

# **ESTUDIO Y DISEÑO DE PROCESOS REACCIÓN EXTRACCIÓN SIMULTÁNEOS**

**LUIS FERNANDO GUTIÉRREZ MOSQUERA**

**Doctorado en Ingeniería  
Facultad de Ingeniería y Arquitectura  
Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales  
Manizales, Colombia de 2008**

# **ESTUDIO Y DISEÑO DE PROCESOS REACCIÓN EXTRACCIÓN SIMULTÁNEOS**

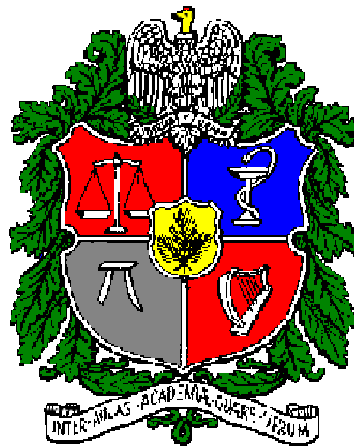
**Tesis para optar al título de:**

**Doctor en Ingeniería**

**LUIS FERNANDO GUTIÉRREZ MOSQUERA**

**Bajo la dirección del Doctor:**

**CARLOS ARIEL CARDONA ALZATE**



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA SEDE MANIZALES**

**Facultad de Ingeniería y Arquitectura**

**Manizales, Colombia de 2008**

## Resumen

A pesar que se ha demostrado en procesos de destilación reactiva las ventajas de la utilización de los conceptos de termodinámica topológica, no existe en las referencias bibliográficas un trabajo de investigación orientado a la implementación general de los criterios topológicos de equilibrio químico y de fases a los procesos de reacción separación simultáneos (RSS). Por este motivo, no hay un esquema de diseño claro y válido que determine la viabilidad de los procesos RSS, provocando con ello una alta inversión en investigación puramente experimental, sin la adecuada fundamentación teórica. Por esta razón en esta investigación se desarrolló una metodología fundamentada en nuevos conceptos teóricos para el diseño e implementación de procesos reacción separación. El desarrollo de la metodología para los procesos RSS, permitió determinar su viabilidad y sus posibles esquemas tecnológicos. Con lo anterior se logró reducir notoriamente los tiempos empleados en cálculos rigurosos e investigación netamente experimental, obteniendo como resultado, un proceso de extracción reacción altamente eficiente y validado teóricamente.

El problema se abordó desde el enfoque de equilibrio y desde allí se generaron esquemas de diseño para sistemas con reacciones reversibles e irreversibles. El punto más relevante llevó a la generación de métodos cortos para procesos de extracción reactiva y fermentación extractiva, que permiten evaluar con poca información termodinámica si es posible llevar a cabo un proceso de reacción separación.

Los resultados obtenidos por la metodología fueron comprobados con experimentación demostrándose con ello la eficiencia del método propuesto. Finalmente, los resultados de este trabajo permitieron crear un nuevo equipo de separación reacción que está en proceso de adquirir su patente.

## Abstract

Despite, it has been demonstrated the advantages of using the topological thermodynamics concepts applied to reactive distillation process, it does not exist in the scientific papers a research oriented to implementation of topological principles of chemical and phase equilibria to reactive separation processes. Consequently, there is not a design methodology clear and valid that determines the viability of reactive separation processes, causing a high inversion in experimental research, without the appropriate theoretical foundation. For this reason, in this investigation was developed a methodology based in new theoretical concepts for designing and implementation of reactive extraction processes. This methodology allowed assessing the viability and feasible technological scheme of the reactive extraction processes. With the above mentioned it was possible to reduce the used time in rigorous calculations and experimental research, obtaining as a result, a highly efficient reactive separation process and validated theoretically.

The problem was tackled from equilibrium approach for generating design schemas for systems with reversible and no-reversible reactions. The most outstanding point drive to generation short cut methods for reactive extraction and reactive fermentation processes. The developed short cut methods allow with little information to determine the feasibility that a reactive extraction or extractive fermentation processes can occur.

The outcomes obtained by the methodology were tested through experimentation demonstrating its effectiveness. Finally, the results of this work allowed creating a new separation-reaction device which is acquiring their patent.

# Agradecimientos

---

## *Instituciones y Oficinas:*

- Instituto Colombiano para el Desarrollo de la Ciencia y la Tecnología “Francisco José de Caldas”, Colciencias, Bogotá, Colombia
- Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, Grupo de Investigación en Procesos Químicos, Catalíticos y Biotecnológicos
- Universidad Nacional Autónoma de México (México)
- Queen’s University (Canadá)
- Dirección de Investigaciones de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales
- Coordinación Doctorado en Ingeniería - Línea de Investigación en Automática, Universidad Nacional de Colombia sede Manizales

## *Doctores e Investigadores:*

- Dr. Carlos A. Cardona, Profesor Asociado, Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, Director de la Tesis Doctoral
- Dr. Beatriz Millán Universidad Nacional Autónoma de México
- Dr. Andrew Daugulis Queen’s University
- Miembros del Comité Doctoral

## *Estudiantes de Postgrado, Ingenieros y Compañeros:*

- Óscar J. Sánchez, Candidato a Doctor
- Juan C. Uribe, Ingeniero
- María I. Montoya y Kelly Dussan, estudiantes de Maestría
- Rogelio Grisales, Ingeniero Químico
- Franz López, Luis López y Gerónimo Matallana, estudiantes de Doctorado

## *Agradecimientos Personales:*

- A mi esposa Fabiana, quien fue apoyo incondicional durante estos estudios
- A mi amiga Luz Alba, quien siempre cree en mi
- A mi madre Dora, por su generosidad
- A mis colegas, amigos y amigas, por sus palabras de aliento

## Listado de Publicaciones

---

1. Cardona Alzate, Carlos Ariel, Matallana Pérez, Luis Gerónimo, Gutierrez Mosquera, Luis Fernando Aplicación de la Destilación Reactiva en la Producción de Biocombustibles In: Cuarta conferencia internacional sobre energía renovable, ahorro de energía y educación energética, 2005, Varadero - Cuba, 2005.
2. Cardona Alzate, Carlos Ariel, Gutierrez Mosquera, Luis Fernando, Matallana Pérez, Luis Gerónimo Biodiesel Production by Reactive Distillation In: 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering and 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering, 2005, Rio de Janeiro , 2005.
3. Rogelio Grisales,, Cardona Alzate, Carlos Ariel, Sánchez Toro, Oscar Julián, Gutierrez Mosquera, Luis Fernando, Heat integration of fermentation and recovery steps for fuel ethanol production from lignocellulosic biomass In: 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering and 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering, 2005, Rio de Janeiro , 2005.
4. Cardona Alzate, Carlos Ariel, Gutiérrez Mosquera, Luis Fernando, Perdomo Hurtado, Felipe Antonio, Desarrollo de software basado en métodos cortos para el diseño de procesos de destilación y extracción reactiva In: II Congreso Internacional en Diseño de Procesos Químicos y Biotecnológicos, 2006, Medellín.
5. Sánchez Toro, Oscar Julián, Gutiérrez Mosquera, Luis Fernando, Cardona Alzate, Carlos Ariel, Fraga, Eric S. Analysis of extractive fermentation process for ethanol production using a rigorous model and a short-cut method In: Optimal Process Design - International Networking for Young Scientists, 2006, Vilnius, Lituania, 2006.
6. Gutiérrez Mosquera, Luis Fernando, Cardona Alzate, Carlos Ariel, Sánchez Toro, Oscar Julián Teoría y diseño de procesos de fermentación extractiva In: II Congreso Internacional Diseño de Procesos Químicos y Biotecnológicos, 2006, Medellín, Colombia.
7. Cardona, C.A., A.I. Gutiérrez, and L.G. Matallana. *Amyl acetate production: comparison of two innovative integrated technologies.* in *17th International Congress of chemical and process engineering.* 2006. Praga.
8. Gutiérrez, L.F. and C.A. Cardona. Design of Reactive Extraction Processes: Phase and Chemical Equilibrium Analysis. in VII Iberoamerican Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties for Process Design. 2006. Michoacan Mexico.
9. Gutiérrez, L.F., O.J. Sánchez, and C.A. Cardona. Modeling of Batch Extractive Fermentation for the Fuel Ethanol Production. in 8th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction. 2005. Italia.
10. Sánchez, O.J., L.F. Gutiérrez, and C.A. Cardona, Analysis Of Extractive Fermentation Process For Ethanol Production Using A Rigorous Model And A Short-Cut Method. Computer Aided Methods in Optimal Desing and Operation. Series on Computer Operation Research., 2006. 7.
11. Montoya, M.I., et al. Obtención de Biodiesel por Extracción Reactiva. in II Congreso Internacional Sobre Uso Racional y Eficiente de la Energía CIUREE. 2006. Santiago de Cali-Colombia.
12. C.A. Cardona, L.F. Gutiérrez, and O.J. Sánchez. Integrated production of biodiesel from palm oil using in situ produced bioethanol. in ECCE-6, European congress of Chemical Engineering -6. 2007. Copenhagen, Denmark.
13. Cardona Alzate, Carlos Ariel, Gutiérrez Mosquera, Luis Fernando, Sánchez Toro, Oscar Julián Process integration: Base for energy saving **In:** Energy Efficiency Research Advances.1 ed.Hauppauge, NY, USA : Nova Science Publishers, 2008
14. sánchez toro, oscar julián, Gutiérrez Mosquera, Luis Fernando, Cardona Alzate, Carlos Ariel, Fraga, Eric S. Analysis of an extractive fermentation process for ethanol production using a rigorous model and a short-cut method. **In:** Computer Aided Methods in Optimal Design and Operations - Series on Computers and Operations Research.1 ed.Singapur : World Scientific Publishing Co., 2006
15. Gutiérrez L.F., Cardona C.A. Extracción Reactiva. Editor Universidad Nacional de Colombia. 2007.
16. Sánchez C.A., Cardona C.A., Gutiérrez L.F., Destilación Reactiva Análisis y diseño Básico. Editorial Universidad Nacional de Colombia. 2007.

17. Cardona, C.A. and G. L.F, Estado del arte de la extracción reactiva (I): fundamentos. (Reactive extraction review (I): Fundamentals in spanish). Ingeniería Química, 2007. No. 446: p. 157-168.
18. Cardona, C.A., L.G. Matallana, L.F. Gutiérrez, Análisis y diseño de la destilación reactiva (V). Estudio de estados estables múltiples por métodos cortos. Ingeniería Química. España, 2006. 442.
19. Montoya, M.I., Orrego, C.A., Cardona, C.A., Gutiérrez L.F. Obtención de biodiesel por extracción reactiva. Energía y Computación. Edición 26 volumen 14 No 2, 2002. P:49-57.
20. PATENTE EN TRÁMITE Cardona C.A., Gutiérrez L.F., Orrego C.A. Método Para la Obtención de Biodiesel por Extracción Reactiva Utilizando un Reactor Extractor Multietapa de Discos Giratorios

## Tabla de Contenido

<a href="#">Capítulo 1</a> .....	15
<a href="#">Integración de Procesos</a> .....	15
1. <a href="#">Consideraciones Generales de la Integración De Procesos</a> .....	17
1.1. <a href="#">Ventajas y Desventajas de la Integración de Procesos</a> .....	17
1.2. <a href="#">Clasificación de los Procesos Integrados</a> .....	19
1.3. <a href="#">Fundamentos Termodinámicos</a> .....	19
1.4. <a href="#">Fundamentos Cinéticos</a> .....	21
2. <a href="#">Integración Reacción-Reacción</a> .....	22
3. <a href="#">Integración Separación-Separación</a> .....	22
3.1. <a href="#">Destilación Extractiva</a> .....	23
3.2. <a href="#">Destilación azeotrópica</a> .....	26
3.3. <a href="#">Solvent Sublation</a> .....	26
4. <a href="#">Integración Reacción-Separación</a> .....	27
4.1. <a href="#">Destilación Reactiva</a> .....	28
4.2. <a href="#">Extracción Reactiva</a> .....	29
4.3. <a href="#">Adsorción Reactiva</a> .....	30
CONCLUSIÓN .....	30
<a href="#">Capítulo 2</a> .....	34
<a href="#">Extracción Reactiva</a> .....	34
<a href="#">Introducción</a> .....	34
1. <a href="#">Clasificación</a> .....	34
1.1. <a href="#">Origen de las Fases Líquidas</a> .....	35
1.2. <a href="#">Fenómeno Presente en el Proceso de Extracción Reactiva</a> .....	35
1.3. <a href="#">Finalidad del Proceso de Extracción Reactiva</a> .....	37
2. <a href="#">Extracción Reactiva</a> .....	38
2.1. <a href="#">Separación-Purificación de 1,3 Propanodiol</a> .....	39
2.2. <a href="#">Extracción Reactiva Adsorbtiva</a> .....	39

2.3.	<a href="#">Obtención de Ácido 6-Aminopenicilínico</a>	40
2.4.	<a href="#">Extracción de Aminoácidos</a>	40
2.5.	<a href="#">Producción de Ácido Salicílico</a>	40
3.	<a href="#">Fermentación Extractiva</a>	40
3.1.	<a href="#">Producción de Ácido Láctico</a>	41
3.2.	<a href="#">Ácido Butírico</a>	42
3.3.	<a href="#">Ácido Propiónico y Ácido Acético</a>	42
3.4.	<a href="#">Ácido Giberélico</a>	43
3.5.	<a href="#">Ácido Cítrico</a>	43
3.6.	<a href="#">Producción de Acetona-Etanol-Butanol</a>	43
4.	<a href="#">Propiedades del Solvente</a>	44
5.	<a href="#">Extracción Líquido-Líquido</a>	45
6.	<a href="#">Equilibrio Líquido-Líquido</a>	47
7.	<a href="#">Modelos de Actividad</a>	51
7.1.	<a href="#">Modelo de Van Laar</a>	52
7.2.	<a href="#">Modelo de Scatchard-Hildebrand</a>	55
7.3.	<a href="#">Modelo de Wilson</a>	57
7.4.	<a href="#">Modelo NRTL</a>	58
7.5.	<a href="#">Modelo UNIQUAC</a>	59
7.6.	<a href="#">Métodos de Contribución Grupal</a>	61
<a href="#">Capítulo 3</a>		67
<a href="#">Modelamiento de Procesos: Extracción Reactiva</a>		67
<a href="#">Introducción</a>		67
1.	<a href="#">Consideraciones Termodinámicas en los Procesos de Extracción Reactiva</a>	68
2.	<a href="#">ELLR con Reacciones Reversibles Utilizando la Constante de Equilibrio Química</a>	69
3.	<a href="#">Extensión de Conceptos del Análisis de la Estática a Procesos de Extracción Reactiva</a>	71
4.	<a href="#">ELLR para Reacciones Reversibles Utilizando la Cinética de Reacción</a>	74
5.	<a href="#">Diseño de Procesos de Extracción Reactiva</a>	76
6.	<a href="#">Método Corto Análisis del Equilibrio Líquido-Líquido-Reactivo</a>	79
7.	<a href="#">Estudio de Caso: Obtención de Biodiesel</a>	81



7.1. <a href="#">Método Corto Equilibrio Líquido-Líquido-Reactivo (ELLR)</a> .....	83
8. <a href="#">Estudio de Caso: Producción de Acetato de Butilo</a> .....	90
8.1. <a href="#">Método Corto Equilibrio Líquido-Líquido-Reactivo (ELLR)</a> .....	90
9. <a href="#">Estudio de Caso: Producción de Acetato de Amilo</a> .....	94
9.1. <a href="#">Método Corto Equilibrio Líquido-Líquido-Reactivo (ELLR)</a> .....	94
<a href="#">Capítulo 4</a> .....	99
<a href="#">Modelamiento de Procesos Fermentación Extractiva</a> .....	99
<a href="#">Introducción</a> .....	99
1. <a href="#">Diseño de Procesos de Fermentación Extractiva</a> .....	99
1.1. <a href="#">Reacción</a> .....	100
1.2. <a href="#">Equilibrio de Fases</a> .....	100
1.3. <a href="#">Análisis del Equilibrio Líquido-Líquido-Reactivo (Método Corto)</a> .....	101
2. <a href="#">Estudio de Caso: Fermentación Alcohólica</a> .....	105
3. <a href="#">Análisis de Singularidades: Método Corto para Procesos de Fermentación Extractiva</a> .....	112
4. <a href="#">Estudio de Caso: Producción de Ácido Láctico</a> .....	113
<a href="#">CONCLUSIÓN</a> .....	115
<a href="#">CONCLUSIONES</a> .....	117
<a href="#">APORTES AL CONOCIMIENTO</a> .....	118
<a href="#">APORTES AL DESARROLLO TECNOLÓGICO</a> .....	119
<a href="#">RESULTADOS DE LA PASANTÍA INTERNACIONAL</a> .....	120
<a href="#">ANEXO A: PATENTE</a> .....	121

## Lista de Figuras

<a href="#"><u>Figura 1.1. Integración de procesos</u></a>	18
<a href="#"><u>Figura 1.2. Intensificación de la transferencia de masa en la interfase.</u></a>	21
<a href="#"><u>Figura 1.3. Mecanismo esquemático de la integración reacción-reacción</u></a>	22
<a href="#"><u>Figura 1.4. Esquema simplificado del proceso de destilación extractiva.</u></a>	24
<a href="#"><u>Figura 1.5. Diagramas ternarios con curvas de isovolatilidad igual a 1</u></a>	25
<a href="#"><u>Figura 2.6. Proceso convencional de extracción</u></a>	36
<a href="#"><u>Figura 2.7 Extracción reactiva: fenómeno heterogéneo conjugado</u></a>	36
<a href="#"><u>Figura 2.8: Extracción reactiva: fenómeno heterogéneo simultáneo</u></a>	37
<a href="#"><u>Figura 2.9. Proceso de extracción líquida. Etapa ideal de equilibrio</u></a>	46
<a href="#"><u>Figura 2.10. Esquema para representar el fenómeno de equilibrio líquido-líquido</u></a>	49
<a href="#"><u>Figura 2.11. Diagrama de flujo: algoritmo para la solución del equilibrio líquido-líquido</u></a>	50
<a href="#"><u>Figura 3.12. Reactor extractivo</u></a>	69
<a href="#"><u>Figura 3.13. Algoritmo FLLR</u></a>	72
<a href="#"><u>Figura 3.14. Algoritmo FLLR utilizando la cinética de reacción</u></a>	76
<a href="#"><u>Figura 3.15. Esquema de diseño para procesos de extracción- reacción.</u></a>	78
<a href="#"><u>Figura 3.16. Intercepción del equilibrio químico y de fases</u></a>	79
<a href="#"><u>Figura 3.17. Variación del parámetro R para la búsqueda de estados estables</u></a>	81
<a href="#"><u>Figura 3.18. Equilibrio líquido-líquido, etil oleato, glicerina, etano</u></a>	83
<a href="#"><u>Figura 3.19. Equilibrio líquido-líquido-reactivo: trioleina, etanol, glicerina, biodiesel</u></a>	85
<a href="#"><u>Figura 3.20. Comportamiento de la conversión de trioleina y la pureza de biodiesel.</u></a>	86
<a href="#"><u>Figura 3.21. Estados estables con máximo rendimiento</u></a>	87
<a href="#"><u>Figura 3.22. Trayectoria tentativa para el estado estable con máxima conversión</u></a>	87
<a href="#"><u>Figura 3.23. Planta piloto convencional para la obtención de biodiesel</u></a>	88
<a href="#"><u>Figura 3.24. Planta piloto para la obtención de biodiesel por extracción reactiva</u></a>	89
<a href="#"><u>Figura 3.25. Uso de mezcla B5 en un carro diesel</u></a>	90
<a href="#"><u>Figura 3.26. Equilibrio líquido-líquido: ácido acético - butanol - acetato de butilo – agua</u></a>	91
<a href="#"><u>Figura 3.27. Equilibrio químico: ácido acético +butanol <math>\rightleftharpoons</math> acetato de butilo +agua</u></a>	91
<a href="#"><u>Figura 3.28. Equilibrio líquido-líquido-reactivo</u></a>	92
<a href="#"><u>Figura 3.29. Influencia de la relación R en la concentración del acetato de butilo</u></a>	93
<a href="#"><u>Figura 3.30. influencia de la relación R sobre la conversión del ácido acético</u></a>	93
<a href="#"><u>Figura 3.31. Trayectoria basada en Equilibrio Líquido - Líquido Reactivo</u></a>	93
<a href="#"><u>Figura 3.32. Equilibrio de fases líquido-líquido</u></a>	96
<a href="#"><u>Figura 4.33. Modelo fermentador extractor de una etapa ideal</u></a>	101

<a href="#"><u>Figura 4.34. Algoritmo de solución al modelo acoplado de fermentación extractiva.</u></a>	102
<a href="#"><u>Figura 4.35. Resultados de la simulación de la fermentación alcohólica por lotes</u></a>	107
<a href="#"><u>Figura 4.36. Resultados del análisis del equilibrio líquido-líquido-reactivo</u></a>	107
<a href="#"><u>Figura 4.37. Límites de operación para el proceso de fermentación extractiva</u></a>	108
<a href="#"><u>Figura 4.38. Fermentador extractor continuo</u></a>	108
<a href="#"><u>Figura 4.39. Simulación de la fermentación en regimen continuo</u></a>	109
<a href="#"><u>Figura 4.40. Fermentación extractiva continua usando n-dodecanol</u></a>	110
<a href="#"><u>Figura 4.41. Efecto de la relación R flujo alimento sobre flujo solvente</u></a>	110
<a href="#"><u>Figura 4.42. Representación en el diagrama ternario de los estados</u></a>	111
<a href="#"><u>Figura 4.43. Método grafo analítico para método corto para fermentación extractiva.</u></a>	112
<a href="#"><u>Figura 4.44. Diagrama ternario agua-etanol-solvente</u></a>	113
<a href="#"><u>Figura 4.45. Fermentación extractiva en la producción de ácido láctico</u></a>	115

## Lista de Tablas

<u><i>Tabla 1.1. Clasificación de los procesos integrados</i></u>	19
<u><i>Tabla 2.2. Limitaciones ecuación UNIFAC y sus modificaciones</i></u>	61
<u><i>Tabla 2.3. Modelos termodinámicos</i></u>	62
<u><i>Tabla 3.4. Constantes de la expresión cinética para la obtención de biodiesel</i></u>	84
<u><i>Tabla 3.5. Fracciones molares correspondientes al avance de reacción</i></u>	86
<u><i>Tabla 3.6. Fracción molar de las fases en equilibrio que satisfacen la ecuación (3.3)</i></u>	87
<u><i>Tabla 3.7. Análisis instrumental usando cromatografía de gases porcentaje en peso</i></u>	88
<u><i>Tabla 3.8. Parámetros de la ecuación NRTL</i></u>	91
<u><i>Tabla 3.9. Parámetros de interacción binaria para el modelo NRTL</i></u>	95
<u><i>Tabla 3.10. Solución del ELLR</i></u>	95
<u><i>Tabla 4.11. Resultados de la predicción</i></u>	111

# Introducción

Los procesos simultáneos por muchas décadas han acaparado la atención de muchos centros de investigación del mundo. Las múltiples ventajas de este tipo de procesos son la característica principal que logra atraer estudios hacia el entendimiento de los conceptos básicos que los gobiernan. No obstante la explosión de estudios alrededor de este campo, pocos se refieren a comprender de forma clara los fenómenos que permiten la integración. La mayoría de estos estudios se enfocan en procedimientos netamente experimentales sin la adecuada fundamentación teórica.

En la industria química generalmente se cuenta con procesos secuenciales que no permiten obtener todas las ventajas inherentes a la intensificación de procesos. Los procesos simultáneos se diferencian claramente de los procesos secuenciales en que los primeros realizan en una misma unidad la separación y la reacción. Esta integración permite superar restricciones termodinámicas impuestas por el equilibrio, además disminuye el consumo energético y aumenta la productividad y conversión global del proceso. Por el contrario, los procesos secuenciales realizan la separación y la conversión de los reactantes en unidades diferentes, generalmente esto conduce a la presencia de corrientes de reciclo que aumentan drásticamente el consumo energético.

Los procesos simultáneos pueden combinar cualquier tipo de operación de separación con una o varias reacciones, de esta forma si se combina la operación de destilación con reacción se obtiene el proceso simultáneo destilación-reactiva, si se combina la reacción con extracción líquido-líquido se obtiene el proceso simultáneo extracción reactiva. Así se han creado procesos promisorios como la cromatografía reactiva, la absorción reactiva y la fermentación extractiva. También se pueden combinar en el mismo equipo dos o más procesos de separación dando origen a procesos como destilación-extractiva, destilación-pervaporación y destilación azeotrópica.

Este estudio se centrará en generar los fundamentos teóricos de los procesos de extracción reactiva. Para conseguirlo se extendieron algunos conceptos de la estática aplicados a los procesos de destilación reactiva. El análisis de la estática fue desarrollado por la escuela rusa en los años 60 y es la única herramienta con un fundamento termodinámico claro y fuerte que permite develar de forma teórica los fenómenos implicados en los procesos de destilación reactiva. Con la comprensión de los fenómenos involucrados en los procesos de extracción reactiva fue posible generar un algoritmo para determinar si un sistema reaccionante tiene posibilidades reales para ser mejorado a través de la implementación de un proceso de extracción reactiva. La metodología desarrollada delimita el espacio de operación donde el proceso simultáneo puede ser llevado a cabo, de igual manera determina los posibles estados estables que maximizan la conversión u otro parámetro de diseño. La metodología desarrollada fue probada en los sistemas producción de biodiesel y etanol, los resultados obtenidos fueron validados experimentalmente específicamente en el caso de la obtención de biodiesel.

Este trabajo fue realizado entre los años 2004 y 2007 en el Grupo de Investigación en Procesos Químicos Catalíticos y Biotecnológicos de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales y en las plantas Piloto de Biotecnología y agroindustria de la misma Universidad. Asimismo, el trabajo de investigación se realizó en forma parcial durante una estancia académica en el Instituto de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, campus Juriquilla de la Universidad Nacional Autónoma de México, y otra en el departamento de Ingeniería Química de la Queen's University (Canadá) durante el primer semestre del 2007. Para el desarrollo del presente trabajo de investigación se contó con el apoyo financiero del Instituto Colombiano para el Desarrollo de la Ciencia y la Tecnología (Colciencias) y de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales.

## **Objetivo de la tesis.**

El objetivo de esta tesis fue desarrollar un esquema de diseño para procesos reacción-extracción simultáneos fundamentado y validado en la teoría. De esta manera, esta tesis implicó la generación de nuevo conocimiento teórico que se fundamentó en conceptos de la termodinámica topológica y del método corto análisis de la estática.

## **Contribuciones científicas de la tesis**

1. En esta tesis doctoral se generó nuevo conocimiento en el área de los procesos de extracción reactiva. Se creó una nueva metodología basada en la solución del equilibrio-líquido-líquido-reactivo. Para conseguirlo se necesitó extender algunos conceptos del método corto análisis de la estática aplicado a procesos de destilación reactiva.
2. Uno de los aportes al conocimiento más importante de esta tesis fue la definición del concepto de trayectoria tentativa basada en la termodinámica del equilibrio líquido-líquido-reactivo. Este concepto permitió dilucidar de forma contundente si el estado estable con máxima conversión y/o pureza era alcanzable en la práctica. La trayectoria tentativa para procesos de extracción reactiva es la unión necesaria entre la predicción del equilibrio-líquido-líquido-reactivo y la realidad del proceso de extracción reactiva.
3. La tesis doctoral desarrolló un método corto sistemático basado en modelos de equilibrio para los procesos de extracción reactiva. Este es un método eficiente que necesita poca información termodinámica inicial para poder ser desarrollado. El método está basado en fuertes conceptos teóricos como la composición inicial y la pseudo-composición inicial. El primero de estos conceptos se definió como la composición de las corrientes de entrada al proceso de extracción reactiva. El segundo concepto se definió como la composición de la mezcla que está lista para ser separada. Se demostró que la pseudo-composición inicial está gobernada por el avance de reacción y que ésta a su vez es función de la composición inicial. La pseudo-composición inicial es el punto de partida para conseguir una separación de fases en equilibrio simultáneo con la componente química.
4. Otro aporte conceptual fue la explicación del fenómeno simultáneo. Primero las sustancias reaccionan hasta la composición del equilibrio de reacción o hasta el avance de reacción, para luego ser separadas en extracto y refinado respectivamente. Esto sucede si y solo si la composición del avance de reacción es igual a la pseudo-composición inicial.
5. Se definió el parámetro de diseño R y RV que permite delimitar la región de operación donde el fenómeno simultáneo de extracción-reacción puede realizarse.
6. Los conceptos desarrollados en este trabajo permitieron por primera vez estudiar teóricamente la posibilidad de producir Biodiesel utilizando un proceso de extracción-reacción simultáneo. Los resultados teóricos obtenidos fueron validados experimentalmente.
7. El método general basado en conceptos teóricos fue además aplicado a la producción de bioetanol, ácido láctico, acetato de butilo, acetato de etilo y acetato de amilo.

## **Significado práctico de la tesis**

1. Se propuso un nuevo proceso de extracción-reacción para la producción de biodiesel a partir de etanol y de aceite de palma y de higuera que garantiza: a) La conversión prácticamente total del aceite en régimen continuo; b) una reducción significativa del esquema tecnológico de separación por cuenta de una redistribución de los campos concentracionales que logra superar las restricciones impuestas por el equilibrio termodinámico; c) una reducción del consumo energético por cuenta de la obtención de corrientes de producto más concentradas.
2. El esquema de diseño propuesto para procesos de extracción reacción con reacciones reversibles puede extenderse a otros sistemas reaccionantes.
3. El esquema de diseño fue extendido a procesos con reacciones irreversibles, caso específico de la fermentación alcohólica y láctica.

4. Con el estudio adelantado en esta tesis, se diseño y puso en marcha una planta piloto para obtener biodiesel por métodos convencionales no integrados.
5. Se diseño y operó un nuevo equipo integrado para la producción de biodiesel por extracción reactiva. El cual se encuentra en proceso de solicitud de patente.

### **Divulgación de la tesis**

Los resultados parciales obtenidos a lo largo del desarrollo de esta tesis se han presentado en 6 eventos académicos internacionales entre ellos: European congress of Chemical Engineering 2007. Copenhagen, Denmark; VII Iberoamerican Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties for Process Design, 2006. Michoacan Mexico. Adicionalmente, se han presentado resultados en 2 eventos nacionales, II Congreso Internacional Sobre Uso Racional y Eficiente de la Energía CIUREE. 2006. Santiago de Cali, II congreso Internacional: Diseño de procesos químicos y Biotecnológicos Medellín.

### **Publicaciones**

Durante la realización de esta tesis doctoral, se han publicado 3 artículos en revistas internacionales, 1 artículo nacional, 2 libros de divulgación nacional y 2 capítulos de libros de carácter internacional y 1 patente de Modelo de Utilidad, que tiene relación directa con esta tesis.

**Contenido de la disertación:** El documento final de la tesis incluye 4 capítulos además de la introducción y las conclusiones. El trabajo consta de 122 páginas que contienen 45 figuras, y 11 tablas. Al final de cada capítulo se relaciona el listado de referencias correspondiente.

# Capítulo 1

## Integración de Procesos

---

### Introducción

A mediados del siglo XX, el diseño de procesos químicos enfocaba sus esfuerzos en la reducción del costo de la materia prima y de inversión de capital inicial. Debido al bajo precio y gran disponibilidad de los combustibles fósiles, este enfoque no consideró los costos involucrados con el consumo energético. El importante aumento en el precio de los combustibles fósiles a finales de la década 70's cambió el diseño de procesos químicos e impulsó la búsqueda de alternativas tecnológicas que permitieran reducir los costos de producción involucrados en la manufactura de productos. Esta nueva tendencia, implicó la evaluación de aspectos adicionales como el ahorro energético, compactidad del esquema tecnológico, reducción de costos de operación, aumento de la eficiencia de las etapas de separación y reacción, y procesos amigables con el ambiente. Gracias a esto, la exploración y desarrollo de nuevas tecnologías tendientes a satisfacer estas nuevas necesidades se vio ampliamente impulsada, desembocando en el afloramiento del concepto denominado intensificación de procesos.

Uno de los más importantes enfoques para el diseño de esquemas de proceso utilizando el concepto de intensificación es la integración de procesos. La integración de procesos consiste en la búsqueda de alternativas de diseño tendientes a conjugar operaciones y procesos unitarios. La unión sinérgica de operaciones de separación y/o reacción se refleja en una intensificación de procesos, que impacta los costos de capital inicial y reduce los costos energéticos. Esto puede ser alcanzado a través del desarrollo de procesos integrados que combinen diferentes etapas en una única unidad de proceso. Cuando varias operaciones pueden ser combinadas en una única unidad, las posibilidades para el mejoramiento del desempeño global del proceso son muy elevadas, en especial si se consideran los costos energéticos.

Existen diferentes tipos de integración: Integración reacción-reacción, reacción-separación y separación-separación. La integración reacción-reacción utiliza un par o conjunto de reacciones que se benefician unas entre otras para mejorar la conversión o productividad global del proceso. La integración separación-separación utiliza la posibilidad de combinar operaciones unitarias de separación para vencer limitantes termodinámicas del sistema, logrando separar de manera más eficiente el producto deseado. La integración reacción-separación permite la remoción del producto de la zona de reacción donde toma lugar la transformación de las materias primas. Este fenómeno simultáneo ofrece oportunidades para incrementar el rendimiento del producto especialmente en el caso de reacciones reversibles o procesos biocatalíticos, consecuentemente reduce los costos de producción e impacta el consumo energético.

Es posible a través del diseño de procesos aumentar la eficiencia global del proceso, aspecto que reduce los costos energéticos. Por ejemplo, un aumento de la eficiencia durante la etapa de reacción implica alcanzar una mejor conversión de los reactantes mejorando la selectividad del proceso, lo que conduce a una drástica reducción de las impurezas en las corrientes de producto y en un incremento de la concentración del producto deseado. Este hecho hace posible una disminución en los "esfuerzos de separación", así para recuperar el producto deseado de las corrientes de producto se necesita un menor número de unidades de separación, lo que redundaría en una disminución de los costos energéticos. Para alcanzar una mejora en la eficiencia de la reacción, se pueden implementar algunos enfoques tradicionales como: cambio de la configuración y del tipo de reactor, uso de un catalizador con mejores índices de desempeño, optimización de las condiciones de reacción, modificación del modo de operación (por lotes, semi-continuo, continuo), entre otras. Por otro lado, es posible modificar los esquemas de separación para disminuir notablemente el consumo de energía, podría por ejemplo reemplazarse sí la mezcla lo permite, algunas columnas de destilación por torres de absorción o de extracción líquida. También es posible introducir cambios en los dispositivos de separación para aumentar la eficiencia de la purificación de los productos de reacción, como el diseño de platos de mayor desempeño o



de nuevos empaques para las columnas de destilación. Adicionalmente, se puede utilizar nuevos solventes o *entrainers* como especies químicas para buscar una mejora en las características de transferencia de masa en los procesos que involucren operaciones de extracción líquido-líquido. El uso de esquemas de destilación no convencionales como destilación azeotrópica o extractiva puede constituirse en otra alternativa para aumentar la eficiencia de los esquemas de separación. Una vez más debe hacerse énfasis en que todas estas configuraciones de proceso o alternativas de diseño permiten una significativa reducción en el consumo de energía, conduciendo al desarrollo de tecnologías de ahorro energético en procesos industriales.

Todos los enfoques mencionados anteriormente para conseguir un incremento substancial en la eficiencia de procesos químicos, están enmarcados dentro de los paradigmas en ingeniería química de unidades de operación y de fenómenos de transporte [1]. Esto significa que el mejoramiento en el desempeño del proceso global incluyendo reducción de los costos de energía está basado en la selección de la unidad más apropiada de separación y en el estudio de los fenómenos de transferencia de masa, calor y momento. El primer paradigma (inicios del siglo XX) involucra la toma de decisiones para determinar cuál es la unidad de separación más apropiada para un proceso dado. Por ejemplo, para una mezcla de derivados de petróleo, la tarea de diseño consiste en la selección de la destilación como la operación más conveniente para la separación de los componentes de la mezcla comparada con la extracción líquido-líquido como alternativa de separación. El segundo paradigma reemplazó al primer paradigma a principios de la década de los 60's. Éste consistía en el exhaustivo análisis de los principales fenómenos de transporte que se presentaban en el proceso de reacción y/o separación con el fin de obtener un profundo conocimiento teórico de cada paso. Este conocimiento ha permitido la mejoría de la industria química a través de la manipulación de las condiciones de los fenómenos de transporte orientando los aspectos termodinámicos y cinéticos hacia procesos más eficientes. Este enfoque ha conducido al desarrollo de nuevos materiales de empaque, catalizadores y medios de filtración entre otros, también contiene la implementación de nuevas configuraciones y dispositivos como los platos tipo Nutter V-Grid para la destilación de mezclas con sólidos suspendidos, el uso de corrientes de reciclo, la implementación de reactores de lecho fluidizado entre una miríada de diferentes tipos de desarrollos.

