

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Recuperación de ácidos orgánicos de mezclas acuosas
mediante adsorción en lecho móvil simulado (SMB)**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Dora Lucía Uribe Santos

Directores

José Antonio Delgado Dobladez
Vicente Ismael Águeda Maté

Madrid

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y DE MATERIALES



**RECUPERACIÓN DE ÁCIDOS ORGÁNICOS DE MEZCLAS ACUOSAS
MEDIANTE ADSORCIÓN EN LECHO MÓVIL SIMULADO (SMB)**

Memoria de la Tesis Doctoral presentada por

Dora Lucía Uribe Santos

Directores

José Antonio Delgado Dobladez

Vicente Ismael Águeda Maté

Madrid, 2021

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

Recuperación de ácidos orgánicos de mezclas acuosas mediante
adsorción en lecho móvil simulado (SMB)

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTORA

PRESENTADA POR

Dora Lucía Uribe Santos

DIRECTORES

José Antonio Delgado Dobladez

Vicente Ismael Águeda Maté

Agradecimientos

A Dios por darme sabiduría, entendimiento y fortaleza durante este largo camino.

A mis directores, José Antonio Delgado y Vicente Ismael Águeda que siempre se mostraron dispuestos a compartirme su conocimiento y amplia trayectoria en la investigación para que yo pudiera ir avanzando en el día a día. Gracias por su tiempo, apoyo, confianza e infinita paciencia.

A todos los profesores y compañeros de doctorado que conforman el grupo "*Catálisis y Procesos de Separación (CyPS)*", cada uno de ellos de una u otra manera aportaron en mi formación e hicieron que los días en la universidad fueran amenos.

A Diego, mi esposo, el amor de mi vida, por estar siempre ahí, por creer en mí y motivarme a luchar por mis objetivos.

Por supuesto, a mis padres Augusto y Dora, a mis hermanos Augusto y Gustavo y a mi sobrina Mariana, por su amor, dedicación y apoyo incondicional en cada momento de mi vida. Nada de esto hubiera sido posible sin ustedes, somos el mejor equipo.

Índice

1. RESUMEN/ABSTRACT	20
2. INTRODUCCIÓN	32
2.1. Ácidos orgánicos de baja masa molecular	32
2.1.1. Contexto	32
2.2. Ácido acético	34
2.2.1. Obtención del ácido acético.....	35
2.2.2. Separación y purificación del ácido acético	36
2.3. Ácido Succínico.....	37
2.3.1. Obtención del ácido succínico.....	38
2.3.2. Separación y purificación del ácido succínico	39
2.4. Ácido fórmico	41
2.4.1. Obtención del ácido fórmico.....	42
2.4.2. Separación y purificación del ácido fórmico	43
2.5. Ácido cítrico.....	44
2.5.1. Obtención del ácido cítrico	46
2.5.2. Separación y purificación del ácido cítrico.....	46
2.6. ADSORCIÓN: FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	50
2.6.1. Equilibrio de adsorción.....	51
2.6.1.1. Tipos de isothermas de adsorción.....	51
2.6.2. Modelos para describir el equilibrio de adsorción.....	54
2.6.2.1. Modelos de isothermas de adsorción de componentes puros.....	54
2.6.2.2. Modelos de isothermas de adsorción de mezclas	56
2.6.3. Modelado de la cinética de adsorción	57
2.6.4. Materiales Adsorbentes	60
2.7. Simulación SMB.....	68
2.8. OBJETIVOS	70
3. MATERIALES, INSTALACIÓN Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES	76
3.1. Materiales	76
3.1.1. Productos químicos.....	76
3.1.2. Adsorbente.....	77
3.1.2.1. Caracterización y acondicionamiento del adsorbente.....	78
3.1.2.1.1. Caracterización del adsorbente	78

3.1.2.1.2. Acondicionamiento del adsorbente	81
3.2. Técnicas de análisis	82
3.2.1. Medida de la concentración de NaCl	82
3.2.2. Medida de la fracción másica del ácido cítrico y ácido succínico	83
3.2.3. Medida de la fracción másica del ácido acético y ácido fórmico	84
3.2.4. Medida del contenido en agua	85
3.2.5. Determinación de la fracción másica del ácido succínico, fórmico, acético y glucosa de las mezclas multicomponente.....	86
3.2.6. Medida de la fracción másica del metanol	87
3.3. Instalación y procedimiento experimental	87
3.3.1. Experimentos de determinación del volumen muerto	88
3.3.2. Experimentos de adsorción en fase líquida en lecho fijo.....	89
3.3.3. Experimentos de desorción en fase líquida en lecho fijo.....	90
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	96
4.1. JUSTIFICACIÓN DEL PROCESO PROPUESTO.....	96
4.2. Determinación del volumen muerto de la instalación.....	97
4.3. ÁCIDO ACÉTICO	100
4.3.1. Curvas de rotura de la adsorción de ácido acético (AA) de mezclas acuosas sobre la resina Reillex® 425	100
4.3.2. Curvas de rotura de la desorción de ácido acético (AA) con metanol o agua como desorbentes.....	101
4.3.3. Capacidad de adsorción	102
4.3.4. Isotherma de adsorción.....	104
4.3.5. Modelo cinético teórico	106
4.3.6. Coeficiente de dispersión axial.....	108
4.3.7. Coeficientes de transferencia de materia en la adsorción.....	109
4.3.8. Validación del modelo dinámico de adsorción / desorción utilizando metanol o agua como desorbentes.....	110
4.3.9. Simulación SMB.....	113
4.3.10. Diseño y optimización de un proceso SMB para la separación de ácido acético de mezclas ácido acético-agua usando metanol como desorbente	116
4.3.11. Diseño y optimización de un proceso SMB para la separación de ácido acético de mezclas ácido acético-agua usando agua como desorbente.....	121
4.3.12. Recuperación del metanol de la corriente de extracto y refinado del proceso SMB optimizado, cuando el desorbente utilizado es el metanol.....	124
4.4. ÁCIDO SUCCÍNICO	128

4.4.1. Curvas de rotura de la adsorción de ácido succínico (AS) de mezclas acuosas sobre la resina Reillex® 425	128
4.4.2. Curvas de rotura de la desorción de ácido succínico (AS) con metanol como desorbente	129
4.4.3. Capacidad de adsorción	130
4.4.4. Isotherma de adsorción.....	130
4.4.5. Modelo cinético teórico	131
4.4.6. Coeficientes de transferencia de materia	132
4.4.7. Validación del modelo dinámico de adsorción / desorción con metanol como desorbente	133
4.4.8. Simulación SMB.....	134
4.4.9. Diseño y optimización de un proceso SMB para la separación de ácido succínico de mezclas ácido succínico-agua usando metanol como desorbente.	135
4.4.10. Recuperación del metanol de la corriente de extracto y refinado, cuando el desorbente utilizado es el metanol.....	138
4.5. ÁCIDO FÓRMICO.....	142
4.5.1. Curvas de rotura de la adsorción de ácido fórmico (AF) de mezclas acuosas sobre la resina Reillex® 425	142
4.5.2. Curvas de rotura de la desorción de ácido fórmico (AF) con metanol como desorbente	143
4.5.3. Capacidad de adsorción	143
4.5.4. Isotherma de adsorción.....	144
4.5.5. Modelo cinético teórico	145
4.5.6 Coeficientes de transferencia de materia	145
4.5.7. Validación del modelo dinámico de adsorción / desorción con metanol como desorbente	146
4.5.8. Simulación SMB.....	147
4.5.9. Diseño y optimización de un proceso SMB para la separación de ácido fórmico de mezclas ácido fórmico-agua usando metanol como desorbente	148
4.5.10. Recuperación del metanol de la corriente de extracto del proceso SMB optimizado, cuando el desorbente utilizado es el metanol	151
4.6 ÁCIDO CÍTRICO	154
4.6.1. Curvas de rotura de la adsorción de ácido cítrico (AC) de mezclas acuosas sobre la resina Reillex® 425	154
4.6.2. Capacidad de adsorción	155
4.6.1. Isotherma de adsorción.....	155
4.6.2. Modelo cinético teórico	156

4.6.2.1. Coeficientes de transferencia de materia	156
4.6.2.1.1. Validación del modelo dinámico de adsorción / desorción con metanol como desorbente	159
4.6.3. Simulación SMB.....	161
4.6.3.1. Diseño y optimización de un proceso SMB para la separación de ácido cítrico de mezclas ácido cítrico-agua usando metanol como desorbente.....	163
4.6.4. Purificación del ácido cítrico y recuperación del metanol de la corriente de extracto	167
4.7. Comparativa entre características físicas, químicas y de rendimiento de separación de los ácidos orgánicos en estudio	169
4.8. MEZCLAS.....	173
4.8.1. Experimentos de adsorción en fase líquida con mezclas multicomponente	173
4.8.2. Curvas de rotura multicomponente (mezclas).....	174
4.8.3. Validación del modelo dinámico de adsorción / desorción con metanol como desorbente	180
4.8.4. Simulación SMB.....	182
4.8.5. Diseño y optimización de un proceso SMB para la separación de ácido acético, ácido succínico y ácido fórmico de mezclas ácido acético-succínico-fórmico-glucosa-metanol-agua usando metanol como desorbente.	183
4.8.6. Propuesta para la recuperación del metanol y purificación de los ácidos (acético, succínico y fórmico) de la corriente de extracto del proceso SMB optimizado.....	187
4.9. Ventajas y desventajas del proceso SMB frente a los procesos convencionales para la recuperación de ácidos orgánicos de caldos de fermentación.....	188
5. CONCLUSIONES	196
6. TRABAJO A FUTURO	204
7. NOMENCLATURA.....	210
8. BIBLIOGRAFÍA	218

1. RESUMEN/ABSTRACT

1. RESUMEN/ABSTRACT

El trabajo que se presenta a continuación se ha llevado a cabo en el grupo de investigación “Catálisis y Procesos de Separación (CyPS)” en el Departamento de Ingeniería Química y de Materiales de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid.

La producción biotecnológica de ácidos orgánicos ocupa un lugar importante en la producción de productos químicos básicos, y representa una alternativa ambientalmente sostenible en comparación con la síntesis basada en materias primas no renovables como el petróleo. El aumento de la demanda de los ácidos orgánicos ha hecho que surja la necesidad de encontrar nuevas formas de aumentar el rendimiento de su producción biológica y el desarrollo de métodos de recuperación que hagan rentable el proceso.

Dentro de los ácidos orgánicos con amplia aplicación industrial y que serán objeto de estudio de la presente tesis están los ácidos acético, succínico, fórmico y cítrico. Todos ellos se pueden producir por vía fermentativa mediante el aprovechamiento de biomasa y residuos de diferentes actividades industriales. No obstante, la posterior separación del ácido orgánico del resto de compuestos del caldo representa un gran desafío para este tipo de producción, ya que esta etapa puede representar hasta más del 50% del coste del proceso global. Por esta razón se requiere el desarrollo de procesos de separación eficaces y económicamente rentables, que hagan de la producción biológica una opción viable.

En la presente investigación se utilizará la tecnología en Lecho Móvil Simulado, SMB, por sus siglas en inglés, un tipo de proceso cíclico de adsorción desarrollado en los años 60 por la empresa Universal Oil Products (UOP), en el que se simula el contacto a contracorriente de la fase líquida y el adsorbente mediante el cambio periódico de las posiciones de las corrientes líquidas de entrada y salida del sistema mediante el empleo de una válvula rotatoria. Resulta interesante el empleo de esta tecnología como método de separación considerando que este tipo de proceso ofrece una productividad hasta cinco

veces mayor y un consumo energético hasta diez veces menor en comparación con otros procesos de adsorción (Schultz y cols., 2013).

Por consiguiente, son dos los principales objetivos del presente estudio. El primero es el diseño y optimización de procesos utilizando la tecnología en Lecho Móvil Simulado (SMB), para la separación de mezclas ácido acético/agua, ácido succínico/agua, ácido fórmico/agua y ácido cítrico/agua. El segundo objetivo es el diseño y optimización de un proceso SMB para la separación de los ácidos acético, succínico y fórmico de una mezcla multicomponente. En ambos casos se ha utilizado la resina Reillex® 425 como adsorbente y metanol o agua (solo para el ácido acético) como desorbentes.

Para la consecución de los objetivos de modelado y optimización de este tipo de procesos de adsorción cíclica, se requiere la obtención previa de los parámetros cinéticos y de equilibrio mediante experimentación. Por lo que, se ha estudiado el equilibrio y la cinética de adsorción en fase líquida sobre el adsorbente indicado.

El trabajo se ha estructurado de la siguiente manera:

- Equilibrio y cinética de adsorción: se ha estudiado la cinética de adsorción en lecho fijo sobre la resina Reillex® 425 del ácido orgánico (acético, succínico, fórmico o cítrico) en disolución acuosa. Se han determinado las isotermas de adsorción de cada uno de los ácidos en fase líquida. Las isotermas de los cuatro ácidos orgánicos tienen la forma típica de una isoterma favorable. Además, como era de esperarse, los cuatro ácidos mostraron afinidad hacia la resina Reillex® 425, aunque el ácido orgánico con mayor afinidad es el ácido cítrico ($0.118 \text{ m}^3/\text{kg}_{\text{resina}}$), seguido por el ácido succínico ($0.032 \text{ m}^3/\text{kg}_{\text{resina}}$), ácido fórmico ($0.028 \text{ m}^3/\text{kg}_{\text{resina}}$) y, por último, el ácido acético ($0.005 \text{ m}^3/\text{kg}_{\text{resina}}$). Las isotermas se han introducido en el modelo cinético desarrollado, que supone que la transferencia de materia en las partículas de adsorbente se describe con el modelo de difusión homogénea en superficie (*Homogeneous Solid Diffusion Model*, *HSDM* por sus siglas en inglés). El modelo completo se ha implementado a su vez en un simulador de curvas de rotura, con el

1. Resumen/Abstract

que se han obtenido los parámetros cinéticos a partir de los datos experimentales.

También se ha estudiado la cinética de adsorción en lecho fijo sobre la resina Reillex® 425 de los ácidos acético, succínico y fórmico presentes en mezclas multicomponente. El modelo cinético implementado en el simulador de curvas de rotura utiliza los coeficientes de transferencia de materia ($k_{s,acético}$, $k_{s,succínico}$ y $k_{s,fórmico}$) y las capacidades máximas de adsorción ($q_{max-acético}$, $q_{max-succínico}$, $q_{max-fórmico}$) de los compuestos puros para determinar los parámetros de la isoterma de adsorción multicomponente mediante ajuste a las curvas experimentales. El orden de afinidad de los ácidos de la mezcla hacia la resina comercial es igual a la de las mezclas monocomponente.

- Simulaciones de procesos SMB: los parámetros de los modelos cinéticos que describen la adsorción-desorción en la columna también se han introducido en un simulador SMB para validar la separación de mezclas ácido acético/agua, ácido succínico/agua, ácido fórmico/agua y ácido cítrico/agua en primer lugar, y posteriormente se han utilizado para validar la separación de los ácidos acético, succínico y fórmico de una mezcla multicomponente. Se ha utilizado el método del *trazado de líneas de alimentación constante* y el método del *volumen de separación* para la optimización de los parámetros m_j (relaciones entre el flujo de líquido y sólido en cada sección del SMB). Los parámetros para evaluar el rendimiento de la separación son la pureza ($\geq 99\%$), la recuperación ($\geq 95\%$), la productividad de los ácidos (la mayor posible) y el consumo de desorbente (el menor posible). Tanto con las mezclas monocomponente como con las mezclas multicomponente se obtienen buenos rendimientos de la separación.

Por último, se han propuesto procesos de separación para la purificación del ácido orgánico (acético, succínico, fórmico o cítrico) y recuperación de metanol como desorbente de las corrientes de extracto y refinado de los procesos SMB optimizados de las mezclas monocomponente y multicomponente.

1. Resumen/Abstract

Para las corrientes de extracto de los procesos SMB optimizados de los ácidos acético y fórmico se proponen destilaciones a vacío, mientras que para las corrientes de extracto de los procesos SMB optimizados de los ácidos succínico y cítrico se han propuesto procesos de cristalización. En los cuatro casos, los procesos son eficaces. El ácido de alta pureza puede ser utilizado en la síntesis de nuevos productos y el metanol purificado puede ser reutilizado como desorbente.

En cuanto a las corrientes de refinado de los procesos SMB optimizados de los ácidos acético y succínico se han propuesto destilaciones a vacío para separar el metanol del resto de compuestos presentes en esas corrientes (agua con muy bajo contenido de ácido orgánico ($\leq 0.3\%$)). El metanol purificado se reutiliza como desorbente en el proceso SMB y las corrientes de fondo se devuelven a los caldos de fermentación. Por otro lado, las corrientes de refinado de los procesos SMB optimizados de los ácidos fórmico y cítrico no requieren de procesos de separación porque en su gran mayoría son agua ($\geq 98\%$) con un bajo contenido de ácido orgánico ($\leq 0.5\%$) y metanol ($\leq 1.115\%$). De esta manera, estas corrientes se pueden devolver a los caldos de fermentación puesto que esas concentraciones de metanol son toleradas por los microorganismos e inclusive pueden resultar beneficiosas, como en el caso del ácido cítrico, que actúa como agente estimulante en la producción del mismo.

1. ABSTRACT

The work presented below has been carried out in the research group "Catalysis and Separation Processes (CyPS)" in the Department of Chemical Engineering and Materials at the Faculty of Chemical Sciences of the Complutense University of Madrid.

Biotechnological production of organic acids occupies an important place in the production of basic chemicals products and represents an environmentally sustainable alternative in comparison to synthesis based on non-renewable raw materials such as petroleum. The increasing demand for organic acids has led to the need to find new ways to increase the yield of their biological production and the development of recovery methods that make the process cost-effective.

The organic acids with wide industrial application studied in this thesis are acetic, succinic, formic and citric acids. All of them can be produced by fermentation using biomass or residues from different industrial activities as raw materials. However, the subsequent separation of the organic acid from the rest of the compounds present in the broth represents a great challenge for this type of production, since this stage can represent more than 50% of the total cost of the overall process. For this reason, the development of efficient and economically profitable separation processes is required to make biological production a feasible option.

In the present investigation, the Simulated Moving Bed (SMB) technology will be used, a type of cyclic adsorption process developed in the 1960s by Universal Oil Products (UOP), in which the countercurrent movement of the liquid phase with the adsorbent is simulated by periodically changing the positions of the liquid streams inlet and outlet the system using a rotary valve. It is interesting to use this technology as a separation method considering that this type of process offers up to five times higher productivity and up to ten times lower energy consumption compared to other adsorption processes (Schultz et al., 2013).

Therefore, there are two main objectives of this study. The first is the design and optimization of processes using Simulated Moving Bed (SMB) technology for the separation of acetic acid/water, succinic acid/water, formic acid/water and citric

acid/water mixtures. The second objective is the design and optimization of a SMB process for the separation of acetic, succinic and formic acids from multicomponent mixture. In both cases, Reillex® 425 resin has been used as adsorbent and methanol or water (only for acetic acid) as desorbents.

In order to achieve the objectives of modeling and optimizing this type of cyclic adsorption process, it is necessary to obtain the kinetic and equilibrium parameters by experimentation. Therefore, the equilibrium and kinetics of adsorption in liquid phase have been studied on the adsorbent indicated.

The work has been structured as follows:

- Adsorption equilibrium and kinetics: the kinetic of adsorption of organic acid (acetic, succinic, formic or citric) in aqueous solutions on Reillex® 425 resin in a fixed bed has been studied. The adsorption isotherms of each acid in liquid phase are determined. The isotherms of four organic acids have the typical shape of a favorable isotherm. Furthermore, as expected, all four acids showed affinity towards Reillex® 425 resin, although the organic acid with the highest affinity is citric acid ($0.118 \text{ m}^3/\text{kg}_{\text{resin}}$), followed by succinic acid ($0.032 \text{ m}^3/\text{kg}_{\text{resin}}$), formic acid ($0.028 \text{ m}^3/\text{kg}_{\text{resin}}$) and lastly, the acetic acid ($0.005 \text{ m}^3/\text{kg}_{\text{resin}}$). The isotherms have been introduced in the kinetic model developed, which assumes that the mass transfer in the adsorbent particles is described by *the Homogeneous Solid Diffusion Model* (HSDM). The complete model has been implemented in a breakthrough curve simulator, with which the kinetic parameters have been obtained from the experimental data.

The fixed bed adsorption kinetics of acetic, succinic and formic acids present in multicomponent mixtures on Reillex® 425 resin has also been studied. The complete model implemented in the breakthrough curves simulator uses the mass transfer coefficients ($k_{s,\text{acetic-acid}}$, $k_{s,\text{succinic-acid}}$ and $k_{s,\text{formic-acid}}$) and the maximum adsorption capacities ($q_{\text{max-acetic}}$, $q_{\text{max-succinic}}$, $q_{\text{max-formic}}$) of the pure compounds to determine the parameters of the adsorption multicomponent isotherm by fitting to the experimental curves. The order of affinity of the acids in the mixture towards the commercial resin is the same as that in the monocomponent mixtures.

- SMB process simulations: the kinetic parameters obtained from the models describing the adsorption-desorption were also implemented in a SMB simulator to validate the separation of acetic acid/water, succinic acid/water, formic acid/water and citric acid/water mixtures first and then used to validate the separation of acetic, succinic and formic acids from multicomponent mixture. The *constant feed lines tracing* method and the *separation volume* method were used to optimize the m_i parameters (ratios between liquid and solid flow in each section of the SMB). The parameters to evaluate the separation performance are purity ($\geq 99\%$), recovery ($\geq 95\%$), productivity of the acid(s) (highest possible) and desorbent consumption (lowest possible). Good separation performances are obtained with both monocomponent and multicomponent mixtures.

Finally, separation processes have been proposed for the purification of organic acid (acetic, succinic, formic and citric) and methanol as desorbent from the extract and raffinate streams of optimized SMB processes from monocomponent and multicomponent mixtures.

For extract streams of the optimized SMB processes of the acetic and formic acids, vacuum distillations are proposed, while for the extract streams of the optimized SMB processes of succinic and citric acids, crystallization processes have been proposed. In all four cases, the processes are efficient, the high purity acid can be used in the synthesis of new products and the purified methanol can be reused as a desorbent.

As for raffinate streams of the optimized SMB processes of acetic and succinic acids, vacuum distillations have been proposed to separate methanol from the rest of the compounds present in these streams (water with very low organic acid content ($\leq 0.3\%$)). The purified methanol is reused as desorbent in the SMB processes and the bottom streams are returned to fermentation broths. On the other hand, raffinate streams from the optimized SMB processes of formic and citric acids do not require separation processes, because they are mostly water ($\geq 98\%$) with a low content of organic acid ($\leq 0.5\%$) and methanol ($\leq 1.115\%$). In this way, these streams can be returned to the fermentation broths since these methanol concentrations are tolerated by the microorganisms and may even be

1. Resumen/Abstract

beneficial, as in the case of citric acid, which acts as a stimulating agent in the production of citric acid.

2. INTRODUCCIÓN

2. INTRODUCCIÓN

2.1. Ácidos orgánicos de baja masa molecular

2.1.1. Contexto

Hoy en día, varios países están produciendo y evaluando el potencial de las sustancias químicas de base biológica debido a la creciente preocupación mundial por el cambio climático, la implementación y reforma de la legislación orientada a la protección del medio ambiente y a los elevados costes de los productos petroquímicos. Esto ha instado a los investigadores de todo el mundo a desarrollar métodos de producción para la obtención de productos químicos de importancia industrial a partir de recursos renovables y respetuosos con el medio ambiente (Saxena y cols., 2017).

En los últimos años, dado el enorme potencial de mercado de los ácidos orgánicos, la producción biotecnológica de los mismos se ha visto estimulada y ha ocupado un importante lugar en la elaboración de productos químicos básicos. El cambio de modelo productivo en la industria química representa otra gran oportunidad en los mercados existentes basados en fuentes no renovables como el petróleo. Por ende, se están estudiando procesos sostenibles que se basan en el desarrollo de estrategias eficientes y en el aprovechamiento de biomasa, residuos y subproductos de la actividad de distintos sectores industriales (Yang, 2017).

Los ácidos orgánicos son aquellos compuestos que tienen al menos un grupo carboxilo en su estructura. Se obtienen como producto final, como componentes intermedios de un ciclo bioquímico determinado o en procesos químicos. Generalmente, estos ácidos se producen a través de la degradación bioquímica de productos agrícolas y alimenticios (ej. desechos lignocelulósicos agroindustriales), o como producto de procesos petroquímicos.

En la actualidad la fermentación es una técnica que permite obtener altas concentraciones del producto mediante el uso de sustratos alternativos, que ofrecen ventajas desde el punto de vista de la gestión de los residuos agrícolas, dando lugar a procesos de bajo coste y además respetuosos con el medio ambiente. El ácido acético, el ácido succínico, el ácido fórmico y el ácido cítrico

2. Introducción

son algunos de los ácidos orgánicos que se utilizan ampliamente en diversas industrias y que pueden ser producidos por procesos fermentativos. Pueden servir como valiosas plataformas de carbono para la síntesis de una gran variedad de sustancias que actualmente se producen mediante síntesis química utilizando materiales de partida derivados del petróleo (Vandenberghe y cols., 2018). Por lo anterior y considerando el aumento de la demanda de ácidos orgánicos, existe la necesidad de encontrar formas de aumentar el rendimiento de su producción biológica y de desarrollar procesos eficientes y económicamente competitivos que permitan recuperar los ácidos del caldo.

Es por ello, que el presente trabajo estudia en primer lugar la separación de las mezclas ácido acético-agua, ácido succínico-agua, ácido fórmico-agua y ácido cítrico-agua y posteriormente la separación de los ácidos acético, succínico y fórmico de una mezcla multicomponente mediante ciclos de adsorción/desorción en lecho móvil simulado (Simulated Moving Bed, SMB, por sus siglas en inglés). En todos los experimentos se ha utilizado la resina comercial Reillex® 425 como adsorbente y metanol o agua (solo en el caso del ácido acético) como desorbentes. Un proceso SMB está constituido por una serie de lechos de adsorbente conectados en un circuito cerrado. El proceso simula el movimiento del sólido adsorbente en contracorriente con el líquido, cambiando periódicamente las posiciones de entrada y salida de las corrientes, haciendo que aumente la eficacia del proceso (Rodrigues y cols., 2015).

Se ha visto en trabajos previos en bibliografía sobre la adsorción de ácidos orgánicos que mayormente solo se estudia la etapa de adsorción y no se realiza el diseño completo del proceso que incluye la regeneración del desorbente y la purificación del producto. Por eso, en este trabajo se diseñaron procesos de separación posteriores a la adsorción/desorción para las corrientes de extracto y/o refinado del proceso SMB optimizado de mezclas monocomponente y multicomponente, cuando se utilizaba metanol como desorbente. De modo que el desorbente recuperado (metanol) podría ser reutilizado en los procesos SMB y el ácido orgánico de alta pureza podría ser empleado en la síntesis de otro producto.

2.2. Ácido acético

El ácido acético, también llamado ácido metilcarboxílico o ácido etanoico y cuya estructura molecular se muestra en la Figura 2.1 es el segundo ácido orgánico más simple después del ácido fórmico. Se produce de forma natural en los tejidos vegetales y animales. Hoy en día, este ácido orgánico es uno de los más importantes a nivel industrial. Se encuentra dentro del listado de sustancias específicas consideradas como seguras por la agencia de Alimentos y Fármacos de Estados Unidos (Food and Drug Administration, FDA). La demanda mundial oscila alrededor de las 13 Mt/a (Vidra y cols., 2018). Las propiedades físicas y químicas del ácido acético se resumen en la Tabla 2.1.

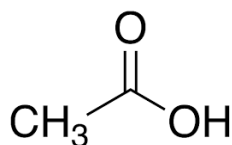


Figura 2.1. Estructura química del ácido acético.

Tabla 2.1. Propiedades físicas y químicas del ácido acético.

Propiedad	Unidades	Valor
Masa molecular	kg / kmol	60.052
Temperatura de fusión	°C	17
Temperatura de ebullición	°C	118
Densidad	kg m ⁻³	1049
Solubilidad en H ₂ O		SOLUBLE
Constante de ionización		
pKa ₁	-	4.76

Dada su versatilidad, se utiliza ampliamente como materia prima en diversos procesos industriales para producir otros productos valiosos. El mayor uso de ácido acético se da en la producción de acetato de vinilo que se emplea en la formulación de plásticos de vinilo, adhesivos, acabados textiles y pinturas de látex (Shi y cols., 2005), así como en la producción de anhídrido acético y ésteres. El anhídrido acético se utiliza para la producción de acetato de celulosa,

2. Introducción

productos farmacéuticos y plastificantes. Los ésteres del ácido acético son populares como solventes o saborizantes artificiales. En la industria alimentaria, el ácido acético se emplea en la producción de alimentos como conservante (E260) y como potenciador de sabor. Por tal razón, se añade y analiza en una gran variedad de alimentos como cerveza, pan, productos lácteos, entre otros (Patil y Kulkarni, 2014).

2.2.1. Obtención del ácido acético

El ácido acético puede ser sintetizado por dos vías:

Síntesis química:

La ruta más utilizada para la síntesis química de ácido acético es la carbonilación con metanol. El metanol en presencia de un catalizador carbonílico a base de rodio, reacciona con el monóxido de carbono produciendo ácido acético en los rangos de temperatura y presión de 150 – 200 °C y 30 – 50 Bar, respectivamente. Otro proceso de producción de ácido acético es a partir del acetaldehído un derivado del petróleo. El acetaldehído se oxida a ácido acético en presencia de catalizadores metálicos como el cobalto o cromo, a una temperatura de 150 °C y 55 Bar de presión. El rendimiento que se obtiene con este proceso es del 95% aproximadamente, aunque también se producen subproductos importantes como el acetato de etilo, el ácido fórmico y el formaldehído. Otro de los métodos empleados para la producción de ácido acético es la oxidación parcial de etano a ácido acético sobre catalizadores basados en molibdeno-vanadio, a temperaturas entre 220 y 300 °C y presiones que oscilan entre los 12 y 15 Bar. (Agreda y Zoeller, 1993; Weissermel y Arpe, 2008; Pal y Nayak 2017).

Síntesis biológica:

La vía fermentativa para la producción de ácido acético tiene el potencial de utilizar fuentes de carbono renovables. Puede ser producido a través de la fermentación de etanol, azúcar, biomasa o carbohidratos por acción del *Acetobacter* y *Gluconobacter*. La concentración de ácido acético en los caldos de fermentación típicos puede variar en un amplio intervalo, pero por lo general es inferior al 10 % en peso (Urbas, 1983; Xu y cols., 1999; Vidra y Nemeth, 2018).

2.2.2. Separación y purificación del ácido acético

Resulta interesante el estudio de la separación de las mezclas ácido acético-agua, ya que el ácido acético biológico presente en el caldo de fermentación se obtiene diluido en agua (Urbas, 1983). Por lo tanto, la recuperación y purificación de este ácido de los caldos de fermentación constituye una parte importante de los costos de producción, que podría representar más del 50% del coste total de la producción biológica de ácido acético (Li y cols., 2019).

Entre los distintos procesos que se han estudiado se encuentra la destilación reactiva, precipitación, membranas, extracción líquido-líquido y la adsorción (López-Garzón y Straathof, 2014; Patil y Kulkarni, 2014). La destilación y la precipitación son los métodos industriales más convencionales, pero poco amigables con el medio ambiente, pues se requiere un elevado consumo de energía en el caso de la destilación y altos consumos de cal, ácido sulfúrico y producción de lodos de sulfato de calcio como residuo, en el caso de la precipitación (Patil y Kulkarni, 2014).

Son varios los autores que han propuesto diferentes procesos basados en la adsorción de ácido acético sobre diferentes adsorbentes como alternativa a los métodos anteriormente mencionados. Dina y cols., 2012, utilizaron carbón activado elaborado a partir de mazorcas de maíz para la adsorción de ácido acético a diferentes concentraciones. Ozcan y cols., 2013, emplearon nanotubos de carbono multipared para la separación de ácido acético de soluciones diluidas. Zhang y cols., 2015, usaron diferentes zeolitas para la separación de ácido acético de soluciones diluidas, además evaluaron los parámetros de equilibrio, cinéticos y termodinámicos del sistema, aplicables para el diseño del sistema de recuperación de ácido acético diluido residual. También, Cloete y Marais, 1995, estudiaron la recuperación de ácido acético de una corriente muy diluida proveniente de un complejo petroquímico, utilizando resinas de intercambio iónico débilmente básicas como: Duolite A-368 y Duolite A-378 y de base intermedia como Duolite A-379.

2.3. Ácido Succínico

El ácido succínico o ácido butanodioico, es un ácido dicarboxílico de cuatro carbonos y cuya estructura molecular se muestra en la Figura 2.2. Este ácido es un intermediario del ciclo del ácido tricarboxílico (TCA) y uno de los productos finales de fermentación del metabolismo anaerobio (Hu y cols., 2004; Song y Lee, 2006). El ácido succínico puro es sólido a temperatura ambiente (Peng y cols., 2001; Riiipinen y cols., 2006). Aparece en la lista de sustancias específicas reconocidas como seguras por la FDA. Este ácido orgánico es sintetizado por animales, plantas y microorganismos (Vaghela y cols., 2002; Song y Lee; 2006). Las propiedades físicas y químicas del ácido succínico se resumen en la Tabla 2.2.

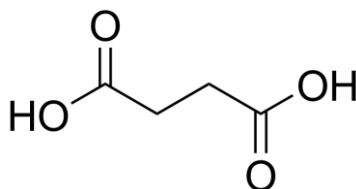


Figura 2.2. Estructura química del ácido succínico (Saxena y cols., 2017).

Tabla 2.2. Propiedades físicas y químicas del ácido succínico.

Propiedad	Unidades	Valor
Masa molecular	kg / kmol	118.09
Temperatura de fusión	°C	185-187
Temperatura de ebullición	°C	235
Densidad	kg m ⁻³	1560
Solubilidad en H ₂ O		PARCIALMENTE SOLUBLE
Constante de ionización		
pKa ₁	-	4.2
pKa ₂	-	5.6

Hoy en día, el ácido succínico tiene múltiples aplicaciones y es un compuesto que sirve como precursor o material de partida para la producción de muchos productos de importancia industrial, incluidos los surfactantes, detergentes,

2. Introducción

potenciador de sabor, agente del control del pH, polímeros biodegradables, aditivos alimentarios, fungicidas y herbicidas. También se utiliza como material de partida para una serie de productos químicos como el ácido adípico, la *N*-metilpirrolidinona, la 2-pirrolidinona, sales de succinato, 1,4-butanediol, anhídrido maleico, tetrahidrofurano y γ -butirolactona, los cuales se emplean en la industria farmacéutica. Este importante ácido orgánico, también se utiliza como regulador del crecimiento de las plantas. Una de las últimas aplicaciones del ácido succínico está en la producción de nuevos plásticos biodegradables, por esterificación del ácido succínico con 1,4-butanodiol (Agarwal y cols., 2007; Corona-González y cols., 2010; Lee y cols., 2000; Lee y cols., 2002; Song y Lee, 2006; Zeikus y cols., 1999).

2.3.1. Obtención del ácido succínico

En la actualidad, el ácido succínico puede ser sintetizado de dos maneras:

Síntesis química:

Tradicionalmente, el ácido succínico se fabrica por oxidación de *n*-butano o benceno a anhídrido maleico seguido de hidratación a ácido maleico, que se convierte en ácido succínico por hidrogenación. Durante la hidrogenación del ácido maleico, el ácido succínico producido es impuro y necesita pasos de purificación más extensos y a veces complejos para obtener un producto comercialmente aceptable. Varias empresas han desarrollado la tecnología de hidrogenación para la conversión de anhídrido maleico a anhídrido succínico (Zeikus y cols., 1999).

Síntesis biológica:

El creciente interés por la producción de ácido succínico “verde” a partir de recursos renovables se ha incrementado. Se han venido realizando investigaciones para desarrollar una ruta sostenible basada en la fermentación a través de la selección acertada de especies de bacterias. Actualmente, los productores de ácido succínico de alta eficiencia son *Actinobacillus succinogenes*, *Anaerobiospirillum succiniciproducens* (Lee y cols., 2000,2008; Guettler y cols., 1996), *Mannheimia succiniciproducens* (Lee y cols., 2002),

2. Introducción

Saccharomyces cerevisiae (Raab y cols., 2010) *Basfia succiniciproducens* (Babaei y cols., 2019), algunas levaduras modificadas y *Escherichia coli* (Blankschien y cols., 2010). Se han utilizado diversos sustratos para la producción de ácido succínico como el azúcar, el glicerol (subproducto en el proceso de fabricación de biodiesel) y la biomasa de desecho (ej. residuo de la industria de palma) (Law y cols., 2019; Cheng y cols., 2012; Galaction y cols., 2016). Es importante mencionar, que son varias las empresas que en la actualidad comercializan ácido succínico de base biológica. Una de ellas es Bioamber, una empresa canadiense de productos químicos sostenibles que está empleando *Pichia kudriavzevii* modificado para la producción de ácido succínico y ha estado operando una planta con capacidad de 30.000 toneladas/año desde el 2014. La empresa GC Innovation America (antigua Myriant) que desarrolla productos químicos innovadores, emplea una cepa de *Escherichia coli* para la producción de ácido succínico y opera una planta de capacidad 15.000 toneladas/año desde el año 2013. Asimismo, Reverdia en su planta en Cassano-Italia con capacidad de 10.000 toneladas/año emplea una cepa de *Saccharomyces cerevisiae* modificada para la producción de ácido succínico (Ahn y cols., 2016; Choi y cols., 2015).

Tras la fermentación, el caldo contiene típicamente una concentración de ácido succínico de hasta un 5% (Davison y cols., 2004; Prochaska y cols., 2018). Además, durante la fermentación se forman muchos subproductos no deseados como el ácido acético, ácido fórmico, ácido láctico con propiedades fisicoquímicas similares al ácido succínico que afectan el proceso de separación y a la pureza del producto final (Wang y cols., 2012; Sosa y cols., 2016).

