región el sistema siempre estará en una sola fase y la composición de equilibrio estará dada por la CER.

La Figura 16 muestra un sistema similar al anterior pero con una constante de equilibrio  $K_a = 0.35$  con la cual sí hay intersección entre la CER y la CEF. La unión de los puntos de corte de la CER y la CEF para cada región forma las Líneas de Liga Reactivas y estos dos puntos extremos ( $d$  y  $e$ , ver Figura 16) son las composiciones de las fases en que se separa cualquier mezcla inicial que esté en la región de dos fases.



**Figura 15. Diagrama de fases con reacción química para  $A \rightleftharpoons B$  con  $K=1.0$  en presencia del inerte C.**



**Figura 16. Diagrama de fases con reacción química para  $A \rightleftharpoons B$  con  $K = 0.35$  en presencia del inerte C**

### 5.1.3 MEZCLAS CUATERNARIAS

Los sistemas cuaternarios a presión y temperatura constante pueden representarse mediante un tetraedro en coordenadas de composición molar.

La solución para el equilibrio de fases así como para el equilibrio de reacción serán superficies independientes en este espacio. Si estas superficies no se intersecan el sistema siempre estará en una fase, y la composición de equilibrio del sistema estará en la superficie de equilibrio de reacción (SER).

Si las superficies se intersecan, la región de intersección dará las composiciones de las fases en las que permanecerá el sistema en equilibrio.

La regla de fases de Gibbs para una mezcla reactiva en equilibrio es

$$F = C - P - r + 2 \quad (5.1)$$

Donde F son los grados de libertad, C el número de componentes, P el número de fases y r el número de reacciones independientes.

Bajo condiciones de equilibrio líquido-líquido reactivo, a presión y temperatura constante, un sistema con una reacción tiene:  $4(c) - 2(f) - 1(r) = 1$  grado de libertad, por

lo que la región será una curva. En el resto del simplex concentracional el sistema en equilibrio tendrá una sola fase con composición perteneciente a la SER y dos grados de libertad.

Cada región tiene un grado más que en el sistema tricomponente de la sección anterior, entonces, se puede emplear un Reactor Extractivo Multietapa (REME) en contracorriente. Esto debido a que un grado más de libertad hace que las fases Extracto y Refinado resultantes dependan de la composición de la mezcla que ingresa al reactor extractor, y la configuración en contracorriente es debido a que las fases salen en equilibrio de fases y químico (modelo ideal) por lo cual llevarlas en paralelo a otra etapa no cambiaría el estado del sistema.

Una forma más simple de visualización de la curva de intersección y sobre todo de identificar la región de dos fases, es emplear coordenadas en composiciones transformadas en vez de coordenadas en composiciones molares.

En el ejemplo 2 se tomará otro sistema hipotético con ELL tipo 1 (miscibilidad parcial entre un par de componentes) planteado por Samant (1998) para empezar con un diagrama de fases más simple y más adelante se considera un sistema real a nivel productivo correspondiente al caso de estudio de este trabajo.

## Ejemplo 2:

COMPONENTES	PARÁMETROS DE LA ECUACIÓN UNQUAC	
	$r$	$q$
A (Ácido Acético)	2.2024	2.072
B (Butanol)	3.4543	3.052
C (Benceno)	3.1878	2.400
D (Etilenglicol)	2.4088	2.248

El sistema presenta miscibilidad parcial entre C y D. Sigue la reacción:  $\mathbf{B + C \rightleftharpoons D}$  con A como inerte. La región de intersección de la SER (ver, figura 17) con la superficie de equilibrio de fases (SEF) (ver, figura 18) se muestra en la figura 19, donde los puntos **a** y **b** recaen sobre la superficie BCD y el punto **p** en el interior del tetraedro. Las líneas punteadas en las figuras 19 y 20 son líneas de liga reactivas.

Empleando composiciones transformadas con D como componente de referencia el diagrama de la figura 19 puede representarse en dos dimensiones ya que solo dos de las composiciones transformadas son independientes. En la figura 20 la región limitada por **apb** es la región de dos fases, de forma que cualquier composición inicial dentro de esta, se separará en dos fases correspondientes a los extremos de la línea de liga reactiva que pase por ella.

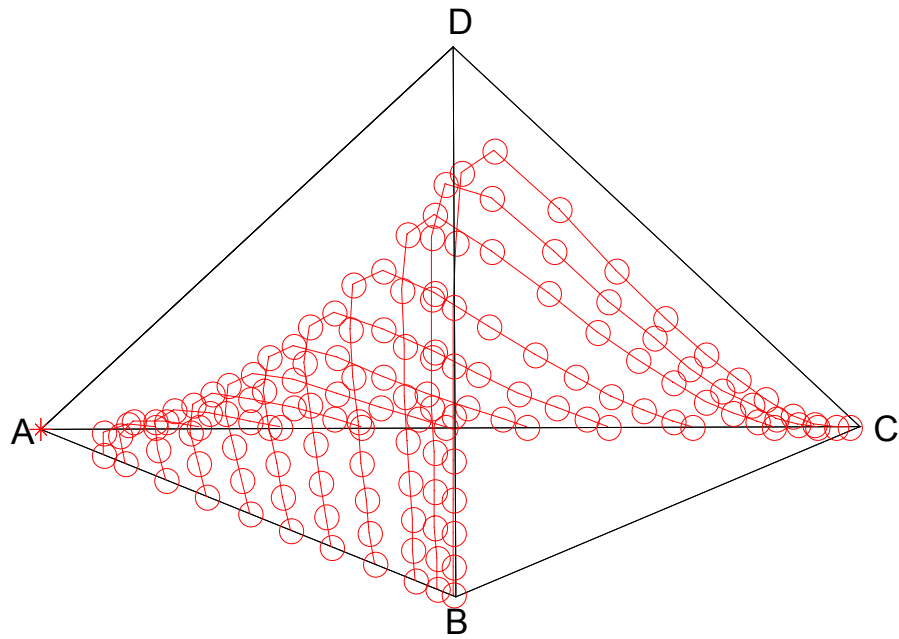


Figura 17. Superficie de Equilibrio de Reacción. Sistema  $B+C \rightleftharpoons D$ . Inerte: A

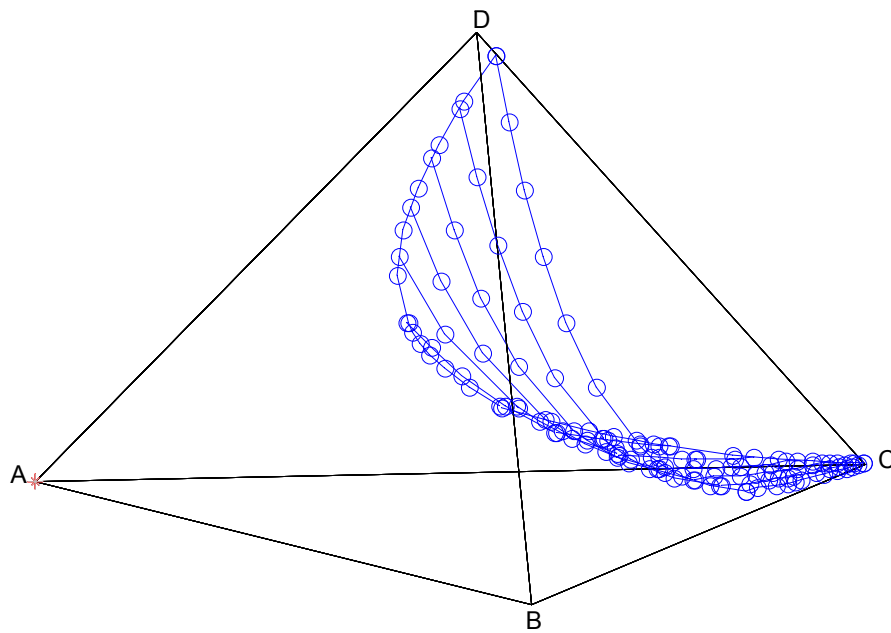


Figura 18. Equilibrio Líquido-líquido. Sistema  $B+C \rightleftharpoons D$ . Inerte: A

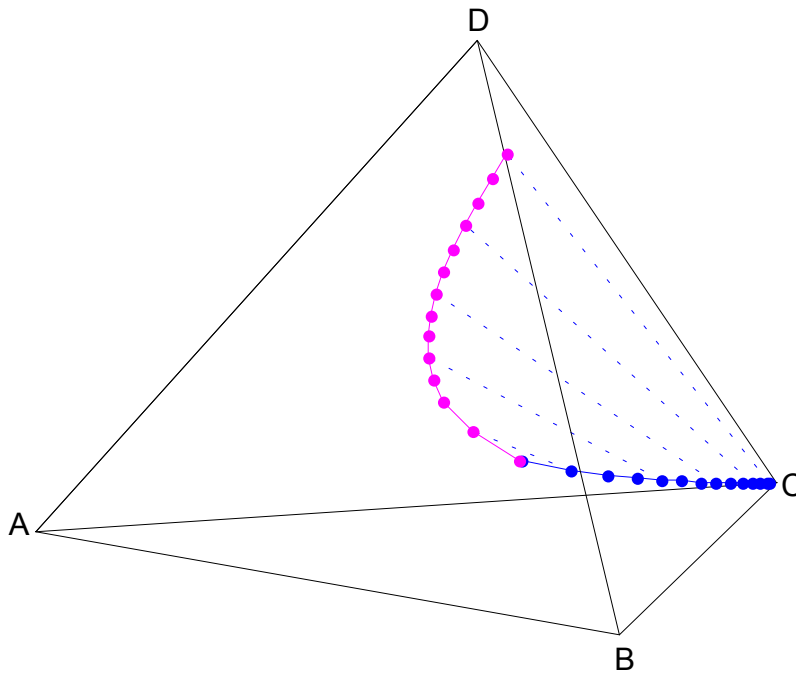


Figura 19. Diagrama ELLR. Sistema  $B+C \rightleftharpoons D$ . Inerte: A

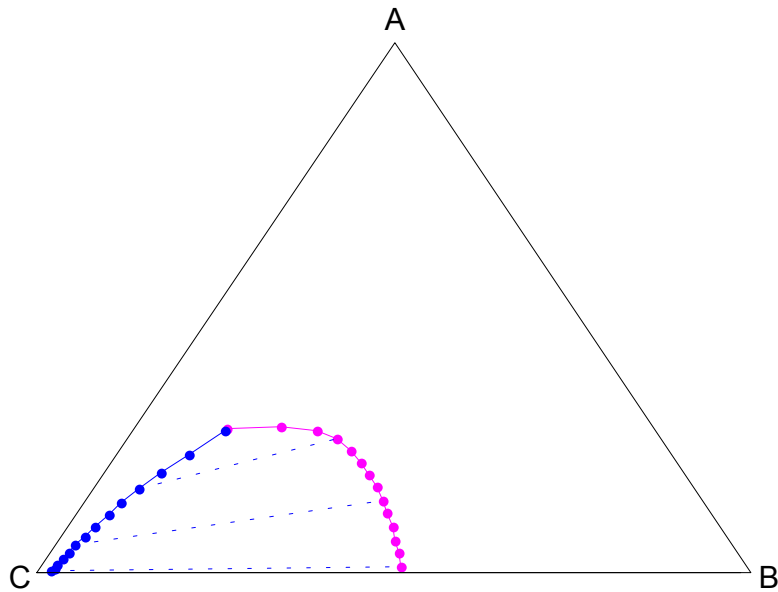


Figura 20 Diagrama de ELLR en composiciones transformadas. Sistema  $B+C \rightleftharpoons D$ . Inerte: A. Componente de Referencia D



Para los ejemplos anteriores, los equilibrios fueron calculados y graficados con los algoritmos ya descritos. Según un análisis de la regla de fases, en el equilibrio simultáneo para una mezcla de  $C$  componentes con una sola reacción, las composiciones forman un sub-espacio de dimensión menor en el simplex concentracional. En los ejemplos anteriores el equilibrio químico se representa por una curva (ver, figura 16) y por una superficie (ver, figura 17), donde cada punto de composición en ellas corresponde a una afinidad química igual a cero, es decir la velocidad de reacción es también cero.

Con la información obtenida para los ejemplos considerados, es entonces posible conocer las regiones del simplex concentracional donde el sistema en equilibrio se divide en dos fases líquidas y las composiciones de dichas fases.

Estas graficas son fundamentales para:

- La comprensión de la trayectoria del proceso que permitirá continuar las investigaciones en el análisis de la estática aplicado a procesos de Reacción Extractiva.
- En la construcción de un método geométrico partiendo de la representación del equilibrio simultáneo, para el diseño de Reactores Extractores Multietapa (REME).

La referencia [Samant 1998a] presenta la forma de sintetizar procesos de Reacción Extractiva basándose en el ELLR, algunas de estas aplicaciones se presentan en el apéndice 2 como ejemplos.

## 5.2. EQUILIBRIO LÍQUIDO – LÍQUIDO - REACTIVO

Es el estado del sistema en el cual se presenta simultáneamente equilibrio de fases y equilibrio de reacción. Para un sistema heterogéneo, se tienen las siguientes ecuaciones para modelar el equilibrio termodinámico:

$$\text{Equilibrio térmico} \quad T^I = T^{II} \quad (5.2)$$

$$\text{Equilibrio mecánico} \quad P^I = P^{II} \quad (5.3)$$

$$\text{Equilibrio de fases} \quad \mu_i^I = \mu_i^{II} \quad (5.4)$$

Equilibrio químico

$$\sum_{i=1}^n v_{i,m} \mu_i^I = 0 \quad (5.5)$$

Donde:

I y II son las dos fases líquidas.

m representa la reacción.

$\mu_i$  es el potencial químico de la especie i

$v_{i,m}$  es el coeficiente estequiométrico de la especie i en la reacción m

La ecuación del equilibrio químico solo incluye una fase porque la otra esta implícita al cumplirse la ecuación 5.4.

### 5.2.1 EQUILIBRIO QUÍMICO

En sistemas donde haya condiciones para la reacción y además inmiscibilidad de fases, ambos fenómenos se darán en forma simultánea.

Sin embargo, según el nivel de agitación, en estado estable podemos pretender que se dan por separado (es decir que la reacción se conduce en una sola fase y que la separación de fases se da a partir de mezclas que ya han reaccionado hasta el equilibrio) ya que en realidad no se afectan entre si.

Es de gran ayuda para la solución del equilibrio simultáneo, empezar a delinearlos mediante las superficies de equilibrio químico y de equilibrio de fases, las cuales se construyen de manera independiente.

La superficie o línea de equilibrio es un espacio de composiciones del sistema, para las cuales la velocidad de transformación química es nula. Esta línea o plano divide el simplex concentracional en dos regiones, una representa la sección donde la reacción se realiza en forma directa y en la otra sección su forma inversa. La dimensión de este espacio es determinada por la regla de fases de Gibbs [López, 2003].

La ecuación 5.5 para el equilibrio químico puede escribirse también como:

$$Ka = \prod_{i=1}^c a_i^{v_i} \quad (5.6)$$

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (5.7)$$

$$Ka = \prod_{i=1}^c (\gamma_i x_i)^{v_i} \quad (5.8)$$

Para la reacción general  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ , se tiene:

$$K_a = \left( \frac{\gamma_C \gamma_D}{\gamma_A \gamma_B} \right) \left( \frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} \right) \quad (5.9)$$

donde definimos:

$$K_\gamma = \left( \frac{\gamma_C \gamma_D}{\gamma_A \gamma_B} \right) \quad (5.10)$$

$$K_x = \left( \frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} \right) \quad (5.11)$$

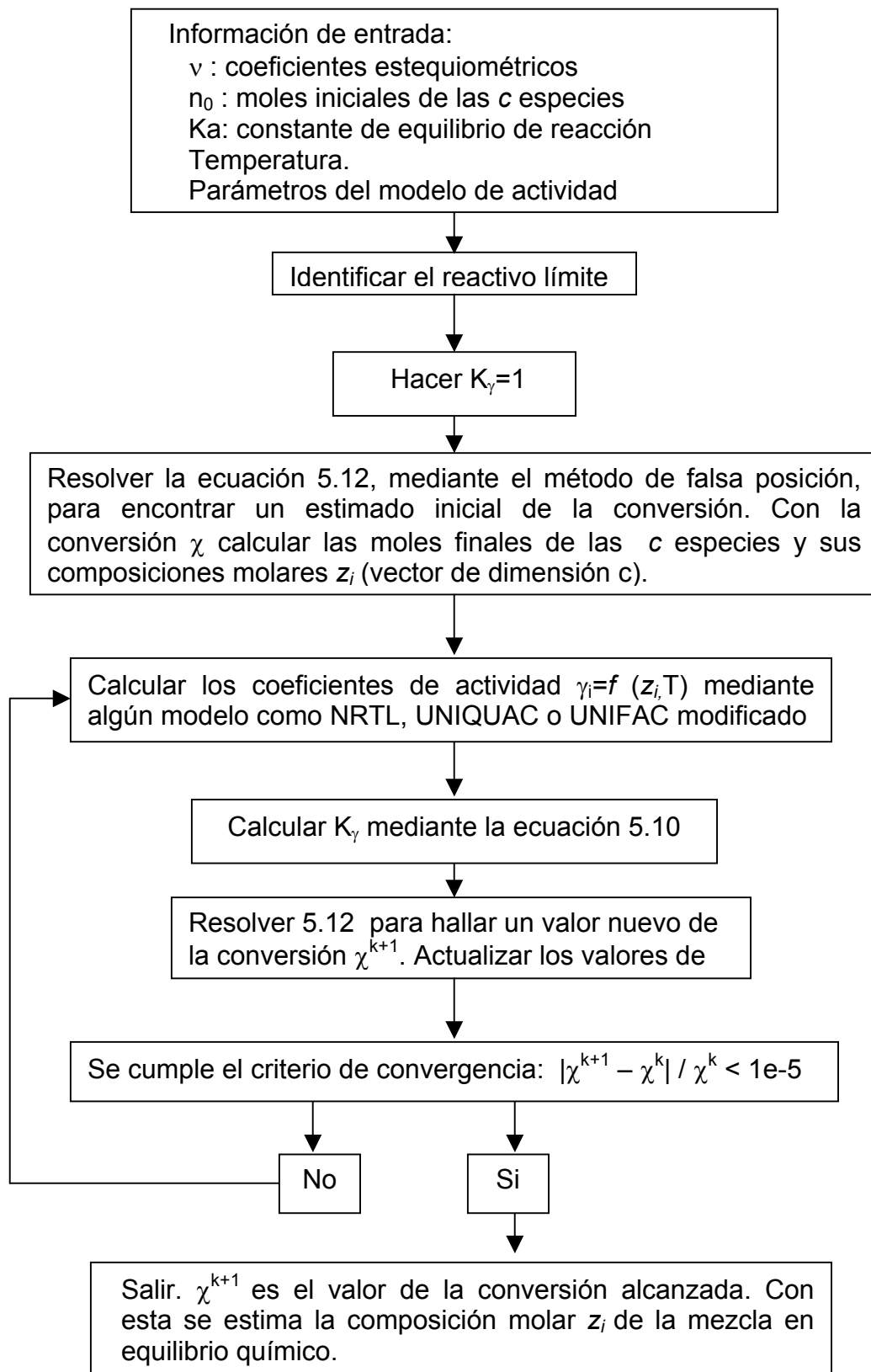
En sistemas líquidos es necesario tener en cuenta la no idealidad de esta fase mediante una propiedad como la actividad. Por esto el  $K_\gamma$  no puede aproximarse a uno.

La ecuación 5.9 se puede escribir de la forma:

$$K_\gamma K_x - K_a = 0 \quad (5.12)$$

Y resolverse mediante un método numérico como el de la falsa posición, ya que tiene la ventaja de utilizar una aproximación simple a la derivada de la función.

### 5.2.1.1 ALGORITMO PARA EL EQUILIBRIO QUÍMICO



## 5.2.2 EQUILIBRIO LÍQUIDO - LÍQUIDO

La ecuación 5.4 puede escribirse según Prausnitz (1969) en términos de la fugacidad:

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \equiv f_i^I = f_i^{II} \quad (5.13)$$

La fugacidad del componente  $i$  en una mezcla esta dada por

$$f_i = \gamma_i x_i f_i^o \quad (5.14)$$

Entonces:

$$\gamma_i^I x_i^I f_i^{oI} = \gamma_i^{II} x_i^{II} f_i^{oII} \quad (5.15)$$

$f_i^o$  es la fugacidad del componente  $i$  en estado estándar ( $T$ ,  $P=1$  atm.,  $x_i^o$ ),  $x_i$  la fracción molar del componente  $i$ , I y II indican las dos fases líquidas. En el equilibrio  $T^I = T^{II}$ , por lo cual, los estados de referencia son iguales:

$$f_i^{oI} = f_i^{oII} \quad (5.16)$$

El equilibrio de fases se representa por :

$$\gamma_i^I x_i^I = \gamma_i^{II} x_i^{II} \quad (5.17)$$

La solución del equilibrio líquido - líquido puede hacerse de manera análoga a un flash isotérmico. La alimentación cuyo flujo esta representado por  $F$  y la composición molar de sus  $c$  componentes por el vector  $z_i$ , ingresa al domo y después de una agitación en la que alcanza el equilibrio de fases, se divide en dos: el extracto (E) y el refinado (R). Asumiendo que la operación es isotérmica, la temperatura de las corrientes de salida ( $T_E$   $T_R$ ) será igual a la de alimentación ( $T_F$ ) (ver, figura 21).