Estas propuestas hacen posible un cierto grado de intensificación de procesos, que es una condición necesaria para el diseño de tecnologías de ahorro energético. Pero para lograr un alto grado de intensificación se requiere de la aplicación de nuevos conceptos enmarcados dentro de un nuevo paradigma, el paradigma de producto e ingeniería de procesos [1]. Stankiewicz y Moulijn [1] definen la intensificación de procesos como el desarrollo de nuevos equipos y procedimientos que conducen a una "dramática mejoría" en los procesos químicos, a través de la reducción de las relaciones: Tamaño del equipo y la capacidad de producción, consumo energético y la producción de desechos, resultando en una tecnología económica y sostenible [1]. Es decir, cualquier desarrollo en ingeniería química debería conducir a una tecnología más compacta, limpia y energéticamente más eficiente [1]. La intensificación de procesos puede ser implementada a través del uso de nuevos equipos y métodos de proceso no convencional como procesos integrados y procesos que usan fuentes de energía alternativa como luz, ultrasonido etc., también por la implementación de nuevas estrategias o métodos de control como la operación intencional en estado inestable. De esta manera, la intensificación de procesos puede ser considerada como un avance hacia el diseño de tecnologías un desempeño superior al obtenido de procesos basados en operaciones unitarias individuales conectadas en forma secuencial.

Una de las principales ideas para lograr intensificación de procesos es combinar diferentes funciones de proceso como separación, mezclado, reacción química, transformación biológica, transporte de fluidos entre otros [2]. Otra forma de lograr una intensificación es integrar los flujos de energía del mismo proceso, para alcanzar un mayor desempeño. La combinación de funciones implica la combinación física de operaciones y/o proceso unitarios de forma simultánea en una misma unidad de proceso (proceso simultáneo) o en unidades de proceso acopladas (proceso conjugado). Similarmente la utilización combinada de los flujos de energía permite un mejor aprovechamiento de las fuentes de energía. Esta combinación física de materia y energía conduce a la integración de procesos orientada a su intensificación. De esta manera, las posibilidades de mejorar el desempeño global en términos de ahorro energético, productividad, eficiencia y reducción de costos de capital son muy grandes cuando en una única unidad se integran varias operaciones.

El objetivo de este capítulo es mostrar la importancia que tiene la integración para lograr una mayor intensificación en los procesos industriales. Esto se mostrará a través de la descripción de los principales fundamentos de los más importantes tipos de integración: Reacción-reacción, reacción- separación y separación-separación.

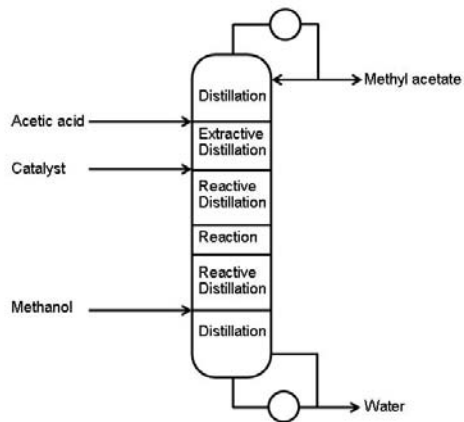
## **1. Consideraciones Generales de la Integración De Procesos**

### **1.1.Ventajas y Desventajas de la Integración de Procesos**

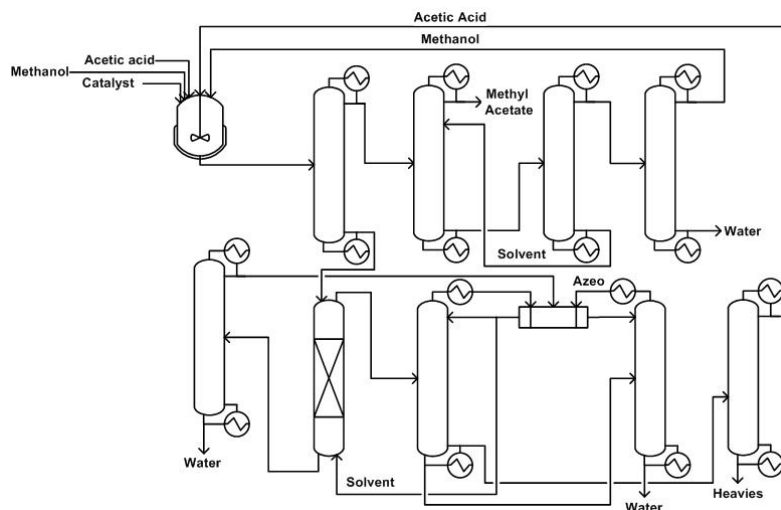
La integración de procesos ofrece muchas ventajas en comparación con los procesos no integrados. Particularmente en el caso de procesos reacción-reacción y reacción-separación, la integración permite aumentar la conversión de los reactantes y consecuentemente la productividad. Este incremento en la conversión es explicada por el hecho de que algunos componentes claves formados durante la conversión de los reactantes son removidos simultáneamente de la zona de reacción, conllevando a una aceleración de la reacción directa en reacciones reversibles, o la disminución de los efectos de inhibición en el caso de algunas transformaciones biotecnológicas. Adicionalmente, cuando la transformación global de los reactantes en el producto deseado involucra reacciones paralelas o consecutivas (múltiples reacciones) que aumentan la proliferación subproductos, la integración de procesos permite aumentar la selectividad y disminuir este efecto indeseado. La selectividad se ve favorecida debido a un substancial incremento en la velocidad de la reacción objetivo (reacción de la que se obtiene el producto deseado) y a una disminución de la velocidad de las reacciones secundarias [3]. En la integración de procesos el incremento de la conversión hace posible una mejor utilización de las materias primas, y el incremento en la selectividad conduce a una reducción en la cantidad de subproductos o productos no deseados lo que implica una reducción de las corrientes de desecho. De esta manera, el enfoque de integración de procesos contribuye al diseño de tecnologías ambientalmente amigables.

Desde el punto de vista de costos de producción, la integración permite el desarrollo de procesos más compactos debido a la reducción en la cantidad y tamaño de las unidades de procesamiento. Consecuentemente, los costos de capital se ven reducidos al igual que los consumos de energía. La reducción de los costos de energía está relacionada con la disminución en el tamaño de las unidades de proceso. Unidades más pequeñas requieren menor cantidad de vapor o de fluido de enfriamiento. Adicionalmente, el enfoque de integración logra un efecto sinérgico en la transferencia de mas que conduce a una reducción del consumo de energía. Por ejemplo, en el caso de procesos reacción-separación, el calor generado por una reacción exotérmica puede ser utilizado para la separación caso de la destilación reactiva. La reducción de los requerimientos energéticos implica una disminución en el tamaño de los intercambiadores de calor lo que contribuye a obtener esquemas de proceso más compactos (compacidad del esquema tecnológico). En adición la compacidad de algunos esquemas integrados conlleva a una importante reducción de las corrientes de reciclo externo, las cuales son substituidas por reciclos internos dentro de la unidad de proceso.

Sin embargo, los procesos integrados exhiben algunas desventajas cuando son comparados con los procesos convencionales. En primer lugar la controlabilidad de los procesos integrados es mucho más compleja. Frecuentemente, la integración conduce a la existencia de múltiples estados estables en el sistema. Esto significa que pequeñas variaciones en los parámetros de operación hacen que el sistema se “mueva” de un estado estable con alta productividad o conversión a otro con menores valores de eficiencia. Por esta razón los procesos integrados requieren de lazos de control robustos, que son costosos y difíciles de diseñar. En adición, el uso de una tercera sustancia en alguno esquemas integrados como extracción reactiva donde es necesario el uso de un agente extractivo, implica la necesidad de utilizar unidades de recuperación de solvente para disminuir los costos de operación del proceso.



(a)



(b)

Figura 1.1. Integración de procesos en el caso de la producción de acetato de metilo (a) proceso integrado. (b) Proceso convencional no integrado [1].

Uno de los aspectos más difíciles durante el diseño de procesos integrados está relacionado con la falta de modelos apropiados para describir este tipo de configuraciones. La mayoría de los modelos desarrollados corresponden a métodos cortos donde el fenómeno principal que se presenta en el sistema se simplifica. Estos métodos están basados en modelos de equilibrio. Sin embargo, los métodos cortos son una metodología valiosa que ha permitido una aproximación al diseño conceptual de muchos procesos integrados, además permiten evaluar la posibilidad de implementar un proceso integrado antes de incurrir en una alta inversión experimental.

Una concluyente demostración de la gran utilidad del enfoque de integración en la intensificación y simplificación de procesos químicos es la implementación del proceso de destilación reactiva para la

producción de acetato de metilo por Eastman Chemical Co. [4]. A través de la utilización de una columna de destilación reactiva, la reacción para la producción de acetato de metilo a partir de ácido acético y metanol se desarrolla bajo la continua remoción de los productos de la zona de reacción, “superando” las restricciones impuestas por el equilibrio de reacción y termodinámico del sistema y recuperando acetato de metilo con una alta pureza (ver Figura 1a). El proceso convencional no integrado consiste en un esquema complejo que incluye ocho columnas de destilación y una columna de extracción lo que implica un alto costo energético y de inversión inicial (ver Figura 1b). Este caso es un ejemplo elocuente del potencial que la integración de procesos podría tener y representa una aplicación real del nuevo tercer paradigma en ingeniería química.

Tabla 1.1. Clasificación de los procesos integrados

Clase	Subclase	Observaciones	Tipo	Ejemplo
Homogéneo	Simultáneo	PU + P U OU + OU	Reacción-reacción Separación-separación	SSF Destilación extractiva
	Conjugado	PU + PU OU + OU	Reacción-reacción Separación-separación	Deshidrogenación oxidativa Peravaporación acoplada a destilación
Heterogéneos	Simultáneo	PU + OU	Reacción-separación	Destilación reactiva Extracción reactiva
	Conjugado	PU + OU	Reacción-separación	Fermentación extractiva

PU – Proceso unitario, OU – operación unitaria, SSF – Sacarificación y fermentación simultánea [5].

## 1.2. Clasificación de los Procesos Integrados

Existen diversas formas para efectuar la integración en procesos químicos. Rivera y Cardona [6] clasificaron los procesos integrados en dos clases principales que dependen de la forma en la cual se combinan las operaciones o procesos unitarios (ver Tabla 1.1). La integración de procesos es homogénea cuando se combinan dos o más operaciones unitarias ó dos o más reacciones químicas (procesos unitarios), y heterogénea cuando esta combinación se realiza entre una operación unitaria (procesos físicos) y una reacción química. Cada clase puede ser realizada usando una configuración simultánea o conjugada. En el primer caso, los procesos físicos y/o químicos son realizados simultáneamente en una única unidad. En el segundo caso los procesos son realizados en diferentes dispositivos conectados entre sí por flujos o reciclos, es decir por el acople de dos o más unidades de operación (columnas de destilación, adsorción, reactores etc.). En relación a los tipos de proceso que se combinan, los procesos integrados pueden ser de los siguientes tipos: Reacción-reacción, reacción-separación o separación-separación.

## 1.3. Fundamentos Termodinámicos

La integración de procesos tiene un profundo efecto sobre el equilibrio de reacción y sobre las limitantes termodinámicas especialmente sobre los azeótropos. El primer caso es evidente en la integración reacción-separación. Consideremos las siguientes reacciones múltiples donde B es el producto deseado:



En un proceso convencional, la máxima cantidad que se podría obtener de B está limitada por el equilibrio químico. En este caso, la corriente de salida del reactor tiene una composición correspondiente a la concentración del equilibrio dada por las limitantes termodinámicas del sistema. Esto causa que las reacciones secundarias que no conducen a la formación de B consumen parte del reactante A, también como parte de B para la formación de de otros compuestos. Todos los subproductos de la reacción deben ser separados para lograr una alta pureza del compuesto deseado B, estas características impactan directamente la selectividad del proceso global, haciéndola tender hacia valores muy bajos. Dependiendo de la naturaleza de la mezcla

resultante después de la reacción el proceso de separación puede ser bastante complicado. Si la mezcla final contiene azeótropos, se necesitaría un arreglo complejo de columnas de destilación que inevitablemente conducirá a incrementar los costos de capital inicial y el consumo de energía. El esquema mostrado en la Figura 1.1b es un claro ejemplo de esta situación; la presencia de dos azeótropos (agua-acetato de metilo, metanol-acetato de metilo) requiere la utilización de una compleja configuración de columnas de destilación también como solventes para la extracción selectiva de los reactantes no convertidos.

Cuando se implementa la integración reacción-separación, el proceso puede ser orientado de modo que el producto B sea continuamente removido de la zona de reacción del sistema. Esto posibilita la aceleración de la reacción objetivo ( $A \rightarrow B$ ) reduciendo la velocidad de todas las reacciones secundarias. De esta manera, el equilibrio químico puede ser “superado”. Debe enfatizarse que la integración no cambia la composición del equilibrio. Solo, este tipo de integración hace que más reactante A se convierta en el producto deseado B, incrementando la selectividad y la conversión del proceso global. La remoción continua del producto puede ser alcanzada de diferentes formas. En el caso de destilación reactiva, la reacción generalmente se realiza sobre un lecho catalítico ubicado en una zona específica de la columna de destilación. Los platos para la separación de los productos pueden ser localizados arriba o debajo de la zona de reacción lo que permite la continua remoción del producto tan pronto como éste es formado. Las limitantes termodinámicas representadas por la presencia de azeótropos consecuentemente son superadas lo que implica una dramática reducción de los requerimientos globales de proceso, y un aumento significativo de la eficiencia del mismo. Otra forma de mostrar este efecto es la combinación de la extracción líquido-líquido con la reacción. De esta manera, el producto se remueve de la zona de reacción utilizando las propiedades de algunas sustancias para formar dos fases líquidas en equilibrio y capturar selectivamente el producto de interés. De la misma forma que la destilación reactiva logra vencer las limitantes termodinámicas impuestas por el equilibrio de reacción, la extracción reactiva consigue este cometido solo que en lugar de utilizar calor como fuerza guía de separación utiliza una sustancia adicional que actúa como solvente.

Lo arriba expuesto puede ser explicado desde el punto de vista de la termodinámica topológica. La termodinámica topológica es un enfoque basado en la aplicación de los conceptos de la topología matemática a la termodinámica del equilibrio. Este enfoque cualitativo fue primeramente desarrollado en la Unión Soviética en los 60's y ha sido la base para el diseño de procesos de destilación reactiva en Rusia. Uno de los más útiles métodos basados en la termodinámica topológica es el análisis de la estática, el cual consiste en la representación de las trayectorias del sistema (definidas como el camino para describir el cambio en la composición de la mezcla dentro de la unidad de proceso) en el simplex concentracional (lugar geométrico correspondiente a todas las posibles composiciones de un sistema de  $n$  componentes) bajo condiciones estáticas. Condiciones estáticas se refiere a que no varían con el tiempo; estas condiciones corresponden a regímenes de operación, que en el caso de destilación reactiva son número de platos y reflujo infinito. Una de las más importantes características del análisis de la estática es la caracterización de los puntos singulares del simplex. Esto puede ser realizado por el dibujo de las trayectorias del sistema conocidas como el mapa de curvas de residuo. Los puntos singulares son clasificados de acuerdo a sus características topológicas en nodos estables, nodos inestables y puntos silla. Esta representación es ejemplificada en la Figura 1.1b. La utilización del análisis de la estática para el diseño de procesos de destilación reactiva es ampliamente discutido por Pisarenko et al. [3].

La Figura 1.2a muestra la influencia de la reacción química ocurriendo en una de las fases sobre la intensidad del intercambio de masa entre las dos fases. La reacción química desarrollada en la fase líquida conduce al aumento de la concentración de B en dicha fase, esto causa una disminución de la fuerza guía para la reacción principal y un aumento en la transferencia de B hacia la fase vapor. El caso correspondiente a una mezcla multicomponente se ilustra en la Figura 1.2b. La reacción permite mover la composición de la mezcla a ser separada de una región de destilación donde el nodo estable es el compuesto A (por ejemplo, donde el producto de fondos es el compuesto A) a otra región de destilación donde el nodo estable es el producto deseado B. Este cambio en las regiones de destilación extiende las posibilidades de separación del proceso considerando que es posible obtener como producto de la destilación a B puro, cuando causamos un cambio en la concentración inicial después de la reacción. Sobre este mecanismo se sustentan los procesos reacción-

separación gracias a la aplicación del principio de redistribución de los campos concentracionales causados por una reacción química.

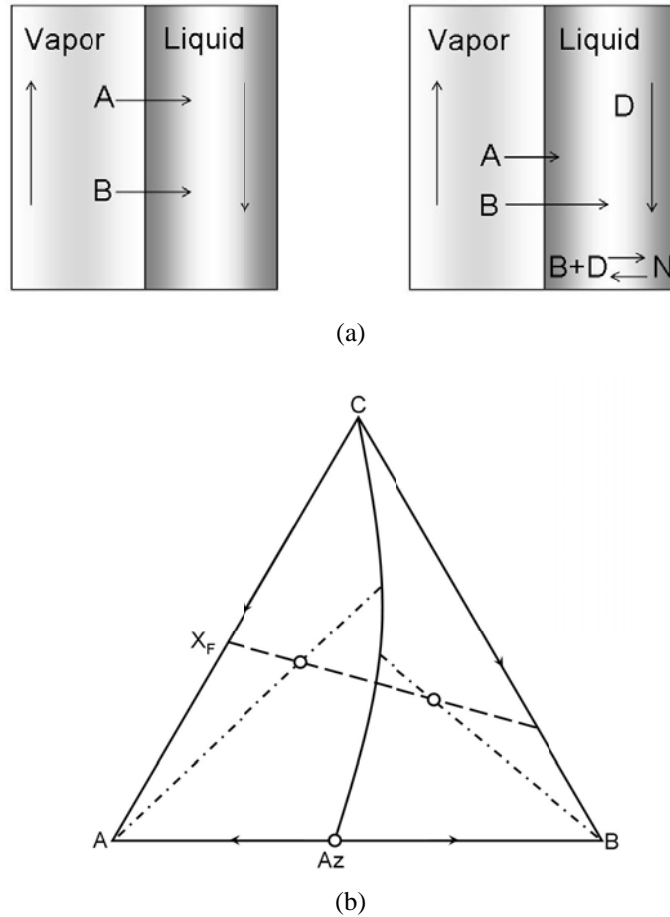


Figura 1.2. Intensificación de la transferencia de masa en la interfase. (a) influencia de la reacción sobre la intensificación de la transferencia de masa en la interfase. (b) Cambio de la región de destilación para una mezcla inicial debida a la ocurrencia de la reacción química. La línea  $C_{AZ}$  corresponde a los límites que separan la destilación en dos regiones. Las líneas a trazos corresponden al balance de materia[3].

#### 1.4. Fundamentos Cinéticos

La integración de procesos puede también ser analizada desde el punto de vista de la cinética. Esto es claramente ejemplificado en el caso de la integración reacción-reacción. Cuando se combinan diferentes procesos unitarios (involucrando transformaciones químicas o biotecnológicas) en única unidad, se establece una sinergia entre las reacciones conduciendo al mejoramiento del proceso de transformación global. Esto puede ser cumplido a través de la reducción o neutralización de los efectos inhibitorios que son característicos de muchos procesos biotecnológicos como fermentaciones o algunas reacciones enzimáticas. En la mayoría de los casos, estas reacciones presentan inhibición por producto final que evita la acumulación de un metabolito dado en el citoplasma de la célula limitando su concentración a valores estrictamente necesarios para el apropiado desempeño de las funciones metabólicas. Precisamente uno de los objetivos de la industria microbiológica es la de desarrollar cepas especiales para procesos biológicos con habilidad mejorada para biosintetizar productos deseados. Durante la selección de procedimientos, los mecanismos de autoregulación

natural son debilitados o suprimidos permitiendo la creación de nuevas cepas de microorganismos capaces de mejorar la eficiencia en el proceso de fermentación. Sin embargo, no es posible suprimir todos los mecanismos de inhibición en los organismos vivos y la mejoría de las cepas tiene un límite que por ahora no ha podido ser propasado. Por esta razón, a través de nuevas técnicas biotecnológicas este problema es total o parcialmente superado. La integración reacción-reacción puede ofrecer una forma alternativa para superar o neutralizar el efecto inhibitorio. Si el producto causante de la inhibición se consume por otra reacción subsecuente o transformación biológica, la conversión de la materia prima se incrementaría. Por ejemplo, la integración reacción-reacción puede ser aplicada en el caso de la producción de ácido láctico a partir de almidón por un proceso denominado sacarificación y fermentación simultánea (SSF, siglas en inglés). De acuerdo a este mecanismo, el almidón es simultáneamente degradado a oligosacáridos e hidrolizado a glucosa por enzimas que hidrolizan el almidón (amilasas), los oligosacáridos se convierten a glucosa por glucoamilasas, y la glucosa es catabolizada a ácido láctico, células y  $\text{CO}_2$  (ver Figura 1.3). Este método elimina la necesidad de hidrolizar completamente el almidón antes de la fermentación. En el proceso SSF, la hidrólisis enzimática, el crecimiento celular y la producción microbiológica ocurren simultáneamente. Uno de los más importantes aspectos de la SSF es la disminución del efecto inhibitorio causado por la acumulación de glucosa, conduciendo a incrementar la velocidad de sacarificación, consecuentemente incrementa la productividad, reduce el volumen del reactor y los costos de capital [7].

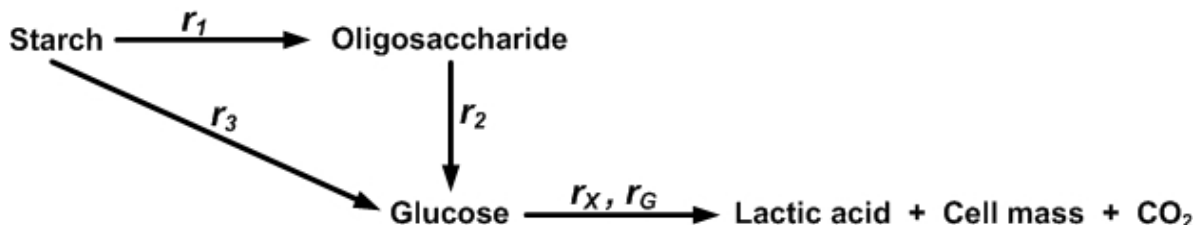


Figura 1.3. Mecanismo esquemático de la integración reacción-reacción para la producción directa de ácido láctico a partir de almidón.

## 2. Integración Reacción-Reacción

La intensificación de procesos químicos puede ser alcanzada por la combinación de diferentes transformaciones químicas o biotecnológicas en una misma unidad. Esta tipo de intensificación es denominada integración reacción-reacción. En este caso dos o más transformaciones ocurren en forma sinérgica permitiendo al mutua intensificación. Esta intensificación puede ser realizada acoplando el calor suministrado por una reacción exotérmica con el calor requerido por una reacción endotérmica como en el caso de reacciones de deshidratación oxidativa. Otro tipo de integración reacción-reacción puede ser ejemplificado cuando el efecto de inhibición causado por productos formados durante las reacciones enzimáticas o fermentaciones son neutralizados debido a su inmediato consumo en transformaciones subsecuentes realizadas en el mismo reactor. Lo anteriormente mencionado sobre la sacarificación y fermentación simultánea para la conversión de almidón a ácido láctico es un claro ejemplo de este tipo de integración. Así mismo, el proceso SSF para la conversión directa de almidón o celulosa a etanol se beneficia de la reducción del efecto inhibitorio causado por la glucosa sobre las enzimas hidrolíticas (glucoamilasa, celulasas).

## 3. Integración Separación-Separación

La integración separación-separación es otro modo de realizar intensificación de procesos. Con este tipo de integración, se busca combinar en forma simultánea o acoplada dos o más operaciones unitarias. El objetivo de este enfoque, es obtener mejoras significativas sobre las etapas de separación convencionales las cuales

están configuradas para operar en forma secuencial. El mayor impacto de este tipo de integración está directamente relacionado con el ahorro de energía, que sin lugar a dudas es una gran preocupación ahora que las reservas de los combustibles fósiles han empezado su declive definitivo, y que la globalización necesita procesos más económicos que permitan obtener productos con un valor competitivo en los mercados internacionales. Es sabido que la mayor parte de los costos de producción está directamente relacionado con el consumo energético de las etapas de separación, por esta razón, cualquier mejoría en esta zona impactará positivamente el desempeño global del proceso. Una disminución del consumo energético gracias a la integración de operaciones unitarias influirá directamente en los costos de producción. Esto se consigue gracias a que la integración separación-separación logra vencer las limitaciones termodinámicas (azeótropos) que algunas mezclas presentan. Las principales ventajas de este tipo de integración son: mayor pureza de producto, aumento de la productividad, disminución de las unidades de separación, mayor compacidad en el esquema tecnológico, disminución de las corrientes de desecho, y disminución del consumo energético. Las desventajas que presenta son: esquemas de control más sofisticados, necesita de materiales muy costosos (ejemplo tamices moleculares, membranas, polímeros etc.), dificultades para su modelamiento, requiere de una alta inversión experimental y algunas tecnologías de integración separación-separación aún no están tecnológicamente maduras.

Dentro de la integración separación-separación se tienen: destilación acoplada a membranas (pervaporación), destilación extractiva [8-10], destilación azeotrópica [11, 12], destilación salina [13, 14], extracción sólido líquido acoplada a membranas (pertracción) [15, 16], y columnas de burbujeo con extracción líquido-líquido (solvent sublation) [17]. La pervaporación acopla el proceso de destilación a una membrana permeable. La membrana permeable es selectiva a una sustancia de la mezcla en fase vapor. La sustancia pasa a través de la membrana y se recoge como permeado. La destilación extractiva se utiliza para separar con mayor facilidad mezclas azeotrópicas, en este tipo de operación se utiliza un componente adicional (solvente) que rompe el azeótropo y separa el producto de interés, este efecto se consigue porque el solvente modifica la volatilidad relativa de la mezcla azeotrópica facilitando la separación de la misma. La destilación azeotrópica, utiliza un solvente que forma un heteroazeótropo que puede ser separado por decantación. Se puede decir que esta integración acopla la destilación con la extracción líquida, ya que aprovecha para la separación la propiedad del solvente para formar dos fases líquidas con la mezcla. Una integración separación-separación promisoria es la pertracción que combina lixiviación con membranas, esta integración provee el agotamiento total de la fase sólida aún cuando el solvente tiene poca solubilidad con el soluto. Solvent sublation es una técnica útil para tratar soluciones diluidas, que utiliza una interfaz gas líquido para pre-concentrar las soluciones y permitir extraer el compuesto de interés por una operación de extracción líquido-líquido. Algunas de estas integraciones han sido implementadas a nivel industrial otras se encuentran en fase de estudio, pero lo realmente significativo se encuentra en la infinidad de posibilidades para combinar operaciones unitarias y conseguir mejoras significativas en los procesos industriales.

### **3.1. Destilación Extractiva**

La destilación es una técnica de separación que utiliza las diferencias entre los puntos de ebullición de una mezcla para conseguir su separación. Esto se logra a gracias al calor suministrado al sistema el cual provoca una condensación y evaporación parcial de los componentes de la mezcla, este efecto de cambio de fase sucesivos entre los componentes hace que las fase vapor se enriquezca de los componentes más volátiles y la fase líquida de los menos volátiles. Sin embargo, en muchas ocasiones el intercambio entre las fases líquido y vapor no afecta la composición de las mismas evitando obtener una mayor pureza de producto. Este fenómeno es una restricción termodinámica conocida como azeótropo. Cuando un azeótropo hace parte de una mezcla es imposible obtener por destilación convencional un producto con concentración superior a la concentración correspondiente a la formación del azeótropo. Pueden existir azeótropos de máximo y mínimo punto de ebullición y su formación corresponde a desviaciones positivas o negativas de la ley de Raoult respectivamente. Un azeótropo de mínimo punto de ebullición corresponde a altas atracciones intermoleculares en la fase líquida que hacen que el coeficiente de actividad de mezcla ( $\gamma$ ) sea menor que la unidad, por el contrario un azeótropo de máximo punto de ebullición satisface la condición de la presencia en fase líquida de altas fuerzas de repulsión lo que conduce a valores de coeficiente de actividad mayores a la



unidad. Para lograr una mayor pureza de producto en mezclas azeotrópicas es necesario utilizar otras técnicas de separación como la destilación extractiva, la destilación azeotrópica, la destilación por cambio de presión entre otras.

La destilación extractiva puede ser usada para separar componentes de una mezcla azeotrópica adicionando un agente (entrainer) que modifica la volatilidad relativa de la mezcla y logra romper el azeótropo. El solvente seleccionado debe ser miscible, de alto punto de ebullición y no debe formar azeótropos con la mezcla que se desea separar. Esta técnica es usada en la industria petroquímica y química para facilitar la separación de mezclas azeotrópicas o de punto cercano de ebullición pinch. El fenómeno extractivo se presenta porque el solvente seleccionado interactúa con los componentes de la mezcla, logrando alterar sus interacciones moleculares en la fase líquida. Estas modificaciones provocan cambios en la distribución de los componentes claves a los largo de la columna de destilación, es decir se modifica la volatilidad relativa de la mezcla hasta el punto de “desaparecer” el azeótropo del sistema. Esto conduce a obtener un mayor grado de separación en cada etapa de equilibrio, lo que se traduce en menos etapas, mayor eficiencia en la separación y menor consumo energético. Como el solvente actúa sobre la fase líquida este debe ser introducido en altas concentraciones en la cima de la columna para asegurar siempre una alta concentración del solvente en todas las etapas y para evitar que cualquier cantidad del mismo salga con el componente de menor punto de ebullición [18].

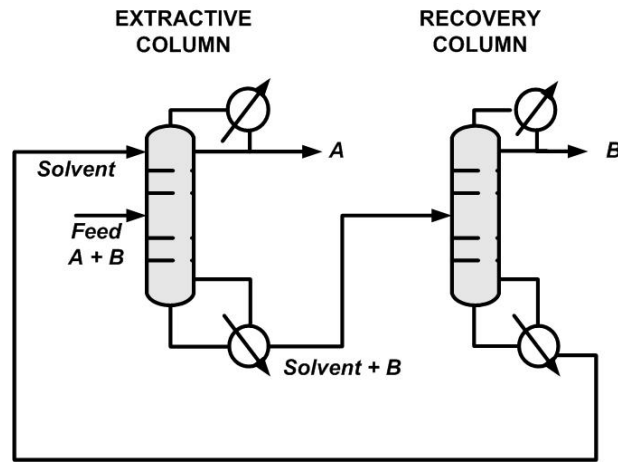


Figura 1.4. Esquema simplificado del proceso de destilación extractiva.

En una columna extractiva el componente con mayor volatilidad es retirado como producto de destilado, ese componente no necesariamente es el que tiene menor punto de ebullición dentro de la mezcla. Como el solvente tiene un alto punto de ebullición y además se alimenta en la cima de columna no es arrastrado como producto de destilado permitiendo una separación completa de la sustancia de interés. La Figura 1.4, muestra un diagrama de flujo esquemático que explica el proceso de destilación extractiva. A la columna extractiva ingresa una mezcla azeotrópica binaria  $A+B$  la cual es puesta en contacto con un solvente  $S$  que modifica las volatilidades relativas de la mezcla. El solvente logra romper la limitante termodinámica impuesta por el azeótropo y se obtiene como producto de destilado el componente  $A$  puro. El solvente arrastra el componente  $B$  y sale como producto de fondos. La mezcla solvente y compuesto  $B$  ingresa a una columna de destilación convencional en donde se recupera el solvente el cual se recircula a la columna de destilación extractiva. Lograr una separación de una mezcla azeotrópica como la obtenida por esta técnica utilizando columnas de destilación convencionales requiere manipular las condiciones de operación de los equipos. Generalmente esto se consigue manipulando la presión de las torres acopladas lo que aumenta los costos energéticos. Sin embargo, a pesar de las ventajas de la destilación extractiva no puede ser implementada a cualquier tipo de mezcla azeotrópica, esta técnica es solo aplicable a sistemas en los cuales los componentes a ser separados contienen uno o más grupos funcionales diferentes. Así se logra un aumento en la diferencia de polaridad y el

solvente puede actuar con toda efectividad. Otro problema característico de este tipo de integración es la búsqueda y selección de un compuesto que opere como solvente. La adición de un tercer componente debe ser estudiada con cuidado para evitar complicaciones en la operación del sistema. Y esta técnica solo puede ser utilizada en mezclas azeotrópicas de mínimo punto de ebullición o que presenten punto pinch.

El solvente afecta el comportamiento de la destilación. En una destilación convencional se espera que el producto de destilado sea el componente con menor punto de ebullición presente en la mezcla a separar. Esto se cumple si la mezcla a separar no es azeotrópica. Dependiendo del solvente seleccionado en un proceso de destilación extractiva puede suceder que el componente con mayor punto de ebullición se obtenga como producto en el destilado, o que se presente un comportamiento similar al que ocurre en una columna de destilación convencional, es decir obtener como producto de destilado el componente con menor punto de ebullición. Este comportamiento se explica observando las interacciones moleculares que el solvente tiene con los componentes clave ligero (compuesto con menor punto de ebullición) y clave pesado (compuesto con mayor punto de ebullición), que modifican la el coeficiente de actividad de los componentes y por ende la volatilidad relativa de todo el sistema. La volatilidad relativa es la llave que permite comprender el fenómeno presente en este tipo de integración. La volatilidad relativa se define como la relación de las composiciones molares de los componentes clave ligero (L) y clave pesado (H), entre más grande sea esta relación más fácil será la separación de los componentes de la mezcla.

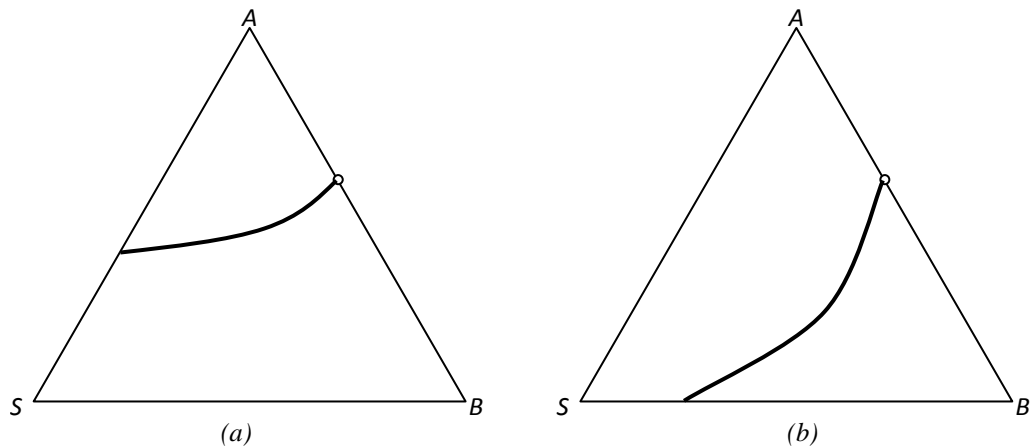


Figura 1.5. Diagramas ternarios con curvas de isovolatilidad igual a 1. AB componentes de la mezcla, S solvente. a) A se recupera como destilado. b) B se recupera como producto de destilado

Existen métodos que permiten determinar cual componente será obtenido como producto de destilado. El método propuesto y desarrollado por [19] es simple y eficaz para resolver esta tarea. Este es método grafo analítico necesita trazar la curva de isovolatilidad igual a 1 en un diagrama ternario. Esta curva separa el espacio de composiciones en dos regiones una región corresponde a volatilidades mayores a 1 y otra a volatilidades relativas menores a 1 (Figura 1.5). La curva de isovolatilidad igual a 1 siempre parte del azeótropo y termina en una de las aristas del diagrama ternario. Anokhina et al, definieron que si la curva de isovolatilidad relativa que parte del azeótropo binario AB (Figura 1.5a) intercepta al eje AS, A se recupera como producto de destilado en la columna extractiva y B se recupera como destilado en la columna de recuperación de solvente. Y si la curva de isovolatilidad igual a 1 intercepta la BS, B se recupera como producto de cima en la columna de extracción y A se recupera como destilado en la columna de recuperación de solvente (Figura 1.5b).

### 3.2. Destilación azeotrópica

La destilación azeotrópica reúne a una clase de destilación fraccional, donde la técnica de separación se basa en el comportamiento azeotrópico. Este comportamiento es inducido en la columna por medio de un agente químico denominado solvente. El solvente puede ser parte de la mezcla inicial a puede ser adicionado como agente externo. El fenómeno consiste en que el solvente cree un azeótropo de menor punto de ebullición que es más fácil de separar. Si este nuevo azeótropo es homogéneo la destilación se cataloga como destilación azeotrópica homogénea pero si el azeótropo forma dos fases líquidas se tiene una destilación azeotrópica heterogénea.

La destilación azeotrópica homogénea cubre el rango de operaciones de destilación que adicionan un solvente para crear un azeótropo de mínimo punto de ebullición con la mezcla a separar. El azeótropo formado es removido de la mezcla como producto de fondos o de destilado. Usualmente este tipo de separación requiere de dos columnas de destilación, la primera llamada columna de destilación azeotrópica donde se obtiene un azeótropo como producto de fondo o destilado, y la segunda columna llamada columna de recuperación de solvente donde se separa el segundo componente azeotrópico del solvente. El solvente luego es recirculado a la primera columna. Este tipo de columnas difieren o presentan comportamientos anómalos a los comúnmente esperados en una columna de destilación. Por ejemplo se espera que un aumento infinito en el número de reflujo permita una mejor separación de los componentes de la mezcla, en una columna de destilación azeotrópica se obtiene el efecto contrario. Este comportamiento se explica si se observa el comportamiento global de la columna, si bien el aumento del reflujo mejora la línea de operación en varias secciones de la columna y por consiguiente mejora la separación (efecto positivo), a su vez diluye el solvente en el interior de la columna disminuyendo su efecto sobre los componentes azeotrópicos (efecto negativo). Otro comportamiento anómalo está relacionado con el número de platos. En una columna de destilación se espera que un aumento substancial en el número de platos mejore la separación y disminuya los flujos internos, en el caso de columnas azeotrópicas los flujos internos aumentan y el grado de separación disminuye.