2.3.2. Separación y purificación del ácido succínico

La extracción y purificación del ácido succínico del caldo de fermentación es uno de los mayores problemas a los que se enfrentan los investigadores. En la última década se han propuesto diversas tecnologías de separación y recuperación, que en general representan entre el 50 y el 80% del coste total de producción de ácido succínico (Luque y cols., 2009; Song y cols., 2007).

2. Introducción

El método más tradicional para aislar el ácido succínico de los caldos de fermentación es su precipitación empleando Ca(OH)_2 o CaCO_3 , y su posterior recuperación con ácido sulfúrico. Sin embargo, se produce una gran cantidad de sulfato de calcio dentro de este proceso, que debe ser gestionado y sobrepasa los beneficios de este proceso (Kurzrock y Weuster-Botz, 2010; López-Garzón y Straathof, 2014).

Otras técnicas propuestas para la separación del ácido succínico de soluciones acuosas son la extracción líquido-líquido, la extracción reactiva, la ultrafiltración, la electrodiálisis de membrana bipolar y la ósmosis inversa. Sin embargo, los obstáculos técnicos a los que se enfrentan los procesos de purificación como la eliminación de células e impurezas similares a las de las proteínas, la poca selectividad para separar el ácido succínico de otros ácidos presentes en los caldos y la purificación del ácido libre hasta alcanzar la pureza requerida, hace que se propongan y desarrollen nuevos métodos eficientes y económicamente viables para la purificación del ácido succínico (Prochaska y cols., 2018; Hu y cols., 2004; Kim y cols., 2004; Song y cols., 2007; Datta, 1992; Datta, y cols., 1992).

La recuperación de ácido succínico de caldos de fermentación mediante adsorción, como alternativa a los métodos previamente mencionados, ha sido estudiada por algunos autores. Li y cols 2009, estudiaron la separación del ácido succínico de mezclas modelo y caldos de fermentación empleando resinas de intercambio aniónico débil alcalinas. Davidson y cols., 2004, probaron más de 25 absorbentes para la adsorción de ácido succínico de soluciones acuosas, entre los que se encontraban polímeros de base débil (XUS 40285), bases débiles (XUS 40091), bases débiles reticuladas (IRA - 93), pellets de silicalita (tamiz molecular hidrofóbico con aglutinante), entre otros. Li y cols., 2008, investigaron una resina alcalina de intercambio de aniones (NERCB 04) para la separación in situ del ácido succínico del caldo de fermentación.

2.4. Ácido fórmico

El ácido fórmico, también denominado ácido metanoico o ácido carboxílico de hidrógeno, es un ácido orgánico de un solo átomo de carbono y por lo tanto el más simple de los ácidos orgánicos (Figura 2.3). Se produce de forma natural en algunos insectos y está contenido en el estado de ácido libre en una serie de plantas. Es incoloro, de baja toxicidad y fácil de transportar y almacenar a temperatura ambiente. La FDA ha considerado esta sustancia como segura para su uso en el envasado de alimentos. Las propiedades físicas y químicas del ácido fórmico se resumen en la Tabla 2.3.

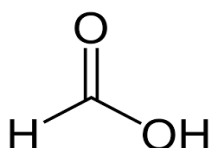


Figura 2.3. Estructura química del ácido fórmico.

Tabla 2.3. Propiedades físicas y químicas del ácido fórmico.

Propiedad	Unidades	Valor
Masa molecular	kg / kmol	46.03
Temperatura de fusión	°C	8.3
Temperatura de ebullición	°C	101
Densidad	kg m ⁻³	1220
Solubilidad en H ₂ O		SOLUBLE
Constante de ionización		
pKa ₁	-	3.74

El ácido fórmico ha sido reconocido como uno de los productos químicos orgánicos de gran utilidad desde el punto de vista industrial. Debido a la gran variedad de valiosas aplicaciones, la demanda industrial de ácido fórmico ha ido en aumento. Se utiliza como componente del papel y el cartón utilizados para el envasado de alimentos. El ácido fórmico en concentraciones bajas tiene un efecto bactericida y fungicida, lo que permite utilizarlo como conservante

2. Introducción

alimentario. Puede utilizarse como reactivo químico en el teñido y acabado de textiles, productos químicos antibacterianos y desinfectantes, curtientes para el cuero y un tipo de anticongelante de carreteras respetuoso con el medio ambiente. Además, puede utilizarse en la producción de derivados del ácido fórmico, como sales de formiato o ésteres, para diversas aplicaciones. Cabe resaltar, que el ácido fórmico tiene la potencialidad de alimentar celdas de combustible para la generación de electricidad para automóviles (Jin y cols 2008; Lu y cols., 2011; Guettler y cols., 1996). También gracias a su alta estabilidad química a temperatura ambiente ha sido considerado como un prometedor material de almacenamiento de hidrógeno y fuente de hidrógeno para la conversión de biomasa (Valentini y cols., 2019).

2.4.1. Obtención del ácido fórmico

Existen varias rutas disponibles para la producción de ácido fórmico en la literatura, entre las que se destacan:

Síntesis química:

La principal vía para la síntesis de ácido fórmico se basa en un proceso a elevada presión y gran consumo de energía, que consiste en la carbonilación del metanol con CO para generar formiato de metilo a elevada presión y la posterior hidrólisis del formiato de metilo generado, para producir ácido fórmico y regenerar el metanol. El mercado actual está dominado por esta vía, con la que se sintetiza el 90% del ácido fórmico del mundo (Hietala y cols., 2016)

Síntesis biológica:

La ruta biotecnológica más destacada es la de la fermentación de glucosa basada en bacterias de la especie *Actinobacillus*. También se registraron estudios de la producción de ácido fórmico a partir de la fermentación de glicerina por acción de las *bacteriaceas* (Moscoso, 1946). La viabilidad económica de estos procesos depende del desarrollo de un proceso altamente eficaz a gran escala para la separación y purificación del ácido fórmico (producto principal) de los ácidos acético y succínico (productos secundarios) (Guettler y cols., 1996;

Kang y Chang, 2005). Tras la fermentación, el caldo contiene normalmente una concentración de ácido fórmico de hasta un 3% (Glassner y Datta, 1992; Li y cols., 2010; Song y cols., 2007; Cheng y cols., 2012).

2.4.2. Separación y purificación del ácido fórmico

Los métodos de recuperación que utilizan agentes separadores, tales como adsorbentes que son selectivos hacia el ácido fórmico resultan atractivos. Las características principales e importantes de estos adsorbentes sólidos son la alta capacidad de adsorción para el ácido, una alta selectividad hacia el ácido en comparación con el agua y el sustrato, la regeneración del adsorbente, la configuración del proceso y la biocompatibilidad con los microorganismos. La adsorción o el intercambio iónico son tecnologías adecuadas. La adsorción sobre la resina de intercambio iónico tiene la ventaja de que puede acoplarse al proceso de fermentación (Tung y King, 1994; Husson y King, 1999).

En la bibliografía hay estudios sobre la recuperación de ácido fórmico de caldos de fermentación mediante adsorción. Uslu, 2009, estudió la adsorción de ácido fórmico a partir de una solución acuosa utilizando un adsorbente débilmente básico (Amberlite IRA-67) a tres temperaturas diferentes (298 K, 318 K y 328 K). Zeidan y Marti, 2019, estudiaron la separación de ácido fórmico de soluciones acuosas con dos resinas de intercambio aniónico de base débil, Amberlite IRA-96 y Lewatit MP-64. Los resultados mostraron que Lewatit MP-64 era más eficaz en el rango de los parámetros estudiados. Medeiros y Soares, 2020, evaluaron la eficacia de las hidrotalcitas compuestas por 30, 63 o 70% de MgO en la eliminación de ácido fórmico y ácido acético de una solución acuosa. Las hidrotalcitas calcinadas compuestas por 70 y 63% de MgO (MG70c y MG63c) tuvieron el mejor rendimiento cinético, eliminando 97% del ácido fórmico y 91% del ácido acético. Oba y adekola, 2018, estudiaron la capacidad de adsorción del carbón activo elaborado a partir vainas de *moringa oleifera* (MP- AC) para la eliminación de ácido acético y ácido fórmico de una solución acuosa. De acuerdo con los resultados obtenidos, determinaron que el MP- AC es un adsorbente prometedor que puede reemplazar al carbón activo comercial para tratar aguas residuales.

2.5. Ácido cítrico

El ácido cítrico, también conocido como (ácido 2-hidroxi-propano-1,2,3-tricarboxílico), es un ácido débil con tres grupos carboxilo por lo que puede experimentar una, dos o tres disociaciones, en función del pH (Kulprathipanja, 1990) (Figura 2.4). Es un ácido orgánico de origen natural, presente en pequeñas cantidades en la mayoría de los organismos, ya que es un compuesto intermedio del ciclo del ácido tricarboxílico o ciclo de Krebs (Kirk y Othmer, 1993; Dhillon y cols., 2011). En su estado anhidro, que es el de mayor interés comercial, es un sólido a temperatura ambiente que puede estar en forma de cristales o polvo (Kirk y Othmer, 1993). Es considerada una sustancia inocua por el Comité de Expertos en Aditivos Alimentarios de la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) y la organización mundial de la salud (OMS). Además, está aceptado como GRAS (generalmente reconocido como seguro) por la FDA, lo que impulsa su empleo en las industrias alimentaria y farmacéutica (Dhillon y cols., 2011; Angumeenal y Venkappayya, 2013). Las propiedades físicas y químicas del ácido cítrico anhidro se muestran en la Tabla 2.4.

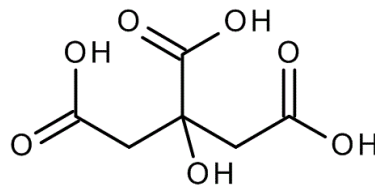


Figura 2.4. Estructura química del ácido cítrico (Kirk y Othmer, 1993).

2. Introducción

Tabla 2.4. Propiedades físicas del ácido cítrico anhidro.

Propiedad	Unidades	Valor
Masa molecular	kg / kmol	192.13
Temperatura de fusión	°C	156
Temperatura de ebullición	°C	310
Densidad	kg m ⁻³	1665
Solubilidad en H ₂ O		PARCIALMENTE SOLUBLE
Constante de ionización		
pKa1	-	3.13
pKa2	-	4.74
pKa3	-	5.40

Es uno de los ácidos orgánicos de mayor importancia a nivel industrial dada su versatilidad. El mercado del ácido cítrico se encuentra en continua expansión debido a la creciente demanda por su funcionalidad y su aceptabilidad ambiental: es biodegradable, biocompatible, no tóxico, ampliamente disponible y económico (Kirk y Othmer, 1993; Angumeenal y Venkappayya, 2013). Su principal consumidor es la industria alimentaria (70%), que incluye las bebidas, seguido de la industria farmacéutica, los detergentes y cosméticos y la agricultura. Otras aplicaciones industriales, aunque en menor medida, son: la limpieza de metales, la purificación de agua, como agente quelante para formar complejos con iones metálicos multivalentes, como agente dispersante para estabilizar emulsiones y sistemas multifásicos y como conservante (Kirk y Othmer, 1993; Dhillon y cols., 2011; Soccol y cols., 2006; Anastassiadis y cols., 2008; Berovic y Legisa, 2007). Además, está tomando importancia su uso en la síntesis de polímeros biocompatibles que prometen grandes aplicaciones biomédicas (Dhillon y cols., 2011).

2.5.1. Obtención del ácido cítrico

En la actualidad, el 99% de ácido cítrico producido en el mundo se obtiene mediante procesos fermentativos (Kuforiji y cols., 2010). Se estima que de ese 99% el 80% se obtiene por el método de fermentación sumergida (Vandenberghe y cols., 2004; Leangon, y cols., 2000; Kumar y cols., 2003) a base de almidón/sacarosa (melazas) (especialmente de subproductos de la industria azucarera) por el hongo filamentoso *Aspergillus niger*, debido a la elevada productividad de ácido cítrico a bajo pH sin la secreción de subproductos tóxicos (Jianlong, 2000; Vandenberghe, 2000; Leniask y cols., 2002; Schuster y cols., 2002). Existen otros hongos, levaduras y bacterias además de *Aspergillus Niger* capaces de sintetizar ácido cítrico. No obstante, este hongo es fácilmente manipulable, fermenta gran variedad de sustratos y tiene un alto rendimiento de producción, lo que hace que sea el más empleado (Kirk y Othmer, 1993; Dhillon y cols., 2011; Angumeenal y Venkappayya, 2013; Grewal y Kalra, 1995). Además, se han utilizado otros residuos agroindustriales y subproductos como fuentes de carbono para la fermentación sumergida de ácido cítrico (Jianlong, 2000; Mourya y Jauhri, 2000; Vandenberghe y cols., 2000; Ambati y Ayyanna, 2001; Rivas y cols., 2008). La bioproducción de ácido cítrico puede dividirse en tres etapas: la preparación e inoculación del caldo de fermentación, la fermentación y la recuperación/purificación del producto.

Tras la fermentación, se obtiene una disolución o caldo de fermentación que contiene un 10 - 15% de ácido cítrico, junto con biomasa y otras impurezas, como sales minerales, proteínas, aminoácidos, carbohidratos y otros ácidos orgánicos en menor proporción (Anastassiadis y cols., 2008; Pazouki y Panda, 1998; Kulprathipanja, 2007; McQuigg y cols., 2000).

2.5.2. Separación y purificación del ácido cítrico

Independientemente del método de recuperación que se vaya a utilizar, el caldo de fermentación debe someterse a un pretratamiento para eliminar la biomasa y la materia en suspensión. Ese tratamiento consiste básicamente en una filtración del caldo (Kirk y Othmer, 1993; Soccol y cols., 2006; Berovic y Legisa, 2007;

2. Introducción

Kristiansen y cols., 2002). Luego de esta etapa, se obtiene un caldo compuesto principalmente por ácido cítrico, oxálico y glucónico disueltos en agua, aparte de la glucosa que no haya sido fermentada. Los ácidos oxálico y glucónico son los principales productos, aparte del ácido cítrico, excretados por *Aspergillus Niger* durante el ciclo de Krebs (Kristiansen y cols., 2002). La acidificación del medio, que tiene lugar durante la fermentación, minimiza la formación de estos subproductos, de forma que optimizando el pH (1.5 - 1.7) es posible inhibir prácticamente su formación (Max y cols., 2010; Dhillon y cols., 2011; Soccol y cols., 2006; Anastassiadis y cols., 2008). La glucosa que ha quedado sin fermentar, teniendo en cuenta que el rendimiento de la fermentación es del 80 - 90%, será el principal subproducto presente en el caldo de fermentación (Max y cols., 2010).

La recuperación de ácido cítrico se puede llevar a cabo, principalmente mediante métodos de precipitación, extracción y adsorción. En los últimos años se están desarrollando técnicas más sofisticadas, como la electrodiálisis, la ultra y nanofiltración, o las membranas líquidas, que prometen ser alternativas reales en un futuro (Dhillon y cols., 2011; Soccol y cols., 2006; Kristiansen y cols., 2002; McQuigg y cols., 2000). Dentro de los métodos más utilizados se encuentran:

Precipitación:

El método convencional de recuperación de ácido cítrico es su precipitación en forma de citrato tricálcico añadiendo carbonato de calcio. Luego se filtra y se trata con ácido sulfúrico para regenerar el ácido cítrico. La solución obtenida se concentra en evaporadores, hasta que el ácido cítrico cristaliza. Este método requiere grandes cantidades de ácido sulfúrico, genera una cantidad considerable de residuos, e incluye un elevado número de etapas de purificación, lo que aumenta el coste de producción (Kirk y Othmer, 1993; Dhillon y cols., 2011; Kulprathipanja, 1990; Kristiansen y cols., 2002; Pazouki y Panda, 1998; Wu y cols., 2009; Gluszczyk y cols., 2004).

Extracción con solventes:

El método de extracción consiste en extraer el ácido cítrico del caldo de fermentación con un disolvente selectivo insoluble en un medio acuoso. Se requiere emplear un disolvente capaz de extraer la máxima cantidad de ácido

2. Introducción

cítrico y la mínima posible de impurezas. Algunos disolventes orgánicos y compuestos organofosforados son capaces de ello, pese a que en los últimos años el interés se ha centrado en el uso de aminas (Kirk y Othmer, 1993; Dhillon y cols., 2011; Kristiansen y cols., 2002; Pazouki y Panda, 1998, Baniel y Gonen, 1991). Tras la extracción es necesario separar el ácido cítrico del disolvente y concentrar la disolución resultante en evaporadores, hasta que cristaliza el compuesto de interés. Aunque esta técnica tiene la ventaja de reducir el consumo de reactivos peligrosos y la generación de residuos, principalmente sólidos, se trata de un método útil para caldos de fermentación con pocas impurezas. En caso contrario, éstas no son eliminadas completamente e inhiben la cristalización del ácido cítrico, lo que conlleva a un rendimiento insatisfactorio (Dhillon y cols., 2011; Soccol y cols., 2006; Anastassiadis y cols., 2008; Berovic y Legisa, 2007; Pazouki y Panda, 1998; Baniel y Gonen, 1991).

Como alternativa a los métodos anteriormente mencionados, es posible recuperar el ácido cítrico mediante procesos de adsorción. Han sido varios los autores que han propuesto diferentes procesos basados en el mismo principio, adsorción preferente del ácido cítrico respecto al resto de impurezas, pero utilizando para ello diferentes adsorbentes. Mittal y col., 2010; Gupta y cols., 2013 han estudiado la eliminación de varios contaminantes orgánicos por adsorción con diferentes adsorbentes: materiales de desecho, nanotubos de carbono, carbón mesoporoso, óxido de grafeno y carbón activado cargado con nanopartículas de Cu. Ghorbanian y cols., 2015, han modelado las curvas de rotura de la adsorción de ácido cítrico en resinas aniónicas en solución acuosa. Wu y cols., 2009, diseñaron las condiciones de operación de una unidad SMB a escala piloto para la recuperación de ácido cítrico de un caldo de fermentación real clarificado y concentrado utilizando una resina de PVP modificada como adsorbente y agua caliente como desorbente. Kulprathipanja, 1988, observó que los disolventes orgánicos utilizados para la recuperación de ácido cítrico adsorbido presentaban una ventaja sobre el agua utilizada como desorbente, y es que no era necesario incrementar la temperatura para desorber el ácido cítrico, de esta manera se evitaba una posible desactivación del adsorbente. Da Silva y Miranda, 2013, estudiaron la adsorción del ácido acético, butírico y propiónico de soluciones acuosas sobre carbón activo y sobre una resina de

2. Introducción

base débil y su desorción con diferentes disolventes (agua, etanol, 1-propanol), utilizando tanques perfectamente mezclados. Se ha demostrado que las resinas poliméricas tienen mayor capacidad de adsorción y permiten alcanzar mejor selectividad. Además, si se utilizan resinas ligeramente básicas impregnada con una amina terciaria o piridina, los resultados serán aún mejores (Kristiansen y cols., 2002, Wu y cols., 2009).

2.6. ADSORCIÓN: FUNDAMENTOS TEÓRICOS

La adsorción es una operación unitaria que se fundamenta en la transferencia de materia de uno o varios compuestos presentes en una mezcla líquida o gaseosa que, al entrar en contacto con un sólido, éstos quedan retenidos en la superficie interna del sólido. El sólido se denomina “adsorbente”; el o los compuestos que se encuentran en la fase fluida se denominan “adsorbibles” y una vez queda el compuesto adsorbido en la superficie del sólido se conoce como “adsorbato”. La adsorción es un fenómeno dinámico, por lo que las moléculas de adsorbible están adsorbiéndose y desorbiéndose constantemente en el adsorbente hasta llegar al equilibrio. El proceso inverso mediante el cual los compuestos adsorbidos pasan a la fase fluida se conoce como desorción (Warren y cols., 1991; Treybal, 1988)

La adsorción se produce debido a las fuerzas de atracción entre las moléculas del fluido y la superficie del sólido. Según la naturaleza de las fuerzas de interacción se pueden diferenciar dos tipos de adsorción: la adsorción química (quimisorción) y la adsorción física (fisorción), aunque en la realidad existen multitud de casos intermedios (Warren y cols., 1991; Treybal, 1988). Las principales características de cada una de ellas se muestran en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5. Características de la adsorción física y química (Ruthven, 1984).

Adsorción química	Adsorción física
Fenómeno específico	Fenómeno no específico
Formación de monocapa	Formación de monocapa o multicapa
Elevada entalpía de adsorción	Baja entalpía de adsorción
Viable en un intervalo amplio de temperaturas	Viable a bajas temperaturas
Puede implicar disociación	No hay disociación de especies adsorbidas
Lenta e irreversible	Rápida y altamente reversible
Hay transferencia de electrones formando los enlaces químicos adsorbato-adsorbente.	No hay transferencia de electrones. Sí puede darse la polarización del adsorbato.

La diferencia principal entre la adsorción química y física es la fortaleza de interacción que se produce entre el adsorbato y el adsorbente. En la adsorción física las fuerzas de interacción predominantes suelen ser del tipo Van de Waals y no hay transferencia de electrones, mientras que en la adsorción química las interacciones son más fuertes, se forman enlaces covalentes y hay transferencia de electrones.

2.6.1. Equilibrio de adsorción

La máxima cantidad de una sustancia que puede ser adsorbida está determinada por el equilibrio de adsorción, que depende de las condiciones en que se efectúa la operación, composición de la fase fluida, temperatura y presión. Una de las formas más comunes de representar ese equilibrio es mediante la relación entre la cantidad adsorbida (q) y la concentración (C) en la fase líquida. Esta relación se conoce como isoterma de adsorción para un determinado sistema adsorbato-adsorbente. La forma de la isoterma de adsorción da información cualitativa sobre el proceso de adsorción y de la extensión de la superficie cubierta por el adsorbato.

2.6.1.1. Tipos de isotermas de adsorción

La clasificación de las isotermas de adsorción en fase líquida más utilizada y aceptada es la propuesta por Giles y cols., 1960. Las dividen en cuatro clases en función de la forma del tramo inicial de las mismas, y en varios subgrupos dependiendo del tramo final, como se muestra en la Figura 2.5. Los tipos que se diferencian son los siguientes:

Tipo S: Son isotermas cóncavas respecto al eje Y, a medida que aumenta la concentración de adsorbible en la fase líquida, la adsorción se ve favorecida. Esto ocurre debido a que las moléculas adsorbidas se encuentran en un estado más estable en posiciones adyacentes a otras moléculas adsorbidas que en posiciones aisladas sobre la superficie del adsorbente, fenómeno que se conoce como “adsorción cooperativa”. En la práctica, este tipo de isotermas se da cuando las interacciones adsorbato-adsorbente son moderadas y se produce una fuerte competencia por los centros de adsorción con las moléculas de disolvente o de otros adsorbatos.

2. Introducción

Tipo L (normal o tipo Langmuir): Son cóncavas respecto al eje de las abscisas, por lo que a medida que aumenta la concentración en la fase líquida, la cantidad adsorbida aumenta más lentamente. Esto se debe a que según aumenta el grado de recubrimiento de la superficie del adsorbente las moléculas tienen más dificultades para encontrar un centro específico libre. En este caso las moléculas se disponen paralelamente a la superficie y no existe adsorción competitiva con las moléculas del disolvente. Este tipo de isothermas tiene lugar cuando existe una fuerte interacción entre el adsorbato y el adsorbente. Estas isothermas son las más habituales en la práctica, especialmente las del subgrupo 1.

Tipo H (de alta afinidad): son un caso especial de las isothermas tipo L; el soluto tiene tanta afinidad hacia la fase sólida que en disoluciones diluidas se encuentra totalmente adsorbido, o prácticamente no se detecta en disolución, presentando valores de capacidad muy elevados a concentraciones de equilibrio muy bajas.

Tipo C (o de partición constante): Presenta una relación lineal entre la capacidad de adsorción y la concentración de adsorbato en la fase fluida en equilibrio hasta que se alcanza una capacidad máxima constante hasta alcanzar el límite de saturación.

La segunda clasificación en subgrupos hace referencia al mecanismo de adsorción. Las curvas del *subgrupo 1* representan sistemas en los que la monocapa no ha sido completada, probablemente por limitaciones experimentales. En el *subgrupo 2* se puede identificar una meseta de adsorción indicando el llenado de la monocapa. El aumento posterior representa el desarrollo de la segunda capa, *subgrupo 3*, la cual se completa en el *subgrupo 4*. El llenado de la segunda capa es similar al de la primera capa, con la diferencia que el adsorbato se deposita sobre la monocapa formada por sus propias moléculas, mientras que en la primera capa se adsorbe sobre la superficie del adsorbente. Las fuerzas de la segunda y subsiguientes capas son por la general más débiles que las de la monocapa. Por último, en el subgrupo mx, llega un punto en que las interacciones tipo Van der Waals adsorbato-adsorbato sobrepasan las interacciones de tipo adsorbato-adsorbente, de manera que parte del adsorbato retenido se desorbe de la superficie.

2. Introducción

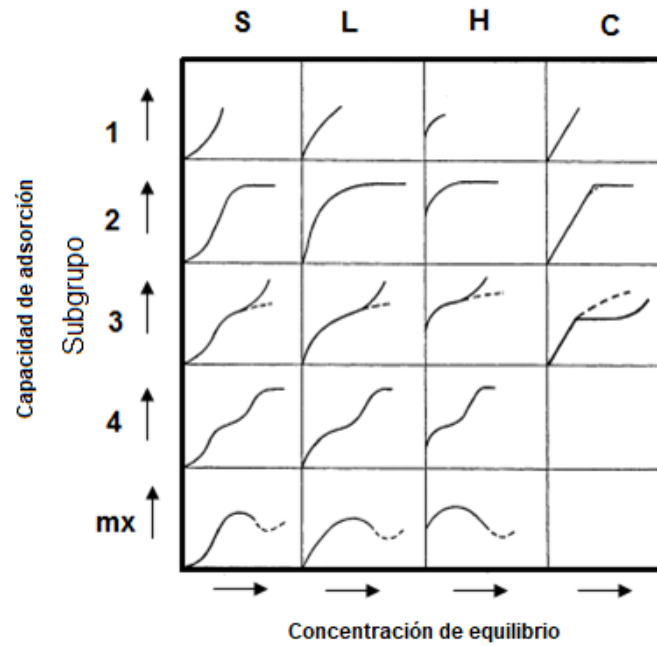


Figura 2.5. Clasificación de las isothermas de adsorción en fase líquida (modificado de Giles y cols., 1960).

En la Figura 2.6 se presentan algunas formas típicas de las isothermas (favorable, desfavorable, muy favorable, lineal e irreversible) (Warren y cols., 1991).

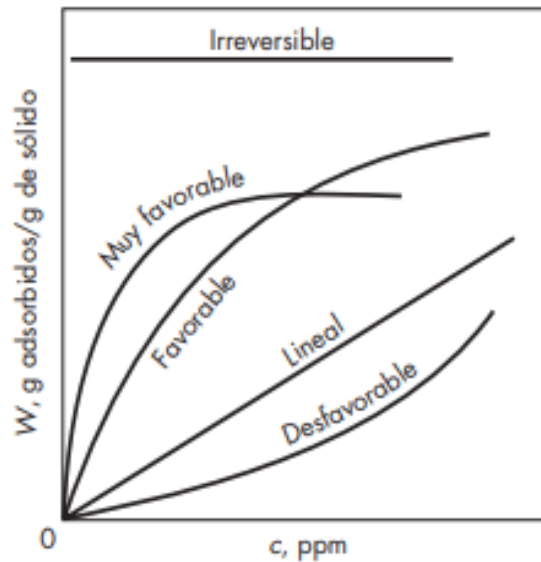


Figura 2.6. Algunas formas típicas de isoterma (Warren y cols., 1991).

Las isothermas favorables poseen elevadas capacidades de adsorción a bajas concentraciones de compuesto adsorbible en equilibrio. Esta isoterma correspondería con las denominadas tipo L o H según Giles y cols., 1960. Por otro lado, las isothermas desfavorables presentan una baja capacidad de

adsorción a bajas concentraciones en equilibrio, correspondiéndose con la isoterma tipo S de la clasificación anteriormente mencionada. También cabe destacar que la isoterma lineal corresponde con la isoterma de tipo C de Giles y cols., 1960.

2.6.2. Modelos para describir el equilibrio de adsorción

Hay un gran número de modelos matemáticos que describen el equilibrio de adsorción, tanto para la adsorción de componentes puros como mezclas.

2.6.2.1. Modelos de isotermas de adsorción de componentes puros

2.6.2.1.1. Isotherma de Henry

Las moléculas adsorbidas sobre la superficie del material adsorbente se pueden considerar una fase distinta del sólido y del fluido. El equilibrio entre la superficie del sólido adsorbente y la fase fluida circundante se rige por las leyes de la termodinámica. A bajas concentraciones las isotermas de adsorción suelen presentar un comportamiento lineal siendo aplicable la ecuación de Henry (Ruthven, 1984):

$$q_{eq} = H \cdot C_{eq} \quad (\text{Ec. 2.1})$$

donde, q_{eq} es la capacidad de adsorción en equilibrio, H es la constante de Henry y C_{eq} es la concentración de adsorbato en la mezcla en equilibrio.

2.6.2.1.2. Isotherma de Langmuir (Langmuir, 1918)

Las principales consideraciones del modelo de Langmuir son:

- ✓ El proceso de adsorción tiene lugar en monocapa.
- ✓ La superficie del material adsorbente es energéticamente uniforme.
- ✓ Las moléculas se adsorben en centros específicos.
- ✓ No hay interacción entre moléculas vecinas adsorbidas.

La ecuación de Langmuir se obtiene igualando la velocidad de adsorción y de desorción en el equilibrio:

$$q_{eq} = \frac{q^{max} \cdot b_1 \cdot C_{eq}}{1 + b_1 \cdot C_{eq}} \quad q^{max} \cdot b_1 = a_1 \quad (\text{Ec. 2.2})$$

2. Introducción

donde, q_{eq} es la capacidad de adsorción, q^{max} es la capacidad de adsorción máxima en monocapa y es independiente de la temperatura y b_1 es la constante de Langmuir que relaciona las constantes de adsorción y desorción, C_{eq} es la concentración de adsorbato en equilibrio. La constante b_1 está relacionada con la constante de Henry y varía con la temperatura según la ley de Van't Hoff (Ec. 2.3).

$$b_1 = b_0 \cdot \exp(-\Delta H/RT) \quad (\text{Ec. 2.3})$$

donde, b_0 es una constante relacionada con la entropía, ΔH es la entalpía de adsorción, R es la constante universal de los gases y T la temperatura.

2.6.2.1.3. Isotherma Doble Langmuir (Holford y cols., 1974)

Holford y cols. en 1974 postularon la existencia de centros activos de diferente energía de adsorción en superficies de adsorbentes y ajustaron los valores experimentales utilizando la siguiente ecuación:

$$q_{eq} = \frac{q_1^{max} \cdot b_1 \cdot C_{eq}}{1 + b_1 \cdot C_{eq}} + \frac{q_2^{max} \cdot b_2 \cdot C_{eq}}{1 + b_2 \cdot C_{eq}} \quad (\text{Ec. 2.4})$$

donde, $q_1^{max} \cdot b_1 = a_1$ y $q_2^{max} \cdot b_2 = a_2$

Reescribiendo la Ec. 2.4

$$q_{eq} = \frac{a_1 \cdot C_{eq}}{1 + b_1 \cdot C_{eq}} + \frac{a_2 \cdot C_{eq}}{1 + b_2 \cdot C_{eq}} \quad (\text{Ec. 2.4 a.})$$

Donde los parámetros tienen igual significado que en la Ec. 2.2 y los sufijos 1 y 2 indican los niveles de alta y baja energía.

2.6.2.1.4. Isotherma de Freundlich (Freundlich, 1926)

Es un modelo empírico que tiene en cuenta la heterogeneidad energética en la superficie del adsorbente. Fue la primera ecuación en aplicarse a sistemas sólido-líquido con resultados satisfactorios. El modelo de Freundlich supone que la entalpía de adsorción varía de forma exponencial con el recubrimiento de la superficie y que hay fuerzas de interacción entre las moléculas de adsorbato.

2. Introducción

Este modelo no sigue la Ley de Henry a concentraciones bajas y tampoco predice una capacidad de adsorción finita a elevadas concentraciones.

La isoterma de Freundlich se representa mediante la ecuación:

$$q_{eq} = b_F \cdot C_{eq}^{1/n_f} \quad (\text{Ec. 2.5})$$

donde, q_{eq} es la capacidad de adsorción del componente en el adsorbente, C_{eq} es la concentración del componente en el fluido, b_f es la constante de adsorción del modelo y n_f es un parámetro adimensional propio del modelo, que suele representar la heterogeneidad energética de la superficie.

2.6.2.1.5. Isotherma de Redlich-Peterson

En comparación con los dos últimos modelos mencionados, el modelo de Redlich Peterson es mucho más versátil, lo que permite que pueda ser utilizado en sistemas no solo homogéneos sino también en heterogéneos. La isoterma de Redlich-Peterson combina propiedades de los modelos de Langmuir y Freundlich y el mecanismo de adsorción en el que se basa es híbrido. La isoterma viene dada por la siguiente ecuación:

$$q_{eq} = \frac{K_R \cdot C_{eq}}{1 + b_R \cdot C_{eq}^{n_R}} \quad (\text{Ec. 2.6})$$

donde, q_{eq} es la capacidad de adsorción del componente en el adsorbente, C_{eq} es la concentración del componente en el fluido, K_R es la constante de adsorción del modelo, b_R es un parámetro característico del modelo y n_R es un parámetro adimensional característico del modelo.

2.6.2.2. Modelos de isothermas de adsorción de mezclas

Cuando existen dos o más componentes de una mezcla que se adsorben, como es habitual en la industria, la adsorción ya no puede estimarse aplicando uno de los modelos para componentes puros, ya que se da lugar una adsorción competitiva y dependiendo de la interacción entre las moléculas, un componente puede aumentar, disminuir o no tener efecto sobre la adsorción del otro. Existen diversos modelos de adsorción multicomponente, a continuación, se describen algunos de ellos.

2.6.2.2.1. Isotherma de Langmuir multicomponente

El modelo de Langmuir extendido es el modelo teórico más sencillo. Asume que los adsorbatos se adsorben en proporción a sus afinidades.

$$q_{eq,i} = \frac{q_i^{max} \cdot b_{1,i} \cdot C_{eq,i}}{1 + \sum_{j=1}^{n_{comp}} b_{1,j} \cdot C_{eq,i}} \quad (\text{Ec. 2.7})$$

donde, $q_{eq,i}$ es la capacidad de adsorción de cada componente, q_i^{max} y $b_{1,i}$ son la capacidad máxima y la constante de equilibrio de cada compuesto obtenido de su isoterma monocomponente.

2.6.2.2.2. Isotherma de Doble Langmuir multicomponente

Se considera la existencia de 2 superficies de diferente energía de adsorción:

$$q_{eq,i} = \frac{q_{1,i}^{max} \cdot b_{1,i} \cdot C_{eq,i}}{1 + \sum_{j=1}^{n_{comp}} b_{1,j} \cdot C_{eq,i}} + \frac{q_{2,i}^{max} \cdot b_{2,i} \cdot C_{eq,i}}{1 + \sum_{j=1}^{n_{comp}} b_{2,j} \cdot C_{eq,i}} \quad (\text{Ec. 2.8})$$

donde, $q_{1,i}^{max}$, $q_{2,i}^{max}$, $b_{1,i}$ y $b_{2,i}$ son las capacidades máximas y las constantes de equilibrio de cada compuesto obtenidos de la isoterma monocomponente. Los sufijos 1 y 2 indican los niveles de alta y baja energía.

2.6.3. Modelado de la cinética de adsorción

La transferencia de un compuesto desde el seno de una fase líquida hasta un centro de adsorción se efectúa en cuatro etapas diferenciadas (Weber y Smith, 1987) (Figura 2.7):

- 1) La transferencia del compuesto desde el seno del líquido hasta la película de líquido que rodea al adsorbente sólido (etapa rápida).
- 2) La transferencia del compuesto a través de la película de líquido cercana de la superficie externa del adsorbente (transferencia de masa externa). Se cuantifica con el coeficiente de transferencia de masa global externa (k_i).

2. Introducción

- 3) La difusión del compuesto al interior de la partícula de adsorbente (difusión intrapartícula, superficial (D_s) y/o porosa (D_p)).
- 4) La adsorción propiamente dicha. Esta es una etapa rápida cuando la adsorción es física.

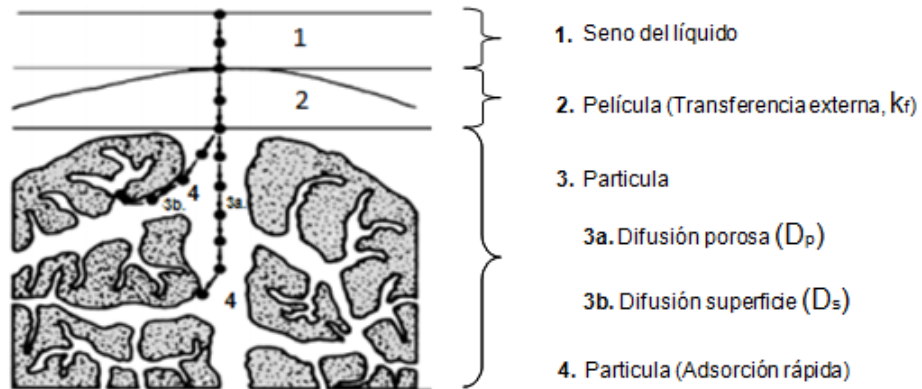


Figura 2.7. Esquema general de las etapas de transferencia de materia en un adsorbente (modificado de Weber y Smith, 1987).

La cinética de adsorción está controlada por la etapa más lenta, es decir por la transferencia de masa externa (k_f) y la difusión intrapartícula (superficial (D_s) y/o porosa (D_p)). Sin embargo, estudios como el de Komiyama y Smith, 1974, Wolbert y cols, 2010 han mostrado que el efecto de la difusión superficial (D_s) puede ser mayor que la difusión porosa (D_p). En ese caso, solo se consideran los mecanismos de difusión externa y superficial.