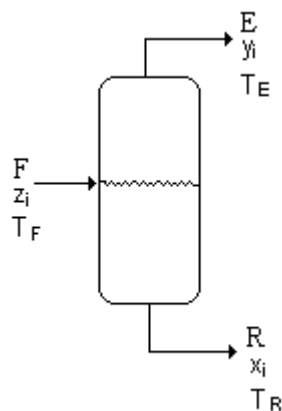


Figura 21. Equilibrio Líquido-Líquido

Además de las ecuaciones, para un esquema de separación como el de la figura 21, tenemos los balances de materia y las sumatorias,  $\mathbf{x}$  e  $\mathbf{y}$  son vectores columna de las composiciones molares de las  $c$  especies en las fases refinado y extracto respectivamente, y corresponden a  $x^{\text{II}}$  y  $x^{\text{I}}$  en la nomenclatura de las ecuaciones 5.15 a 5.17.

Balance global:

$$F = R + E \quad (5.18)$$

Balance por componente:

$$F z_i = R x_i + E y_i \quad (5.19)$$

Sumatorias:

$$\sum_{i=1}^c z_i = 1 \quad (5.20)$$

$$\sum_{i=1}^c x_i = 1 \quad (5.21)$$

$$\sum_{i=1}^c y_i = 1 \quad (5.22)$$

Haciendo  $\phi = E/F$  y aplicando el balance global en el balance por componente:

$$z_i = \phi y_i + (1-\phi) x_i \quad (5.23)$$

Según la definición del coeficiente de distribución:

$$D_i = \frac{\gamma_i^R}{\gamma_i^E} \quad (5.24)$$

$$x_i = \frac{y_i}{D_i} \quad (5.25)$$

$$y_i = \frac{z_i D_i}{1 + \phi(D_i - 1)} \quad (5.26)$$

$$\sum y_i - \sum z_i = 0 \quad (5.27)$$

A partir de las ecuaciones 5.26 y 5.27 se llega a la ecuación de recurrencia:

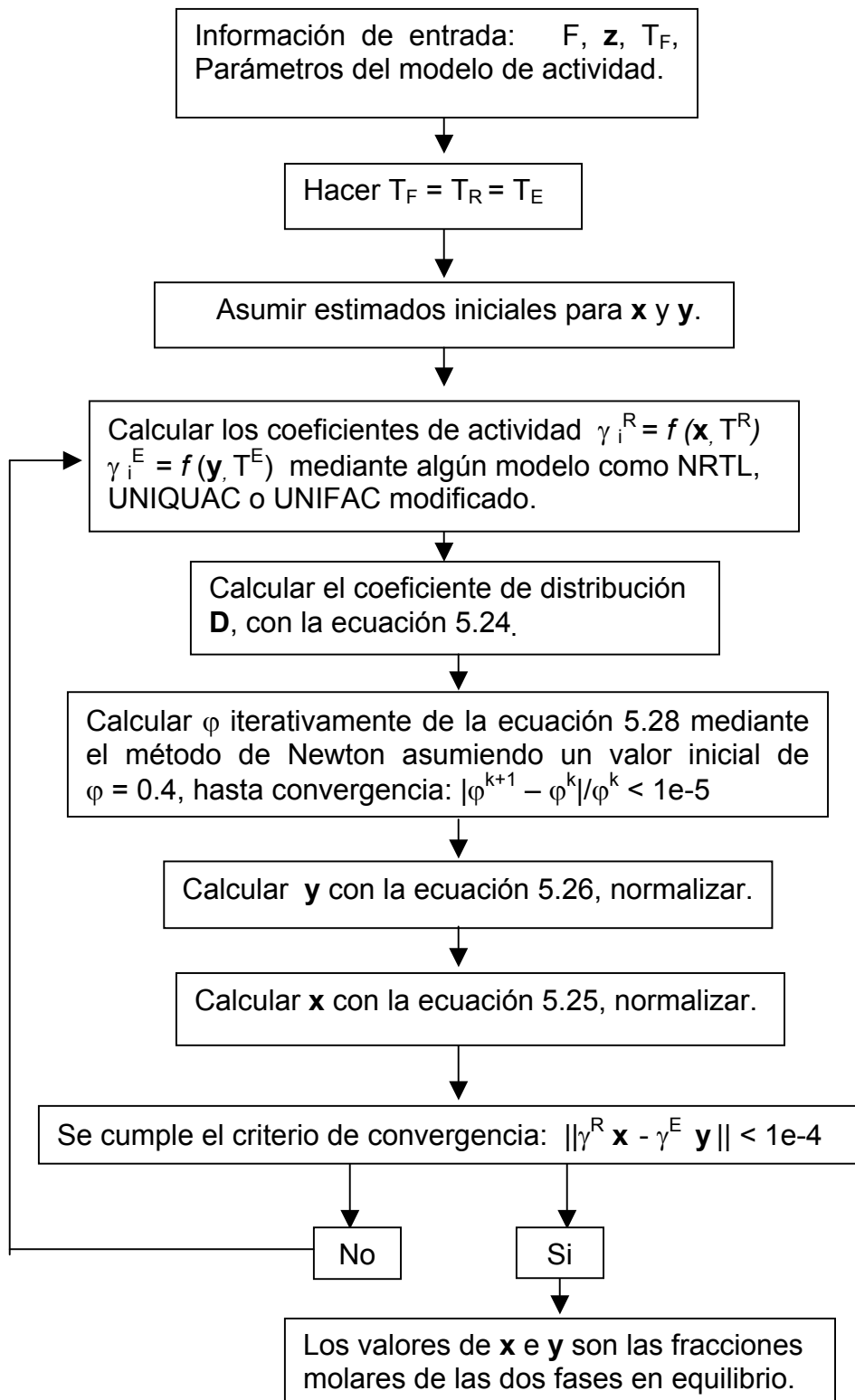
$$\sum \frac{z_i (D_i - 1)}{1 + \phi(D_i - 1)} = 0 \quad (5.28)$$

La solución de la ecuación 5.28 de manera iterativa conduce al valor  $\varphi$ , y las demás incógnitas se obtienen directamente de las ecuaciones 5.25 y 5.26. La ecuación 5.28 se soluciona por un método como falsa posición o Newton. Las iteraciones comienzan asumiendo un valor de  $\varphi$  y se alcanza suficiente precisión cuando  $|\varphi^{k+1} - \varphi^k|/\varphi^k < 1e-5$ .

En el algoritmo, los valores  $\mathbf{z}$ ,  $\mathbf{x}$ ,  $\mathbf{y}$ ,  $\mathbf{K}$  son vectores de las composiciones molares  $z$ ,  $x$  e  $y$ , y de los valores de  $D_i$ .

Para cada  $\varphi$  encontrado después de la convergencia, un nuevo grupo de valores de  $\mathbf{x}$  e  $\mathbf{y}$  se genera y es usado para calcular otro nuevo grupo de valores de  $\mathbf{D}$ . Las iteraciones en  $\mathbf{x}$  e  $\mathbf{y}$  se continúan hasta que no se note un cambio apreciable en iteraciones sucesivas.

### 5.2.2.1 ALGORITMO PARA EL EQUILIBRIO LÍQUIDO - LÍQUIDO





### 5.2.3 ALGORITMO PARA EL EQUILIBRIO LÍQUIDO - LÍQUIDO REACTIVO

Para calcular el ELLR, se empleará el modelo de equilibrio descrito anteriormente. Un sistema de  $c$  componentes con  $r$  reacciones químicas debe satisfacer las ecuaciones 5.2 a 5.5 donde las ecuaciones 5.4 y 5.5 se expresan de la forma:

$$\gamma_i^I x_i^I = \gamma_i^{II} x_i^{II} \quad i=1,2,\dots,c \quad (5.29)$$

$$Ka_m = \prod (\gamma_i x_i)^{\nu_i} \quad m=1,2,\dots,r \quad (5.30)$$

Este equilibrio al igual que el anterior se modela de forma similar a un flash de separación con reacción química donde el volumen y la intensidad de agitación son óptimos.

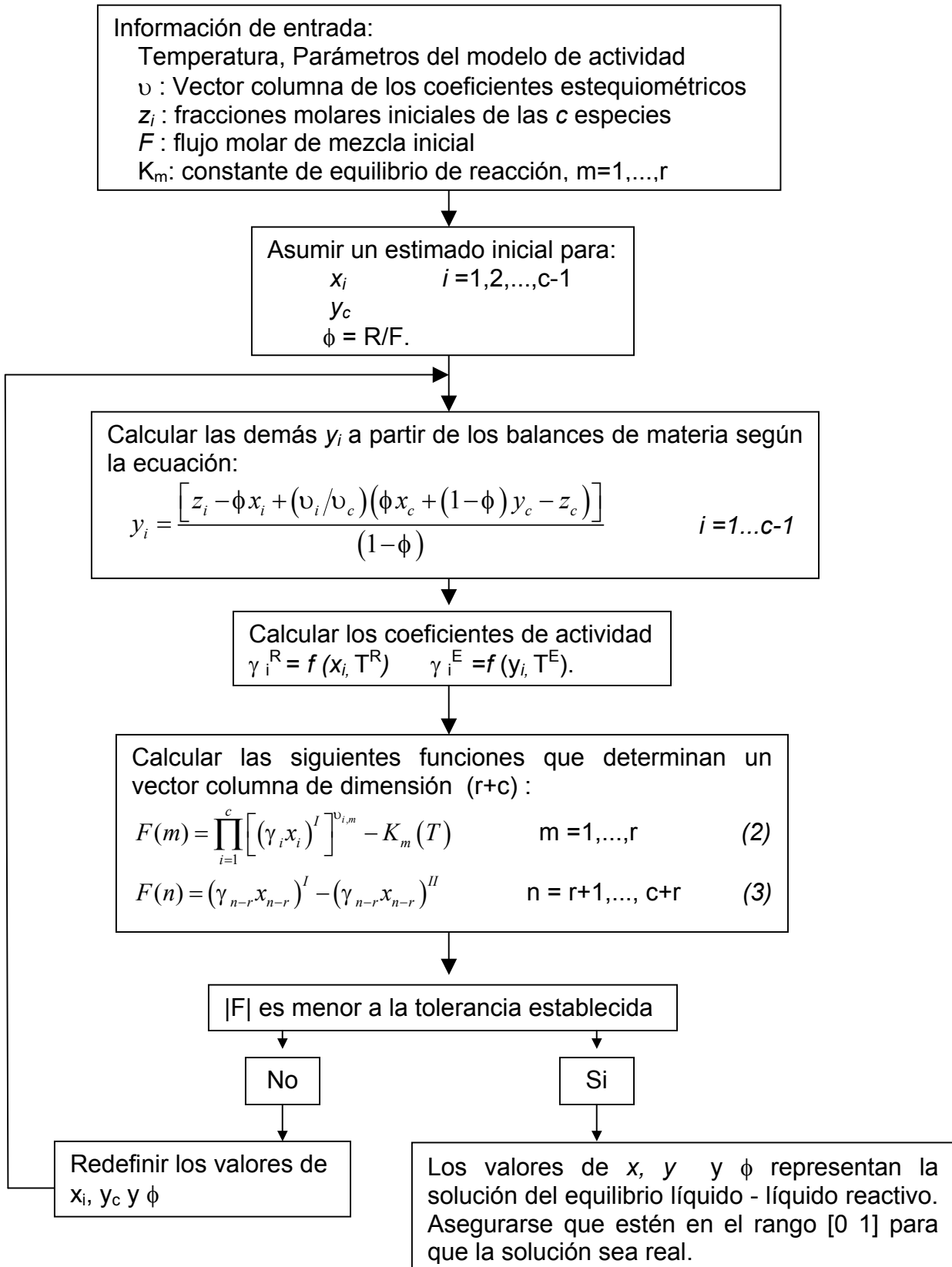
Para empezar los cálculos se asume un estimado inicial de  $x_i$  para  $i=1,2,\dots,c-1$ ;  $y_i$  para  $i=c$ , es decir  $y_c$ ; y de la relación Refinado-Alimento  $\phi = R/F$ ,  $x$  e  $y$  son vectores columna de las composiciones molares en las fases refinado y extracto respectivamente.  $R$  y  $F$  son los flujos molares de refinado y mezcla de alimentación, respectivamente. (Nótese que  $\phi$  es diferente del  $\phi = E/F$  utilizado en equilibrio líquido - líquido).

Después de calcular las funciones de recurrencia se redefinen los valores de las variables  $x_i$ ,  $y_c$  y  $\phi$ . En este paso se utiliza un método como el de Newton-Raphson para ecuaciones algebraicas acopladas [Rice, 1995] empleando diferencias finitas para aproximar la derivada parcial.

En este trabajo se utiliza UNIQUAC y NRTL para el cálculo de los coeficientes de actividad y se trabaja con valores de la constante de equilibrio no dependiente de la temperatura, con el fin de simplificar los cálculos. Esto último es válido si se asume que el proceso de reacción transcurre prácticamente de manera isotérmica ( $\Delta H_{rxn} \sim 0$ ).

Para visualizar el diagrama en composiciones transformadas es posible incluir las ecuaciones del apéndice 1 en este algoritmo, o de forma más simple emplear dichas ecuaciones después de tener las fracciones molares resultante con el algoritmo presentado.

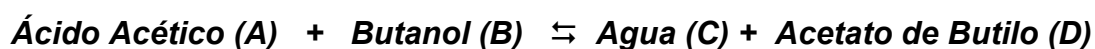
## ALGORITMO PARA EL EQUILIBRIO LÍQUIDO - LÍQUIDO REACTIVO



## 6. PRODUCCIÓN DE ACETATO DE N-BUTILO POR REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN

Los ésteres de peso molecular medio y bajo, generalmente son sintetizados en fase líquida con catalizadores ácidos homogéneos (Oleum, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, ácido *p*-Toluen Sulfónico, etc.) o heterogéneos (resinas de intercambio, zeolitas, etc.), a temperaturas moderadas (40-120 °C) y presión atmosférica. Las aplicaciones del acetato de n-butilo van desde fabricación de colorantes, bases para lacas y disolventes de pinturas hasta la industria de cosméticos, fragancias y alimentos [Orjuela, 2001].

El sistema sigue la reacción:



Es débilmente exotérmica y para efectos de cálculo no se tendrá en cuenta la transferencia de calor debida a ella.

### CARACTERIZACIÓN TERMODINÁMICA DEL SISTEMA

El sistema Acido Acético – Butanol – Agua – Acetato de Butilo, es del tipo II donde se presenta miscibilidad parcial entre los pares Agua -Acetato de Butilo y Agua - Butanol.

Para el diseño del proceso por Reacción Extractiva el modelo de actividad empleado fue NRTL con los parámetros obtenidos de ASPEN PLUS ® 11.1, presentados en la tabla 2. La figura 22 representa el equilibrio líquido – líquido (ELL) y la figura 23 la superficie de equilibrio de reacción, ambos a una temperatura de 293.15 K. La constante de equilibrio de la reacción esta reportada en la referencia [Minotti, 1998] como  $K_{eq} = 66.1$  para una temperatura de 20 C. Se trabaja con este valor no dependiente de la temperatura, con el fin de simplificar los cálculos lo cual es válido si se asume que el proceso de reacción transcurre prácticamente de manera isotérmica ( $\Delta H_{rxn} \sim 0$ ).

Tabla 2. Parámetros de la ecuación NRTL\*.

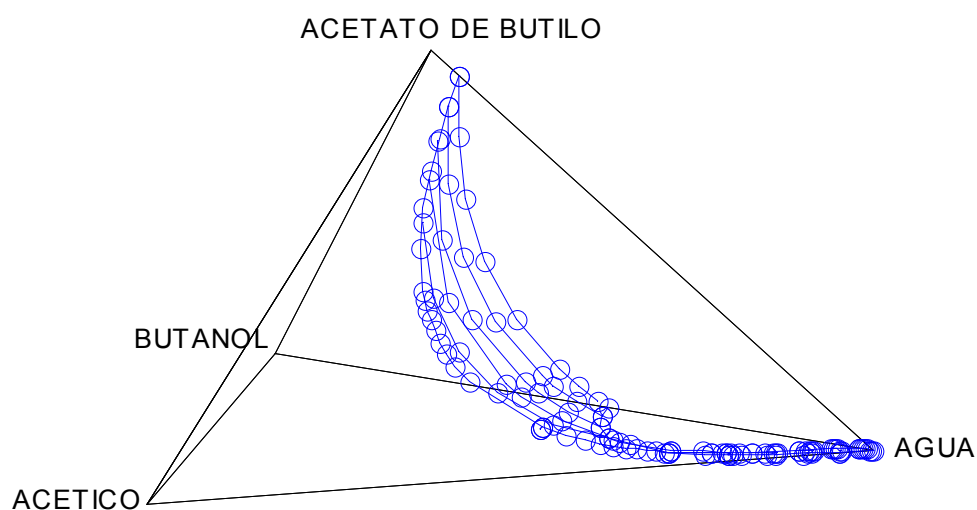
Componente i	B	D	B	B	A	A
Componente j	D	C	C	A	D	C
aij	204.2348	168.1173	0	0	-1.9763	0
aji	90.5263	147.1602	0	0	3.3293	0
bij	-9291.7021	-8343.6055	313.8322	-381.5959	609.8886	17.3333
bji	-4983.1548	-5855.2847	-40.8184	550.1623	-723.8881	261.2017
eij	-30.5804	-23.5386	0	0	0	0
eji	-12.0592	-22.1771	0	0	0	0
alfa	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3

\* T (K)  $\tau_{ij} = a_{ij} + b_{ij}/T + e_{ij} \cdot \log(T)$

Con el fin de ampliar el espectro de posibilidades de separación que se usa en este sistema, se realizó la caracterización de puntos fijos o singulares para destilación y sus temperaturas de ebullición, lo cual se presenta en la tabla 3. Los azeótropos 1, 2 y 3 son heterogéneos.

**Tabla 3. Caracterización de Puntos Fijos del Sistema [Loning , 2000. Cardona, 2001 ]  
x : composición molar.**

Tipo de Punto	Temperatura(K)	X <sub>ACETICO</sub>	X <sub>BUTANOL</sub>	X <sub>AGUA</sub>	X <sub>BUTILACETATO</sub>
Azeótropo 1	363.81	0	0.0895	0.7064	0.2041
Azeótropo 2	364.34	0	0	0.7234	0.2766
Azeótropo 3	366.11	0	0.2334	0.7666	0
Agua	373.15	0	0	1	0
Azeótropo 4	389.3	0	0.7004	0	0.2996
A. Acético	390.92	1	0	0	0
n- Butanol	391.12	0	1	0	0
Azeótropo 5	394.45	0.46	0.2	0	0.34
Azeótropo 6	395.84	0.4839	0.5161	0	0
n-Butilacetato	399.32	0	0	0	1



**Figura 22. ELL. Sistema: Ácido Acético - Butanol - Acetato de Butilo – Agua**

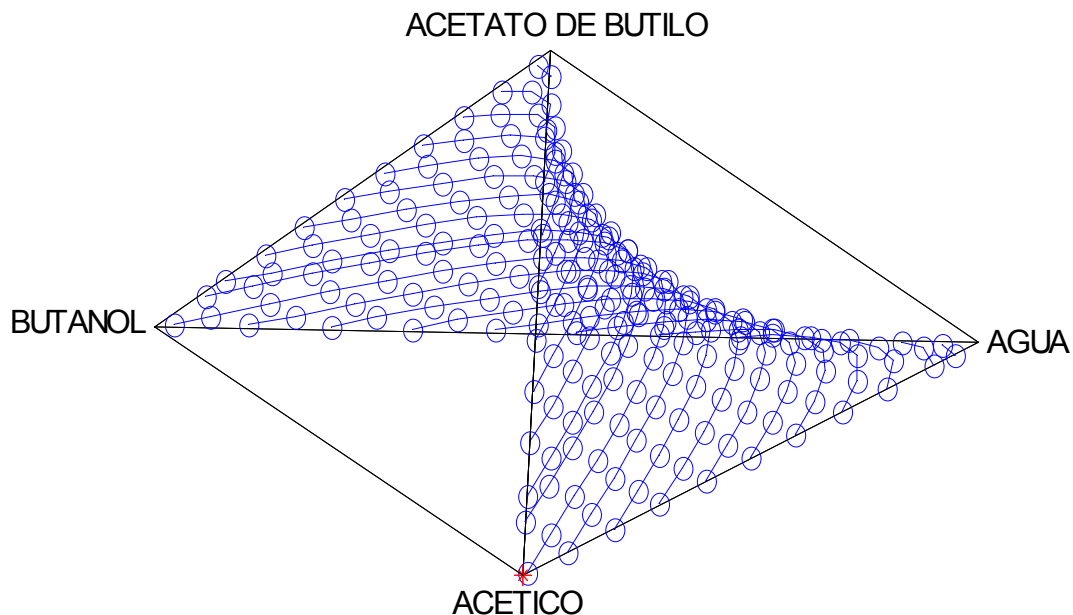
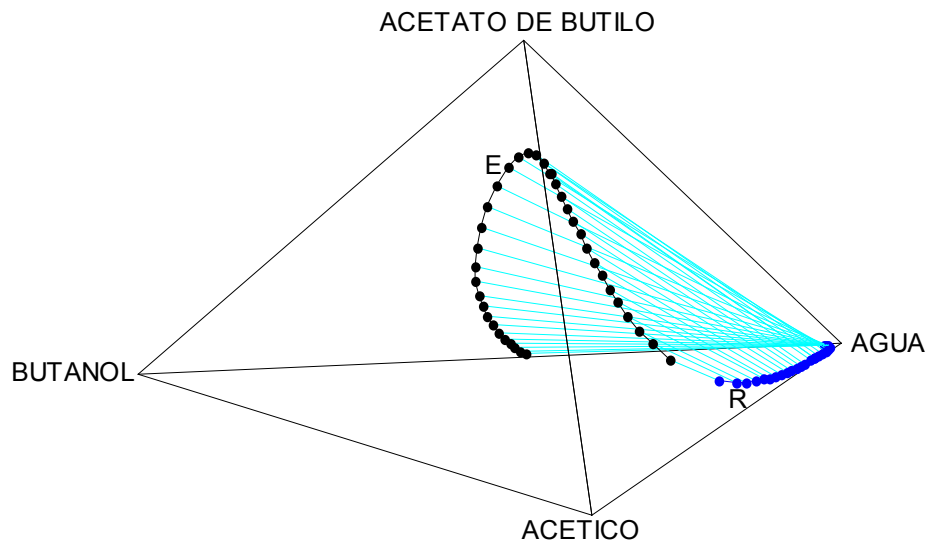