La secuencia y conformación del esquema tecnológico de separación depende en gran medida del tipo de mezcla que se desee separar. Generalmente se pueden tener dos opciones de operación, a) un solvente de punto de ebullición menor o intermedio en el sistema y forme un azeótropo de máximo punto de ebullición con el componente de la mezcla A-B de menor punto de ebullición y b) el solvente tiene un punto de ebullición menor o intermedio y forma un azeótropo de menor punto de ebullición con el componente de mayor punto de ebullición en la mezcla A-B. En el caso de que el solvente forme un azeótropo de mínimo punto de ebullición, el componente de la mezcla A-B con mayor punto de ebullición es un nodo estable que es recuperado como producto de fondos en la primera columna y el componente con menor punto de ebullición se recupera en la segunda columna como destilado. La destilación azeotrópica homogénea no está catalogada como una operación integrada, ya que no acopla dos operaciones unitarias. Dentro de la destilación azeotrópica solo la destilación azeotrópica heterogénea cumple este requisito, ya que combina dos fenómenos el equilibrio líquido-líquido y el equilibrio líquido-vapor. Esta destilación consiste en adicionar un tercer componente que forme un azeótropo heterogéneo de mínimo punto de ebullición con uno de los componentes de la mezcla, generalmente con el componente de menor punto de ebullición. La generación de dos fases líquidas es un medio que facilita el rompimiento del azeótropo facilitando la recuperación del solvente. Este tipo de integración combina una torre de destilación con un decantador simple donde se realiza la separación del solvente.

### 3.3. Solvent Sublation

La separación vía solvent sublation fue originalmente introducida por Sebba (1962) [20]. Este método es utilizado para remover sustancias e iones con características hidrofóbicas de soluciones acuosas. Es un tipo de técnica de separación por burbujas, donde los compuestos hidrofóbicos son transportados sobre la superficie de burbujas hasta la cima de la columna de burbujeo. Allí las burbujas entran en contacto con una capa de solvente (aceite mineral, alcohol oleíco, etc.), en la cual, a medida que las burbujas avanzan, el soluto se va

transfiriendo. Este método tiene la ventaja de contar con un proceso de separación y preconcentración simultánea. Por esta razón la técnica atrajo mucho la atención en el campo del análisis ambiental y del tratamiento de corrientes de desecho [21-24]. En la técnica solvent sublation, se crea una interfaz líquido-gas unimolecular entre el soluto y el gas de arrastre. Esta interfaz se afecta fácilmente dependiendo de la naturaleza de las sustancias que interactúan. Por esto, los surfactantes (sustancias capaces de reducir la tensión de superficie de un líquido en el cual se disuelve) son muy utilizados como agente modificador en la técnica sublation. Un estudio detallado de la selección de estos solventes se encuentra en [17].

La ventaja de esta técnica se encuentra en la posibilidad de utilizar el proceso de extracción líquido-líquido en soluciones bastante diluidas. Esto se consigue porque al insuflar aire al sistema, se logra preconcentrar el soluto en la superficie de las burbujas de aire. Esto afecta directamente el valor de la solubilidad del solvente, ya que logra mover la concentración del soluto a la zona en la cual el agente extractor puede capturarlo. Las posibles implicaciones de aplicar esta técnica a corrientes de desecho donde las concentraciones de los agentes contaminantes son muy bajas son ilimitadas. Así, la purificación de los contaminantes contenidos en los efluentes industriales pueden ser removidos utilizando técnicas simples de extracción líquida. Esta promisoriosa alternativa disminuye el impacto ambiental y mejora la eficiencia de los procesos de purificación. Además impacta directamente el consumo energético ya que esta técnica podría desplazar otras técnicas de purificación de aguas residuales con bajo contenido de contaminantes como las resinas de intercambio y la ozonificación.

#### **4. Integración Reacción-Separación**

Considerando que en la mayoría de procesos químicos y biotecnológicos los costos de separación y purificación tienen un gran impacto sobre los costos globales de producción, la integración reacción-separación tiene la clave para mejorar la eficiencia del proceso y aminorar los costos relacionados con las etapas de separación. La mayoría de los procesos industriales tienen transformaciones químicas con la presencia de reacciones reversibles, a las cuales debe manipularse sus condiciones para lograr incrementar la conversión de reactantes, el rendimiento y la productividad. Para las reacciones reversibles, la remoción del producto de la zona de reacción permite mejorar la conversión de las materia primas aumentando el rendimiento y la productividad. Esta mejora en el desempeño hace posible la intensificación de procesos y la reducción del volumen del reactor lo que implica una significativa reducción en los costos operativos y de capital.

En general, procesos que involucran integración reacción-separación, son también llamados procesos reacción separación. En estos procesos la transformación química o biotecnológica ocurre en forma simultánea o conjugada con la separación de la mezcla reaccionante formada, de tal manera que se favorezca la recuperación del producto objetivo. El actual potencial de los procesos reacción separación puede ser visualizado a través de la realización simultánea de la reacción química o biológica junto con el proceso de separación. Así, un proceso de separación reactiva simultáneo no implica únicamente la realización de la reacción química y la separación de la mezcla reaccionante en un solo aparato, sino que además incluye la implementación de un régimen específico que garantice la finalización simultánea de ambos procesos. En ese orden de ideas, cualquier proceso reacción separación no es la suma de sus constituyentes individuales y por esta razón es posible superar las limitantes termodinámicas que exhibe cada proceso individual. El grado con el cual se superan estas limitantes determina el campo de aplicación de los procesos simultáneos reacción separación donde ellos tendrán ventajas distintivas comparados con los procesos convencionales. En este contexto, aquellos procesos simultáneos donde se superan o remueven las limitantes termodinámicas de los dos procesos que la constituyen tienen muchas más grandes ventajas [25].

Existen muchas formas para implementar procesos reacción separación. Considerando el fenómeno de transferencia de masa involucrado, pueden ser resaltados los siguientes procesos: Absorción reactiva, cristalización reactiva, osmosis reactiva, destilación reactiva, cromatografía reactiva, extracción reactiva y fermentación extractiva.

## 4.1. Destilación Reactiva

Las ventajas de la destilación reactiva sobre el esquema convencional donde la reacción y la separación son efectuadas en forma secuencial, explican el gran interés despertado en muchos grupos de investigación y firmas comerciales por profundizar el conocimiento de este tipo de proceso. Aunque actualmente están siendo utilizados procesos de destilación reactiva en procesos industriales, su futura expansión e implementación es limitada en gran medida debido al hecho de que los ingenieros frecuentemente no están familiarizados con el avance moderno en el campo de investigación y desarrollo de este tipo de procesos simultáneos. Algunas tecnologías que tienen interés comercial han sido descritas en patentes y literatura abierta como la producción de alquilbenzeno, nylon 6,6, diferentes tipos de acetatos, alcoholes, y aditivos de la gasolina como TAME, ETBE y MTBE. Como una regla, los sistemas reactivos tienen como característica una significativa desviación de la idealidad. Esto es verificado a través de la aparición de azeótropos. Por esta razón, los límites de las restricciones del proceso debido a los constituyentes de la mezcla están definidos por la estructura de fases en equilibrio de la mezcla reaccionante. Muchos autores consideran que el intercambio selectivo de masa puede tener un efecto positivo sobre las transformaciones químicas; de otro lado, la ocurrencia de la reacción química bajo las condiciones de una destilación reactiva permite el “rompimiento” de los azeótropos o conduce a la formación de quimi-azéotropos [25].

Las condiciones bajo las cuales se efectúa simultáneamente la transformación química y de transferencia de masa entre las fases líquido y vapor son cruciales para los procesos de destilación reactiva. En un proceso secuencial con reacciones reversibles que emplean un significativo exceso de uno de los reactantes es preferible implementar un proceso simultáneo. El proceso simultáneo reduce el exceso del reactante y utiliza la relación estequiométrica de reactivos para la reacción dada, además disminuye la cantidad y magnitud de los reciclos externos. La destilación reactiva también es útil para “romper” algunos azeótropos y así “superar” las limitantes termodinámicas impuestas por el equilibrio químico y de fases. En consecuencia, la destilación reactiva puede ser considerada como una alternativa para la separación de mezclas no ideales [25]. Para lograr separar este tipo de mezclas no ideales utilizando procesos convencionales se necesita implementar sofisticados y costosos conjuntos de columnas de destilación. Así el estudio de la destilación reactiva contribuye al diseño de tecnologías eficientes para la separación de muchas mezclas obtenidas en la industria química. A pesar de las muchas ventajas de la destilación reactiva, el cálculo y diseño de este tipo de procesos es mucho más complejo, particularmente se deben solucionar los siguientes aspectos: selección del catalizador (homogéneo o heterogéneo), determinar la localización de la zona de reacción y la remoción de la energía involucrada en la transformación química.

Actualmente, para solucionar el problema de diseño de procesos para la industria química, se requiere de un complejo conjunto de pasos de investigación que específicamente incluye estudio experimental a nivel de laboratorio y de planta piloto. Esto se realiza con el fin de establecer las condiciones de operación en las cuales el proceso alcanza los mejores valores de conversión, rendimiento y productividad. Este esfuerzo experimental es muy costoso y tedioso, pero puede ser reemplazado en su fase inicial por experimentos computacionales (simulación) que hacen uso de modelos matemáticos del proceso de destilación reactiva. Cabe agregar que la solución del modelo matemático que describe el proceso de destilación reactiva no es una tarea fácil debido especialmente a la alta no idealidad del sistema reaccionante y al hecho de que las propiedades de estos sistemas son función del cambio en la concentración (soluciones concentradas) de los componentes del sistema. Se han establecido relaciones de diseño para procesos simultáneos basadas en el análisis de la estática. Este análisis establece una teoría para solucionar el problema de la síntesis de estructuras para la configuración tecnológica óptima de procesos simultáneos. El análisis de la estática ha sido utilizado con éxito en el diseño conceptual de muchos procesos industriales [25]. Debe ser resaltado, que un gran número de los fundamentos teóricos del proceso de destilación reactiva fueron desarrollados por científicos rusos antes de la década de los 70's. Esto explica la falta de traducciones al inglés de la mayoría de las publicaciones realizadas por los investigadores de Rusia y la abundante presencia de trabajos norteamericanos fechados después de 1980.

Como se mencionó, el análisis de la estática provee los fundamentos y herramientas necesarias para el diseño preliminar de procesos de destilación reactiva. Esto se consigue a través del desarrollo de una metodología tipo método corto que hace posible la especificación de las condiciones de operación y del régimen de estado estable. Subsecuentemente, para la segunda etapa de diseño la información preliminar obtenida se utiliza en el modelamiento riguroso o como parámetros de entrada en simuladores comerciales. Para el análisis de la estática se requiere poseer la información de las propiedades del sistema que son invariables en el tiempo. Para el caso de la destilación reactiva esta restricción se consigue cuando se opera a régimen infinito/infinito, es decir infinito número de etapas de equilibrio e infinito número de reflujo o reflujo total [26-29]. El análisis de la estática se realiza evaluando la realización práctica de los estados estables predichos en el método para lograrlo se emplea el concepto de trayectoria tentativa del proceso simultáneo, que no es más que el posible camino de desarrollo de los perfiles de concentración dentro de la columna de destilación reactiva. Las ventajas del método de diseño son [25]: El método requiere poca información como parámetros del equilibrio químico y de fases, la estequiometría de la transformación química; el método puede ser utilizado en mezclas multicomponentes con múltiples reacciones; el método puede ser aplicado a mezclas altamente no ideales, incluyendo mezclas azeotrópicas y con solubilidad limitada; el método permite encontrar los estados estables factibles de ser alcanzados; reduce el tiempo computacional y disminuye el número de experimentos de laboratorio [30].

Procesos simultáneos de destilación reactiva están siendo exitosamente utilizados para reacciones de esterificación y transesterificación, hidrólisis y saponificación, condensación y polimerización, hidratación y deshidratación, isomerización, descomposición térmica, alquilación, síntesis de compuestos metalorgánicos y síntesis de alcoholatos. Entre los más representativos ejemplos de destilación reactiva se resaltan: producción de MTBE [31], producción de o-xileno y p-xileno, producción de derivados de alquil- $\beta$ -aluminio, isomerización de parafinas entre otros [25]. Para todos estos casos el diseño de procesos se ha realizado con el fin de mejorar los indicadores de desempeño, especialmente la selectividad y la conversión.

## **4.2. Extracción Reactiva**

Otro proceso simultáneo de integración fascinante es la extracción reactiva. Que al contrario de la destilación reactiva que utiliza energía térmica para lograr la separación, la extracción reactiva se vale de la capacidad de algunas sustancias para formar dos fases líquidas para extraer y subsecuentemente separar las sustancias. De esta forma, los productos de la reacción son extraídos continuamente a medida que estos se producen por medio de un agente extractor denominado solvente. Son muchas las investigaciones experimentales adelantadas en este campo, pero lamentablemente la mayoría de ellas no cuentan con una explicación conceptual profunda que logre develar los secretos de la interacción química y física que intervienen en este tipo de procesos. Entre las principales ventajas de la extracción reactiva se tiene: menor gasto energético, disminución de la inhibición, aumento de la conversión y equipos más compactos.

La reacción química y la formación de fases líquidas simultáneas es la componente fundamental para la ejecución del proceso. Por esta razón es necesario controlar tanto la relación de solvente/alimento que se introduce al reactor-separador como la velocidad de agitación. El primer parámetro es vital para asegurar que el sistema siempre se encuentre en la zona de formación de dos fases líquidas y el segundo permite contar con un buen contacto entre los reactantes y así lograr la transformación de los mismos en los productos de la reacción. Estos dos parámetros de control actúan en sentido contrario, a una alta velocidad de agitación es menos probable la formación de dos fases y a una baja velocidad de agitación probablemente no se consiga una gran interacción entre los reactantes lo que redundara en una baja conversión. El parámetro de agitación es vital para conseguir el efecto deseado, sin embargo es posible actuar en un rango que permita la aparición simultánea del fenómeno de reacción-extracción.

La extracción reactiva ha sido estudiada a nivel experimental en el campo de la biotecnología en la producción de ácido láctico con diversos solventes [32], en la conversión enzimática de glucosa a ácido láctico [33], en el desarrollo de procesos extractivos reactivos de dos etapas [34], extendidos luego a procesos multietapa [35]. Cuando se involucran procesos biotecnológicos la extracción reactiva se denomina

fermentación extractiva, que es especialmente útil cuando en el proceso de conversión biotecnológica se presenta una fuerte inhibición por producto final, ese es el caso de la producción de etanol [36], y de la mayoría de ácidos carboxílicos como ácido láctico, ácido cítrico entre otros.

También es de especial interés la utilización de este enfoque cuando se cuenta con reacciones reversibles que generan productos que son difíciles de separar por técnicas de destilación convencionales y que además tienen la propiedad de formar dos fases líquidas. Ese es el caso de la producción de acetato de butilo, donde los productos generados agua y acetato de butilo forman azeótropos que son difíciles de separar por destilación y además tienen la característica especial de generar dos fases líquidas. Aquí la aplicación de la técnica de extracción reactiva llevaría a una substancial mejoría en el desempeño global del proceso, ya que al retirar el producto de reacción se provocaría un desbalance en el equilibrio de reacción que conduciría al sistema a consumir más reactivos para alcanzar nuevamente la condición de equilibrio químico. Este enfoque es una alternativa que está siendo explorada a nivel mundial y que se ha generado grandes expectativas en los últimos veinte años.

### **4.3. Adsorción Reactiva**

Numerosos grupos investigan la integración de los procesos adsorción y reacción, por ejemplo, en cromatografía reactiva [37, 38] y en reactores de separación periódica, que son una combinación de un adsorbedor de presión variable con un reactor de flujo con lecho empacado. La simulación del movimiento del lecho del reactor continuo en contracorriente integra la separación cromatográfica con la reacción química. Tal combinación permite lograr una alta conversión y mejorar el rendimiento por la separación de productos del equilibrio de reacción. El movimiento del lecho con relación a la entrada/salida de reactivos es realizado usualmente en un sistema rotativo. Uno de los más importantes desarrollos es el reactor giratorio anular cilíndrico cromatográfico (RGAC). En este diseño la entrada de la fase móvil está uniformemente distribuida a lo largo de la entrada del lecho anular, mientras la corriente de alimentación es estacionaria y confinada en un sector. Como resultado de la rotación del reactor, la absorción de las especies se realiza en diferentes sitios ubicados helicoidalmente a través del lecho y pueden recolectarse continuamente en posiciones fijas. Alternativamente, es posible mantener el reactor estacionario y rotar continuamente la alimentación. Entre los procesos investigados por la RGAC se citan: hidrólisis acuosa de formato de metilo y la deshidrogenación de ciclohexano a benceno [39]. El modelamiento del proceso simultáneo de adsorción reacción es tratado por Noeres [40]. Otros estudios de adsorción reactiva en el campo de los hidrocarburos observando la ventaja en la oxidación de olefinas, son tratados por [41].

## **CONCLUSIÓN**

La ingeniería de procesos juega un papel preponderante en el mejoramiento y diseño de procesos químicos. Sin lugar a dudas la búsqueda de procesos industriales más eficientes requiere de la aplicación de nuevos enfoques. En este contexto la intensificación de procesos químicos y biotecnológicos es la clave para alcanzar no únicamente una mayor eficiencia energética, sino también desarrollar procesos con un mejor desempeño ambiental y económico. A través de de la intensificación de procesos, es posible lograr una reducción entre la relación tamaño de equipo y capacidad de producción, consumo energético, y producción de desechos, resultando en tecnologías más económicas y sostenibles. El enfoque de integración de procesos corresponde a un nuevo paradigma en ingeniería química. La integración procesos busca la integración de todas las operaciones involucradas en la producción de un producto específico. Este objetivo puede ser alcanzado a través del desarrollo de procesos integrados que combinen diferentes etapas en un mismo equipo. Cuando se combinan varias etapas del proceso en una sola unidad las posibilidades de mejoramiento del desempeño global del proceso son innumerables.

Es claro que existen diferentes formas de lograr integración, pero de todas las posibilidades exploradas la que ofrece mejores factores de desempeño es la que combina en forma simultánea la reacción y la separación.

Los procesos simultáneos reacción-separación son la meca de la integración y por ese motivo han recibido en los últimos años la atención de muchos investigadores en el mundo. La sinergia alcanzada en este tipo de integración beneficia especialmente a sistemas que tienen reacciones reversibles, ya que el retiro continuo de los productos de reacción hace que se “superen” las limitaciones impuestas por el equilibrio químico. Este efecto es muy importante, ya que reduce los costos necesarios para la separación una vez que los productos han sido obtenidos en el reactor. También se denota la importancia de la aplicación de esta tecnología a reacciones irreversibles, específicamente referidas a transformaciones biotecnológicas donde la inhibición por producto es la principal causante del bajo desempeño. En este tipo de procesos es vital el retiro continuo de la sustancia que causa la inhibición, así es posible aumentar la velocidad de la transformación y la concentración final del producto.

También se evidencia que el modelado y simulación de procesos es una herramienta poderosa que permite reducir en forma significativa el análisis experimental, lo que se traduce en una reducción importante en el costo final de la implementación del proceso. En general el potencial que tiene la integración para reducir el costo energético y mejorar el desempeño global de los procesos químicos y biotecnológicos es una gran oportunidad para encarar el futuro del diseño en ingeniería química

## REFERENCIAS

1. Cauwenberg, V., et al., *Integration of reaction and separation in manufacturing of pharmaceuticals: membrane-mediate production of S-Ibuprofen*. Chem. Eng. Sci, 1999. **54** p. 1473-1477.
2. Li, X. and A. Kraslawski, *Conceptual process synthesis: past and current trends*. Chemical Engineering and Processing, 2004. **43**: p. 589-600.
3. Pisarenko, Y., et al., *Reactive Distillation Design: Analysis of the Process Statics*. Reviews in Chemical Engineering, 2001. **17 No 4**: p. 253-325.
4. Agreda, V.H. and L.R. Partin, *Reactive distillation process for the production of methyl acetate*. 1984: United States.
5. Cardona, C.A., L.F. Gutiérrez, and O.J. Sánchez, *Process integration: Base for energy saving*, in *Energy Efficiency Research Advances*, D.M. Bergmann, Editor. 2007, Nova Publishers (in press).
6. Rivera, M. and C.A. Cardona, *Análisis de Procesos simultáneos Reacción-Extracción a Nivel Productivo. Generalidades del proceso, Equilibrio Fásico y Químico simultáneos*. Ingeniería y competitividad, 2004. **Vol 6 No 1**.
7. Huang, L.P., et al., *Simultaneous saccharification and fermentation of potato starch wastewater to lactic acid by Rhizopus oryzae and Rhizopus arrhizus*. Biochemical Engineering Journal, 2005. **23(3)**: p. 265-276.
8. Resa, J.M., et al., *Behaviour of butyl ether as entrainer for the extractive distillation of the azeotropic mixture propanone + diisopropyl ether. Isobaric VLE data of the azeotropic components with the entrainer*. Fluid Phase Equilibria, 1999. **156**: p. 89-99.
9. Arce, A., et al., *Phase equilibria involved in extractive distillation of 2-methoxy-2-methylpropanemethanol using 1-butanol as entrainer*. Fluid Phase Equilibria, 2000. **171**: p. 207-218.
10. Muñoz, R., et al., *Separation of isobutyl alcohol and isobutyl acetate by extractive distillation and pressure-swing distillation: Simulation and optimization*. Separation and Purification Technology, 2006. **50**: p. 175-183.
11. Wasylkiewicz, S.K., L.C. Kobylka, and F.J.L. Castillo, *Optimal design of complex azeotropic distillation columns*. Chemical Engineering Journal, 2000. **79**: p. 219-227.
12. Chien, I.L., et al., *Design and control of acetic acid dehydration system via heterogeneous azeotropic distillation*. Chemical Engineering Science, 2004. **59**: p. 4547-4567.
13. Pinto, R.T.P., M.R. Wolf-Maciel, and L. Lintomen, *Saline extractive distillation process for ethanol purification*. Computers and Chemical Engineering, 2000. **24**: p. 1689-1694.
14. Llano-Restrepo, M. and J. Aguilar-Arias, *Modeling and simulation of saline extractive distillation columns for the production of absolute ethanol*. Computers and Chemical Engineering, 2003. **27**: p. 527-549.



15. Boyadzhiev, L., K. Dimitrov, and D. Metcheva, *Integration of solvent extraction and liquid membrane separation: An efficient tool for recovery of bio-active substances from botanicals*. Chemical Engineering Science, 2006. **61**: p. 4126-4128.
16. Schügerl, K., *Integrated processing of biotechnology products*. Biotechnology Advances, 2000. **18**: p. 581-599.
17. Lu, Y.J. and X.H. Zhu, *A mathematical model of solvent sublation of some surfactants*. Talanta, 2002. **57**: p. 891-898.
18. Laroche, L., et al., *Homogeneous azeotropic distillation-separability flowsheet determination*. Ind. Eng. Chem. Res., 1990.
19. Anokhina, E.A., C.A. Cardona, and Y.A. Pisarenko, *Basic design stages of combines processes by the example of the production of alkyl alcohol by alkyl acetate butanolysis Part:2: Separation of a reaction mixture removed from the reaction rectification column for alkyl alcohol synthesis*. Chem. Ind., 1996: p. 689.
20. Sebba, F., *Ion Flotation*. American Elsevier, 1962: p. 112.
21. Paolo, P.M., et al., *Application of a horizontal subsurface flow constructed wetland on treatment of dairy parlor wastewater*. Bioresource Technology, 2003. **88**: p. 85-94.
22. Werker, A.G. and E.R.H.E. R., *Development and application of a quasi-static Langmuir isotherm for modelling selected resin acid fate in pulp mill wastewater treatment*. Water Research, 2004. **38**: p. 1995-2008.
23. Young-Sang, K., et al., *Solvent sublation using 8-hydroxyquinoline as a ligand for determination of trace elements in water samples*. Microchemical Journal, 2001. **68**: p. 99-107.
24. Fuerhacker, M., et al., *Sources and behaviour of bismuth active substances / BiAS in a municipal sewage treatment plant*. The Science of the Total Environment, 2001. **277**: p. 95-100.
25. Pisarenko, Y.A., C.A. Cardona, and L.A. Serafimov, *Reaktionno-Rektifikatsionnye Protsessy: Dostizheniya v oblasti issledovaniya i prakticheskogo ispol'zovaniya (Reactive Distillation Processes: Advances in Research and Practical Application, in Russian)*. 2001, Moscow: Luch. 268.
26. Serafimov, L.A., V.T. Zharov, and V.S. Timofeev, *Rectification of Multicomponent Mixtures, I. Topological Analysis of Phase Equilibrium Diagrams*. Acta Chim. Acad. Scientar. Hungar, 1971. **69, No. 4**: p. 383-396.
27. Serafimov, L.A., et al., *Rectification of multicomponent mixtures, II. Local and general characteristics of the trajectories of rectification processes at infinite reflux ratio*. Acta chimica (Hungarian Academy of Sciences), 1973. **75(2)**: p. 193-211.
28. Serafimov, L.A., V.T. Zharov, and V.S. Timofeev, *Rectification of multicomponent mixtures, III. Local characteristics of the trajectories of continuous rectification processes at finite reflux ratios*. Acta chimica (Hungarian Academy of Sciences), 1973. **75(3)**: p. 235-254.
29. Serafimov, L.A., V.T. Zharov, and V.S. Timofeev, *Rectification of multicomponent mixtures, IV. Non-local characteristics of continuous rectification trajectories for ternary mixtures at finite reflux ratios*. Acta chimica (Hungarian Academy of Sciences), 1973. **75(3)**: p. 255-270.
30. Cardona, C.A., C.A. Sánchez, and L.F. Gutiérrez, *Destilación Reactiva: Análisis Básico*. 1 ed, ed. Litoarte. 2007, Manizales: Litoarte. 375.
31. Doherty, M.F. and G. Buzzad, *Reactive distillation by Design*. Trans IChemE, 1992. **70**: p. 448-458.
32. Kailas, L.W., et al., *Reactive extraction of lactic acid using alamine 336 in MIBK: equilibria and kinetics*. Journal of Biotechnology, 2002. **97**: p. 59-68.
33. Kailas, L.W., et al., *Intensification of enzymatic conversion of glucose to lactic acid by reactive extraction*. Chemical Engineering Science, 2003. **58**: p. 3385-3393.
34. Hiroyuki, H., et al., *Effective Lactic Acid Production By Two Stage Extractive Fermentation*. Journal of Fermentation and Bioengineering, 1995.
35. Kaiming, Y., J. Sha, and S. Kazuyuki, *Performance improvement of lactic acid fermentation by multistage extractive fermentation*. Journal of fermentation and bioengineering, 1996. **81, No 3**.
36. Sánchez, O.J., L.F. Gutiérrez, and C.A. Cardona, *Analysis Of Extractive Fermentation Process For Ethanol Production Using A Rigorous Model And A Short-Cut Method*. Computer Aided Methods in Optimal Design and Operation. Series on Computer Operation Research., 2005. **7**.
37. Bjorklund, M.C. and R.W. Carr, *The simulated countercurrent moving bed chromatographic reactor: a catalytic and separative reactor*. Catalysis Today, 1995. **25**: p. 159-168.

38. Dünnebier, G., J. Fricke, and K. K.-U, *Optimal design and operation of simulated moving bed chromatographic reactors*. Ind. Eng. Chem. Res. , 2000. **39**: p. 2290-2304.
39. Carr, R.W., G. Ganetsos, and P.E. Barker. *Continuous reaction chromatography*. in *Preparative and Production Scale Chromatography*, Marcel dekker. 1993. New York.
40. Noeres, C., E.Y. Kenig, and A. Górak, *Modelling of reactive separation processes: reactive absorption and reactive distillation*. Chemical Engineering and Processing, 2003. **42**: p. 157- 178.
41. Chen, J., et al., *Application of polyethylene glycol-based aqueous biphasic reactive extraction to the catalytic oxidation of cyclic olefins*. Journal of Chromatography 2004.

# Capítulo 2

## Extracción Reactiva

---

### Introducción

Considerando que en la mayoría de los procesos químicos y biológicos las etapas de separación y purificación de los productos tienen el mayor impacto en el costo global, la integración reacción-separación tiene la clave para mejorar la eficiencia del proceso [1]. La mayor parte de las reacciones de las transformaciones en procesos industriales son reversibles, de tal forma que sus condiciones deben ser manipuladas para incrementar la conversión de los reactantes, rendimiento y productividad. Para este tipo de reacciones la remoción del producto de la zona de reacción conduce en muchos casos a una notoria mejoría en la conversión de las materias primas, el rendimiento y la productividad del proceso. Esta mejoría en el desempeño global se alcanza gracias a la intensificación de procesos que conduce entre otras cosas a una disminución del volumen del reactor. De esta manera, la integración de la reacción y la separación física en una única unidad de proceso conduce a una significativa reducción de los costos operativos y de capital. Esta reducción puede ser explicada por la disminución en el consumo de materias primas (más materias primas convertidas en productos), la disminución de las corrientes de reciclo debida a una alta conversión, al incremento de la selectividad y a las posibilidades de integración térmica [2].

Un tipo de integración reacción-separación corresponde a la combinación de la transformación química y la extracción líquido-líquido. Las más importantes configuraciones de este tipo de procesos son extracción reactiva, reacción extractiva y fermentación extractiva. El último tipo es un caso particular de extracción reactiva. Durante el proceso de extracción reactiva, la reacción es modificada por la extracción líquido-líquido, la cual permite la remoción de los productos de la mezcla reaccionante. Este proceso es realizado en una única unidad. De esta forma, las restricciones impuestas por el equilibrio químico pueden ser “superadas”. Los procesos de extracción reactiva permiten la extracción del producto *in situ* obteniendo altas selectividades y rendimientos. Otras ventajas son: menor número de equipos, reducción en los costos de inversión, menor corrientes de desecho y reducción en las corrientes de reciclo. La inmiscibilidad de las fases dentro del reactor-extractor puede ocurrir de manera natural dentro del sistema reactivo. En este caso, algunos productos de la reacción forman una nueva fase líquida. Alternativamente la segunda fase puede ser introducida por la adición de un agente extractivo (solvente) [3]. El solvente puede ser inerte a los componentes del sistema reactivo o reaccionar con uno de los productos [4] para conseguir una substancia que es más fácil de separar.

En general, los procesos de extracción reactiva han sido estudiados a nivel experimental para la producción de ácido láctico usando diferentes solventes [5] y la separación selectiva de aminoácidos [6]. Han sido desarrollados otros estudios en extracción reactiva aplicados a procesos biotecnológicos como la producción de acetona y butanol [7], endogluconasa [8], ácido giberélico [9], ácido butírico [10], separación y re-extracción de penicilina G [11] y extracción de ácido salicílico [12]. En otros campos la extracción reactiva ha sido estudiada para la producción de acetato de butilo [13] y la recuperación de 1-3 propanodiol [14].

El objetivo de este capítulo es mostrar los principales aspectos de los procesos de extracción reactiva. Se clarifican sus aspectos teóricos y los fenómenos que se involucran. Además se hace un breve recorrido sobre su modelamiento y simulación, tocando aspectos termodinámicos del equilibrio de fases y de reacción.

### 1. Clasificación

La extracción reactiva puede ser clasificada dependiendo del aspecto que se quiera resaltar. Si se desea particularizar la forma en que se originan las fases líquidas en el sistema se clasifica en sistemas inducidos y

auto-inducidos. Si se quiere resaltar el fenómeno que se presenta en el sistema se clasifica en proceso homogéneo conjugado y homogéneo simultáneo, y si se reporta la importancia del producto se clasifica en extracción reactiva, reacción extractiva y fermentación extractiva. En resumen, los procesos de extracción reactiva pueden ser clasificados desde tres puntos de vista, según el origen de las fases líquidas, según el fenómeno y según la finalidad del proceso.

### **1.1. Origen de las Fases Líquidas**

Existen sistemas reactivos que no necesitan de la adición de un solvente para formar dos fases líquidas. Este tipo de sistemas se denominan Auto-inducidos. Es decir los componentes del sistema tienen las propiedades necesarias para formar naturalmente dos fases líquidas en equilibrio. Generalmente las dos fases líquidas en equilibrio se forman entre los productos de la reacción o en ocasiones las dos fases líquidas en equilibrio se forman entre los reactivos y/o productos. Los sistemas Auto-inducidos son muy importantes y deben ser desatacados ya que en ellos el proceso de extracción reactiva no necesita de la adición de un tercer componente (solvente) para lograr la remoción *in situ* del producto de reacción. Esto conlleva a prescindir del sistema de separación que recupera el solvente. Además disminuye las etapas necesarias para purificar el producto de interés. La mayor ventaja del fenómeno auto-inducido es que no es necesario un solvente selectivo para la extracción líquido-líquido, esta característica disminuye los costos operativos ya que los solventes que generalmente son compuestos orgánicos son muy costosos y se van agotando dentro del proceso de extracción líquido-líquido, haciendo necesaria la adición de solvente fresco para mantener el nivel de concentración del solvente dentro del sistema de extracción. Todas estas ventajas impactan los requerimientos energéticos y de costos de capital. Ejemplos de sistemas con esta característica son: producción de biodiesel [15, 16], obtención de acetato de butilo [17], obtención de acetato de amilo [18] y obtención de acetato de etilo, otros sistemas a resaltar son la obtención de metales preciosos como oro, platino y rodio [19]. Los productos de las reacciones de transesterificación presentes en la producción de biodiesel y acetatos forman entre sí dos fases líquidas, esta característica es fundamental para explotar los beneficios de la extracción reactiva Auto-inducida. Para el caso de biodiesel, el producto principal los etil-ésteres (biodiesel) forman dos fases líquidas con el glicerol (subproducto de reacción), lo que permite separar en forma directa el biodiesel del glicerol aumentando de esta manera el desempeño global del proceso.

Los sistemas inducidos en extracción reactiva necesitan de la adición de un tercer componente líquido denominado solvente para formar dos fases líquidas en equilibrio. El solvente debe ser inerte y selectivo para extraer el compuesto de interés. Este tipo de fenómeno se presenta generalmente en sistemas con transformaciones biológicas, donde el metabolito de interés causa inhibición al crecimiento celular. Los sistemas inducidos necesitan de una unidad de separación adicional donde se recupera el solvente que luego es recirculado al reactor-extractor. A pesar de este inconveniente, los sistemas inducidos son la solución para aumentar la productividad de fermentaciones donde la baja concentración del producto en la corriente de salida hace necesaria la presencia de complejos sistemas de separación y purificación que vuelven económicamente inviable el proceso. Los sistemas inducidos son también atractivos en el caso de sistemas reaccionantes que presenten una alta complejidad para su separación, como la presencia de azeótropos ternarios, binarios que solo pueden ser separados con técnicas costosas como destilación por cambio de presión, destilación azeotrópica o destilación extractiva que aumentan los costos de producción y el valor del producto final. En este tipo de sistemas reaccionante el uso de la extracción reactiva inducida puede ser la clave para aumentar la eficiencia del proceso y disminuir los costos de producción. Son ejemplos de sistemas inducidos: fermentación alcohólica [20], obtención de penicilina G [21, 22], obtención de acetona-etanol-butanol [23], producción de ácido láctico [24, 25], obtención de ácido giberélico [9] y producción de ácido salicílico [12].

### **1.2. Fenómeno Presente en el Proceso de Extracción Reactiva**

Un proceso convencional está configurado con la sección de reacción separada de la sección de separación. Generalmente, la reacción se lleva a cabo en el reactor hasta alcanzar el equilibrio (si la reacción es reversible), luego el producto más los productos indeseados y los reactivos que no reaccionaron ingresan al

proceso de separación. Allí se extrae el producto de interés y se desechan las otras sustancias. Este proceso tiene bajos rendimientos y conversión, se desperdician reactivos y además se genera la necesidad de contar con procesos adicionales para tratar las corrientes de desecho (ver Figura 2.6).

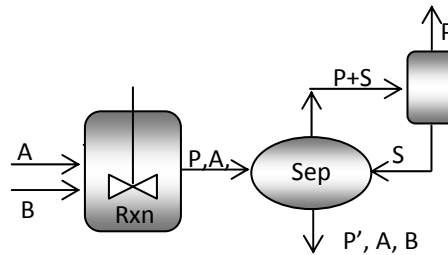


Figura 2.6. Proceso convencional de extracción. Rxn: reactor, A, B: reactivos, P: producto, P': productos indeseados, S: solvente, Sep: sección de separación.

En este tipo de procesos la reacción está gobernada únicamente por la etapa más lenta de la reacción, no existe sinergia entre la componente de separación y la componente de reacción. La separación contempla todas las dificultades inherentes a la mezcla. Todo esto conlleva a tener un proceso de bajo rendimiento, con alto consumo energético y gran cantidad de corrientes de desecho. Además se eleva la inversión inicial ya que es necesario contar con varias unidades de separación para obtener un producto con las características de pureza deseadas.

La Figura 2.7, muestra el fenómeno de extracción líquida reactiva correspondiente a un proceso heterogéneo conjugado. Mientras la reacción sucede en el reactor, simultáneamente se retira parte de la mezcla reaccionante. La mezcla es conducida al sistema de separación líquido-líquido, en el cual selectivamente con la ayuda de un solvente se retira el producto (sistema inducido). Como consecuencia, en el reactor se rompe el equilibrio termodinámico de la reacción, debido al continuo retiro de producto, es decir se induce una perturbación al sistema, esto hace que el sistema trate de volver al equilibrio, consumiendo más reactivos y obteniendo más producto. Esta sinergia entre el proceso de separación y reacción, conduce a obtener mayores conversiones, menos corrientes de desecho, disminución en los costos de inversión (reducción del número de equipos), y disminución en el consumo energético, todas estas ventajas transforman un proceso costoso e ineficaz en un proceso más eficiente y económico.