Difusión externa

El parámetro que permite establecer su influencia en un proceso de adsorción es el coeficiente de transferencia de materia externa k_f ($m\ s^{-1}$). Este parámetro se puede determinar mediante correlaciones semi-empíricas o por ajuste de datos experimentales. Las correlaciones semi-empíricas involucran números adimensionales. Wakao y Funazkri, 1978 propusieron la siguiente correlación para $3 < Re < 10^4$ para determinar el k_f en lecho fijo.

$$Sh = 2 + 1.1 Re^{0.6} Sc^{1/3} \quad (\text{Ec. 2.9})$$

2. Introducción

donde el número de Reynolds (Re) representa la relación entre las fuerzas de inercia y las fuerzas viscosas y permite diferenciar el régimen del fluido (laminar o turbulento):

$$Re = \frac{\rho \cdot d_p \cdot u}{\mu} \quad (\text{Ec. 2.10})$$

donde, ρ es la densidad del fluido, d_p es el diámetro de partícula, u es la velocidad del fluido y μ es la viscosidad del fluido.

El número de Sherwood representa el cociente entre la transferencia de masa por convección y difusión:

$$Sh = \frac{k_f \cdot d_p}{D_m} \quad (\text{Ec. 2.11})$$

donde, k_f es el coeficiente de transferencia de masa externa y D_m es la difusión molecular.

El número de Schmidt representa la relación entre la difusión de cantidad de movimiento y la difusión de masa:

$$Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D_m} \quad (\text{Ec. 2.12})$$

La difusión molecular del soluto (D_m), parámetro incluido dentro de los números adimensionales de Schmidt y Sherwood puede ser calculado mediante ecuaciones semi- empíricas.

Difusión superficial

Las moléculas de soluto difunden sobre la superficie interna de los poros y migran de un sitio activo a otro hasta que se adsorben. Esta migración se cuantifica por el coeficiente de difusión superficial (D_s) y no existe relación que permita calcular de manera directa a este coeficiente. La mejor manera de determinar este parámetro es mediante el ajuste de datos experimentales a un modelo.

Como la difusión porosa es mucho más rápida que la difusión externa y superficial, a menudo solo se consideran estos dos últimos mecanismos.

2. Introducción

Durante años, se han utilizado varios modelos de difusión con diferentes grados de complejidad.

Uno de los modelos que ha sido ampliamente utilizado para modelar la dinámica de adsorción de compuestos orgánicos en medios porosos es el modelo de difusión en superficie homogénea o “Homogeneous Surface Diffusion Model, HSDM, por sus siglas en inglés” (Mathews y Weber, 1976; Weber y Chakravorty, 1974). Este modelo se basa en:

- a. El balance de masa en el adsorbedor (lecho, microcolumna).
- b. La transferencia de masa intraparticular está regida por la difusión superficial.
- c. La continuidad entre el flujo externo y flujo interno a nivel de la superficie del adsorbente.
- d. El equilibrio entre la cantidad adsorbida y la concentración en la superficie externa de la película.
- e. La esfericidad y homogeneidad del grano adsorbente.

Este modelo se ha utilizado en el presente trabajo para describir la transferencia de materia en el interior de la partícula y se detallará en el *Capítulo 4*.

2.6.4. Materiales Adsorbentes

Un adsorbente es un sólido poroso capaz de retener en su superficie a un compuesto presente en la fase fluida con la que se pone en contacto. Se caracterizan por tener una elevada superficie específica y volumen de poros, lo que les confiere una elevada capacidad de adsorción.

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada o International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC, por sus siglas en inglés, clasifica los adsorbentes según el diámetro de poro:

- Macroporosos: $d_{\text{poro}} > 50\text{nm}$
- Mesoporosos: $50\text{nm} > d_{\text{poro}} > 2\text{nm}$
- Microporosos: $d_{\text{poro}} < 2\text{nm}$

2. Introducción

En el momento de elegir un material para su uso como adsorbente, es importante considerar su capacidad de adsorción, selectividad hacia determinados adsorbatos, cinética de adsorción, propiedades mecánicas, facilidad de regeneración y coste (Romero, 2012).

La *capacidad de adsorción* se define como la cantidad de adsorbato que puede retenerse en el adsorbente por unidad de masa. Su valor suele estar relacionado con la superficie específica, volumen de poros, así como el tamaño de poro medio del material.

La *selectividad* es la relación entre la capacidad de adsorción de un componente y la correspondiente a otro en una mezcla dada y unas determinadas condiciones. De esta manera, la selectividad representa la manera más simple de descripción de un equilibrio multicomponente.

La *velocidad de adsorción* está relacionada directamente con la resistencia al transporte de materia y calor. Es fundamental para el control del tiempo de los ciclos en los procesos de adsorción en lecho fijo. En general, la velocidad del proceso de adsorción queda determinada por la difusión interna (dentro de las partículas de adsorbente).

Las *propiedades mecánicas* de un material adsorbente involucran una adecuada resistencia mecánica si se trabaja en lecho fijo y una resistencia a la abrasión en el caso de adsorbentes para lechos móviles, fluidizados o tanques agitados. Con algunos adsorbentes es imprescindible el uso de algún aglomerante que le confiera la resistencia requerida a nivel mecánico y abrasivo.

La *regeneración de un adsorbente* es esencial ya que determina el tiempo de vida útil. Consiste en mantener sus propiedades texturales y adsorbentes después de un número finito de ciclos de utilización. Sin embargo, la capacidad de adsorción de un adsorbente disminuye por factores como el tiempo de uso o el envenenamiento.

Los sólidos adsorbentes se pueden clasificar en tres categorías: polímeros orgánicos naturales o polisacáridos (celulosa, ácido algínico, chitina, chitosán, dextrano, agarosa y sus derivados), materiales inorgánicos (silicatos, zeolitas, arcillas y feldespatos) y polímeros orgánicos sintéticos. En cada categoría hay

2. Introducción

una gran variedad (Jungbauer, 2005; Gusler y cols., 1993). La elección del adsorbente es uno de los factores que determina el éxito de un proceso de adsorción ya que definirá la viabilidad y el grado de separación de la mezcla que se va a tratar.

Dentro de los polímeros orgánicos sintéticos se encuentran las resinas de intercambio iónico, que por lo general son pequeñas partículas esféricas insolubles en agua. La mayoría de las resinas de intercambio iónico se basan en copolímeros reticulados de poliestireno-divinilbenceno con grupos funcionales de intercambio iónico (Helfferich, 1962) (Figura 2.8).

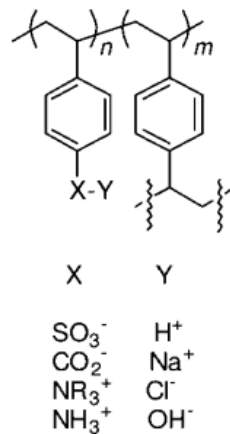
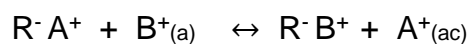


Figura 2.8. Resina de intercambio iónico de poliestireno-divinilbenceno con grupos funcionales de intercambio iónico (Helfferich, 1962).

Las resinas sintéticas se clasifican de acuerdo con su grupo iónico funcional en resinas de intercambio aniónico o catiónico.

Las resinas de intercambio catiónico tienen funcionalidades aniónicas e iones móviles cargados positivamente. Pueden ser resinas de intercambio catiónico de ácido fuerte (contienen grupos de ácido sulfónico o las sales correspondientes) o resinas de intercambio catiónico de ácido débil (contienen grupos de ácido carboxílico o las sales correspondientes).

La reacción de intercambio para resinas catiónicas se representa por:



2. Introducción

donde,

- R⁻A⁺ Grupo funcional en un intercambiador catiónico
- R⁻ Ión fijo en el grupo funcional
- A⁺ Cation intercambiabile en la resina
- B⁺ Cation intercambiabile en la solución

Por otro lado, las resinas de intercambio aniónico tienen funcionalidades catiónicas e iones móviles cargados negativamente. Pueden ser de intercambio aniónico de base fuerte (contienen grupos de amonio cuaternario (NH₄⁺)) o de base débil (contienen grupos de amonio, amina primaria -NH₂, secundaria -NHR y terciaria -NR₂).

La reacción de intercambio para resinas aniónicas se representa por:



donde,

- R⁺ C⁻ Grupo funcional en un intercambiador aniónico
- R⁺ Ión fijo en el grupo funcional
- C⁻ Anión intercambiabile en la resina
- D⁻ Anión intercambiabile en la disolución

Las resinas de intercambio iónico se utilizan ampliamente en la purificación del agua, la separación y recuperación de metales, sustitución de iones, catálisis ácido-base, como sensores o como electrolitos sólidos (electrolizadores, dispositivos de electrodiálisis), en las industrias química, alimentaria, energética, nuclear y farmacéutica (Helfferich, 1962; Yang, 2003). No obstante, cada una de las aplicaciones requiere la utilización de resinas con características específicas. Las resinas comerciales podrían llegar a ser más costosas que los adsorbentes tradicionales pero la mejora que aportan al proceso cuando se utilizan puede compensar su coste (Ramaswamy y cols., 2013).

Como se verá en apartados posteriores, para los objetivos del presente trabajo se ha empleado una resina de intercambio aniónico de base débil, que se obtiene a partir de poli(4-vinilpiridina) y divinilbenceno como agente entrecruzante

2. Introducción

(Figura 2.9). La funcionalidad única de la piridina le da la capacidad de adsorber ácidos orgánicos de manera eficiente, particularmente de soluciones acuosas.

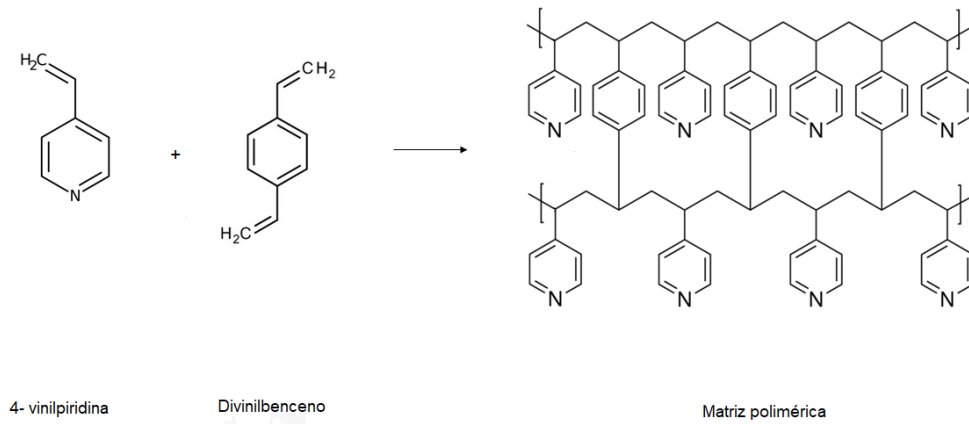


Figura 2.9. Estructura molecular de la resina Poli(4-vinilpiridina) (PVP).

2.6.5. Dinámica de adsorción en lecho fijo

Por lo general, a nivel industrial la adsorción se lleva a cabo en lechos fijos. Un lecho fijo consiste en una columna rellena de material adsorbente. En un proceso de adsorción en lecho fijo, las concentraciones en las fases fluida y sólida varían con el tiempo y con la posición en el lecho como se esquematiza en la Figura 2.10.

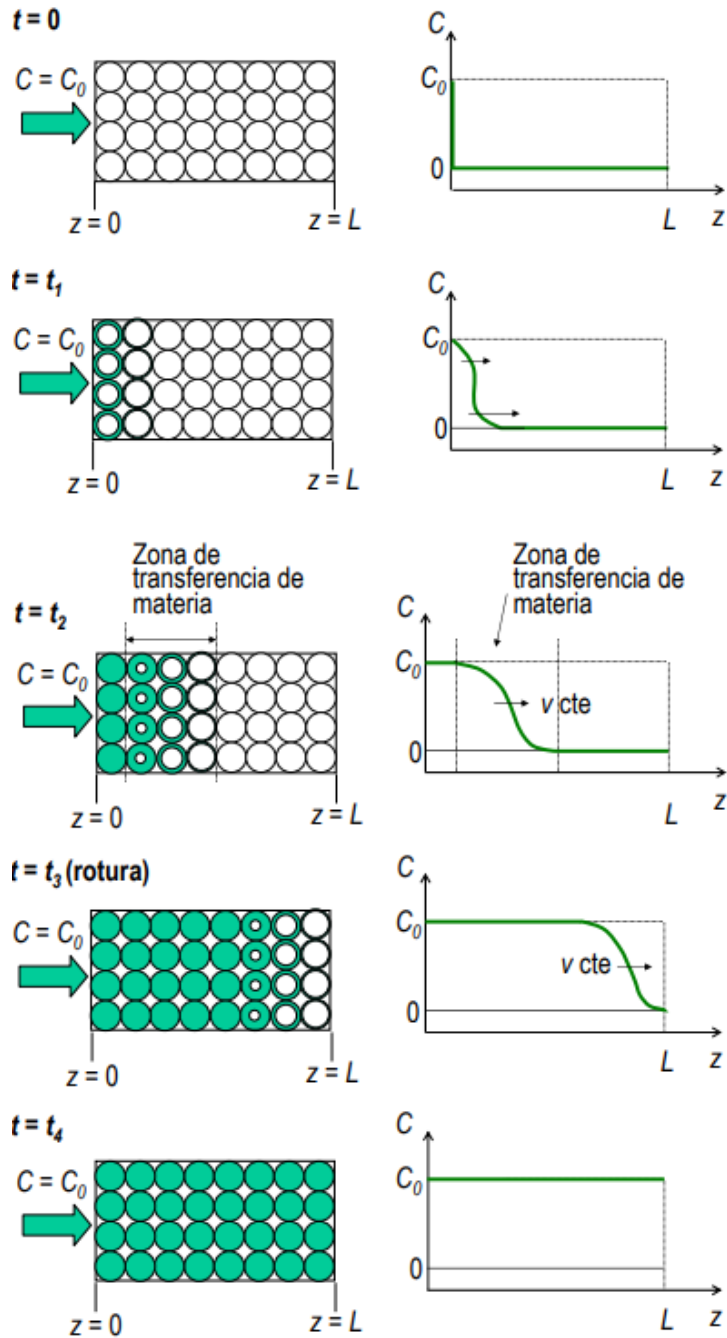


Figura 2.10. Esquema del perfil de concentración en el interior del lecho.

2. Introducción

En el tiempo $t = 0$ el lecho se encuentra limpio, y se procede a alimentar una corriente de una determinada concentración (C_0).

A medida que transcurre el tiempo ($t = t_1$), las partículas que se encuentran justo a la entrada del lecho comienzan a sentir la presencia del adsorbible debido a que éste comienza a difundirse hacía el interior de ellas. La resistencia a la transferencia de materia hace que el perfil de concentración no tenga forma de escalón, sino que se presenta una zona en la que la concentración disminuye gradualmente, desde la concentración inicial a cero. Esta zona se conoce como zona de transferencia de materia (ZTM) y variará de tamaño en función de la resistencia al transporte de materia.

El adsorbente próximo a la entrada del lecho se satura cuando la concentración adsorbida alcanza el equilibrio con la concentración de la corriente con que se alimenta el lecho ($t = t_2$), de forma que la concentración de la fase fluida no varía al atravesar esta sección.

Con el tiempo la zona de transferencia de materia va avanzando a lo largo del lecho debido a que el adsorbente se va equilibrando con la concentración del alimento. Y cuando esta zona de transferencia de materia alcanza la parte final del lecho ($t = t_3$), comienza a salir adsorbible. A este tiempo se le denomina tiempo de rotura (t_R).

Es posible continuar hasta que el adsorbente se encuentre en equilibrio (t_{sat}), de manera que la concentración a la salida del lecho ($z = L$) coincida con la concentración de la disolución de entrada ($C = C_0$).

La forma más habitual de estudiar la dinámica de adsorción en lecho fijo es la representación gráfica de la evolución de la concentración a la salida del lecho con el tiempo, lo que se conoce como curva de rotura (Figura 2.11). Aunque la forma de esta curva habitualmente es sigmoidea, depende de la ZTM, por lo que está relacionada con la cinética del proceso y concretamente, con la resistencia a la transferencia de materia. Cuanto menor sea dicha resistencia, mayor será la pendiente de la curva, lo que indica que la adsorción se parece más al proceso ideal (adsorción instantánea y con un frente en escalón), aprovechándose la

2.7. Simulación SMB

Para maximizar la transferencia de materia entre el adsorbente y el líquido, surgió el concepto de lecho móvil (MB), que consistía en hacer circular a contracorriente el sólido y la fase fluida. Las dificultades técnicas que ocasionaba el movimiento del adsorbente sólido, limitó su aplicación. La aplicación práctica del lecho móvil se conoce como lecho móvil simulado (*Simulated Moving Bed, SMB*). Son procesos de separación por adsorción en continuo desarrollados en los años 60 por la empresa *Universal Oil Products (UOP)* para la industria petroquímica. La tecnología permite llevar a cabo separaciones difíciles como la separación de compuestos orgánicos con puntos de ebullición similares y mezclas azeotrópicas (Broughton y Gerhold, 1961). La fase estacionaria (adsorbente) se encuentra empaquetada en columnas individuales que están conectadas entre sí formando un circuito. La fase móvil pasa por las columnas en una dirección. El flujo a contracorriente de estas dos fases se logra simulando el contacto a contracorriente entre el fluido que contiene el adsorbible y el adsorbente, mediante un diseño concreto que consiste en cambiar las posiciones de las corrientes de entrada y salida periódicamente mediante una válvula rotatoria. De este modo se obtienen dos corrientes, un extracto rico en el componente de interés y un refinado pobre en el compuesto de interés, ambas corrientes aparecen impurificadas con el desorbente, por lo que se requiere de una etapa posterior para separarlo. En la Figura 2.12 se muestra un esquema del funcionamiento de un proceso SMB

2. Introducción

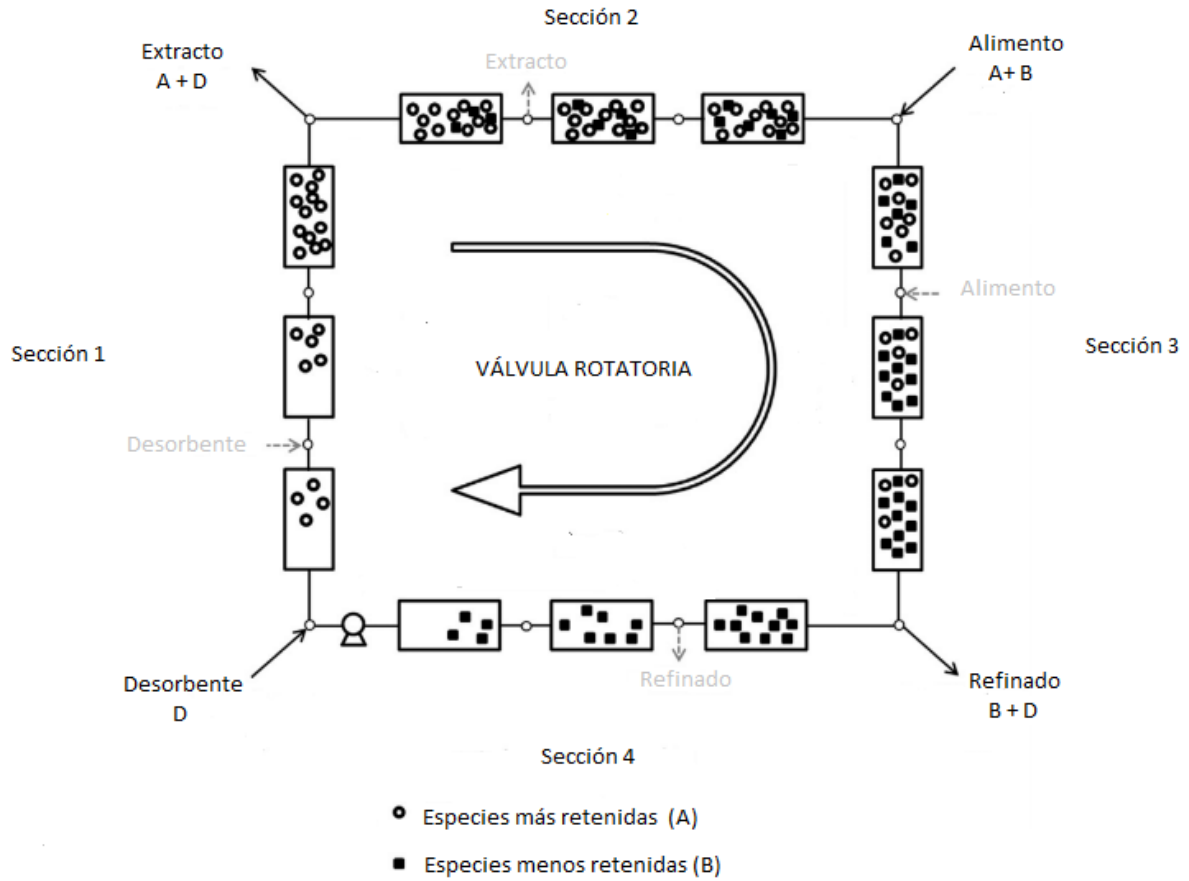


Figura 2.12. Esquema de un proceso SMB (modificado de Rodrigues y cols., 2015).

2.8. OBJETIVOS

Los objetivos propuestos en la presente tesis doctoral son los siguientes:

Objetivos principales

Los objetivos principales del presente trabajo son: i) Diseñar y optimizar procesos utilizando la tecnología en lecho móvil simulado (SMB) para la separación de mezclas ácido acético-agua, ácido succínico-agua, ácido fórmico-agua y ácido cítrico-agua. ii) Diseñar y optimizar un proceso SMB para la separación de los ácidos acético, succínico y fórmico de mezclas multicomponente. En ambos casos se utiliza la resina comercial Reillex® 425 como adsorbente y metanol o agua (solo para el ácido acético) como desorbentes. Los parámetros establecidos para evaluar las separaciones desarrolladas son la pureza (99%), la recuperación (95%), la productividad (la mayor posible) y el consumo de desorbente (menor posible).

Objetivos específicos

- Estudiar la adsorción en lecho fijo del ácido orgánico (acético, succínico, fórmico y cítrico) en mezcla acuosa a diferentes concentraciones sobre la resina comercial Reillex® 425 para obtener las curvas de rotura. A partir de los datos experimentales se determinan las isothermas de equilibrio de adsorción.
- Desarrollar un modelo teórico que describa la dinámica de adsorción/desorción en lecho fijo de cada uno de los ácidos orgánicos en mezcla acuosa. Los parámetros que completan este modelo se obtienen mediante el ajuste de los mismos.
- Desarrollar un modelo teórico que describa la dinámica de adsorción/desorción en lecho fijo de mezclas multicomponente.

2. Introducción

- Validar los modelos teóricos mediante la comparación de los resultados proporcionados con los obtenidos experimentalmente.
- Diseñar procesos de separación para las corrientes de extracto y refinado de los procesos SMB optimizados de las mezclas monocomponente para la regeneración del desorbente (metanol) y purificación del compuesto (acético, succínico, fórmico y cítrico). Para todos los casos se emplea Aspenplus®.
- Diseñar de forma cualitativa un proceso de separación para la corriente de extracto del proceso SMB optimizado de la mezcla multicomponente para la recuperación del metanol y la purificación de los ácidos orgánicos acético, succínico y fórmico.

3. MATERIALES, INSTALACIÓN Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

3. MATERIALES, INSTALACIÓN Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES**3.1. Materiales****3.1.1. Productos químicos**

Los compuestos empleados para la elaboración de las diferentes mezclas de alimento de la presente investigación se detallan en la Tabla 3.1., indicando su estado, función, pureza y suministrador.

Tabla 3.1. Compuestos puros empleados en la elaboración de mezclas.

Producto	Estado	Función	Pureza	Suministrador
Ácido cítrico (AC) (C ₆ H ₈ O ₇)	sólido	adsorbible	99%	Sigma-Aldrich
Ácido acético (AA) (CH ₃ COOH)	líquido	adsorbible	≥99%	Fluorochem
Ácido succínico (AS) (C ₄ H ₆ O ₄)	sólido	adsorbible	≥99%	AlfaAesar
Ácido fórmico (AF) (CH ₂ O ₂)	líquido	adsorbible	96%	Sigma-Aldrich
Metanol (CH ₃ OH)	líquido	desorbente disolvente	99.8%	Fischer Chemical
Agua (H ₂ O)	líquido	disolvente desorbente	agua ultra pura (18.2MΩ·cm)	PURELAB- ELGA LabWater
Cloruro de sodio (NaCl)	sólido	trazador	>99%	Sigma-Aldrich
Glucosa (C ₆ H ₁₂ O ₆)	sólido	adsorbible	>99.5%	Panreac

3. Materiales, instalación y procedimientos experimentales

Los gases utilizados durante los análisis cromatográficos de esta investigación se incluyen en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Gases utilizados en el cromatógrafo de gases.

Gas	Función	Suministrador	Pureza
Aire	gas de cromatografía	Praxair	1X (20-22% O ₂)
Hidrógeno	gas de cromatografía	Praxair	3X (>99.999%)
Helio	gas portador cromatográfico	Praxair	3X (>99.999%)

Para el análisis de las mezclas multicomponente mediante cromatografía líquida, se ha empleado una disolución acuosa de ácido sulfúrico 0.05 N como fase móvil. En la Tabla 3.3., se indica el estado, función, pureza y suministrador de este compuesto y del disolvente utilizado.

Tabla 3.3. Líquido utilizado en el cromatógrafo de líquidos.

Producto	Estado	Función	Pureza	Suministrador
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)	líquido	fase móvil	96%	Panreac
Agua (H ₂ O)	líquido	disolvente desorbente	agua ultra pura (18.2MΩ·cm	PURELAB- ELGA LabWater

3.1.2. Adsorbente

Son muchos los adsorbentes que se han desarrollado para los diferentes procesos de separación mediante adsorción. Teniendo en cuenta los objetivos del presente estudio y a conveniencia de los mismos, se ha escogido como

3. Materiales, instalación y procedimientos experimentales

adsorbente una resina comercial que tiene afinidad hacia los ácidos orgánicos en solución acuosa.

El adsorbente elegido es la resina sintética de intercambio aniónico de base débil, Reillex® 425, suministrada por Sigma Aldrich. Su matriz polimérica está compuesta de poli(4-vinilpiridina) con un 25% de grado de entrecruzamiento con divinilbenceno. Las posibles interacciones de los ácidos orgánicos con los grupos piridina de la resina se deben al emparejamiento de iones y a la formación de enlaces de hidrógeno (Van den Bergh y cols, 2017). Las propiedades más representativas suministradas por la casa comercial, se muestran en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Propiedades representativas de la resina Reillex® 425 suministradas por la casa comercial (Extraído de <https://vertellus.com/products/reillex-ion-exchange-resins/>).

Propiedad	Valor
Diámetro de partícula (d_p)	18 – 50 mesh (650 μm)
Densidad de partícula (ρ_p)	600 kg cm^{-3}
Temperatura máxima	estable a 180°C en aire y a 220°C en nitrógeno
Capacidad de los iones de hidrógeno, en agua	5.5 meq/g
PKa	3 - 4
Tamaño de poro	tamaño medio de los poros 450 Å

3.1.2.1. Caracterización y acondicionamiento del adsorbente

3.1.2.1.1. Caracterización del adsorbente

Se ha utilizado el equipo Thermo Finnigan modelo Pascal 140 y 440 para determinar la distribución del tamaño de poros del sólido adsorbente y otras características del material cuyos valores se presentan en la Tabla 3.5.

3. Materiales, instalación y procedimientos experimentales

Tabla 3.5. Datos obtenidos en la porosimetría de la resina Reillex® 425.

	Porosimetría de mercurio
Radio medio de poro (nm)	64
Densidad Aparente (g/cm ³)	1.044
Porosidad de partícula (ϵ_p)	0.4294
Porosidad del lecho (%)	42.9

Los valores de volumen de mercurio intruido en los poros de la resina Reillex® 425, se presenta en la Figura 3.1.

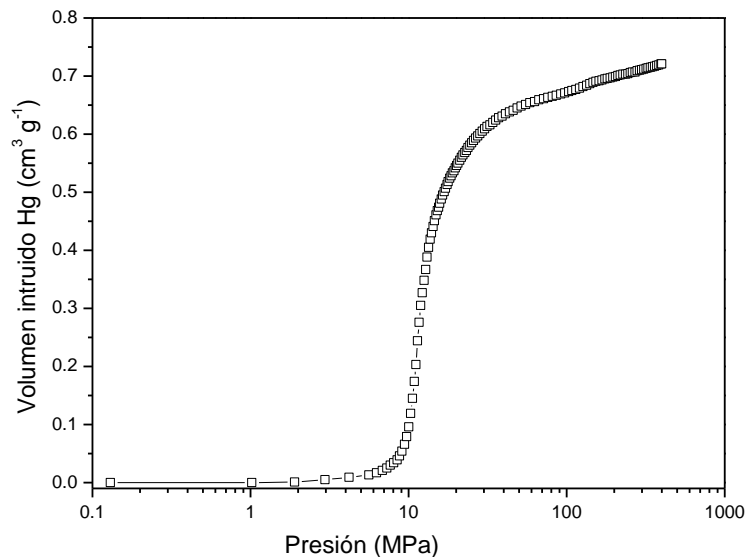


Figura 3.1. Volumen de Hg intruido en la resina Reillex® 425.

A partir de los datos de radio de poro (nm) y volumen intruido de mercurio (cm³ g⁻¹) proporcionados por el equipo, se determinó que la resina tiene una distribución de tamaño de poro en torno a los 2 nm y 100 nm de radio de poro (d_{poro} entre 40 y 2000 Å), que indica que es un material con mesoporos y macroporos (Figura 3.2).

3. Materiales, instalación y procedimientos experimentales

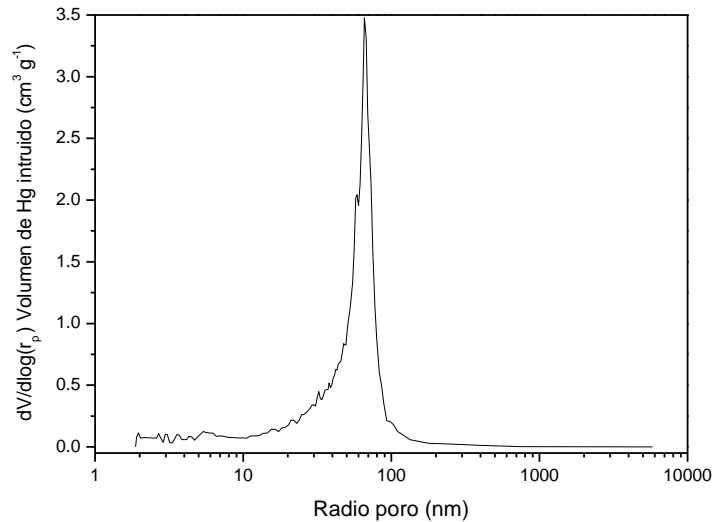


Figura 3.2. Distribución de tamaño de poros de la resina Reillex® 425.

La determinación de la superficie específica de la resina Reillex® 425 se realizó a partir de la isoterma de adsorción de N₂ a 77K en el equipo Micromeritics ASAP-2020. La superficie específica se calculó empleando el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) (Brunauer y cols., 1938).

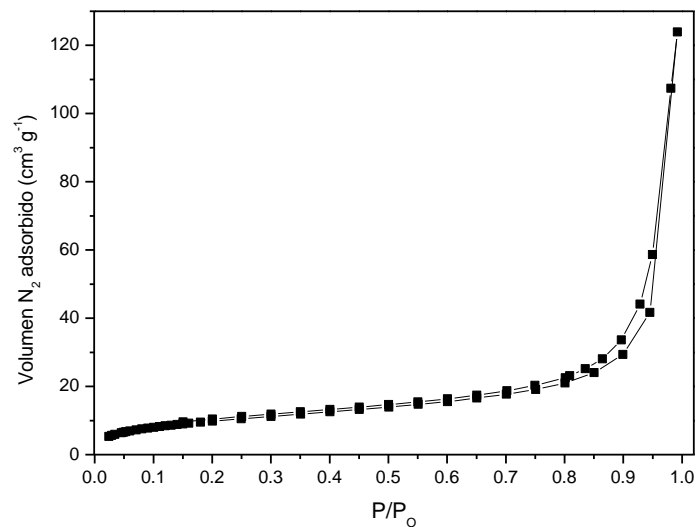


Figura 3.3. Isotherma de adsorción de N₂ a 77K para la resina Reillex® 425.

La isoterma de adsorción de N₂ para la resina polimérica Reillex® 425 (Figura 3.3), es de tipo II según la clasificación propuesta por Brunauer y cols., 1938. Tiene la forma típica de una isoterma obtenida con un material macroporoso. En la Tabla 3.6 se presentan los valores de la superficie específica y del volumen total de poros obtenidos a partir de la isoterma.

3. Materiales, instalación y procedimientos experimentales

Tabla 3.6. Datos de superficie específica (S_{BET}) y volumen total de poros (V_{Tot}).

Adsorbente	S_{BET} (m^2/g)	V_{Tot} (cm^3/g)
Reillex® 425	36.8	0.191

3.1.2.1.2. Acondicionamiento del adsorbente

El adsorbente comercial (resina Reillex® 425) se presenta en forma de esferas blanquecinas tal y como se muestra en la Figura 3.4. La resina requirió de un acondicionamiento previo a su uso, que consistió en lavarla varias veces con metanol y luego con agua para retirar impurezas y eliminar finos. Seguidamente se secó en la mufla a una temperatura de 70 °C durante 24 horas.



Figura 3.4. Resina Reillex® 425.

3. Materiales, instalación y procedimientos experimentales

3.2. Técnicas de análisis

3.2.1. Medida de la concentración de NaCl

En los experimentos para determinar el volumen muerto de la instalación se ha empleado NaCl como trazador. Para determinar la concentración de NaCl se utilizó un conductímetro Crison EC-Meter BASIC30 (Figura 3.5). La concentración de cada muestra se determinaba mediante la relación de conductividades entre muestra y alimento.

La sonda o parte móvil del equipo tiene en la parte inferior dos electrodos. Una vez se introduce la sonda en la disolución, la medida de la conductividad se obtiene aplicando un voltaje entre los electrodos y midiendo la resistencia de la solución.



Figura 3.5. Conductímetro (Crison EC-Meter BASIC30).

3. Materiales, instalación y procedimientos experimentales

3.2.2. Medida de la fracción másica del ácido cítrico y ácido succínico

La fracción másica del ácido cítrico y el ácido succínico se ha determinado gravimétricamente. Se ha utilizado la Balanza TE 124S sartorius (Figura 3.6). En ambos casos los viales que iban a ser utilizados para recoger las muestras se pesaban vacíos, después se pesaban de nuevo con la muestra y se metían en una estufa, donde permanecían durante toda la noche a una temperatura de 100 °C en el caso del ácido cítrico, y a 120 °C en el caso de las muestras que contenían ácido succínico. Después de 15 horas en la estufa, los viales se sacaban y pesaban nuevamente para determinar la cantidad de cada ácido por diferencia de masa.

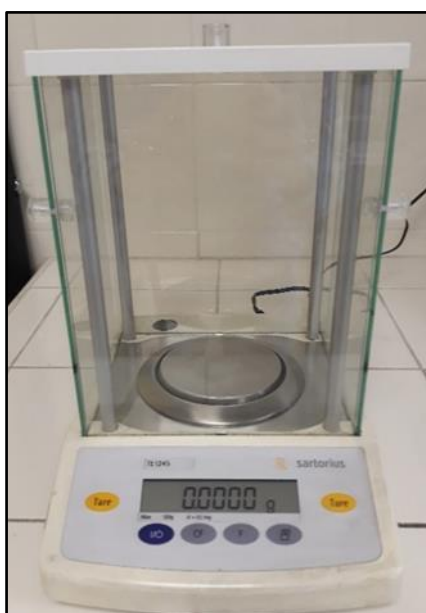


Figura 3.6. Balanza (TE 124S sartorius).

3. Materiales, instalación y procedimientos experimentales

3.2.3. Medida de la fracción másica del ácido acético y ácido fórmico

Las muestras acuosas de ácido acético y ácido fórmico se han analizado por cromatografía de gases utilizando el equipo *VARIAN CP-3800 Gas Chromatograph* (Figura 3.7). La columna cromatográfica empleada tiene un diámetro de 0.530 mm y una longitud de 30 m. La fase estacionaria (1 μ m) está compuesta por polietilenglicol (PEG) que permite la separación del compuesto de interés presente en la muestra (ácido acético o ácido fórmico) por medio de un mecanismo de adsorción. El compuesto separado procedente de la columna pasaba por un detector de ionización de llama (FID) que lo cuantificaba.

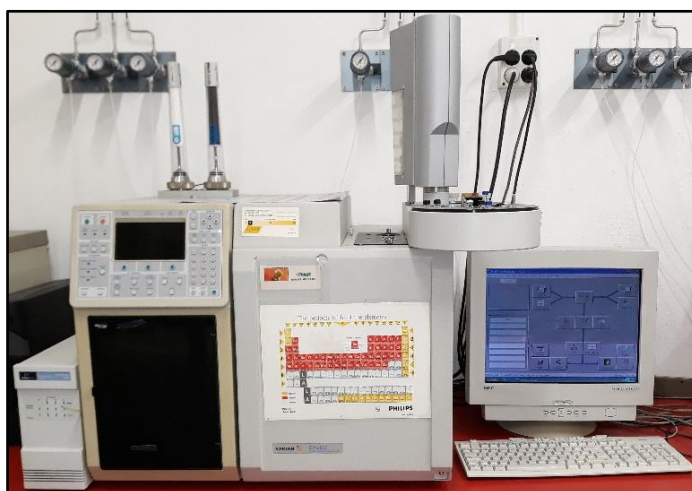


Figura 3.7. Cromatógrafo de gases (VARIAN CP-3800 Gas Chromatograph).

3. Materiales, instalación y procedimientos experimentales

3.2.4. Medida del contenido en agua

Para medir la cantidad de agua presente en las muestras acuosas con uno o varios compuestos orgánicos se ha utilizado el equipo Karl Fischer Mettler Toledo DL32 (Figura 3.8), que emplea como técnica la valoración coulombimétrica.