Figura 23. EQUILIBRIO QUÍMICO. Sistema:  $\text{Ácido Acético} + \text{Butanol} \rightleftharpoons \text{Acetato de Butilo} + \text{Agua}$

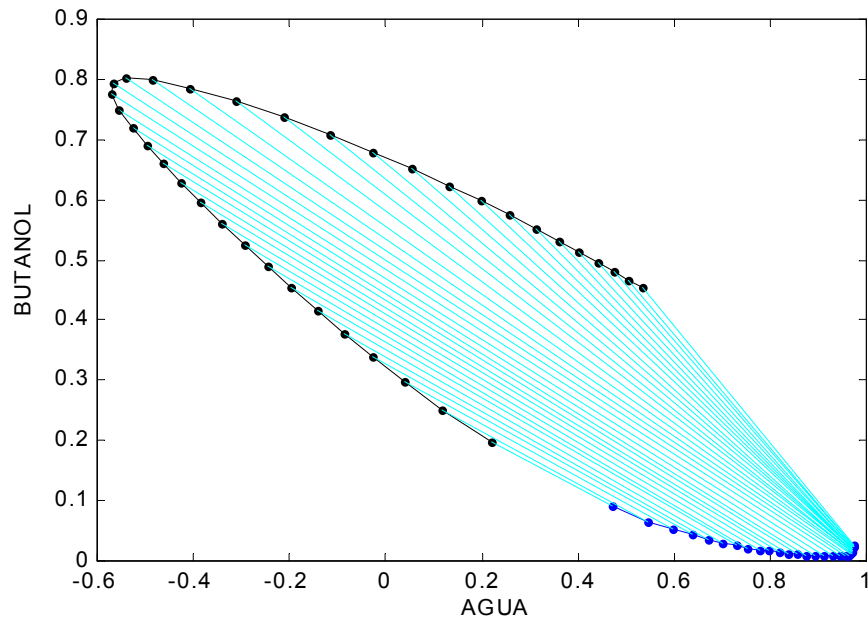
## 6.1 PROCESO SIMULTÁNEO: REACCIÓN EXTRACTIVA

Para este proceso el butanol actúa también como solvente para la extracción: “Se escoge el *Butanol* como solvente para este sistema, ya que es *parcialmente miscible con el agua* y *extrae fácilmente el butilacetato de la fase acuosa*”. Lo anterior ha sido recomendado en referencias anteriores [Minotti, 1998].

La conjugación de las figuras 22 y 23 (ELL y equilibrio químico) se presenta como el ELLR en la figura 24 donde el ELLR en coordenadas molares y la figura 25 en composiciones transformadas con Acetato de Butilo como componente de referencia, ambas a una temperatura de 293.15 K.



**Figura 24. Diagrama de ELLR.**  
**Sistema: Ácido Acético +Butanol ⇌ Acetato de Butilo +Agua**



**Figura 25. Diagrama de ELLR en composiciones transformadas.**  
**Sistema: Ácido Acético +Butanol ⇌ Acetato de Butilo +Agua**

El equilibrio químico se representa por una superficie de tipo “silla” (ver figura 23). Cada punto de composición en ella corresponde a una afinidad química igual a cero, es decir la velocidad de reacción es también cero.

En el caso del equilibrio químico y de fases simultáneos representado en la figura 24, los puntos extremos de las líneas de liga reactivas E-R indican las fases extracto y refinado en que se divide una mezcla inicial cuya composición esté en la región de dos fases.

La figura 25 es la representación del ELLR en composiciones transformadas, pero a diferencia de la figura 20, no está en coordenadas triangulares, sino en coordenadas rectangulares. Esto debido a que los cuatro componentes que forman el sistema, participan también en la reacción química y las composiciones transformadas toman entonces valores negativos, sin embargo las composiciones molares son siempre positivas.

El valor leído en el eje de las abscisas es la composición transformada de agua  $X_D$ , el de las ordenadas representa la composición transformada de butanol  $X_B$ , la composición de ácido acético es  $X_A = 1 - X_D - X_B$ . Estas son las tres composiciones transformadas independientes y para conocer los valores de las composiciones molares se emplea la ecuación 3 derivada de la definición de composición transformada (ver, apéndice 1):

$$x_i = X_i(1 - v_{TOT}^T V^{-1} x_{ref}) + v_i^T V^{-1} x_{ref} \quad i = 1, \dots, c - r \quad (6.1)$$

Que para el ejemplo tres se reduce a:

$$x_i = X_i + v_i^T x_{ref} \quad i = 1, 2, 3 \quad (6.2)$$

En la figura 25 la región delimitada es la región de dos fases, y las líneas son líneas de liga reactivas que indican las fases resultantes después que una mezcla inicial (cuya composición este en la misma línea E-R) alcance el ELLR.

## **6.2. VARIABLES DE DISEÑO**

### **6.2.1 TEMPERATURA**

Como se aprecia en las Figuras 5 a 7 el cambio en la temperatura afecta el área de heterogeneidad. En sistemas con TCD superior, el aumento en la temperatura aumenta la solubilidad mutua de los componentes reduciendo el área de inmiscibilidad. En sistemas con TCD inferior se observa el mismo comportamiento, pero al disminuir la temperatura, como es el caso del sistema n-Butanol – Agua.

Además de esto las pendientes de las líneas de interconexión también cambian con la variación de la temperatura, pero el efecto es muy dependiente de las características fisicoquímicas del sistema por lo que no se tiene una regla heurística que describa dicho cambio.

En la componente de reacción encontramos una dependencia de la velocidad específica de reacción con la temperatura. Y desde el punto de vista del equilibrio una dependencia directa de la constante de equilibrio y por ende de la conversión con la temperatura para reacciones endotérmicas; y una relación inversa para reacciones exotérmicas.

En los sistemas de RE estas características se conjugan para dar un efecto total sobre el sistema.

### **6.2.2 PRESIÓN**

Los sistemas que son de nuestro interés, y en particular el de Acetato de Butilo, son completamente líquidos, es decir que la presión externa es mayor que la presión de vapor del sistema, como se trata de sistemas inmiscibles, la presión externa no afecta significativamente la solubilidad de los líquidos y por consiguiente tampoco afecta el equilibrio líquido - líquido. Es por esta razón que no se incluyen cálculos de la presión.

### **6.2.3 RELACIÓN DE ALIMENTACIÓN (S/F)**

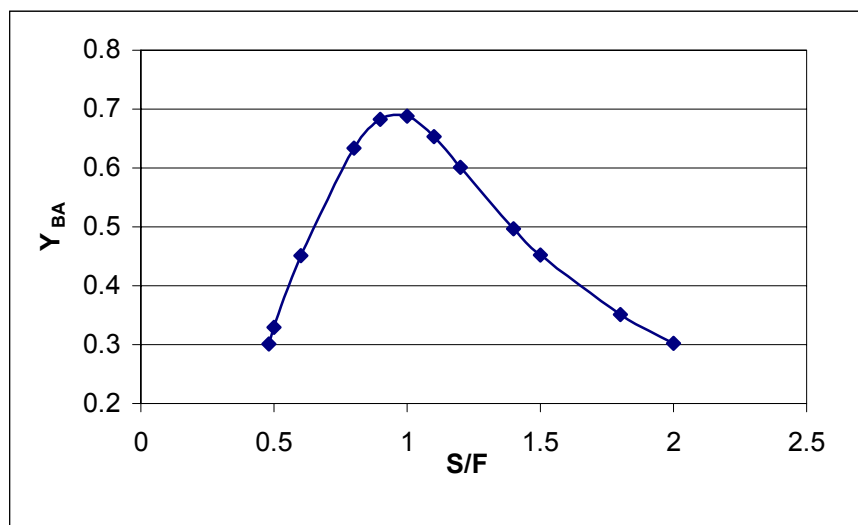
El disolvente no solo influye sobre las propiedades físicas e hidrodinámicas del sistema, sino también en la transferencia de masa y en el equilibrio de fases [Bart, 2001].

La relación flujo (molar) de solvente a flujo (molar) de Ácido acético S/F influye en gran medida en la composición de las fases en equilibrio (extracto y refinado). Para el proceso de obtención de butilacetato la variable más crítica es la composición de Acetato de Butilo en el extracto (ver, figura 26), esto debido al comportamiento del ELLR.



Como se puede deducir de la figura 26 la mayor fracción de acetato de butilo se da para una relación S/F de 1. Este grado de separación afecta también la conversión de equilibrio, el efecto se visualiza en la figura 27. Para una temperatura de operación de 20°C, el límite superior de el parámetro S/F para este sistema de es 2, el límite inferior es 0.48. Por encima y por debajo de estos valores, respectivamente, no se llega a la región de dos fases del ELLR. Estos puntos límite se muestran también en la figura 28 (para visualizar el límite inferior se muestra un valor aproximado de 0.5).

Es posible tomar una relación S/F que se salga de estos límites, pero en el equilibrio (ELLR) se dará solo una fase con composición correspondiente al equilibrio de reacción únicamente, por lo cual en estas condiciones no es posible la extracción líquido-líquido. Es necesario operar el Reactor Extractor en la región de dos fases para que se pueda dar la separación in situ.



**Figura 26. Influencia de la Relación de alimentación (S/F) sobre la fracción de Butilacetato en el extracto (Y<sub>BA</sub>).**

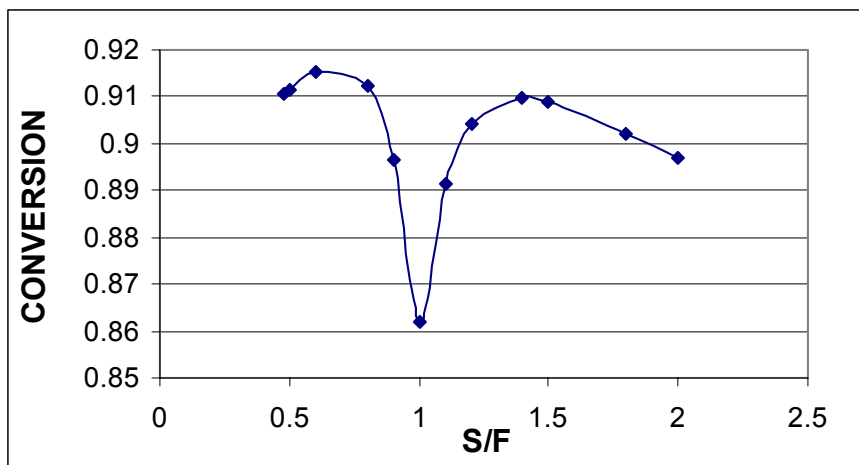


Figura 27. Efecto de la Relación de alimentación (S/F) sobre la conversión de equilibrio.

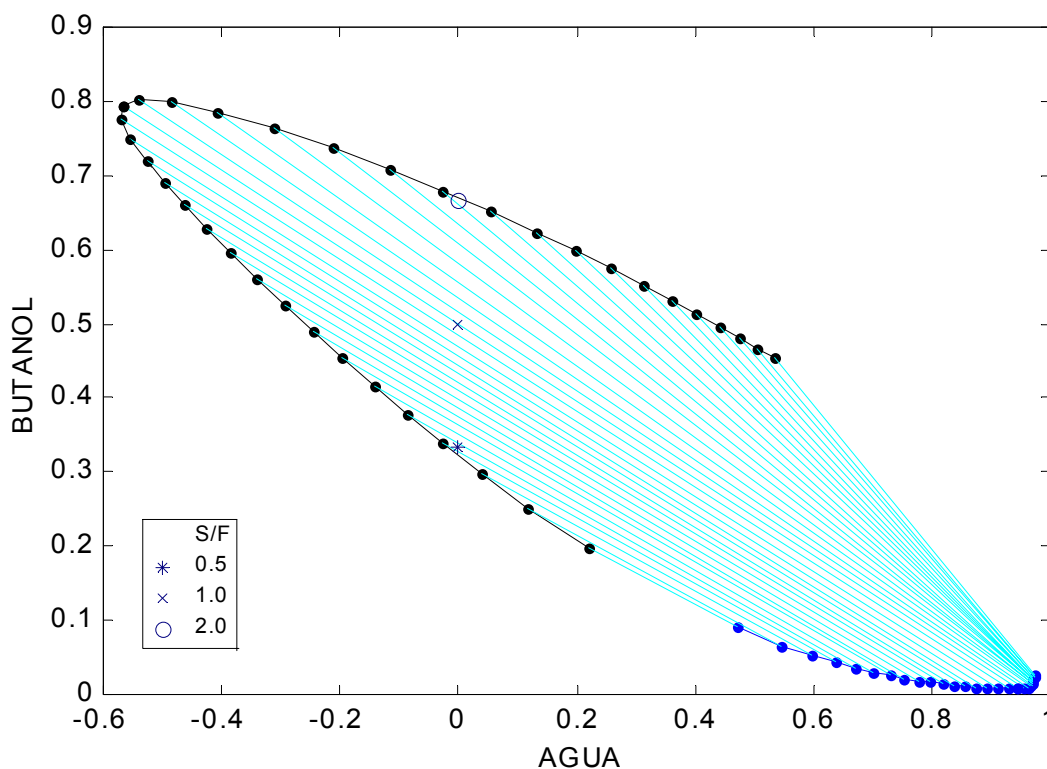


Figura 28. Diagrama de ELLR en composiciones transformadas  
 Sistema:  $\text{Ácido Acético} + \text{Butanol} \rightleftharpoons \text{Acetato de Butilo} + \text{Agua}$

La máxima fracción de Butilacetato en el extracto ( $Y_{BA}=0.6882$ ) se da para una relación S/F de 1, es un valor alto comparado con el obtenido por el proceso convencional en la etapa de reacción ( $Y_{BA}=0.28$ ), sin embargo esta por debajo de la especificación comercial de pureza del butilacetato (aprox. 98%), por lo cual para el proceso de Reacción Extractiva sería necesaria la etapa de separación. Debido a esto la variable a optimizar pasa de ser la pureza ( $Y_{BA}$  obtenido en el reactor-extractor) a ser la conversión. La máxima conversión alcanzada (0.9154) se da para una relación S/F de 0.6, pero como el solvente (Butanol) también es un reactivo, es necesario que esté en exceso. El valor S/F mayor a 1 que representa mayor conversión es **1.4** (conversión: 0.91) y se escoge como parámetro de operación del proceso de Reacción Extractiva.

#### **6.2.4 AGITACIÓN**

La agitación incide en gran medida en la transferencia de masa, por lo que esta repercute tanto en el avance de la reacción como en el desarrollo de las dos fases líquidas. El análisis de esta variable debe hacerse de forma experimental, por lo que mas adelante se presentan los experimentos básicos para determinar la influencia de esta variable sobre la conversión alcanzada.

Variables como tiempo de residencia, parámetros de dispersión o de dimensionamiento del equipo, deben ser analizados con modelos y experimentos que contemplen la transferencia de masa, que no fueron objetivos específicos de este trabajo.

### 6.3. ESQUEMA TECNOLÓGICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACETATO DE BUTILO

Tomando el flujo de alimentación total al reactor-extractor como 150 lbmol/h (para establecer la misma base de cálculo que se tiene en el proceso convencional) y la relación de alimentación Butanol - Ácido Acético igual a 1.4, se tiene (ver, figura 29):

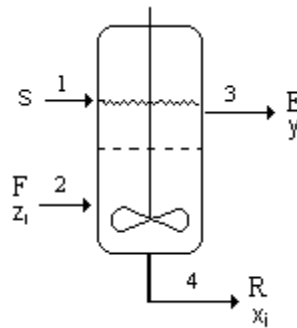


Figura 29. Reactor Extractor de una etapa

Los cálculos para un sistema de una sola etapa, fueron realizados según el algoritmo de ELLR planteado anteriormente y los resultados se presentan en la tabla 3a (x es composición molar). Este cálculo es básico y atiende a dos suposiciones fundamentales de un modelo de equilibrio: Velocidad de agitación y volumen de proceso óptimos para las componentes de reacción y separación. Es decir que este sistema se asemeja a un flash de separación con reacción química y tiene características muy semejantes al flash que para destilación reactiva origina el concepto de líneas de destilación reactivas [Cardona, 2002].

La conversión total alcanzada con este proceso llegando al ELLR es de 0.91 un 10.6 % mayor a la conversión de equilibrio químico (0.823) y un 60% mayor a la conversión alcanzada en el reactor PBR del proceso convencional (0.57).

Tabla 3a. Reacción Extractiva. Una etapa

Corriente	1	2	3	4
Temperatura (C)	20	20	20	20
Flujo (lbmol/h)	62.55	87.45	114.285	35.715
X <sub>ACETICO</sub>	1	0	0.0441	0.0165
X <sub>BUTANOL</sub>	0	1	0.2632	0.012
X <sub>AGUA</sub>	0	0	0.1955	0.9702
X <sub>BUTILACETATO</sub>	0	0	0.4973	0.0013

## 7. TRAYECTORIA DE LOS PROCESOS REACCIÓN EXTRACCIÓN

### 7.1 TRAYECTORIA BASADA EN EL EQUILIBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO REACTIVO

En el intento de explicar el fenómeno simultáneo de la Reacción Extractiva, a partir de sus componentes individuales, se traza una trayectoria hipotética del proceso desde el punto de vista estático según la cual, para una mezcla inicial  $z_F$  se da primero la reacción hasta alcanzar el equilibrio (ver, figura 30 ), luego, la corriente resultante (2) se separa en las fases extracto y refinado (3 y 4), ambas fases contienen los reactivos y aun poseen fuerza guía para la reacción, después de la cual las corrientes efluentes (5 y 6) de los reactores se mezclan, agitándose hasta llegar al equilibrio (7), y se deja en reposo para que se separe en las fases conjugadas (8 y 9) y así sucesivamente hasta llegar a mezclas que no tengan fuerza motriz para continuar la reacción.

Se analizaron, por métodos de simulación, las corrientes 7, 12 y 17 correspondientes a la figura 30 y se encontró que no tienen fuerza motriz para continuar la reacción, por lo cual se asegura que en estos puntos la separación de fases es la operación dominante.

La trayectoria explica una de las líneas de liga reactivas que componen el diagrama de fase con reacción química, es decir una etapa ideal de un Reactor Extractivo Multietapa (REME). La connotación *ideal* se refiere a que las corrientes de salida (dos fases líquidas) se encuentran en equilibrio químico y de fases simultáneo.