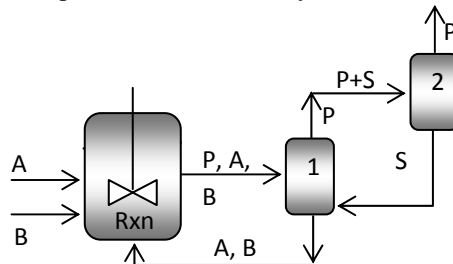


Figura 2.7 Extracción reactiva: fenómeno heterogéneo conjugado. A, B: reactivos, P: productos, S: solvente, Rxn: Reactor, 1: extracción líquida, 2: recuperación del solvente.

El fenómeno heterogéneo conjugado es atractivo para los procesos de fermentación extractiva. Ya que se disminuye el contacto del solvente con los microorganismos. Evitando el problema de encontrar un solvente biocompatible con las células o enzimas. Es por esto que la mayoría de los trabajos reportados en fermentación extractiva utilizan el concepto de realizar operaciones físicamente similares en unidades diferentes. Esto permite operar la zona de separación sin tener en cuenta la restricción que se impone a la concentración del solvente (concentración máxima del solvente que no afecta los microorganismos o al material biológico). Así es posible operar a condiciones óptimas lo que permite alcanzar una mayor eficiencia en el proceso global de fermentación.

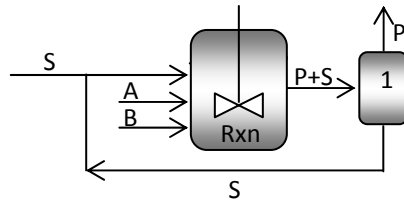


Figura 2.8: Extracción reactiva: fenómeno heterogéneo simultáneo. A, B: reactivos, P: productos, S: solvente, Rxn: Reactor, 1: recuperación del solvente.

El fenómeno heterogéneo simultáneo se representa en la Figura 2.8. Se destaca como principal diferencia con el homogéneo conjugado, que el proceso de separación líquida toma lugar en el mismo equipo en el que se lleva a cabo la reacción. El solvente se adiciona junto con los reactivos a la unidad de proceso, y continuamente se retira la fase rica en producto para llevarla a la etapa de recuperación de solvente. Hay que adicionar, que en muchas ocasiones es necesario contar con un sedimentador entre la etapa de recuperación del solvente y la unidad de proceso simultáneo, en el cual se lleva a cabo la separación de las dos fases. Aquí también se ubican los sistemas que no requieren la adición de un solvente para formar dos fases líquidas (sistemas Auto-inducidos). En la unidad de proceso suceden fenómenos importantes, la reacción es afectada por el solvente ya que continuamente éste extrae selectivamente el producto generado, rompiendo el equilibrio de reacción y provocando la formación de más producto. Por otra parte, la transferencia de masa del soluto (producto de reacción) hacia el extractante (solvente) se encuentra afectada por la resistencia que aportan los reactivos. Es importante contar con una buena agitación para garantizar la correcta distribución de la fase dispersa (fase rica en solvente) en la totalidad del sistema. Cabe anotar, que además de lograr los beneficios contemplados en el fenómeno homogéneo conjugado (selectividad, conversión, etc.). La sinergia alcanzada por la componente reactiva y de separación es mucho mayor que la conseguida en el fenómeno anterior (homogéneo conjugado). Esto se debe a que la componente de separación actúa en todo momento sobre el proceso total.

La elección del tipo de fenómeno que más convenga al sistema reaccionante, depende mucho de sus condiciones de operación. Así para procesos en los cuales se desea aprovechar al máximo la sinergia de los procesos simultáneos, es preferible si es posible de implementar, utilizar el fenómeno homogéneo simultáneo.

### 1.3. Finalidad del Proceso de Extracción Reactiva

Según la finalidad del proceso la extracción reactiva puede ser clasificada en extracción reactiva, reacción extractiva y fermentación extractiva. El principal objetivo de la extracción reactiva es la síntesis de productos químicos, es decir, implementar la componente de reacción, y adicionar la componente de separación para lograr la extracción selectiva de compuestos intermedios o productos con el objetivo de prevenir su reacción posterior y alcanzar así un mayor rendimiento. Esta separación *in-situ* conlleva a una reconcentración de reactivos con lo cual cuando se tienen reacciones reversibles, se engaña el equilibrio químico llegando a conversiones más elevadas. Además del efecto sinérgico alcanzado por la combinación de reacción y separación, tiene la gran ventaja de llevar a cabo el proceso en un solo equipo. Este tipo de procesos puede contener sistemas inducidos y auto-inducidos y presentar los fenómenos homogéneo y conjugado. La fermentación extractiva es un caso especial de extracción reactiva, la gran diferencia estriba en que los procesos de fermentación extractiva involucran transformaciones biológicas o catalizadas por enzimas. Este tipo de reacciones son irreversibles por eso su tratamiento y estudio tienen un enfoque diferente. Esta característica amerita una mención especial dentro de la clasificación de los procesos de extracción reactiva. Por el contrario la reacción extractiva tiene como objetivo primario la separación. Es decir utiliza una reacción reversible para convertir sustancias difíciles de separar, en otras sustancias cuyas características físico-químicas las hacen fáciles de separar. Por ejemplo, durante la recuperación de platino se forman complejos clorados de platino. Al sistema se adiciona metil-isobutil-cetona (MIK) como solvente el cual

forma una segunda fase. Entonces el platino reacciona con el MIK para formar otro complejo el cual migra más fácilmente a la fase solvente [19]. Este proceso integrado ha sido propuesto para la recuperación metales preciosos de soluciones acuosas.

## 2. Extracción Reactiva

La extracción reactiva se caracteriza porque su objetivo principal es la síntesis de productos químicos. Esta característica primordial indica que la extracción reactiva busca conjugar la componente de separación con la transformación química para lograr elevar el rendimiento de la reacción. Este incremento se alcanza gracias a que se extraen los productos de la reacción una vez éstos son generados. La remoción *in situ* vence las restricciones impuestas por el equilibrio químico elevando la productividad y el desempeño global del proceso. Todo se logra gracias a la sinergia alcanzada por el fenómeno simultáneo, que cambia los perfiles de concentración y de esta manera favorece la recuperación del producto de manera rápida y eficaz. La extracción reactiva combina en forma simultánea la extracción líquido-líquido con la transformación química. En este proceso la extracción líquido-líquido es la que se encarga de retirar los productos de la transformación química de la zona de reacción. Para conseguirlo, la extracción líquido-líquido se vale de la formación de una segunda fase líquida selectiva al producto, es decir el producto migra a la segunda fase y ésta a su vez es inmisible a la fase donde la reacción toma lugar. De esta manera, es posible retirar la segunda fase del equipo de extracción-reacción simultáneo lo que provoca un desbalance del equilibrio químico favoreciendo la conversión de más materias primas o reactivos en productos. Esta respuesta del sistema tiene como finalidad alcanzar nuevamente el equilibrio perturbado por la extracción del producto de la reacción. Así se favorece tanto la reacción como la separación, ya que se obtienen corrientes de producto concentradas que son más fáciles de separar y que requieren una menor cantidad de energía para su purificación. La segunda fase en los procesos de extracción reactiva puede presentarse naturalmente en el sistema o puede formarse con la adición de un tercer componente denominado solvente. En el segundo caso siempre es necesaria la presencia de un sistema de separación que permita recuperar el solvente para luego recircular el solvente recuperado al reactor-extractor simultáneo. El solvente es un componente importante en el proceso de extracción que la mayoría de las veces representa un inconveniente que debe ser sobrepasado para que el fenómeno simultáneo de extracción-reacción sea un éxito.

Se discutió en el capítulo dos que en extracción reactiva existen sistemas inducidos y auto-inducidos, estos dos tipos de sistemas se diferencian primordialmente en que los sistemas inducidos necesitan de un tercer componente denominado solvente para lograr formar las dos fases líquidas. Los sistemas auto-inducidos son los que tienen una mayor relevancia debido precisamente a que no tienen necesidad de incluir un tercer componente para lograr el efecto de extracción, esta característica hace prescindir de la unidad de recuperación del solvente necesaria para disminuir los costos de operación en los procesos de extracción inducidos. Esto no quiere decir que los sistemas inducidos deban ser relegados y olvidados, por el contrario ellos se convierten en una importante alternativa para sistemas que exhiben dificultades operativas como la inhibición por producto final presente en la mayoría de fermentaciones comerciales. Seguramente por esta razón los sistemas inducidos son los más referenciados en la literatura científica como la obtención del ácido 6-aminopenicilínico[21, 22], separación de amino-ácidos [6], entre otros.

Otro aspecto importante a tener en cuenta es la forma en la cual se puede enfrentar el problema del modelado de procesos de extracción reactiva. Una forma de conseguirlo es utilizar modelos basados en modelos de equilibrio. Esta metodología ha sido implementada con éxito en procesos de destilación reactiva. El modelo de equilibrio se fundamenta en las relaciones básicas del equilibrio de fases y de reacción para resolver la incidencia del fenómeno sobre la pureza del producto y sobre la conversión y eficiencia de la reacción. Este modelo puede ser extendido al fenómeno de extracción reactiva y observar como predice el comportamiento de este tipo de procesos simultáneos. Otra forma de modelar procesos simultáneos es el basado en modelos de no equilibrio. El modelo de no equilibrio incluye las relaciones de equilibrio de fases y otros aspectos como la transferencia de masa, calor y momento, e incluye por supuesto la geometría del equipo o dispositivo de proceso. Los modelos de no equilibrio son atractivos cuando se requiere una evaluación total del sistema. El análisis basado en modelos de no equilibrio debe realizarse cuando se han

agotado todas las etapas previas para el diseño preliminar del proceso. Es decir, que los modelos de no-equilibrio son la etapa final de diseño ya que este permite determinar las dimensiones y la forma geométrica del equipo final. Sin embargo, si se empieza por este modelo más riguroso sin haber utilizado herramientas un poco más sencillas que permitan identificar la viabilidad del proceso, seguramente se incurrirá en un gasto innecesario de tiempo, para finalmente descubrir que el proceso no podía ser implementado. Se puede conocer si el proceso de extracción reactiva es viable utilizando un método corto basado en modelos de equilibrio, o utilizando una larga, laboriosa y costosa experimentación. Así que un método corto sería la mejor opción para delimitar los esfuerzos experimentales y entregar los valores iniciales para un modelamiento basado en modelos de no-equilibrio.

La extracción reactiva ha sido estudiada a nivel experimental entregando grandes resultados en sistemas difíciles de controlar. Sin embargo, la aplicación a escala industrial no ha sido implementada debido a la falta de bases teóricas firmes que permitan comprender los fenómenos involucrados en el proceso. Los estudios experimentales más relevantes en el campo se listan a continuación.

## **2.1. Separación-Purificación de 1,3 Propanodiol**

Para desarrollar un proceso convencional de recuperación de 1,3-propanodiol debe tenerse en cuenta las características principales de este compuesto. El 1,3 propanodiol tiene una baja volatilidad y una alta tendencia a formar puentes de hidrógeno con el agua, esto dificulta la separación. Por este motivo la purificación del 1-3 propanodiol por destilación convencional es muy costosa lo que incrementa el valor del producto final. Dada esta característica se trató de reemplazar la destilación por extracción líquido-líquido pero las bajas eficiencias de recuperación encontradas en los solventes seleccionados determinaron que esta técnica era poco viable. Para mejorar las perspectivas en la producción de este compuesto el 1,3-propanodiol se hace reaccionar con acetaldehído para obtener 2-metil-1,3-dioxano. El nuevo compuesto es recuperado por una extracción simultánea utilizando un solvente orgánico, luego el nuevo compuesto es transformado nuevamente en 1,3 propanodiol [14]. El anterior desarrollo es un ejemplo claro donde la separación es el principal objetivo del proceso. Como se indicó en el capítulo 2 este es un caso de reacción extractiva que no será tratado en detalle en este trabajo, pero que es importante resaltar para que se observe el alto potencial de los procesos de extracción reactiva.

## **2.2. Extracción Reactiva Adsorptiva**

Una aplicación importante de la extracción reactiva se presenta 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 generalmente estos procesos de recuperación están asociados a una baja selectividad, lo que puede contaminar el producto principal [26]. 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 presentan simultáneamente en el fermentador mediante la adición de un solvente selectivo al producto principal, mientras que la extracción reactiva es 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. En la extracción reactiva adsorptiva generalmente se usan intercambiadores iónicos o agentes transportadores. El intercambiador iónico se disuelve en un solvente que por fines prácticos se prefiere sea no aromático, de alto punto de ebulición (p.e.  $\approx 500$  K) e inmiscible en agua. Esta provee 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. La reacción de formación de complejos se lleva a cabo en la interfase permitiendo extraer 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) [4].

### 2.3. Obtención de Ácido 6-Aminopenicilínico

La producción enzimática de ácido 6-aminopenicilínico (6-APA) a partir de penicilina G, es uno de los pocos procesos enzimáticos comerciales dentro de la industria farmacéutica. El 6-APA es una importante sustancia intermedia para la producción de penicilina modificada (amoxicilina). El proceso convencional utiliza la enzima *Penicillin-G- acilasa* inmovilizada sobre un soporte. La reacción se lleva a cabo a 37 °C y el control del pH es la variable más importante para mantener la estabilidad del proceso [27]. Cuando la sal de potasio de penicilina G se hidroliza, empieza a acumularse ácido fenilacético (PAA, subproducto de la reacción). Como resultado el pH del sistema empieza a disminuir afectando la velocidad de producción del 6-APA. Dentro de las soluciones para controlar esta inhibición, se encuentra la adición de un álcali [28] para mantener el pH por encima de 5 y la utilización de un reactor de lecho empacado con recirculación [29, 30]. Frecuentemente a nivel industrial se utiliza un reactor por lotes agitado. Esta configuración genera una rápida desactivación del biocatalizador y una baja conversión.

En la primera parte del trabajo de Gaidhani [21], se exploró la posibilidad de implementar la extracción reactiva para extraer el PAA utilizando como solvente alamina 336. En este trabajo se realizaron estudios entorno a determinar la cinética conjugada con el solvente y el valor de la solubilidad. Luego Gaidhani [22], en un trabajo posterior realiza un estudio experimental del proceso extractivo reactivo encontrando excelentes resultados en el rendimiento y la eficiencia.

### 2.4. Extracción de Aminoácidos

Los aminoácidos pueden ser obtenidos por biosíntesis o por hidrólisis de proteínas, pero su separación de los caldos de cultivo o de las proteínas hidrolizadas es muy complicada. Los aminoácidos se disocian en soluciones acuosas, formando especies iónicas características que son función de los valores de pH. Por esta razón, su solubilidad en sustancias polares es muy baja. Generalmente para separar los aminoácidos de los caldos de cultivo o de las proteínas hidrolizadas se utiliza cromatografía, intercambio iónico o cristalización. La extracción líquido-líquido de aminoácidos es posible adicionando en la fase orgánica extractantes tales como derivados del ácido fósfórico [6, 31], aminas alifáticas cuaternarias de alto peso molecular, o éteres.

Cascaval et al., [6], exploraron a nivel experimental la separación de aminoácidos (de la hidrólisis de proteínas) de carácter ácido, básico y neutral por extracción reactiva utilizando como solvente ácido di-(2-ethylhexil) fósfórico (D2EHPA). Encontrando que el rendimiento del proceso depende del control del pH. En términos generales el solvente logra extraer selectivamente los aminoácidos y se plantea la posibilidad de extender el proceso a caldos de cultivo (fermentación extractiva).

### 2.5. Producción de Ácido Salicílico

El ácido salicílico se presenta como monómero o dímero disuelto en xileno. Haensel (1986) [12], investigó la extracción reactiva de ácido salicílico utilizando un solvente acuoso (NaOH). Notó, que valores de pH superiores a 1 benefician el proceso de extracción reactiva. Sus estudios llevaron a encontrar la cinética combinada (solvente + soluto) de la reacción reversible, y a evaluar los factores de transferencia de masa más relevantes en el proceso de extracción. Consiguió separar el ácido de la solución y mejorar el rendimiento de la reacción.

## 3. Fermentación Extractiva

La fermentación extractiva es un proceso que combina la producción biotecnológica aerobia o anaerobia con la tecnología de extracción líquida, con ello se busca retirar *in situ* el producto formado logrando

aumentar la productividad [32]. 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. Es un proceso unificado muy promisorio para aumentar la producción de bioquímicos 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 [33]. 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, aumentando la velocidad de reacción. El proceso de fermentación extractiva debe llevarse a cabo teniendo como prioridad conservar la viabilidad de las células, lo cual incluye el uso de un solvente que sea biocompatible con la biomasa, es además necesario contar con un mecanismo que garantice un estrecho control de los valores de pH y temperatura. La fermentación extractiva necesita de un solvente para formar las dos fases líquidas en equilibrio, es decir es un sistema inducido. Como es sabido las reacciones biotecnológicas son irreversibles, así que siempre se debe tener la información de la cinética de la reacción para poder evaluar el equilibrio líquido-líquido-reactivo.

La identificación del solvente adecuado es la principal desventaja o complejidad de esta técnica. El solvente a utilizar debe cumplir con características fisicoquímicas que garanticen la formación de dos fases 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. Una buena selección del solvente permitirá un buen desempeño del proceso. Esta variable es crítica pero lamentablemente el solvente no puede ser seleccionado con las técnicas antes expuestas. Existen algunas metodologías que indican si un compuesto específico es compatible con los microorganismos. No obstante la mejor forma de evaluar esta característica es por medio de experimentación.

La fermentación extractiva es una nueva tecnología que aún no ha sido implementada a escala industrial. Todas las aplicaciones han sido desarrolladas a nivel experimental, encontrándose grandes ventajas sobre la fermentación convencional. Para que la fermentación extractiva sea en un futuro un paquete tecnológico real, requiere de desarrollos teóricos encaminados a comprender la naturaleza y fenomenología del proceso simultáneo de extracción-reacción. Los fundamentos teóricos permitirán implementar el proceso en un ámbito industrial mejorando la productividad y eficiencia de las fermentaciones. La fermentación extractiva se ha estudiado experimentalmente en los siguientes sistemas.

### **3.1. Producción de Ácido Láctico**

Ácido láctico, es un hidroxiaácido que puede polimerizarse consigo mismo o con muchos otros químicos, para producir un largo número de compuestos industriales. Lo interesante del ácido láctico es que tiene la capacidad de formar biopolímeros como el polihidroxi-butirato y policrilato. Sin embargo, la producción del ácido láctico en cultivos microbiales es severamente inhibido por la acumulación del ácido carboxílico en el caldo de cultivo. Esta característica ha llamado la atención de los investigadores los cuales han evaluado la posibilidad de usar un sistema de separación que acompañe la fermentación del ácido. Algunos grupos de investigación experimentaron con biorreactores de membrana para remover el ácido láctico, otros han aplicado electrodiálisis para separar el lactato del medio de cultivo, pero en éstos como en otros intentos se hace necesaria una etapa de filtración que redunde en una disminución de la efectividad del proceso [24]. Otra vía explorada fue la fermentación extractiva del lactato. Utilizando este método la concentración del ácido láctico en el caldo puede mantenerse a bajos niveles y consecuentemente se alcanza una alta tasa de producción.

Existen una serie de investigaciones tendientes a evaluar que solventes pueden ser utilizados en la fermentación extractiva de ácido láctico. Con el objetivo de encontrar el solvente más eficaz en el proceso de fermentación, se han valorado aminas cuaternarias, aminas terciarias, aminas secundarias y sales de amonio cuaternarias. Las aminas, exhiben un buen comportamiento debido a que además de tener una alta selectividad del producto, ayudan a regular el pH del caldo de cultivo, incrementando los rendimientos del reactor. Sin embargo se ha demostrado que las aminas terciarias y las sales de amonio cuaternarias son las que ofrecen los mejores resultados [34]. Cabe adicionar que usualmente se adicionan diferentes diluentes a los agentes extractantes con el fin de modificar sus propiedades físicas tales como viscosidad, gravedad específica, tensión superficial entre otras. En algunas ocasiones es necesario utilizar un segundo diluyente con el fin de superar otros problemas como la aparición de una tercera fase, o baja solubilidad de los complejos en la fase orgánica. Con la aminas generalmente se utilizan diluentes polares para favorecer la formación de puentes de hidrógeno e iones par.

Para la fermentación extractiva del ácido láctico se han utilizado las aminas tri-n-octilamina [35], alamine 336 (mezcla de tri-n-octilamina y tri-n-decilamina), tri-n-dodecilamina acompañadas de los diluentes octanol, decanol, aleyl alcohol, butil acetato, cloroformo, metilisobutil cetona, hexano y tolueno. Se reportan algunos datos del volumen de fase orgánica (extractante) y fase acuosa. De esta forma se tiene que la amina tri-n-octilamina se disuelve en dodecano y n-decanol, para luego adicionarse al caldo en un volumen igual al de la fase acuosa.

### 3.2. Ácido Butírico

El ácido butírico tiene aplicaciones ampliamente conocidas en la industria de los alimentos y de las bebidas, también es usado como aditivo de algunos esteres para incrementar su fragancia. Debido a los efectos inhibitorios del ácido sobre el crecimiento de la biomasa, que crea bajas concentraciones de producto en el caldo, la producción biotecnológica del ácido butírico no es económicamente competitiva comparada con el proceso de obtención de ácido butírico por vía sintética.

Una solución a este problema es usar una técnica de separación efectiva que remueva el producto que causa la inhibición simultáneamente con la producción. En el trabajo de Vándak et al [10] se estudian los efectos del pH sobre la fermentación extractiva del ácido butírico. Se utilizó la bacteria *Clostridium Butyricum S21*, el solvente fue el tri-octil-fofin-oxido y aminas terciarias *n*-octil y *n*-decil. Como diluentes se utilizó alcanos  $C_6$  a  $C_{12}$  y algunos alcoholes. El análisis mostró que de todos los solventes probados únicamente el Hostarex A327 (*n*-octyl(*n*-decil) amina) diluido en oleyl alcohol (20% w/w) no presenta efectos negativos sobre la formación de biomasa. En cuanto al efecto del pH se notó que valores cercanos a 5.2 entregan buenos resultados tanto para la extracción como para el rendimiento de la reacción.

El contacto del solvente con el caldo puede hacerse en el mismo fermentador o en un extractor externo, los investigadores proponen este último, 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.

### 3.3. Ácido Propiónico y Ácido Acético

La producción de ácido propiónico y ácido acético por fermentación puede hacerse usando varias especies de *Propionibacterium*, pero la inhibición por producto limita la productividad de este tipo de fermentaciones. La

fermentación extractiva es una tecnología que ofrece una alternativa para aumentar la productividad y disminuir los costos de producción de esta fermentación. Se han estudiado algunos solventes para separar el ácido acético y propiónico entre ellos la amina TOPO (Triocil fosfato oxido) mostró tener el mejor desempeño [36]. Se utiliza TOPO al 20% w/w disuelto en keroseno o en decano en una cantidad igual al volumen de ácido propiónico acuoso.

### 3.4. Ácido Giberélico

La inhibición por sustrato es común en fermentaciones en las que el producto de interés es un metabolito secundario. Además de ello, estos metabolitos están expuestos bajo ciertas condiciones a sufrir una degradación química o enzimática. Si se remueve el producto continuamente del caldo de cultivo, se logra proteger el producto de la descomposición química y enzimática durante la fermentación. Además, como el caldo tiene una baja concentración de producto es también posible dejar de lado la inhibición por sustrato. Tal es el caso de la producción de antibióticos, enzimas y hormonas.

El ácido giberélico es una hormona producida por el microorganismo *Gibberella fujikuroi* como un metabolito secundario. La productividad de esta fermentación está limitada por la concentración del ácido en el caldo (inhibición por producto), Hollman et al [9] implementaron un proceso de fermentación extractiva utilizando como solvente Genapol 2822 (polyalkoxylate), con una concentración de 65% v/v en agua. En el extractor se utilizó esta mezcla en una relación de 10% v/v. Implementado la fermentación extractiva se consiguió disminuir la descomposición de la hormona y se llegó a una concentración constante de ácido en el caldo de 100 mg/l. La fermentación extractiva demostró ser en este caso una herramienta eficaz para mejorar la productividad y rendimiento de la fermentación.

### 3.5. Ácido Cítrico

El ácido cítrico es un importante ácido orgánico que tiene muchas aplicaciones. Es componente natural de muchas frutas cítricas. El ácido cítrico es producido por un proceso de fermentación utilizando como microorganismo el hongo *aspergillus níger*. Un paso importante en este proceso es la recuperación del producto del caldo de cultivo. Al final de la fermentación los costos de purificación del producto absorben más del 50% del costo total de producción. Algunos métodos de separación incluyen evaporación, extracción líquida, cromatografía, ultra filtración, ósmosis inversa, cristalización entre otras. Dada la naturaleza hidrofílica del ácido, la extracción con solventes orgánicos comunes no tiene buenos resultados. Müge et al [37] utilizó como solvente la amina terciaria Hostarex A327 disuelta en alcohol oleíco. Müge utilizó la metodología de superficies de respuesta para encontrar las variables que afectaban la productividad del *aspergillus Níger*, hallando que la relación de volúmenes orgánico acuoso es la variable más importante en el proceso de fermentación extractiva y debe estar cercana a 5.26. Las relaciones de volúmenes solvente a caldo de cultivo anunciaron las grandes posibilidades que tiene la fermentación extractiva para mejorar y disminuir los costos de purificación en la producción de ácido cítrico.

### 3.6. Producción de Acetona-Etanol-Butanol

A principios del siglo se crearon industrias para la producción de butanol por vía biotecnológica, pero hace algunas décadas el butanol se pudo obtener como un subproducto de las operaciones petroquímicas dejando de lado la síntesis de este compuesto por vía biológica. Hoy los altos costos del petróleo han impulsado investigaciones hacia la obtención de butanol por fermentación. La fermentación de acetona, butanol y alcohol usando *Clostridium acetobutylicum* presenta una fuerte inhibición por producto obteniéndose concentraciones de butanol-acetona-etanol entre el 2% y el 2.5 %, esto genera grandes costos operativos en la

etapa de purificación. Por este motivo es importante explorar otras alternativas como la expuesta en el trabajo de Morris et al [7] que utiliza fermentación extractiva usando como solvente la dibutilphthalate. En estas experiencias el extractante fue adicionado en una relación de 1:4 (80 ml de dibutilphthalate por 20 de fase acuosa). Con la fermentación extractiva se alcanzó un rendimiento de 0.34 g solvente/g de azúcar consumida. Sin embargo, se notó que el solvente causaba daño a las células debido posiblemente a su alta concentración. Se ha reportado en otros trabajos que se logra disminuir el efecto tóxico de los solventes adicionando aceites vegetales [23] que “encapsulan” los radicales que envenenan las células. Se han probado otros solventes [7] como el methylated crude palm oil (MCPO) de origen vegetal y alcohol oleico. El MCPO mejora el crecimiento celular porque disminuye el efecto tóxico sobre los microorganismos pero demostró ser más efectivo el alcohol oleico. La fermentación extractiva aplicada a la fermentación acetobutílica mostró ser una alternativa interesante que debe ser estudiada con mayor profundidad para encontrar el solvente que permita extraer los productos sin causar daño a la biomasa.

## 4. Propiedades del Solvente

Para lograr una excelente separación en los procesos de extracción líquido-líquido, es fundamental realizar una apropiada selección del solvente. Un estudio detallado de la selección de solventes para los procesos de separación incluyendo la cromatografía líquida, la extracción solvente y la separación líquido-líquido ha sido publicado por [38]. A continuación se discutirán algunos criterios generales para la selección de solventes. Algunos de estos son esenciales para la separación mientras que otros son importantes propiedades con las cuales se mejora la separación y/o la hacen más económica [4].

- 1) **Capacidad:** La capacidad es una propiedad del solvente ligada con la relación de equilibrio  $K$  (coeficiente de distribución). Un alto valor de  $K$  indica una alta capacidad del solvente por el soluto y a su vez muestra la posibilidad de utilizar una baja relación de solvente alimentación. La capacidad del solvente se encuentra muy influenciada por la temperatura ( $K=K(T)$ ), esto permite manipular esta propiedad controlando la temperatura del sistema. A medida que aumenta la temperatura del sistema aumenta la capacidad del solvente. La capacidad del solvente aumenta con la temperatura hasta que el sistema alcanza la temperatura en la cual se vuelve completamente miscible. A esta condición la capacidad del solvente tiende a cero.
- 2) **Selectividad:** La selectividad es la relación entre los coeficientes de distribución de la mezcla. Un alto valor del factor de separación permite utilizar pocas etapas. La pureza del refinado o del extracto puede ser mejorada usando más cantidad de solvente, esto se consigue cambiando la relación de solvente a alimentación.
- 3) **Recuperabilidad:** El solvente utilizado debe ser de fácil recuperación, preferiblemente por medio de un flash o un lavado. Esto se logra cuando se selecciona un solvente que tenga menor a mayor punto de ebullición que los componentes extraídos. En la mayoría de los casos esto no es posible y entonces es necesario utilizar una columna despojadora combinada con un proceso de destilación.
- 4) **Densidad:** La diferencia de densidad debe ser lo suficientemente grande para garantizar la fácil separación de las fases líquidas involucradas. Una alta diferencia de densidad, permite utilizar equipos con gran capacidad de carga. Por el contrario, pequeña diferencia en la densidad de las fases, involucra la utilización de equipos de alto consumo energético como centrifugas.
- 5) **Viscosidad y Punto de Fusión:** Altos valores de viscosidad disminuyen la eficiencia en la transferencia de masa y generan dificultad en el procedimiento de bombeo y dispersión de las fases. Valores bajos de viscosidad benefician la rápida separación de las fases y la capacidad de dispersión. Generalmente la temperatura de operación del proceso de extracción se encuentra muy influenciada por los valores de viscosidad. En cuanto a la temperatura de fusión del solvente se prefiere que esta sea menor que la ambiental para facilitar su manipulación.
- 6) **Toxicidad, Inflamabilidad y Corrosión:** Es necesario contar con sustancias que no representen peligro en su manipulación. Cualquier factor de riesgo asociado con el solvente requiere medidas extras de seguridad, las cuales producen incremento en el costo operativo. Solventes corrosivos aumentan los costos de inversión por la adquisición de equipos especiales (aleaciones que soporten la corrosión). Además afectan los costos operativos porque se requiere implementar tratamientos adicionales para las corrientes de desecho.
- 7) **Tensión Superficial e Insolubilidad del Solvente:** La tensión superficial es una propiedad muy importante, ya que influye en el proceso de dispersión del solvente. Altos valores de tensión superficial permiten una rápida separación debido a la pronta formación de las fases. Una baja tensión superficial facilita la dispersión de las fases, crea fácilmente una gran área interfacial y se logran altas eficiencias, pero se requieren grandes volúmenes para la fase de separación. Además una baja tensión superficial genera emulsificación. De otro lado, la solubilidad

mutua entre el no soluto y el solvente debería ser baja. Si esto no se cumple, se requiere un paso de separación adicional para recuperar el solvente del refinado. 8) Estabilidad-Disponibilidad y Costo: Como el solvente es sometido a diversos tratamientos durante la etapa de recuperación (flash, lavado, destilación, etc.), es importante que el solvente sea química y térmicamente estable para impedir su degradación. Otro factor importante del solvente es el costo que ha de ser lo más bajo posible. Además, debe ser de fácil adquisición para cubrir la inevitable pérdida durante el proceso de recuperación. 9) Impacto Ambiental: El solvente debería además de ser compatible con el proceso, ser amigable con el ambiente. Esto se traduce en la selección de una sustancia que presenta baja volatilidad y baja solubilidad.

Para el caso de procesos de fermentación extractiva, el solvente debe ser usado simultáneamente en la biorreacción y la separación del producto. La selección del solvente apropiado requiere que éste cuente con un alto coeficiente de reparto y que adicionalmente sea bicompatible [39]. La biocompatibilidad de los solventes con los microorganismos es una propiedad muy importante para reacciones microbiológicas y catalizadas por enzimas. Si el solvente no tiene impacto o tiene un impacto positivo sobre el sistema reaccionante, entonces se dice que éste es completamente biocompatible [39]. Comparado con otras características del solvente los requerimientos de biocompatibilidad son un criterio restrictivo que no puede ser violado. En otras palabras, el solvente debe ser completamente compatible con el sistema biológico con el cual interactúa. Debido a que no existen datos experimentales suficientes estimar cuantitativamente la biocompatibilidad resulta muy difícil. Sin embargo, hay definiciones teóricas que permiten evaluar el impacto de las sustancias sobre los organismos vivos como la concentración letal LC50 (concentración de sustancia a la cual se dañan el 50% de los organismos vivos). También existen trabajos que utilizan métodos basados en contribución de grupos que se sustentan en la definición de LC50, como el desarrollado por C. Gao et al [40].

Gao, desarrolló un método de contribución de grupos basado en el concepto LC50 para evaluar la toxicidad de las sustancias sobre los peces. El valor de la toxicidad se calcula por la ecuación (2.1).

$$-\log LC_{50} = \sum_{j=1}^L N_j \alpha_j \quad (2.1)$$

donde,  $LC_{50}$ : concentración letal que causa 50% de mortalidad [mol/L ];  $N_j$ : El número de grupo en el compuesto  $j$ ;  $\alpha_j$ : el grupo de contribución  $j$ ;  $L$ : número de grupos  $j$  en la molécula.

Aunque los valores de  $\alpha_j$  fueron obtenidos de datos experimentales para peces, estos valores también pueden ser utilizados para estimar el grado de toxicidad de sustancias sobre otros organismos vivos [41]. Wang (2002) [42], utilizó estos conceptos para seleccionar posibles solventes para la fermentación alcohólica, obteniendo que sustancias como el *n*-dodecanol y el *n*-octano son biocompatibles con el proceso. Los resultados de Wang están respaldados por los resultados experimentales reportados por [43].

## 5. Extracción Líquido-Líquido

La extracción líquido-líquido es la operación de separación que se combina simultáneamente con la reacción para conformar el nuevo proceso extracción-reactiva. Por esta razón es importante en este documento explorar las características más importantes de esta operación. La extracción líquido-líquido es una operación unitaria que separa los componentes de una solución utilizando un líquido insoluble. La separación se logra porque algunas de las sustancias de la mezcla se distribuyen entre las dos fases utilizando las diferencias entre la estructura química de las sustancias. La separación por esta técnica, depende de la distribución de componentes (solutos) en los dos líquidos inmiscibles. El fenómeno de extracción líquido-líquido se explicó a finales del siglo 19 con la generación de la ley de distribución de Nernst (1981), complementada luego con la regla de las fases de Gibbs. Con la extracción líquido-líquido se puede alcanzar un alto grado de separación aumentando el número de contactos entre la mezcla y el líquido insoluble. La

extracción líquido-líquido es una operación de separación muy atractiva por el poco gasto y energético y bajo tiempo de residencia. No obstante a estas ventajas es poco utilizada por el inconveniente de buscar y seleccionar un solvente selectivo al compuesto que se desea separar. En ocasiones las sustancias más promisorias para actuar como solventes son demasiado costosas y para reducir los costos de operación se hace necesario implementar una etapa de recuperación de solvente. Con relativa frecuencia, aparecen en el proceso de extracción emulsiones o interfases que impiden una correcta separación en el embudo de decantación de las capas acuosa y orgánica, especialmente, cuando se trata de extracciones con cloruro de metileno. La forma de solucionar este problema es adicionando otros compuestos (diluentes) que mejoren las propiedades del solvente. La primera aplicación del proceso de extracción líquido-líquido fue en la separación de sales metálicas. Esta metodología se utilizó en la purificación de uranio en el proyecto Manhattan [44]. Después este método de separación se implementó en la purificación de metales raros como el zirconio, hafnio, niobio y tantalio. Actualmente, La extracción líquido-líquido es una operación de separación aplicada en la industria química del petróleo (caprolactan, intermedios, etc), en la industria bioquímica, en la industria de alimentos, en la industria farmacéutica (ácidos orgánicos, vitaminas, penicilina, etc), y en el campo de la hidrometalurgia y de la conservación ambiental (metales pesados, ácidos inorgánicos), obteniéndose altas selectividades, bajos tiempos de proceso y gran pureza de producto final [45]. En los últimos años la extracción líquido-líquido ha venido incursionando, en la separación de metales en solución [4, 45], ampliando su rango de acción a la separación de metales preciosos [19]. Y en la purificación de cobre (1971), zinc, platino, iridio, paladio, rodio, oro y plata.

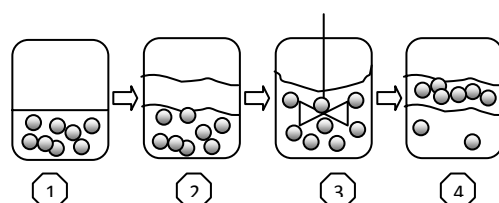


Figura 2.9. Proceso de extracción líquida. Etapa ideal de equilibrio. 1: Solución inicial+soluta, 2: Solución inicial + soluto+ solvente, 3: Homogenización de las fases y 4: Separación de las fases.