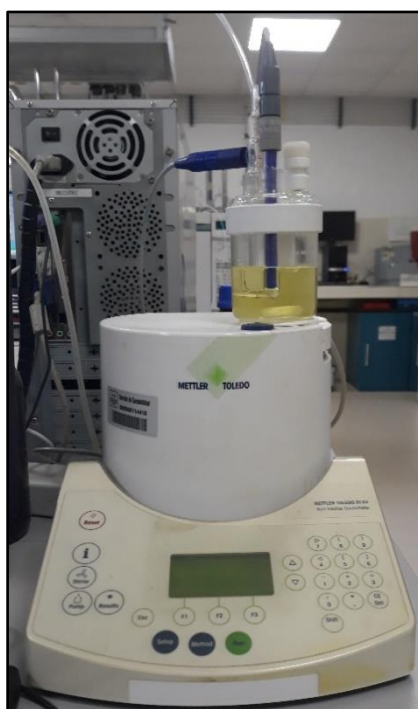


Figura 3.8. Karl Fischer (Mettler Toledo DL32).

3. Materiales, instalación y procedimientos experimentales

3.2.5. Determinación de la fracción másica del ácido succínico, fórmico, acético y glucosa de las mezclas multicomponente.

Los ácidos succínico, acético, fórmico y la glucosa de las mezclas multicomponente se han analizado por cromatografía líquida (HPLC). El montaje experimental del sistema HPLC se muestra en la Figura 3.9. La bomba (*waters 515 HPLC Pump*) suministra al sistema a un caudal constante de 0.5 ml/min una disolución de H_2SO_4 al 0.05 N. A través de la válvula de inyección manual (*Rheodyne® 7725i Injector*) se inyecta la muestra a analizar. Seguidamente, la muestra junto con la fase móvil pasa a través de la columna de separación (*Rezex ROA-Organic Acid H⁺ (8%), 300 x 7.8 mm; Phenomenex, USA*), donde se da lugar la separación de los compuestos de interés. Posteriormente el efluente de la columna pasa a través del detector de índice de refracción (*Waters 2414 Refractive Index Detector*).

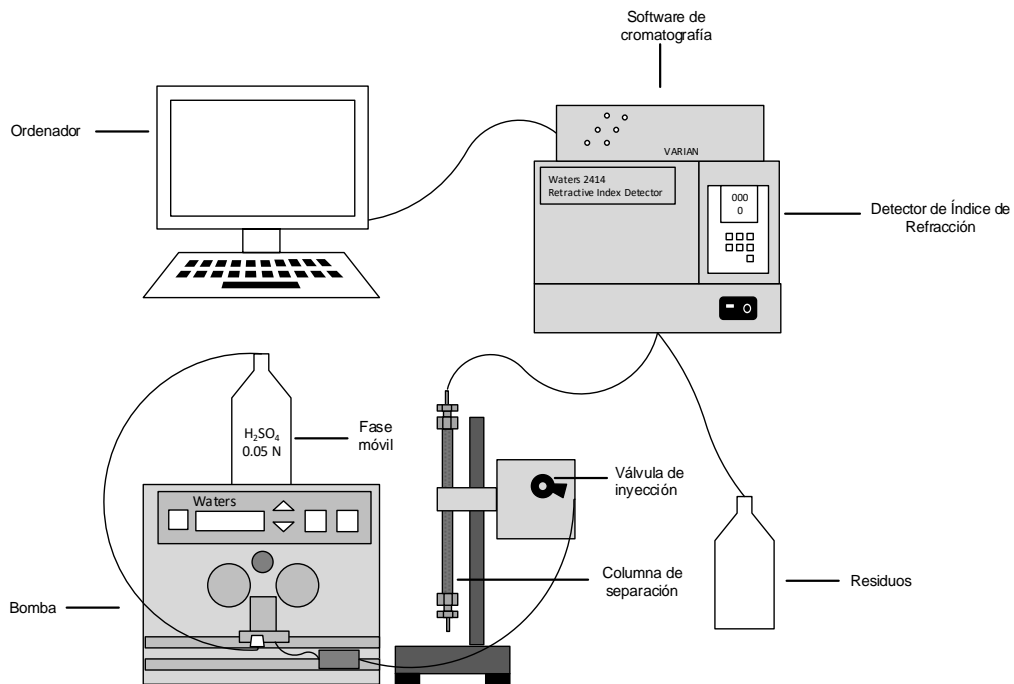


Figura 3.9. Sistema HPLC empleado para la medición de las muestras multicomponente.

3.2.6. Medida de la fracción másica del metanol

La fracción másica de metanol de las muestras recogidas en los experimentos de desorción, se ha determinado por diferencia con las fracciones másicas conocidas de los otros compuestos presentes en la muestra.

3.3. Instalación y procedimiento experimental

En la Figura 3.10 se presenta un esquema de la instalación empleada. El montaje experimental estaba conformado por una columna de aluminio, que reposaba sobre una balanza analítica. La longitud total de la columna era de 15 cm, pero solo 10 cm formaban el lecho adsorbente con 3.334 g de resina Reillex® 425, los otros 5 cm se completaban con 2.5 cm de bolas de vidrio en la parte inferior y con una varilla de vidrio de 2.5 cm en la parte superior, con el fin de reducir el volumen muerto. Alrededor del lecho fue acoplada una resistencia eléctrica, que estaba conectada a un regulador de voltaje que permitía modificar la temperatura en el lecho y se medía con un termopar ubicado en la parte superior de la columna. La resistencia fue protegida con un material aislante. Antes de la entrada a la columna, se situó una válvula de dos vías, donde una de las vías permitía alimentar el lecho con la mezcla de interés, mientras que la otra vía conducía hacia el depósito de desechos. La mezcla con uno o varios compuestos orgánicos, así como los desorbentes (agua o metanol) que pasaban a través del lecho se encontraban en botellas y eran impulsados por una bomba de HPLC (Varian Pro Star modelo 220 Pro Star) hasta la válvula.

Se recogieron muestras de forma manual y a intervalos de tiempo preestablecidos que posteriormente se analizaron utilizando las técnicas descritas anteriormente.

3. Materiales, instalación y procedimientos experimentales

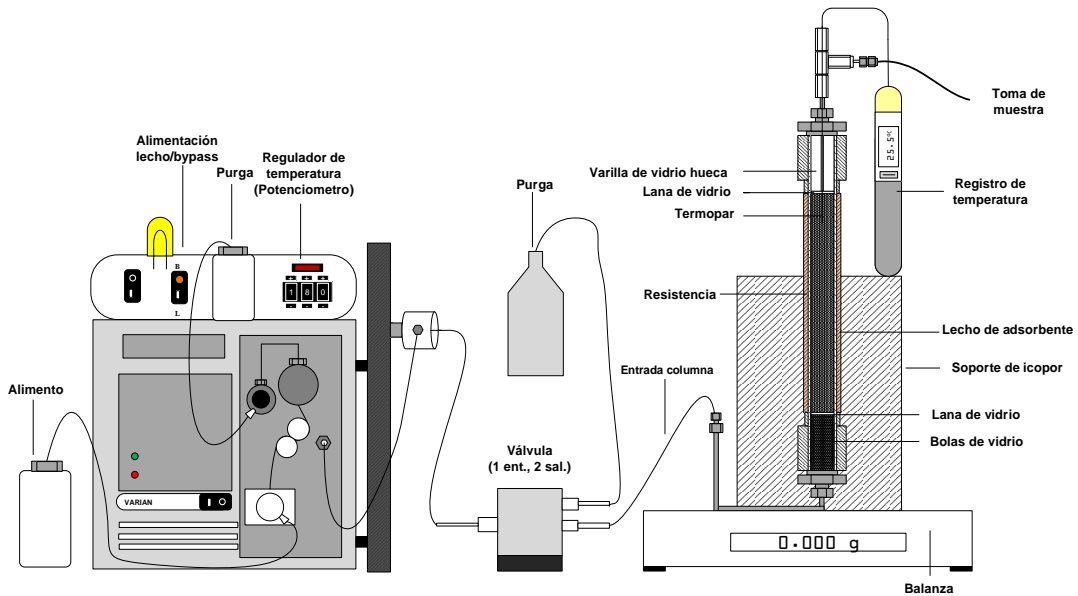


Figura 3.10. Configuración del montaje experimental para los experimentos de volumen muerto, adsorción / desorción.

3.3.1. Experimentos de determinación del volumen muerto

Para dar inicio a los experimentos, primero se determinó el volumen muerto de la instalación, dato que debe ser considerado en los balances de materia para calcular la capacidad de adsorción del adsorbente. No todo el líquido que pasa a través del lecho queda adsorbido en la resina, una parte queda retenido en los intersticios de la resina y las bolas de vidrio, otra en los espacios de la varilla de vidrio y otra en los tubos que transportan el líquido a la columna. Para determinar el valor del volumen muerto (V_m) se realizaron experimentos empleando cloruro de sodio (NaCl) como trazador y el valor se calculó a partir del tiempo estequiométrico experimental de la curva de rotura obtenida.

Se utilizó la instalación experimental descrita previamente (Figura 3.10). Inicialmente se hizo pasar agua a través del lecho durante aproximadamente 2 horas para retirar el aire que había entre los intersticios y poros de la resina. Seguidamente, se alimentó una disolución de NaCl (20 g/L) como trazador a un caudal de 1 ml/min y a una temperatura de 25 °C. Las muestras recogidas a tiempos determinados a la salida del lecho se analizaron mediante un conductímetro (Crison EC-Meter BASIC30). Este experimento también se

3. Materiales, instalación y procedimientos experimentales

empleó para determinar la dispersión axial del sistema (D_L), parámetro necesario para estudiar la dinámica de adsorción/desorción en lecho fijo.

3.3.2. Experimentos de adsorción en fase líquida en lecho fijo

Los experimentos de adsorción se llevaron a cabo empleando el montaje experimental descrito en la Sección 3.3. Todos los experimentos se realizaron a 25 °C y a un caudal de 1 ml/min. Con la columna llena de agua se comenzaba a alimentar la disolución correspondiente con la válvula hacia el depósito de desechos. Desde el instante en que se cambiaba la posición de la válvula para que la corriente de alimentación llegara a la columna, se comenzaba a contabilizar el tiempo del experimento (tiempo cero). Las muestras se cogían de forma manual a tiempos preestablecidos a la salida del lecho para su posterior análisis. El tiempo de duración de cada experimento de adsorción dependía de su concentración. En los experimentos de concentraciones más bajas el experimento duraba más y se cogían muestras más espaciadas en el tiempo. Una vez la concentración a la salida del lecho era igual que la de la entrada, se procedía a cambiar la posición de la válvula para dejar de alimentar la mezcla a la columna. En la presente investigación se realizaron inicialmente experimentos de adsorción con mezclas monocomponente y posteriormente con mezclas multicomponente. En la Tabla 3.7 se especifica la composición y las concentraciones de las mezclas acuosas empleadas.

3. Materiales, instalación y procedimientos experimentales

Tabla 3.7. Composición y concentraciones de las mezclas acuosas (monocomponente y multicomponente) empleadas en este estudio.

	Compuesto % (kg/kg)					
	A. acético (AA) (CH ₃ COOH)	A. succínico (AS) (C ₄ H ₆ O ₄)	A. fórmico (AF) (CH ₂ O ₂)	A. cítrico (AC) (C ₆ H ₈ O ₇)	Glucosa (C ₆ H ₁₂ O ₆)	Metanol (CH ₃ OH)
Mezclas monocomponente						
	0.65	---	---	---	---	---
	1.25	---	---	---	---	---
	2.5	---	---	---	---	---
	5	---	---	---	---	---
	10	---	---	---	---	---
	---	0.65	---	---	---	---
	---	1	---	---	---	---
	---	1.25	---	---	---	---
	---	2.5	---	---	---	---
	---	5	---	---	---	---
	---	---	0.25	---	---	---
	---	---	0.5	---	---	---
	---	---	0.75	---	---	---
	---	---	1.5	---	---	---
	---	---	3	---	---	---
	---	---	---	0.65	---	---
	---	---	---	1.25	---	---
	---	---	---	2.5	---	---
	---	---	---	5	---	---
	---	---	---	10	---	---
Mezclas multicomponente						
Mezcla referencia	0.374	2.916	2	---	0.335	9.452
Mezcla 1	0.066	0.518	0.355	---	0.059	10.538
Mezcla 2	0.166	1.296	0.888	---	0.148	9.912
Mezcla 3	0.265	2.073	1.422	---	0.238	9.701
Mezcla 4	0.465	3.628	2.488	---	0.416	9.444
Diseño SMB	0.374	2.916	0.025	---	0.335	---

3.3.3. Experimentos de desorción en fase líquida en lecho fijo

En los experimentos de desorción de cada uno de los ácidos, se alimentaba metanol puro o agua ultra pura (solo en el caso del acético) a 1 ml/min y a una temperatura de 25°C al lecho saturado con una mezcla ácido orgánico/metanol/agua. Se ha utilizado la concentración más alta correspondiente a cada ácido en las mezclas de cara al proceso SMB.

En los experimentos de desorción de los ácidos acético, succínico y fórmico de las mezclas multicomponente, se ha procedido de manera semejante, se ha

3. Materiales, instalación y procedimientos experimentales

alimentado metanol puro ($Q = 1 \text{ ml/min}$ y $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) al lecho saturado con una mezcla que contiene ácido acético, succínico, fórmico, glucosa, metanol y agua.

Se ha incluido metanol en todas las mezclas empleadas para saturar el lecho porque de esta manera la similitud con un proceso SMB real aumenta, ya que, por la configuración y modo de operación de este tipo de proceso, el metanol estaría presente en todos los lechos en mayor o menor proporción. Además, porque se observó que la presencia de metanol en esas mezclas evitaba que salieran burbujas de aire durante los experimentos de desorción con metanol. En la Tabla 3.8 se muestra la composición de las mezclas empleadas para la saturación del lecho previo a la desorción con metanol.

Tabla 3.8. Mezclas empleadas para la saturación del lecho previo al proceso de desorción.

		Compuesto % (kg/kg)						
		AA	AS	AF	AC	Agua	Metanol	Glucosa
Mezclas	A. acético (AA)	10	---	---	---	45	45	---
	A. succínico (AS)	---	5	---	---	47.5	47.5	---
	A. fórmico (AF)	---	---	3	---	48.5	48.5	---
	A. cítrico (AC)	---	---	---	10	80	10	---
	Multicomponente	0.465	3.628	2.488	---	85.004	9.444	0.416

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. JUSTIFICACIÓN DEL PROCESO PROPUESTO

Los procesos en lecho móvil simulado o Simulated Moving bed, SMB son procesos de separación por adsorción en continuo en los que se simula el contacto en contracorriente entre la fase fluida y la fase sólida. Esta tecnología permite llevar a cabo separaciones difíciles como la separación de compuestos orgánicos con temperaturas de ebullición próximas, y mezclas azeotrópicas (Broughton y Gerhold, 1961). Comparados con otros procesos de adsorción, los procesos SMB ofrecen una productividad hasta cinco veces mayor y un consumo energético hasta diez veces menor (Schultz y cols., 2013). Un proceso SMB consta de un conjunto de lechos de adsorbente conectados en un circuito cerrado. Al circuito se introducen dos corrientes (el alimento, que es la mezcla a separar, y el desorbente, que se emplea para desorber los productos adsorbidos), y se extraen dos corrientes (extracto, rica en los compuestos adsorbidos, y refinado, rica en los menos adsorbidos). Cambiando periódicamente las posiciones de entrada y salida de las corrientes, se consigue simular el movimiento del sólido adsorbente en contracorriente con el líquido, lo que aumenta la eficacia del proceso y permite realizar la separación de forma continua. En la Figura 4.1 se observa el esquema de un proceso SMB de cuatro zonas.

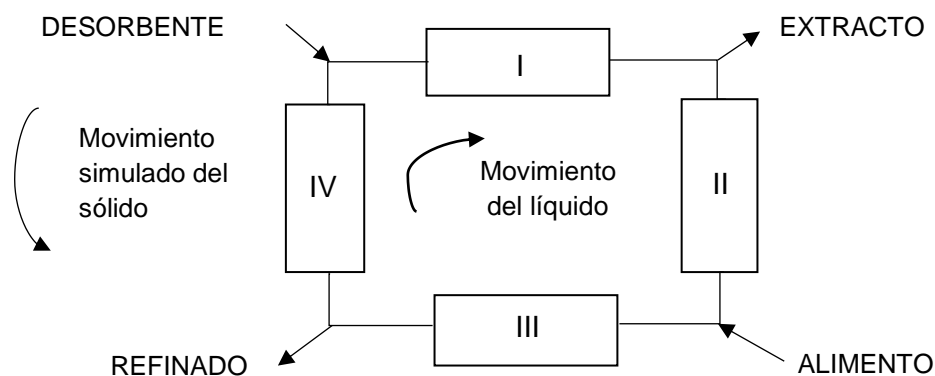


Figura 4.1. Esquema de un proceso SMB de 4 zonas.

4. Resultados y discusión

En la primera parte de este capítulo, se presentarán los resultados experimentales, el modelo matemático y su aplicación en la simulación de experimentos de adsorción/desorción en lecho fijo, así como en la simulación de procesos SMB para la separación del ácido orgánico (acético, succínico, fórmico o cítrico) de mezclas acuosas. También se presentarán los procesos de separación propuestos para la recuperación del metanol (cuando este ha sido utilizado como desorbente) y del ácido orgánico de las corrientes de extracto y refinado del proceso SMB optimizado de estas mezclas monocomponente.

Posteriormente se mostrarán los resultados de los experimentos de adsorción y desorción con mezclas multicomponente, la aplicación del modelo matemático en la simulación de los experimentos de adsorción/desorción y la implementación del mismo en el simulador SMB para la separación de los ácidos orgánicos acético, succínico y fórmico presentes un caldo de fermentación propuesto en la literatura (Law, 2019). Seguidamente, se propondrá de manera cualitativa un proceso para la purificación de los ácidos presentes en la mezcla multicomponente y la recuperación del metanol de la corriente de extracto del proceso SMB optimizado de las mezclas multicomponente.

Todo lo anterior con el fin de determinar la viabilidad y efectividad de los procesos con el adsorbente empleado, los ácidos orgánicos elegidos y la tecnología SMB.

4.2. Determinación del volumen muerto de la instalación

En la Figura 4.2 se muestra un esquema de la distribución de volúmenes a lo largo del lecho de adsorción utilizado en los experimentos. No todo el líquido que pasa a través de la columna queda adsorbido en la resina. El volumen muerto (V_m) está constituido por la suma de: V_T (volumen retenido en los tubos), V_B (volumen retenido entre los intersticios de las bolas de vidrio), V_A (volumen retenido entre los intersticios del adsorbente) y V_V (volumen retenido en los huecos de la varilla de vidrio).

4. Resultados y discusión

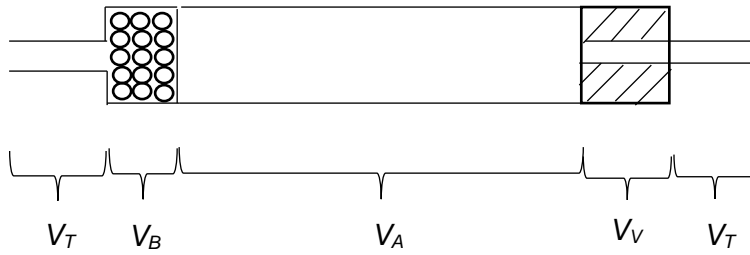


Figura 4.2. Esquema de la distribución de volúmenes de la instalación experimental.

Para determinar el valor del V_m , se llevaron a cabo experimentos con una disolución de cloruro de sodio (NaCl, 20 g/L) como trazador, tal y como se ha indicado en la *Sección 3.3.1*. En la Figura 4.3, se presenta la curva de rotura de NaCl para la resina Reillex® 425.

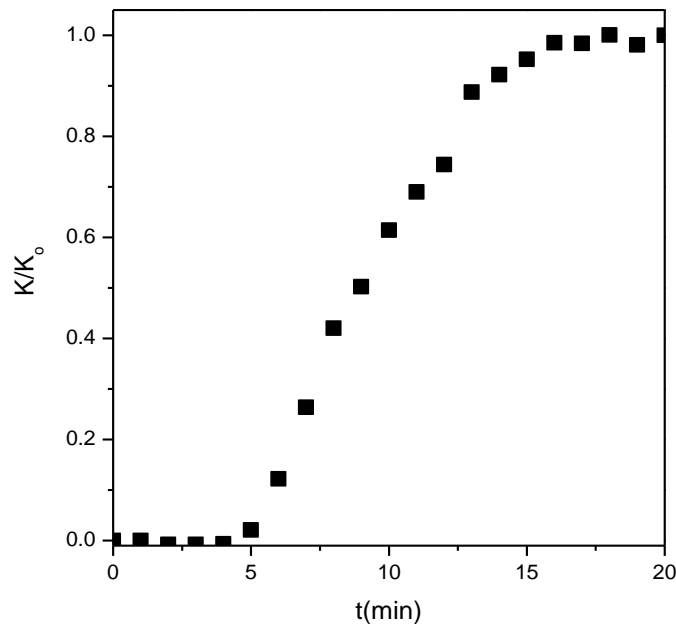


Figura 4.3. Curva de rotura de NaCl sobre lecho de resina Reillex® 425.

El valor del V_m se ha calculado a partir del valor experimental del tiempo estequiométrico (\hat{t}) de la curva de rotura obtenida (Levenspiel, 1985).

$$V_m = Q_e \cdot \hat{t} = Q_{Liq} \left(t_{sat} - \int_0^{t_{sat}} \frac{X_{NaCl}^{z=L}}{X_o^{Alim}_{NaCl}} dt \right) \quad (\text{Ec. 4.1})$$

donde, Q_e es el caudal volumétrico de entrada del alimento, \hat{t} es el tiempo estequiométrico o tiempo residencia medio, t_{sat} es el tiempo de saturación (min), $X_o^{Alim}_{NaCl}$, es la fracción másica de NaCl de la disolución alimentada, $X_{NaCl}^{z=L}$, es la

4. Resultados y discusión

fracción másica de NaCl de la muestra a la salida a distintos tiempos. La fracción másica de cada muestra a la salida de la columna se determinó midiendo la conductividad, que se relaciona con la fracción másica mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{X}{X_0} = \frac{K}{K_0} \quad (\text{Ec. 4.2})$$

donde, K_0 ($\mu\text{S}/\text{cm}$) es la conductividad de la disolución alimentada y K es la conductividad de la muestra a la salida a distintos tiempos.

Al reemplazar los valores en la Ec. 4.1, se obtiene:

$$V_m = Q_e \cdot \dot{t} = 1 \text{ ml/min} \cdot (20 \text{ min} - 10.576 \text{ min}) = 9.431 \text{ ml}$$

4.3. ÁCIDO ACÉTICO

4.3.1. Curvas de rotura de la adsorción de ácido acético (AA) de mezclas acuosas sobre la resina Reillex® 425

Una curva de rotura representa la composición de la fase líquida a la salida del lecho. Se han realizado experimentos de adsorción de ácido acético en fase líquida sobre la resina Reillex® 425 en lecho fijo. Para eso se han preparado disoluciones de ácido acético-agua en un intervalo de concentración que incluía la concentración del ácido en un caldo de fermentación real. Para realizar los experimentos, se ha seguido el procedimiento descrito en la *Sección 3.3.2 del Capítulo 3*. Las curvas de rotura obtenidas en los experimentos de adsorción hasta saturación a diferentes concentraciones de ácido acético (0.65%, 1.25%, 2.5%, 5% y 10% en peso), se incluyen en la Figura 4.4.

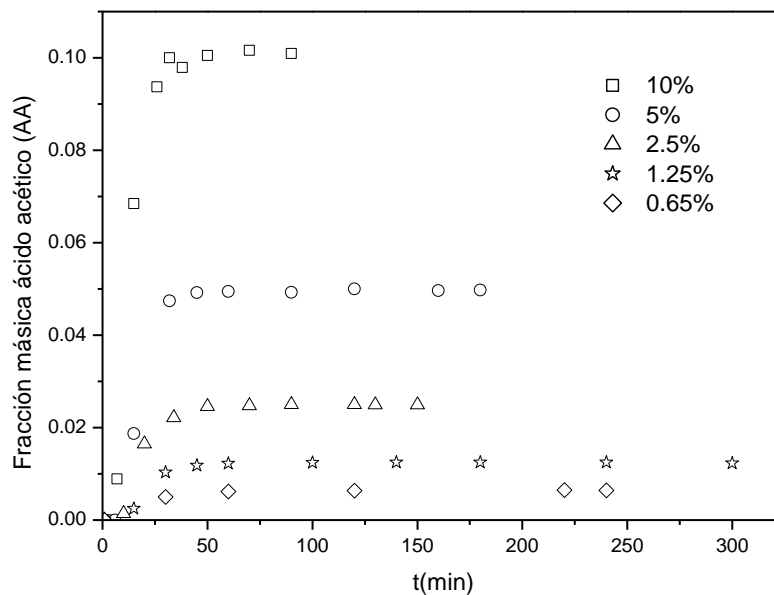


Figura 4.4. Curvas de rotura de los experimentos de adsorción ácido acético hasta saturación a diferentes concentraciones.

Cuando se aumenta la concentración, manteniendo el caudal constante, aumenta la cantidad de ácido acético disponible por unidad de tiempo, lo que provoca que la saturación del lecho se produzca en menor tiempo. Por lo tanto, en la Figura 4.4, se puede observar como a medida que aumenta la concentración de ácido acético en la disolución el tiempo de rotura y de

4. Resultados y discusión

saturación se reducen. Además, cuánto mayor es la concentración del alimento, mayor es la pendiente de la curva de rotura, las limitaciones difusionales disminuyen, debido a la existencia de un mayor gradiente de concentración, y por tanto, mayor fuerza impulsora. Esta menor resistencia equivale a una reducción de la longitud de la zona de transferencia de materia.

4.3.2. Curvas de rotura de la desorción de ácido acético (AA) con metanol o agua como desorbentes

El procedimiento y las condiciones para realizar los experimentos de desorción se especifican en la *Sección 3.3.3 del Capítulo 3*. Se realizaron dos tipos de experimentos para desorber el ácido acético. Uno de ellos, consistía en alimentar metanol puro al lecho previamente saturado con una mezcla de ácido acético al 10% p/p, metanol al 45% p/p y agua al 45% p/p. El otro consistía en alimentar agua al lecho saturado con una mezcla acuosa al 10% p/p de ácido acético. En ambos casos se tomaban muestras a tiempos preestablecidos a la salida de la columna con la finalidad de analizar y comparar las propiedades desorbentes de ambos. Las curvas de rotura de los experimentos se muestran en la Figura 4.5.

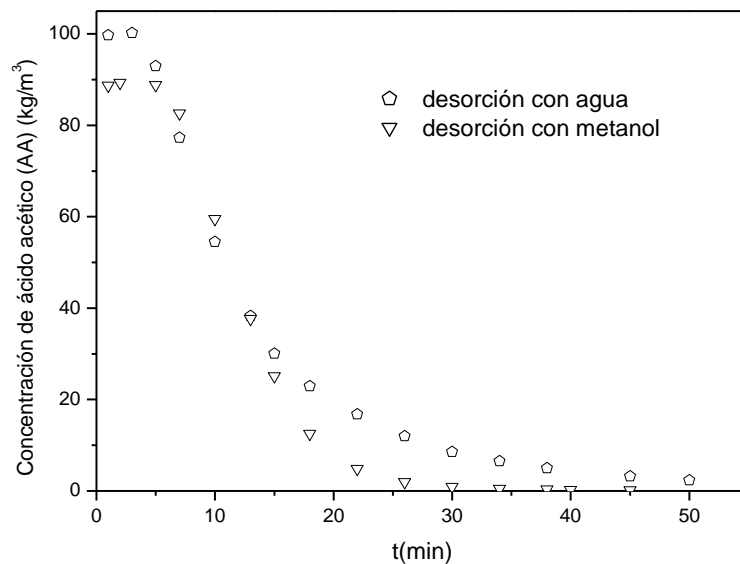


Figura 4.5. Curvas de rotura de desorción, utilizando metanol y agua como desorbentes.

Como se puede ver en la Figura 4.5, la concentración de ácido acético en el efluente es ligeramente superior cuando se utiliza agua como desorbente.

4. Resultados y discusión

Además, con ambos desorbentes se consigue una desorción prácticamente completa del ácido acético a los 50 minutos.

4.3.3. Capacidad de adsorción

A partir de la curva de rotura y el balance de materia de ácido acético en lecho fijo de cada experimento (0.65%, 1.25%, 2.5%, 5% y 10% en peso), se ha determinado la masa adsorbida de ácido acético en el lecho de adsorción y la capacidad de adsorción de la resina (q_{resina}). Para calcular esa capacidad es necesario tener en cuenta en el balance de materia del adsorbible, que no todo el ácido acético introducido se adsorbe en la resina, una parte abandona el lecho y otra queda retenida en el volumen muerto de la instalación. El balance de masa de ácido acético empleado se muestra en la Ec. 4.3, donde m_0 es la masa inicial del componente en la instalación, m_e es la masa que se introduce en la instalación, m_{ret} es la masa retenida en la instalación y m_s es la masa que sale de la instalación. Las Ec. 4.4 y 4.5 muestran las expresiones matemáticas para desarrollar el balance de masa. F es el caudal másico, ρ es la densidad, X_e y X_s , son las fracciones másica de entrada y salida, respectivamente y t_{sat} es el tiempo de saturación.

$$m_0 + m_e = m_{ret} + m_s \quad (\text{Ec. 4.3})$$

$$m_e = Q_e \cdot \rho_e \cdot x_e \cdot t_{sat} \quad (\text{Ec. 4.4})$$

$$m_s = \int_0^{t_{sat}} F_s \cdot x_s \, dt \quad (\text{Ec. 4.5})$$

Reemplazando (Ec. 4.4 y Ec. 4.5) en (Ec. 4.3) se obtiene:

$$m_{ret} - m_0 = F_e \cdot x_e \cdot t_{sat} - \int_0^{t_{sat}} F_s \cdot x_s \, dt \quad (\text{Ec. 4.3 a.})$$

Y teniendo en cuenta que la masa inicial de ácido acético en la instalación es nula, la masa retenida en la instalación será igual a la diferencia entre la masa inicial y la final. Los datos de entrada son conocidos y los de salida se obtienen a partir de las curvas de rotura. El tiempo de saturación se puede obtener

4. Resultados y discusión

gráficamente de las curvas de rotura. Se ha asumido que el caudal volumétrico a la entrada y salida del lecho es constante ($Q_e = Q_s$), debido a la baja concentración de las mezclas empleadas ($\leq 10\%$).

En primer lugar, se calcula el caudal de entrada (másico) mediante la Ec. 4.6 en la que ρ_m es la densidad de la mezcla. El caudal volumétrico es de 1 ml/min, empleado en todos los experimentos del estudio y la densidad de la mezcla se calcula mediante la Ec. 4.7 a partir de las densidades de los compuestos puros a 25 °C (temperatura a la que se han llevado a cabo los experimentos)

$$F_e = Q_e \cdot \rho_m \quad (\text{Ec. 4.6})$$

$$\rho_m = \left(\sum_{i=1}^{i=n} \frac{x_i}{\rho_i^o} \right)^{-1} \quad (\text{Ec. 4.7})$$

El caudal másico a la salida se calcula mediante la Ec. 4.8. Luego, se calcula $F_s \cdot X_s$ (producto del caudal másico de salida y la fracción de ácido acético a la salida) hasta el tiempo de saturación y se integra la curva obtenida, con la Ec. 4.5.

$$F_s = Q_s \cdot \rho_s (X_{\text{ácido-orgánico, salida}}) \quad (\text{Ec. 4.8})$$

Una vez determinados los valores anteriores, se procede a calcular la cantidad de ácido acético retenido en la instalación con la Ec. 4.3. Como lo que se desea estudiar es la capacidad de adsorción de la resina y no la de la instalación, se debe restar la cantidad de ácido acético retenido en el volumen muerto. Para ello se emplea la ecuación Ec. 4.9, en la que el V_m es el volumen muerto en la instalación, m_{ads} y m_{ret} son las masas de ácido acético retenidas en la resina y en la instalación, respectivamente.

$$m_{ads} = m_{ret} - x_e \cdot \rho_m \cdot V_m \quad (\text{Ec. 4.9})$$

La capacidad de adsorción (q_{resina}) viene dada por unidad de masa de adsorbente, por lo que al valor de masa adsorbida hay que dividirlo por la masa de resina, W .

$$q_{resina} = \frac{m_{ads}}{W} \quad (\text{Ec. 4.10})$$

4. Resultados y discusión

La adsorción del agua se ha despreciado porque la cantidad de agua retenida en la instalación cuando se llena de agua pura coincide con el volumen muerto de la instalación. En la Tabla 4.1 se muestran los resultados obtenidos de los experimentos realizados.

Tabla 4.1. Masa retenida, masa adsorbida y capacidad de adsorción a diferentes concentraciones de ácido acético.

Ácido acético				
[%]	Xe	m _{ret} (kg)	m _{ads} (kg)	q _{resina} (kg acético/kg resina)
10	0.100	1.48 · 10 ⁻³	5.12 · 10 ⁻⁴	0.153
5	0.049	9.53 · 10 ⁻⁵	4.74 · 10 ⁻⁴	0.142
2.5	0.024	4.94 · 10 ⁻⁴	2.55 · 10 ⁻⁴	0.076
1.25	0.012	2.87 · 10 ⁻⁴	1.68 · 10 ⁻⁴	0.050
0.65	0.006	1.47 · 10 ⁻⁴	8.57 · 10 ⁻⁵	0.025

Como se puede ver, cuanto mayor es la concentración del alimento, mayor es la masa adsorbida y, por tanto, mayor es la capacidad de adsorción.

4.3.4. Isotherma de adsorción

Si se representa la isoterma de adsorción, como, la capacidad de adsorción, frente a la concentración alimentada, y se ajusta a uno de los modelos descritos en un capítulo previo, el error asociado al mismo será elevado, debido a que la masa adsorbida se obtiene de restar dos números grandes (la masa retenida menos la masa que ocupa el volumen muerto) con respecto a la masa adsorbida, por lo que pequeños errores en los números que se restan dan errores grandes en la masa adsorbida. Por lo anterior, se ha llevado a cabo el ajuste empleando la masa retenida en la instalación, que es la variable experimental que se mide directamente, que incluye tanto la cantidad adsorbida de ácido acético en la resina, como la cantidad de adsorbible retenida en el volumen muerto de la instalación. Al tratarse de un valor mayor, el error asociado al mismo es menor, y por tanto, el modelo obtenido al ajustar los datos será más adecuado. La masa retenida se define según la Ec. 4.11

$$m_{ret} = q_{resina}(c) \cdot W + v_m \cdot c \quad (\text{Ec. 4.11})$$

4. Resultados y discusión

En donde la isoterma de adsorción de ácido acético se representa como $q(c)$ en función de c , donde $q(c)$ son los kg de ácido acético adsorbidos por kg de resina y c es la concentración de ácido acético en el líquido ($c = \rho x$).

Para llevar a cabo el ajuste es necesario representar la masa retenida en función de la concentración de ácido acético e introducir en el término de la capacidad de adsorción el modelo que se quiera ajustar.

De todos los modelos que se han indicado en el *Capítulo 2, Sección 2.6.2*, se ha elegido el modelo Doble Langmuir (Ec. 2.4 a.) ya que proporciona un ajuste suficientemente bueno y también tiene la ventaja de ser un modelo matemáticamente sencillo.

$$q_{eq} = \frac{a_1 \cdot C_{eq}}{1 + b_1 \cdot C_{eq}} + \frac{a_2 \cdot C_{eq}}{1 + b_2 \cdot C_{eq}} \quad (\text{Ec. 2.4 a.})$$

donde; a_1, a_2, b_1, b_2 son los parámetros de la isoterma. Estos parámetros se calcularon reemplazando la Ec. 2.4 a. en la Ec. 4.11 y ajustando la Ec. 4.11 para los datos experimentales del ácido acético. Los valores obtenidos fueron $a_1 = 0.004 \text{ m}^3 \text{ kg}_{\text{resina}}^{-1}$, $a_2 = 0.00056 \text{ m}^3 \text{ kg}_{\text{resina}}^{-1}$, $b_1 = 0.022 \text{ m}^3 \text{ kg}_{\text{ácido-acético}}^{-1}$, $b_2 = 0.022 \text{ m}^3 \text{ kg}_{\text{ácido-acético}}^{-1}$ con $r^2 = 0.996$. Una comparación entre los datos experimentales y la curva teórica se incluye en la Figura 4.6, donde se puede apreciar un ajuste satisfactorio.

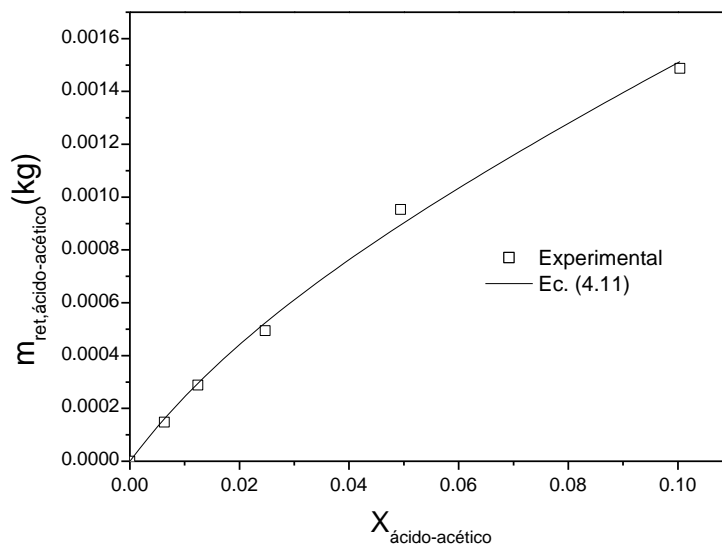


Figura 4.6. Efecto de la concentración del alimento sobre la masa de ácido acético retenido en la instalación.

4.3.5. Modelo cinético teórico

Con la isoterma y las curvas de rotura se pueden determinar los parámetros cinéticos que completen un modelo matemático que describa la dinámica de procesos de adsorción/desorción en lecho fijo del compuesto en las condiciones estudiadas.