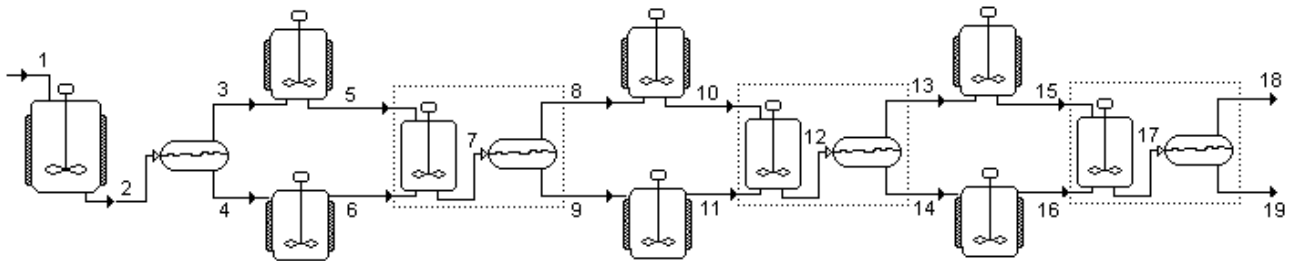
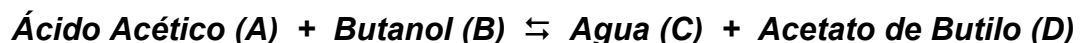


Figura 30. Descripción esquemática de la trayectoria

La trayectoria se ilustra en el proceso de esterificación del ácido acético a acetato de butilo, partiendo de la representación del Equilibrio Líquido-Líquido Reactivo (ver, figura 24). El sistema presenta inmiscibilidad parcial entre Acetato de Butilo – Agua y Agua – Butanol y sigue la reacción:



Partiendo de una mezcla Ácido Acético – Butanol (ver figura 30), con concentración molar 0.4 y 0.6 respectivamente (1), en un proceso isotérmico a  $T= 293.15 \text{ K}$ , se llega al punto 2 de equilibrio de reacción, la cual se separa en extracto y refinado (3 y 4) el extracto en 3 reacciona hasta alcanzar el equilibrio en 5, de manera análoga, el refinado 4, alcanza el punto 6. Las corrientes 5 y 6 se mezclan para dar 7. El proceso continúa

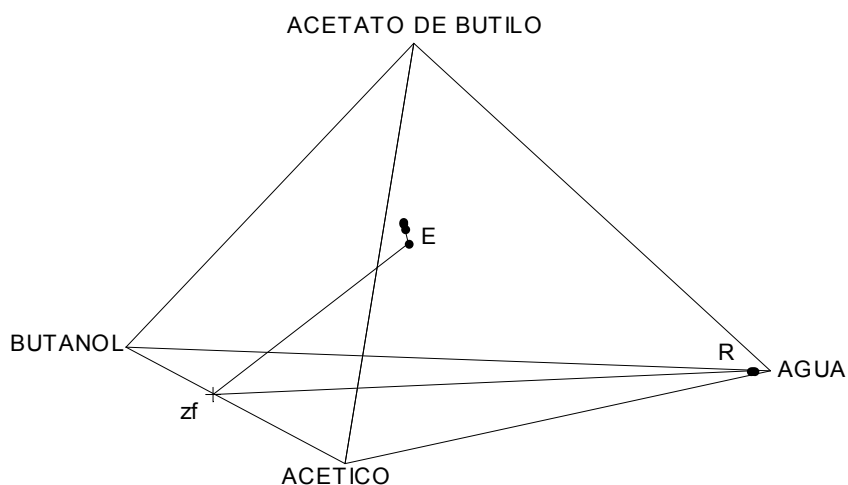
hasta dar finalmente el extracto (18) y el refinado (19), y una conversión global de 0.905. Las composiciones de la trayectoria se reportan en la tabla 4 y las composiciones de extracto E y refinado R conforman las trayectorias de la figura 31. Mediante esta trayectoria se llega prácticamente a los mismos resultados (con un margen de error de 0.0016) obtenidos con el algoritmo del equilibrio líquido - líquido reactivo presentado.

Es importante anotar que el proceso representado en la figura 30, es una buena aproximación a una torre de extracción reactiva con flujos en paralelo. Esto es fundamental desde el punto de vista conceptual para no contradecir la naturaleza simultánea del proceso, es decir, la reacción y la separación se dan en un mismo aparato.

Mediante esta trayectoria supuesta se puede explicar la SINERGIA que acompaña el proceso simultáneo Reacción Extracción, diciendo que la operación de extracción provee la fuerza guía para la reacción y esta a su vez provee la fuerza guía para la separación, ya que ambas componentes desplazan la mezcla fuera de los límites que impone tanto el equilibrio de reacción como el equilibrio de fases.

**Tabla 4. Composiciones molares (x) y flujos de la trayectoria basada en el Equilibrio Líquido - Líquido Reactivo según Figura 30**

Corriente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Flujo kmol/h	1.00	1.00	0.87	0.13	1.00	1.00	1.00	0.83	0.17	1.00	1.00	1.00	0.81	0.19	1.00	1.00	1.00	0.81	0.19
$x_A$	0.40	0.06	0.07	0.02	0.05	0.02	0.05	0.05	0.02	0.05	0.02	0.04	0.05	0.02	0.04	0.02	0.04	0.04	0.02
$x_B$	0.60	0.26	0.30	0.01	0.28	0.01	0.25	0.30	0.01	0.29	0.01	0.24	0.29	0.01	0.29	0.01	0.24	0.29	0.01
$x_C$	0	0.34	0.24	0.96	0.26	0.96	0.35	0.23	0.97	0.23	0.97	0.36	0.22	0.97	0.22	0.97	0.36	0.22	0.97
$x_d$	0	0.34	0.39	0	0.40	0.01	0.35	0.43	0	0.43	0	0.36	0.44	0	0.45	0	0.36	0.45	0
Conversión	0	0.84			0.87	0.95	0.88			0.89	0.96	0.90			0.89	0.96	0.905		



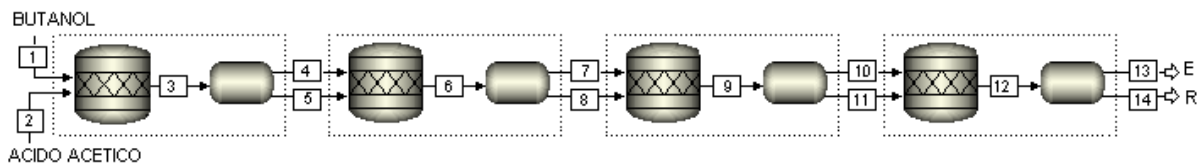
**Figura 31. Trayectoria basada en Equilibrio Líquido - Líquido Reactivo**

## 7.2 TRAYECTORIA 2: BASADA SOLO EN EL ALCANCE DEL EQUILIBRIO LIQUIDO- LIQUIDO

Dada la posibilidad de que el equilibrio químico no pueda alcanzarse en todas las etapas del proceso, se plantea otra trayectoria en la cual se restringe la conversión alcanzada en los reactores. Esta trayectoria a diferencia de la anterior, no explica una etapa del proceso, ya que por no alcanzar el equilibrio químico no satisface las características de etapa ideal (modelo de equilibrio).

El proceso se simuló en ASPEN PLUS como una serie de reactores estequiométricos y decantadores en paralelo (ver, figura 32). Para una relación inicial ácido acético – butanol con concentración molar 0.4 y 0.6 respectivamente, la conversión mínima con la que se llega a la región de equilibrio líquido-líquido es de 0.73 y la conversión alcanzada en el ELLR es de 0.9088, por esto la conversión especificada en los reactores debe estar en este rango de tal forma que la componente de equilibrio líquido-líquido esté presente. Para esta simulación se especifica un valor de conversión global de 0.9088, que corresponde a un avance total de 0.3635 Kmol/h, el cual se divide igualmente para cada uno de los reactores de la cascada. Los valores de las composiciones y los flujos se presentan en la tabla 5.

Las trayectorias presentadas en la figura 33 son la representación de las composiciones de extractos, refinados y de las corrientes de salida de los reactores.



**Figura 32. Descripción esquemática de la trayectoria basada en el alcance del equilibrio líquido-líquido**

**Tabla 5. Composiciones y flujos de la trayectoria basada en el alcance del equilibrio líquido-líquido según figura 32**

Corriente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Flujo Kmol/h	0.4	0.6	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	0.80	0.20
$x_A$	1	0	0.31	0.31	0	0.22	0.22	0	0.13	0.13	0	0.04	0.04	0.01
$x_B$	0	1	0.51	0.51	0	0.42	0.42	0	0.33	0.33	0	0.24	0.29	0.01
$x_C$	0	0	0.09	0.09	0	0.18	0.18	0	0.27	0.27	0	0.36	0.21	0.97
$x_D$	0	0	0.09	0.09	0	0.18	0.18	0	0.27	0.27	0	0.36	0.45	0.00

La conversión alcanzada en la tercer etapa es de 0.681, por eso hasta ese punto no se ha dado ELL y por lo tanto el efluente de los decantadores está conformado solo por una fase. Para la cuarta etapa se alcanza la conversión de ELLR y los flujos de Extracto (13) y Refinado (14) concuerdan con los obtenidos según la trayectoria 1.

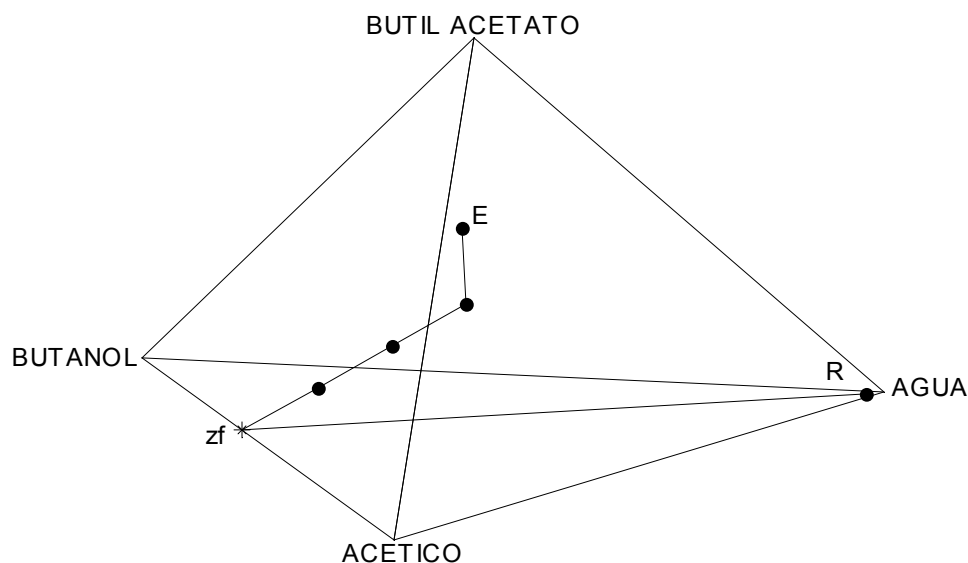


Figura 33. Trayectoria basada en el alcance del Equilibrio Líquido-Líquido

### 7.3 TRAYECTORIA TENTATIVA CUALITATIVA DEL PROCESO

En un reactor convencional la conversión de equilibrio para la mezcla inicial Ácido Acético – Butanol con composiciones molares 0.4 – 0.6 respectivamente, es de 0.84. Como se mencionó anteriormente, las trayectorias 1 y 2 llegan a valores casi idénticos que el algoritmo riguroso para el cálculo de dicho equilibrio, con el cual se obtiene una conversión global de 0.9088.

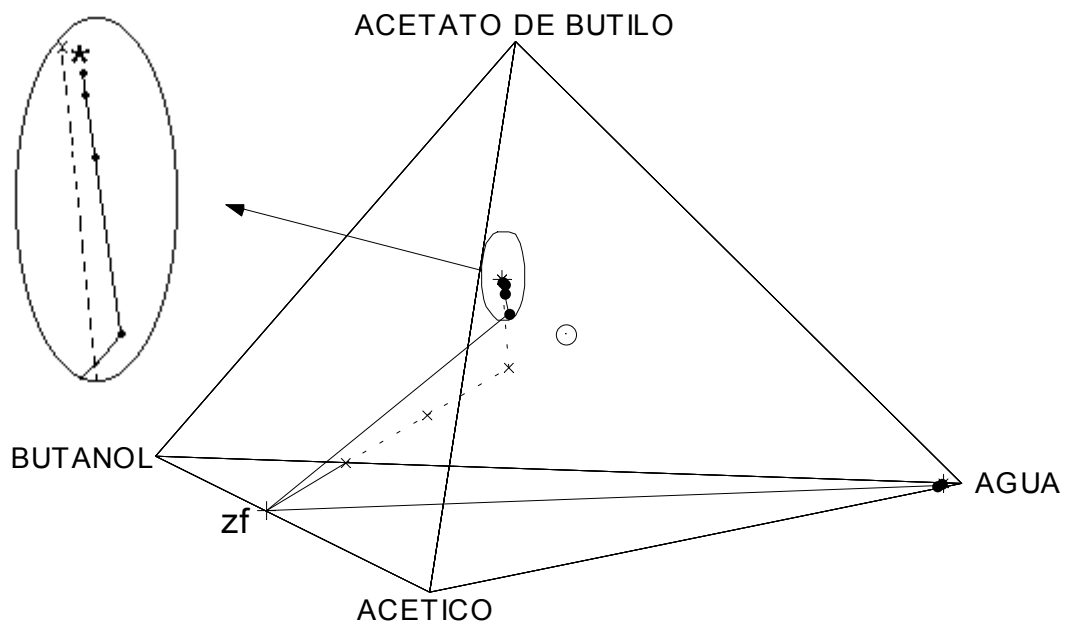
La forma de la trayectoria de extracto basada en el equilibrio líquido-líquido (trayectoria 2) en los puntos intermedios, difiere de la trayectoria 1 (ver figura 34), debido a que la conversión en los reactores de la trayectoria 2 es limitada a un valor menor que la conversión especificada en la trayectoria 1 (conversión de equilibrio químico). Sin embargo la tendencia de la trayectoria y su punto final coinciden para ambos enfoques, a partir de lo cual se puede generar una trayectoria tentativa cualitativa para los procesos de Reacción Extracción.

Para el tipo de sistemas en los cuales una de las fases (en este caso específico el refinado, figuras 24 y 25) generadas por el ELLR está concentrada en un pequeño espacio del simplex concentracional se concluye que la trayectoria que interesa es la de la otra fase porque el amplio rango en el que puede encontrarse el punto final de la trayectoria, determinará el efecto de la realización simultánea de los dos procesos y además da posibilidades de manipular variables como relación de alimentación para optimizar el proceso. Esta trayectoria cualitativa empezará en el punto de mezcla alimentada al reactor-extractor (según la relación S/F), continuará hacia el equilibrio de reacción que corresponde a la mezcla inicial y luego hacia la fase referida (ver figura 35).



La trayectoria para la fase, que en este caso corresponde al refinado, parte de la mezcla inicial y continúa hacia refinado (ver figura 35). En el caso específico de la producción de Acetato de Butilo, la trayectoria de refinado indica que el agua es un componente fácilmente separable. En caso un caso análogo en el que el producto principal tenga este comportamiento (el del agua) la separación sería muy fácil y se obtendría un producto con alta pureza, sin embargo hay que considerar la trayectoria de la segunda fase porque las dos son las que definen la conversión extra que logro con el proceso simultáneo por encima de la conversión del proceso convencional.

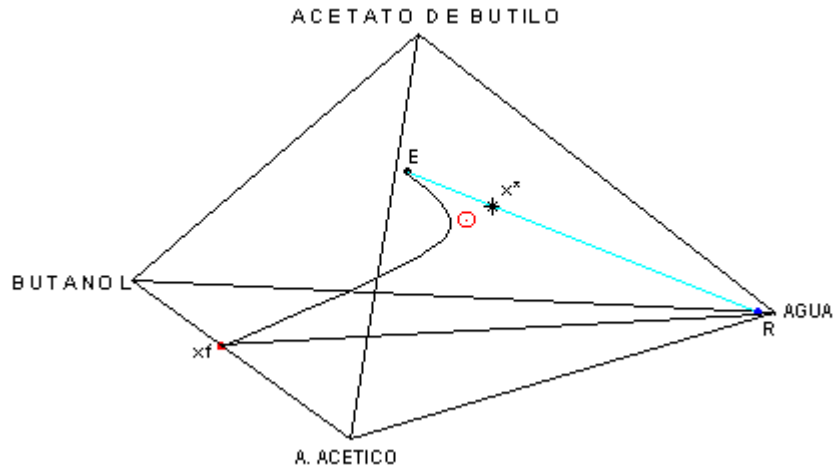
Generar la trayectoria tentativa de manera cualitativa tiene los mismos inconvenientes que el método general de análisis de procesos y requiere información acerca de la tendencia del ELL. Para procesos donde la interacción entre el equilibrio químico y el ELL tienen el comportamiento del sistema de producción de Acetato de Butilo, la trayectoria determinante es la del Extracto y va desde la mezcla inicial hasta el equilibrio de reacción y luego hacia el Acetato de Butilo (Extracto).



**Figura 34. Comparación de las trayectorias**

o	Conversión de equilibrio alcanzada en un reactor convencional.
—	Composiciones de Extractos y Refinados calculadas mediante la Trayectoria 1 basada en Equilibrio Líquido-Líquido Reactivo.
*	Composiciones de las corrientes Extracto y Refinado resultantes de un reactor extractor IDEAL (una etapa) calculadas mediante el algoritmo del Equilibrio Líquido - Líquido Reactivo
---x---	Composiciones de Extractos calculadas mediante la Trayectoria 2 basada en Equilibrio Líquido - Líquido

## 7.4 INCREMENTO EN LA CONVERSIÓN



**Figura 35 . Trayectorias Tentativas Cualitativas e Incremento en la conversión para el proceso de producción de Acetato de Butilo por Reacción Extractiva**

\_\_\_\_\_ Trayectorias tentativas cualitativas  
 x<sub>f</sub>: mezcla inicial      x\*: mezcla pseudo inicial  
 ○  $\chi_{EQ} = 0.8233$       \*  $\chi_{RE} = 0.9097$

Mezcla inicial se define [Pisarenko, 2001] como una mezcla virtual de todas las corrientes que se alimentan al Reactor-Extractor.

Mezcla pseudo inicial corresponde a la mezcla virtual de las corrientes de salida del Reactor-Extractor y proporciona la conversión global alcanzada por el proceso.

En la figura 35 se muestra el incremento del 10.5% en la conversión alcanzada en el proceso de Reacción Extractiva sobre la conversión de equilibrio correspondiente a la mezcla inicial.

## **8. COMPARACIÓN DEL POTENCIAL DE GENERACIÓN DE IMPACTO AMBIENTAL PARA LA PRODUCCIÓN DE ACETATO DE BUTILO**

El potencial de impacto ambiental de una cantidad dada de materia o energía se define como el efecto que esta tendría sobre el ambiente si ellos fueran a ser emitidos por el proceso. El algoritmo WAR (Waste Reduction Algorithm) es una herramienta utilizada para definir la compatibilidad ambiental un proceso. Este algoritmo está disponible como programa de propiedad de la EPA (Environmental Pollution Agency. USA) y está en proceso de evaluación y correcciones por parte del Grupo de Investigación en Destilación Reactiva.

Este algoritmo tiene ciertas categorías de impacto ambiental que se miden en unidades de potencial de impacto ambiental por hora (PEI/h). La definición de cada una de las categorías y el manejo del algoritmo se exponen en la referencia [Marulanda, 2002].

### **8 .1 PROCESO CONVENCIONAL**

Con el objetivo de analizar el estudio integral de conveniencia del proceso por Reacción Extractiva, se tomará como base de comparación el proceso convencional expuesto en la referencia [Marulanda, 2002]. En el se presenta la simulación del proceso convencional de producción de acetato de n-butilo por esterificación.

Se emplea un reactor PBR empacado con resina polimérica Amberlyst 15 de Rohm and Hass, adiabático con un rango de temperatura de operación de 363 a 383 K, temperatura inferior a la de desactivación del catalizador (393.15 K). La conversión alcanzada en el reactor es de 0.5715. Las especificaciones del reactor y del catalizador se presentan en la tabla 6.

La separación de la mezcla resultante (150 lbmol/h), se practica por medio de destilación convencional en cuatro torres, la primera tiene como producto de fondos una mezcla Ácido acético-Butanol-Butilacetato (0.346-0.327-0.326 composición molar) y de cima el azeótropo heterogéneo Butanol – Butilacetato – Agua. Con esta configuración el flujo de fondos es de 91.01 lbmol/h, conteniendo aproximadamente 29.7 lbmol/h de Butilacetato, por lo cual la recuperación de este es indispensable. Para evitar tratar esta mezcla que es demasiado compleja, se opta por incrementar el flujo de destilado, para lo cual se incrementa la concentración de agua ingresando un flujo de 105.3 lbmol/h, pero esto incrementa la cantidad de agua residual y por ende el potencial de impacto ambiental generado. De esta forma la corriente de fondos obtenida está exenta de agua y butilacetato.

**Tabla 6. Especificaciones del Reactor y Catalizador**

<b>ESPECIFICACIONES REACTOR PBR</b>	
Longitud	1 m
Profundidad del lecho	0.8 m
Diámetro interno de tubo	1.4 pulg.
Numero de Tubos	15
Pérdida de presión	0.8737 atm
Presión de alimentación	2 atm
Flujo de alimentación	150 lbmol/h
Relación de alimentación Butanol / Ácido acético	1.0408 molar
Temperatura de alimentación	363 K
Temperatura de productos	383 K
<b>ESPECIFICACIONES DEL CATALIZADOR AMBERLYST 15</b>	
Diámetro de partícula del catalizador	1.2 mm
Densidad Aparente	770 g/l
Concentración de sitios ácidos	4.9 meq / g

El producto de cima obtenido en la primera torre sigue siendo el azeótropo homogéneo cual se separa por decantación en dos fases: Refinado con una composición molar de agua de 0.995 y Extracto con composiciones molares de Butanol, Butilacetato y Agua de 0.22, 0.55, 0.23 respectivamente. Este se lleva a una segunda torre de destilación donde el producto de fondos es Butilacetato en concentración molar de 0.983 y el resto butanol. El destilado esta compuesto por Butanol y Agua y trazas de Butilacetato y Ácido acético. Este se separa por medio de dos torres de agotamiento y un decantador ya que la mezcla es parcialmente miscible. Sin embargo, como en el esquema tecnológico de la Reacción Extractiva no se toma en cuenta la separación del sistema butanol-agua, para facilitar las comparaciones, solo se tomará el esquema de separación convencional como las dos primeras torres ya descritas (ver, figura 36).