Para hacer factible las operaciones de separación líquido-líquido, siempre se hace necesaria la presencia de una etapa adicional donde se recupere el solvente. Esto junto con la selección y evaluación del solvente son los mayores inconvenientes para implementar procesos de extracción líquido-líquido. No obstante, como la extracción líquido-líquido generalmente opera a temperatura ambiente el consumo energético es mucho menor que el utilizado en otras operaciones de separación. Esta característica hace atractiva la implementación de operaciones de separación líquido-líquido, ya que la disminución del consumo energético de la separación compensa tanto el costo investigativo invertido en la búsqueda del solvente adecuado, como el gasto energético generado en la etapa adicional de separación necesaria para la recuperación del solvente [4].

La Figura 2.9, representa en forma simplificada lo que sucede a nivel de transferencia de masa en una etapa de equilibrio teórico (o ideal) en el proceso de extracción líquido-líquido. Se observa que inicialmente existe una sustancia (soluta) que se desea separar de una solución (etapa 1). Para conseguirlo, se adiciona un solvente extractor inmiscible que se mezcla con la solución, logrando que el soluto se distribuya entre las dos fases (etapas 2,3). Es de anotar, que la agitación de ambas fases debe permanecer hasta alcanzar el equilibrio, para garantizar que cuando se detenga la agitación se logre la estabilización de dos fases claras y separadas (etapa 4). La fase pobre en soluto se denomina refinado y la fase rica extracto. Comprender los fenómenos involucrados en la extracción líquido-líquido es base fundamental para estudiar y entender el fenómeno simultáneo que se presenta en los procesos de extracción reactiva. Han surgido una serie de términos que identifican las diferentes partes involucradas en el proceso de extracción líquido-líquido, por esta razón para evitar confusiones se utilizaran en este texto las definiciones decretadas por la IUPAC [46] así: *extractante o agente extractante*, se refiere al componente activo responsable de transferir un soluto de una fase a otra; *solvente*, término aplicado a toda la fase líquida inicial que contiene el extractante; *extracto*, fase separada (no necesariamente orgánica) que contiene el material extraído de otra fase (soluta), también puede ser utilizada

como verbo (extraer), para referirse a la acción de transferir un soluto a otra fase inmiscible o parcialmente miscible; *carrier o diluente o cosolvente*, líquido o mezcla de líquidos homogéneos en el cual el extractante y sus posibles modificadores pueden ser disueltos para formar la fase solvente. El papel del diluyente y su influencia sobre el coeficiente de distribución ( $K$ ) ha sido discutido exhaustivamente por [47]; *modificador*, sustancia adicionada al solvente con el fin de mejorar sus propiedades. Por ejemplo, incrementar la solubilidad del extractante, cambiar sus parámetros interfaciales, etc; *aceleradores*, aditivos utilizados para aumentar la velocidad de transferencia del soluto a la fase extracto; *líquido de intercambio iónico*, término usado para describir procesos de extracción líquido-líquido que involucran transferencia de especies iónicas del extractante a la fase acuosa; “*Salting out*”, adicionar un electrolito particular a la fase acuosa con el fin de incrementar la relación de distribución de un soluto específico. La mayoría de las publicaciones sobre la selección de solventes se centra en discutir los factores que afectan la separación y la solubilidad, y en generar estrategias para optimizar la selección de solventes para diferentes aplicaciones.

## 6. Equilibrio Líquido-Líquido

Para entender el comportamiento de los procesos de extracción reactiva es necesario observar con cuidado los fenómenos que se presentan en estos procesos y que son los directamente responsables de la presencia del fenómeno simultáneo. Como se mencionó anteriormente, la extracción reactiva combina la extracción líquido-líquido con la reacción, esto indica que hay presencia de equilibrio líquido-líquido el cual es responsable de la formación de dos fases líquidas. A través del equilibrio líquido-líquido es posible conocer la composición de los componentes de una mezcla cualquiera en las dos fases líquidas en equilibrio. De esta forma en esta apartado se tratarán los aspectos más relevantes para calcular el equilibrio líquido-líquido y que son de interés para el desarrollo de esta tesis.

Para que una solución líquida tenga dos o más fases líquidas en equilibrio, es inevitable la utilización de líquidos que deben ser tan poco ideales que resulten inmiscibles o parcialmente miscibles. Desde este punto de vista, está claro que las interacciones moleculares presentes en las soluciones líquidas son las responsables del comportamiento no ideal de las soluciones. Se denota entonces, que los modelos de actividad son la herramienta idónea para modelar el equilibrio líquido-líquido ya que están fundamentados en las teorías que explican este tipo de interacciones físicas.

Para un sistema en equilibrio la regla de las fases de Gibbs se define

$$f = C - \pi + 2 \quad (2.1)$$

Donde,  $f$  es el número de grados de libertad o variables independientes que definen completamente el sistema en equilibrio,  $C$  es el número de componentes y  $\pi$  es el número de fases.

La ecuación (2.1) permite determinar los grados de libertad del sistema bajo estudio, esta herramienta es útil para conocer que variables puedan ser manipuladas. Con esta información es posible fijar las condiciones que definen el sistema y observar sus respuestas. En el equilibrio fásico multicomponente se cumple que los potenciales químicos de todas las especies en todas las fases son idénticos.

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \quad (2.2)$$

En el equilibrio físico esta ecuación puede ser reemplazada por:

$$f_i^I = f_i^{II} \quad (2.3)$$

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

$$K_i = \frac{x_i^I}{x_i^{II}} = \frac{\gamma_i^I}{\gamma_i^{II}} \quad (2.4)$$



El valor  $K$ , en el caso de equilibrio líquido-líquido es llamado coeficiente de distribución 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,

El coeficiente de distribución, es una medida de la solubilidad del componente  $i$  en el extracto y el refinado (un  $K$  grande significa una mayor solubilidad en el extracto), y es un parámetro usado para establecer la mínima relación solvente-alimentación. Un buen solvente tiene valores del coeficiente de distribución entre 5 y 50 [48]. 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 [49].

Otro factor importante en los procesos de extracción es la selectividad. La selectividad se define como la relación de los coeficientes de distribución del componente  $i$  y  $j$ .

$$S_{ij} = \frac{K_i}{K_j} \quad (2.5)$$

Esta propiedad define la capacidad del solvente para remover el componente  $i$  de manera preferente con respecto al componente  $j$ . Para que una mezcla se pueda separar por un proceso de extracción líquido-líquido el valor de la selectividad debe ser mayor o menor que uno (si  $S=1$  se presenta un solutropo y en ese caso la separación no es posible). La selectividad varía con la concentración, la temperatura y la presión [48].

La ecuación (2.4) representa el equilibrio líquido-líquido. La ecuación debe ser resuelta utilizando un algoritmo iterativo. El algoritmo más conocido para solucionar la ecuación utiliza los balances de masa de un flash isotérmico para generar una ecuación de recurrencia en función del coeficiente de distribución  $K$ . Mejoras en el algoritmo de cálculo del equilibrio líquido-líquido sin reacción química, se presenta en el trabajo D. Hodges (1998) [50]. Hodges adiciona una restricción al sistema de ecuaciones, de tal forma que la solución deba minimizar la función de la energía libre de Gibbs.

## 6.1. Algoritmo de Solución Equilibrio Líquido-Líquido

La ecuación (2.2) puede escribirse según Prausnitz (1969) en términos de la fugacidad:

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \equiv f_i^I = f_i^{II}$$

En el equilibrio se cumple

$$T_i^I = T_i^{II} \quad (2.6)$$

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

$$f_i = \gamma_i x_i f_i^o \quad (2.7)$$

Entonces:

$$\gamma_i^I x_i^I f_i^{oI} = \gamma_i^{II} x_i^{II} f_i^{oII} \quad (2.8)$$

$f_i^0$  es la fugacidad del componente  $i$  en estado estándar a  $T$ ,  $P=1$  atm y a  $x_i^o$ ,  $x_i$  es la fracción molar del componente  $i$ , I y II indican las dos fases líquidas en equilibrio. En el equilibrio  $T^I = T^{II}$ , por lo cual, los estados de referencia son iguales:

$$f_i^{oI} = f_i^{oII} \quad (2.9)$$

El equilibrio físico se representa por:

$$\gamma_i^I x_i^I = \gamma_i^{II} x_i^{II} \quad (2.10)$$

La solución del equilibrio líquido - líquido puede hacerse de manera análoga a un flash isotérmico. La alimentación cuyo flujo está 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 ( $T_E$  y  $T_R$ ) será igual a la de alimentación ( $T_F$ ) (ver, Figura 2.10).

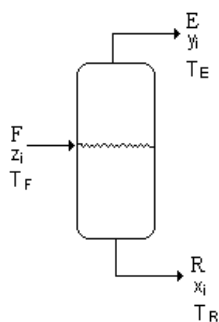


Figura 2.10. Esquema para representar el fenómeno de equilibrio líquido-líquido

Realizando balances de materia alrededor de la Figura 2.10 se obtiene:

Balance global:

$$F = R + E \quad (2.11)$$

Balance por componente:

$$F z_i = R x_i + E y_i \quad (2.12)$$

Sumatorias de las fracciones molares de los componentes:

$$\sum_{i=1}^c z_i = 1 \quad (2.13)$$

$$\sum_{i=1}^c x_i = 1 \quad (2.14)$$

$$\sum_{i=1}^c y_i = 1 \quad (2.15)$$

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

$$z_i = \varphi y_i + (1 - \varphi) x_i \quad (2.16)$$

Según la definición del coeficiente de distribución:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^R}{\gamma_i^E} \quad (2.17)$$

$$x_i = \frac{y_i}{K_i} \quad (2.18)$$

$$y_i = \frac{z_i k_i}{1 + \varphi(k_i - 1)} \quad (2.19)$$

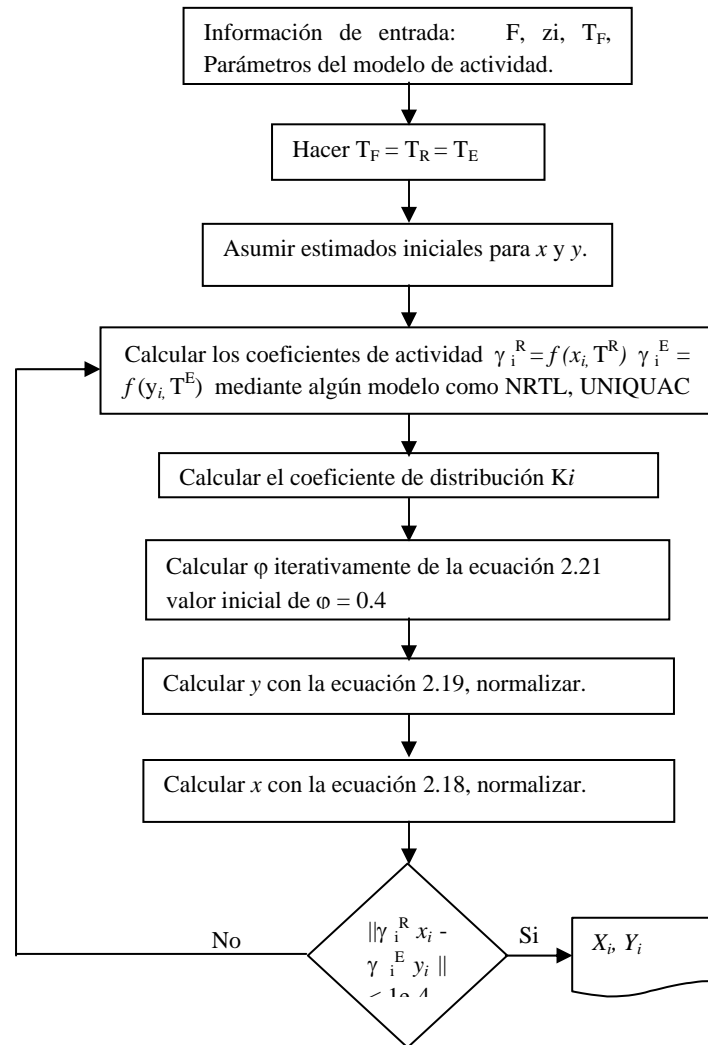


Figura 2.11. Diagrama de flujo del algoritmo para la solución del equilibrio líquido-líquido

$$\sum y_i - \sum z_i = 0 \quad (2.20)$$

A partir de la ecuación (2.19) se llega a la ecuación de recurrencia:

$$\sum \frac{z_i(K_i-1)}{1+\varphi(K_i-1)} = 0 \quad (2.21)$$

La solución de la ecuación 2.21 de manera iterativa conduce al valor  $\varphi$ , y las demás incógnitas se obtienen directamente de las ecuaciones 2.17-2.19. La ecuación 2.21 se soluciona por un método como falsa posición o Newton. Las iteraciones comienzan asumiendo un valor de  $\varphi$  y se alcanza suficiente precisión cuando  $|\varphi_{k+1} - \varphi_k|/\varphi_k < 1e-5$ .

El algoritmo completo para la solución del equilibrio líquido-líquido se muestra en la

Figura 2.11. El proceso inicia solicitando los valores de entrada necesarios para fijar las condiciones del sistema que en este caso son: Flujo molar ( $F$ ), composición de la corriente de entrada ( $z_i$ ), temperatura del sistema ( $T$ ) y parámetros de interacción para el modelo de actividad  $\gamma$ . Una vez ingresada esta información se procede a asumir las composiciones  $x_i$  en equilibrio de las fases *I* y *II*. Con los valores asumidos de composición es posible calcular el coeficiente de actividad utilizando cualquier modelo termodinámico de energía libre de Gibbs en exceso. Con los valores de actividad se calcula el coeficiente de distribución  $K_i$ , luego se resuelve la ecuación 2.21 para encontrar  $\varphi$  utilizando un método numérico como falsa posición o Newton-Raphson univariado. Con el valor de  $\varphi$  se calcula  $y_i$  y con los valores calculados  $y_i$  y  $K_i$  se calculan los nuevos valores de  $x_i$ . Este procedimiento se repite hasta que el cambio en los valores de  $x_i$  y  $y_i$  sean menores a la tolerancia establecida.

La predicción del algoritmo equilibrio líquido-líquido depende en gran medida del modelo termodinámico de actividad que se aplique. En la literatura existen modelos termodinámicos para el cálculo de la actividad que han ido evolucionando con el tiempo. En la próxima sección se describirán los modelos existentes, su rango de aplicación y los aspectos más relevantes en su deducción.

## 7. Modelos de Actividad

Los modelos de actividad son correlaciones que han surgido por la necesidad de modelar el comportamiento no ideal de las soluciones líquidas. Los modelos están fundamentados en teorías físicas, las cuales han nacido para explicar las fuerzas moleculares que intervienen en las soluciones líquidas. Establecer y fijar los límites de interacción de las fuerzas moleculares de las soluciones líquidas ha sido una tarea compleja y las teorías desarrolladas no explican completamente el fenómeno, esto se debe a que el líquido presenta unas características de contacto entre moléculas mucho más intenso que el que ocurre en otros estados (gaseoso o sólido). Sin embargo, se considera que tres tipos principales de interacciones físicas intermoleculares afectan el comportamiento de las soluciones líquidas, a saber: interacciones de dispersión, interacciones de dipolo (inducción y orientación) y la formación de puentes de hidrógeno (sistemas asociados) [51]. Las fuerzas de dispersión o de Londres, se generan entre cada par de moléculas adyacentes, y éstas explican normalmente la parte principal de la energía de interacción que sostiene las moléculas juntas en la fase líquida. La fuerza relativa de las interacciones de dispersión entre dos moléculas, depende del número de electrones por unidad de volumen líquido y de su capacidad de polarizarse. La tendencia de los compuestos a interactuar recíprocamente por las fuerzas de dispersión se relaciona con sus valores del índice de refracción. Cuanto mayores son los valores del índice de refracción de las sustancias, mayores son las interacciones de dispersión. En general, el índice de refracción es mayor para los compuestos con enlaces no saturados (correspondiente a los compuestos con los elementos de las 2da y 3ra filas de la tabla periódica).

Las interacciones dipolo-dipolo se presentan cuando una molécula que posee un dipolo permanente puede inducir dos interacciones con las moléculas adyacentes. El resultado neto es un aumento de la interacción total entre las dos moléculas (explica como se desvían del comportamiento ideal algunas moléculas no polares). Además, puede ocurrir que el dipolo se oriente (orientación del dipolo). Esto implica la alineación de dos moléculas, cada una con un dipolo permanente, alcanzando así la máxima atracción electrostática. Como las interacciones del dipolo son de corto rango, éstas se determinan por la suma de grupos dipolo dentro de la molécula y no por su momento dipolar global. Tales interacciones desempeñan a menudo un papel importante en el comportamiento no ideal de algunas soluciones [52].

La formación de puentes de hidrógeno se origina entre un protón-donador y un protón-aceptor. Estas fuerzas a menudo desempeñan un papel dominante en el comportamiento no ideal. La fuerza de los puentes de hidrógeno puede ser muy grande cuando hay interacciones entre donadores más ácidos y aceptores más básicos. Los donadores fuertes de protones son alcoholes, fenoles, ácidos carboxílicos y cloroformo, mientras que las aminas y las amidas mono o di son donantes débiles. El resto de los compuestos tienen insignificantes propiedades de donador. La formación de puentes de hidrógeno es común en sistemas asociados donde los modelos termodinámicos iniciales (basados en la teoría de solución regular) no pueden predecir con exactitud estos comportamientos.

El planteamiento básico teórico de las fuerzas presentes en los líquidos debido a la interacción molecular, llevó a generar teorías simplificadas, que permitieron a los científicos crear modelos cada vez más precisos y ajustados al comportamiento real. Dentro de estas teorías se tienen: Solución regular, teoría de dos líquidos, teoría de un líquido, teoría cuasiquímica y modelo de red entre otros.

## 7.1. Modelo de Van Laar

Como ya se discutió en la definición de solución ideal, la forma de aproximarse al comportamiento real de las soluciones, es medir en qué grado de magnitud la solución real se aleja de la ideal, esto se consigue a través del coeficiente de actividad. De esta forma la predicción del comportamiento de las soluciones reales se focaliza en tratar de predecir los valores numéricos de los coeficientes de actividad en función de propiedades (o constantes) con significado molecular. Además éstas deben poderse calcular a partir de propiedades de las sustancias como componentes puros.

EL modelo de Van Laar parte de asumir que al mezclarse dos líquidos ( $x_1, x_2$ ) no hay cambio en el volumen individual es decir  $v^E = 0$  y que la entropía de mezcla viene dada por la correspondiente a una solución ideal, es decir  $S^E = 0$ .

Se sabe que a P constante:

$$\hat{G}^E = \hat{u}^E + P\hat{v}^E - T\hat{S}^E \quad (2.22)$$

De las simplificaciones de Van Laar se obtiene

$$\hat{G}^E = \hat{u}^E \quad (2.23)$$

Ahora para calcular el cambio de energía interna de mezcla, Van Laar construyó un ciclo termodinámico isotermo en tres etapas.

Primera Etapa: los dos líquidos puros se vaporizan y expanden isotérmicamente hasta el estado de gas ideal.

Como:

$$d\hat{u} = Td\hat{S} - Pd\hat{v} \quad (2.24)$$

Entonces:

$$\left(\frac{\partial \hat{u}}{\partial \hat{v}}\right)_T = T\left(\frac{\partial \hat{S}}{\partial \hat{v}}\right)_T - P \quad (2.25)$$

Utilizando la relación de Maxwell  $\left(\frac{\partial \hat{S}}{\partial \hat{v}}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\hat{v}}$  (2.26)

Se tiene que  $\left(\frac{\partial \hat{u}}{\partial \hat{v}}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\hat{v}} - P$  (2.27)

Van Laar asumió que las propiedades de los fluidos puros estaban dados por la ecuación de Van der Waals

$$\left(P + \frac{a}{\hat{v}^2}\right)(\hat{v} - b) = RT \quad (2.28)$$

$$P = \frac{RT}{\hat{v} - b} - \frac{a}{\hat{v}^2} \quad (2.29)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\hat{v}} = \frac{R}{\hat{v} - b} \quad (2.30)$$

Entonces,  $\left(\frac{\partial \hat{u}}{\partial \hat{v}}\right)_T = \frac{RT}{\hat{v} - b} - P = \frac{a}{\hat{v}^2}$

$$\left(\frac{\partial \hat{u}}{\partial \hat{v}}\right)_T = \frac{a}{\hat{v}^2} \quad (2.31)$$

Integrando para cada sustancia y sumando el cambio de energía interna se obtiene el cambio total de energía interna para la etapa 1

$$\Delta \hat{u}_1 = \frac{a_1 x_1}{b_1} + \frac{a_2 x_2}{b_2} \quad (2.32)$$

Segunda Etapa: Mezclado isotérmico de gases ideales

Como la energía interna de un gas ideal depende solamente de la temperatura se tiene que:

$$\Delta u_{II} = \Delta \hat{u}_{mez}^{gid} = 0 \Rightarrow \Delta u_{II} = 0 \quad (2.33)$$

Tercera Etapa: La mezcla de gases ideales se comprime y licua isotérmicamente. Para calcular el cambio energético la ecuación  $\left(\frac{\partial \hat{u}}{\partial \hat{v}}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P$  puede aplicarse nuevamente. Así Van Laar asumió que la mezcla también obedece la ecuación de Van der Waals y se tiene que:

$$\Delta u_{III} = -\frac{a_{mez}}{b_{mez}} \quad (2.34)$$

Van Laar utilizó las siguientes ecuaciones de mezcla:

$$\sqrt{a_{mez}} = x_1 \sqrt{a_1} + x_2 \sqrt{a_2} \quad (2.35)$$

$$b_{mez} = x_1 b_1 + x_2 b_2 \quad (2.36)$$

De tal forma que:

$$a_{mez} = x_1^2 a_1 + 2x_1 x_2 a_{12} + x_2^2 a_2 \quad (2.37)$$

Van Laar asume que las interacciones binarias son las únicas importantes y

$$\hat{v}_{mez} = x_1 \hat{v}_{1,L} + x_2 \hat{v}_{2,L} \quad (2.38)$$

Entonces  $\hat{v}^E = 0$ , es decir que no hay cambio de volumen al mezclar obteniendo:

$$\Delta \hat{u}_{III} = -\frac{x_1^2 a_1 + x_2^2 a_2 + 2x_1 x_2 \sqrt{a_1 a_2}}{x_1 b_1 + x_2 b_2} \quad (2.39)$$

Sumando la energía de los tres estados se obtiene:

$$\hat{G}^E = \Delta \hat{u}_{mez} = \frac{b_1 b_2 x_1 x_2}{x_1 b_1 + x_2 b_2} \left( \frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right)^2 \quad (2.40)$$

Los valores de la actividad se calculan entonces así

$$\ln \gamma_i = \left[ \frac{\partial \left( \frac{n \hat{G}^E}{RT} \right)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (2.41)$$

Obteniendo

$$\ln \gamma_1 = \frac{A'}{\left( 1 + \frac{A'}{B'} \frac{x_1}{x_2} \right)^2} \quad (2.42)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{B'}{\left(1 + \frac{B' x_2}{A' x_1}\right)^2} \quad (2.43)$$

$$\text{Donde } A' = \frac{b_1}{RT} \left( \frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right)^2 \quad A' = \frac{b_2}{RT} \left( \frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right)^2 \quad (2.44)$$

Si se emplean estas expresiones para obtener los parámetros A', B' para predecir los coeficientes de actividad 1 y 2, los valores predichos discrepan de manera significativa de los datos experimentales.

El origen de las diferencias es el uso de la ecuación de Wan der Waals en el modelo de Van Laar. En principio como  $a_{mez} < x_1 a_1 + x_2 a_2$  conduce a valores de  $\gamma_1 \geq 1$  en todos los casos (desviación positiva de la ley de Raoult).

Esta dificultades pueden superarse si se considera a los parámetros A, B como constantes ajustables cuyos valores óptimos se obtienen mediante regresión de datos experimentales. De esta forma A y B son parámetros que dependen del sistema binario de interés.

## 7.2. Modelo de Scatchard-Hildebrand

La ecuación de Van Laar para soluciones regulares ( $v^E = 0$ ,  $S^E = 0$ ) puede mejorarse si las propiedades volumétricas no se obtienen mediante la ecuación de estado de Van der Waals. En la teoría de soluciones regulares, Scatchard-Hildebrand en lugar de emplear la ecuación de estado de Van der Waals, definieron un parámetro C denominando densidad de energía cohesiva.

$$C = \frac{\Delta \hat{u}_{vap}}{\hat{v}_L} \quad (2.45)$$

Donde  $\Delta \hat{u}_{vap}$  es la energía interna de vaporización desde el estado de líquido saturado hasta el estado de gas ideal, y  $\hat{v}_L$  es el volumen molar de la sustancia pura.

Esta definición se generaliza a una mezcla binaria así:

$$-\left(\hat{u}_m - \hat{u}_m^{gid}\right) = \frac{c_{11} \hat{v}_{1,L}^2 x_1^2 + 2c_{12} \hat{v}_{1,L} \hat{v}_{2,L} x_1 x_2 + c_{22} \hat{v}_{2,L}^2 x_2^2}{\hat{v}_{1,L} x_1 + \hat{v}_{2,L} x_2} \quad (2.46)$$

Definiendo fracciones en volumen  $\Phi_1$  y  $\Phi_2$  de los componentes 1 y 2, respectivamente como los cocientes,

$$\Phi_1 = \frac{x_1 \hat{v}_{1,L}}{x_1 \hat{v}_{1,L} + x_2 \hat{v}_{2,L}} \quad (2.47)$$

$$\Phi_2 = \frac{x_2 \hat{v}_{2,L}}{x_1 \hat{v}_{1,L} + x_2 \hat{v}_{2,L}} \quad (2.48)$$

Entonces la expresión para una mezcla binaria se escribe:

$$-\left(\hat{u}_m - \hat{u}_m^{gid}\right) = \left(\hat{v}_{1,L} x_1 + \hat{v}_{2,L} x_2\right) \left[ c_{11} \Phi_1^2 + 2c_{12} \Phi_1 \Phi_2 + c_{22} \Phi_2^2 \right] \quad (2.49)$$



El cambio de energía interna al mezclar esta dado por

$$\Delta \hat{u}_{mez} = \hat{u}^E = \hat{u}_m - \hat{u}^{id} = \hat{u}_m - x_1 \hat{u}_{1,L} - x_2 \hat{u}_{2,L} \quad (2.50)$$

De esta forma empelando las ecuaciones (2.49) y (2.50) y combinándolas con la ecuación (2.45) se obtiene:

$$\hat{u}^e = (C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) \Phi_1 \Phi_2 (x_1 \hat{v}_{1,L} + x_2 \hat{v}_{2,L}) \quad (2.51)$$

Scatchard-Hildebrand asumieron que la fuerza de interacción molecular entre las sustancias se debe fundamentalmente a las fuerzas de dispersión y que siguen la relación de London.

$$C_{12} = \sqrt{C_{11} C_{22}} \quad (2.52)$$

Reemplazando en la ecuación anterior se llega a:

$$\hat{u}^e = (\sqrt{C_{11}} - \sqrt{C_{22}})^2 \Phi_1 \Phi_2 (x_1 \hat{v}_{1,L} + x_2 \hat{v}_{2,L}) \quad (2.53)$$

Definiendo el parámetro de solubilidad de la mezcla mediante las expresiones

$$\delta_1 = +\sqrt{C_{11}} = \left[ \frac{(\Delta \hat{u}_{vap})_1}{\hat{v}_{1,L}} \right]^{1/2} \quad (2.54)$$

$$\delta_2 = +\sqrt{C_{22}} = \left[ \frac{(\Delta \hat{u}_{vap})_2}{\hat{v}_{2,L}} \right]^{1/2} \quad (2.55)$$

Finalmente se llega a:

$$\hat{u}^e = (\delta_1 - \delta_2)^2 \Phi_1 \Phi_2 (x_1 \hat{v}_{1,L} + x_2 \hat{v}_{2,L}) \quad (2.56)$$

Como por el concepto de solución regular  $\hat{G}^E = \hat{u}^E$  entonces

$$\hat{G}^e = (\delta_1 - \delta_2)^2 \Phi_1 \Phi_2 (x_1 \hat{v}_{1,L} + x_2 \hat{v}_{2,L}) \quad (2.57)$$

Utilizando la ecuación que relaciona la energía libre en exceso de Gibbs con la actividad se obtiene

$$\ln \gamma_1 = \frac{v_{1,L}}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \Phi_2^2 \quad (2.58)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{v_{2,L}}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \Phi_1^2 \quad (2.59)$$

La diferencia de los parámetros de solubilidad  $(\delta_1 - \delta_2)$  proporciona una medida del grado de no idealidad de una solución líquida, mientras mayor sea el valor de  $(\delta_1 - \delta_2)$ , mayores son las desviaciones respecto al comportamiento de una solución ideal. A su vez, mientras menor sea el valor de  $(\delta_1 - \delta_2)$ , mayor es la afinidad o solubilidad mutua entre los componentes 1 y 2. Además individualmente  $\delta_1$  y  $\delta_2$  son funciones de la temperatura, pero su diferencia es aproximadamente independiente de ella.

Así, a composición constante  $RT \ln \gamma_2 = Cte = v_{2,L}(\delta_1 - \delta_2)^2 \Phi_1^2$  y  $RT \ln \gamma_1 = Cte = v_{1,L}(\delta_1 - \delta_2)^2 \Phi_2^2$ , entonces para una solución regular se tiene que  $\ln \gamma_i$  es inversamente proporcional a la temperatura.

La ecuación de Scatchard-Hildebrand corrige las limitaciones de las ecuaciones originales de Van Laar en las cuales los parámetros A' y B' se determinan mediante los parámetros  $a_1, a_2, b_1, b_2$  de la ecuación de Van der Waals. Sin embargo, para algunos sistemas binarios se presentan serias discrepancias entre los valores predichos por el modelo de Scatchard-Hildebrand para el coeficiente de actividad y los valores obtenidos experimentalmente. Las diferencias pueden atribuirse a la suposición hecha para calcular el parámetro  $C_{12}$  ( $C_{12} = \sqrt{C_{11}C_{22}}$ ) que conduce a valores de  $\gamma_i \geq 1$  en todos los casos (desviaciones positivas de ley de Raoult).

Los modelos de solución regular a pesar de tener tantas simplificaciones entregan una buena aproximación a sistemas no polares, y son útiles cuando no se tienen datos experimentales para ese tipo de sistemas (no polares). Las limitaciones de la teoría de solución regular se ubica en la incapacidad para describir correctamente la disposición geométrica de las moléculas poliatómicas en la fase líquida. Se han introducido mejoras a la teoría de solución regular como las entregadas por Flory-Huggins, que corrigen la desviación para soluciones con distinto tamaño. Otra mejora es la de Gonsalves y Leland que introducen información del empaquetamiento molecular (estructura).

Es además importante resaltar el aporte del parámetro de solubilidad para la selección de posibles solventes en el proceso de extracción líquida. La presencia de insolubilidad en un sistema, implica tener líquidos tan disímiles que su comportamiento se aleja del presentado por una solución ideal, de allí es de esperarse que sustancias que presenten diferencias significativas en sus parámetros de solubilidad muy posiblemente tengan la habilidad de formar dos fases líquidas.

### 7.3. Modelo de Wilson

El modelo de Wilson se obtiene de aplicar el concepto de composición local. La composición local es diferente de la composición global de mezcla, se presume que explica las interacciones no aleatorias derivadas de la diferencia entre el tamaño molecular y las fuerzas intermoleculares (Colmes, 1970).

Wilson a partir de consideraciones moleculares generó el modelo de energía libre de Gibbs en exceso:

$$\frac{\hat{G}^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \wedge_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \wedge_{21}x_1) \quad (2.60)$$

Aplicando la ecuación  $\ln \gamma_i = \left[ \frac{\partial \left( \frac{n\hat{G}^E}{RT} \right)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}}$  se obtiene las ecuaciones para el cálculo del

coeficiente de actividad

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \wedge_{12}x_2) + x_2 \left[ \frac{\wedge_{12}}{x_1 + \wedge_{12}x_2} - \frac{\wedge_{21}}{x_2 + \wedge_{21}x_1} \right] \quad (2.61)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \wedge_{21}x_1) + x_1 \left[ \frac{\wedge_{21}}{x_2 + \wedge_{21}x_1} - \frac{\wedge_{12}}{x_1 + \wedge_{12}x_2} \right] \quad (2.62)$$

$$\wedge_{12} = \frac{\hat{v}_{2,L}}{v_{1,L}} \exp\left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT}\right) \quad (2.63)$$

$$\wedge_{21} = \frac{\hat{v}_{1,L}}{v_{2,L}} \exp\left(-\frac{\lambda_{21} - \lambda_{22}}{RT}\right) \quad (2.64)$$

Donde:

$\hat{v}_{i,L}$  : volumen molar del líquido puro  $i$ .

$\lambda$  : Energías de interacción entre las moléculas 1 y 2

La ecuación de Wilson estima la variación del coeficiente de actividad con la composición y la temperatura. La ecuación de Wilson es útil para mezclas miscibles. Funciona en diluciones con componentes polares o asociados disueltos en disolventes no polares. En conclusión el modelo proporciona una buena representación de datos experimentales para mezclas de sustancias completamente miscibles.

#### 7.4. Modelo NRTL

El modelo NRTL se basa también en el concepto de composición local y en la teoría cuasiquímica [53, 54]. La teoría cuasiquímica se diferencia del modelo de red (modelo completamente al azar) al asumir que las moléculas en un líquido se organizan en forma no aleatoria, esto se debe a que dicha organización depende de la intensidad de las fuerzas moleculares de cada componente. Así, una mezcla binaria con moléculas del tipo 1 y 2, se organizará en función de la intensidad de la fuerza molecular existente. Entonces, si la fuerza de atracción entre las moléculas del tipo 1-2 es mucho mayor, es de esperarse que en la solución exista mayor probabilidad de formarse interacciones tipo 1-2. Este es un concepto importante ya que la entropía y la entalpía de exceso dejan de ser cero.

La ecuación NRTL representa la energía libre de Gibbs en exceso por:

$$\frac{\hat{G}^E}{RT} = x_1x_2 \left[ \frac{\tau_{21}G_{21}}{x_1 + x_2G_{21}} + \frac{\tau_{12}G_{12}}{x_1G_{12} + x_2} \right] \quad (2.65)$$

Donde:

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} \quad G_{12} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{12}) \quad (2.66)$$

$$\tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT} \quad G_{21} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{21}) \quad (2.67)$$

Específicamente el significado de  $g_{ij}$  es la representación energética de la interacción del par  $ij$ . El parámetro  $\alpha$  representa la no aleatoriedad, cuando este parámetro es 0 la mezcla es completamente al azar. Este modelo proporciona una buena representación de los datos experimentales de sustancias ya sean completa o parcialmente miscibles. Hay que agregar que la ecuación tiene tres parámetros, pero el valor de  $\alpha_{12}$  fluctúa entre 0.20 y 0.47. Generalmente  $\alpha_{12}$  se fija en 0.30.

## 7.5. Modelo UNIQUAC

Abrams y Prausnitz extendieron la teoría cuasi-química de Guggenheim para mezclas no aleatorias a soluciones líquidas que contienen moléculas de diferente tamaño. Tal extensión se conoce por lo tanto como Teoría Cuasi-química Universal.

La ecuación UNIQUAC para  $\hat{G}^E$  consta de dos partes.

$$\hat{G}^E = \hat{G}^E(\text{combinatorial}) + \hat{G}^E(\text{residual})$$

La parte combinatorial intenta describir la contribución entrópica dominante y esta determinada únicamente por la composición y por los tamaños y formas de las moléculas [55]. Para su evaluación se requiere solamente de las propiedades de los compuestos puros.

La parte residual se debe primordialmente a las fuerzas intermoleculares que determinan el calor de mezclado  $\hat{H}^E$  y contiene además los dos parámetros ajustables de la ecuación (referidos a la fuerzas de interacción molecular).

Para una solución binaria

$$\frac{\hat{G}^E}{RT}(\text{combinatorial}) = x_1 \ln\left(\frac{\Phi_1^*}{x_1}\right) + x_2 \ln\left(\frac{\Phi_2^*}{x_2}\right) + \frac{z}{2} \left[ q_1 x_1 \ln\left(\frac{\theta_1}{\Phi_1^*}\right) + q_2 x_2 \ln\left(\frac{\theta_2}{\Phi_2^*}\right) \right] \quad (2.68)$$

$$\frac{\hat{G}^E}{RT}(\text{residual}) = -q_1' x_1 \ln(\theta_1' + \theta_2' \tau_{21}) - q_2' x_2 \ln(\theta_2' + \theta_1' \tau_{12}) \quad (2.69)$$

Donde

$z$  = Número de coordinación, usualmente es igual a 10

$\Phi_1^*$  y  $\Phi_2^*$  = Fracciones de segmentos moleculares.

$\theta_1, \theta_2, \theta_1', \theta_2'$  = Son fracciones de la superficie molecular definidos así:

$$\Phi_1^* = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad (2.70)$$

$$\Phi_2^* = \frac{x_2 r_2}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad (2.71)$$

$$\theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad (2.72)$$

$$\theta_2 = \frac{x_2 q_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad (2.73)$$

$$\theta_1' = \frac{x_1 q_1'}{x_1 q_1' + x_2 q_2'} \quad (2.74)$$

$$\theta_2' = \frac{x_2 q_2'}{x_1 q_1' + x_2 q_2'} \quad (2.75)$$

Los parámetros  $r, q, q'$  son constantes de la estructura molecular de los componentes puros 1 y 2, que dependen del tamaño (en el caso de  $r$ ) y de su superficie externa (en el caso de  $q$  y  $q'$ ). En el trabajo original de Abrams y Prausnitz  $q$  es igual  $q'$ . Anderson determino valores apropiados para  $q \neq q'$  con el fin de obtener un mejor ajuste de los datos experimentales para sistemas que contienen agua o alcoholes inferiores (C1-C7).