Como ya se ha mencionado en el *Capítulo 2*, el modelo empleado para la transferencia de materia en las partículas de adsorbente es el modelo de difusión en superficie homogénea o *Homogeneous Surface Diffusion Model, HSDM* por sus siglas en inglés. Este modelo es ampliamente utilizado para modelar la dinámica de adsorción de compuestos orgánicos en medios porosos en lecho fijo (Piazzoli y Antonelli, 2018). El modelo matemático completo para describir las curvas de rotura incluye los balances de materia y de cantidad de movimiento en el lecho, y se basa en las siguientes suposiciones.

- (1) Sistema isoterma.
- (2) La fase móvil se describe por un modelo de flujo pistón con dispersión axial.
- (3) La densidad del líquido depende de la composición suponiendo mezclas ideales.
- (4) El adsorbente es poroso y los poros están llenos de mezcla líquida.
- (5) La transferencia de materia en la capa límite y en los poros se describe utilizando la aproximación LDF (Linear Driving Force), que supone una fuerza impulsora lineal (Glueckauf y Coates, 1947).

El balance de masa total se describe mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{-1}{\varepsilon} \left(\frac{\partial u}{\partial z} \cdot \rho + u \cdot \frac{\partial \rho}{\partial z} \right) - \frac{\sum_{i=1}^n N_i}{\varepsilon} \quad (\text{Ec. 4.12})$$

donde ρ es la densidad del líquido, t es el tiempo, ε es la porosidad de la columna, u es la velocidad superficial, z es la coordenada axial, N_i es la velocidad de transferencia de masa del componente i entre el líquido intersticial y la partícula adsorbente, y n es el número de componentes.

4. Resultados y discusión

La ecuación de Ergun relaciona la velocidad superficial y el gradiente de presión de la siguiente manera:

$$-\frac{\partial P}{\partial z} = \frac{150 \mu (1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3 d_p^2} \cdot u + \frac{1.75 (1-\varepsilon) \rho}{\varepsilon^3 d_p} \quad (\text{Ec. 4.13})$$

donde μ es la viscosidad del líquido, y d_p es el diámetro de partícula. La velocidad de transferencia de masa entre el líquido intersticial y el interior del adsorbente sólido está dada por:

$$N_i = (1-\varepsilon) \rho_p k_{s,i} (n_i^* - n_i) \quad (\text{Ec. 4.14})$$

donde, N_i es la velocidad de transferencia de materia entre el líquido y el sólido, ε es la porosidad del lecho, ρ_p es la densidad de la partícula, $k_{s,i}$ es el coeficiente de transferencia de masa del componente i siguiendo el modelo LDF (que engloba todos los efectos de transferencia de materia que intervienen durante la adsorción: difusión a través de la capa límite alrededor de la partícula de adsorbente (k_f) y la difusión superficial (D_s)), n_i^* es la carga total del componente i en la partícula en equilibrio con la concentración de líquido, n_i es la carga total del componente i en la partícula y su variación puede expresarse mediante la expresión:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = k_{s,i} (n_i^* - n_i) \quad (\text{Ec. 4.15})$$

La carga total de la partícula es la suma de la concentración del líquido que llena los poros y la fase adsorbida, que se describe con el modelo HSDM:

$$n_i^* = q_i^* + \frac{\varepsilon_p}{\rho_p} c_i \quad (\text{Ec. 4.16})$$

donde, q_i^* es la concentración de adsorbato en el sólido en equilibrio con la concentración en el líquido, ε_p es la porosidad de la partícula y c_i es la concentración de adsorbato en el líquido.

Cuando la transferencia de materia está controlada por la difusión en la película externa y en los poros llenos de líquido del adsorbente, el coeficiente $k_{s,i}$ se puede determinar con la siguiente expresión (Delgado y cols., 2018):

4. Resultados y discusión

$$k_{s,i} = \frac{6}{d_p \varepsilon_p} \left(\frac{1}{k_{f,i}} + \frac{1}{\frac{10 D_{m,i} \varepsilon_p}{d_p \tau}} \right)^{-1} \quad (\text{Ec. 4.17})$$

en donde, $k_{s,i}$ es el coeficiente de transferencia de masa del componente i siguiendo el modelo LDF, $k_{f,i}$ es el coeficiente de transferencia de masa externo y se determina con la correlación propuesta por (Dwivedi y Upadhyay, 1977) (Ec. 4.18), la difusividad molecular del compuesto i ($D_{m,i}$) se calcula con el programa AspenPlus y la tortuosidad (τ) se calcula como $\varepsilon_p^{-0.5}$ (Pisani, 2011). Para este sistema el valor de $k_{s,agua}$ es igual a 0.20 s^{-1} .

$$k_{f,i} = \frac{u}{\varepsilon Sc^{2/3}} \left(\frac{0.765}{Re^{0.82}} + \frac{0.365}{Re^{0.386}} \right) \quad (\text{Ec. 4.18})$$

Definidas las ecuaciones que componen el modelo matemático que describirá el proceso de adsorción/desorción en el lecho, es necesaria la obtención de los parámetros cinéticos a partir de los resultados experimentales. Esto se ha hecho incluyendo el modelo en el simulador de curvas de rotura en lecho fijo creado por el Profesor José Antonio Delgado del Departamento de Ingeniería Química y de Materiales de la Universidad Complutense de Madrid, ajustando los valores de los parámetros cinéticos (coeficiente de dispersión axial (D_L) y coeficiente de transferencia de materia ($k_{s,i}$)), hasta que el modelo coincida con los datos experimentales de la adsorción y desorción. La calidad del ajuste se valora por medio del coeficiente de determinación (r^2).

El modelo completo se resuelve mediante colocación ortogonal en elementos finitos con polinomios cúbicos de Hermite. El sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias es integrado con el paquete ODEPACK (Hindmarsh, 2017).

4.3.6. Coeficiente de dispersión axial

Para diferenciar el efecto de la dispersión en el volumen de huecos del sistema del efecto de la resistencia a la transferencia de materia entre el líquido y el adsorbente se debe determinar el coeficiente de dispersión axial (D_L).

4. Resultados y discusión

Este parámetro se determinó por ajuste de los datos experimentales de la curva de rotura de la disolución de cloruro sódico (NaCl, 20g/L) sobre la resina Reillex 425® al modelo propuesto, estableciendo que no hay adsorción (isoterma de adsorción nula) y resultando en $5.8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, Figura 4.7.

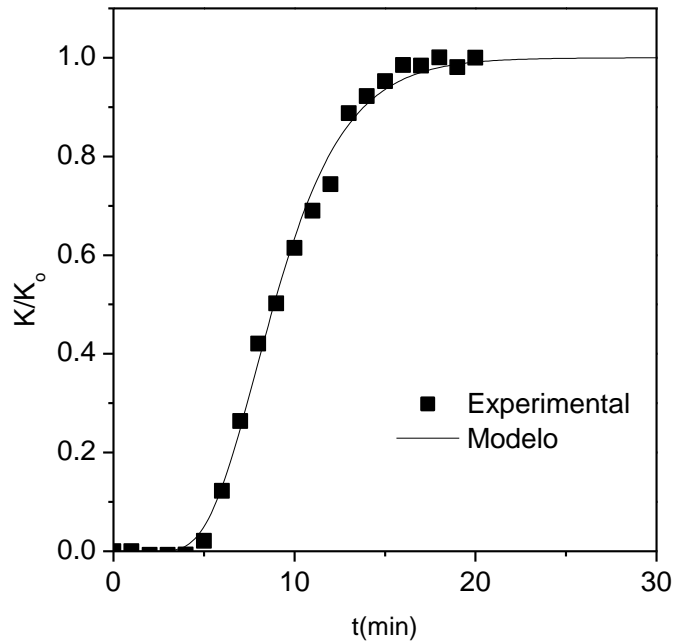


Figura 4.7. Curva de rotura de NaCl sobre la resina Reillex 425®.

4.3.7. Coeficientes de transferencia de materia en la adsorción

El coeficiente de transferencia de materia del agua ($k_{s,agua}$) se ha calculado teniendo en cuenta las resistencias de difusión en la película externa y en los poros llenos de líquido del adsorbente con la Ec. 4.17. El valor de $k_{s,agua}$ es igual a 0.20 s^{-1} y se ha incluido en el modelo para determinar mediante ajuste el valor de $k_{s,ácido-acético}$.

El coeficiente de transferencia de materia de ácido acético ($k_{s,ácido-acético}$) se ha calculado mediante el ajuste del modelo de adsorción en la columna a las curvas de rotura de adsorción experimentales de ácido acético de disoluciones ácido acético-agua (0.65%, 1.25%, 2.5%, 5% y 10% en peso). El valor obtenido de $k_{s,ácido-acético}$ es $4.65 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, con $r^2 = 0.996$. La aplicación del modelo a los experimentos de adsorción a diferentes concentraciones de ácido acético, se muestra en la Figura 4.8. La carga total (n_i) de ácido acético y de agua en la

4. Resultados y discusión

partícula se han calculado con la Ec. 4.16, usando la Ec. 2.4 a. para el caso del acético y asumiendo $q_{agua} = 0$, para el agua.

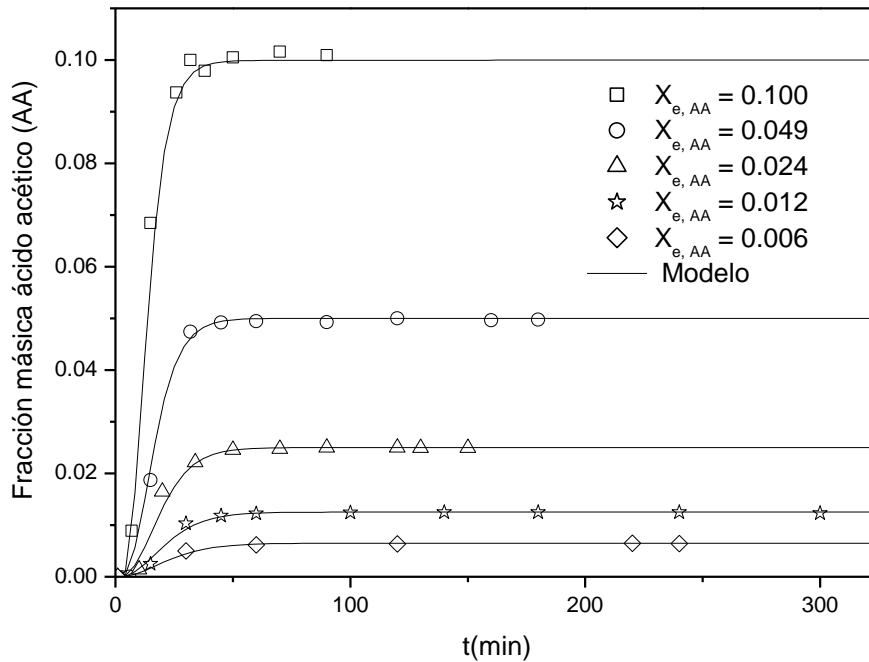


Figura 4.8. Aplicación del modelo cinético a los experimentos de adsorción de ácido acético a diferentes concentraciones: 0.006 \approx 0.65%; 0.012 \approx 1.25%; 0.024 \approx 2.5%; 0.049 \approx 5%; 0.100 \approx 10%.

En la Figura 4.8 se observa que el modelo dinámico de adsorción en la columna describe satisfactoriamente todas las curvas de rotura experimentales.

4.3.8. Validación del modelo dinámico de adsorción / desorción utilizando metanol o agua como desorbentes

Como ya se ha mencionado, el modelo desarrollado para describir la dinámica de adsorción en la columna, también se ha validado para describir la desorción del ácido acético con agua o metanol.

Para validar el modelo que describe la desorción de ácido acético con metanol, se han llevado a cabo experimentos en los que se ha saturado previamente el lecho con una solución al 10% p/p de ácido acético preparada con una mezcla de agua/metanol, 50/50 p/p. Se ha elegido esa concentración de ácido acético de cara al diseño del proceso SMB.

4. Resultados y discusión

Los parámetros utilizados del ácido acético para modelar el experimento de desorción con metanol son los obtenidos a partir de la adsorción de ácido acético de mezclas ácido acético-agua ($k_{s,\text{ácido-acético}} = 4.65 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ y los parámetros de la isoterma a_1, a_2, b_1, b_2). Los coeficientes de transferencia de materia del agua y el metanol ($k_{s,\text{agua}}, k_{s,\text{metanol}}$) se calcularon teóricamente con la Ec. 4.17, pero dado que al incluir esos valores en el modelo no se lograba una reproducción adecuada de los datos, fue necesario determinarlos mediante el ajuste del modelo a los datos experimentales del agua y el metanol. Los valores obtenidos de $k_{s,\text{agua}}$ y $k_{s,\text{metanol}}$ fueron $7.5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ con un $r^2 = 0.998$. Esto se atribuye a la presencia de ácido acético en la interfaz líquido-resina, que aumenta la fuerza de interacción del agua y el metanol con la superficie de la resina, lo que da lugar a una reducción de su coeficiente de transferencia de masa (Delgado y cols., 2018). Como el modelo describe muy bien la desorción de ácido acético con metanol (Figura 4.9 a)), se evidencia el escaso efecto del metanol en la adsorción de ácido acético.

Por otro lado, cuando se utilizaba agua como desorbente, el lecho había sido previamente saturado con una mezcla acuosa al 10% p/p de ácido acético. El modelo se ha ajustado con el valor de $k_{s,\text{agua}} = 0.20 \text{ s}^{-1}$, que ha sido calculado con la Ec. 4.17 para el sistema ácido acético-agua y el valor de $k_{s,\text{ácido-acético}}$ obtenido en los experimentos de adsorción con mezclas ácido acético-agua ($4.65 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) obteniéndose un $r^2 = 0.996$. En la Figura 4.9 b) se aprecia el buen ajuste que hay de los datos teóricos con los experimentales.

La Figura 4.9 (a y b) incluye tanto los datos experimentales como los predichos por el modelo para los experimentos realizados.

4. Resultados y discusión

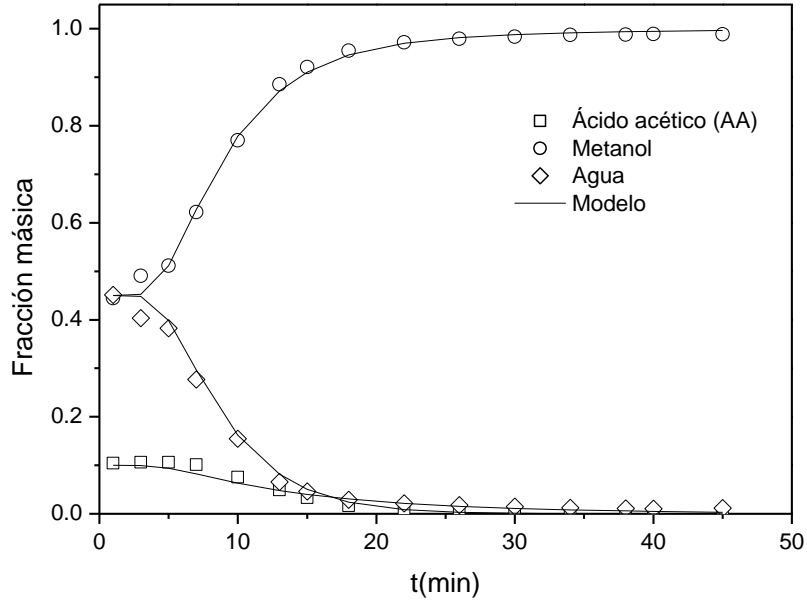


Figura 4.9 a). Curvas de rotura de la desorción de ácido acético de mezclas ácido acético-agua-metanol, usando metanol puro como desorbente.

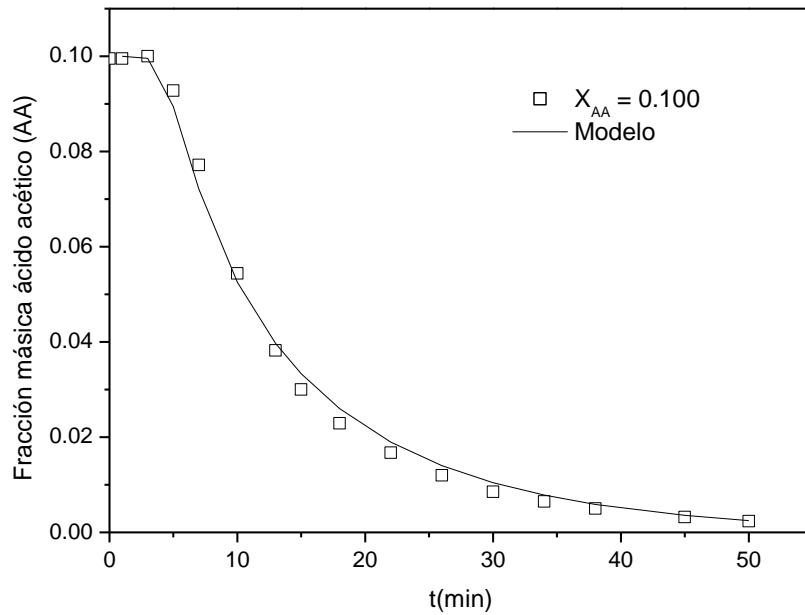


Figura 4.9 b). Curva de rotura de la desorción de ácido acético de mezclas ácido acético-agua, usando agua como desorbente.

La comparación entre las curvas de rotura teóricas y experimentales de la desorción de ácido acético con agua o metanol y las predichas por el modelo, revelan que el modelo reproduce adecuadamente los datos experimentales.

4.3.9. Simulación SMB

El modelo desarrollado que describe la dinámica de procesos de adsorción/desorción en lecho fijo, se ha utilizado para diseñar y optimizar un proceso SMB para la separación de ácido acético de mezclas ácido acético-agua, empleando agua o metanol como desorbentes. El modelo se ha incluido en el programa de simulación SMBSIM© desarrollado en la Universidad Complutense de Madrid, por el grupo CyPS para el estudio de procesos de lecho móvil simulado.

Para diseñar un proceso utilizando la tecnología SMB, se deben especificar algunos parámetros como: (i) la concentración del alimento (ii) número de columnas y su distribución en cada sección (iii) longitud de las columnas (iv) tiempo de desplazamiento y (v) relaciones entre el flujo de líquido y sólido en cada sección (m_I , m_{II} , m_{III} y m_{IV}) (Schmidt-Traub y cols; 2005). Los valores de m_j (j = número de secciones) se calculan como:

$$m_j = \frac{Q_j t_{shift} - V_c \varepsilon}{V_c (1 - \varepsilon)} \quad (\text{Ec. 4.19})$$

donde t_{shift} es el tiempo de desplazamiento, V_c es el volumen de una columna, Q es el caudal del líquido en la sección j y ε es la porosidad del lecho.

Para llevar a cabo la separación estudiada, se ha tomado la configuración de la planta de un conocido proceso industrial, denominado proceso Parex®, que se emplea para la separación de *p*-xileno de una mezcla de isómeros (Broughton y cols., 1970; Rodrigues y cols., 2015; Silva y cols., 2015) y que constituye otra de las aplicaciones desarrolladas por la empresa UOP. En el proceso Parex® se emplean 24 columnas, cada una de ellas de 1 m (Gomes y cols; 2006). Además, se ha asumido que se utiliza el mismo número de columnas en cada sección para simplificar y una alimentación de ácido acético al 10% dado que se encuentra dentro del rango típico de concentración de este compuesto en los caldos de fermentación (Vidra y Nemeth, 2018). El tiempo de desplazamiento del proceso Parex® se ha estimado en 1.1 min (Minceva y Rodrigues, 2002). Para un número determinado de lechos, el tiempo de desplazamiento (t_{shift}) de un proceso SMB está determinado por la resistencia de transferencia de masa entre

4. Resultados y discusión

el líquido y el adsorbente. El t_{shift} debe ajustarse a un valor lo más bajo posible, para minimizar el volumen de la columna requerido para un rendimiento dado, manteniendo los requisitos de pureza y recuperación, pero debe ser lo suficientemente alto para superar la resistencia de transferencia de masa, que es inversamente proporcional al coeficiente mínimo de transferencia de masa en el proceso (Raghuram y Wilcher, 1992). Así, el tiempo de desplazamiento se ha calculado con la Ec. 4.20, que utiliza el producto entre el tiempo de desplazamiento y el coeficiente de transferencia de masa del proceso Parex® ($66 \text{ s} \times 0.033 \text{ s}^{-1}$) (Minceva y Rodrigues, 2002) y tiene en cuenta el coeficiente de transferencia de masa del compuesto (A) en estudio. El valor del t_{shift} utilizando el coeficiente de transferencia de ácido acético obtenido en este trabajo se muestra en la Ec. 4.21.

$$t_{shift} = \frac{66 \text{ s} \times 0.033 \text{ s}^{-1}}{k_{s,A}} \quad (\text{Ec. 4.20})$$

$$t_{shift} = \frac{66 \text{ s} \times 0.033 \text{ s}^{-1}}{0.00465 \text{ s}^{-1}} = 468 \text{ s} \quad (\text{Ec. 4.21})$$

El valor del tiempo de desplazamiento ha sido aumentado a 500 s para trabajar en condiciones seguras.

Una vez se ha determinado la composición del alimento, la configuración de la planta (en la que se especifica la longitud de la columna, el número de columnas, su distribución y el tiempo de desplazamiento), los parámetros restantes de funcionamiento que son los valores de m_j , se especificarán y optimizarán utilizando el método del *trazado de líneas de alimentación constante* y el método del *volumen de separación*.

La estimación inicial de los valores de m_j se ha determinado con el método simplificado “shortcut” propuesto en bibliografía (Schmidt-Traub, 2005). Para la separación de dos componentes A y B , donde A es el componente más fuertemente retenido. En este caso específico, A es el ácido acético y B es el agua. Se proponen los siguientes valores de m_j (donde j indica la zona del SMB):

4. Resultados y discusión

$$m_{I,min} = \rho_p \left. \frac{dn_A}{dc_A} \right|_{c_A \rightarrow 0, c_B = 0} \quad (\text{Ec. 4.22})$$

$$m_{II,min} = \rho_p \left. \frac{dn_B}{dc_B} \right|_{c_A = 0, c_B \rightarrow 0} \quad (\text{Ec. 4.23})$$

$$m_{III,max} = \rho_p \left. \frac{n_A}{c_A} \right|_{c_A = c_{A,F}, c_B = c_{B,F}} \quad (\text{Ec. 4.24})$$

$$m_{IV,max} = \rho_p \left. \frac{n_B}{c_B} \right|_{c_A = 0, c_B = c_{B,F}} \quad (\text{Ec. 4.25})$$

Donde ρ_p es la densidad de la partícula, n_A es la carga total de A en la partícula en equilibrio con la concentración del líquido, n_B es la carga total de B en la partícula en equilibrio con la concentración del líquido. C_A , es la concentración del compuesto A y C_B , es la concentración de B, $C_{A,F}$ y $C_{B,F}$ corresponde a la concentración de A y B en el alimento, respectivamente.

Determinados los valores de m_j , los valores de Q_j (Q_I , Q_{II} , Q_{III} , Q_{IV}), que corresponden a los caudales volumétricos en cada sección, se calculan con la Ec. 4.19. Los caudales volumétricos del desorbente (Q_D), del alimento (Q_A) y las fracciones a la salida del extracto (S_{ext}) y el refinado (S_{ref}) son calculadas mediante las siguientes ecuaciones:

$$Q_D = Q_I - Q_{IV} \quad (\text{Ec. 4.26})$$

$$Q_A = Q_{III} - Q_{II} \quad (\text{Ec. 4.27})$$

$$S_{ext} = \frac{Q_I - Q_{II}}{Q_I} \quad (\text{Ec. 4.28})$$

$$S_{ref} = \frac{Q_{III} - Q_{IV}}{Q_{III}} \quad (\text{Ec. 4.29})$$

4. Resultados y discusión

El flujo másico del alimento y del desorbente se calculan mediante las siguientes ecuaciones:

$$D = \frac{\rho_D \cdot Q_D}{S_{Lecho}} \quad (\text{Ec. 4.30})$$

$$A = \frac{\rho_A \cdot Q_A}{S_{Lecho}} \quad (\text{Ec. 4.31})$$

donde ρ_D y ρ_A son calculadas con la Ec. 4.7.

Los parámetros para evaluar la separación desarrollada son la pureza (>99%), la recuperación del ácido orgánico (>95%), la productividad del ácido orgánico (la mayor posible), y el consumo de metanol o agua en el estado estacionario cíclico del proceso (el menor posible). Y se definen de la siguiente manera (tomando como base de cálculo un ciclo):

$$\text{Pureza} = \frac{\text{masa del ácido orgánico en el extracto}}{(\text{masa de ácido orgánico} + \text{masa de agua}) \text{ en el extracto}} \times 100 \quad (\text{Ec. 4.32})$$

$$\text{Recuperación} = \frac{\text{masa de ácido orgánico en el extracto}}{\text{masa de ácido orgánico en el alimento}} \times 100 \quad (\text{Ec. 4.33})$$

$$\text{Productividad} = \frac{\text{masa de ácido orgánico en el extracto}}{\text{volumen del sólido en todos los lechos} \times \text{tiempo de desplazamiento}} \quad (\text{Ec. 4.34})$$

$$\text{Consumo de desorbente} = \frac{\text{volumen de desorbente}}{\text{masa de ácido orgánico en el extracto}} \quad (\text{Ec. 4.35})$$

4.3.10. Diseño y optimización de un proceso SMB para la separación de ácido acético de mezclas ácido acético-agua usando metanol como desorbente

La Figura 4.10 muestra el diagrama de flujo de un proceso de fermentación en el que el ácido acético se recupera por medio de un proceso SMB utilizando metanol como desorbente. Para evitar el taponamiento de las columnas del SMB, la biomasa y sólidos suspendidos que provienen de la fermentación son filtrados antes de ser alimentados a la unidad SMB.

4. Resultados y discusión

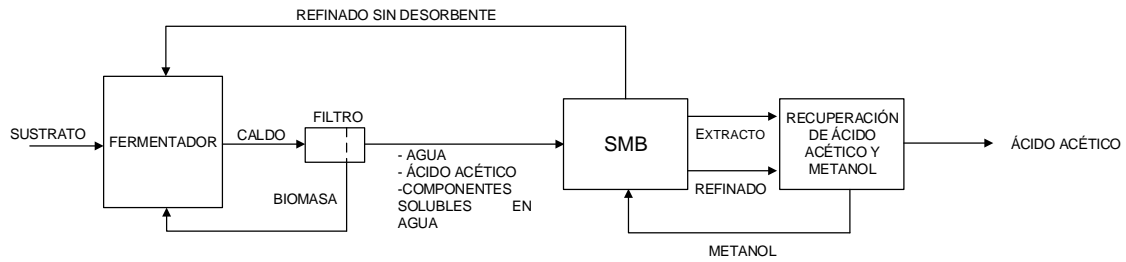


Figura 4.10. Diagrama de flujo de un proceso de fermentación en el que el ácido acético se recupera por medio de un proceso SMB utilizando metanol como desorbente.

Usando metanol como desorbente los valores iniciales de m_j obtenidos con el método simplificado “shortcut” (Schmidt-Traub, 2005) son: $m_I = 4.009$, $m_{II} = 0.463$, $m_{III} = 1.545$, $m_{IV} = 0.463$, lo que resulta en $D = 3.34 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $A = 1.301 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $s_{ext} = 0.758$ y $s_{ref} = 0.489$. Con estas condiciones de operación, se alcanza una recuperación de ácido acético del 94%, con una pureza del 86%. Y como ya se ha dicho anteriormente, se considera una separación satisfactoria cuando la pureza y la recuperación sean superiores al 99% y al 95%, respectivamente. Por lo anterior, el valor de m_{II} fue incrementado ($m_{II} = 1$) manteniendo el mismo caudal de alimento, el valor de m_{IV} fue reducido ($m_{IV} = -0.1$). Con ello, se consigue aumentar el caudal de refinado, con lo que aumenta el caudal de agua que sale por el mismo. Para mantener el mismo caudal de alimento (Ec. 4.27), a m_{III} se le ha sumado el valor de una constante ($m_{III} = m_{II} + (m_{III} - m_{II})_{shortcut} = 1 + 1.082 = 2.082$, donde $(m_{III} - m_{II})_{shortcut} = 1.545 - 0.463 = 1.082$). Con la nueva combinación de valores de m ($m_I = 4.009$, $m_{II} = 1$, $m_{III} = 2.082$, $m_{IV} = -0.1$), la pureza ha aumentado a 99% pero la recuperación ha disminuido considerablemente (55%). Por tanto, para aumentar la recuperación, la entrada de alimento se redujo multiplicando $(m_{III} - m_{II})_{shortcut}$ por un factor de reducción ($m_{III} = m_{II} + (m_{III} - m_{II})_{shortcut} \cdot 0.3 = 1 + 1.082 \cdot 0.3 = 1.324$). Con la nueva combinación de valores m ($m_I = 4.009$, $m_{II} = 1$, $m_{III} = 1.324$, $m_{IV} = -0.1$), que resultó en $D = 3.875 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $A = 0.390 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $s_{ext} = 0.643$ y $s_{ref} = 0.715$, se ha logrado una recuperación de ácido acético del 98 % con una pureza del 99%.

Estas condiciones de funcionamiento se han fijado como punto de partida para la optimización de m_{II} y m_{III} (Figura 4.11), utilizando el método del *trazado de líneas de alimentación constante* ($m_{III} = m_{II} + \text{constante}$) en el plano $m_{II} - m_{III}$, en el intervalo en el que se ha obtenido una separación satisfactoria, buscando el punto de máxima diferencia entre m_{II} y m_{III} (lo que conduce a la máxima

4. Resultados y discusión

productividad y al menor consumo de desorbente) (Mazzotti y cols., 1997; Schmidt-Traub, 2005; Rodrigues y cols., 2015). Con esta optimización se pretenden encontrar los mejores valores de los parámetros m_{II} y m_{III} para los valores constantes m_I y m_{IV} . En la Figura 4.11 se muestran las líneas de alimentación constante para $m_I = 4.009$ y $m_{IV} = -0.1$. Con este método se obtiene un óptimo parcial (ya que m_I y m_{IV} no están optimizados) con $m_{II} = 0.55$ y $m_{III} = 1.523$.

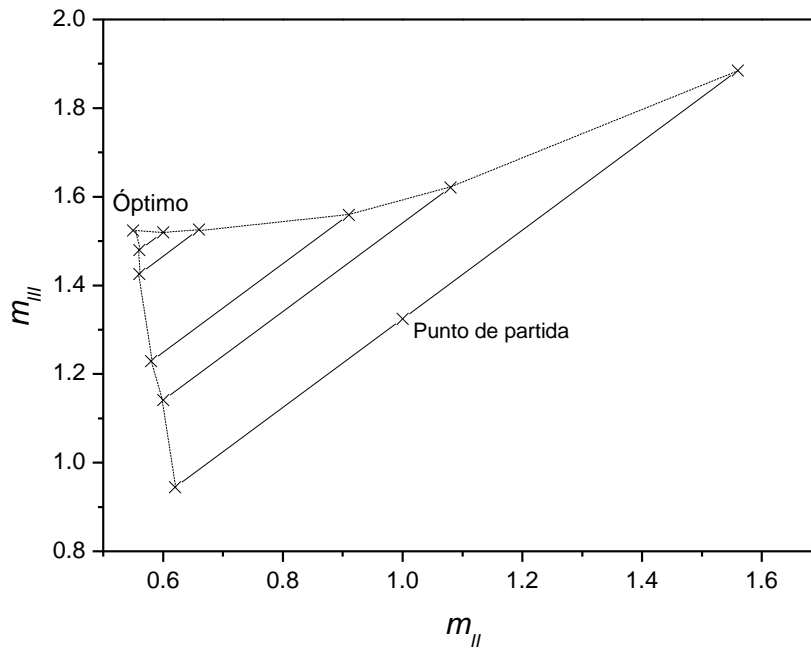


Figura 4.11. Trazado de líneas de alimentación constante de la separación estudiada ($m_I = 4.009$ y $m_{IV} = -0.1$). En los puntos dentro de la región delimitada, la pureza es superior al 99% y la recuperación es superior al 95%, usando metanol como desorbente.

Con el óptimo parcial determinado previamente, se procede a optimizar m_I y m_{IV} . Se ha utilizado el método del *volumen de separación* propuesto por Rodrigues y cols., 2015, cuyo objetivo es obtener el mínimo consumo de desorbente mientras que la pureza y la recuperación sean del 99% y 95%, respectivamente. El método consiste en buscar el valor de m_I lo más bajo posible conservando los parámetros de separación dentro de lo indicado. Seguidamente, buscar el valor de m_{IV} lo más alto posible, pero conservando también las condiciones de separación. El valor de m_I se cambia y se repite el procedimiento. De esta manera se encuentran varias combinaciones de valores m_I , m_{II} , m_{III} y m_{IV} , donde los valores de m_I , m_{III} y m_{IV} son los óptimos para cada valor fijo de m_{II} .

4. Resultados y discusión

La Tabla 4.2 muestra las diferentes combinaciones de valores de m_I , m_{II} , m_{III} y m_{IV} encontrados para el sistema estudiado (separación de ácido acético de mezclas acuosas por SMB utilizando metanol como desorbente) y los parámetros de rendimiento correspondientes. El consumo mínimo de desorbente se obtiene con la siguiente combinación de valores: $m_I = 2.68$, $m_{II} = 0.55$, $m_{III} = 1.43$, $m_{IV} = 0.01$. Por lo tanto, esta combinación ha sido considerada como la óptima. Con esta combinación se logra una recuperación del 95% de ácido acético, con un 99% de pureza. Se obtiene una productividad de 47.277 kg $m_{sólido}^{-3} h^{-1}$ y un consumo de desorbente (C.D.) de 0.031 $m^3 kg^{-1}$.

Tabla 4.2. Combinaciones de los valores m_j encontrados en la optimización, usando metanol como desorbente. D , A en $kg m^{-2} s^{-1}$. Pur. Rec. en %, Prod. en $kg m_{sólido}^{-3} h^{-1}$, C.D. en $m^3 kg^{-1}$. Los valores en negrita se han tomado como la combinación óptima.

m_I	m_{II}	m_{III}	m_{IV}	D	A	S_{ext}	S_{ref}	Pur.	Rec.	Prod.	C.D.
4.009	0.55	1.523	-0.1	3.876	1.178	0.739	0.742	99.0	95.7	52.236	0.043
3.207	0.55	1.490	0.11	2.921	1.130	0.685	0.639	99.0	95.3	50.201	0.034
2.806	0.55	1.448	0.07	2.581	1.080	0.649	0.651	99.0	95.7	48.204	0.031
2.686	0.55	1.432	0.01	2.524	1.061	0.637	0.677	99.0	95.5	47.277	0.031

4. Resultados y discusión

Los perfiles de la fracción másica de todos los componentes en el SMB en estado estacionario cíclico para el proceso optimizado se muestran en la Figura 4.12.

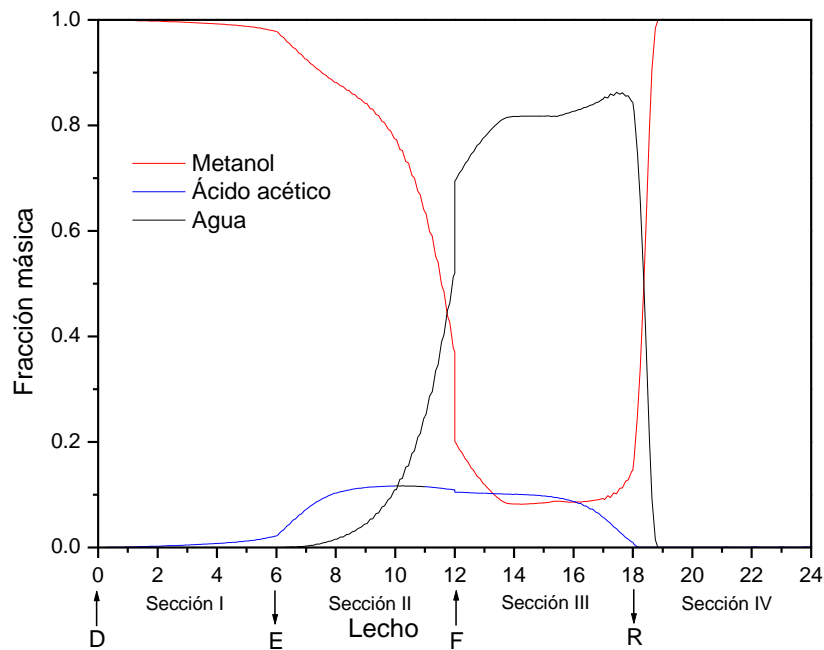


Figura 4.12. Perfiles de la fracción másica de todos los componentes en el SMB optimizado con metanol como desorbente.

En la sección I (entre D y E), el metanol comienza a desorber el ácido acético retenido en la resina. En la Sección II (entre E y F) el metanol continúa desorbiendo ácido acético de la resina y también ha comenzado a sacar agua de la resina. En la Sección III (entre F y R) el metanol poco a poco deja de sacar agua, el ácido acético de la disolución alimentada en F es adsorbido en la resina, y el agua comienza a ser retirada de la corriente quedando retenida en la resina. Finalmente, en la Sección IV, se termina de eliminar el agua de la corriente.

3.11. Diseño y optimización de un proceso SMB para la separación de ácido acético de mezclas ácido acético-agua usando agua como desorbente

La Figura 4.13 muestra el diagrama de flujo de un proceso de fermentación en el que el ácido acético se recupera mediante un proceso SMB utilizando agua como desorbente.

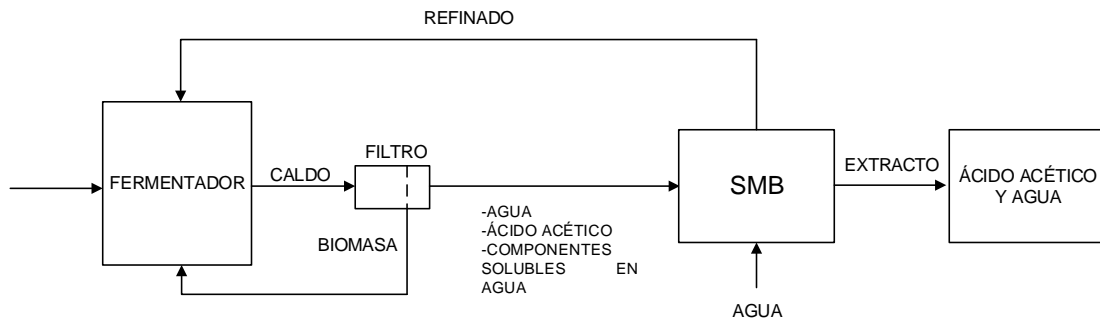


Figura 4.13. Diagrama de flujo de un proceso de fermentación en el que el ácido acético se recupera por medio de un proceso SMB utilizando agua como desorbente.