**Tabla 7. Especificaciones de las columnas de destilación del proceso convencional**

<b>Columna de destilación</b>	<b>N° 1</b>	<b>N° 2</b>
Número de etapas	50	60
Etapas de alimentación	30	46
Etapas de alimentación de agua	10	---
Relación de Reflujo	3	4.5
Consumo energético del condensador (Btu/h)	-13.050.000	-3.957.000
Consumo energético del rehervidor (Btu/h)	11.730.000	4.354.000

Tabla 8. Reporte de Flujos para el esquema de la Figura 36.

Corriente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Temperatura (°C)	15	15	109.85	30	117.67	62.04	15	15	15	125.09	17.16
Flujo (Lbmol/h)	150	150	150	105.3	48.41	206.90	206.90	76.15	130.75	41.15	35
X <sub>ACETICO</sub>	0.49	0.49	0.21	0	0.65	4e-5	4e-5	8.7e-5	1e-5	0	1.89e-4
X <sub>BUTANOL</sub>	0.51	0.51	0.23	0	0.35	0.085	0.085	0.22	0.00029	0.017	0.4677
X <sub>AGUA</sub>	0	0	0.28	1	0	0.712	0.712	0.23	0.995	0	0.489
X <sub>BUTILACETATO</sub>	0	0	0.28	0	0	0.203	0.203	0.55	0.0039	0.983	0.043

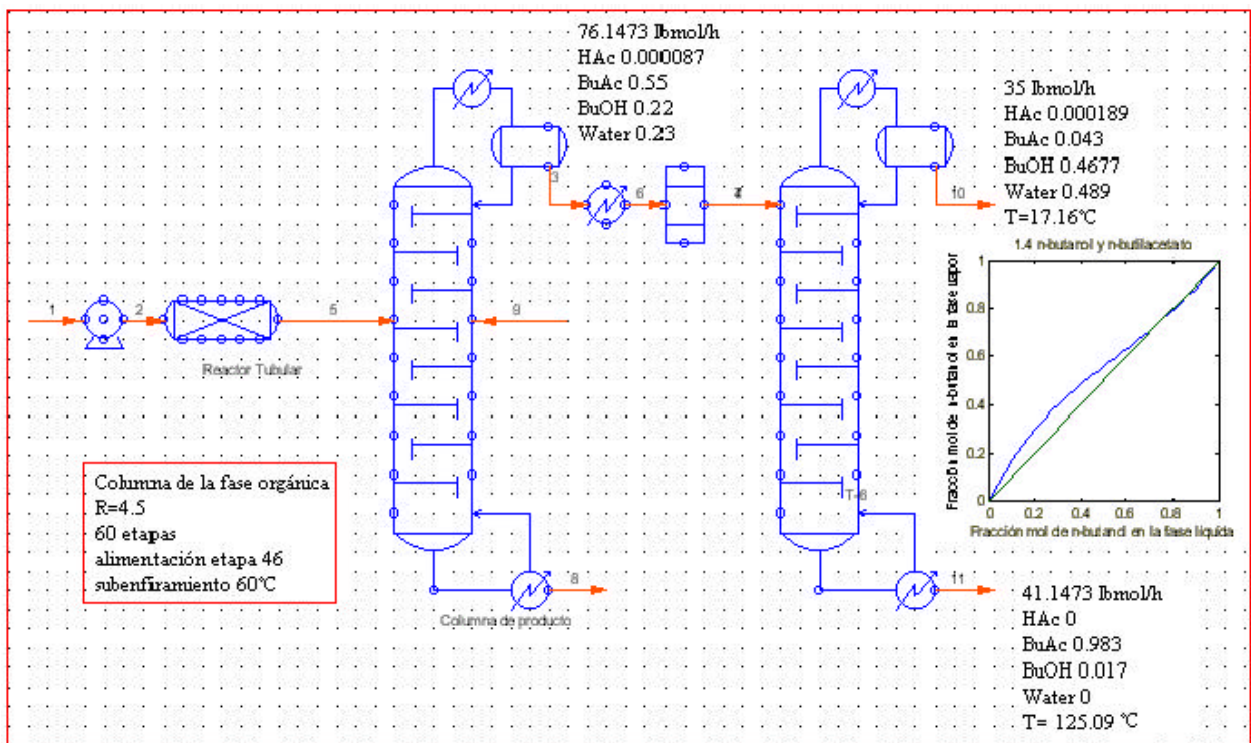


Figura 36. Esquema Tecnológico Proceso Convencional

## CONSUMO ENERGÉTICO DEL PROCESO

Para evaluar la generación de potencial de impacto ambiental de este proceso, se recomienda trabajar con el consumo energético y no con las corrientes residuales del proceso, y realizar el cálculo de consumo de energía basándose en el requerimiento energético de los rehervidores de las columnas de destilación.

$$\text{Consumo energetico} = 16.084.000 \text{ Btu/h} = 16969.52 \text{ MJ/h}$$

## 8.2 REACCIÓN EXTRACTIVA

Para comparar el proceso mediante Reacción Extractiva en un nivel similar al proceso convencional, es decir incluyendo la recuperación de productos, se simuló el proceso en ASPEN PLUS 11.1 con un reactor de Gibbs que lleva la mezcla de reacción a equilibrio químico y de fases simultáneo (Temperatura de operación 20 C). Luego se lleva el refinado a una torre de destilación (1) donde gracias a la alta conversión alcanzada en el Reactor Extractor se trabaja en una región de destilación que en condiciones  $\infty/\infty$  permite obtener Acetato de Butilo en alta concentración como producto de fondo. El destilado se alimenta a una segunda torre donde se recupera por fondos el butanol para recircular al reactor y el producto de cima se lleva a un decantador (condiciones de operación: 1 bar, 20 C) donde se generan dos fases: el refinado que es en su mayoría agua y el extracto que constituye una corriente de subproducto con una fracción de Acetato de Butilo de aproximadamente 0.6 (ver, figura 37).

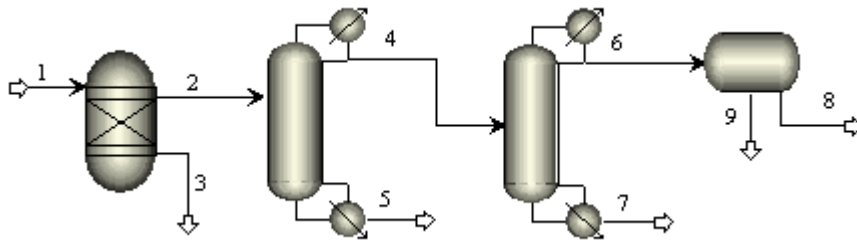


Figura 37. Esquema Tecnológico Proceso por Reacción Extractiva

Tabla 9. Reporte de flujos para el esquema de la Figura 37

Corriente	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Temperatura (°C)	20	20	20	96,9	124,5	85,2	115,5	20	20
Flujo (Lbmol/h)	150	115,99	34,01	71,91	44,07	33,08	38,83	11,55	21,53
X <sub>ACETICO</sub>	0,417	0,05	0,019	0	0,132	0	0	0	0
X <sub>BUTANOL</sub>	0,583	0,267	0,012	0,43	0	0,095	0,716	0,251	0,011
X <sub>AGUA</sub>	0	0,2	0,968	0,322	0	0,7	0	0,163	0,988
X <sub>BUTILACETATO</sub>	0	0,483	0,001	0,248	0,867	0,205	0,284	0,585	0,001

**Tabla10. Especificaciones de las columnas de destilación en el proceso de Reacción Extractiva**

<b>Columna de destilación</b>	<b>N° 1</b>	<b>N° 2</b>
Número de etapas	72	25
Etapa de alimentación	25	5
Relación de Reflujo	2.7	2
Consumo energético del condensador (MJ/h)	-4556.5	-1707.7
Consumo energético del rehervidor (MJ/h)	5596.38	1676.9

El consumo energético del proceso es de: 7273.28 MJ/h

### **8.3 RESULTADOS DE POTENCIAL DE IMPACTO AMBIENTAL**

La velocidad total de impacto ambiental se muestra en la figura 38, los cálculos incluyen el impacto de la generación de energía pero no el de las corrientes de producto porque el efecto que generaría el acetato de butilo sería muy alto considerando su naturaleza química.

Sin embargo el PEI/h para ambos procesos sigue siendo muy alto: 1350 para el proceso convencional y 1640 para el proceso por Extracción Reactiva. El alto valor del PCOP potencial de oxidación fotoquímica se debe a la salida de Acetato de Butilo en las corrientes de residuo y a que este componente tiene un PCOP alto (PEI por Kg de Acetato es de 6).

Los otros índices que presentan un alto PEI son HTPI que se refiere al potencial de toxicidad humana por ingestión y TTP potencial de toxicidad terrestre esto también se explica por la naturaleza de los componentes del sistema y porque como se trata de una simulación aproximada no se presentan corrientes de reciclo para los reactivos remanentes. En algunas corrientes, por lo cual se tomaron como corrientes de desecho y causan un gran incremento en el potencial de impacto ambiental.

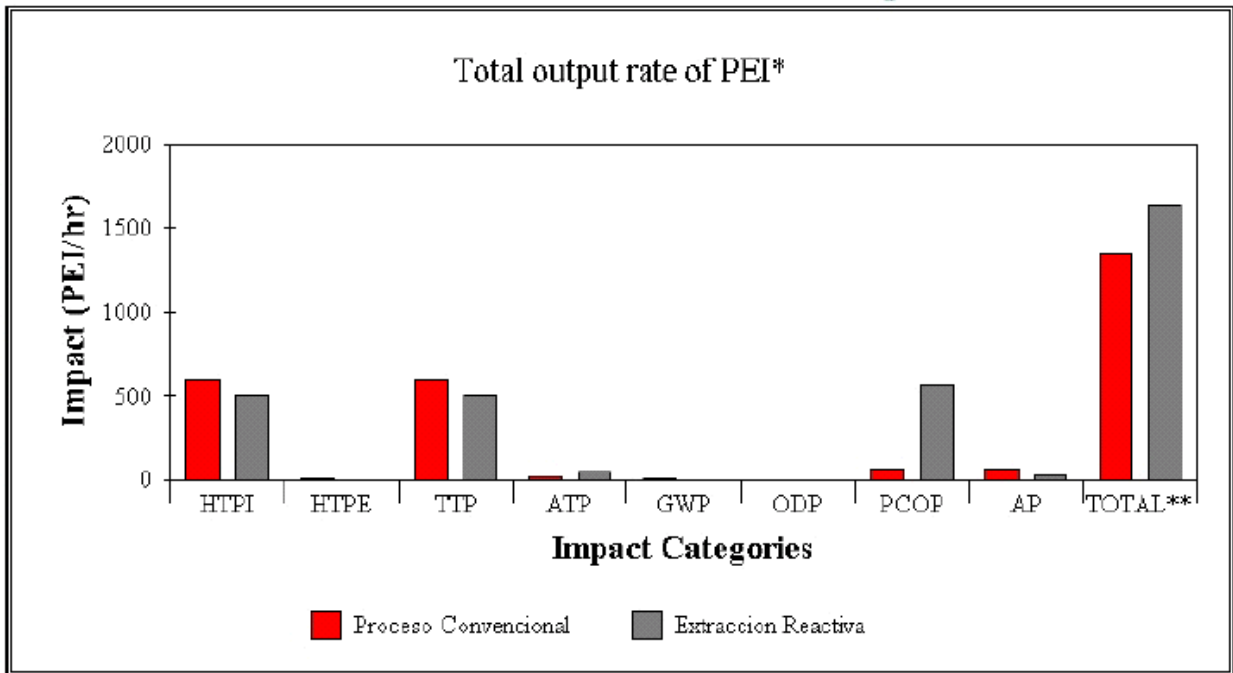


Figura 38. Comparación Del Potencial De Impacto Ambiental



## 9. COMPROBACIÓN EXPERIMENTAL

Con el fin de corroborar los resultados obtenidos mediante el modelo riguroso (ELLR) se planteó una serie de experimentos, los cuales tenían una fase inicial que llamamos PRE-experimentación y tenía como objetivo la definición de condiciones de operación como agitación, volumen de reacción, etc., las demás condiciones como temperatura y relación de alimentación estaba preestablecidas según las variables de diseño especificadas. En la segunda fase experimental se llevó a cabo el proceso en continuo en un reactor CSTR.

### 9.1 PRE-EXPERIMENTACIÓN

#### 9.1.1 MATERIALES

Ácido acético glacial (pureza 99.9%).

Alcohol Butílico grado técnico (pureza 99%).

Catalizador: Resina de Intercambio Iónico fuertemente ácida (ver especificaciones en la tabla 11).

Tabla 11. Especificaciones de la resina de intercambio catiónica

<b>ESPECIFICACIONES DEL CATALIZADOR</b>	
Forma de las partículas	Esférica
Densidad masiva en Húmedo	750-850 g/l
Contenido de humedad	64-70 % p/p
Temperatura de operación máxima	120-150 C
Intervalo de pH de operación	0-14
Capacidad de intercambio	
Base Seca	5.0-5.5 meq /g
Base Húmeda	1.2-1.6 meq /ml
Densidad de la partícula	1.28 g/ml

#### 9.1.2 MÉTODOS DE ANÁLISIS CUANTITATIVO

La determinación cuantitativa de los compuestos del sistema se practico por Cromatografía de Gas en un cromatógrafo Perkin Elmer (Auto System XL). Las demás especificaciones del instrumento y las condiciones de operación se dan en el apéndice 3.

La calibración se realizó con reactivos de grado analítico:

Ácido acético glacial (99.9%)  
Alcohol Butílico (99.9%)  
Acetato de Butilo (99.5%)

No se incluyó agua en las calibraciones porque el detector (FID) no es sensible al agua.

Los componentes se diluyeron a razón de 1/5 (ml) en alcohol etílico (92% v/v) producido en el laboratorio de procesos de la Universidad Nacional Sede Manizales. Los picos que aparecen al lado izquierdo del pico del etanol, a ambos lados del acetato de butilo son componentes y al lado derecho del de butanol representan otros componentes del alcohol etílico que no se identificaron y que aparentemente, debido a que presentaron áreas constantes en las diversas corridas, no afectaban la cuantificación de los componentes principales.

Las curvas de calibración, regresiones y cromatogramas de las muestras experimentales se presentan en el apéndice 3.

### **9.1.3 METODOLOGÍA**

#### **9.1.3.1 REGENERACIÓN DEL CATALIZADOR**

El catalizador empleado es una resina catiónica fuertemente ácida del tipo poliestireno sulfonado, que viene en la forma sodio, por lo cual hay que activarla o regenerarla, para lo cual se llevó a cabo el siguiente procedimiento:

1. Preparación de una solución al 10% en peso de Ácido Clorhídrico.
2. Medición del pH de la solución
3. Adición 590 ml de la solución a 130 g. de resina y agitación (agitador magnético) durante 4 horas, medición del pH.
4. Se filtró la mezcla depositando el sólido en un beaker, se adicionaron 100 ml de solución ácida y se agitó por 10 minutos. Medición del pH.
5. Si el pH no ha cambiado se considera que la resina esta bien regenerada, de lo contrario se debe continuar con la agitación hasta un valor constante de pH. Para este caso el valor del pH del paso 4 se mantuvo en un valor constante.
6. Se filtró de nuevo, disponiendo la resina en un recipiente con agua desionizada mientras se sometió a la reacción.

### 9.1.3.2 DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO DE LA RESINA

Para realizar esta determinación se siguió el procedimiento:

1. Se estandarizó una solución de NaOH (0.1 N aprox.) con Ftalato ácido de Potasio. La normalidad de la solución fue 0.10388 N.
2. Adición de 25 ml de solución de NaCl (200 g/l) a 0.505 g. de resina activada húmeda, y se sometió a agitación por 30 minutos.
3. Se filtró la mezcla y se tomaron tres muestras del líquido de 5 ml cada una, las cuales se titularon con la solución de NaOH. En promedio el volumen gastado de NaOH fue de 1.6 ml.
4. La normalidad de la mezcla es:

$$N_{mezcla} = \frac{(Volumen \times Normalidad)_{NaOH}}{Volumen_{mezcla}}$$

$$N_{mezcla} = \frac{(1.6 \text{ ml} \times 0.10388 \text{ N})}{5 \text{ ml}} = 0.03324 \text{ N} = 33.24 \frac{\text{meq}}{\text{L}}$$

5. La concentración de sitios ácidos en la resina en base húmeda es:

$$\frac{33.24 \text{ meq/L} \times 0.025 \text{ L}}{0.505 \text{ g}} = 1.645 \frac{\text{meq}}{\text{g}}$$

La densidad masiva en húmedo promedio es de 0.8 g/ml (ver, tabla11):

$$1.645 \frac{\text{meq}}{\text{g}} \times 0.8 \frac{\text{g}}{\text{ml}} = 1.316 \frac{\text{meq}}{\text{ml}}$$

Lo cual cumple con las especificaciones de la resina de una capacidad de intercambio en base húmeda entre 1.2 y 1.6 meq/ml.

### 9.1.4 PRUEBAS DE REACCIÓN

Las condiciones de reacción preestablecidas en los capítulos anteriores son:

- Temperatura: 20 C
- Concentración de catalizador: Se tomó como base la reportada por Minotti (1992) de 4.55 % (peso catalizador/ peso de mezcla reactiva) de Ácido sulfúrico.

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.0455 \frac{\text{g. cat.}}{\text{g. mezcla}} \times \frac{1 \text{ mol}}{98.08 \text{ g}} \times 2 \frac{\text{eq}}{\text{mol}} = 9.278 \times 10^{-4} \frac{\text{eq}}{\text{g. mezcla}}$$

Para la resina que empleamos esto equivale a emplear un peso de resina húmeda de:

$$9.278 \times 10^{-4} \frac{\text{eq}}{\text{g. mezcla}} \times \frac{1 \text{ g}}{1.645 \times 10^{-3} \text{ eq}} = 0.564 \frac{\text{g}}{\text{g. mezcla}}$$

Este valor es tan alto porque se quiere garantizar que se alcance el equilibrio químico en un tiempo relativamente corto.

- Relación molar Butanol - Ácido Acético: 1.5. Es la relación empleada en la elaboración de las trayectorias tentativas del proceso.

Con el fin de establecer la conversión límite de la reacción a las condiciones propuestas se empezó la PRE-experimentación con una masa de mezcla de aproximadamente 70 g, en un erlenmeyer de 250 ml con tapa de corcho y para proporcionar la agitación y el control de temperatura se empleó un baño termostatado con agitación axial. La máxima velocidad de agitación de este baño es de 100 ciclos/ minuto, que resultó muy baja para la gran cantidad de catalizador en el sistema, por lo que se tuvo que cambiar a una placa de agitación magnética con calefacción que proporciona mayores velocidades de agitación pero no tiene control de temperatura.

El primer ensayo se practicó a temperatura ambiente aprox. 20 C con agitación y tiempo de reacción de 20 minutos (Muestra M1, tabla 12). No se percibió la existencia de dos fases líquidas y la conversión alcanzada según los ensayos de cromatografía era baja con relación a la de equilibrio teórica (0.8397 calculada según el algoritmo de Equilibrio de Reacción).

Debido a esto se aumento la temperatura de reacción a 40 C ( $\pm 5$ ) y el tiempo a 35 minutos (Muestra M2). Al erlenmeyer se le puso un tapón de algodón y un termómetro de mercurio a través de este para verificar la temperatura. Tampoco se vieron dos fases líquidas al final del experimento por lo que se volvió a aumentar la temperatura a 60 - 80 C (Muestra M3), con lo cual tampoco se presento inmiscibilidad de fases. El rango de temperatura es tan amplio porque es muy difícil controlar la temperatura de la placa de agitación y por lo tanto del sistema.

Se planteó la posibilidad de que el catalizador no fuera el adecuado y se decidió emplear Ácido Sulfúrico con concentración aprox. de 1 ml /80 g de mezcla reaccionante. La reacción se llevo a cabo a una temperatura de 40-50 C con agitación durante 30 minutos. Luego se llevo la mezcla a ebullición (95 C, Muestra M4) para destilar con el fin de no contaminar la columna del cromatógrafo, se detuvo la

destilación al cabo de 15 min (después de alcanzar los 95 C) porque en el sistema abierto en que se estaba destilando se podía perder mucha cantidad de los componentes volátiles del sistema. Además porque la concentración de ácido sulfúrico de las mezclas a analizar no era muy alta debido a que estaban diluidas en etanol. La densidad se determinó pesando 1 ml de solución por duplicado.

Por último se hizo una segunda prueba con Ácido Sulfúrico como catalizador (1 ml / 140 g. de mezcla) a 85 - 95 C con agitación durante 30 minutos (Muestra M5).

No se notó la existencia de dos fases en ningún experimento. El reporte de resultados se da en la tabla 12.

A pesar de que las regresiones de las curvas de calibración del cromatógrafo no son muy buenas y de que para el Butanol se haya escogido un ajuste punto a punto la concordancia entre la conversión calculada para el ácido acético y para el butanol es alta, pero la cantidad de Butilacetato en las muestras no es acorde con la conversión de los reactivos. Con los cromatogramas podemos darnos cuenta de que no hay aparición de otros componentes diferentes a los ya identificados en el sistema reactivo y los del alcohol etílico (disolvente), por lo cual se asume que el butilacetato faltante se evaporó durante los experimentos y la manipulación de las mezclas de análisis.

Por lo anterior, los cálculos del agua presente en el sistema se harán con base a la conversión calculada para el ácido acético que fue el que presentó mayor coeficiente de correlación en la calibración.