Los únicos parámetros ajustables en la ecuación UNIQUAC son  $\tau_{12}$  y  $\tau_{21}$ , los cuales están definidos en términos de las energías características  $\Delta U_{12}$  y  $\Delta U_{21}$  así:

$$l_{12} = \exp\left(-\frac{\Delta U_{12}}{RT}\right) \quad l_{21} = \exp\left(-\frac{\Delta U_{21}}{RT}\right) \quad (76)$$

Los coeficientes de actividad para los componentes 1 y 2 se obtienen por diferenciación de la energía libre de Gibbs en exceso así:

$$\ln \gamma_1 = \ln\left(\frac{\Phi_1^*}{x_1}\right) + \frac{z}{2} q_1 \ln\left(\frac{\theta_1}{\Phi_1^*}\right) + \Phi_2^* \left(l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2\right) - q_1' \ln(\theta_1' + \theta_2' l_{21}) + \theta_2' q_1' \left(\frac{l_{21}}{\theta_1' + \theta_2' \tau_{21}} - \frac{l_{12}}{\theta_2' + \theta_1' \tau_{12}}\right) \quad (2.77)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln\left(\frac{\Phi_2^*}{x_2}\right) + \frac{z}{2} q_2 \ln\left(\frac{\theta_2}{\Phi_2^*}\right) + \Phi_1^* \left(l_2 - \frac{r_2}{r_1} l_1\right) - q_2' \ln(\theta_2' + \theta_1' l_{12}) + \theta_1' q_2' \left(\frac{l_{12}}{\theta_2' + \theta_1' \tau_{12}} - \frac{l_{21}}{\theta_1' + \theta_2' \tau_{21}}\right) \quad (2.78)$$

Donde

$$l_1 = \frac{z}{2} (r_1 - q_1) - (r_1 - 1) \quad l_2 = \frac{z}{2} (r_2 - q_2) - (r_2 - 1) \quad (2.79)$$

con  $z = 10$

La ecuación UNIQUAC proporciona una buena representación de datos experimentales para mezclas de sustancias ya sea miscibles o parcialmente miscibles, y así resultan ser de mayor aplicabilidad que el modelo de Wilson. Más aún, dado que el modelo UNIQUAC contiene solo dos parámetros ajustables.

## 7.6. Métodos de Contribución Grupal

El objetivo básico de los modelos de contribución grupal es utilizar los datos de equilibrio de fases existentes para poder predecir equilibrios de fases de sistemas para los cuales no hay datos disponibles. Los modelos de contribución grupal, consideran a las moléculas como una colección de grupos funcionales y tratan a las mezclas como una solución de tales grupos. De este modo, debido a que con unos pocos grupos es posible describir la mayoría de compuestos químicos, este enfoque reduce considerablemente la cantidad de datos necesarios para predecir el equilibrio de fases de mezcla complejas.

El cálculo de coeficientes de actividad a partir de métodos de contribución de grupos fue propuesto por Langmuir en 1925. Pero solo hasta contar con la suficiente información experimental grupal fue posible desarrollar un método lo suficientemente confiable. Los métodos basados en contribución de grupos para evaluar el coeficiente de actividad más conocidos son ASOG [56-58] y UNIFAC [59-61].

Al inicio la formulación de los métodos de contribución ASOG y UNIFAC solo buscaban predecir el ELV, las versiones modificadas de UNIFAC la extendieron par predecir la entalpía en exceso, equilibrio sólido-líquido con punto eutéctico, coeficiente de actividad a dilución infinita y equilibrio líquido-líquido. Todo este avance en la predicción del método UNIFAC hace que sea más utilizado que el método ASOG.

### 7.6.1. UNIFAC

El método UNIFAC está basado en la ecuación UNIQUAC y fue desarrollado por Fredenslund et al. (1975) [59]. Fue concebido para el cálculo de coeficientes de actividad mediante las contribuciones de las diferentes unidades estructurales que constituyen las moléculas en la solución líquida. Fredenslund identifica estas unidades como subgrupos, y le asocia un volumen relativo  $R_k$  y un área superficial relativa  $Q_k$ . Los coeficientes de actividad dependen no solo de estas dos propiedades de los subgrupos, sino también de las interacciones de los grupos principales ( $a_{mm}$ ) a los que pertenecen. Al igual que en la ecuación UNIQUAC, el coeficiente de actividad está constituido por dos partes aditivas, una combinatorial que toma en cuenta las diferencias de forma y tamaño y otra residual que cuantifica las interacciones moleculares. La contribución combinatorial es entonces función de  $R_k$  y  $Q_k$ , y la parte residual función de los valores de interacción entre los subgrupos ( $a_{mm}$ ). Los valores de  $R_k$  y  $Q_k$  al igual que los valores de la interacción  $a_{mm}$  se encuentran reportados en la literatura [61]. Sin embargo, los datos cambian constantemente con el aporte de nuevos parámetros.

Tabla 2.2. Limitaciones ecuación UNIFAC y sus modificaciones

<i>UNIFAC MODELO ORIGINAL</i>	<i>UNIFAC MODIFICACIONES</i>
Rango de temperatura limitado entre 275 y 425	Larsen et al, 1987 [66] modifica $\gamma^c$ , e incluye parámetro dependientes de la temperatura en $\gamma^R$ . Se denomina UNIFAC modifica (Dortmund)
No se incluyen gases incondensables	Dahl et al, 1991 adicionan 13 grupos a UNIFAC modificada para sistemas que involucran gases incondensables. Holderbaum y Gmehling, 1997, ampliaron, ampliaron la tabla de parámetros incluyendo los grupos CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , N <sub>2</sub> entre otros.
No se incluyen polímeros	Oishi y Prausnitz, 1978, Modifican el término combinatorial para tener en cuenta las diferencias del volumen libre entre las moléculas del polímero y del solvente. Esta contribución se calcula utilizando la expresión de Flory. El modelo se conoce como UNIFAC-FV
No puede predecir con los mismos parámetros el equilibrio L-V y el equilibrio L-L	Magnussen et al, 1981 propusieron correlaciones separadas para el cálculo del equilibrio L-L
No tiene en cuenta las interacciones debidas a la asociación	Mengarelli et al, 1999. Introducen un concepto de grupo asociativo que permite describir ELV y ELL en sistemas con asociación y mejora las predicciones del coeficiente de actividad a dilución infinita

A pesar de sus muchas aplicaciones exitosas, el modelo UNIFAC tiene limitaciones que han sido subsanadas modificando el modelo original o generando nueva información de interacción grupal. El modelo

UNIFAC ha tenido modificaciones que buscan mejorar su predicción. Entre las más importantes están las modificaciones reportadas en [62-65] denominada UNIFAC Dortmund. En esta modificación se introdujo la dependencia de los parámetros de interacción con la temperatura, además se agregó al término combinatorial, un parámetro empírico que permite trabajar con mezclas de diferente tamaño. Todas estas modificaciones permiten un mayor acercamiento al comportamiento real de las mezclas. Otras modificaciones o adición de parámetros se listan en la Tabla 2.2.

Entre las limitaciones más importantes se encuentra la necesidad de contar con parámetros diferentes a los utilizados en ELV para predecir el ELL. Magnussen desarrolló una tabla de parámetros para el ELL a 25 °C. Esto restringe la aplicación del modelo. Otra limitación se evidencia en que los métodos de contribución de grupos utilizan grupos funcionales. Es decir, se asume que la contribución del grupo es igual en cualquier sustancia. Así las propiedades de grupo funcional OH son las mismas en 1-butanol, 2 butanol o en una molécula cíclica. Esto no es correcto y desprecia las fuerzas originadas por la posible asociación (teoría química, Dolezalek 1908). De allí que los modelos de contribución de grupos no son los más indicados para predecir el ELL en sistemas asociados.

Para finalizar, toda la discusión sobre los modelos de actividad la

Tabla 2.3 resume algunas de las ecuaciones existentes para la predicción del comportamiento líquido. En la tabla faltan muchos modelos, pero éstos resumen muy bien la evolución de las teorías que les dieron origen. Nótese que a medida que las diversas teorías fueron ampliadas para tener en cuenta no solo las interacciones moleculares sino también las irregularidades debidas al tamaño molecular, al ordenamiento del líquido (referidas a la estructura) y a la superficie molecular, los modelos fueron ampliando su rango de aplicación y mejorando su predicción. Esto indica que entre más se conoce el comportamiento microscópico de las soluciones líquidas es más factible generar modelos cada vez más precisos.

Tabla 2.3. Modelos termodinámicos

<i>Modelo</i>	<i>Teoría</i>	<i>Generalidades</i>	<i>Aplicación</i>
Van Laar	Solución Regular	No tiene en cuenta la diferencia de tamaños, la estructura molecular. Desviaciones positivas de la ley de Raoult	Soluciones ideales, completamente miscibles
Scatchard-Hildebrand	Solución Regular	Utiliza la relación de Londres. No incluye las desviaciones debidas a la diferencia molecular, la estructura. Desviaciones positivas de la ley de Raoult. No usa ecuaciones de estado para calcular el cambio de energía.	Soluciones no polares en intervalos cortos de temperatura y a condiciones alejadas de su condición crítica y que además se alejen de la idealidad. No predice mezclas con compuestos fluorocarbonados.
Wilson	Dos líquidos. No al azar (cuasiquímica).	Toma en cuenta la diferencia de tamaños moleculares	Mezclas miscibles. Útil para disoluciones de componentes polares o asociados disueltos en disolventes no polares.
NRTL	Dos líquidos. Cuasiquímica.	Toma en cuenta la diferencia de tamaños moleculares e introduce un factor que indica el grado de aleatoriedad.	Mezclas completa o parcialmente miscibles.
UNIQUAC	Dos líquidos. Cuasiquímica universal	Toma en cuenta la diferencia de tamaños moleculares, la estructura molecular, y su superficie externa	Mezclas completa o parcialmente miscibles. Fluidos polares o no polares. Aplicable a alcoholes, nitrilos, cetonas, aldehídos

Es importante resaltar que existen teorías que estudian la desviación del comportamiento de las soluciones líquidas del comportamiento ideal no desde el punto de vista de fuerzas de interacción física, sino teniendo en cuenta la formación de especies químicas transitorias (Dolezalek, 1908), que superan la incidencia de las fuerzas físicas en la solución. Hay incluso algunas teorías que combinan los dos efectos. Ahora bien, generar un modelo que tenga todas las interacciones físicas debidas a la forma, la estructura, la organización (aleatoria, no aleatoria), y que contemple también las fuerzas de asociación y solvatación químicas, y que además sea simple (pocos parámetros ajustables), es una tarea muy compleja que hasta el momento no ha sido posible. En ocasiones es necesario sacrificar precisión por sencillez o aumentar la exactitud de la predicción a costa de tener más parámetros ajustables, lo que hace necesario contar con mayor cantidad de datos experimentales.

## CONCLUSIÓN

Las ventajas generales de los procesos de extracción reactiva han sido destacadas. Se muestra principalmente el impacto de este tipo de procesos sobre los requerimientos energéticos y de capital. Hay que resaltar la importancia de los sistemas auto-inducidos como una alternativa interesante para mezclas reactivas que cumplen con la característica de formar dos fases líquidas sin la necesidad de adicionar un solvente. También se resalta la fermentación extractiva como un proceso especial de extracción reactiva. Queda claro que la fermentación extractiva se proyecta como una solución a los procesos biotecnológicos que tienen un bajo desempeño, especialmente cuando en la fermentación convencional se presenta el fenómeno de inhibición por producto. Se denota además que el principal inconveniente en los procesos de extracción reactiva inducidos es la selección y evaluación de un solvente apropiado que genere las dos fases líquidas y que sea selectivo al producto deseado. Se observa también que no existe una metodología general para la selección y evaluación de solventes, la literatura abierta está llena de casos específicos sin posibilidades de generalización, sin embargo existe una serie de parámetros de medida como el coeficiente de distribución ( $K_i$ ), la selectividad ( $S_{ij}$ ) y propiedades (tensión superficial, viscosidad, etc.) que permiten delimitar las posibles sustancias que puede actuar como solventes específicos. La evaluación de estos parámetros es relativamente sencilla para gran cantidad de sustancias orgánicas, lo que permite la creación de un programa de búsqueda de solventes que evalúe los parámetros descritos y entregue un conjunto de posibles solventes. Esto disminuye el esfuerzo experimental y delimita las posibilidades de separación. Así, se consigue disminuir el número de experimentos lo que redundará en un ahorro significativo de tiempo y dinero.

En los procesos de extracción reactiva el equilibrio líquido-líquido juega un papel preponderante. Por esta razón el modelamiento termodinámico del equilibrio es un paso esencial para asegurar una predicción confiable del modelo matemático del proceso. Se observa que la clave para la correcta predicción del equilibrio de fases está en una apropiada selección del modelo de actividad. Los modelos de actividad son una herramienta eficaz para predecir el comportamiento líquido. Los modelos han evolucionado con el tiempo y con la generación de teorías cada vez más complejas que han permitido ir mejorando el nivel de la predicción. Actualmente los modelos de actividad para los cuales se cuenta con abundante información de parámetros de interacción son el modelo NRTL, UNIQUAC y UNIFAC. En este trabajo se exploraron los tres modelos y su selección para cada proceso dependió en gran medida de lo ajustado de los resultados a la realidad del proceso. Hay que agregar que aunque se cuente con una selección apropiada del modelo de actividad la solución de las ecuaciones que modelan el equilibrio líquido-líquido no es una tarea fácil. El comportamiento de estas ecuaciones es altamente no lineal, por lo que la solución del sistema generalmente tiende a puntos no existentes en el espectro de posibles soluciones. En este caso es necesario profundizar en la búsqueda de un método numérico apropiado que asegure que la solución del conjunto de ecuaciones corresponda a un valor real de las propiedades físicas evaluadas. El problema del equilibrio líquido-líquido de fases puede ser resuelto utilizando un algoritmo iterativo que implemente los métodos numéricos falsa posición y/o Newton-Raphson univariado. Se ha descubierto en este trabajo que la combinación de estos dos métodos disminuye el número de iteraciones y aumenta las posibilidades de convergencia. Debe anotarse además que la solución del equilibrio es muy sensible a los valores inicialmente supuestos de las concentraciones de las fases líquidas en equilibrio. Estas concentraciones supuestas se usan para iniciar el algoritmo de búsqueda de convergencia y si ellas están muy alejadas de la solución el algoritmo no encuentra la respuesta. Esta dificultad se solventa utilizando un algoritmo de búsqueda de concentraciones iniciales que pruebe casi todos los posibles casos de concentración inicial, generalmente se encuentra la solución cuando las concentraciones supuestas tienden a los componentes puros. Una vez se han explorado estas opciones y si el sistema continúa sin solución es seguro que a las condiciones especificadas de temperatura, presión y composición  $z_i$  de entrada el sistema se encuentre en la zona homogénea, es decir no hay presencia de dos fases líquidas.

Para finalizar los procesos de extracción reactiva tienen un gran potencial que aún no ha sido explorado en su totalidad. La tendencia mundial hacia la búsqueda de alternativas tecnológicas que disminuyan los gastos energéticos, de capital y de impacto ambiental encuentra en la extracción reactiva una poderosa herramienta para enfrentar los retos del nuevo siglo.



## REFERENCIAS

1. Cardona, C.A., L.F. Gutiérrez, and O.J. Sánchez, *Process integration: Base for energy saving*, in *Energy Efficiency Research Advances*, D.M. Bergmann, Editor. 2007, Nova Publishers (in press).
2. Cardona, C.A. and G. L.F., *Estado del arte de la extracción reactiva (I): fundamentos. (Reactive extraction review (I): Fundamentals in spanish)*. *Ingeniería Química*, 2007. **No. 446**: p. 157-168.
3. Samant, K.D. and M.N. Ka, *Synthesis of extractive reaction process*. *AICHE J*, 1998. **44**: p. 1363.
4. Bart, H.J., *Reactive extraction*. 2001, Germany: springer.
5. Kailas, L.W., et al., *Reactive extraction of lactic acid using alamine 336 in MIBK: equilibria and kinetics*. *Journal of Biotechnology*, 2002. **97**: p. 59-68.
6. Cascaval, D., C. Oniscu, and A.I. Galaction, *Selective separation of amino acids by reactive extraction*. *Biochemical Engineering Journal*, 2001. **7**: p. 171-176.
7. Morris, W. and P. Rannade, *Production of acetone-butanol by extractive fermentation using dibutylphthalate as extractant*. *J. Ferment Technol*, 1987. **65**.
8. Sinha, J., P.K. Dey, and T. Panda, *Extractive Fermentation for improved production of endoclunase by an intergeneric fusant of Trichoderma reesei/Saccharomyces cerevisiae using aqueous two-phase system*. *Biochemical Engineering Journal*, 2000. **6**: p. 163-175.
9. Hollmann, D., et al., *Extractive fermentation of Gibberellic acid by Gibberella fujikuroi* *Journal of fermentation and bioengineering*, 1995. **79**.
10. Vandák, D., et al., *Evaluation of solvent and pH for extractive fermentation of buyric acid*. *Process Biochesmetry*, 1997. **32**.
11. Patnaik, P.R., *A geometric interpretation of the feasibility of reactive extraction/re-extraction of penicillin G*. *Journal of Biotechnology*, 1992. **23**: p. 95-102.
12. Haensel, R., W. Halwachs, and K. Schügerl, *Physical And Reactive Extraction Of Salicylic Acid. Investigations On Fixed, Freely Suspended And Pulsed Droplets*. *Chemical Engineering Science*, 1986. **41. No. 3**: p. 555-565.
13. Minotti, M., M. Doherty, and M. Malone, *Industrial Engineering Chemical Reseach*, 1998. **37**: p. 4748-4755.
14. Malinowski, J., *Reactive Extraction for Downstream Separation of 1,3-Propanediol*. *Biotechnological Progress*, 2000. **16**: p. 76-79.
15. C.A. Cardona, L.F. Gutiérrez, and O.J. Sánchez. *Integrated production of biodiesel from palm oil using in situ produced bioethanol*. in *ECCE-6, European congress of Chemical Engineering -6*. 2007. Copenhagen, Denmark.
16. Ceballos, A., et al. *APROVECHAMIENTO DE LOS RESIDUOS AGROINDUSTRIALES DEL MANGO: UNA ALTERNATIVA ECONÓMICA Y AMBIENTAL*. in *VI Seminario Internacional de Frutas Tropicales*. 2006.
17. Rivera, M. and C.A. Cardona, *Análisis de Procesos simultáneos Reacción-Extracción a Nivel Productivo. Generalidades del proceso, Equilibrio Fásico y Químico simultáneos*. *Ingeniería y competitividad*, 2004. **Vol 6 No 1**.
18. Cardona, C.A., A.I. Gutiérrez, and L.G. Matallana. *Amyl acetate production: comparison of two innovative integrated technologies*. in *17th International Congress of chemical and process engineering*. 2006. Praga.
19. Nowotny, C., W. Halwachs, and K. Schügerl, *Recovery of platinum, palladium and rhodium from industrial process leaching solutions by reactive extraction*. *Separation and Purification Technology*, 1997. **12**: p. 135-144.
20. Sánchez, O.J., L.F. Gutiérrez, and C.A. Cardona, *Analysis Of Extractive Fermentation Process For Ethanol Production Using A Rigorous Model And A Short-Cut Method*. *Computer Aided Methods in Optimal Desing and Operation. Series on Computer Operation Research.*, 2005. **7**.
21. Gaidhani, H.K., K.L. Wasewar, and V.G. Pangarkar, *Intensification of enzymatic hydrolysis of penicillin G: Part I. Equilibria and kinetics of extraction of phenyl acetic acid by Alamine 336*. *Chemical Engineering Science*, 2002. **57**.

22. Gaidhani, H.K., et al., *Intensification of enzymatic hydrolysis of penicillin G: Part 2. model for enzymatic reaction with reactive extraction*. Chemical Engineering Science 2002. **57**: p. 1985 – 1992.
23. Ayaaki, I., et al., *Extractive Acetone-Butanol-Ethanol fermentation using methylated crude palm oil as extractant in batch culture of Clostridium saccharoperbutylacetonicum N1-4 (ATCC 13564)*. Journal of Bioscience and Bioengineering, 1999. **87**.
24. Hiroyuki, H., et al., *Effective Lactic Acid Production By Two Stage Extractive Fermentation*. Journal of Fermentation and Bioengineering, 1995.
25. Kailas, L.W., et al., *Intensification of enzymatic conversion of glucose to lactic acid by reactive extraction*. Chemical Engineering Science, 2003. **58**: p. 3385 –3393.
26. Pai, R., M. Malone, and M. Doherty, *Design of Reactive Extraction Systems for Bioproduct Recovery*. AIChE J., 2002. **48, No 3**: p. 514-526.
27. Ospina, S.S., *Characterization and use of Penicillin Acylase biocatalyst*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1992. **53**: p. 205-214.
28. Shewale, J.G. and S. SivaRaman, *Penicillin acylase: enzyme production and its application in the manufacture of 6-APA*. Process in Biochemistry, 1989. **24**: p. 146-154.
29. Sudhakaran, V.K., et al., *Production of 6-APA using a recirculated packed bed batch reactor*. Biotechnology Letters, 1992. **14(10)**: p. 913–918.
30. Aguirre, A.G., R. Quintero, and A. Lopez-Munguia, *Simulation of a multicolumn recirculated packed bed reactor for penicillin acylase*. Bioprocess Engineering, 1993. **9**: p. 147-154.
31. Itoh, M., et al., *Biotechnol. Bioeng.* 1990. **35**: p. 853.
32. Ghosh, S., R. Vijayalakshmi, and T. Swaminathn, *Evaluation of an alternative source as a phase polymer for aqueous two-phase extractive system*. Biochemical Engineering Journal, 2004.
33. Hatzinikolau, D. and H. Wang, *Extractive Fermentation Systems for Organic Acid Production*. Can. J. Chem Eng, 1992. **70**: p. 543-552.
34. Yankov, D., et al., *Lactic acid extraction from aqueous solutions with tri-n-octylamine dissolved in decanol and dodecane*. Biochemical Engineering Journal, 2004. **21**.
35. Kaiming, Y., J. Sha, and S. Kazuyuki, *Performance improvement of lactic acid fermentation by multistage extractive fermentation*. Journal of fermentation and bioengineering, 1996. **81, No 3**.
36. Solichien, M.S., et al., *Membrane-based extractive fermentation to produce propionic and acetic acids: Toxicity and mass transfer considerations*. Enzyme And Microbiological Technology, 1995. **17**.
37. Müge, K., et al., *Investigation of extractive citric acid fermentation using response-surface methodology*. Process Biochemistry, 2002. **37**.
38. Snyder, L.R., *Classification of the solvent properties of common liquids*. J. Chromatogr. Sci., 1978. **16**: p. 223-234.
39. Yiping, W. and E.K. Luke, *Computer aided solvent desing for extractive fermentation*. Fluid Phase Equilibria, 2002.
40. Gao, C., R. Govind, and H. Tabak, *Environ. Toxicol Chem*, 1992. **11**.
41. Buxton, A., A.G. Livingston, and E.N. Pistikopoulos, *AICHE J*, 1999. **45**: p. 817.
42. Wang, Y. and E.K. Luke, *Computer aided solvent desing for extractive fermentation*. Fluid Phase Equilibria, 2002.
43. Gyamerah, M. and J. Glover, *Production of ethanol by continuous fermentation and liquid-liquid extraction*. J.Chem. Tsch. Biotechnol., 1995. **66**: p. 145-152.
44. Coleman, C.F. and R.E. Leuze, *Some milestone solvent extraction processes at Oak Ridge National Laboratory*. J. Tennessee Acad. Sci, 1978. **53 No. 3**: p. 102-107.
45. Bart, H.J., *Reactive extraction of acids or metals, the state of the art of column design*. Chemical Engineering Science 2002. **57**: p. 1633- 1637.
46. Rice, N.M., H.M. Irving, and M.A.L.M. A, *Nomenclature for liquid-liquid distribution (solvent extraction)*. Pure &App. Chem, 1993. **65, No. 11**: p. 2373-2396.
47. Ricker, N.L., E.F. Pittman, and C.J. King, *Solvent extraction with amines for recovery of acetic acid from dilute aqueous industrial streams*. Journal of Separation Process Technology, 1980. **1 No. 2**: p. 23–30.

48. Henley, E.J. and J.D. Seader, *Equilibrium - Stage Separations Operations in Chemical Engineering*. 1981, New York: John Wiley and Sons Inc.
49. Bora, M., et al., *Reactive Extraction of 6-Aminopenicillanic Acid with Aliquat-336: Equilibrium and Kinetics*. Can. J. Chem. Eng., 1997. **75**: p. 520-526.
50. Hodges, D., D.W. Pritchard, and M.M. Anwar, *Calculating binary and ternary multiphase equilibria: the tangent plane intersection method*. Fluid Phase Equilibria 1998. **152**: p. 187-208.
51. Barwick, V., *Strategies for solvent selection - a literature review*. Trends in analytical chemistry, 1997. **16**, no. 6.
52. Reichardt, C., *Hanbook of solvent*. Department of Chemistry. 1998, Marburg, Germany: Philipps University.
53. Vetere, A., *A simple modification of the NRTL Equation*. Fluid Phase Equilibria, 2000. **173**(1, 5): p. 57-64.
54. Vetere, A., *The NRTL equation as a predictive tool for vapor-liquid equilibria*. Fluid Phase Equilibria, 2004. **218**: p. 33-39.
55. Satoru, K., et al., *Prediction of activity coefficients using UNIQUAC interaction parameters correlated with constant-temperature VLE data for alkane/alkane binaries*. Fluid Phase Equilibria, 2004. **219**(1, 10): p. 41-47.
56. Derr, E.L. and C.H. Deal, *Analytical Solution of Groups, Correlation of Activity Coefficients through Structural Parameters*. . Inst. Chem. Eng. Symp, 1969. **3**, No.32: p. 40-51.
57. Kojima, K. and K. Tochigi, *Prediction of Vapor-Liquid Equilibria by the ASOG Method*. Kodansha-Elsevier, Tokyo, 1979.
58. Tochigi, K., et al., *Determination of New ASOG Parameters*. J. Chem. Eng. Jpn., 1990. **23**: p. 453-463.
59. Fredenslund, A., R.L. Jones, and J.M. Prausnitz, *Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures*. AIChE J., 1975. **21**: p. 1086-1099.
60. Fredenslund, A., J. Gmehling, and P. Rasmussen, *Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC*. Elsevier: Amsterdam, 1977.
61. Hansen, H.K., et al., *Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 5. Revision and Extension*. Ind. Eng. Chem. Res., 1991. **30**: p. 2352-2355.
62. Weidlich, U. and J. Gmehling, *A Modified UNIFAC Model. 1. Prediction of VLE, hE and  $\gamma^\infty$* . Ind. Eng. Chem. Res., 1987. **26**: p. 1372-1381.
63. Gmehling, J., J. Li, and M. Schiller, *Modified UNIFAC Model. 2. Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamic Properties*. Ind. Eng. Chem. Res., 1993. **32**: p. 78-193.
64. Gmehling, J., et al., *A Modified UNIFAC (Dortmund) Model 3. Revision and Extension*. Ind. Eng. Chem. Res., 1998. **37**: p. 4876-4882.
65. Gmehling, J., et al., *A Modified UNIFAC (Dortmund) Model. 4. Revision and Extension* Ind. Eng. Chem. Res., 2002. **41**: p. 1678-1688.
66. Larsen, B.L., P. Rasmussen, and A. Fredenslund, *A modified UNIFAC group contribution model for prediction of phase equilibria*. 1987.

# Capítulo 3

## Modelamiento de Procesos: Extracción Reactiva

---

### Introducción

La creciente necesidad de bienes y servicios ha impulsado la búsqueda de nuevas alternativas de proceso tendientes a mejorar la productividad y calidad de los productos manufacturados. Los procesos simultáneos son una herramienta revolucionaria que ataca las limitantes termodinámicas del sistema haciendo más eficiente el proceso. Gracias a que los productos de reacción son retirados una vez son formados, los procesos simultáneos reacción-separación logran superar las limitantes termodinámicas impuestas por el equilibrio químico. La sinergia lograda por la componente de reacción y la componente de separación aumenta la selectividad, la conversión y la productividad. El efecto combinado de la reacción y separación *in situ* de los productos disminuye los costos energéticos y de inversión inicial. Como se ha mostrado en capítulos anteriores la integración de procesos es una alternativa para intensificar y mejorar el desempeño global del proceso. Dentro de la integración se cuenta con diversas opciones y es de especial interés para este trabajo enfocar esfuerzos para la búsqueda de fundamentos teóricos válidos que permitan develar el potencial de los procesos de extracción reactiva.

La extracción reactiva es un proceso simultáneo de integración reacción-separación que combina la transformación química con la separación simultánea del producto de reacción utilizando extracción líquido-líquido, el fenómeno simultáneo se realiza en un mismo dispositivo, equipo o unidad de operación. Este es un nuevo enfoque que aporta beneficios a mezclas que son difíciles de separar por técnicas convencionales ya que concentra los productos en una fase líquida disminuyendo el consumo energético necesario para la separación. El mayor potencial de la extracción reactiva se encuentra en sistemas auto-inducidos ya que estos no requieren de un componente adicional para formar las dos fases líquidas necesarias para lograr la separación del producto. Sin embargo, esto no indica que el uso de un solvente disminuya los beneficios de esta tecnología, esta característica solo adiciona una restricción que debe ser resuelta para obtener todo potencial que este tipo de integración puede ofrecer. En la literatura científica se encuentran trabajos en extracción reactiva que se enfocan únicamente en desarrollos experimentales sin la adecuada fundamentación teórica que permita entender de forma clara el fenómeno que toma lugar. Esto ha disminuido los campos de actuación y ha retrasado la implementación de procesos de extracción reactiva a nivel industrial. Lo que se pretende con esta investigación es acortar el espacio existente entre la experimentación y las fundamentación teórica de los procesos de extracción reactiva. Para ello se necesita desarrollar modelos matemáticos simples y válidos que permitan decidir rápidamente si un sistema reaccionante tiene la posibilidad de ser mejorado utilizando una técnica de extracción reactiva. En ingeniería química este tipo de metodologías no son nuevas y se conocen como métodos cortos. Por ejemplo para procesos de destilación multicomponente se cuenta con el método corto Fenske-Guilligan-Underwood que especifica de forma rápida y sencilla el número de platos teóricos necesarios en la columna para lograr una separación deseada. Otro método corto muy útil en procesos de destilación reactiva es el análisis de la estática propuesto y desarrollado por [1], con este método corto se logra definir si un proceso de destilación reactiva tiene opciones de ser implementado. Indudablemente contar con una metodología clara para el diseño de procesos de extracción reactiva basada en un método corto, logrará disminuir notablemente el esfuerzo experimental para el desarrollo de la tecnología. Un método corto permite acotar la zona de operación válida en la cual el fenómeno extractivo y de reacción suceden en forma simultánea, además concluye si el proceso no puede ser mejorado utilizando extracción reactiva o si no puede ser desarrollado por esta técnica.

En este capítulo se explorarán los aspectos más relevantes de esta tecnología. Se observaran las opciones para su modelamiento. Se hará especial énfasis en los conceptos teóricos y de diseño que permiten comprender ampliamente los fenómenos presentes en los procesos de extracción reactiva. Se mostrará una metodología desarrollada en el marco de esta tesis doctoral que permite diseñar procesos de extracción

reactiva. Por último se mostraran resultados experimentales y teóricos obtenidos con algunos sistemas reaccionantes.

## 1. Consideraciones Termodinámicas en los Procesos de Extracción Reactiva

En los procesos de extracción reactiva se presentan dos fenómenos simultáneos la reacción y la extracción líquido-líquido. Esto indica que la termodinámica del fenómeno combinado es muy compleja y difícil de modelar. En el capítulo 2 se mostró un procedimiento para el cálculo del equilibrio líquido-líquido sin reacción química. Se observó que encontrar la solución de la ecuación 2.21 requiere de métodos numéricos robustos y matemáticamente comprobados. Para esta ecuación se pueden presentar soluciones no válidas para el rango de composiciones o en algunos casos esas soluciones no corresponden al comportamiento físico del sistema. La primera de las inconsistencias se debe a que la solución matemática de las ecuaciones conlleva a valores sin sentido físico, que encuentra precisamente eso una solución matemática. Para evitar este problema, al sistema de ecuaciones se adicionan las restricciones  $0 \leq \phi \leq 1$  y la minimización de la energía libre en exceso de Gibbs. La segunda inconsistencia se presenta porque el algoritmo utilizado necesita suponer valores iniciales de la concentración de cada componente en cada una de las fases líquidas. Si esos estimados iniciales están muy alejados o no corresponden a la tendencia en el perfil de concentraciones del sistema, el método no encuentra la convergencia y puede impulsar a deducir que bajo esas condiciones de operación el sistema es homogéneo, es decir que no forma dos fases líquidas en equilibrio. Estudios realizados en este trabajo demuestran que esta inconsistencia puede ser evitada asumiendo rangos de valores para las concentraciones supuestas en cada una de las fases líquidas. Las concentraciones supuestas deben tender hacia los componentes puros y hacia mezclas equimolares, si luego de probar varias concentraciones iniciales el sistema no encuentra solución y si además no se cumple que la derivada de la energía libre de Gibbs es menor o igual a cero (presencia de un mínimo) se deduce que el sistema a esas condiciones es homogéneo.

El correcto modelado del comportamiento físico también depende del modelo de actividad seleccionado. Una acertada selección del modelo conducirá a resultados ajustados a la realidad del comportamiento, por el contrario si la selección del modelo de actividad no es la apropiada la solución puede conducir a deducciones erróneas. No existe una secuencia establecida para la selección apropiada del modelo de actividad. Generalmente la selección del modelo de actividad se realiza teniendo en cuenta la disponibilidad de información termodinámica, más específicamente información de los parámetros de interacción binaria del modelo de actividad. Para una mezcla multicomponente se necesitan datos experimentales del equilibrio líquido-líquido de los componentes binarios. Con esta información es posible calcular los valores de los parámetros de interacción binaria y así predecir el equilibrio líquido-líquido multicomponente [2]. Esta información es la que guía la selección del modelo de actividad. En algunas ocasiones, se tienen mezclas multi-componentes para las cuales la información de los parámetros de interacción binaria no está disponible y solo se cuenta con pocos datos experimentales. Para este tipo de casos no existe otra alternativa que usar modelos de actividad basados en el método de contribución de grupos como el modelo UNIFAC [3]. Con este modelo es posible “armar” las moléculas presentes en la mezcla y de esta manera predecir el comportamiento del equilibrio líquido-líquido. El modelo UNIFAC también permite cambiar los valores de los parámetros de interacción grupal para poder determinar el comportamiento de sustancias para las cuales no se tienen ninguna información termodinámica. Con unos pocos experimentos es posible evaluar las variaciones en los parámetros y ajustar la predicción del modelo.

Observada la exactitud del modelo en la predicción del equilibrio líquido-líquido y definido el modelo de actividad, el paso siguiente es conocer el comportamiento del equilibrio químico. Para conseguirlo se necesita el valor de la constante de equilibrio como una función de la temperatura o en su defecto contar con un valor puntual que permita determinar el comportamiento de las composiciones de equilibrio a diferentes relaciones de reactivos. La combinación de estos dos equilibrios conduce a la solución del equilibrio líquido-líquido-reactivo (ELLR) que es el pilar para la formación de un método corto que conduzca a determinar si es posible implementar un proceso de extracción reactiva. La solución del ELLR, se realiza utilizando un algoritmo de

iteración con un método de convergencia como Newton-Raphson multi-variado. Es importante agregar que es posible resolver el ELLR utilizando en lugar de la constante de equilibrio la cinética de la reacción. Esta alternativa es útil en sistemas que tienen reacciones reversibles [4] (donde hay constante de equilibrio) y en sistemas con reacciones irreversibles [5] (caso de fermentaciones). La metodología de solución del ELLR es general para estos dos tipos de configuraciones.

En los procesos de reacción extractiva se presenta equilibrio químico y de fases simultáneo. El cálculo de la composiciones del sistema en equilibrio simultáneo puede atacarse por medio de dos enfoques denominados modelo de equilibrio [6] y modelo de no equilibrio [7]. Los dos enfoques utilizan los algoritmos para el cálculo de los equilibrios químico y de fases. La diferencia se encuentra en que el modelo de no equilibrio considera además los efectos de transferencia de masa. La solución al modelo de equilibrio planteada por Gutiérrez et al., (2005) [8], ha de mostrar ser una metodología poderosa para determinar si un sistema reaccionante puede ser mejorado implementando un proceso de reacción extractiva. La metodología entrega los límites de la relación flujo de solvente/flujo de alimentación (R), a los cuales el proceso simultáneo puede realizarse.

## 2. Cálculo del Equilibrio Líquido-Líquido-Reactivo (ELLR) para Sistemas con Reacciones Reversibles Utilizando la Constante de Equilibrio Química

El equilibrio de fases reactivo es una poderosa herramienta útil para determinar la viabilidad de un proceso de extracción reactiva. El equilibrio líquido-líquido reactivo está ligado a sistemas en los cuales hay presencia de fases líquidas simultáneamente con reacciones químicas. En este tipo de sistemas el extracto y refinado se encuentran en el sub-espacio del equilibrio químico y en el sub-espacio del equilibrio líquido-líquido. El sistema reactivo tiene dos o más fases líquidas en equilibrio con una o más reacciones químicas. El sistema se representa por medio de un CSTR con dos fases separadas por una interfase bien definida (ver Figura 3.12). El extracto y el refinado están perfectamente mezclados y las corrientes efluentes están simultáneamente en equilibrio químico y de fases [6]. El modelo de equilibrio utilizando constante de equilibrio para el sistema de reacción extractiva de la Figura 3.12 involucra los balances de masa, las relaciones de equilibrio de fases complementadas con el equilibrio químico.