En el caso del agua como desorbente, se ha considerado que las impurezas (sales, sustratos) que acompañan al ácido acético en la alimentación al SMB no se adsorben. Se simulan en el proceso como una única impureza diferente del agua. La pureza del ácido acético en el extracto se calculó con la Ec. 4.32, reemplazando la masa de agua por la masa de impureza.

Usando el agua como desorbente los valores iniciales obtenidos de m_i son: $m_I = 4.009$, $m_{II} = 0.463$, $m_{III} = 1.545$, $m_{IV} = 0.463$, lo que resulta en $D = 4.243 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $A = 1.301 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $s_{ext} = 0.758$ y $s_{ref} = 0.489$. Bajo estas condiciones de operación, se logra una recuperación de ácido acético $>95\%$, con pureza $>99\%$. Estas condiciones de operación se establecieron como punto de partida para la optimización de m_{II} y m_{III} mediante el método del *trazado de líneas de alimentación constante*, que como se ha mencionado anteriormente, tiene por objeto encontrar los mejores valores de los parámetros m_{II} y m_{III} para los valores constantes m_I y m_{IV} . La Figura 4.14 muestra las líneas de alimentación constante para $m_I = 4.009$ y $m_{IV} = 0.463$. Con este método se obtuvo un óptimo parcial con $m_{II} = 0.44$ y $m_{III} = 1.549$.

4. Resultados y discusión

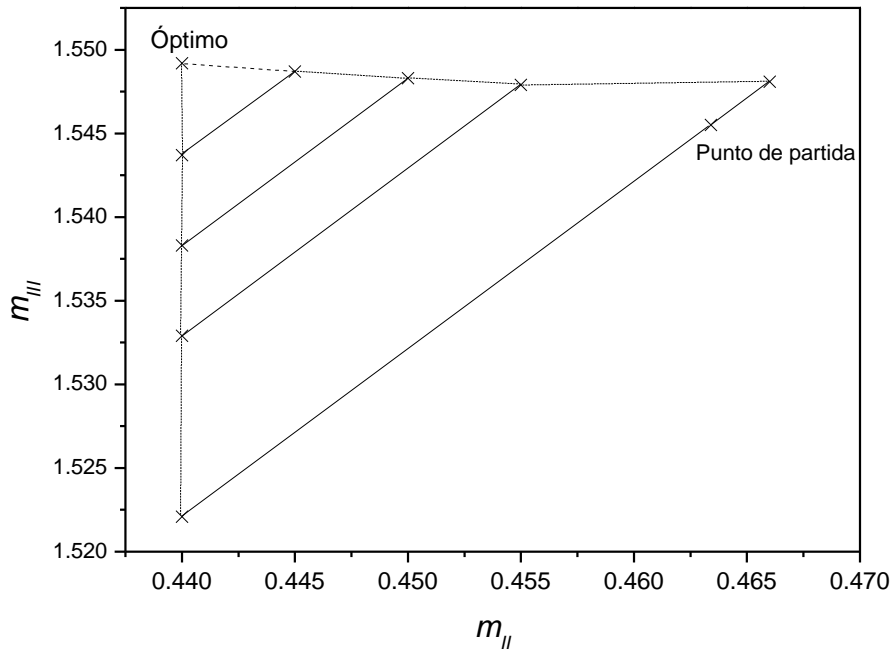


Figura 4.14. Trazado de líneas de alimentación constante de la separación estudiada ($m_I = 4.0099$ y $m_{IV} = 0.4634$). En los puntos dentro de la región delimitada, la pureza es superior al 99% y la recuperación es superior al 95%, usando agua como desorbente.

Para la optimización de m_I y m_{IV} también se ha utilizado el método del *volumen de separación*. La Tabla 4.3 muestra las diferentes combinaciones de valores de m_I , m_{II} , m_{III} y m_{IV} encontrados y los parámetros de rendimiento correspondientes para la separación de ácido acético de mezclas acuosas mediante un proceso SMB utilizando agua como desorbente. El consumo mínimo de desorbente se obtiene con la siguiente combinación de valores: $m_I = 2.40$, $m_{II} = 0.443$, $m_{III} = 1.41$, $m_{IV} = 0.5$. Con esta combinación se logra una recuperación del 95% de ácido acético, con un 99% de pureza. Se obtiene una productividad de $51.946 \text{ kg m}_{\text{sólido}}^{-3} \text{ h}^{-1}$ y un consumo de desorbente de $0.020 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$.

4. Resultados y discusión

Tabla 4.3. Combinaciones de los valores m_j encontrados en la optimización, usando agua como desorbente. D , A en $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Pur. Rec. en %, Prod. en $\text{kg m}^3 \text{sólido}^{-3} \text{h}^{-1}$, C.D. en $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$. Los valores en negrita se han tomado como la combinación óptima.

m_I	m_{II}	m_{III}	m_{IV}	D	A	S_{ext}	S_{ref}	Pur.	Rec.	Prod.	C.D.
4.009	0.440	1.549	0.463	4.243	1.333	0.763	0.490	99.9	95.1	59.143	0.033
3.207	0.439	1.510	0.470	3.275	1.288	0.714	0.477	99.8	95.0	57.048	0.026
2.806	0.440	1.473	0.500	2.760	1.242	0.681	0.454	99.4	95.0	55.038	0.023
2.405	0.443	1.416	0.500	2.280	1.171	0.638	0.440	99.2	95.2	51.946	0.020

Al comparar los valores de productividad, se observa que la productividad utilizando agua como desorbente es superior a la obtenida con metanol, esto se atribuye al mayor coeficiente de transferencia de masa de agua e impurezas cuando se emplea agua como desorbente. Este valor fue de 0.20 s^{-1} (calculado con la Ec. 4.17), mientras que los coeficientes de transferencia de masa de metanol y agua cuando se utilizó el metanol como desorbente (determinados mediante el ajuste de datos experimentales) fueron de $7.5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

4. Resultados y discusión

Los perfiles de la fracción másica de todos los componentes en el SMB en estado estacionario cíclico para el proceso optimizado se muestran en la Figura 4.15.

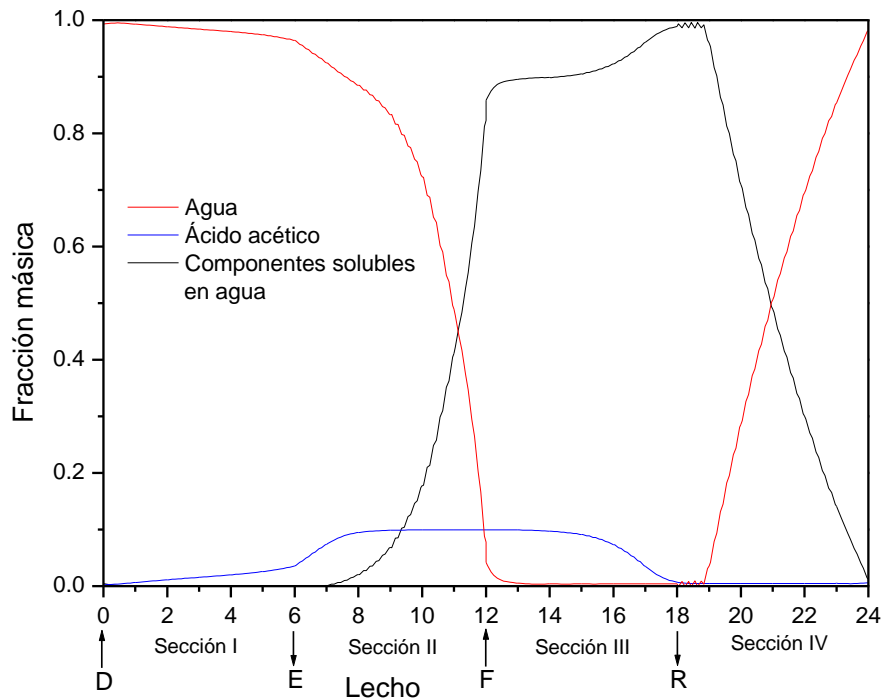


Figura 4.15. Perfiles de la fracción másica de todos los componentes en el SMB optimizado con agua como desorbente.

En la sección I (entre D y E) el agua comienza a desorber el ácido acético que está adsorbido en la resina. En la sección II (entre E y F) las impurezas solubles que acompañan al acético en el alimento son retiradas de la resina. Al final de la sección III (entre F y R), la concentración de impurezas alcanza su nivel máximo, la resina comienza a adsorber el ácido acético. Por último, las impurezas que no fueron retiradas de la corriente en la sección III son arrastradas a la sección IV, donde son retiradas completamente de la corriente.

4.3.12. Recuperación del metanol de la corriente de extracto y refinado del proceso SMB optimizado, cuando el desorbente utilizado es el metanol.

Como ya se ha dicho en capítulos previos, en estudios publicados sobre la recuperación de ácidos orgánicos de caldos de fermentación mediante adsorción, no se abarca el proceso completo que incluye la regeneración del

4. Resultados y discusión

desorbente y purificación del producto. Por esta razón, en el presente trabajo se propone un proceso para la recuperación del metanol de la corriente de extracto y refinado del proceso SMB optimizado, que ayudará también a determinar la viabilidad del proceso.

Se propone como método de separación una destilación a vacío aprovechando la diferencia entre los puntos de ebullición de los componentes de la mezcla y el metanol. Se ha empleado Aspenplus® para simular el proceso, empleando el método NTRL-Hayden-O'Connell (adecuado para mezclas con ácidos carboxílicos) para la predicción de las propiedades y el modelo RADFRAC para simular la columna de destilación. Los datos de composición de las corrientes de alimento de las columnas de destilación corresponden al proceso SMB optimizado (Tabla 4.2).

La destilación a vacío en la corriente de extracto utiliza calor residual por debajo de 66 °C en la caldera (Zhang y cols., 2014), y una temperatura en torno a los 23 °C en el condensador. Los resultados de la recuperación de metanol de la corriente de extracto del proceso SMB optimizado se muestran en la Figura 4.16 a).

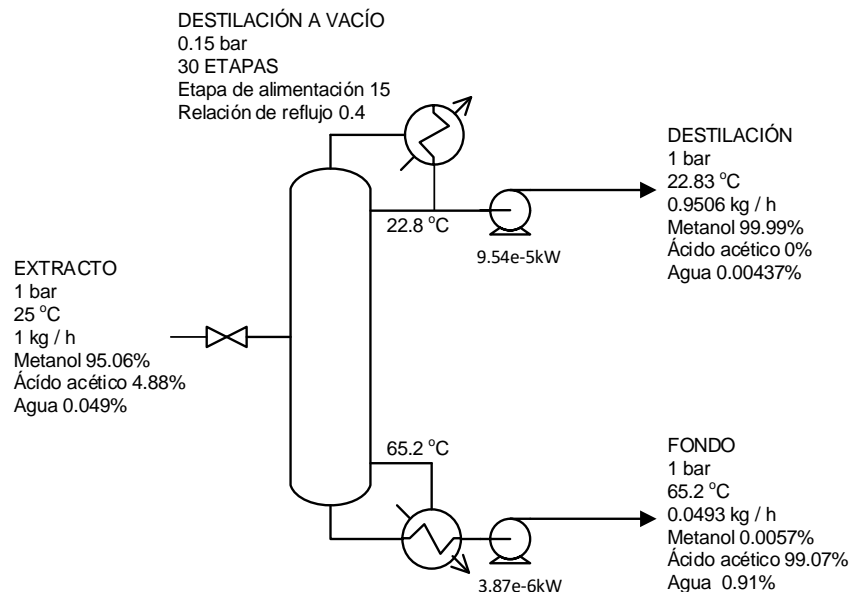


Figura 4.16 a). Simulación de la recuperación de metanol de la corriente de extracto del proceso SMB optimizado con Aspenplus®.

4. Resultados y discusión

En la corriente de refinado, la destilación a vacío utiliza calor residual por debajo de 61 °C en la caldera, y una temperatura sobre los 28 °C en el condensado. Los resultados de la recuperación de metanol de la corriente de extracto del proceso SMB optimizado se muestran en la Figura 4.16 b).

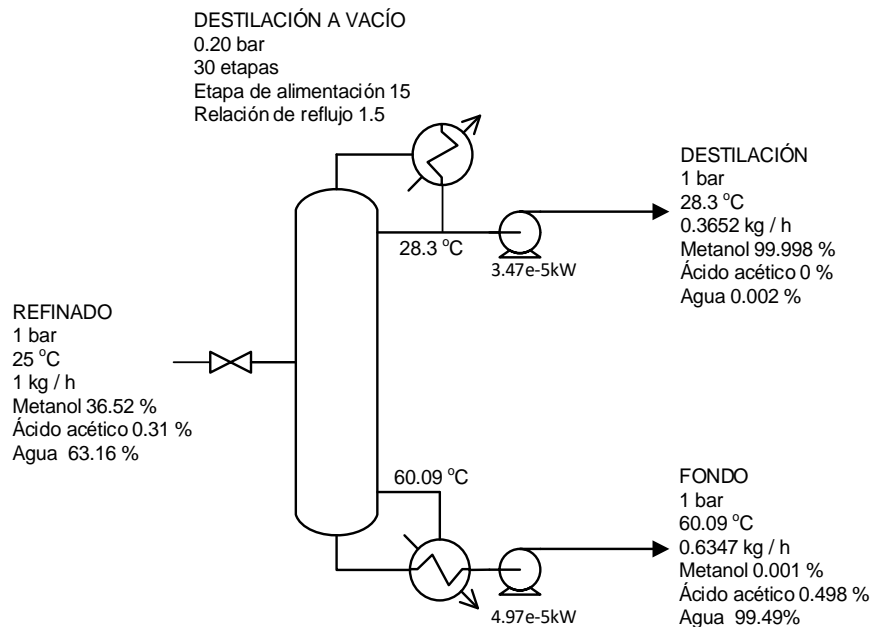


Figura 4.16 b). Simulación de la recuperación de metanol de la corriente de refinado del proceso SMB optimizado con Aspenplus®.

La energía necesaria para bombear las corrientes de destilado y fondo a presión atmosférica fue calculada, resultando en 0.013 MJ/kg_{ácido-acético}. Se ha recuperado metanol de alta pureza por destilación a vacío, con presiones que oscilan de 0.15 a 0.2 Bar, temperaturas de ebullición por debajo de los 66 °C y temperaturas de condensación por debajo de los 29 °C.

El uso de uno u otro desorbente (metanol o agua) dependerá del posterior uso que se le desee dar al ácido acético. Usando metanol como desorbente se puede obtener ácido acético de alta pureza, que podría ser utilizado como materia prima para la síntesis de otros productos (Shi y cols., 2005), aunque el costo adicional del proceso de destilación requerido para recuperar el metanol debe ser tenido en cuenta. Por otro lado, cuando el desorbente es el agua, el proceso es más económico, pero el ácido acético obtenido diluido en agua tendrá unas posibilidades de uso reducidas. Una posible aplicación es el uso como materia

4. Resultados y discusión

prima en procesos de fermentación para la producción de polihidroxicanoatos (PHA) y polihidroxiacetato sintetizado (PHB) (Munir y Jamil, 2018; Du y cols., 2001; Marudkla y cols., 2018).

4.4. ÁCIDO SUCCÍNICO

4.4.1. Curvas de rotura de la adsorción de ácido succínico (AS) de mezclas acuosas sobre la resina Reillex® 425

Se han preparado cinco mezclas acuosas, cada una con diferente concentración de ácido succínico (5%, 2.5%, 1.25%, 1% y 0.65% en peso). El intervalo de concentración se ha elegido de acuerdo con la concentración de este ácido en los caldos de fermentación reales. Las curvas de rotura de los experimentos de adsorción hasta saturación se han obtenido siguiendo el mismo procedimiento utilizado con el ácido acético (AA) (Sección 3.3.2. del Capítulo 3). Las curvas de rotura se incluyen en la Figura 4.17.

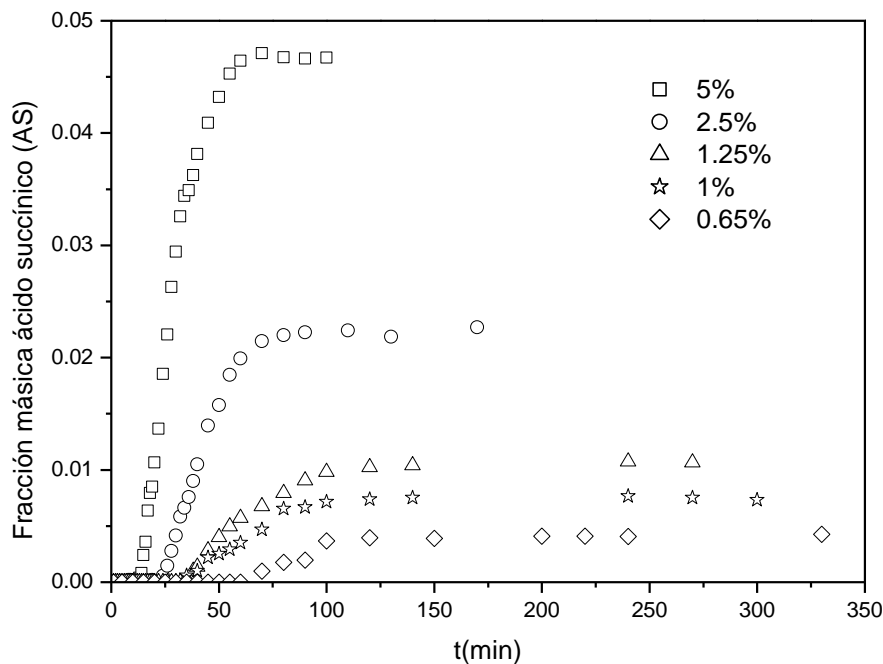


Figura 4.17. Curvas de rotura de los experimentos de adsorción de ácido succínico hasta saturación a diferentes concentraciones.

Al igual que con el ácido acético, se observa que cuando se aumenta la concentración de ácido succínico y se mantiene el caudal constante, aumenta la cantidad de ácido orgánico disponible por unidad de tiempo, lo que provoca que la saturación del lecho se produzca en menor tiempo. Además, el tiempo de rotura y de saturación también se reducen cuando la concentración aumenta. Las limitaciones difusionales son menores debido a la existencia de un mayor

4. Resultados y discusión

gradiente de concentración. La menor resistencia se ve reflejada en una reducción de la zona de transferencia de materia.

4.4.2. Curvas de rotura de la desorción de ácido succínico (AS) con metanol como desorbente

Los experimentos consistían en alimentar metanol puro a 25 °C y a 1 ml/min al lecho saturado con una solución al 5% p/p de ácido succínico, preparada con una mezcla agua/metanol, 50/50 p/p. Se tomaban muestras cada cierto tiempo a la salida de la columna para analizarlas posteriormente y de esta manera determinar la efectividad del desorbente (metanol).

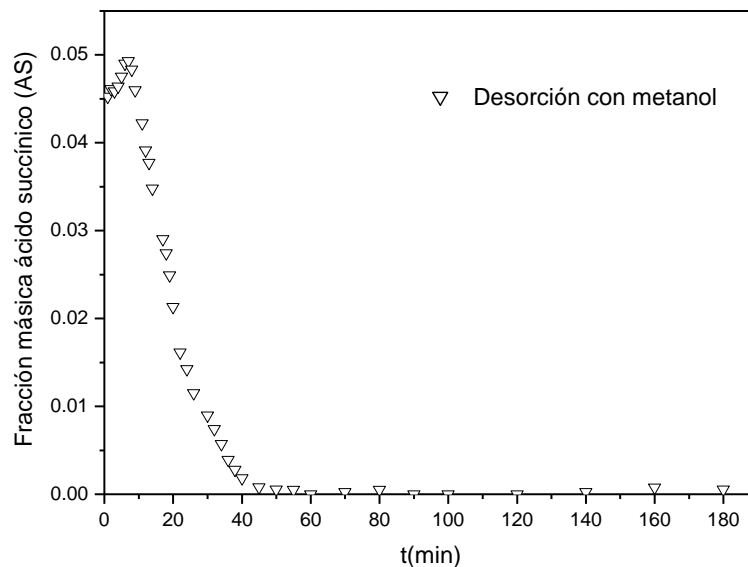


Figura 4.18. Curva de rotura de la desorción de ácido succínico con metanol como desorbente.

Como se puede observar en la Figura 4.18, cuando se utiliza metanol como desorbente se consigue una desorción prácticamente completa del ácido succínico a los 40 minutos.

4. Resultados y discusión

4.4.3. Capacidad de adsorción

Al igual que con el ácido acético, a partir de la curva de rotura y el balance de materia del ácido succínico en el lecho para cada concentración (5%, 2.5%, 1.25%, 1%, 0.65% en peso), se determinó la cantidad adsorbida de ácido en la resina, la masa de adsorbible retenida en la instalación y la capacidad de adsorción de la resina correspondiente a las condiciones en que se ha llevado a cabo cada experimento. El término del balance de masa (m_o), que corresponde a la masa inicial de adsorbato en la instalación es nulo, por lo tanto, la masa retenida en la instalación será la diferencia entre la masa inicial y final. En la Tabla 4.4. Se muestran los resultados obtenidos en los experimentos realizados.

Tabla 4.4. Masa retenida, masa adsorbida y capacidad de adsorción a diferentes concentraciones de ácido succínico.

Ácido succínico				
[%]	Xe	m_{ret} (kg)	m_{ads} (kg)	q_{resina} (kg succínico/kg resina)
5	0.046	$1.38 \cdot 10^{-3}$	$9.21 \cdot 10^{-4}$	0.276
2.5	0.022	$9.72 \cdot 10^{-4}$	$7.54 \cdot 10^{-4}$	0.226
1.25	0.010	$6.54 \cdot 10^{-4}$	$5.53 \cdot 10^{-4}$	0.166
1	0.007	$4.68 \cdot 10^{-4}$	$3.95 \cdot 10^{-4}$	0.118
0.65	0.004	$3.59 \cdot 10^{-4}$	$3.19 \cdot 10^{-4}$	0.095

Cuanto mayor es la concentración del alimento, mayor es la masa adsorbida y por tanto, mayor es la capacidad de adsorción.

4.4.4. Isotherma de adsorción

Se ha llevado a cabo el ajuste empleando la masa retenida, que es la variable experimental que se mide directamente, que incluye tanto la cantidad adsorbida, como la cantidad de adsorbible retenida en el volumen muerto de la instalación. Como se ha mencionado anteriormente, la masa retenida se define según la ecuación 4.11.

$$m_{ret} = q_{resina}(c) \cdot W + v_m \cdot c \quad (\text{Ec. 4.11})$$

Se representa entonces la masa retenida frente a la concentración de ácido succínico. De esta manera, el ajuste se hace introduciendo en el término de la capacidad de adsorción el modelo que se desea ajustar.

4. Resultados y discusión

En este caso, se han ajustado los datos empleando el modelo Doble Langmuir (Ec. 2.4 a.), obteniéndose resultados satisfactorios.

$$q_{eq} = \frac{a_1 \cdot C_{eq}}{1 + b_1 \cdot C_{eq}} + \frac{a_2 \cdot C_{eq}}{1 + b_2 \cdot C_{eq}} \quad (\text{Ec. 2.4 a.})$$

Los parámetros de la isoterma a_1 , a_2 , b_1 , b_2 , se calcularon reemplazando la Ec. 2.4 a. en la Ec. 4.11 y ajustando la Ec. 4.11 para los datos experimentales del ácido succínico. Los valores obtenidos fueron $a_1 = 0.028 \text{ m}^3 \text{ kg}_{\text{resina}}^{-1}$, $a_2 = 0.004 \text{ m}^3 \text{ kg}_{\text{resina}}^{-1}$, $b_1 = 0.082 \text{ m}^3 \text{ kg}_{\text{ácido-succínico}}^{-1}$, $b_2 = 0.822 \text{ m}^3 \text{ kg}_{\text{ácido-succínico}}^{-1}$ con $r^2 = 0.996$. Una comparación entre los datos experimentales y la curva teórica se incluye en la Figura 4.19, donde se puede apreciar un ajuste satisfactorio.

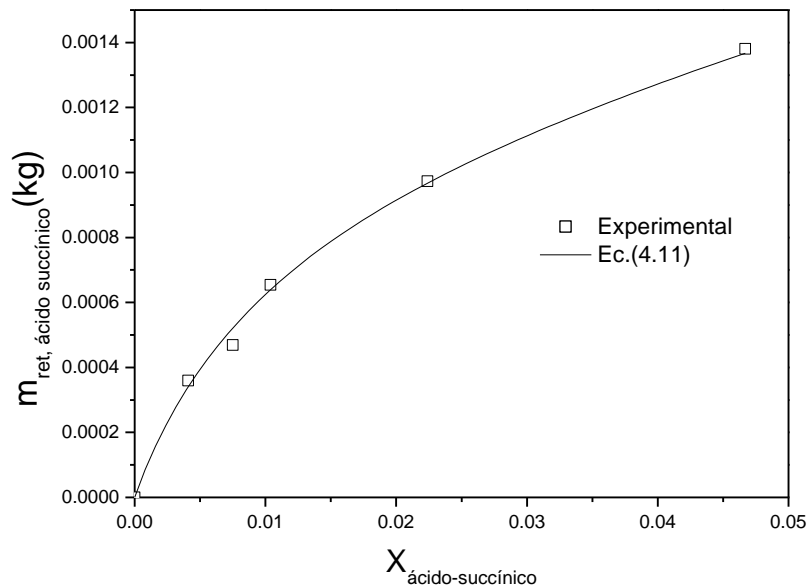


Figura 4.19. Efecto de la concentración del alimento sobre la masa de ácido succínico retenido en la instalación.

4.4.5. Modelo cinético teórico

El modelo de difusión superficial homogénea (HSDM) también se ha utilizado para describir la transferencia de ácido succínico de mezclas ácido succínico-agua en el interior de la resina Reillex® 425. El modelo matemático completo se ha implementado en el simulador de curvas de rotura (Sección 4.3.5) para determinar el coeficiente de transferencia de materia del ácido succínico

4. Resultados y discusión

mediante ajuste ($k_{s,\text{ácido-succínico}}$). La calidad del ajuste se valora por medio del coeficiente de determinación (r^2).

4.4.6. Coeficientes de transferencia de materia

El valor de $k_{s,\text{agua}}$ utilizado en el modelado de la adsorción de ácido succínico de mezclas acuosas sobre la resina Reillex® 425 en lecho fijo, se calculó teóricamente utilizando la ecuación 4.17, obteniéndose un valor de 0.002 s^{-1} .

El $k_{s,\text{ácido-succínico}}$ se ha calculado mediante el ajuste del modelo dinámico de adsorción en la columna a las curvas de rotura de adsorción experimentales de ácido succínico de disoluciones ácido succínico-agua (5%, 2.5%, 1.25%, 1% y 0.65% en peso). El valor obtenido de $k_{s,\text{ácido-succínico}}$ es $2.66 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ con $r^2 = 0.997$. La aplicación del modelo dinámico a los experimentos de adsorción a diferentes concentraciones de ácido succínico, se muestra en la Figura 4.20. La carga total (n_i^*) de ácido succínico y de agua en la partícula se han calculado con la Ec. 4.16, usando la Ec. 2.4 a. para el caso del succínico y asumiendo $q_{\text{agua}} = 0$, para el agua.

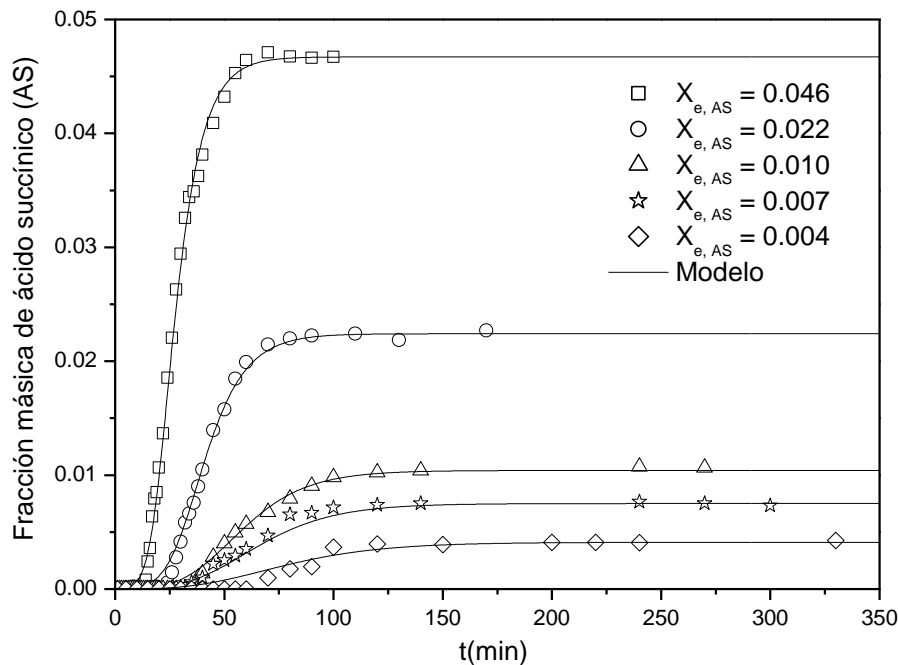


Figura 4.20. Aplicación del modelo cinético a los experimentos de adsorción de ácido succínico a diferentes concentraciones: 0.004 \approx 0.65%; 0.007 \approx 1%; 0.010 \approx 1.25 %; 0.022 \approx 2.5%; 0.046 \approx 5%.

4. Resultados y discusión

En la Figura 4.20, se observa que el modelo cinético de adsorción en la columna describe satisfactoriamente todas las curvas de rotura experimentales.

4.4.7. Validación del modelo dinámico de adsorción / desorción con metanol como desorbente

El modelo dinámico desarrollado también se ha validado para describir la desorción del ácido succínico con metanol.

Los experimentos llevados a cabo para modelar la desorción de ácido succínico iniciaban cuando se alimentaba metanol puro al lecho saturado con una solución al 5% p/p de ácido succínico, 47.5% p/p de agua y 47.5% de metanol. Los valores de los coeficientes de transferencia de masa $k_{s,metanol}$ y $k_{s,agua}$ se calcularon teóricamente con la Ec. 4.17, obteniéndose una reproducción adecuada de los datos. Los valores de $k_{s,metanol}$ y $k_{s,agua}$ fueron 0.033 y 0.044 s^{-1} respectivamente, con un $r^2 = 0.999$. El valor de $k_{s,\text{ácido-succínico}}$ utilizado en el modelado de la desorción es el mismo que se ha obtenido previamente mediante ajuste de los datos experimentales de la adsorción del ácido succínico de mezclas ácido succínico-agua ($2.66 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$). La Figura 4.21 incluye tanto los datos experimentales como los predichos por el modelo para el experimento realizado.

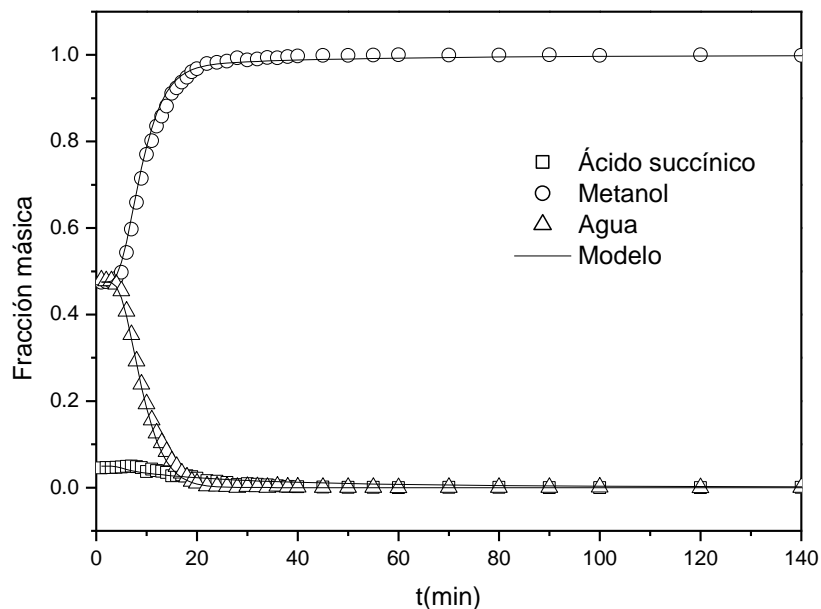


Figura 4.21. Curva de rotura de la desorción de ácido succínico de mezclas ácido succínico-agua-metanol, usando metanol puro como desorbente.

4. Resultados y discusión

En la Figura 4.21 se observa un ajuste adecuado entre el modelo y los datos experimentales de desorción de ácido succínico con metanol.

4.4.8. Simulación SMB

El modelo desarrollado también se ha utilizado para simular la separación de ácido succínico de mezclas ácido succínico-agua, mediante un proceso SMB empleando metanol como desorbente. El modelo se ha implementado en el programa de simulación SMBSIM©.

La configuración de la planta para la separación de ácido succínico de mezclas acuosas es la misma que se ha usado con el ácido acético (24 columnas, cada una de ellas de 1m de longitud, 4 secciones y en cada sección hay 6 columnas). Se ha establecido que el alimento que entra al SMB tiene una concentración de ácido succínico del 5% p/p porque es la concentración que suele tener este compuesto en el caldo de fermentación cuando se sintetiza por vía fermentativa (Davison y cols., 2004; Prochaska y cols., 2018).

El tiempo de desplazamiento también se ha calculado con la Ec. 4.20, teniendo en cuenta el coeficiente de transferencia del ácido succínico ($k_{s,\text{ácido-succínico}}$) obtenido en el presente trabajo.

$$t_{shift} = \frac{66 \text{ s} \times 0.033 \text{ s}^{-1}}{0.00266 \text{ s}^{-1}} = 819 \text{ s} \quad (\text{Ec. 4.36})$$

El valor del tiempo de desplazamiento ha sido aumentado a 900 s para trabajar en condiciones seguras.

Los valores iniciales de m_j también se han determinado con el método simplificado “shortcut” que se ha utilizado con el ácido acético (Schmidt-Traub, 2005) (Ec. 4.22 - 4.25).

Determinados los valores de m_j , los valores de Q_j se calculan con la Ec. 4.19. Los caudales volumétricos del alimento (Q_A), del desorbente (Q_D) y las fracciones a la salida del extracto (S_{ext}) y el refinado (S_{ref}), se calculan con las Ec. 4.26 - 4.29.

4. Resultados y discusión

Las Ec. 4.30 y 4.31 nuevamente se emplean para calcular el flujo másico del alimento y desorbente cuando los compuestos en estudio son el ácido succínico y el metanol como desorbente.

Los parámetros fijados para evaluar la separación desarrollada siguen siendo la pureza ($\leq 99\%$), la recuperación del ácido ($\geq 95\%$), la productividad del ácido succínico (la mayor posible) y el consumo de desorbente (el menor posible) y se determinan con las Ec. 4.32 - 4.35.

4.4.9. Diseño y optimización de un proceso SMB para la separación de ácido succínico de mezclas ácido succínico-agua usando metanol como desorbente.

Usando el metanol como desorbente los valores iniciales obtenidos de m_j con el método "shortcut" son: $m_I = 21.668$, $m_{II} = 0.463$, $m_{III} = 4.001$ y $m_{IV} = 0.463$, lo que resulta en $D = 11.111 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $A = 2.394 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $S_{ext} = 0.949$ y $S_{ref} = 0.757$. Con estas condiciones de operación, se alcanza una recuperación de ácido succínico del 98%, con una pureza del 98%. Y como ya se ha mencionado en apartados anteriores, se considera separación satisfactoria cuando la pureza y la recuperación sean iguales o mayores al 99% y 95%, respectivamente. Por lo tanto, para optimizar el proceso, el valor de m_{IV} fue reducido ($m_{IV} = 0.4$). Con la nueva combinación de valores de m_j ($m_I = 21.668$, $m_{II} = 0.463$, $m_{III} = 4.001$ y $m_{IV} = 0.4$), que resultó en $D = 11.144 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $A = 2.394 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $S_{ext} = 0.949$ y $S_{ref} = 0.771$, se observó que se alcanzaban los valores deseados de pureza y recuperación, 99% y 98% respectivamente.

Estas condiciones de funcionamiento se han fijado como punto de partida para la optimización de m_{II} y m_{III} (Figura 4.22), utilizando el método del *trazado de líneas de alimentación constante*. En la Figura 4.22. Se muestran las líneas de alimentación constante para $m_I = 21.668$ y $m_{IV} = 0.4$. Con este método se obtiene un óptimo parcial con $m_{II} = 0.46$ y $m_{III} = 4.121$.