A partir de los resultados se concluye que el aumento en la temperatura genera un aumento en la conversión alcanzada aunque para reacciones exotérmicas el aumentar la temperatura provoque una disminución de la conversión de equilibrio.

**Tabla 12. Resultados obtenidos experimentalmente**

Muestra	M1	M2	M3	M4	M5	
Temperatura (C)	20	35-45	60-80	40-50	95	85-95
Tiempo reacción (min.)	20	35	35	30	15	30
<b>Peso inicial de reactivo</b>						
A Acético	24,15	24,15	24,15	25,315	48,003	
Butanol	45,36	45,36	45,36	53,203	89,226	
Catalizador	38,41	38,41	38,41	AS	AS	
<b>Moles Iniciales</b>						
A. Acético	0,402	0,402	0,402	0,421	0,799	
Butanol	0,604	0,604	0,604	0,709	1,189	
<b>Concentración de la muestra diluida g/L</b>						
A. Acético	24,8734	23,1089	20,4117	10,2072	17,5788	
Butanol	77,7163	72,3621	68,7469	60,8222	60,624	
Butilacetato	40,45	42,7337	47,9507	55,2509	56,0504	
<b>Concentración de la muestra g/L</b>						
A. Acético	124,367	115,545	102,059	51,036	87,894	
Butanol	388,582	361,811	343,735	304,111	303,120	
Butilacetato	202,250	213,669	239,754	276,255	280,252	
<b>Moles finales</b>						
A. Acético	0,164	0,152	0,134	0,077	0,233	
Butanol	0,414	0,386	0,366	0,373	0,650	
Butilacetato	0,138	0,145	0,163	0,216	0,384	
Agua	0,238	0,250	0,268	0,344	0,566	
<b>Densidad muestra g/ml</b>						
	0,8799	0,8799	0,8799	0,8637	0,8633	
<b>Conversión de A. Acético</b>						
	0,593	0,622	0,666	0,817	0,709	

### 9.1.5 DETERMINACIÓN DE LA INFLUENCIA DEL RÉGIMEN DE AGITACIÓN

Para determinar si hay influencia de la agitación sobre la conversión alcanzada se realizaron 3 experimentos con temperatura de 40 C por 40 minutos con nivel de agitación diferente. Se tomaron muestras en el nivel del líquido en el erlemeyer y de la parte inferior para determinar si había una diferencia en las concentraciones que pudiera comprobar la existencia de dos fases líquidas aunque fueran imperceptibles a simple vista. Los resultados se presentan en la tabla 13. **S** indica que la muestra es del nivel superior de la mezcla de reacción e **I** de la parte inferior.

**Tabla 13. Resultados de análisis de la influencia de agitación**

Muestra	1S	1I	2S	2I	3S	3I
<b>Velocidad de Agitación rpm</b>	500		800		1200	
<b>Peso inicial de reactivo</b>						
A. Acético	21,88	21,88	21,88	21,88	22,04	22,04
Butanol	40,34	40,34	40,65	40,65	40,62	40,62
Butilacetato	35,01	35,01	34,99	34,99	35,01	35,01
<b>Moles Iniciales</b>						
A Acético	0,364	0,364	0,364	0,364	0,367	0,367
Butanol	0,538	0,538	0,542	0,542	0,541	0,541
<b>Concentración de la muestra diluida g/L</b>						
A. Acético	39,9165	38,3902	40,6386	41,5589	41,5254	44,2922
Butanol	95,2518	89,9371	90,5143	94,3128	92,965	97,678
Butilacetato	20,6238	20,2333	12,9435	14,5057	10,8906	12,5116
<b>Concentración de la muestra g/L</b>						
A. Acético	199,583	191,951	203,193	207,795	207,627	221,461
Butanol	103,119	449,686	452,572	471,564	464,825	488,390
Butilacetato	103,119	101,167	64,718	72,529	54,453	62,558
<b>Moles Finales</b>						
A. Acético	0.233	0.227	0.239	0.245	0.245	0.263
Butanol	0.098	0.430	0.432	0.450	0.444	0.470
Butilacetato	0.062	0.062	0.039	0.044	0.033	0.038
Agua	0.131	0.137	0.125	0.119	0.122	0.103
<b>Densidad muestra g/ml</b>	0,8862	0,8779	0,8843	0,8847	0,8857	0,8779
<b>Conversión de A. Acético</b>	0.359	0.378	0.343	0.328	0.333	0.282

Según estos resultados se puede concluir que el aumento en la velocidad de agitación genera una disminución en la conversión de equilibrio. Dado que el nivel de conversión alcanzada es bajo y por esto no se presenta ELL, no se puede afirmar que la continua agitación de las fases provoque un efecto de disminución en la fuerza guía.

Al no alcanzar ELL el proceso es semejante al proceso convencional, por esto se esperaría que la agitación promueva el avance de la reacción, el efecto contrario tiene que ver con fenómenos de la transferencia de masa, sin embargo en este trabajo no se estudió debido a que, como se mencionó, el proceso con conversiones tan bajas no representa el proceso de Reacción Extractiva, por no llegar a una zona de miscibilidad parcial.

## 9.2 EXPERIMENTACIÓN

Se diseñó un experimento en un reactor CSTR para comprobar las ventajas del proceso simultáneo Reacción-Extracción y para determinar si mediante este proceso se podría conseguir una conversión superior a la conversión del proceso convencional en un tiempo razonable. El volumen de reacción empleado fue de 25 ml, se dosificó la mezcla de reacción a la parte inferior del reactor y se retiraba por la parte superior a una velocidad constante de 1.34 ml/min con bombas peristálticas. La temperatura de reacción se mantuvo entre 40 y 45 C con una placa de agitación con calefacción. El sistema se mantuvo con agitación magnética con velocidad de 500 rpm.

La mezcla de reacción se preparó de forma que correspondiera a una conversión de 0.78 para una mezcla inicial hipotética con relación molar Butanol - Ácido Acético 1.5 y con Ácido Sulfúrico como catalizador (3 ml). Se tomó una muestra del flujo de salida de los primeros 37 minutos, la cual se separó en dos fases (C1s y C1i). Luego el flujo de salida se recogió como muestras diferentes cada 10 minutos (muestras C2 – C5), en estas también se notó la presencia de dos fases aunque el refinado (fase rica en agua) estaba en una cantidad muy pequeña. Los resultados de la cromatografía se muestran en la tabla 14.

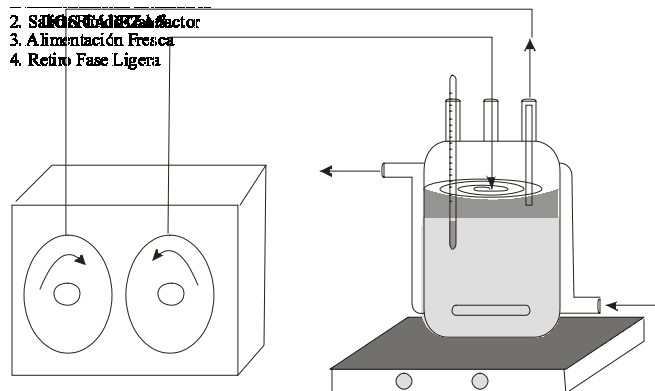


Figura 39. Esquema del equipo utilizado en la experimentación.



**Tabla 14. Resultados proceso continuo**

<b>Muestra</b>	<b>C.1i</b>	<b>C 1s</b>	<b>C 2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>
densidad g/ml	1,097	0,8875	0,9129	0,9208	0,9576
Concentración de la muestra diluida g/L					
A. Acético	7,8643	10,0208	10,1365	9,9314	9,7925
Butanol	5,8861	47,2091	42,706	43,2812	32,8665
Butilacetato	0	57,4745	55,7976	55,9377	46,9693
Concentración de la muestra g/L					
A. Acético	39,3215	50,104	50,6825	49,657	48,9625
Butanol	29,4305	236,0455	213,53	216,406	164,3325
Butilacetato	0	287,3725	278,988	279,6885	234,8465
Flujo Molar mol/min					
A. Acético	0,0009	0,0011	0.00113	0.00111	0.00109
Butanol	0,0005	0,0043	0.00386	0.00391	0.00297
Butilacetato	0,0000	0,0033	0.00322	0.00323	0.00271
Agua	--	--	0.00579	0.00582	0.00583
Conversión	0	0	0.8367	0.8400	0.8422

## ANÁLISIS DE RESULTADOS

La conversión límite para el sistema Acido Acético – Butanol (0.4/0.6 molar) en la cual se empieza a dar ELL es de 0.73. En la mezcla de reacción preparada (conversión 0.78) no se distinguían las dos fases a simple vista. Al recolectar el flujo de salida desde tiempo 0 hasta 37 min., se logró apreciar las dos fases, con una interfase muy bien definida.

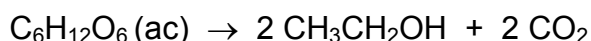
El experimento realizado es concluyente debido a que la conversión de equilibrio del sistema es de 0.84, la conversión para el proceso convencional presentado, en un reactor PBR es de 0.572 y para la muestra C4 la conversión total alcanzada (teniendo en cuenta la conversión de 0.78 para la cual se preparo la mezcla de reacción) sobrepasa la conversión de equilibrio químico y es un 48% mayor a la conversión para el proceso convencional.

El incremento en la conversión corrobora el efecto sinérgico del proceso debido a que se esta consiguiendo un avance en la zona de reacción cercana al equilibrio químico, donde el avance de reacción esta mas restringido. Se logra incrementar la conversión de 0.78 a 0.837 en 37 min. lo cual es un tiempo corto si consideramos que en cercanía al equilibrio químico la fuerza motriz tiende a cero.

## 10. APLICACIÓN DEL ALGORITMO A UN PROCESO DE FERMENTACIÓN EXTRACTIVA

El sistema a considerar es el proceso de obtención de etanol por fermentación. Los componentes del sistema pertinentes al análisis del proceso de fermentación extractiva, simplificando el sistema, son: Agua - Glucosa – Etanol – Solvente.

Para este sistema la reacción estequiométrica puede escribirse como:



El alcohol oleico fue identificado, después de muchas investigaciones, como el mejor solvente biocompatible para la extracción de etanol [Daugulis, 1997, 1991. Bruce, 1991].

Daugulis et al. (1991) investigaron la economía del proceso de fermentación extractiva del etanol. Investigaron estrategias diferentes para operar la planta basadas en las condiciones óptimas de operación, para este sistema hay múltiples óptimos de los cuales escogieron dos: Tasa de dilución del medio  $D = 0.15 \text{ h}^{-1}$  y tasa de dilución de solvente  $D_s = 1.25 \text{ h}^{-1}$  y  $D = 0.18 \text{ h}^{-1}$   $D_s = 1.5 \text{ h}^{-1}$ . Con estas condiciones, calcularon que el precio de venta del etanol disminuye en un 27% y en un 31% respectivamente, comparado con el precio de venta de una planta tradicional.

Con relación al proceso convencional, la Fermentación Extractiva tiene un mayor ahorro de energía dado que se fermentan mezclas mas concentradas en sustrato (menor cantidad de agua).

Los parámetros de operación serán los mismos empleados por Daugulis (1991) :

Temperatura de Fermentación	30 C
Coefficiente de distribución de etanol ( $D_i = x_i^E/x_i^R$ )	0.25 g/g
Sustrato en la alimentación	500 g/L = 41.5% p/p
Tasa de dilución del medio	$0.15 \text{ h}^{-1}$
Tasa de dilución de solvente	$1.25 \text{ h}^{-1}$
Relación de flujo volumétrico Solvente - Alimento	0.12
Ks constante de Monod	2.4 g/l
Concentración máxima de etanol $P_M$	87.5 g/L
n coeficiente tóxico	0.75
Velocidad de crecimiento específica $\mu_M$	$0.328 \text{ h}^{-1}$

El modelo cinético describe la inhibición por producto final y la inhibición por sustrato:

$$\mu = \left[ \mu_M \frac{S}{K_s + S} \right] \left[ 1 - \frac{P}{P_M} \right]^n \quad (10.1)$$

**Proceso Convencional:** Daugulis (1991) reporta para la fermentación convencional una concentración de sustrato en la corriente de alimentación de 18% en peso, que corresponde a una concentración de 219.5 g/L, una tasa de dilución de 0.20 h<sup>-1</sup> concentración de etanol de 82.0 g/L y concentración de salida de sustrato no convertido de 5.5 g/L. La productividad del etanol es de 16.3 g/L.h.

**Fermentación Extractiva:** la concentración de sustrato en la alimentación es de 500g/L, la concentración global de etanol en el fermentador de 75.3 g/L y la productividad total (sumatoria de la productividad en las corrientes de extracto y refinado) es 32 g/L.h. Las concentración de sustrato en el fermentador es calculada mediante la cinética y se reporta un valor de 7.5 g/L.

El ELL para este sistema es difícil de modelar ya que no se encuentran parámetros para los modelos de actividad, sin embargo, la solubilidad del agua en alcohol oleico fue calculada por UNIFAC como 13.51 % (base molar) y el alcohol oleico en agua es totalmente insoluble.

Debido a que con la información que se tiene no es posible calcular el ELLR para este sistema, es necesario tomar los datos experimentales de las corrientes de salida, extracto y refinado, para conocer el comportamiento de las fases. A partir de esto se podrá trazar la trayectoria tentativa cualitativa. A continuación se presentan los calculos de las composiciones de las corrientes del proceso.

Tomando como base de cálculo un volumen de salida del reactor de 1L , volúmenes aditivos, y despreciando el volumen ocupado por la glucosa (7.5 g), se tiene que los pesos de una corriente hipotética de salida del fermentador, en la cual se tengan las dos fases combinadas son:

$$\begin{aligned} \text{Vol}_{\text{total}} = 1000 \text{ ml} &= \frac{75.3 \text{ g}}{0.79 \text{ g/ml}} + 0.12 \times \text{Vol}_{\text{agua}} + \text{Vol}_{\text{agua}} \\ \text{Vol}_{\text{agua}} &= 807.75 \text{ ml} \end{aligned} \quad (10.2)$$

La densidad del etanol es 0.79 g/ml y la del alcohol oleico es 0.85 g/ml.

**Tabla 15. Pesos <g> en 1L de mezcla de salida del fermentador.  
(Fases extracto y refinado)**

Etanol	75.3
Glucosa	7.5
Alcohol Oleico	82.39
Agua	807.75

Con las especificaciones de la tabla 15, la concentración de glucosa de 500 g/L y un balance de materia se calcula la composición de la corriente de alimentación al fermentador:

**Tabla 16. Pesos <g> de la mezcla de entrada al fermentador**

Etanol	0
Glucosa	296.85
Alcohol Oleico	82.39
Agua	593.7

Con el coeficiente de distribución del etanol calculamos su peso en las dos fases:

$$\begin{aligned}
 x_{\text{etanol}}^E + x_{\text{etanol}}^R &= 75.3 \text{ g} \\
 \frac{x_{\text{etanol}}^E}{x_{\text{etanol}}^R} &= 0.25 \\
 x_{\text{etanol}}^E &= \frac{75.3 \times 0.25}{1.25} = 15.06 \text{ g} \\
 x_{\text{etanol}}^R &= 60.24 \text{ g}
 \end{aligned} \tag{10.3}$$

Asumimos que la glucosa no se distribuye y está presente solo en el refinado (fase acuosa):

$$x_{\text{glucosa}}^E = 0 \text{ g} \quad x_{\text{glucosa}}^R = 7.5 \text{ g} \tag{10.4}$$

Según la solubilidad del alcohol oleico, este no se distribuye:

$$x_{\text{oleico}}^E = 82.39 \text{ g} \quad x_{\text{oleico}}^R = 0 \text{ g} \tag{10.5}$$

La distribución del agua se calcula a partir de la solubilidad del agua en el alcohol oleico asumiendo que el etanol no influye sobre esta:

Solubilidad: 13.51% molar  $\equiv$  1.04 % peso  $\equiv$  0.0105 g agua / g oleico.

$$x_{\text{agua}}^E = \frac{0.0105 \text{ g}}{\text{g oleico}} \times 82.93 \text{ g oleico} = 0.8708 \text{ g} \tag{10.6}$$

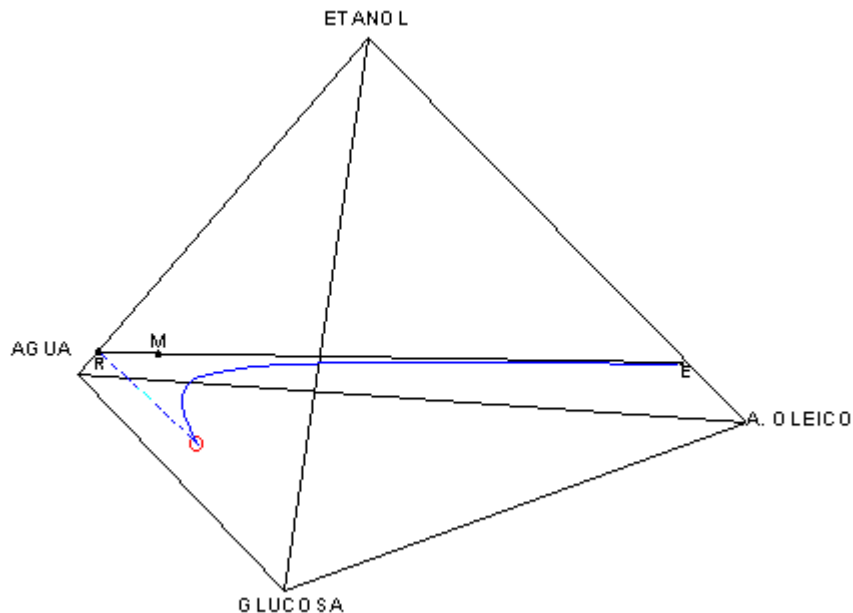
La cantidad de agua en el refinado es la diferencia entre el agua en la corriente de salida hipotética y la del extracto:

$$x_{agua}^R = (807.75 - 0.8708)g = 806.88 \text{ g} \quad (10.7)$$

A partir de estos datos se tabulan las composiciones másicas de las corrientes del proceso:

**Tabla 17. Composición másica de las corrientes**

Componente	Entrada Fermentador	Corriente de mezcla (M)	Extracto (E)	Refinado (R)
Etanol	0	0.0774	0.1532	0.0689
Glucosa	0.3051	0.0077	0	0.0086
Alcohol Oleico	0.0847	0.0847	0.8380	0
Agua	0.6102	0.8302	0.0088	0.9225



**Figura 40. Trayectoria tentativa del proceso de producción de etanol por Fermentación Extractiva (composiciones másicas)**

— Trayectoria tentativa de extracto      ○ Alimentación al fermentador  
 - - - - - Trayectoria tentativa de refinado      — Línea de Balance de Materia

Basados en el hecho de que el Refinado para este proceso siempre estará compuesto en su mayoría por agua (el alcohol oleico no es soluble en agua, la cantidad de glucosa no fermentada es baja y el contenido de etanol es pequeño con relación al agua), podemos decir que el comportamiento es similar al del proceso de producción de Acetato de Butilo: La porción del diagrama de ELLR que representa el Refinado está limitada a un espacio pequeño del simplex concentracional, mientras que la del Extracto esta más distribuida.

Como se muestra en la figura 40, la trayectoria tentativa del Extracto empieza en el punto de mezcla alimentada al fermentador y continúa hacia el equilibrio de reacción que se aproxima al punto M y luego continúa hacia el Extracto. El punto M representa la composición pseudo inicial y el valor de la conversión total alcanzada en la Fermentación Extractiva (0.975). La trayectoria tentativa de Refinado parte de la mezcla alimentada al fermentador y va hacia el Refinado.

Este proceso puede dirigirse a dos objetivos diferentes: el primero a la disminución de vinazas generadas ya que al disminuir la inhibición celular por el producto, el requerimiento de células para la fermentación extractiva disminuye con respecto a la fermentación convencional. El segundo logra aumentar la productividad específica de etanol, porque con igual concentración de células se pueden fermentar mezclas más concentradas en sustrato.

En la construcción de la trayectoria tentativa de un proceso de Fermentación o Reacción Extractiva que no ha sido implementado, y por ende, es recomendable modelarlo antes de llevar a cabo la parte experimental, se tendría que reunir información sobre el comportamiento de la reacción y del ELL. Dado el caso de que la información no esté disponible para el sistema específico, se definiría de forma experimental, pero esto sería sencillo porque se limita a la determinación de la curva de solubilidad y del equilibrio de reacción.

## 11. ALGORITMO GENERAL PARA EL ANÁLISIS DE PROCESOS REACCIÓN EXTRACCIÓN

Una vez estudiado el proceso de esterificación de ácido acético con butanol por Reacción Extractiva y su subsiguiente aplicación a un proceso de Fermentación Extractiva quedan claras las bondades de la metodología propuesta. En este sentido es importante recalcar que fue posible comprender el fenómeno de la Reacción Extractiva y la manera como se logran conversiones mayores a las convencionales con la ayuda del concepto de trayectoria. Todo esto permite generalizar los aspectos metodológicos empleados.

La aproximación a estos procesos por métodos cortos es compleja debido a que dependen de la tendencia del ELL que cualitativamente es muy difícil determinar, es decir, hay que tener como mínimo coeficientes de distribución o datos de solubilidad (de capas conjugadas) que permitan definir la tendencia de las líneas de liga. Sin embargo a pesar de que el análisis requiera una información inicial (equilibrio de fases y químico) provee un método de aproximación interesante para determinar las posibilidades de un proceso Reacción Extracción en comparación con un proceso secuencial convencional. A continuación se resumen las etapas principales del algoritmo propuesto en este trabajo para analizar procesos Reacción Extracción.