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

$$f = C - \Pi - r + 2 \quad (3.2)$$

donde  $f$  es el número de grados de libertad del sistema,  $C$ , es el número de componentes,  $\Pi$  es el número de fases y  $r$  es el número de reacciones químicas independientes.

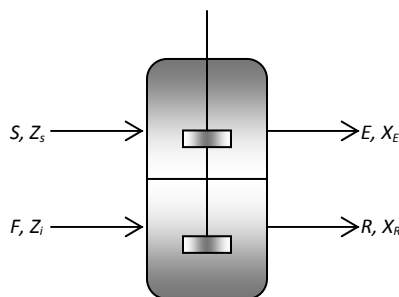


Figura 3.12. Reactor extractivo, E: extracto, R: refinado, S: solvente, F: alimentación, x, z: composición.

En un sistema de  $C$  componentes con  $r$  reacciones químicas independientes, le corresponden  $C$  relaciones de equilibrio líquido-líquido que deben ser especificadas simultáneamente con las  $r$  ecuaciones de equilibrio químico.

$$(\gamma_i x_i)^I = (\gamma_i x_i)^{II} \quad i = 1, 2, 3, \dots, C \quad (3.3)$$

$$K_m = \prod_{i=1}^C [(\gamma_i x_i)^I]^{v_{i,m}} \quad m = 1, 2, 3, \dots, r \quad (3.4)$$

donde  $x_i$  y  $\gamma_i$  son la fracción molar y el coeficiente de actividad del componente  $i$ ;  $v_{i,m}$  es el coeficiente estequiométrico del componente  $i$  en la reacción  $m$ ; el superíndice  $I$  y  $II$  indican las fases extracto y refinado respectivamente. Adicionalmente se deben tener en cuenta las sumas de las fracciones molares y los balances de masa:

$$\sum_{i=1}^C x_i^I = 1 \quad (3.5)$$

$$\sum_{i=1}^C x_i^{II} = 1 \quad (3.6)$$

$$Fz_i = Ex_i + Ry_i - v_i^T \varepsilon \quad i = 1, 2, \dots, C \quad (3.7)$$

$$F = E + R \quad (3.8)$$

donde  $F$  es el flujo de alimentación;  $E$  y  $R$  son los flujos de extracto y refinado respectivamente;  $Z_i$ ,  $x_i$ ,  $y_i$  son las fracciones molares del componente  $i$  en la alimentación y en los dos flujos de salida respectivamente, y  $\varepsilon$  es el vector columna de avances de reacción. Para calcular el ELLR, utilizando constante de equilibrio las ecuaciones (3.3), (3.4), (3.6), (3.7) y (3.8) deben ser solucionadas simultáneamente. El algoritmo de solución se plantea a continuación.

Además en el equilibrio fásico y de reacción se tiene:

Equilibrio térmico

$$T^I = T^{II} \quad (3.9)$$

Equilibrio mecánico

$$P^I = P^{II} \quad (3.10)$$

En estado estable se asume que la reacción y la separación de fases ocurren por separado. Es decir que la reacción se conduce en una sola fase y que la separación de fases se inicia a partir de mezclas que ya han reaccionado hasta el equilibrio [7]. Este tipo de suposiciones son utilizadas en procesos simultáneos semejantes como la destilación reactiva [8].

Teniendo en cuenta la condición de estado estable la ecuación (3.7) se transforma en:

$$Fz_i = Ex_i + Ry_i \quad (3.11)$$

Haciendo  $\phi = E/F$  y combinándolo con la ecuación (1.3):

$$z_i = \phi y_i + (1 - \phi)x_i \quad (3.12)$$

Según la definición del coeficiente de distribución  $K_i = \frac{x_i^E}{x_i^R}$

$$y_i = \frac{z_i D_i}{1 + \phi(D_i - 1)} \quad (3.13)$$

Y como

$$\sum y_i - \sum z_i = 0$$

Se obtiene la ecuación de recurrencia para el equilibrio líquido-líquido

$$\sum_{i=1}^c \frac{z_i(D_i - 1)}{1 + \phi(D_i - 1)} = 0 \quad (3.14)$$

La solución iterativa de la ecuación (3.14) conduce al valor de  $\phi$ . La ecuación anterior es la misma ecuación 2.21 y su algoritmo de solución se muestra claramente en el capítulo 2.

Definido el cálculo del equilibrio líquido, se puede conjugar con las ecuaciones de equilibrio químico y calcular el ELLR. Para empezar (ver Figura 3.13) 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  $\phi = R/F$  es diferente a  $\Phi$  utilizado en equilibrio líquido - líquido). Después de calcular las funciones de recurrencia se redefinen los valores de las variables  $x_i$ ,  $y_c$ ,  $\Phi$ . En este paso se utiliza un método como el de Newton-Raphson para ecuaciones algebraicas acopladas empleando diferencias finitas para aproximar la derivada parcial. Se puede utilizar cualquier modelo de energía libre de Gibbs en exceso 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 ( $\Delta H_{rxn} \sim 0$ ). Todo el procedimiento anteriormente descrito es para calcular el ELLR utilizando constante de equilibrio, es decir que esta referido únicamente para reacciones reversibles. Si se presentan otro tipo de reacciones, es necesario desarrollar otro algoritmo que se diferencia principalmente en la forma del modelo y en el procedimiento para solucionarlo, estas variaciones serán explicadas más adelante.

### 3. Extensión de Conceptos del Análisis de la Estática a Procesos de Extracción Reactiva

Cabe destacar que fue necesario extender algunos conceptos del análisis de la estática apoyado en la termodinámica topológica para solucionar el problema del equilibrio líquido-líquido-reactivo. Uno de los conceptos con mayor implicación teórica en el análisis de la estática (aplicado a procesos de destilación reactiva) aplicando el concepto de pseudo-composición inicial que se define como:

$$X_i^* = \frac{1}{F^*} \left( P X_i^P + W X_i^W + \sum_{j=1}^n U_j X_i^{U_j} \right) \quad (3.15)$$



Donde,  $X_i^*$ : composición pseudo-inicial del componente  $i$ ,  $P$ : flujo de destilado,  $X_i^P$ : composición del componente  $i$  en el flujo de destilado,  $W$ : flujo de fondos,  $X_i^W$ : composición del componente  $i$  en el flujo de fondos,  $U_j$ : flujos de salida lateral,  $X_i^{U_j}$ : composición del componente  $i$  en la corriente de salida lateral  $j$ ,  $F^*$ : flujo total de salida

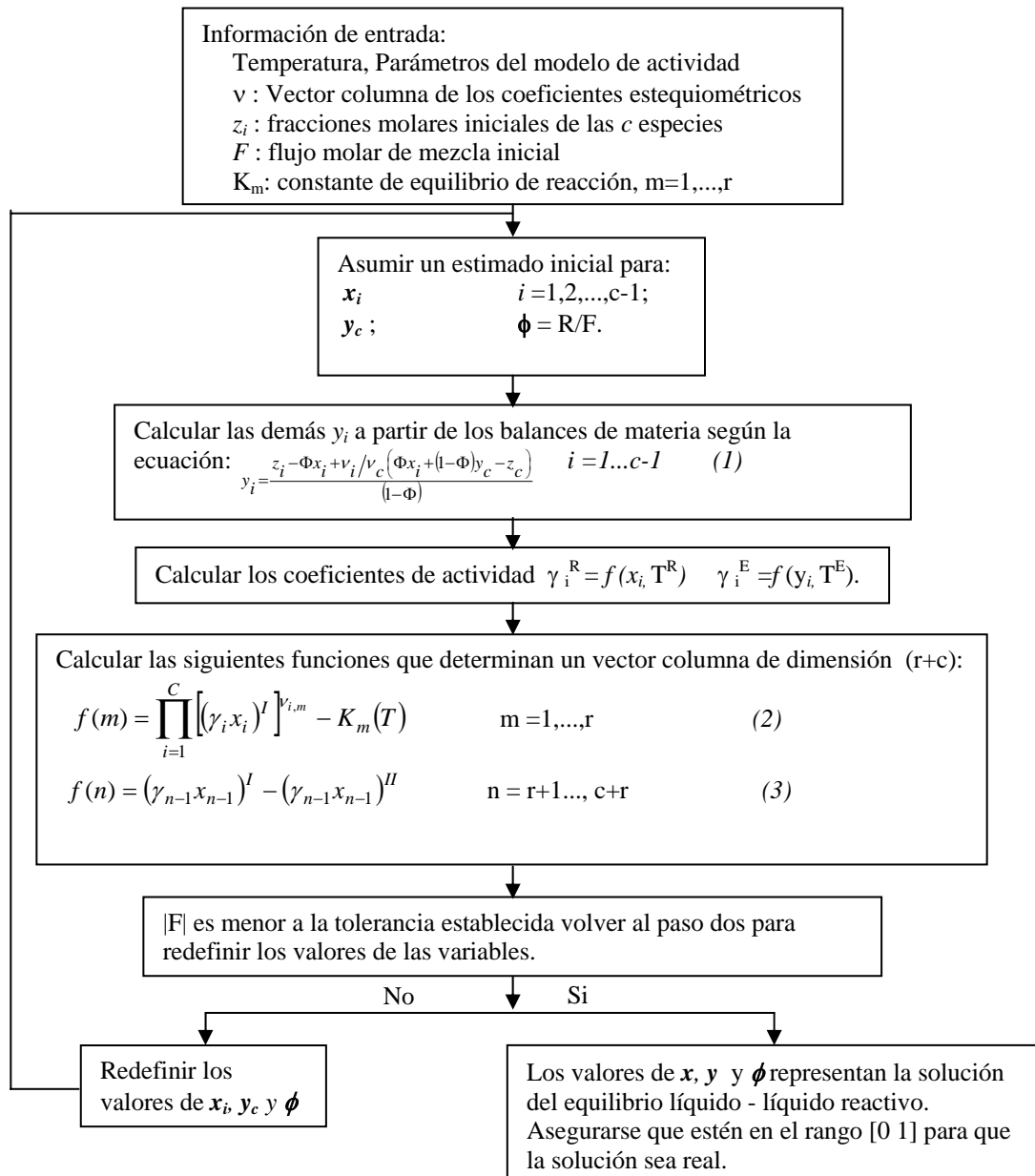


Figura 3.13. Algoritmo ELLR

La ecuación (3.15) define la mezcla pseudo-inicial como la mezcla virtual de todos los flujos de productos del sistema. La composición de la mezcla pseudo-inicial corresponde a la estequiometría de la reacción química y está localizada sobre superficies lineales, también llamadas superficies de interacción química. La

distribución de las composiciones, y consecuentemente, de los estados estables están inequívocamente determinadas por la composición de la mezcla pseudo-inicial. Por tanto, la composición de la mezcla pseudo-inicial es además considerada un estado estable [8]. De la anterior definición se debe resaltar el hecho de que la mezcla pseudo-inicial es el origen de los posibles estados estables con máxima conversión que podrían ser alcanzados por el sistema reactivo. En extracción reactiva la extensión de este concepto es fundamental para entender el fenómeno simultáneo. Lo que primero sucede en extracción reactiva es la mezcla de las fases líquidas para lograr la transformación química de los reactivos. En ese punto los flujos de los productos, refinado y extracto están en equilibrio de fases líquido-líquido. La composición de la mezcla pseudo-inicial en extracción reactiva corresponde a la composición molar de la mezcla que ha reaccionado hasta cierto punto para luego separarse selectivamente en dos fases líquidas. Esa composición se representa por las moles de cada componente  $i$  divididas por las moles totales del sistema en el estado de avance de reacción correspondiente. Ese punto corresponde a un estado estable.

De la Figura 3.12 se deduce que la composición pseudo-inicial para procesos de extracción reactiva se define como:

$$X_i^* = \frac{1}{F^*} (E x_i^E + R x_i^R + P x_i^P) \quad (3.16)$$

Donde,  $X_i^*$ : composición pseudo-inicial del componente  $i$ ,  $E$ : flujo de extracto,  $X_i^E$ : composición del componente  $i$  en el flujo de extracto,  $R$ : flujo de refinado,  $X_i^R$ : composición del componente  $i$  en el flujo de refinado,  $P$ : flujos de salida lateral,  $X_i^P$ : composición del componente  $i$  en la corriente de salida lateral  $P$ ,  $F^*$ : flujo total de salida del sistema.

Analizando el fenómeno simultáneo de extracción reacción, la mezcla pseudo-inicial no es más que la mezcla que ha reaccionado y se encuentra lista para ser separada por un proceso de extracción. Hay que adicionar que la agitación juega un rol preponderante en los procesos de extracción reactiva. El control sobre esta variable permite alcanzar la condición de régimen simultáneo. Poca agitación puede hacer lenta la reacción pero conseguir una separación perfecta de fases y una alta agitación mejora la reacción pero disminuye el efecto de la formación de las fases líquidas en equilibrio. En este apartado se asumirá que la velocidad de agitación adoptada permite la presencia del fenómeno simultáneo.

Otro concepto de la estática extendido a los procesos de extracción reactiva es el de mezcla inicial. La mezcla inicial se define como la mezcla virtual de todos los flujos que se alimentan al sistema de extracción reacción. La composición de una mezcla inicial puede ser calculada usando la ecuación:

$$x_i^F = \frac{1}{F} \sum_{j=1}^n F_j x_i^{F_j} \quad (3.17)$$

Donde,  $x_i^F$ : composición del componente  $i$  en la mezcla inicial,  $F_j$ : flujo de alimentación  $j$ ,  $x_i^{F_j}$ : composición del componente  $i$  en el flujo de alimentación  $j$ .

La composición inicial es la composición que ingresa al sistema y que sirve para fijar la relación solvente/alimento más adecuada para el proceso. La respuesta del sistema depende en gran medida de la composición inicial, por esa razón es posible a través de una correcta manipulación de esta variable lograr modificar el simplex concentracional (lugar geométrico donde se representan todas las posibles combinaciones de composición de los componentes del sistema) para favorecer la separación y/o reacción y aumentar el desempeño global del proceso.

Otro importante concepto extendido del análisis de la estática a procesos de extracción reactiva es el concepto de trayectoria tentativa. La trayectoria tentativa se define como el perfil o camino del proceso entre sus flujos de salida que corresponde a un posible punto estable límite de máxima conversión, sin restricciones

de eficiencia en la reacción y en la separación (en este caso la extracción). Este camino se mueve a lo largo de los bordes de la región de solubilidad con decrecimiento o incremento de la pureza del producto en el refinado y el extracto respectivamente (flujos de salida del proceso). La trayectoria tentativa es un punto clave del análisis que estima un perfil de composición que permite observar la posibilidad de alcanzar una apropiada productividad de reacción. Al aplicar este concepto debe suponerse que el equipo en donde se realiza la extracción reactiva es un sistema multietapa tipo torre o cascada de reactores-separadores. En una etapa, de la misma manera que ocurre en destilación para un flash o destilación instantánea, la trayectoria tentativa no tiene sentido y el problema de solución y análisis se reduce sólo al cálculo de un ELLR con la metodología citada anteriormente.

Para el caso estático de un proceso de extracción reactiva ni la posición de la alimentación, ni la distribución de la zona de reacción tiene influencia sobre la trayectoria tentativa. La trayectoria sólo depende de la composición de la mezcla realmente separada en el CSTR de la Figura 3.12 que para el caso de extracción reactiva corresponde a la mezcla pseudo-inicial. Hay que destacar que la composición de la mezcla pseudo-inicial está definida por la composición de la mezcla inicial y por el avance para cada una de las reacciones. Esto permite tener un absoluto control sobre los parámetros de diseño y fijar así sus condiciones límite.

#### 4. Cálculo del Equilibrio Líquido-Líquido-Reactivo (ELLR) para Reacciones Reversibles Utilizando la Cinética de Reacción

Si se dispone de la cinética de la reacción reversible es posible realizar análisis mucho más profundos. Con la cinética de reacción el ELLR puede resolverse para un CSTR (ver Figura 3.12) en régimen continuo o por lotes. Las ecuaciones del modelo corresponden a los balances de masa alrededor de un volumen de control que para este caso conciernen a un reactor de mezcla completa (CSTR siglas en inglés). En extracción reactiva este reactor actúa además como un separador de fases por esa razón el CSTR se denominará Reactor Extractor (RE). Un RE representa una etapa de equilibrio líquido-líquido-reactivo y en esa etapa los reactivos reaccionan hasta alcanzar la composición pseudo-inicial. Después de llegar a ese estado estable sucede la separación de fases consiguiendo con ello eliminar la limitante termodinámica del equilibrio químico de reacción debido a que ocurre una redistribución de campos concentracionales que permite que la nueva distribución de reactivos en las fases corresponda a zonas donde existe todavía fuerza motriz para el proceso (intensificación del proceso en general). Estas etapas de ELLR pueden ser extendidas a sistemas de múltiples etapas convirtiendo el RE en un Reactor Extractor Multietapa (REME). En este trabajo de investigación se diseñó un REME basado en este tipo de análisis. que actualmente se encuentra en el proceso de registro de patente (ver anexo B).

Se empezará mostrando el algoritmo de solución para un RE operando por lotes. El balance general de masa para un sistema de este tipo se escribe como:

$$\text{flujoentrada} + \text{generacion} - \text{flujosalida} = \text{acumulacion} \quad (3.18)$$

La ecuación (3.18) corresponde al balance de masa, en este caso los flujos, el término de generación y el término de acumulación se expresan en unidades de mol/tiempo. En un reactor-extractor por lotes no existen flujos de entrada ni de salida por lo que la ecuación (3.18) se reduce al término de generación y acumulación. Realizando los balances de masa para los  $i$  componentes en la fase líquida donde sucede la reacción se tiene:

$$\frac{dx_i}{dt} = V_r r_{xi} \quad (3.19)$$

donde  $\frac{dx_i}{dt}$  representa el cambio de la composición del componente  $i$  con respecto al tiempo,  $V_r$ : volumen de reacción,  $r_{xi}$ : velocidad de reacción del componente  $i$ .

Es de anotar que en la ecuación (3.19) el término de reacción es negativo cuando corresponde a reactivos y positivo cuando son productos. Para este balance de masa se realizaron algunas suposiciones: la reacción solo toma lugar en una de las fases líquidas, la mezcla reacciona hasta el equilibrio y luego se separa por extracción líquido-líquido. Los productos de la reacción son los que migran a la fase solvente. La cantidad de producto que migra y la concentración se calcula utilizando por las relaciones de equilibrio físico así:

$$x_i^s = k_i x_i \quad (3.20)$$

donde  $x_i^s$ : composición del componente  $i$  en la fase solvente,  $k_i$ : coeficiente de distribución,  $x_i$ : composición del componente  $i$  en la fase donde sucede la reacción.

Las ecuaciones (3.19) y (3.20) se resuelven simultáneamente, utilizando el algoritmo de la Figura 3.14. Se necesita entrar al algoritmo los valores iniciales de concentración dentro del reactor. Una vez ingresados estos valores se resuelven las ecuaciones del balance de masa que son diferenciales utilizando un método numérico como Runge-Kutta de 4 orden. Con los valores de la cinética se resuelve el equilibrio líquido-líquido. Las composiciones de entrada al equilibrio son las correspondientes a las condiciones de mezcla pseudo-inicial. Por medio del equilibrio líquido-líquido se determinan las composiciones de cada componente en la fase solvente, y se re-calculan las composiciones de la fase líquida en la cual procede la reacción. Luego esas composiciones se ingresan nuevamente a los balances de masa. El proceso iterativo se realiza hasta que la composición del componente  $i$  calculada por la cinética en la fase donde sucede la reacción sea igual a la composición del componente  $i$  calculada por equilibrio líquido-líquido en la fase donde sucede la reacción. Cuando esto se cumple se continúa con la integración numérica (Runge-Kutta) hasta el final del tiempo de reacción.

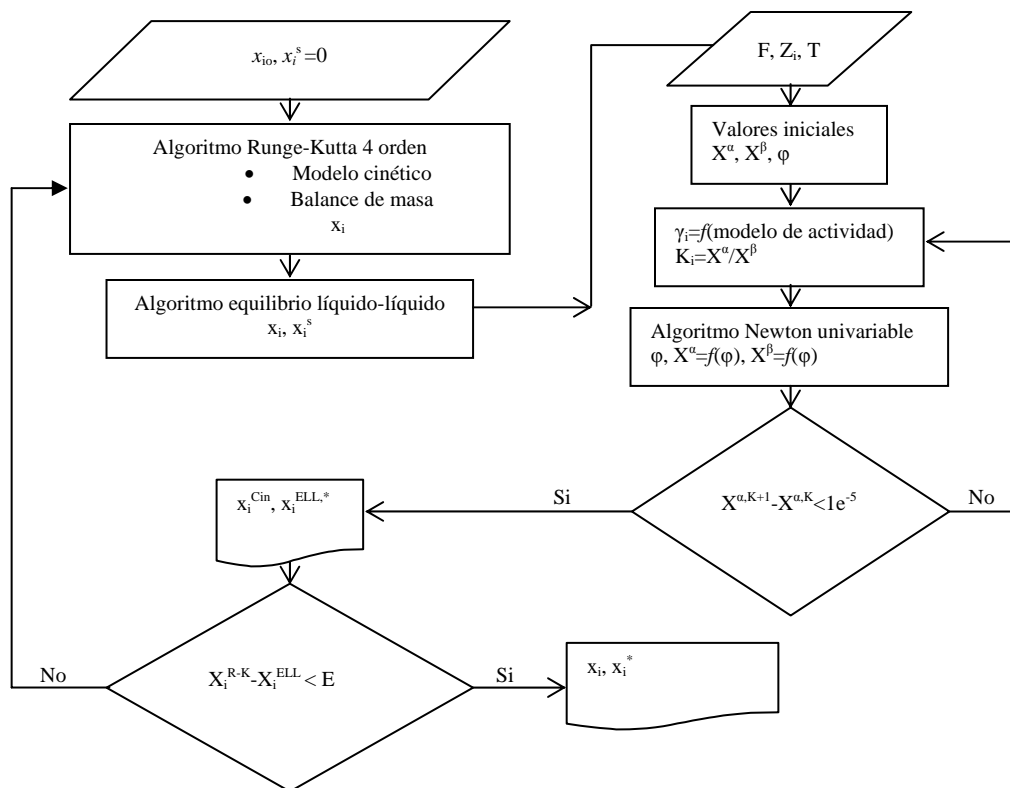


Figura 3.14. Algoritmo ELLR utilizando la cinética de reacción

Si el proceso de extracción reactiva se realiza en régimen continuo los balances de masa para reactivos y productos se escriben:

$$\begin{array}{l} \text{Balance de masa reactivos} \\ F_A x_{i0} - Q_A x_i - V_A r_{x_i} = 0 \end{array} \quad (3.21)$$

$$\begin{array}{l} \text{Balance de masa productos} \\ F_E x_{i0}^S - Q_A x_i - Q_E x_i^S + V_A r_{x_i} = 0 \end{array} \quad (3.22)$$

$$\begin{array}{l} \text{Balance de masa total} \\ F_E \rho_E - Q_A \rho_A - Q_E \rho_E + F_A \rho_A = 0 \end{array} \quad (3.23)$$

$$\begin{array}{l} \text{Relaciones del equilibrio líquido-líquido} \\ x_i^S = k_i x_i \end{array} \quad (3.24)$$

donde,  $F, Q$ : flujos molares de entrada y salida al RE, los subíndices  $A, E$  representan la fase donde se lleva a cabo la reacción y la fase solvente respectivamente,  $R$ : velocidad total de reacción. El resto de términos de las ecuaciones 3.20 a 3.23 tienen el mismo significado del ELLR para régimen por lotes.

El sistema de ecuaciones que modelan el régimen continuo, se resuelve de forma similar al algoritmo mostrado en la Figura 3.14, solo que en lugar de utilizar el método de Runge-kutta para ecuaciones diferenciales se usa el método numérico de Newton multivariado. Este método tiene la desventaja de ser un problema de valor inicial. Como es conocido el problema de valor inicial depende mucho del conjunto de valores del cual parta la búsqueda de la solución. En muchas ocasiones se requiere ingresar más de un conjunto de valores iniciales para conseguir la convergencia.

Los algoritmos expuestos han sido desarrollados tomando como modelo sistemas inducidos. Pero pueden aplicarse sin ningún problema a sistemas auto-inducidos. Solo se necesita eliminar de las ecuaciones los términos que contienen el flujo de solvente de entrada y conservar los términos del flujo de solvente de salida. Así se observa que los métodos de solución desarrollados pueden ser aplicados a todos los sistemas existentes en los procesos de extracción reactiva.

## 5. Diseño de Procesos de Extracción Reactiva

El objetivo general de esta investigación es desarrollar un esquema de diseño fundamentado y validado en la teoría, para procesos de reacción-extracción simultáneos. Se denomina esquema de diseño, a la generación de una estructura de procedimientos ordenados en una secuencia clara, que permita obtener la mejor configuración esquemática de diseño para procesos de extracción-reacción con un máximo de aplicación universal (ver Figura 3.15). Este esquema incluye desde la recolección de la información hasta la implementación en la industria. En forma general como resultado de esta tesis los pasos que conforman el esquema de diseño son: Establecimiento de condiciones de proceso, recolección y adecuación de la información fisicoquímica, selección del solvente (sistemas inducidos), métodos cortos (eje fundamental de este trabajo ELLR), modelamiento matemático y simulación, experimentación, evaluación del gasto energético, evaluación del impacto ambiental, ingeniería de detalle, pilotaje e implementación industrial. Todos los pasos anteriormente enumerados a excepción del método corto para extracción reactiva tienen una metodología establecida que se ha aplicado con éxito en el diseño de procesos químicos. El primer paso dentro del esquema de diseño es conocer las condiciones del proceso, esto se refiere a contar con los datos

preliminares de condiciones de operación del proceso de separación y de reacción como temperatura, presión, relación de reactivos entre otras. Esta información se confronta para verificar si el proceso de separación-reacción puede ser llevado a cabo en forma simultánea. Por ejemplo, si la reacción se realiza en la fase gaseosa y además su producto es gaseoso no podrá ser integrada a un proceso de extracción líquido-líquido simultáneo. Esta primera información es necesaria para tomar el camino correcto hacia el diseño de un proceso reacción separación simultáneo. El segundo paso es la recolección y adecuación de la información fisicoquímica de los componentes puros. Este objetivo se alcanza aplicando los procedimientos básicos de recopilación de información termodinámica que incluye la búsqueda de propiedades de las sustancias involucradas en el proceso en bases de datos y en la literatura científica. También se necesita conocer el comportamiento de las sustancias como mezclas binarias y seleccionar los modelos termodinámicos de actividad que mejor se ajusten al comportamiento de las sustancias como mezclas. Hay que resaltar, que la selección de los modelos de actividad no solo depende del grado de predicción del comportamiento del sistema sino de la disponibilidad de la información necesaria para aplicar el modelo. Esto se refiere a tener los parámetros de interacción de los modelos termodinámicos de actividad seleccionados.

Otra información importante que debe ser parte de la recolección se refiere a las condiciones de la reacción. Se debe saber si la reacción se realiza con o sin catalizador y tener disponible su cinética o su constante de equilibrio de reacción. Este paso es fundamental para continuar y alcanzar la finalidad del esquema de diseño. El paso siguiente en el esquema de diseño es la selección de un solvente adecuado para el proceso de extracción reactiva. La selección del solvente se realiza únicamente en sistemas inducidos que no tienen la propiedad de formar dos fases líquidas por sí mismos. En los procesos de extracción líquido-líquido es fundamental realizar una apropiada selección del solvente para lograr una excelente separación. Un estudio detallado de la selección de solventes para los procesos de separación incluyendo la cromatografía líquida, la extracción solvente y la separación líquido-líquido ha sido publicado en [9]. Como se describió en el capítulo 2 no existe un único procedimiento para la selección de solventes, las metodologías reportadas en la literatura son funcionales y ayudan a delimitar las opciones de sustancias que pueden actuar como solventes. Una de ellas es la metodología desarrollada por Daugulis y colaboradores [10] que ha demostrado ser eficiente para la búsqueda de posibles solventes. La metodología propuesta por Daugulis utiliza un software desarrollado por su grupo que realiza una búsqueda de solventes en una base de datos de más de 1500 sustancias orgánicas, el programa ordena las sustancias por orden de coeficiente de reparto y por biocompatibilidad. La biocompatibilidad es útil para seleccionar solventes que serán utilizados en fermentaciones. Otra metodología desarrollada en el seno del grupo de investigación Procesos Químicos Catalíticos y Biotecnológicos propuesta por [11], consiste en evaluar la afinidad química de los posibles solventes con los componentes del sistema. La afinidad química se evalúa observando la posibilidad de los solventes por formar interacciones débiles o fuertes con el producto de interés. De esta forma se tiene en cuenta la formación de puentes de hidrógeno y de otro tipo de interacción como las interacciones tipo Van Der Waals. Las dos metodologías han sido utilizadas en el desarrollo de esta investigación.

Una vez fijadas las condiciones, determinado el solvente y halladas las propiedades de los componentes de la mezcla a analizar se procede a aplicar la metodología del ELLR (método corto para procesos de extracción reactiva), esta metodología se describirá en detalle más adelante. El método corto del trazado del equilibrio líquido-líquido-reactivo permite esclarecer y observar el comportamiento del sistema cuando este es sometido a perturbaciones.

De los datos obtenidos con el análisis del método corto sobre el comportamiento preliminar del sistema, es posible generar o crear el modelo más adecuado para el sistema específico. Con el modelo se inicia la simulación y se enfocan los esfuerzos de cálculo a las zonas previstas por el método corto. Debido a que el

espacio de exploración ha sido acotado por el análisis del ELLR el tiempo de simulación se reduce notablemente. Todos estos análisis desembocan en el procedimiento de experimentación. Así se verifican los datos obtenidos por la simulación del modelo matemático riguroso. Con datos experimentales y con los análisis preliminares de la simulación rigurosa es posible calcular el consumo energético por Kg de producto. También aquí se puede ya crear un estimado del impacto ambiental del proceso utilizando el algoritmo WAR [12].

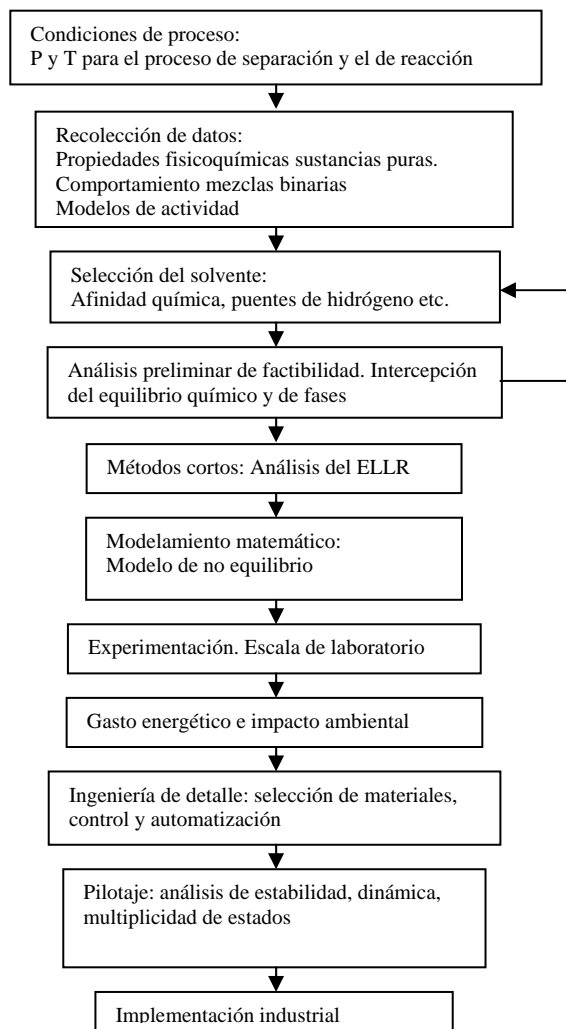


Figura 3.15. Esquema de diseño para procesos de extracción- reacción.

Toda la información hasta aquí recopilada permite seleccionar los materiales de construcción y realizar el escalado para planta piloto. Con los datos de los múltiples estados estables (si existen), se puede crear la estrategia de control más adecuada para el diseño del control automático. A escala piloto, lo que se busca es verificar los comportamientos hallados en los apartes anteriores. Para ello se crean perturbaciones y se observa la respuesta del sistema. Se analizan la multiplicidad de estados (si existe) y se prueba la eficacia del control. También es necesario realizar pruebas de comportamiento dinámico (arranque) para la carga y descarga durante la operación. Una vez superados todos estos pasos es posible la implementación industrial. A pesar de todos los cálculos y verificaciones experimentales y de planta piloto, indudablemente en la puesta en marcha de los equipos a nivel industrial se van a presentar desviaciones del comportamiento observado,

pero como se cuenta con toda una estructura físico matemática se puede llevar rápidamente el proceso industrial a los estándares de operación establecidos en el proceso de diseño.

## 6. Método Corto Análisis del Equilibrio Líquido-Líquido-Reactivo

Para la utilización del método corto se debe contar con la información termodinámica de las constantes de equilibrio de reacción (caso de dos o más reacciones), las cuales serán utilizadas para determinar la viabilidad del proceso de extracción reactiva. Es aconsejable obtener datos de las constantes de equilibrio a diferentes temperaturas o en su defecto contar con una expresión en función de la temperatura que permita evaluar la constante de equilibrio a diferentes valores. Es mejor para este análisis contar con la cinética de la reacción, ya que permite evaluar con más profundidad el comportamiento del sistema. Definidas la forma y los valores de las constantes de equilibrio y/o de la velocidad de reacción, se debe seleccionar el modelo de actividad que prediga el comportamiento del equilibrio líquido-líquido. El método de selección del modelo de actividad fue discutido con anterioridad en este capítulo.

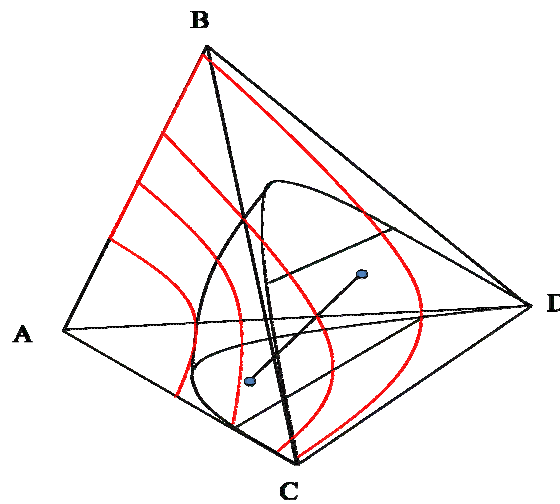


Figura 3.16. Intercepción del equilibrio químico y de fases. Líneas rojas equilibrio químico, líneas negras equilibrio de fases

Con toda la información preliminar se resuelve el equilibrio líquido-líquido-reactivo utilizando alguno de los algoritmos discutidos en este capítulo. La selección del algoritmo de solución apropiado para ELLR depende de la información termodinámica disponible para el sistema. La solución del ELLR permite en primera instancia determinar si el espacio geométrico del simplex de concentración donde se lleva a cabo la reacción se intercepta con el espacio geométrico correspondiente a la formación de dos fases líquidas (ver Figura 3.16). Este procedimiento inicial es útil para determinar la viabilidad de procesos de extracción reactiva en sistemas auto-inducidos. Si no existe un espacio de intercepción entre los equilibrios químico y de fases el proceso de extracción reactiva no puede llevarse a cabo. La evaluación preliminar para determinar la viabilidad inicial del proceso puede realizarse por un método gráfico o analítico. Por el método gráfico es posible visualizar rápidamente si hay intercepción de los equilibrios, pero el método analítico es más apropiado ya que si el sistema de ecuaciones no puede resolverse indica de manera concluyente que el sistema no puede realizar la reacción y formar en forma simultánea dos fases líquidas en equilibrio. De los dos métodos de evaluación el más apropiado es el analítico ya que el método gráfico puede hacer creer que existe



la intercepción de los equilibrios aún cuando esto no suceda. La evaluación preliminar es igualmente útil para sistemas inducidos ya que sirve como criterio de selección para los posibles solventes.

Cuando se tiene la certeza de que el proceso de extracción reactiva es posible, se puede a través de la solución del ELLR delimitar el espacio de operación. Esto se consigue manipulando el parámetro de diseño  $R$ .  $R$  se define como la relación de flujo de solvente/flujo de alimento. La variación de esta relación permite identificar la mínima y la máxima cantidad de solvente para que se presente el fenómeno simultáneo de extracción reacción. Esto indica que a valores de  $R$  menores al mínimo y mayores al máximo el sistema reaccionante estaría ubicado en la región homogénea, es decir que no se presentaría el fenómeno de extracción reacción simultánea. Como se nota este parámetro de diseño logra delimitar de manera contundente la región del espacio donde se puede llevar a cabo el proceso de extracción reactiva. La aplicación de esta metodología es clara para sistemas inducidos porque en ellos es evidente la presencia de un solvente. Para sistemas auto-inducidos la relación solvente/alimento se calcula entre los flujos de reactantes que ingresan al sistema. La relación de flujos de reactantes influye directamente sobre la cantidad de productos obtenidos en la reacción y esto a su vez afecta la formación de las dos fases en equilibrio. En este caso específico uno de los reactantes “actúa” como solvente y los otros como alimentación. De esta manera se asegura que la metodología sea aplicable a los tipos de sistemas presentes en los procesos de extracción reactiva. El parámetro  $R$  definido es aplicable a procesos de extracción en régimen continuo. Para extenderlo a régimen por lotes el parámetro de diseño  $R$  debe ser redefinido. En los procesos por lotes los reactivos son inicialmente cargados en el reactor y se dejan reaccionar hasta que uno de los reactivos se agota o se alcanza el equilibrio de reacción. En este caso el parámetro  $R$  se define como la relación entre el volumen de solvente y el volumen de la fase donde sucede la reacción, para diferenciarlo se denominará  $R_V$ . El parámetro  $R_V$  puede ser calculado para sistemas inducidos y auto-inducidos.