4. Resultados y discusión

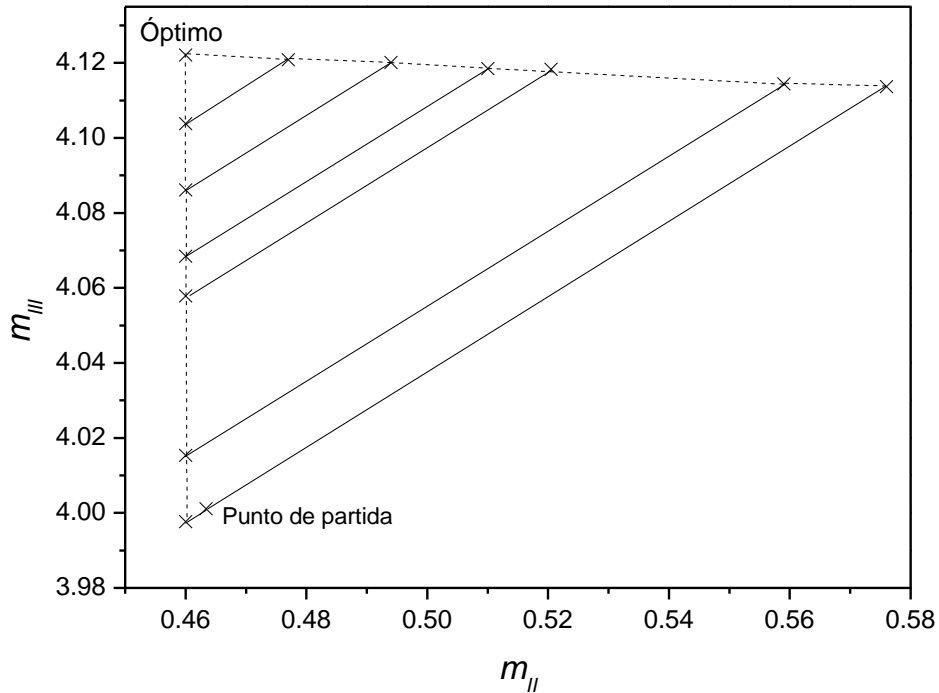


Figura 4.22. Trazado de líneas de alimentación constante de la separación estudiada ($m_I = 21.668$ y $m_{IV} = 0.4$). En los puntos dentro de la región delimitada, la pureza es superior al 99% y la recuperación es superior al 95%, usando metanol como desorbente.

Para la optimización de m_I y m_{IV} se ha utilizado el método del *volumen de separación* (Rodrigues y cols., 2015), que como ya se ha mencionado busca el mínimo consumo de desorbente mientras que la pureza y la recuperación sean satisfactorias. La combinación óptima de m_I , m_{II} , m_{III} y m_{IV} es la que ofrece el menor consumo de desorbente.

La Tabla 4.5 muestra las diferentes combinaciones de valores de m_I , m_{II} , m_{III} y m_{IV} encontrados para el sistema estudiado (separación de ácido succínico de mezclas acuosas por SMB utilizando metanol como desorbente) y los parámetros de rendimiento correspondientes. El consumo mínimo de desorbente se obtiene con la siguiente combinación de valores: $m_I = 10.834$, $m_{II} = 0.46$, $m_{III} = 3.714$ y $m_{IV} = 0.45$. Por lo tanto, esta combinación ha sido considerada como la óptima. Con esta combinación se alcanza una recuperación del 95.7% de ácido succínico, con un 99.05% de pureza. Se obtiene una productividad de $49.136 \text{ kg m}_{\text{sólido}}^{-3} \text{ h}^{-1}$ y un consumo de desorbente de $0.065 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$.

La pureza de ácido succínico alcanzada con el proceso propuesto (99.05%) es similar a la obtenida en un trabajo encontrado en la literatura que ha utilizado

4. Resultados y discusión

una unidad SMB a escala de laboratorio de tres zonas (1 columna en cada zona) y la resina Amberchrom® CG300 como adsorbente. Dicho estudio fue diseñado para verificar experimentalmente la viabilidad de la separación continua del ácido succínico y el ácido láctico. Los resultados de esta investigación, muestran que la pureza de los dos ácidos es superior al 98% (Nam H.G. y cols., 2012).

Tabla 4.5. Combinaciones de los valores m_j encontrados en la optimización, usando metanol como desorbente. D , A en $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Pur. Rec. en %, Prod. en $\text{kg m}^{\text{sólido}^{-3}} \text{h}^{-1}$, C.D. en $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$. Los valores en negrita se han tomado como la combinación óptima.

m_I	m_{II}	m_{III}	m_{IV}	D	A	S_{ext}	S_{ref}	Pur.	Rec.	Prod.	C.D.
21.668	0.46	4.121	0.4	11.144	2.478	0.949	0.777	99.70	95.05	54.862	0.120
17.334	0.46	4.050	0.45	8.847	2.430	0.937	0.763	99.06	95.04	53.813	0.097
15.167	0.46	3.980	0.45	7.712	2.382	0.928	0.759	99.06	95.16	52.821	0.086
13.000	0.46	3.856	0.45	6.576	2.298	0.917	0.753	99.07	95.85	51.332	0.075
10.834	0.46	3.714	0.45	5.441	2.203	0.902	0.745	99.05	95.74	49.136	0.065

4. Resultados y discusión

Los perfiles de la fracción de masa de todos los componentes en el SMB en estado estacionario cíclico para el proceso optimizado se muestran en la Figura 4.23.

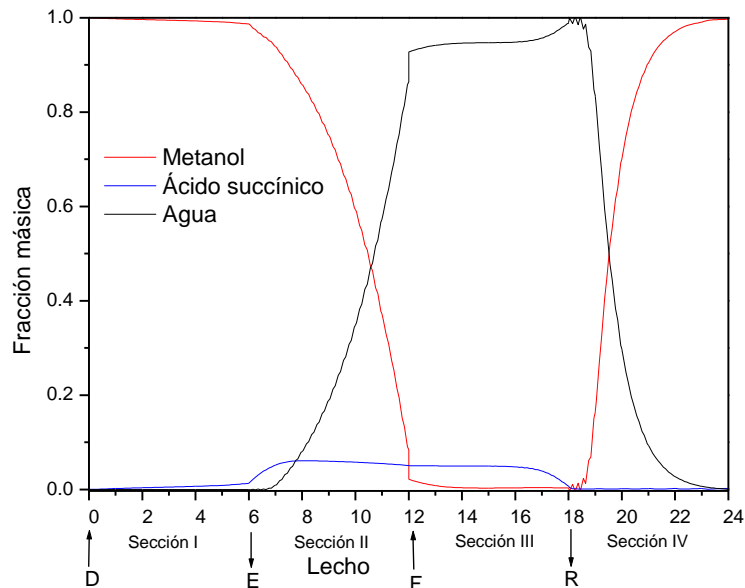


Figura 4.23. Perfiles de la fracción másica de todos los componentes en el SMB optimizado con metanol como desorbente.

En la sección I (entre D y E) se puede observar como el metanol ha comenzado a desorber al ácido succínico que está adsorbido en la resina. En la sección II (entre E y F) el metanol continúa desorbiendo ácido succínico y también ha comenzado a sacar agua de la resina. En la sección III (entre F y R), el ácido succínico de la disolución alimentada en F es adsorbido en la resina y el metanol ha dejado de sacar agua. Por último, en la sección IV, el agua comienza a retirarse de la corriente y queda retenida en la resina mientras que el metanol vuelve a la corriente.

4.4.10. Recuperación del metanol de la corriente de extracto y refinado, cuando el desorbente utilizado es el metanol

Se plantea la posibilidad de recuperar el metanol de la corriente de extracto y refinado del proceso SMB optimizado para su posterior uso como desorbente (Figura 4.24). El ácido succínico disuelto en metanol puede ser purificado mediante un proceso de evaporación y cristalización aprovechando la solubilidad

4. Resultados y discusión

parcial de este compuesto en metanol (la solubilidad del ácido succínico en metanol es igual a 0.109 moles de succínico/moles de mezcla a 40 °C (Jiang y cols. 2013)). La ventaja de cristalizar ácido succínico a partir del metanol es el bajo punto de ebullición del metanol (65 °C), ya que hace que la evaporación de dicho solvente sea más fácil.

Se ha utilizado Aspenplus® para simular el proceso. Los flujos másicos y la composición de las corrientes (excluyendo el alimento, extracto y refinado), han sido calculadas con este programa. El modelo termodinámico NRTL-HOC, adecuado para mezclas con ácidos carboxílicos, se ha empleado como método de predicción de propiedades.

La composición del extracto se ha calculado mediante un proceso SMB diseñado para obtener un extracto libre de agua (concentración de agua < 1 ppm), de esta manera se evita la contaminación con agua en la corriente de salida del evaporador. Esta especificación se ha obtenido aumentando m_{II} de 0.46 a 0.95 en la simulación óptima del SMB (Tabla 4.5), y modificando el factor de reducción de 0.92 a 0.78, que está multiplicando a $(m_{III} - m_{II})_{optimizado}$ en m_{III} . La corriente de extracto se alimenta al evaporador para concentrar el ácido succínico y así obtener una solución sobresaturada en la corriente de salida líquida y metanol prácticamente puro en la salida de vapor. Las condiciones de operación del evaporador son: T = 40 °C y P = 0.2 bar. La solución sobresaturada de ácido succínico es alimentada al cristalizador (T = 40 °C y P = 0.2 bar), de donde se obtienen cristales de ácido succínico y una solución saturada gastada que se recicla al evaporador. La corriente de vapor que sale del evaporador se condensa a 0.2 bar y 25 °C. La corriente líquida resultante es bombeada a 1 bar con un bajo requerimiento energético ($0.019 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ácido succínico) y reciclada al proceso SMB.

Dado que la corriente de refinado del proceso SMB optimizado contiene un 13.528% de metanol, 86.248% de agua y 0.223% de ácido succínico, se propone un proceso de destilación para su recuperación. Se ha empleado el método NRTL-HOC para la predicción de las propiedades y el modelo RADFRAC para la simulación de la columna de destilación. Se ha propuesto que la destilación a vacío utiliza calor residual por debajo de los 56 °C y una temperatura sobre los

4. Resultados y discusión

28 °C en el condensador, sin refrigeración. La corriente de destilado (99.997% metanol) se enfría a 25 °C y se recicla al proceso SMB. Mientras que la corriente de fondo tiene una composición de 3.935% de metanol, 95.816% de agua y 0.248% de ácido succínico, que podría ser devuelta al caldo de fermentación ya que se ha reportado en literatura que el uso de metanol como sustrato auxiliar en un medio basado en azúcar incrementa la producción de ácido succínico (Zhang y cols., 2018).

De esta manera, es posible recuperar el metanol de la corriente de extracto mediante un proceso de evaporación y cristalización a 0.2 bar, $T = 40$ °C, utilizando los datos de solubilidad del ácido succínico en metanol disponibles en la literatura (Jiang y cols. 2013). Así como también, recuperar el metanol de la corriente de refinado implementando un proceso de destilación a vacío, a una presión de 0.2 bar, con temperatura de ebullición por debajo de los 57 °C y temperatura de condensación por encima de los 28 °C.

4. Resultados y discusión

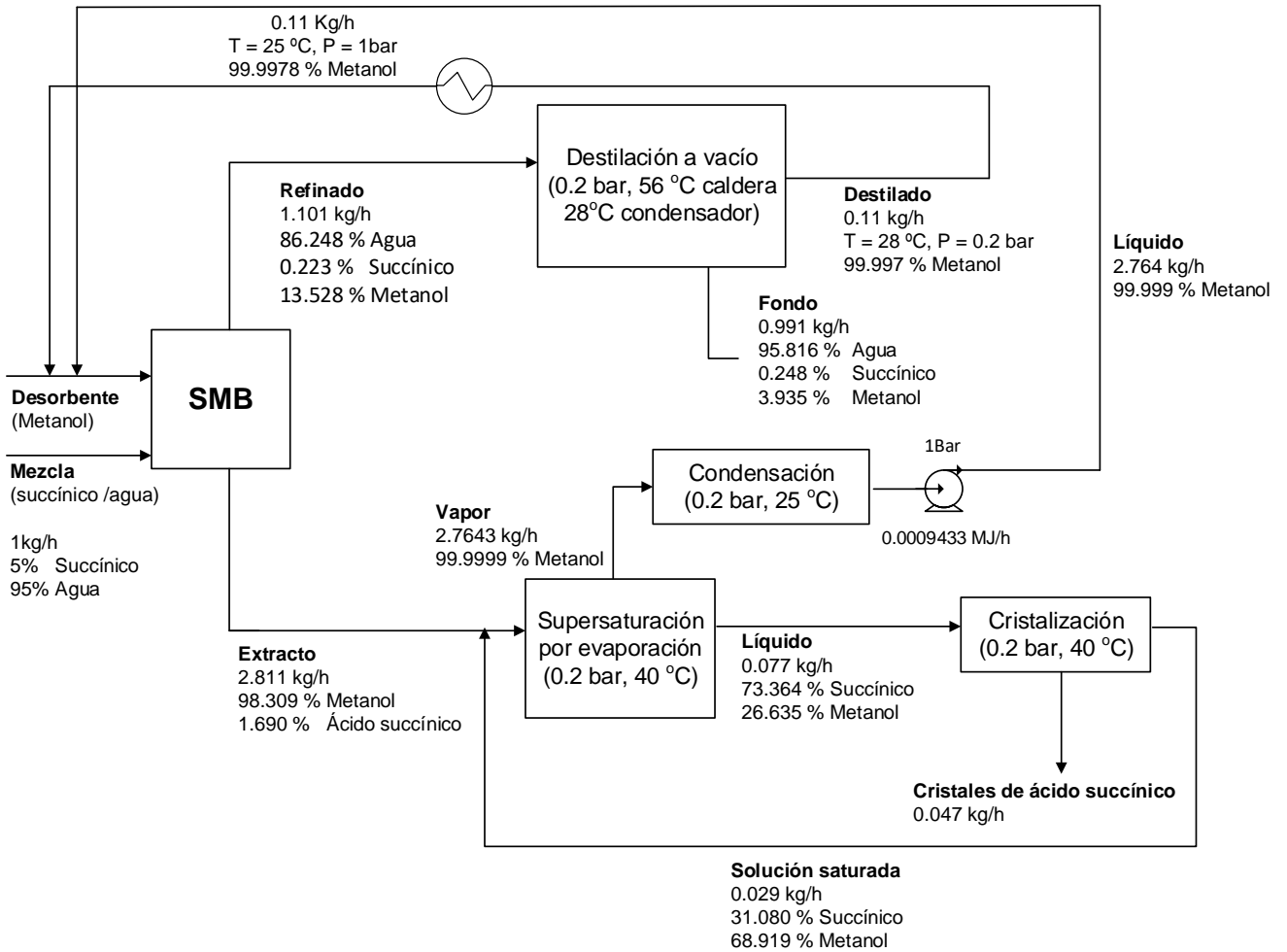


Figura 4.24. Simulación con Aspenplus® de la recuperación de succínico del extracto, y de metanol de la corriente de extracto y refinado, del proceso SMB optimizado.

4.5. ÁCIDO FÓRMICO

4.5.1. Curvas de rotura de la adsorción de ácido fórmico (AF) de mezclas acuosas sobre la resina Reillex® 425

Las curvas de rotura (Figura 4.25) de los experimentos de adsorción de ácido fórmico a diferentes concentraciones (3%, 1.5%, 0.75%, 0.5% y 0.25% en peso) sobre la resina Reillex® 425, se han obtenido empleando el mismo procedimiento que se ha seguido con los ácidos acético y succínico (*Sección 3.3.2 del Capítulo 3*). El intervalo de concentración se ha escogido de acuerdo con la concentración del ácido fórmico en los caldos de fermentación reales.

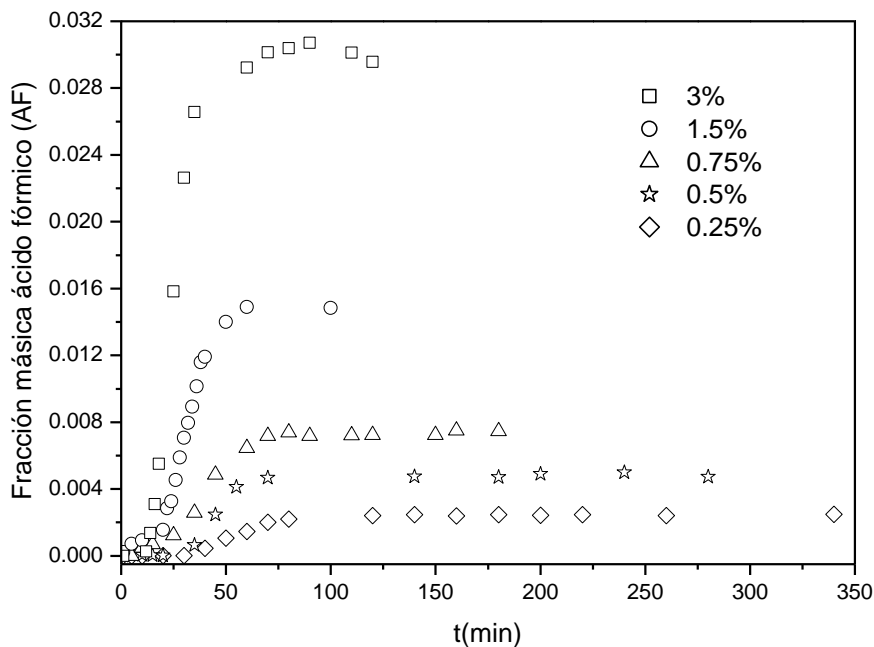


Figura 4.25. Curvas de rotura de los experimentos de adsorción de ácido fórmico hasta saturación a diferentes concentraciones.

Al igual que con los ácidos que se han estudiado previamente, al aumentar la concentración de ácido fórmico en la disolución, manteniendo el caudal constante, la cantidad de ácido disponible por unidad de tiempo provoca que el lecho se sature en menor tiempo. A mayor concentración de ácido fórmico inicial, el tiempo de saturación y de rotura se reducen (Figura 4.25).

4. Resultados y discusión

4.5.2. Curvas de rotura de la desorción de ácido fórmico (AF) con metanol como desorbente

Se han llevado a cabo experimentos de desorción de ácido fórmico alimentando metanol puro a 1 ml/min y a 25 °C al lecho de resina Reillex® 425 previamente saturado con una solución al 3% p/p de ácido fórmico, 48.5% p/p de agua y 48.5% p/p de metanol. Se ha elegido esa concentración de ácido fórmico con miras al diseño del proceso SMB. Las muestras tomadas a diferentes tiempos a la salida de la columna han sido analizadas para determinar la efectividad del metanol como desorbente.

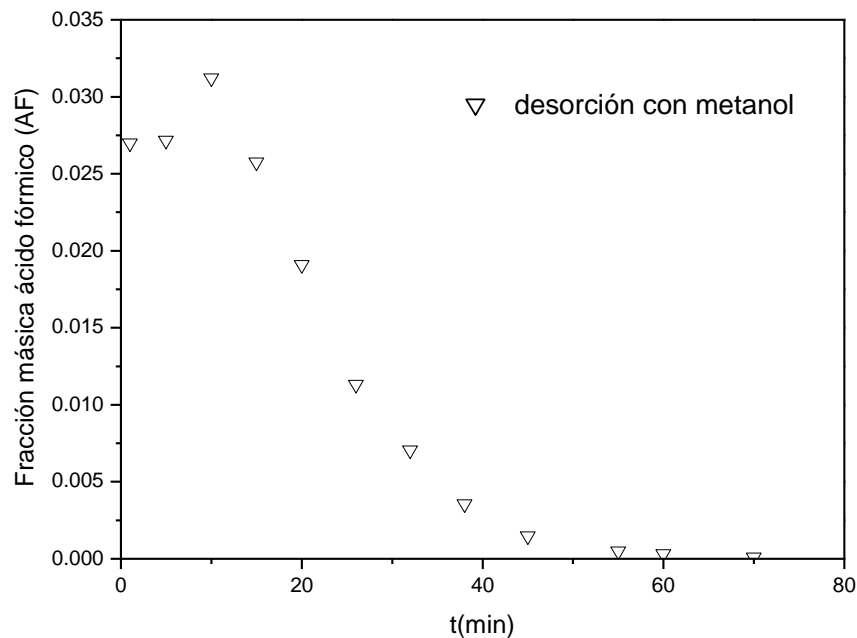


Figura 4.26. Curva de rotura de la desorción de ácido fórmico con metanol como desorbente.

Como se puede ver en la Figura 4.26, la desorción de ácido fórmico con metanol es casi completa a los 60 minutos.

4.5.3. Capacidad de adsorción

A partir de la curva de rotura y el balance de materia de ácido fórmico en lecho fijo de cada experimento (3%, 1.5%, 0.75%, 0.5%, 0.25% en peso), se determina la cantidad adsorbida de ácido fórmico y la capacidad de adsorción de la resina correspondiente a las condiciones en que se ha llevado a cabo el experimento.

4. Resultados y discusión

El término del balance de materia que representa la masa inicial de adsorbato en la instalación (m_0), es igual a cero (no en el caso del agua), por lo tanto, la masa retenida en la instalación será la diferencia entre la masa inicial y final. En la Tabla 4.6 se muestran los resultados obtenidos de los experimentos realizados.

Tabla 4.6. Masa retenida, masa adsorbida y capacidad de adsorción a diferentes concentraciones de ácido fórmico.

Ácido fórmico				
[]%	Xe	m_{ret} (kg)	m_{ads} (kg)	q_{resina} (kg fórmico/kg resina)
3	0.030	$8.23 \cdot 10^{-4}$	$5.28 \cdot 10^{-4}$	0.158
1.5	0.014	$4.54 \cdot 10^{-4}$	$3.11 \cdot 10^{-4}$	0.093
0.75	0.007	$2.79 \cdot 10^{-4}$	$2.09 \cdot 10^{-4}$	0.062
0.5	0.004	$2.07 \cdot 10^{-4}$	$1.62 \cdot 10^{-4}$	0.048
0.25	0.002	$1.32 \cdot 10^{-4}$	$1.09 \cdot 10^{-4}$	0.032

Así como con el ácido acético y ácido succínico, cuanto mayor es la concentración de ácido fórmico en el alimento, mayor es la masa adsorbida y, por tanto, mayor es la capacidad de adsorción.

4.5.4. Isotherma de adsorción

Al igual que con el ácido acético y ácido succínico, la isoterma de adsorción en equilibrio del ácido fórmico se ha representado empleando la masa retenida que se define según la Ec. 4.11. Los datos se han ajustado empleando el modelo Doble Langmuir (Ec. 2.4 a.), que se introduce en el término de la capacidad de adsorción de la Ec. 4.11. Los parámetros de la isoterma a_1 , a_2 , b_1 , b_2 , se calcularon reemplazando la Ec. 2.4 a. en la Ec. 4.11 y ajustando la Ec. 4.11 para los datos experimentales del ácido fórmico. Los valores obtenidos fueron $a_1 = 0.004 \text{ m}^3 \text{ kg}_{resina}^{-1}$, $a_2 = 0.024 \text{ m}^3 \text{ kg}_{resina}^{-1}$, $b_1 = 0 \text{ m}^3 \text{ kg}_{ácido-fórmico}^{-1}$, $b_2 = 0.642 \text{ m}^3 \text{ kg}_{ácido-fórmico}^{-1}$ con $r^2 = 0.999$. La comparación entre los datos experimentales y la curva teórica se incluye en la Figura 4.25, donde se puede apreciar un ajuste satisfactorio.

4. Resultados y discusión

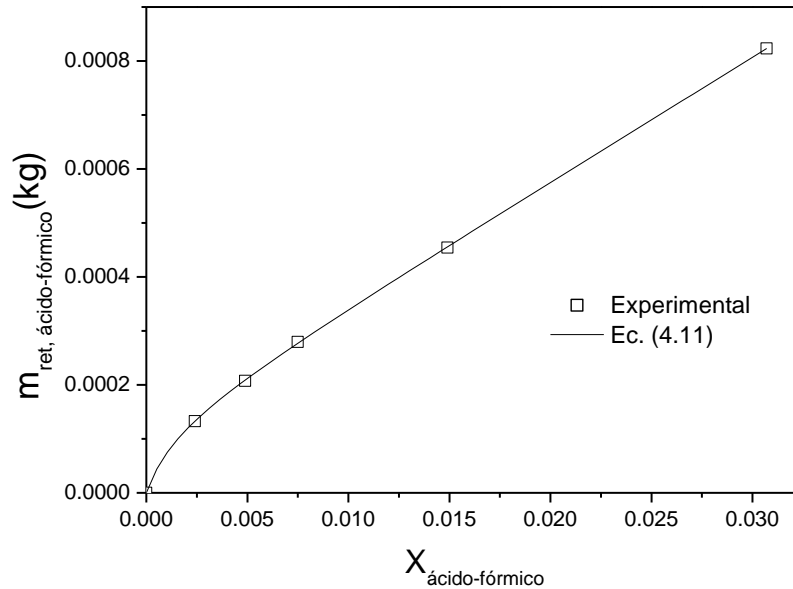


Figura 4.25. Efecto de la concentración del alimento sobre la masa de ácido fórmico retenido en la instalación.

4.5.5. Modelo cinético teórico

El modelo matemático (*Sección 4.3.5*) se ha utilizado para determinar mediante ajuste el coeficiente de materia del ácido fórmico ($k_{s, \text{ácido-fórmico}}$) de la adsorción de ácido fórmico de mezclas ácido fórmico-agua sobre la resina comercial. La calidad del ajuste se ha valorado por medio del coeficiente de determinación (r^2).

4.5.6 Coeficientes de transferencia de materia

El valor de $k_{s, \text{agua}}$ utilizado en el modelado de las curvas de rotura de la adsorción de ácido fórmico sobre la resina Reillex® 425, se calculó teóricamente utilizando la ecuación 4.17, obteniéndose un valor de 0.125 s^{-1} .

El $k_{s, \text{ácido-fórmico}}$ se ha calculado mediante el ajuste del modelo dinámico de adsorción en la columna a las curvas de rotura de adsorción experimentales de ácido fórmico de disoluciones ácido fórmico-agua (3%, 1.5%, 0.75%, 0.5% y 0.25%), en el simulador de curvas de rotura. El valor obtenido de $k_{s, \text{ácido-fórmico}}$ es $1.16 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ con $r^2 = 0.993$. La aplicación del modelo a los experimentos de adsorción a diferentes concentraciones de ácido fórmico, se muestra en la Figura

4. Resultados y discusión

4.26. La carga total (n_i^*) de ácido fórmico y de agua en la partícula se han calculado con la Ec. 4.16, usando la Ec. 2.4 a. para el caso del ácido fórmico y asumiendo $q_{agua} = 0$, para el agua.

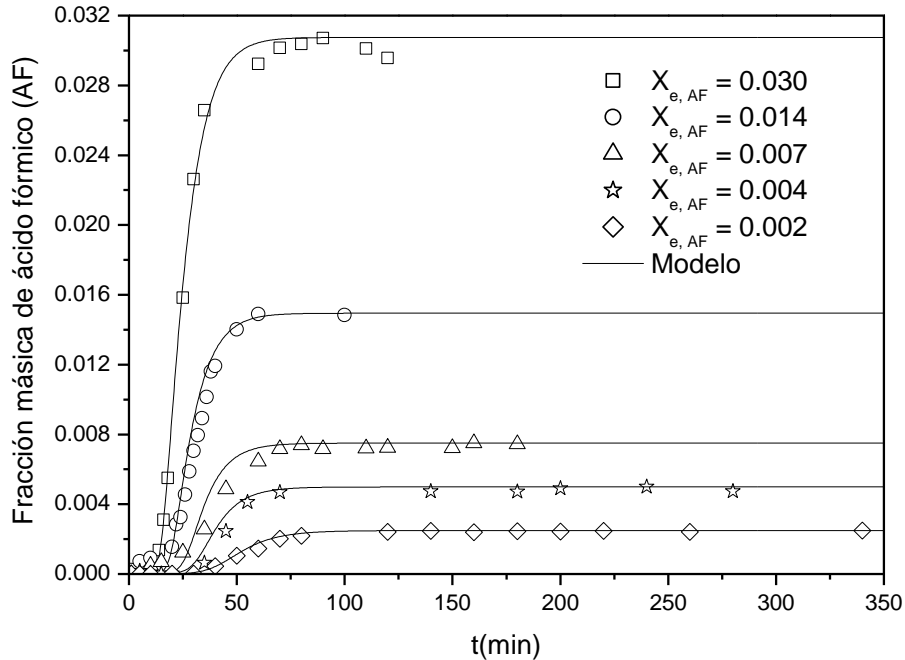


Figura 4.26. Aplicación del modelo cinético a los experimentos de adsorción de ácido fórmico a diferentes concentraciones: 0.002 \approx 0.25%; 0.004 \approx 0.5%; 0.007 \approx 0.75%; 0.014 \approx 1.5%; 0.030 \approx 3%.

En la Figura 4.26, se observa que el modelo cinético de adsorción en la columna describe satisfactoriamente todas las curvas de rotura experimentales.

4.5.7. Validación del modelo dinámico de adsorción / desorción con metanol como desorbente

Para validar el modelo que describiría la desorción de ácido fórmico se llevaron a cabo experimentos en los que se alimentaba metanol puro al lecho saturado con una solución al 3% p/p de ácido fórmico, 48.5% p/p de agua y 48.5% p/p de metanol.

Los valores de los coeficientes de transferencia de masa $k_{s,metanol}$ y $k_{s,agua}$ se calcularon teóricamente mediante la Ec. 4.17, obteniéndose una reproducción adecuada de los datos. Los valores de $k_{s,metanol}$ y $k_{s,agua}$ fueron 0.118 y 0.125 s^{-1} respectivamente, con un $r^2 = 0.999$. El valor de $k_{s,\text{ácido-fórmico}}$ utilizado en la desorción es el mismo que se ha obtenido mediante ajuste de los datos

4. Resultados y discusión

experimentales de la adsorción del ácido fórmico de mezclas ácido fórmico-agua ($1.16 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$). La Figura 4.27 incluye tanto los datos experimentales como los predichos por el modelo para el experimento realizado.

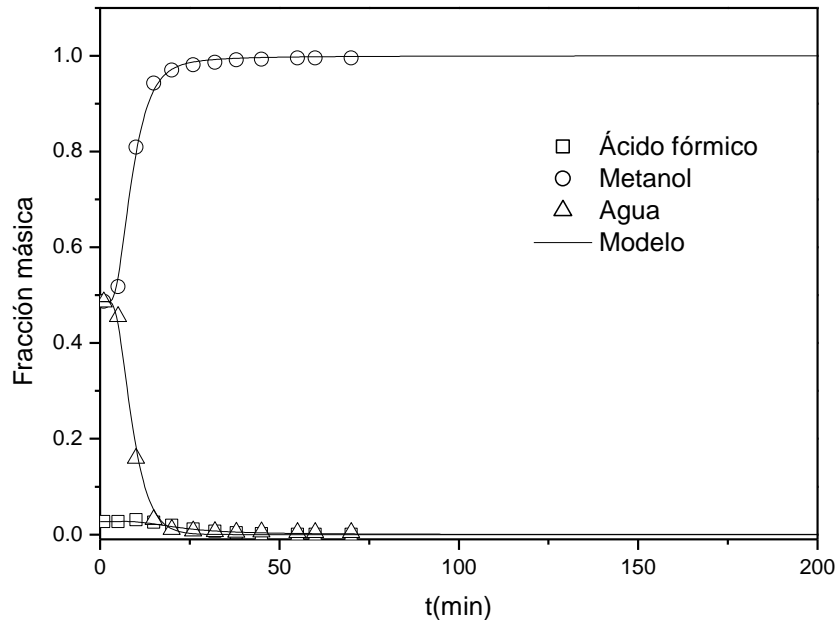


Figura 4.27. Curvas de rotura de la desorción de ácido fórmico de mezclas ácido fórmico-agua-metanol, usando metanol puro como desorbente.

La comparación entre las curvas de rotura experimentales y teóricas de la desorción de ácido fórmico con metanol muestra que el modelo reproduce de manera adecuada los datos experimentales.

4.5.8. Simulación SMB

El modelo desarrollado se ha empleado para simular la recuperación y purificación del ácido fórmico de mezclas ácido fórmico-agua, empleando metanol como desorbente, mediante un proceso SMB.

La configuración de la planta para el proceso de recuperación y purificación del ácido fórmico es la misma que se ha venido utilizando con el ácido acético y succínico. Además, la composición de la corriente de alimento del SMB contiene ácido fórmico al 3%, dado que, tras la fermentación, es la concentración que

4. Resultados y discusión

tiene el compuesto en el caldo (Glassner y Datta, 1992; Li y cols., 2010; Song y cols., 2007; Cheng y cols., 2012).

El tiempo de desplazamiento también se ha calculado con la Ec. 4.20, teniendo en cuenta el coeficiente de transferencia del ácido fórmico obtenido en el presente trabajo.

$$t_{shift} = \frac{66 \text{ s} \times 0.033 \text{ s}^{-1}}{0.0116 \text{ s}^{-1}} = 188 \text{ s} \quad (\text{Ec. 4.37})$$

El valor del tiempo de desplazamiento ha sido aumentado a 200 s para trabajar en condiciones seguras.

Los valores iniciales de m_j también se han determinado con el método abreviado propuesto en la literatura que se ha utilizado también con los ácidos acético y succínico (Schmidt-Traub, 2005) (Ec. 4.22 - 4.25).

Una vez se determinan los valores de m_j , los valores de Q_j se calculan con la Ec. 4.19. Los caudales volumétricos del desorbente (Q_D), del alimento (Q_A), y las fracciones a la salida del extracto (S_{ext}) y el refinado (S_{ref}), se calculan con las Ec. 4.26 - 4.29.

Las Ec. 4.29 y 4.30 nuevamente se emplean para calcular el flujo másico del alimento y desorbente cuando los compuestos en estudio son el ácido fórmico y el metanol como desorbente.

Los parámetros fijados para evaluar la separación siguen siendo la pureza ($\geq 99\%$), la recuperación del ácido ($\geq 95\%$), la productividad del ácido fórmico (la mayor posible) y el consumo de desorbente (el menor posible, en este caso metanol), que se determinan con las Ec. 4.32 - 4.35.

4.5.9. Diseño y optimización de un proceso SMB para la separación de ácido fórmico de mezclas ácido fórmico-agua usando metanol como desorbente

Usando el metanol como desorbente los valores iniciales obtenidos de m_j son: $m_I = 18.979$, $m_{II} = 0.463$, $m_{III} = 3.820$ y $m_{IV} = 0.463$, lo que resulta en $D = 43.662$

4. Resultados y discusión

$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$, $A = 10.095 \text{ kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$, $S_{ext} = 0.942$ y $S_{ref} = 0.748$. Con estas condiciones de operación, se alcanza una recuperación de ácido fórmico del 96%, con una pureza del 99%. Como ya se ha mencionado, se considera separación satisfactoria cuando la pureza y la recuperación sean superiores o iguales al 99% y 95%, respectivamente. Por lo tanto, estas condiciones de operación se establecieron como punto de partida para la optimización de m_{II} y m_{III} mediante el método del *trazado de líneas de alimentación constante*. Para mantener el mismo caudal de alimento (Ec. 4.27), a m_{III} se le ha sumado el valor de una constante ($m_{III} = m_{II} + (m_{III} - m_{II})_{\text{shortcut}} = 0.463 + 3.357 = 3.820$, donde $(m_{III} - m_{II})_{\text{shortcut}} = 3.820 - 0.463$). En la Figura 4.28. Se muestran las líneas de alimentación constante para $m_I = 18.979$ y $m_{IV} = 0.463$. Con este método se obtiene un óptimo parcial (ya que ni m_I , ni m_{IV} están optimizados) con $m_{II} = 0.457$ y $m_{III} = 3.891$.

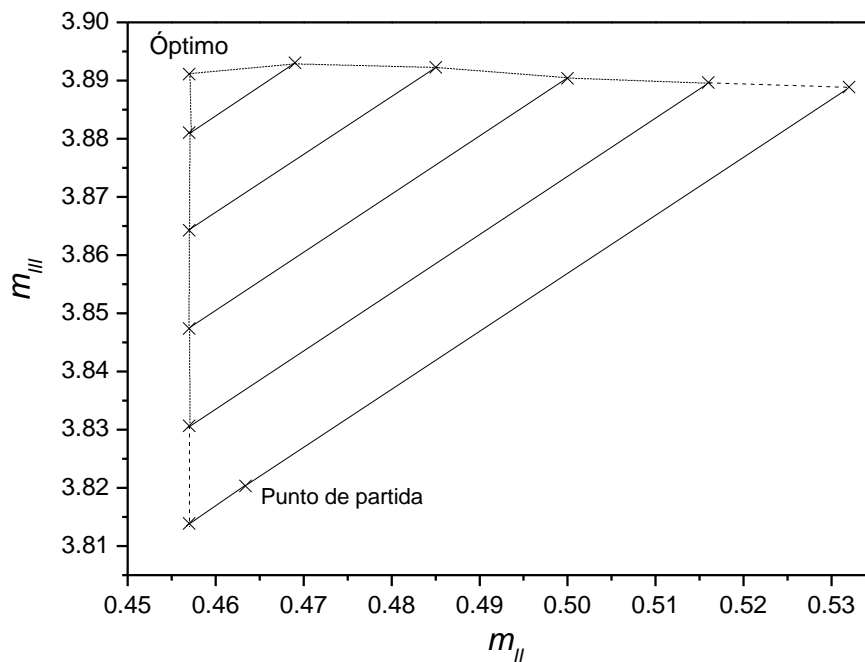


Figura 4.28. Trazado de líneas de alimentación constante de la separación estudiada ($m_I = 18.979$ y $m_{IV} = 0.463$). En los puntos dentro de la región delimitada, la pureza es superior al 99% y la recuperación es superior al 95%, usando metanol como desorbente.

Para optimizar m_I y m_{IV} se ha utilizado nuevamente el método del *volumen de separación* (Rodrigues y cols., 2015). La combinación óptima de m_I , m_{II} , m_{III} y m_{IV} es la que ofrece el menor consumo de desorbente.

4. Resultados y discusión

La Tabla 4.7 muestra las diferentes combinaciones de valores de m_I , m_{II} , m_{III} y m_{IV} encontrados para el sistema estudiado (separación de ácido fórmico de mezclas acuosas por SMB utilizando metanol como desorbente) y los parámetros de rendimiento correspondientes. El consumo mínimo de desorbente se obtiene con la siguiente combinación de valores: $m_I = 10.438$, $m_{II} = 0.457$, $m_{III} = 3.746$ y $m_{IV} = 0.466$. Por lo tanto, esta combinación ha sido considerada como la óptima. Con esta combinación se alcanza una recuperación del 95.51% de ácido fórmico, con un 99.04% de pureza. Se obtiene una productividad de $132.088 \text{ kg m}_{\text{sólido}}^{-3} \text{ h}^{-1}$ y un consumo de desorbente de $0.105 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$.