1. Definir el sistema y la información fundamental: estequiometría de la reacción, constante de equilibrio, parámetros del modelo de actividad adecuado temperatura y solvente, los dos últimos deben escogerse de forma que el sistema presente reacción y equilibrio de fases simultáneo. La selección del solvente debe incluir dos etapas: Análisis de propiedades fisicoquímicas y estudio de los diagramas de fase que genera en el sistema a separar [López, 2003]. Es de anotar que el solvente no tiene que ser inerte a la reacción ya que puede presentar una reacción reversible para formar sustancias como complejos que se retiran del sistema fácilmente y luego se promueve la reacción en sentido inverso (si es el caso de un producto con valor agregado).
2. Trazar las curvas o superficies de equilibrio de reacción y de equilibrio de fases. Esto es para tener una aproximación a la zona donde los dos equilibrios se dan simultáneamente.
3. Trazar la curva de equilibrio líquido-líquido reactivo.
4. Definir la relación de alimentación (reactivos - solvente) de tal forma que el proceso pueda operarse en la región de dos fases.
5. Construir la trayectoria tentativa del proceso.
6. Determinar el avance de reacción alcanzado y las posibilidades de separación de los flujos resultantes (extracto y refinado) según la trayectoria obtenida.

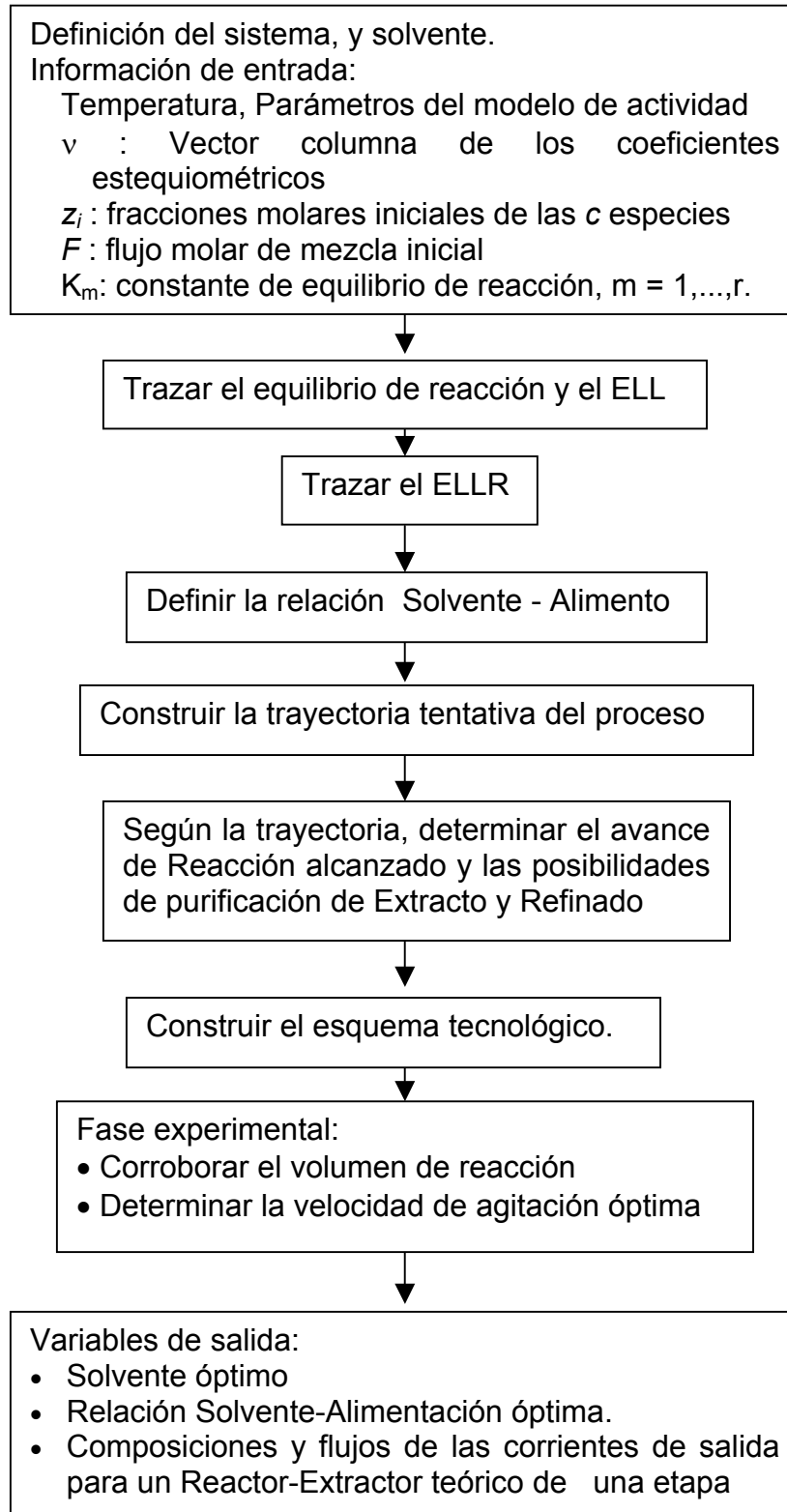
7. El algoritmo, hasta este punto, proporciona la relación solvente-alimentación óptima, las composiciones y flujos de las corrientes de salida para un Reactor-Extractor teórico de una etapa. Siguiendo el algoritmo iterativamente hasta este punto se puede variar el solvente para escoger el mejor de la preselección basada en las características fisicoquímicas.
8. Construir el esquema tecnológico del proceso.
9. Corroborar experimentalmente las limitaciones de volumen de reacción (este paso es innecesario si la cinética de la reacción fue estudiada en sistemas concentrados). Esto se debe a que los estudios cinéticos convencionales se hacen en sistemas diluidos con el fin de minimizar la no idealidad de la fase líquida, mientras que en un proceso de Extracción Reactiva, la no idealidad es la fuerza guía del proceso.
10. Corroborar experimentalmente las limitaciones de velocidad de agitación (para todo proceso de extracción reactiva existe una velocidad de agitación óptima que favorece la reacción y la separación de fases)

La aplicación de este algoritmo se desarrolla en los para procesos tomados como base estudio de Reacción Extractiva y Fermentación Extractiva respectivamente.



## ALGORITMO GENERAL PARA EL ANÁLISIS DE PROCESOS

### REACCIÓN-EXTRACCIÓN



## 12. CONCLUSIONES

1. Se desarrollaron con profundidad fundamentos teóricos de los procesos Reacción Extractiva (RE) y Fermentación Extractiva incluyendo la clasificación que también se extendió a procesos de Extracción Reactiva. Se estudiaron también los métodos de selección de solventes.
2. Se plantearon las condiciones reales para que el proceso se de a nivel productivo.
3. Se comprueba que los procesos de RE logran una reconcentración de los reactivos, dando así la posibilidad de trabajar en la región cinética del simplex concentracional. El futuro de los procesos simultáneos a nivel económico y ambiental esta en la minimización del consumo de energía, lo cual es característico de los procesos de extracción.
4. Se generaron algoritmos y programas para el equilibrio LL reactivo que pueden ser utilizados para futuros trabajos.
5. Se proponen dos trayectorias como base para comprender la fenomenología del proceso y sus ventajas. La primera basada en el alcance del equilibrio líquido - líquido y químico simultaneo, y la segunda basada en el alcance del ELL que está dirigida a procesos donde el tiempo característico de la transferencia de masa es mucho menor que el de reacción.
6. La definición de la trayectoria de los procesos de Reacción Extractiva es fundamental en la comprensión del proceso y de las posibles formas de manipularlo a conveniencia para llegar a mayores conversiones o rendimientos.
7. Se calculó el proceso para configuración en paralelo usando el simulador Aspen Plus.
8. Se comparó el potencial de impacto ambiental para los procesos de Reacción Extractiva y secuencial usando el algoritmo WAR.
9. Con base en el estudio realizado en este trabajo se diseñó un algoritmo genérico para el análisis de procesos de RE, el cual fue aplicado con éxito en el caso de una Fermentación Extractiva (aunque requerirá a futuro ciertas modificaciones).
10. Adicionalmente fue demostrado el fundamento de los métodos cortos desarrollados con ayuda de métodos experimentales.

11. La conversión alcanzada experimentalmente en el Reactor-Extractor para el proceso de producción de butanol fue un 48 % mayor a la conversión reportada en la referencia [Marulanda, 2002] para un reactor convencional PBR.
12. La realización del proceso experimental de modo continuo en CSTR confirma el efecto sinérgico del proceso de Reacción – Extractiva ya que se logra sobrepasar el límite impuesto por el equilibrio químico.

### 13. RECOMENDACIONES

1. Evaluar con mayor profundidad velocidades de agitación a nivel de simulación y experimental.
2. Continuar las investigaciones en el análisis de la estática que permitan identificar los posibles estados estables del proceso, y una corroboración experimental de la posibilidad práctica de llegar a ellos.
3. Estudiar el efecto de la cinética y la transferencia de masa sobre la realización del proceso, mediante el Modelo de No equilibrio y las ecuaciones de Maxwell-Stefan.
4. Estudiar torres verticales como por ejemplo las de Kuhn para observar las ventajas en un sistema multietapas pero con reflujos internos y sistemas que incrementen la transferencia de masa en el sentido requerido (reacción o separación de fases).
5. Estudiar sistemas con el objetivo de separar y no de sintetizar, es decir, sistemas de Extracción Reactiva.
6. Estudiar métodos para aumentar o disminuir la separabilidad de las fases (Efecto Marangoni, Sublimation, etc.).

## BIBLIOGRAFÍA

1. Balashov M.I., Serafimov, L.A. Physic-Chemical Foundations and Technological Principles of Reactive Distillation Process Organization. Moscú, 1980, 564 p. Disertación Doctoral (Science Doctor in tech.). MIFChT Lomonosov.(1980)
2. Bart, Hans-Jörg. Reactive Extraction. Springer 2001
3. Benavides, Olga., Goyes, Andres. Fermentación Extractiva de Glucosa. Trabajo de Grado. Ingeniería Química. Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales. 2001
4. Bora M., Ghosh A., Dutta N., Mathur R., "Reactive Extraction of 6-Aminopenicillanic Acid with Aliquat-336: Equilibrium and Kinetics". Can. J. Chem. Eng.75, 520-526 (1997).
5. Bruce L. J., Axford D.B., Ciszek B., Daugulis A. J., Biotechnology Letters 13; 291 (1991)
6. Cardona, Carlos A., Pisarenko, Yuri A. Analisis de Procesos Simultáneos Reacción – Separación: Destilación Reactiva. En: II Taller Internacional De Análisis De Procesos, 1999, La Habana. Memorias del II Taller Internacional de Análisis de Procesos. La Habana: ISPJAE (1999 a)
7. Cardona, Carlos Ariel. Optimization of Reactive Distillation Processes. Theoretical Foundations Of Chemical Engineering, Moscow- Russia, V. 33, n. 5, p. 455-463, (1999 b).
8. Cardona, Carlos Ariel., Pisarenko, Yuri A., Serafimov, Leonid A. New perspectives in C1-4 Acetates Production using Reactive Distillation: Acetic Acid or Acetic Anhydride as raw materials. In: 3<sup>rd</sup>. European Congress Of Chemical Engineering, 2001, Nuremberg-Germany. Memories of the 3rd European Congress of Chemical Engineering. Frankfurt: ECCE-DECHEMA (CD version and abstracts in book), 2001.
9. Cardona, Carlos A. Diseño de Procesos de Destilación Reactiva para la Obtención de acetatos a partir de la Esterificación de Anhídrido Acético. Ph.D. Thesis. Academia Moscovita de Ingeniería de la Química Fina. Moscú. 2001.
10. Cardona, Carlos Ariel., Paz, Isabel., Agudelo, Mario Alejandro. Vinyl Acetate Production by Reactive Distillation: Analysis of Feasible Steady States based on the Phase and Chemical Equilibrium. In: VI Conferencia Iberoamericana sobre Equilibrio de Fases para el Diseño de Procesos, 2002, Foz de Iguazu. Memorias de la VI Conferencia Iberoamericana sobre equilibrio de fases para el diseño de procesos. Rio de Janeiro: E-papers Services Editorials, 2002.

11. Cardona C.A. Módulo de Destilación Reactiva. Dictado en la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales. 2002
12. Cardona C.A. Módulo de Biotecnología. Dictado en la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales. 2002
13. Cardona, C. A. Aplicación de la Destilación Reactiva en Colombia para la Obtención de Acetatos y Aditivos Oxigenantes. Informe final, proyecto de investigación DIMA - Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, febrero 2004.
14. Cusack R., Karr A. A Fresh Look at Liquid Liquid Extraction. Che. Eng. Abril (1991) p. 112-119
15. Chapman, T.W. "Extraction - Metals Processing". Handbook of Separation Process Technology. R.W. Rousseau, ed., Wiley, New York (1987).
16. Daugulis, Andrew., Kollerup, Finn. A Mathematical Modell for Ethanol Production by Extractive Fermentation. Can. J. Chem. Eng. 69, 488-497 (Abril 1991).
17. Daugulis A. J., Swaine D.E., Kollerup F. Biotechnology Letters 9; 425 (1977)
18. Evans P.J., Wang H.Y. "Response of *Clostridium acetobutylicum* to the presence of Mixed Extractants". Appl. Biochem. Biotechnol. 16, 175-192 (1987).
19. Evans P.J., Wang H.Y. "Enhancement of Butanol Formation by *Clostridium acetobutylicum* in the presence of Decanol-Oleyl Alcohol Mixed Extractants Appl. Environ. Microbiol. 54, 1662-1667 (1988).
20. Evans P.J., Wang H.Y. "Effects of Extractive Fermentation on Butyric Acid production by *Clostridium acetobutylicum*. Appl. Microbiol. Biotechnol. 32, 393-397 (1990).
21. Gaidhani H.K., Wasewar K.L., Pangakar V.G. Intensification of Enzimatic Hydrolysis of Penicillin G. Che. Eng. Sci. Parte 1: 57, 1979-1984 Parte 2: 57, 1985-1992. (2002).
22. Hatzinikolau D., Wang H. "Extractive Fermentation Systems for Organic Acid Production" ". Can. J. Chem. Eng. 70, 543-552 (1992).
23. Henley E.J., Seader J.D.. Equilibrium - Stage Separations Operations in Chemical Engineering. John Wiley and Sons Inc.. 1981
24. Juang, Ruey-Shin., Huang, Ren-Hour. Equilibrium Studies on Reactive Extraction of Lactic Acid with an Amine Extractant. Chem. Eng. Journal. 65, 47-53 (1997)

25. King, C.J. Separation Processes. Segunda Edición. Mc-Graw-Hill, New York (1980).
26. King, M. L., Forman A. L., Orella C., Pines S.H. "Extractive Hydrolysis for Pharmaceuticals", Chem. Eng. Prog. 81, 36 (1985)
27. Kollerup, Finn., Daugulis, Andrew. Ethanol Production by Extractive Fermentation – Solvent Identification and Prototype Development. Can. J. Chem. Eng. 64, 598-606 (Agosto 1986).
28. Krishna R. Y J.A.Wesselingh, "The Maxwell-Stefan Approach to Mass Transfer", Chem. Eng. Sci., 52, 861 (1997).
29. Loning, Silke., Horst, Christian., Hoffmann, Ulrich. Theoretical Investigations on the quaternary System n-Butanol, Butyl acetate, Acetic Acid and Water. Chemical Engineering Technology. 23 (9). 2000. p. 789-794.
30. López, Franz Edwin., López, Luis Javier. "Análisis del fenómeno auto-extractivo en los procesos de Destilación Reactiva utilizando como base de estudio la producción de acetato de metilo". Trabajo de Grado. Ingeniería Química. Universidad Nacional de Colombia. Sede Manizales. 2003
31. MacInnis, M.B., Kim, T.K. Commercial Processes for Tungsten and Molybdenum. En: Handbook of Solvent Extraction. T.C. Lo, M.H.I. Baird, C. Hanson (Eds), J. Wiley & Sons, New York, 673-688. (1983).
32. Maiorella B.L., Blanch H.W., Wilke C.R. "Biotechnology Report – Economic Evaluation of Alternative Ethanol Fermentation Processes", Biotechnol. Bioeng., 26, 1003-1025 (1984).
33. Malinowski, Janusz. "Reactive Extraction for Downstream Separation of 1,3-Propanediol". Biotechnol. Prog. 16, 76-79. (2000)
34. Marcilla, Antonio. Introducción a las Operaciones de Separación. Contacto Continuo. Tema 2 Extracción Líquido-Líquido. Publicaciones Universidad de Alicante. 1999
35. Marulanda, Victor Fernando. "Análisis del Impacto Ambiental Generado en las Tecnologías para la Producción de Butilacetato". Trabajo de Grado. Ingeniería Química. Universidad Nacional de Colombia. Sede Manizales. 2002
36. Minotti M., Doherty M., Malone M. "Design for simultaneous Reaction and Liquid-Liquid Extraction". Ind. Eng. Chem. Res. 37, 4748-4755. (1998)
37. Ohara H., Hiyama K. "Lactic Acid production by Membrane Reactors" Ann. of the N.Y. Acad. Sci 613, 832-838 (1990).

38. Orjuela, Alvaro., Leiva, Fernando., Boyacá, Alejandro., Rodríguez, Gerardo., Carballo, Luis. Evaluación de Resinas de Intercambio Comerciales como Catalizadores en Reacción de Esterificación. NOOS. No.14. 2001.
39. Pahary P.K., Sharma M.M. "Recovery of Morpholine via Reactive Extraction", Ind. Eng. Chem. Res.30, 2015 (1991).
40. Pai, Rajaram., Malone, Michael., Doherty, Michael. "Design of Reactive Extraction Systems for Bioproduct Recovery". AIChE J. 48, 3 514-526 (2002).
41. Pisarenko Yu. A., Danilov R.Yu., Serafimov L.A. Applications of the concept of Limiting Paths to Estimating the Possibility of Steady States in Analyzing the Statics of Reactive-Rectification Processes. Theoretical Foundations Of Chemical Engineering, V. 31, n. 1, p. 49, (1997).
42. Pisarenko Yu. A., Serafimov L.A., Cardona C.A., Efremov D.L., Shuwalov A.S. "Reactive Distillation Design: Analysis of the Process Statics". Reviews in Chemical Engineering. Freund Publishing House LTD. England. Vol. 17 No. 4, p. 253-311. (2001)
43. Prausnitz J.M. Molecular thermodynamics of Fluid-Phase equilibria. Prentice Hall. 1969
44. Rice, Richard., Do, Duong. Applied Mathematics and Modeling for Chemical Engineers. John Wiley & Sons. 1995
45. Robbins L. A. Chem. Eng. Prog., Vol. 76 No.5, p. 4 (1975).
46. Samant K., Ng K.M. "Synthesis of Extractive Reaction Processes". AIChE J. 44, 1363-1381 (1998).
47. Samant K., Ng K.M. "Effect of Kinetics and Mass Transfer on Design of Extractive Reaction Processes". AIChE J. 44, 2212 (1998b).
48. Samant K., Ng K.M. "Design of Multistage Extractive Reaction Processes". AIChE J. 44, 2689-2702 (1998c).
49. Scheler C., Popovic M., Iannotti E., Bajpai R. "Mass transfer coefficients in Reactive Extraction of Lactic Acid from Fermentation Broths in Hollow-Fibre Membranes". Can. J. Chem. Eng.77, 863-868 (1999).
50. Schügerl, Karl. Solvent Extraction in Biotechnology. Recovery of primary and Secondary Metabolites. Springer Verlag Berlin Heidelberg. Alemania. (1994)
51. Serafimov, L.A., Zharov V.T., Timofeev, V.S., and Balashov, M.I., Rectification of multicomponent mixtures. II. Local and general characteristics of the trajectories



of rectification processes at infinite reflux ratio, *Acta Chim Academ Scientiar Hungar.* Año 1973, 75(2), 193.

52. Shewood, T. K., R. L. Pigford, C. R. Wilke, *Mass Transfer*, Mc-Graw-Hill, New York (1975).
53. Taylor R., Krishna R. *Multicomponent Mass Transfer*. Wiley. New York. (1993).
54. Treybal R. *Extracción en Fase Líquida*. Primera edición en español. Ed. UTEHA. 1968
55. von Frieling P., Schügerl K. Recovery of Lactic Acid from Aqueous model solutions and Fermentation Broths. *Process Biochemistry*. 34 p. 685-696 (1999).

## APÉNDICE 1

## COMPOSICIONES TRANSFORMADAS

### DEFINICIÓN

Considere un sistema de  $r$  reacciones independientes y  $c$  componentes reactivos ( $A_i$ ).

La reacción química se representa por:

$$\nu_{1,m}A_1 + \nu_{2,m}A_2 + \dots + \nu_{c,m}A_c = 0 \quad m = 1, 2, \dots, r$$

Donde:  $\nu_{i,m}$  es el coeficiente estequiométrico del componente  $i$  en la reacción  $m$

Usando representación matricial definimos:

$$\nu_i^T = (\nu_{i,1}, \nu_{i,2}, \dots, \nu_{i,r})$$

$$\nu_{TOT}^T = (\nu_{TOT,1}, \nu_{TOT,2}, \dots, \nu_{TOT,r})$$

$\nu_{TOT}^T$  es el vector fila de la suma de los coeficientes estequiométricos de cada reacción.