Una vez encontrados los límites de operación se puede evaluar otros parámetros encaminados a encontrar los estados estables con máxima conversión o rendimiento. Esto se consigue graficando el parámetro  $R$  o  $R_V$  (ver Figura 3.17) según sea el caso contra la conversión o el rendimiento del proceso. Allí se encuentra un máximo que debe ser verificado en forma analítica y experimental. La verificación analítica se realiza utilizando el concepto de trayectoria tentativa. Si al trazar una línea que una la composición inicial con la composición seudo-inicial (avance de reacción que puede ser una línea recta o curva) es posible el reparto de esa mezcla entre refinado y extracto en una zona de reacción (ELLR) se deduce que el estado estable con máxima conversión es posible. Esto se cumple siempre y cuando la seudo-composición inicial corresponda a un punto dentro de las líneas de reparto reactivas (líneas que unen el extracto y el refinado en el ELLR). Es decir que la trayectoria es posible ya que puede manipularse al sistema reactivo para que la composición inicial llegue a la seudo-composición y para que la seudo-composición se separe en dos fases líquidas en equilibrio. Esta manipulación se lograría con el parámetro de diseño  $R$  que a su vez representa de manera análoga la relación destilado/fondos en destilación reactiva ( $P/W$ ). La diferencia es que en extracción el parámetro involucra los reactivos si el sistema es auto-inducido o además el solvente si es inducido. El método corto descrito permite sin mucho esfuerzo de cálculo concluir en forma preliminar si el proceso de extracción reactiva tiene posibilidades de ser implementado. Una vez obtenida esta respuesta se puede continuar con los demás pasos descritos en el esquema de diseño.

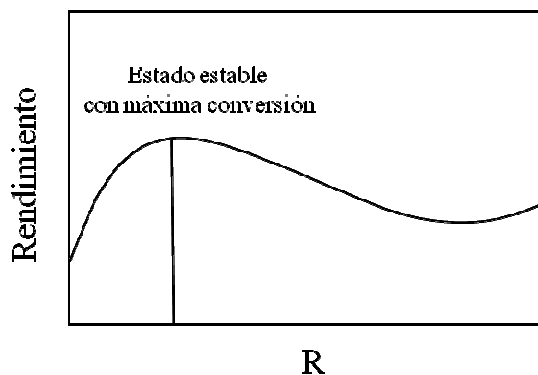


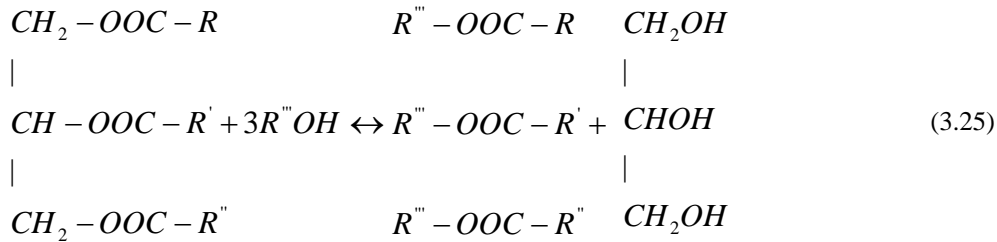
Figura 3.17. Variación del parámetro  $R$  para la búsqueda de estados estables con máxima conversión

## 7. Estudio de Caso: Obtención de Biodiesel a Partir de Aceite de Palma y Aceite de Higuera

El mundo enfrenta el agotamiento progresivo de los combustibles fósiles. Esta fuente de energía mantiene el mundo en movimiento y favorece el desarrollo económico y social. El inminente agotamiento de las reservas de combustibles no renovables crea la necesidad de buscar otras alternativas energéticas como los biocombustibles. El biodiesel es un biocombustible renovable que se obtiene de la transesterificación de aceites vegetales con alcoholes de bajo peso molecular. El biodiesel es amigable con el medio ambiente ya que contribuye a mantener el balance de  $\text{CO}_2$  y reduce las emisiones de gases de efecto invernadero como los  $\text{SO}_x$  y el  $\text{CO}$  [13]. Las técnicas convencionales para la producción de biodiesel utilizan reactores con catalizadores ácidos o básicos y subsiguiente separación por operaciones unitarias como destilación, centrifugación, flash, filtración y decantación [14]. La purificación de este biocombustible a través de las técnicas mencionadas implica una alta inversión de capital y un alto consumo energético, lo que se traduce en un alto costo de producción.

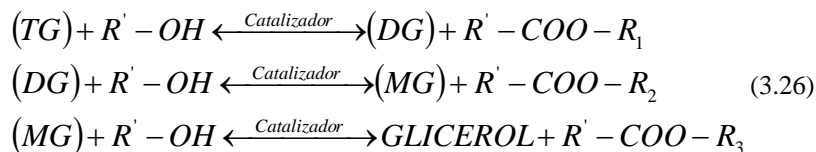
El biodiesel es un bio-carburante oxigenado producto de la reacción de transesterificación de los triglicéridos presentes en aceites vegetales y grasas animales con un alcohol en presencia de un catalizador (homogéneo o heterogéneo) para formar ésteres grasos (biodiesel) y glicerol (ver ecuación (3.25)). El biodiesel es utilizado en sistemas de calentamiento y como aditivo en motores diesel en mezclas del 10% (B10) y el 20% (B20), y en algunos casos, dependiendo de su pureza, usado directamente en motores de ignición [14]. Entre las principales ventajas que ofrece su uso, se encuentran la reducción de emisiones gaseosas contaminantes ( $\text{CO}$  principalmente) y de material particulado, así como el mantenimiento de un equilibrio neto en el balance de  $\text{CO}_2$  atmosférico. Para la transesterificación se pueden usar tres tipos de catalizadores: ácidos (ácidos sulfúrico, ácidos sulfónicos y ácido clorhídrico), alcalinos (hidróxido de sodio, metóxido de sodio, hidróxido de potasio, metóxido de potasio y carbonatos) y enzimáticos (lipasas) [15]. En cualquiera de los casos el producto obtenido es una mezcla de ésteres, glicerol, alcohol, mono, di y triglicéridos. La transesterificación en fase homogénea con catalizadores alcalinos es más rápida y las condiciones de reacción son moderadas con respecto a los catalizadores ácidos. Sin embargo, su uso en la transesterificación de aceites vegetales produce jabón por la neutralización de los ácidos grasos libres y la saponificación de los triglicéridos [16]. La formación de jabón es indeseable ya que consume parcialmente el catalizador, disminuye el rendimiento y hace más difícil la separación y purificación del biodiesel. Estudios realizados por Vicente et al. [17] muestran que la saponificación solo tiene lugar cuando los catalizadores son hidróxido de sodio e hidróxido

de potasio debido a que contienen el grupo hidróxido (OH) necesario para la reacción. Una manera de evitar ésta saponificación es utilizando alcóxidos básicos.



Entre los catalizadores heterogéneos se han estudiado las enzimas inmovilizadas [18-20], los silicatos de titanio, metales, compuestos metálicos de tierras alcalinas, zeolitas y resinas de intercambio iónico [21-23]. Galen et al. [22] encontraron que de los metales evaluados (hierro, paladio y níquel) el níquel es el que mejor cataliza la reacción. En el caso de las zeolitas y las resinas de intercambio, Vicente et al. [21] han reportado poca o ninguna actividad catalítica sobre esta reacción, mientras que Galen et al. [22] reportaron conversiones superiores al 90% utilizando faujasitas  $Na_x$  y zeolitas de estructura de titaniosilicato-10 (ETS-10), para temperaturas entre 120 y 150 °C y tiempos de residencia de 24h. La ventaja de este tipo de catálisis está en que economiza y simplifica el tratamiento posterior de los productos, además no se produce jabón. Sin embargo, a excepción de las enzimas inmovilizadas, se requiere de condiciones extremas de reacción, y el rendimiento y tiempo de reacción son aún desfavorables en comparación con la catálisis alcalina.

El proceso global para la producción de biodiesel consta de: acondicionamiento de la materia prima, reacción, separación y purificación del producto. Para el acondicionamiento de la materia prima se debe tener en cuenta el contenido de agua y de ácidos grasos libres, los cuales deben ser bajos para evitar reacciones y subproductos no deseables (jabón). Este paso varía según la materia prima utilizada para la producción de biodiesel. La transesterificación consta de tres reacciones reversibles consecutivas en las que se van esterificando cada uno de los ácidos grasos unidos al glicerol (ecuación 3.25). El primer paso es la conversión de triglicéridos (TG) a diglicéridos (DG), seguido por la conversión de diglicéridos (DG) a monoglicéridos (MG) y, finalmente, monoglicéridos (MG) a glicerina, produciéndose una molécula de éster por cada glicérido en cada paso. Los productos en mayor proporción son los ésteres de ácidos grasos (biodiesel) y el glicerol (subproducto utilizado en la industria farmacéutica, alimenticia y de cosméticos). Debido a que la reacción es reversible, se utiliza un exceso de alcohol para aumentar la conversión a ésteres.



La etapa de separación y purificación del biodiesel es primordial a la hora de determinar los costos de operación. Algunos autores proponen separar primero los ésteres grasos y la glicerina antes de recuperar el alcohol [14]. En general para los procesos ácidos y básicos, luego de la separación del biodiesel es necesaria una neutralización de estos catalizadores en cada fase, con el fin de formar sales que puedan retirarse posteriormente. Luego de la neutralización, la fase del éster se somete a un proceso de lavado con agua caliente para remover las sales y la glicerina que no se haya separado, finalmente el biodiesel es secado mediante destilación o flash a vacío. La purificación de la fase de glicerol consta de filtración o centrifugación

para remover la sal precipitada. En caso de que se desee, la glicerina puede ser refinada por destilación, para obtener un subproducto de mayor valor agregado.

### 7.1. Método Corto Equilibrio Líquido-Líquido-Reactivo (ELLR)

Las propiedades termodinámicas del sistema no son de fácil adquisición. Las bases de datos no contienen información de propiedades termodinámicas de los componentes existentes en los aceites vegetales que son materia prima para la producción de biodiesel. En este trabajo se utilizó aceite de palma, aceite de higuera y etanol anhidro como materias primas. La reacción fue catalizada con NaOH. Para evitar el fenómeno de saponificación el catalizador fue alimentado al proceso en forma de alcóxido.

El aceite de palma está constituido por trioleína, tripalmitina y trilinoleína. Cada ácido graso tiene un contenido porcentual definido y caracteriza las propiedades del aceite de palma. El aceite de palma contiene 42.8% P/P de tripalmitina, 40.5% P/P de trioleína y 10.1% P/P de trilinoleína [20]. También contiene en bajas proporciones los ácidos grasos libres láurico, mirístico, esteárico y linolínico [24].

Como no se tiene información de propiedades termodinámicas del aceite de palma se utilizaron los parámetros de interacción modificados para la ecuación UNIFAC desarrollados por [25]. Batista et al., [25], modificaron los parámetros de interacción de UNIFAC para tener en cuenta las interacciones de las moléculas del triglicérido con los alcoholes etanol y metanol. De esta forma es posible predecir el comportamiento del equilibrio líquido-líquido del sistema más representativo a separar.

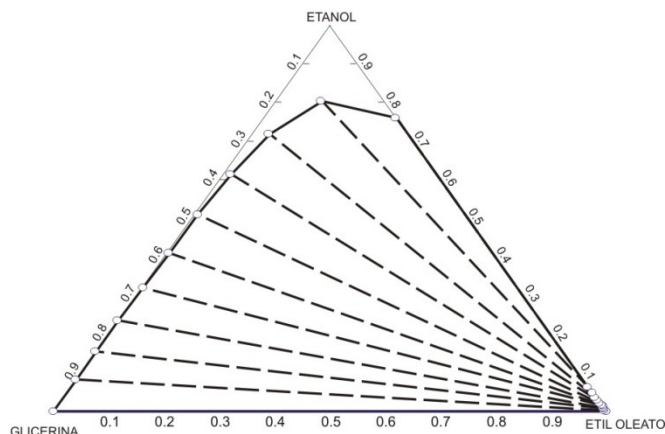


Figura 3.18. Equilibrio líquido-líquido, etil oleato, glicerina, etanol. Fracción másica, temperatura 20 °C.

Para simular el equilibrio líquido-líquido se asumió que el aceite de palma estaba constituido por una mezcla de trioleína y tripalmitina. Para éstos compuestos se modificaron las propiedades de interacción grupal y se procedió a ingresar la información al programa *MoDELL-R* [5]. La Figura 3.18, muestra el comportamiento del equilibrio líquido-líquido para el biodiesel (etil oleato), glicerina y etanol (comportamiento prácticamente igual se observa para el sistema con etil palmitato). Como se observa en la figura, entre la glicerina y el biodiesel existe inmiscibilidad parcial. Cabe recordar que estos dos compuestos son el producto de la transesterificación del aceite de palma (ecuación (3.25)). Esta característica en el comportamiento del equilibrio líquido-líquido, muestra la gran posibilidad que tiene la producción de biodiesel de ser desarrollada por un proceso de extracción reactiva. Para el análisis preliminar de viabilidad

del proceso se cruzó la superficie de reacción química con el equilibrio de fases mostrando que ocurría la intercepción de los dos equilibrios. Por lo tanto el proceso de extracción reactiva puede ser implementado.

El software *ModELL-R* desarrollado en este trabajo tiene como finalidad principal explorar la posibilidad de implementar procesos de extracción reactiva a sistemas reaccionantes. *ModELL-R* utiliza información termodinámica de los componentes puros de la mezcla para predecir el comportamiento del sistema bajo estudio cuando es sometido a variaciones de la relación *R*. En el software *ModELL-R* se asume: a) la reacción se realiza en una sola fase, b) únicamente el producto se distribuye en las dos fases líquidas, b) el reactor extractor se encuentra perfectamente agitado c) el volumen del reactor es suficiente para alcanzar el equilibrio de reacción. El software resuelve el equilibrio líquido-líquido-reactivo atendiendo cualquiera de los algoritmos de solución para ELLR presentados en este capítulo.

$$\begin{aligned}
 \frac{d[TG]}{dt} &= -k_1[TG][A] + k_2[DG][E] - k_7[TG][A]^3 + k_8[GL][E]^3 \\
 \frac{d[DG]}{dt} &= k_1[TG][A] - k_2[DG][E] - k_3[DG][A] + k_4[MG][E] \\
 \frac{d[MG]}{dt} &= k_3[DG][A] - k_4[MG][E] - k_5[MG][A] + k_6[GL][E] \\
 \frac{d[GL]}{dt} &= k_5[MG][A] - k_6[GL][E] + k_7[TG][A]^3 - k_8[GL][E]^3 \\
 \frac{d[E]}{dt} &= k_1[TG][A] - k_2[DG][E] + k_3[DG][A] - k_4[MG][E] + k_5[MG][A] \\
 &\quad - k_6[GL][E] + k_7[TG][A]^3 - k_8[GL][E]^3 \\
 \frac{d[A]}{dt} &= -\frac{d[E]}{dt}
 \end{aligned} \tag{3.27}$$

El ELLR se resuelve utilizando la cinética de la reacción presentada en la ecuación (3.27) [24], con las constantes de la Tabla 3.4 El comportamiento del sistema se presenta en Figura 3.19. La fase glicerina corresponde al refinado y la fase biodiesel a la fase extracto. La figura muestra que se obtiene por el refinado mezcla de glicerina-etanol y por el extracto mezclas enriquecidas de biodiesel. Una vez resuelto el sistema se procede a delimitar los rangos de operación para la variable  $R_v$ . Hay que denotar que el sistema está operando en régimen batch (por lotes).

Tabla 3.4. Constantes de la expresión cinética para la obtención de biodiesel

Constante (l/mol·min)	Valor (50 °C)	Energía de activación (cal/mol)
k <sub>1</sub>	0.049	13145
k <sub>2</sub>	0.102	9932
k <sub>3</sub>	0.218	19860
k <sub>4</sub>	1.280	14639
k <sub>5</sub>	0.239	6421
k <sub>6</sub>	0.007	9588
k <sub>7</sub>	7.84E-5	
k <sub>8</sub>	1.58E-5	

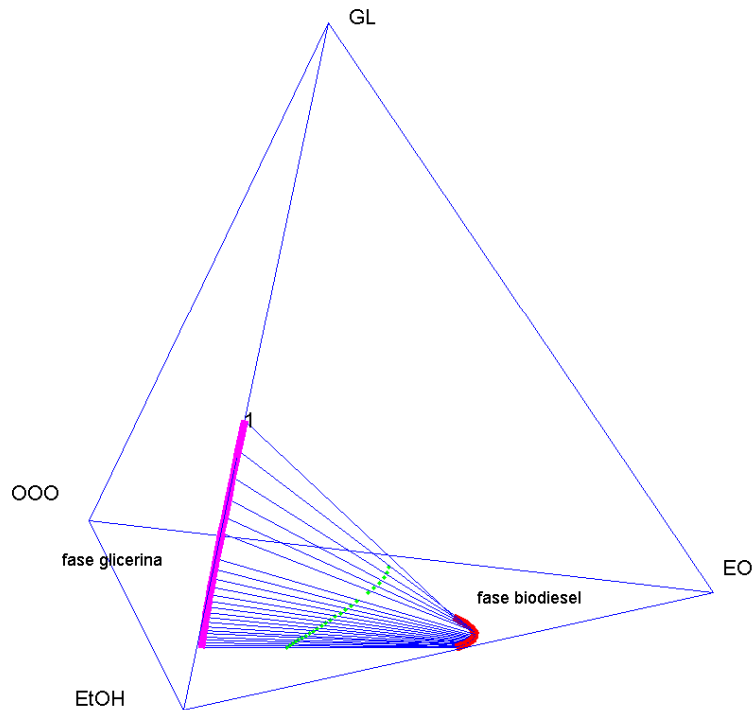


Figura 3.19. Equilibrio líquido-líquido-reactivo para el sistema trioleína (OOO)-etanol (EtOH)-glicerina (GL)-biodiesel (EO)

Para este caso de estudio la inmiscibilidad se presenta naturalmente en el sistema, por esta razón no es necesario utilizar un solvente para extraer el producto (biodiesel). Es decir el sistema es auto-inducido. Como el etanol debe ser alimentado en exceso al reactor extractor, la relación  $R_V$  es entonces controlada por la concentración de etanol en la alimentación. Con el fin de encontrar los límites de operación del proceso se varia la relación  $R_V$  desde el límite mínimo de solubilidad hasta el límite máximo de solubilidad. Para este caso el proceso de extracción reactiva es posible desde el límite inferior de  $R_V$  igual a 3 hasta un límite superior de  $R_V$  mayor a 11 (Figura 3.20).

La Figura 3.20, muestra el comportamiento del proceso de obtención de biodiesel por extracción reactiva. Se nota que a mayores relaciones de  $R_V$  se obtiene una mayor conversión de aceite de palma y una mayor concentración de biodiesel en la fase extracto (fase enriquecida en biodiesel). Esto indica que el sistema debe ser operado en exceso de etanol para lograr que el efecto extractivo favorezca el desempeño del proceso. En el enfoque por lotes, inicialmente se carga el reactor con los reactivos trioleína (OOO) y etanol (EtOH). Se asume que se agita durante cierto tiempo de tal manera que inicialmente el sistema permanece homogéneo y por tanto el volumen de reacción corresponde al volumen del reactor, posteriormente la agitación disminuye dando paso a la separación de las dos fases líquidas, y entonces el volumen de reacción corresponde ahora al volumen de la fase biodiesel, donde se encuentra el aceite de palma (OOO).

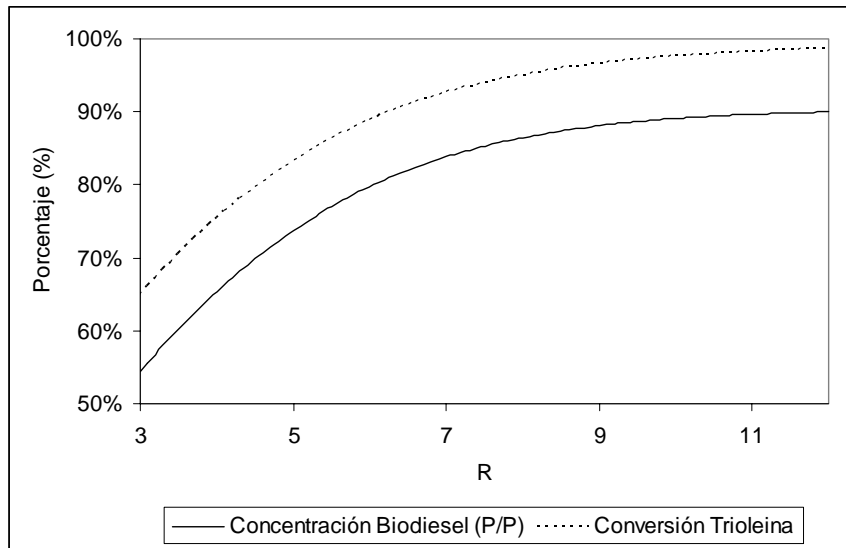


Figura 3.20. Comportamiento de la conversión de trioleína y la pureza de biodiesel en la fase biodiesel frente al cambio de  $R_V$ .

La Figura 3.21, muestra los posibles estados estables con máxima conversión y/o pureza de producto. Se denota que a medida que se aumenta la relación de trioleína/etanol mayor es el rendimiento alcanzado y menor es el grado de pureza del biodiesel en la fase extracto (corriente de biodiesel). De la figura se observa que existe un máximo de pureza en el extracto al cual le corresponde un rendimiento de reacción. Antes de entrar a evaluar si es mejor obtener mayor rendimiento que pureza de producto es necesario corroborar si ese punto estable con máxima conversión es alcanzable en la práctica. Eso se determina utilizando el concepto de trayectoria tentativa. Como ya se mencionó la trayectoria tentativa es una línea que une la composición inicial con la pseudo-composición, esto solo se cumple si el avance de la reacción permite llegar a ese estado. Para comprobar si es posible unir la composición inicial con la pseudo-composición es necesario calcular el avance de reacción a las condiciones de  $R_V$  a las cuales se encuentra el punto con máxima conversión y/o pureza de producto, si el avance de reacción corresponde a la composición de la pseudo-composición entonces la trayectoria tentativa puede unir estos dos puntos. Para completar la trayectoria es necesario unir la composición pseudo-inicial con las concentraciones del extracto y refinado, este requisito solo se consigue si la composición pseudo-inicial está sobre una línea de reparto reactiva, ese punto es evaluado a través del ELLR.

El máximo de pureza de biodiesel en la fase extracto corresponde a una relación  $R_V$  igual a 6, es decir 6 moles de etanol por cada mol de aceite de palma (trioleína). A esta relación la composición inicial en fracción molar corresponde a 0.1428 de trioleína y 0.8572 de etanol (ecuación (3.17)). El avance de reacción indica que esos valores la composición pseudo-inicial en fracción molar es la mostrada en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Fracciones molares correspondientes al avance de reacción para una relación  $R_V$  igual a 6

Trioleína	Dioleína	Monoleína	Biodiesel	Etanol	Glicerina
0,031	0,0093	0,0014	0,3154	0,5417	0,1011

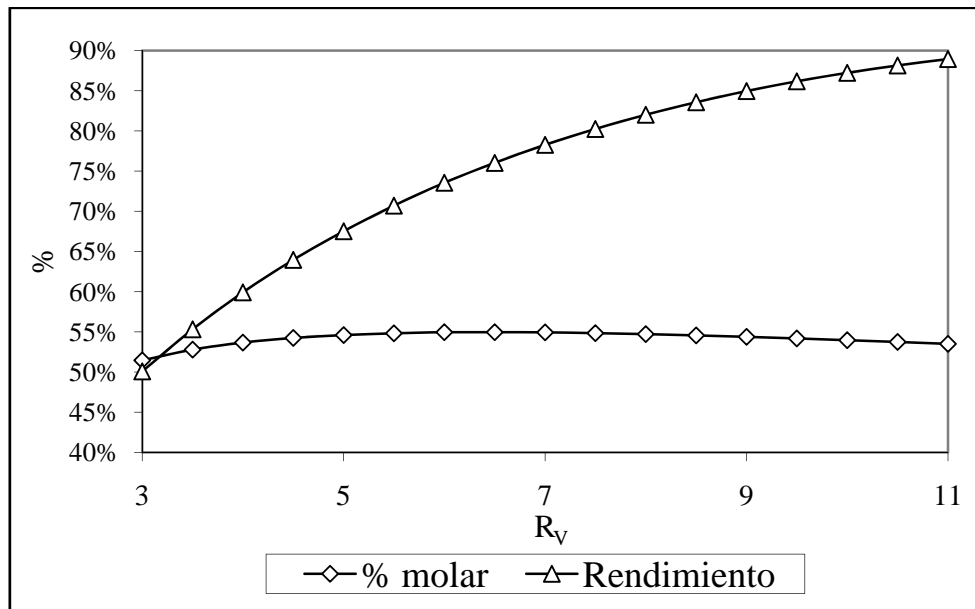


Figura 3.21. Estados estables con máximo rendimiento, con máxima pureza de biodiesel en la fase extracto

La composición pseudo-inicial de la Tabla 3.5 debe satisfacer el balance de masa de una línea de reparto reactiva, es decir debe satisfacer la ecuación (3.3). El resultado de la solución se muestra en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Fracción molar de las fases en equilibrio que satisfacen la ecuación (3.3)

Fase	Trioleína	Dioléína	Monoléína	Biodiesel	Etanol	Glicerina
Extracto	0,0541	0,0163	0,0017	0,5485	0,3785	0,0009
Refinado	0	0	0,0009	0,0018	0,7614	0,2359

La solución mostrada en la Tabla 3.6 satisface la ecuación (3.3). Esto quiere decir que el estado estable con máxima conversión es alcanzable en la práctica. En otras palabras la trayectoria tentativa satisface los requerimientos para declarar ese estado estable con máxima conversión y/o pureza como posible en la práctica. La trayectoria tentativa se muestra en la Figura 3.22. La composición en peso de biodiesel en la corriente del extracto es igual a 76%. Todos estos resultados fueron obtenidos usando el software *MoDELL-R* desarrollado durante este trabajo.

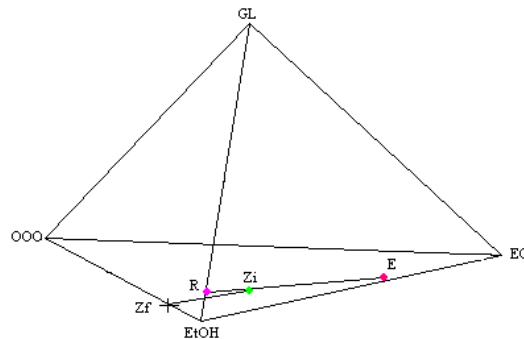


Figura 3.22. Trayectoria tentativa para el estado estable con máxima conversión y/o pureza igual a seis, E: extracto, R: refinado, Z<sub>F</sub>: composición inicial, Z<sub>i</sub>: composición pseudo-inicial.



Delimitado el espacio experimental y seleccionado el estado estable con máxima conversión y/o pureza de producto se procede a evaluar ese punto en forma experimental. Para conseguirlo, primero hay que dilucidar un aspecto importante la velocidad de agitación del sistema. Ya se mencionó que esta variable juega un papel preponderante en el proceso de extracción reactiva. En regimen por lotes, es necesario fijar dos velocidades de agitación, una que permita la mezcla de los reactivos y otra que permita la suave formación de dos fases líquidas en equilibrio. La primera velocidad de agitación se fijó utilizando un agitador marca SPEED CONTROL, un beaker de 200 ml, aceite de palma y etóxido (mezcla de etanol e hidróxido de sodio). Se inició la prueba con 10 rpm y se varió la velocidad agitación en incrementos de 10 rpm. Se observó la respuesta del sistema. El etóxido y el aceite son inmiscibles. Solo se alcanza una mezcla homogénea a 350 rpm. De esta manera la velocidad de agitación mínima para obtener una mezcla homogénea se fijó en 350 rpm. Como lo que interesa es la formación de dos fases líquidas entre el biodiesel y la glicerina que son los productos de la reacción, se dejó reaccionar el sistema durante 1 hora y luego se redujo la velocidad de agitación hasta ver la formación de dos fases líquidas. Esto se consiguió para una velocidad de agitación de 210 rpm. A esta velocidad se forman dos fases y se puede continuar con la reacción. Para este caso específico el beaker de 200 ml actúa como un reactor extracto (RE) de una etapa. Los resultados finales de la experimentación, en términos de conversión de aceite de palma y pureza de biodiesel se muestran en la Tabla 3.7, los valores de concentración del triglicérido fueron obtenidos por un balance de masa. Los análisis de composición para biodiesel fueron desarrollados en un cromatógrafo de gases marca Perkin Elmer de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín.

Tabla 3.7. Análisis instrumental usando cromatografía de gases porcentaje en peso

Fase	Biodiesel	Etanol	Glicerina	Triglicérido
Extracto	65%	34%	trazas	0.02%
Refinado	trazas	55%	44%	0.01%

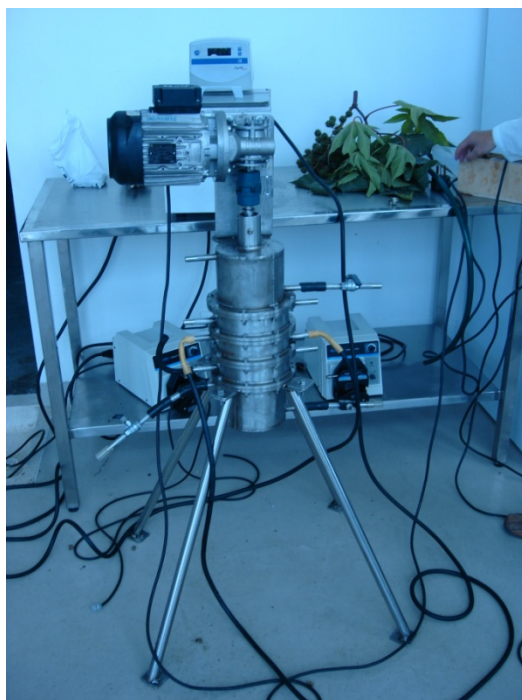
Los resultados del RE se acercan a los resultados del experimento. Lo que indica la fortaleza del método propuesto. Con la comprobación de la viabilidad del proceso. Se continúa con la experimentación a escala piloto. Para ello se diseñó la planta convencional de la Figura 3.23. Esta planta piloto consta de un reactor-extractor agitado, donde sucede la reacción y la separación de las fases y de una unidad de separación donde se purifica el biodiesel y la glicerina luego de la reacción y separación de fases.



Figura 3.23. Planta piloto convencional para la obtención de biodiesel

La configuración convencional tiene la desventaja de que primero se realiza la reacción y luego la separación. El tiempo de reacción es de 4 horas y la separación de fases toma alrededor de dos días. Esto dificulta la operación del proceso y aumenta los costos de operación y capital. Para alcanzar un proceso competitivo se necesita tener dos a más reactores que trabajen en serie, así mientras en unos reactores sucede la reacción de transesterificación en otros sucede la separación de fases. El producto final biodiesel después de ser sometido al tratamiento de purificación en la unidad de separación alcanza una concentración de 96% en peso (especificación comercial).

Otra alternativa de diseño, que es el objetivo de este trabajo es usar un proceso de extracción reactiva. Para ese objetivo se diseñó el equipo piloto de la Figura 3.24. Este dispositivo es un tren de reactores-extractores operando en forma simultánea. El equipo mostrado en la Figura 3.24 es un extractor de discos giratorios al cual se le ha adicionado una zona de reacción. La zona de reacción está ubicada en el centro del equipo, las unidades de transferencia de masa ubicadas encima y debajo de la zona de reacción actúan como decantadores. Gracias a esta disposición se obtiene biodiesel cercano al 75% en peso en la fase extracto. La ventaja principal de esta disposición es que la separación de fases es inmediata. De esta forma se ahorra el tiempo de dos días invertido para lograr la separación de fases en el proceso convencional.



*Figura 3.24. Planta piloto para la obtención de biodiesel por extracción reactiva*

El extractor-reactor de discos giratorios es una alternativa innovadora que abre una ventana hacia la implementación industrial de procesos de extracción reactiva. Actualmente se está tramitando una patente (ver anexo 1) en Colombia para el equipo de la Figura 3.24 Este es un dispositivo que tiene la facultad de desarrollar procesos de extracción reactiva multi-etapa. El biodiesel obtenido por los dos procesos fue probado en motores diesel con una mezcla B5 (5% biodiesel-95% diesel de petróleo). Como se muestra en la Figura 3.25.

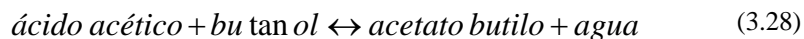


Figura 3.25. Uso de mezcla B5 en un carro diesel

## 8. Estudio de Caso: Producción de Acetato de Butilo

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 [6]. El proceso de separación de este acetato es muy complicado ya que forma varios azeótropos los que dificulta su purificación por técnicas convencionales. La reacción que describe la producción de acetato de butilo es presentada en la ecuación (3.28). Este sistema es auto-inducido ya que tiene la propiedad de formar dos fase líquidas entre los producto de la reacción.

Siguiendo la metodología descrita en el esquema de diseño de la Figura 3.15 es necesario buscar las propiedades termodinámicas de las sustancias puras. El sistema reaccionante está gobernado por la reacción reversible presentada en la ecuación (3.28). De esta manera es necesario contar con la información de la constante de equilibrio y de los parámetros de interacción para el modelo termodinámico de actividad. El modelo de actividad seleccionado es el modelo NRTL, ya que ha demostrado buen ajuste para predecir el comportamiento del equilibrio líquido-líquido.



### 8.1. Método Corto Equilibrio Líquido-Líquido-Reactivo (ELLR)

El sistema ácido acético, butanol, acetato de butilo y agua forma un sistema de equilibrio líquido-líquido correspondiente al tipo II. En este sistema se presenta miscibilidad parcial entre los pares acetato de butilo-agua y agua-butanol. Para el diseño del proceso por extracción reactiva se empleó el modelo NRTL. Los parámetros de interacción binaria fueron obtenidos de la base de datos del software ASPEN PLUS® 11.1, presentados en la Tabla 3.8. Figura 3.26 representa el equilibrio líquido-líquido (ELL) y la Figura 3.27 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 [7] y es igual 66.1 para una temperatura de 20 °C.

Antes de iniciar el análisis del ELLR se generó el análisis preliminar para determinar si el espacio del equilibrio líquido-líquido se intercepta con el equilibrio químico. Del análisis de la Figura 3.26 y Figura 3.27

se deduce que las dos superficies de equilibrio se interceptan, lo que indica que el proceso de extracción reactiva es posible. Con el conocimiento preliminar se procede a resolver el ELLR para determinar en forma analítica la posibilidad de llevar a cabo el proceso de extracción reactiva.

Tabla 3.8. Parámetros de la ecuación NRTL

Componente	B	D	B	B	A	A
i						
Componente	D	C	C	A	D	C
j						
aij	204.234	168.117	0	0	-1.9763	0
aji	90.5263	147.160	0	0	3.3293	0
bij	-	-	313.832	-	609.88	17.3333
bji	9291.7021	8343.6055	2	381.5959	86	261.201
eij	-	-	-	550.16	-	-
eji	4983.1548	5855.2847	40.8184	23	723.8881	7
$\alpha$	-30.5804	-23.5386	0	0	0	0
	-12.0592	-22.1771	0	0	0	0
	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3

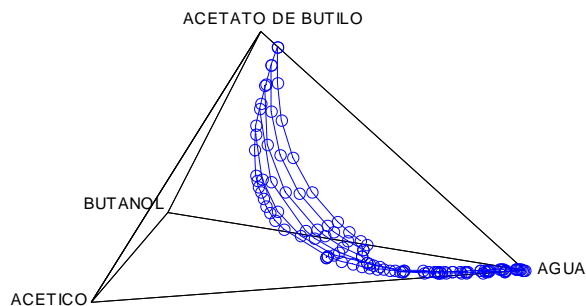


Figura 3.26. Equilibrio líquido-líquido para el sistema ácido acético - butanol - acetato de butilo – agua

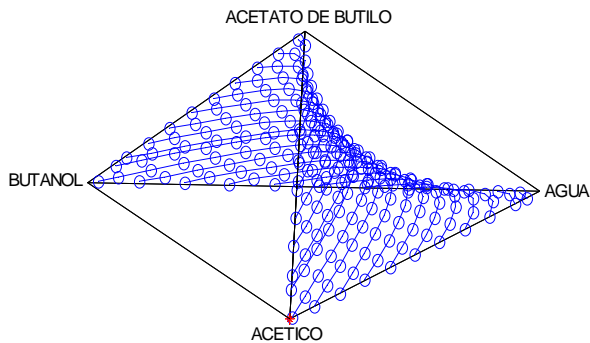


Figura 3.27. Equilibrio químico. Sistema: ácido acético +butanol ⇌ acetato de butilo +agua