Escogemos  $r$  componentes de referencia y definimos:

$$x_{ref} = (x_{(c-r+1)}, x_{(c-r+2)}, \dots, x_c)^T$$

$$V = \begin{pmatrix} \nu_{(c-r+1),1} & \dots & \nu_{(c-r+1),r} \\ \dots & \nu_{i,r} & \dots \\ \nu_{c,1} & \dots & \nu_{c,r} \end{pmatrix}$$

Donde  $x_{ref}$  es el vector columna de las composiciones molares de los  $r$  componentes de referencia y  $V$  es la matriz cuadrada de los coeficientes estequiométricos de los  $r$  componentes de referencia en las  $r$  reacciones.

Los componentes de referencia se escogen de forma que la matriz  $V$  sea invertible, y esta elección siempre es posible [Ung 1995 a].

Las composiciones transformadas se definen como:

$$X_i = \frac{x_i - \nu_i^T V^{-1} x_{ref}}{1 - \nu_{TOT}^T V^{-1} x_{ref}} \quad i = 1, 2, \dots, c - r$$

### PROPIEDADES

1. Las composiciones transformadas suman uno.
2. No varían con el avance de la reacción.

$$X_i(0) = X_i(\varepsilon) \quad \forall \varepsilon \quad i = 1, 2, \dots, c - r,$$

Donde  $\varepsilon$  es el vector columna de los  $r$  avances de reacción (adimensionales).

Esto implica que las coordenadas transformadas describen el sistema como si no se estuvieran dando reacciones.

## APÉNDICE 2

## SÍNTESIS DEL ESQUEMA TECNOLÓGICO DE LOS PROCESOS DE REACCIÓN EXTRACCIÓN\*

El proceso puede dirigirse específicamente a incrementar:

- El rendimiento del producto deseado.
- La selectividad a un producto deseado.
- La facilidad o el incremento en el nivel de separación.

### a. PROCESOS PARA AUMENTAR EL RENDIMIENTO

El rendimiento por paso se define como:

$$Y = \frac{\text{Cantidad obtenida del producto deseado}}{\text{Cantidad de producto alimentado al reactor}}$$

Mediante RE aumentamos el rendimiento por paso, disminuyendo el reciclo de reactivos, lo cual es muy significativo cuando los reactivos se pueden perder por corrientes de purga o de desecho. A pesar de que la RE requiere la recuperación y el reciclo del solvente, una buena elección de este puede mantener bajo el flujo de reciclo.

### Uso de solvente para extraer el producto deseado (P):

El rendimiento puede ser mejorado usando un solvente que sea completamente miscible con P y parcialmente miscible con los reactivos y los demás productos. Así el producto P se va a la fase rica en solvente (extracto) y logramos desplazar el equilibrio a la derecha.

Para el sistema con reacción general:  $A \rightleftharpoons B$ , la Figura A1 muestra el diagrama de fases y el esquema de operación del sistema. La línea sólida es la CEF y la punteada es la CER. Las líneas horizontales que pasan a través de **E** y **R** son líneas estequiométricas. Cualquier composición de alimentación en la región sombreada (región de dos fases) se separara en dos fases con composiciones correspondientes a los puntos **E** y **R**.

El punto **e** representa la composición del efluente de la reacción si operáramos el sistema sin adicionar solvente; pero si escogemos un solvente que sea muy inmisible con **A**, el extracto será mucho mas rico en **B** que el punto **e**, es decir aumentamos el rendimiento hacia el producto deseado.

---

\* Samant (1998 a)



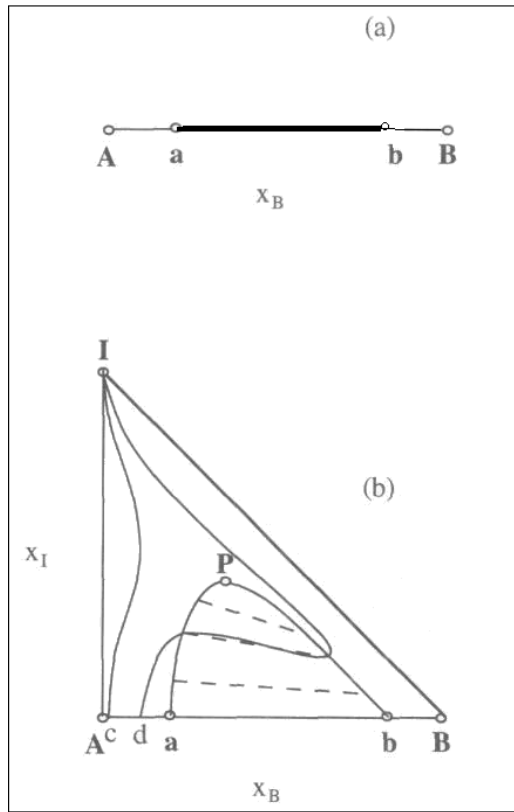


Figura A2. Diagrama de Fases

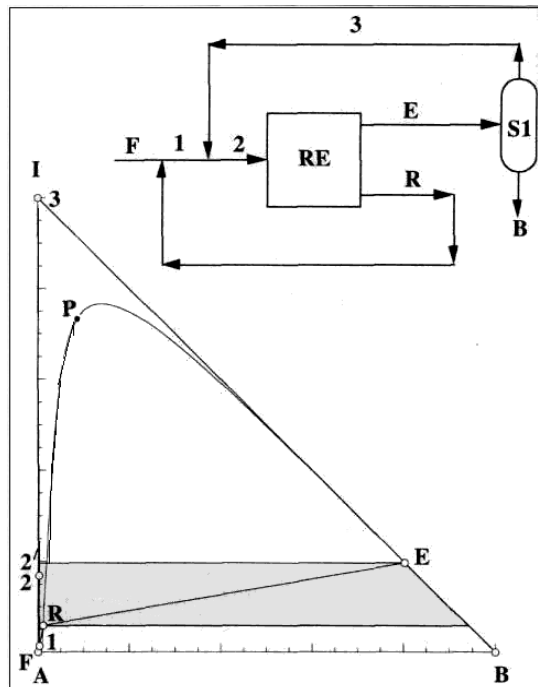


Figura A3. Diagrama de fases modificado

## Uso de solvente parcialmente miscible con el producto deseado y completamente miscible con otros reactivos y productos:

Este caso se usa para reacciones multiproducto.

Para un sistema de cuatro componentes, donde la reacción es:  $A \rightleftharpoons B + C$  y el solvente es miscible con **A** y **C** pero parcialmente miscible con el producto deseado **B** se tiene el diagrama en composiciones transformadas de la Figura A4, tomando **A** como el componente de referencia.

Los grados de libertad para el sistema a temperatura y presión constantes son:

$4(C) - 1(r) - 2(P) = 1$  grado de libertad para la región de dos fases y

$4(C) - 1(r) - 1(P) = 2$  grados de libertad para la región de una fase.

Cada región tiene un grado más que en los ejemplos anteriores, entonces podemos usar un Reactor Extractivo Multietapa (REME) en contracorriente mostrado en la inserción de la Figura A4. Cada etapa es una etapa teórica y las corrientes efluentes de cada una están perfectamente mezcladas y en equilibrio simultáneo, de forma que las composiciones caen en la curva binodal del diagrama en composiciones transformadas ver, Figura A4.

Los números de las corrientes en el diagrama de flujo, corresponden a los puntos marcados en el diagrama de fases. **B** puro se separa de la corriente de refinado en el separador S1. La corriente 1 es mezclada con **I** que sale del separador S2 para formar la corriente de solvente **S**.

El extracto **E** rico en **I** es alimentado al separador S2 donde se separa **I**. **C** se remueve de la corriente 2 en el separador S3 y la corriente 3 se mezcla con **A** fresco para formar la corriente de alimentación al REME.



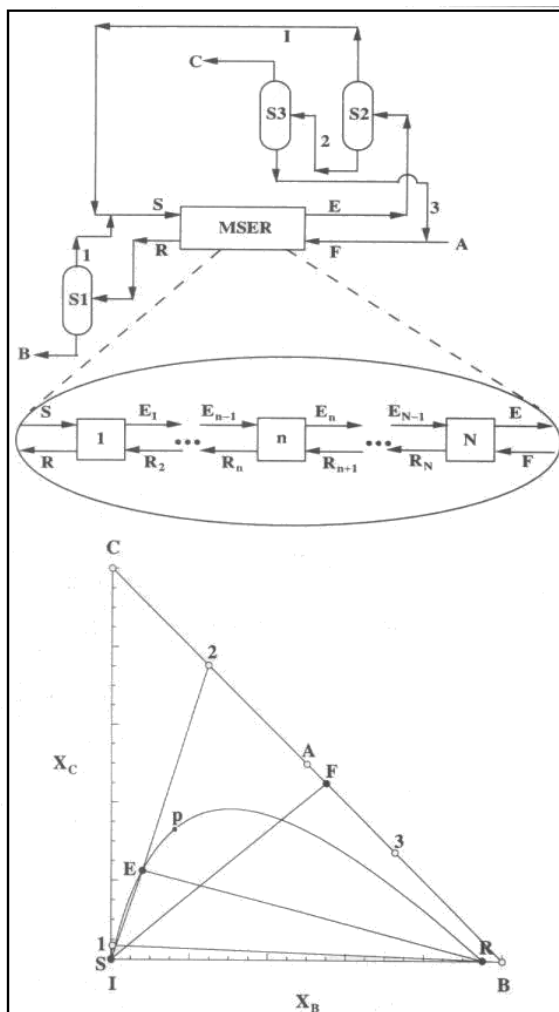


Figura A4. Diagrama de fase con reacción química en coordenadas transformadas para el sistema  $A \rightleftharpoons B + C$  con solvente  $I$

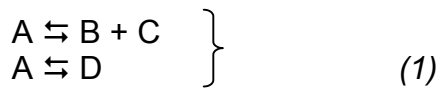
## b. PROCESOS PARA AUMENTAR LA SELECTIVIDAD

En sistemas con múltiples reacciones la RE puede aumentar la selectividad al producto deseado.

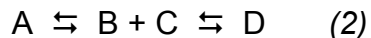
La selectividad al producto deseado se define como:

$$\text{Selectividad} = \frac{\text{Cantidad de Producto deseado producido}}{\text{Cantidad de Reactivo Consumido}}$$

Para reacciones en paralelo:



O reacciones en serie:



El análisis del equilibrio es equivalente, el sistema de reacción se puede representar por cualquier esquema 1 o 2. Sin embargo estos no son equivalentes cuando consideramos efectos de la cinética de reacción.

En (1) y (2) la selectividad a **B** es:

$$\text{Selectividad} = \frac{B \text{ producido}}{A \text{ consumido}}$$

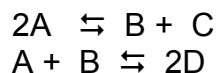
En estos sistemas se puede usar un solvente que sea parcialmente miscible con el producto deseado **B** y completamente miscible con los demás productos y reactivos. El diagrama de fases para un sistema de 5 componentes, en composiciones transformadas es mostrado en la Figura A5 con **A** y **D** como los componentes de referencia.

A temperatura y presión constante los grados de libertad del sistema son:

$$\begin{array}{l} 5(C) - 2(r) - 2(P) = 1 \text{ en la región de dos fases, y} \\ 5(C) - 2(r) - 1(P) = 2 \text{ en la región de una fase.} \end{array}$$

Por esto, y como se muestra en la Figura A5, se puede usar la cascada en contracorriente REME.

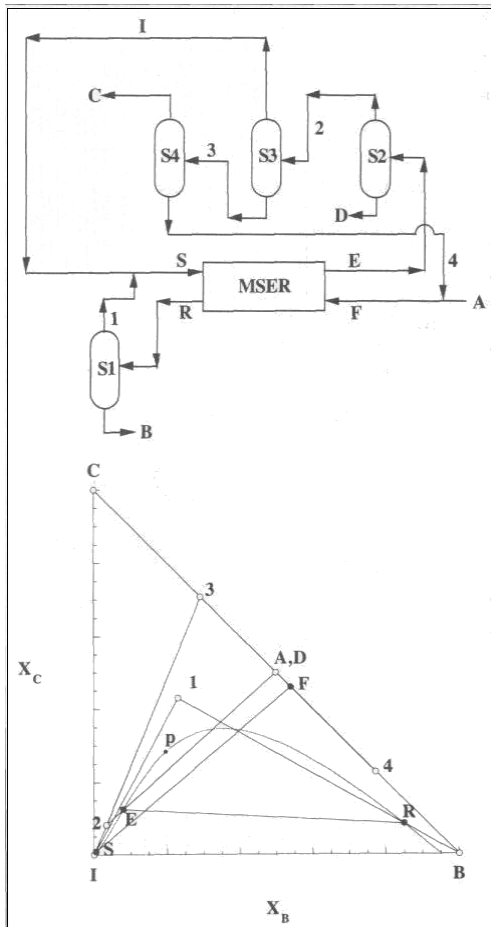
**Reacciones en serie-paralelo:**



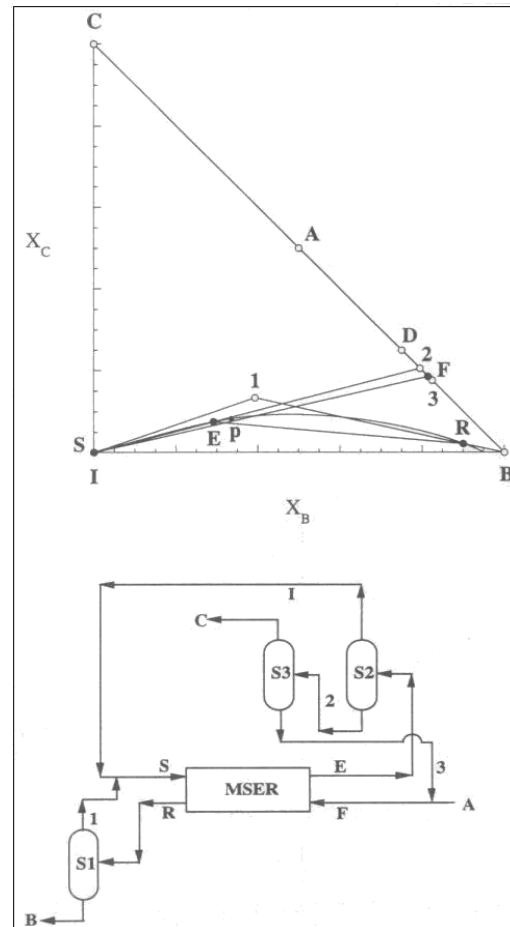
A este sistema se aplica la ecuación:

$$Selectividad = \frac{B \text{ producido}}{A \text{ consumido}}$$

Donde el diagrama de fases para un sistema en composiciones transformadas y su respectiva configuración es mostrado en la Figura A6 con **A** y **D** como los componentes de referencia.



**Figura A5. Diagrama y Configuración Reacciones en Paralelo**



**Figura A6. Diagrama y Configuración Reacciones en Serie - Paralelo**

### c. PROCESOS PARA MEJORAR LA SEPARACIÓN

#### Enriquecimiento: Separación de impurezas (B) difíciles de separar.

Considere un sistema con los componentes **A** y **B**, donde **A** es el producto deseado y **B** es la impureza difícil de retirar por métodos convencionales. Esto se puede solucionar, convirtiendo **B** en una sustancia más fácil de separar mediante técnicas convencionales.

Esto se consigue adicionando un solvente **C** que reacciona con **B**:  $B + C \rightleftharpoons D$  de forma que **C** y **D** pueden ser separados fácilmente de **A**.

La separación se puede incrementar más si escogemos **C** de forma que **D** sea parcialmente miscible con **A**, **B** y **C**. En la Figura A7 se muestra un diagrama de flujo de la purificación de una corriente conteniendo **A** y **B** y su correspondiente diagrama de fases.

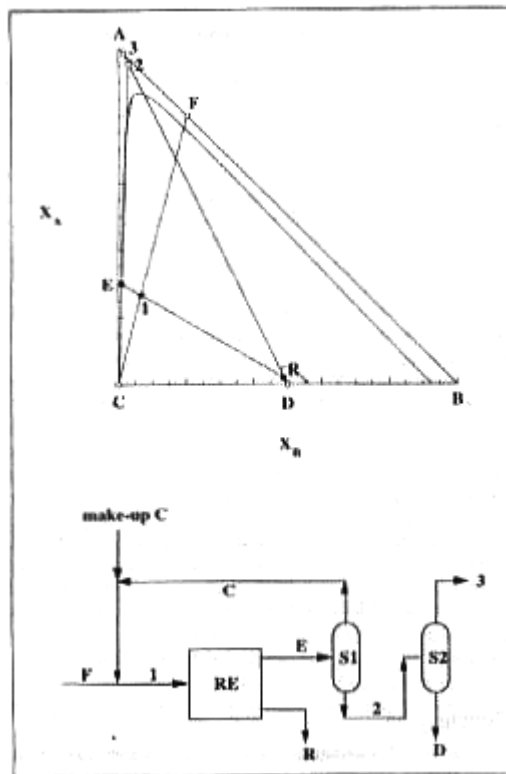


Figura A7. Diagrama de flujo de la purificación de una corriente

### RE como alternativa a la extracción convencional.

En un sistema con reacción:  $A \rightleftharpoons B + C$ , donde **C** es el producto deseado, para conversiones bajas de **A** es necesario separar y reciclar lo que no reacciona. Si la separación de **A** y **B** se practica mediante extracción líquido-líquido, se tiene un proceso convencional según la Figura A8, empleando un solvente **I** parcialmente miscible con **A** para extraer **B** de la corriente 2 en un extractor multietapa (EME).

El Refinado constituido en su mayor parte por **A** es devuelto al reactor y el Extracto (**I+B**) va a una columna para separar **I** y recircularlo al EME.

Combinando los pasos de extracción y reacción, mediante Reacción Extractiva en un REME se aumenta el rendimiento por el desplazamiento de la reacción a la derecha y se reduce el número de equipos, el diagrama de flujo y el diagrama de ELLR se presentan en la Figura A9. Se emplea un solvente parcialmente miscible con **B**, y el reactor extractor se opera de forma que el refinado sea en su mayor parte **B**. El solvente se separa en S1 y se recircula al REME. **C** es removido de la corriente 1 en el separador S2 y la corriente 2 se mezcla con **A** para constituir la corriente de alimento al REME.

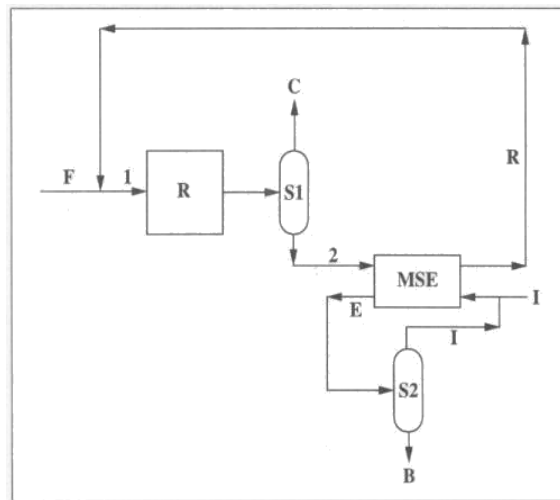


Figura A8. Proceso convencional extracción líquido - líquido

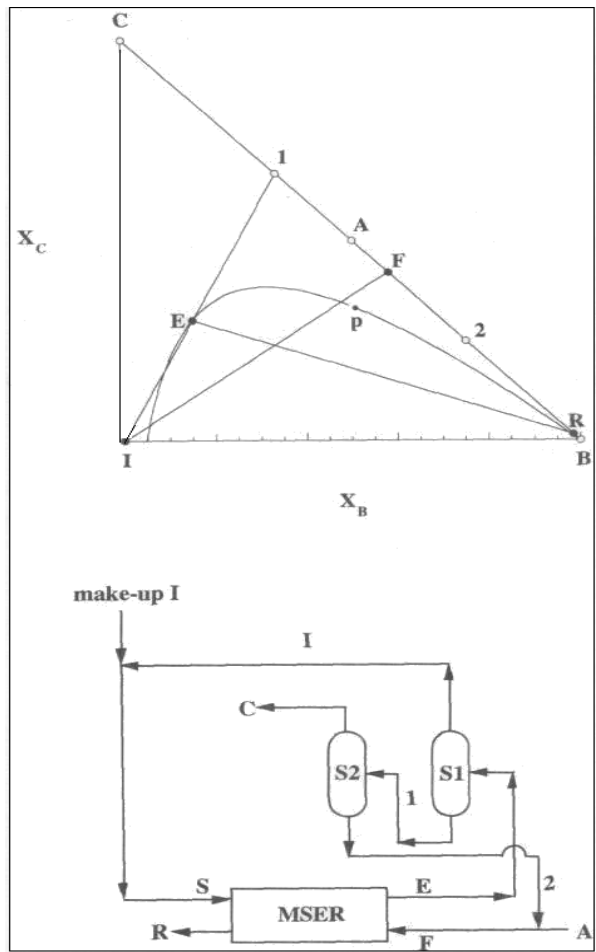


Figura A9. Proceso ELLR