Tabla 4.7. Combinaciones de los valores m_j encontrados en la optimización, usando metanol como desorbente. D , A en $\text{kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Pur. Rec. en %, Prod. en $\text{kg m}_{\text{sólido}}^{-3} \text{ h}^{-1}$, C.D. en $\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}$. Los valores en negrita se han tomado como la combinación óptima.

m_I	m_{II}	m_{III}	m_{IV}	D	A	S_{ext}	S_{ref}	Pur.	Rec.	Prod.	C.D.
18.979	0.457	3.891	0.463	43.662	10.328	0.942	0.752	99.03	95.08	137.255	0.188
15.183	0.459	3.859	0.464	34.709	10.227	0.928	0.750	99.14	95.08	135.912	0.151
13.285	0.460	3.833	0.467	30.227	10.146	0.919	0.748	99.07	95.03	134.774	0.132
11.387	0.457	3.780	0.466	25.754	9.9949	0.906	0.745	99.03	95.35	133.209	0.114
10.438	0.457	3.746	0.466	23.516	9.8939	0.898	0.743	99.04	95.51	132.088	0.105

4. Resultados y discusión

Los perfiles de la fracción de masa de todos los componentes en el SMB en estado estacionario cíclico para el proceso optimizado se muestran en la Figura 4.29.

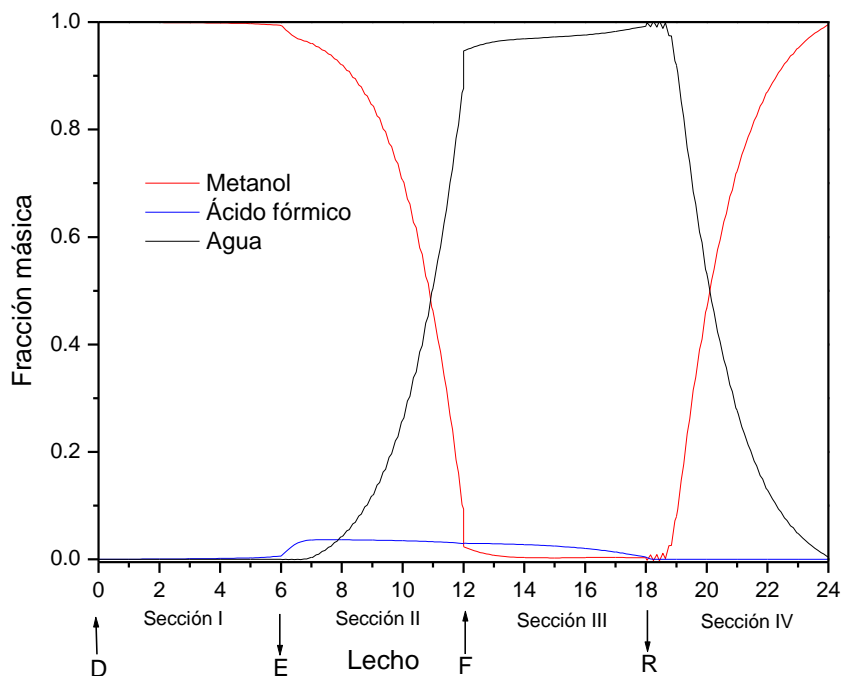


Figura 4.29. Perfiles de la fracción másica de todos los componentes en el SMB optimizado con metanol como desorbente.

En la sección I (entre D y E) se puede observar como el metanol ha comenzado a desorber al ácido fórmico que está adsorbido en la resina. En la sección II (entre E y F) el metanol continúa desorbiendo ácido fórmico de la resina y también ha comenzado a sacar agua de la resina. En la sección III (entre F y R), el ácido fórmico de la disolución alimentada en F comienza a ser adsorbido en la resina y el metanol deja de sacar agua de la resina. Por último, en la sección IV, el agua comienza a retirarse de la corriente y queda retenida en la resina mientras que el metanol vuelve a la corriente.

4.5.10. Recuperación del metanol de la corriente de extracto del proceso SMB optimizado, cuando el desorbente utilizado es el metanol

Se plantea recuperar el metanol de la corriente de extracto del proceso SMB optimizado mediante destilación para su posterior uso como desorbente,

4. Resultados y discusión

aprovechando la diferencia entre los puntos de ebullición de los componentes de la mezcla ácido fórmico, agua y metanol.

Se ha utilizado Aspenplus® para simular el proceso, empleando el mismo método (NTRL-Hayden-O'Connell, para la predicción de las propiedades y el modelo RADFRAC para simular la columna de destilación) que se usó para separar el ácido acético del metanol de las corrientes de extracto y refinado del proceso SMB optimizado. Los datos de la composición de la corriente de alimento de la columna de destilación corresponden al proceso SMB optimizado (Tabla 4.7). La destilación a vacío de la corriente de extracto utiliza calor residual por debajo de 48 °C en la caldera (Zhang y cols.; 2014), y una temperatura sobre los 22 °C en el condensador. La energía de compresión necesaria para bombear la corriente de destilado y fondo a presión atmosférica fue calculada, resultando en 0.029 MJ/kg_{ácido-fórmico}. El resultado de la recuperación de metanol de la corriente de extracto del proceso SMB optimizado se muestra en la Figura 4.30. Metanol de alta pureza ha sido recuperado por destilación a vacío, con una presión de 0.15 Bar, temperatura de ebullición por debajo de los 48 °C y temperatura sobre los 22 °C.

La corriente de refinado no se destila porque en su gran mayoría es agua (99.185%), tan solo el 0.676% es metanol y 0.138% es fórmico. En bibliografía, Pilat y Prokop, 1975, encontraron que el metanol como co-sustrato a concentraciones de hasta 1% y ácido fórmico en el rango de 0 - 1% era aceptado por las células del fermentador y favorecía la cinética de crecimiento de la levadura *Candida boidinii* 11 Bh. Mosin y Ignatov, 2014, analizaron las bacterias metilotróficas, su metabolismo y uso biotecnológico y determinaron que estas bacterias podrían utilizar metanol como fuente de carbono para su crecimiento y producción de ácido fórmico. Dicho lo anterior, la corriente de refinado también puede ser devuelta al caldo de fermentación.

4. Resultados y discusión

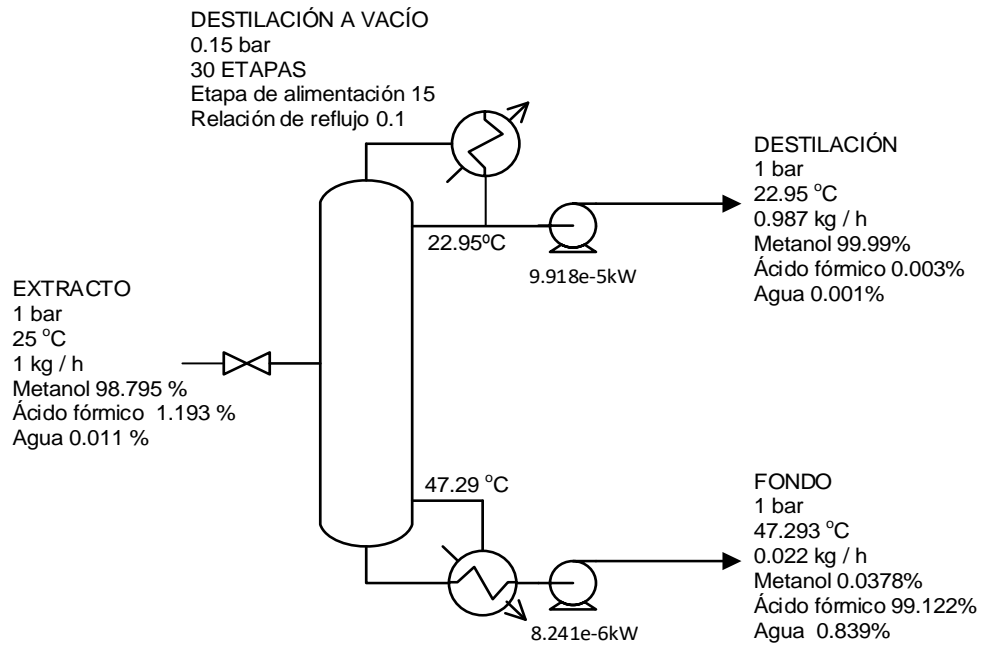


Figura 4.30. Simulación de la recuperación de metanol de la corriente de extracto del proceso SMB optimizado con Aspenplus®.

4.6 ÁCIDO CÍTRICO

4.6.1. Curvas de rotura de la adsorción de ácido cítrico (AC) de mezclas acuosas sobre la resina Reillex® 425

Las curvas de rotura de los experimentos de adsorción hasta saturación a diferentes concentraciones de ácido cítrico (10%, 5%, 2.5%, 1.25% y 0.65% en peso) en mezcla acuosa sobre la resina Reillex® 425 (Figura 4.31), se han obtenido siguiendo el procedimiento descrito en la *Sección 3.3.2* del *Capítulo 3*. Al igual que con todos los ácidos objeto de estudio de la presente tesis, el intervalo de concentración de ácido cítrico se ha escogido considerando la concentración de este compuesto en los caldos de fermentación reales.

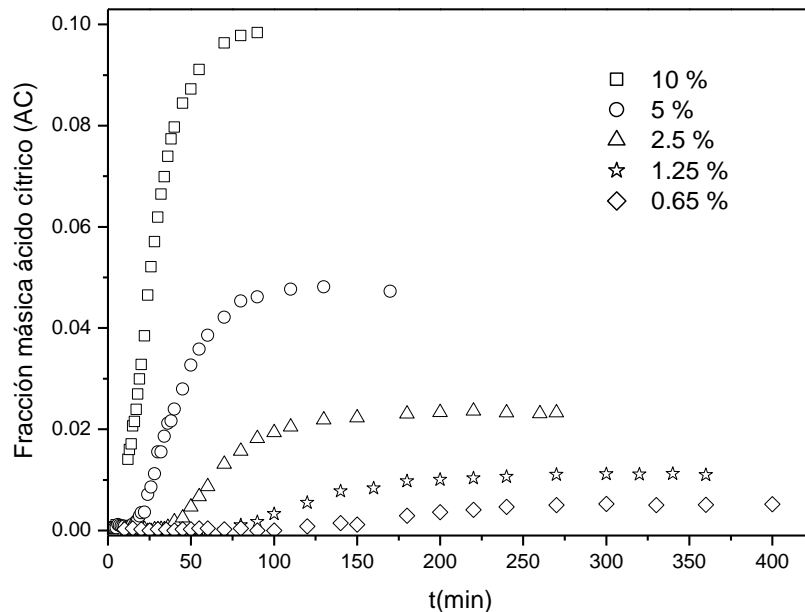


Figura 4.31. Curvas de rotura de los experimentos de adsorción con ácido cítrico hasta saturación a diferentes concentraciones.

De la misma manera que se ha visto con los ácidos acético, succínico y fórmico, entre mayor es la concentración de ácido cítrico en la disolución, menor es el tiempo que tarda el lecho en saturarse, debido a la mayor cantidad de ácido disponible por unidad de tiempo (Figura 4.31).

4. Resultados y discusión

4.6.2. Capacidad de adsorción

A partir de la curva de rotura y el balance de masa de ácido cítrico en lecho fijo de cada experimento (10%, 5%, 2.5%, 1.25%, 0.65% en peso), se determinó la cantidad adsorbida de ácido cítrico y la capacidad de adsorción correspondiente a las condiciones en que se ha realizado cada experimento. En la Tabla 4.8 se muestran los resultados obtenidos de los experimentos realizados.

Tabla 4.8. Masa retenida, masa adsorbida y capacidad de adsorción a diferentes concentraciones de ácido cítrico.

Ácido cítrico				
[]%	Xe	m _{ret} (kg)	m _{ads} (kg)	q _{resina} (kg cítrico/kg resina)
10	0.098	2.88 · 10 ⁻³	1.90 · 10 ⁻³	0.569
5	0.047	2.11 · 10 ⁻³	1.64 · 10 ⁻³	0.494
2.5	0.023	1.69 · 10 ⁻³	1.46 · 10 ⁻³	0.440
1.25	0.011	1.43 · 10 ⁻³	1.32 · 10 ⁻³	0.397
0.65	0.005	9.00 · 10 ⁻⁴	8.50 · 10 ⁻⁴	0.255

Como se puede apreciar en la Tabla 4.8, cuanto mayor es la concentración del alimento, mayor es la masa adsorbida y, por tanto, mayor es la capacidad de adsorción.

4.6.1. Isotherma de adsorción

Se representa la isoterma de adsorción de ácido cítrico en equilibrio empleando la masa retenida, que se define según la Ec. 4.11.

Se lleva a cabo el ajuste introduciendo en el término de la capacidad de adsorción el modelo Henry- Langmuir (Ec. 4.38), obteniéndose buenos resultados.

$$q_{\text{ácido cítrico}}(c) = H \cdot c + \frac{a \cdot c}{1 + b \cdot c} \quad (\text{Ec. 4.38})$$

donde; H, a, b son los parámetros de la isoterma. Estos parámetros se calcularon introduciendo la Ec. 4.38 en la Ec. 4.11 y ajustando la Ec. 4.11 para los datos experimentales de ácido cítrico. Los valores obtenidos fueron $H = 0.00086 \text{ m}^3 \text{ kg}_{\text{resina}}^{-1}$, $a = 0.117 \text{ m}^3 \text{ kg}_{\text{resina}}^{-1}$, $b = 0.232 \text{ m}^3 \text{ kg}_{\text{ácido-cítrico}}^{-1}$, con $r^2 = 0.99$. Una

4. Resultados y discusión

comparación entre los datos experimentales y la curva teórica se incluye en la Figura 4.32, donde se aprecia un buen ajuste.

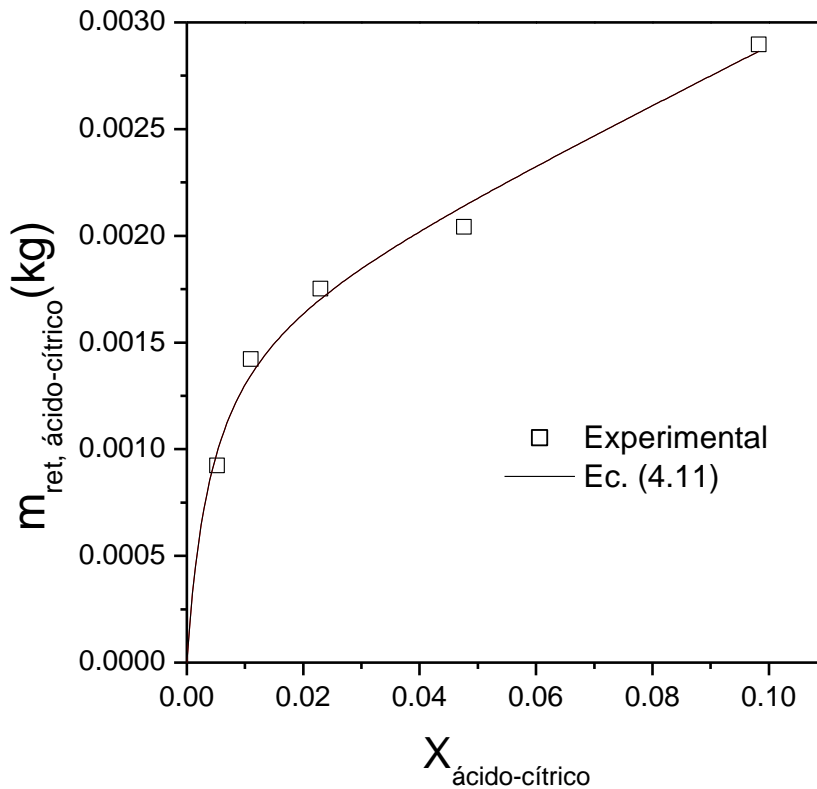


Figura 4.32. Efecto de la concentración del alimento sobre la masa de ácido cítrico retenido en la instalación.

4.6.2. Modelo cinético teórico

El modelo matemático (*Sección 4.3.5*) implementado en el simulador de curvas de rotura en lecho fijo junto con los datos experimentales de la adsorción de ácido cítrico de mezclas acuosas se han utilizado para determinar el valor del coeficiente de transferencia de materia del ácido cítrico ($k_{s,\text{ácido-cítrico}}$) mediante ajuste. La calidad del ajuste se valoró por medio del coeficiente de determinación (r^2).

4.6.2.1. Coeficientes de transferencia de materia

El valor de $K_{s,\text{agua}}$, en la adsorción se ha calculado teóricamente mediante la Ec. 4.17. obteniéndose un valor de 0.30 s^{-1} .

4. Resultados y discusión

El $k_{s,\text{ácido-cítrico}}$ se ha calculado mediante el ajuste del modelo teórico de adsorción en la columna a las curvas de rotura de adsorción experimentales de ácido cítrico de disoluciones ácido cítrico-agua sobre la resina Reillex® 425 (10%, 5%, 2.5%, 1.25% y 0.65% en peso). El valor obtenido de $k_{s,\text{ácido-cítrico}}$ es $1.27 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ con $r^2 = 0.99$. La aplicación del modelo a los experimentos de adsorción a diferentes concentraciones de ácido cítrico se muestra en la Figura 4.33. La carga total (n_i^*) del ácido cítrico y del agua en la partícula se han calculado con la Ec. 4.16, usando la Ec. 4.38 para el caso del cítrico y asumiendo $q_{\text{agua}} = 0$, para el agua.

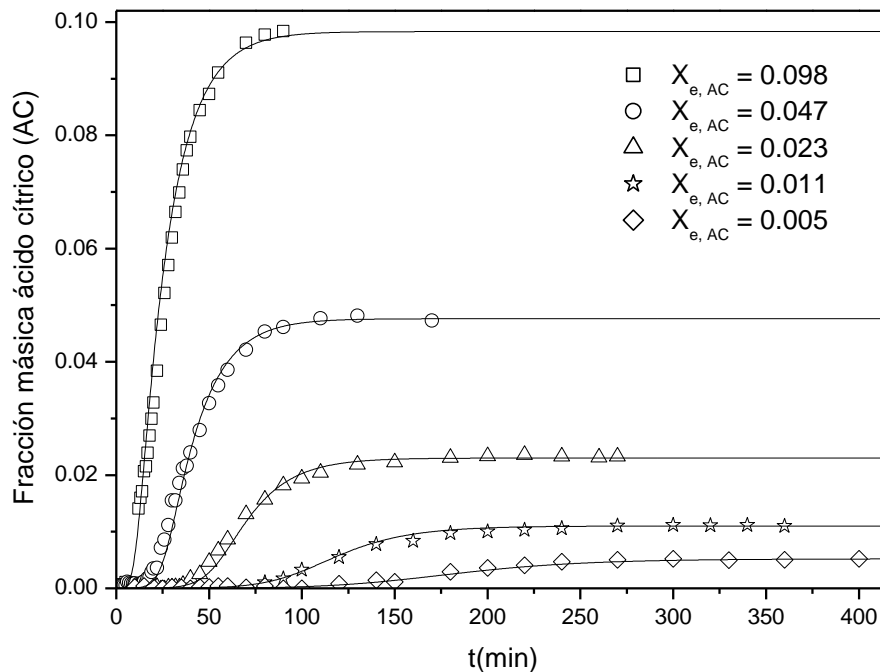


Figura 4.33. Aplicación del modelo cinético a los experimentos de adsorción de ácido cítrico a diferentes concentraciones 0.005 \approx 0.65%; 0.011 \approx 1.25%; 0.023 \approx 2.5%; 0.047 \approx 5%; 0.098 \approx 10%.

En la Figura 4.33, se observa que el modelo cinético de adsorción en la columna describe satisfactoriamente todas las curvas de rotura experimentales.

Para determinar si la presencia de metanol en la mezcla alimentada al lecho influye en la adsorción de ácido cítrico sobre la resina Reillex® 425, se ha hecho una comparación entre las curvas de rotura de dos experimentos de adsorción de ácido cítrico al 5%. En uno de los experimentos se alimentaba una mezcla acuosa al 5% p/p de ácido cítrico, cuando el contenido inicial del lecho era agua pura (experimento 1). Mientras que, en el otro experimento, se alimentaba una

4. Resultados y discusión

mezcla al 5% p/p de ácido cítrico, 10% p/p de metanol y agua al 85% p/p, cuando el contenido inicial de la columna tenía un 10% p/p de metanol (experimento 2). Se observó que las curvas de rotura eran muy similares con o sin metanol en la mezcla y por eso se pudo concluir que la presencia de metanol tenía poco efecto en la adsorción de ácido cítrico en la resina. Además, las curvas de rotura experimentales con presencia de metanol han sido simuladas con el modelo dinámico de adsorción en la columna, introduciendo el metanol como componente en la simulación ($\rho^{\circ}_{mezcla} = 786 \text{ kg m}^{-3}$) y usando el equilibrio y parámetros cinéticos obtenidos previamente con las mezclas ácido cítrico/agua. Se ha asumido que el metanol no se adsorbe en la resina (Delgado y cols., 2018). Además, la carga de metanol en el modelo es calculado con la Ec. 4.16 ajustando $q_{metanol} = 0$. La Figura 4.34 muestra las curvas de rotura experimentales y simuladas que indican que el modelo describe satisfactoriamente las curvas de los 2 experimentos.

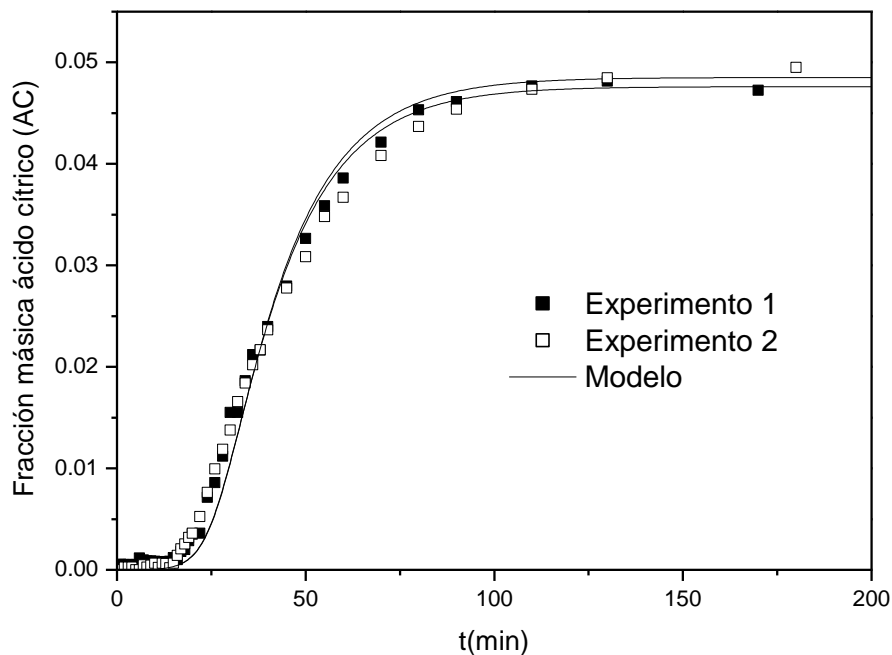


Figura 4.34. Comparación de curvas de rotura de ácido cítrico de mezclas ácido cítrico/agua y mezclas ácido cítrico/agua/metanol. **Experimento 1:** contenido inicial de la columna = 100% agua. Alimento = ácido cítrico/agua 5/95% p/p. **Experimento 2:** contenido inicial de la columna = metanol/agua 10/90% p/p. Alimento = ácido cítrico/metanol/agua 5/10/85% p/p.

4.6.2.1.1. Validación del modelo dinámico de adsorción / desorción con metanol como desorbente

Para validar el modelo que describe la desorción de ácido cítrico con metanol en la columna, se llevaron a cabo diferentes experimentos. En todos ellos, el lecho estaba saturado con mezclas ácido cítrico/metanol/agua de diferente concentración. El valor de $k_{s,\text{ácido-cítrico}}$ utilizado en todos los experimentos es el mismo que se ha obtenido previamente mediante ajuste de los datos experimentales de la adsorción del ácido cítrico de mezclas ácido cítrico-agua ($1.27 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$). Los coeficientes de transferencia de masa del metanol y el agua ($k_{s,\text{metanol}}$ y $k_{s,\text{agua}}$), se han calculado teóricamente con la Ec. 4.17. Los valores obtenidos son 0.11 s^{-1} y 0.30 s^{-1} , respectivamente.

En un primer experimento se alimentó metanol puro al lecho saturado con una mezcla acuosa de ácido cítrico al 10% p/p, 10% p/p de metanol y 80% p/p de agua. En la Figura 4.35 se puede apreciar como el modelo se ajusta satisfactoriamente a los datos experimentales.

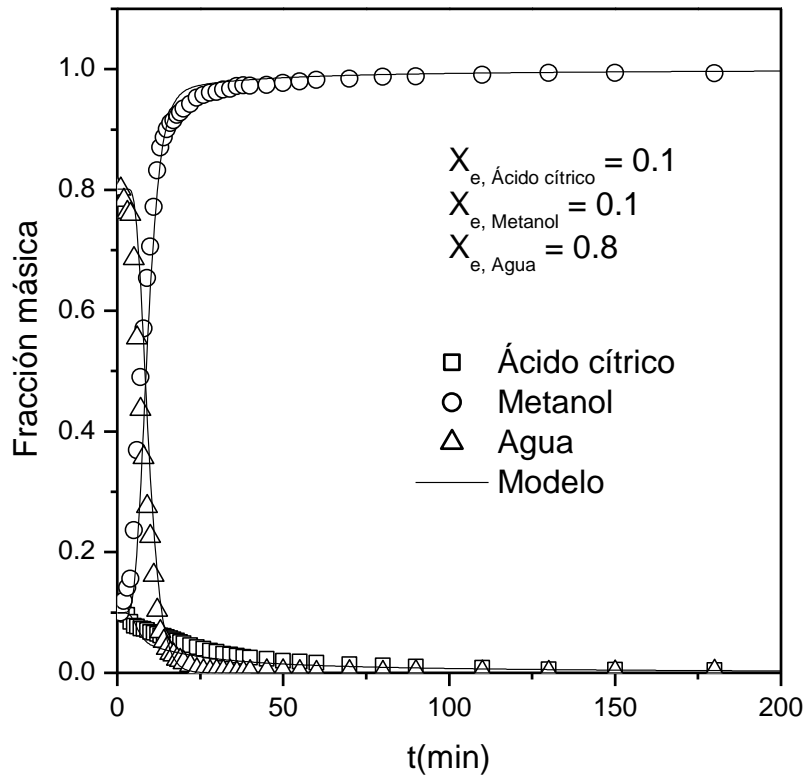


Figura 4.35. Curvas de desorción de ácido cítrico usando metanol puro como desorbente. El lecho estaba saturado previamente con una solución de ácido cítrico/metanol/agua 10/10/80 % p/p.

4. Resultados y discusión

En un segundo experimento se ha alimentado metanol puro al lecho saturado con una solución al 5% p/p de ácido cítrico, 10% p/p de metanol y 85% p/p de agua. En este caso el modelo también reprodujo adecuadamente los datos experimentales, tal y como se puede ver en la Figura 4.36.

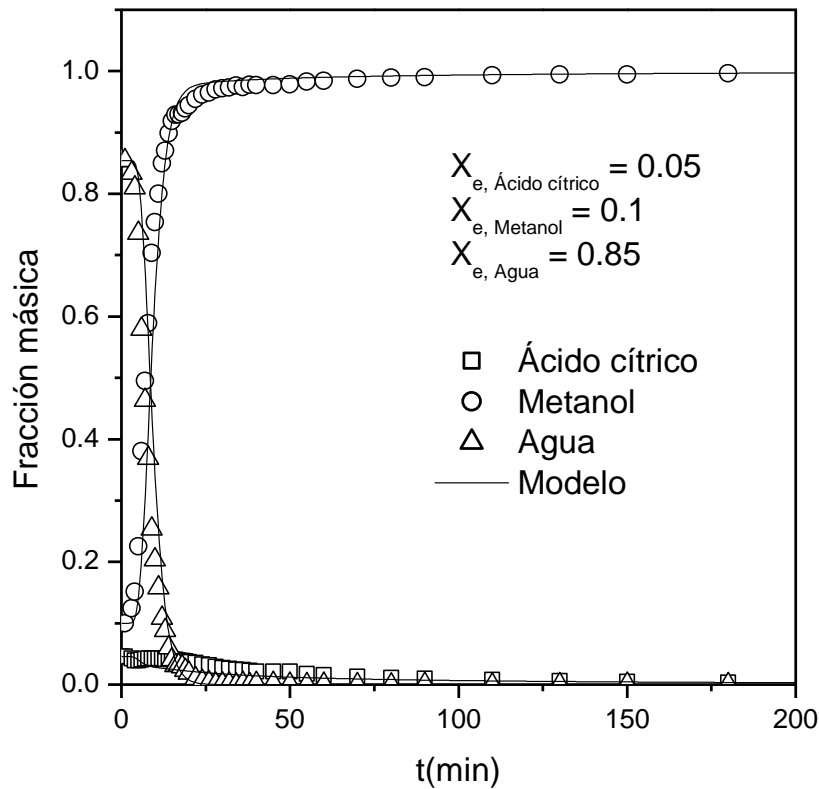


Figura 4.36. Curvas de desorción de ácido cítrico usando metanol puro como desorbente. El lecho estaba saturado previamente con una solución de ácido cítrico/metanol/agua 5/10/85% p/p.

En un tercer experimento se ha comenzado a alimentar metanol puro al lecho saturado con una mezcla acuosa de ácido cítrico al 10% p/p. El modelo también se ha ajustado satisfactoriamente a los datos experimentales (Figura 4.37).

4. Resultados y discusión

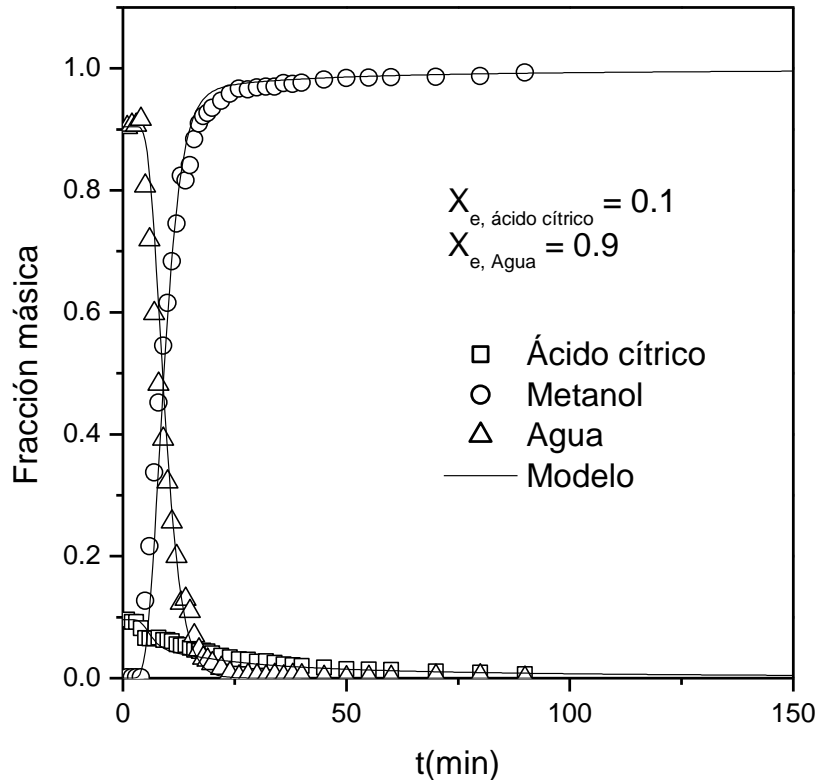


Figura 4.37. Curvas de desorción de ácido cítrico usando metanol puro como desorbente. El lecho estaba saturado previamente con una solución de ácido cítrico/agua 10/90% p/p.

La comparación entre la predicción del modelo y las curvas de rotura experimentales de los tres experimentos corrobora que los parámetros cinéticos obtenidos describen el proceso de desorción adecuadamente, y que la transferencia de ácido cítrico está controlada por la fase adsorbida, mientras que, para el agua y metanol, las etapas controlantes son la transferencia de los compuestos a través de la película externa del adsorbente y los poros llenos de líquido. De esto modo queda validado el modelo que describe la dinámica de desorción de ácido cítrico en la columna utilizando la resina comercial Reillex® 425.

4.6.3. Simulación SMB

El modelo desarrollado se ha empleado para simular la separación del ácido cítrico de mezclas ácido cítrico-agua, empleando metanol como desorbente, mediante un proceso SMB.

4. Resultados y discusión

La configuración de la planta para el proceso de recuperación y purificación del ácido cítrico es la misma que se ha venido utilizando con el ácido acético, succínico y fórmico. Además, se ha asumido una alimentación de ácido cítrico al 10% p/p en agua, dado que después de la fermentación, el caldo obtenido contiene en torno a un 10 - 15% de este compuesto, junto con biomasa y otras impurezas (Anastassiadis y cols., 2008; Pazouki y Panda, 1998; Kulprathipanja, 2007; McQuigg y cols., 2000).

El tiempo de desplazamiento también se ha calculado con la Ec. 4.19, utilizando el coeficiente de transferencia del ácido cítrico obtenido en el presente trabajo.

$$t_{shift} = \frac{66 \text{ s} \times 0.033 \text{ s}^{-1}}{0.00127 \text{ s}^{-1}} = 1715 \text{ s} \quad (\text{Ec. 4.39})$$

El valor del tiempo de desplazamiento ha sido aumentando a 1800 s para trabajar en condiciones seguras.

Los valores iniciales de m_j se han determinado con el método abreviado "shortcut" que también se ha utilizado con los ácidos mencionados a lo largo de este capítulo (Schmidt-Traub, 2005); pero con la diferencia que con el ácido cítrico se ha cambiado en las Ec. 4.22 - 4.25 el término n_A y n_B que hace referencia a la carga total del compuesto A y B en la partícula, por el término q_A y q_B que corresponde a la concentración adsorbida del compuesto A (A. cítrico) y el compuesto B (agua) en equilibrio con la concentración del líquido externo (Ec. 4.40 - 4.43) porque se observa que con solo las isothermas, los valores de los parámetros para evaluar la separación mediante SMB se aproximan a los deseados (pureza 99%, recuperación 95%). Por lo tanto, las ecuaciones empleadas para determinar los valores iniciales de m_j para el proceso SMB con el ácido cítrico son:

$$m_{I,min} = \rho_p \left. \frac{dq_A}{dc_A} \right|_{c_A \rightarrow 0, c_B = 0} \quad (\text{Ec. 4.40})$$

$$m_{II,min} = \rho_p \left. \frac{dq_B}{dc_B} \right|_{c_A = 0, c_B \rightarrow 0} \quad (\text{Ec. 4.41})$$

4. Resultados y discusión

$$m_{III,max} = \rho_p \frac{q_A}{C_A} \Big|_{C_A = C_{A,F}, C_B = C_{B,F}} \quad (\text{Ec. 4.42})$$

$$m_{IV,max} = \rho_p \frac{q_B}{C_B} \Big|_{C_A = 0, C_B = C_{B,F}} \quad (\text{Ec. 4.43})$$

Determinados los valores de m_j , los valores de Q_j se calculan con la Ec. 4.19. Los caudales volumétricos del desorbente (Q_D), del alimento (Q_A) y las fracciones a la salida del extracto (S_{ext}) y el refinado (S_{ref}), se calculan con las Ec. 4.26 - 4.29., tal y como se ha hecho con los otros ácidos orgánicos en disolución.

Las Ec. 4.30 y 4.31 nuevamente se emplean para calcular el flujo másico del alimento y desorbente cuando el compuesto en estudio son el ácido cítrico y el metanol como desorbente.

Los parámetros para evaluar la separación siguen siendo los mismos que se han fijado anteriormente para los otros ácidos orgánicos (pureza, recuperación, productividad del ácido cítrico y consumo de desorbente), que se determinan con las Ec. 4.32 - 4.35.

4.6.3.1. Diseño y optimización de un proceso SMB para la separación de ácido cítrico de mezclas ácido cítrico-agua usando metanol como desorbente.

En la Figura 4.38 se puede observar el diagrama de flujo de un proceso de fermentación en el que el ácido cítrico se recupera por medio de un proceso SMB utilizando metanol como desorbente.

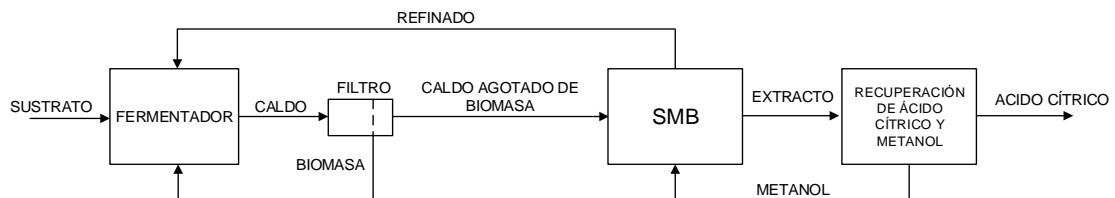


Figura 4.38. Diagrama de flujo de un proceso de fermentación en el que el ácido cítrico se recupera por medio de un proceso SMB utilizando metanol como desorbente.

4. Resultados y discusión

Usando el metanol como desorbente los valores iniciales obtenidos de m_j son: $m_I = 75.972$, $m_{II} = 0$, $m_{III} = 3.547$ y $m_{IV} = 0$, lo que resulta en $D = 43.662 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $A = 10.095 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $S_{ext} = 0.942$ y $S_{ref} = 0.748$. Para garantizar una buena separación, el valor de m_I ha sido incrementado un 10% y el valor de m_{IV} ha sido reducido a - 0.5. Con esta nueva combinación ($m_I = 83.569$, $m_{II} = 0$, $m_{III} = 3.547$, $m_{IV} = - 0.5$), resultan los siguientes valores de operación $D = 11.836 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $A = 0.660 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $S_{ext} = 0.975$, $S_{ref} = 0.716$. Con estas condiciones de operación se alcanza una recuperación de ácido cítrico del 99.34%, con una pureza del 99.77%. Se logra una separación satisfactoria (pureza $\geq 99\%$, recuperación $\geq 95\%$) y se demuestra que la recuperación de ácido cítrico con el proceso propuesto es viable. Sin embargo, la concentración de ácido cítrico en la corriente de extracto es baja (0.6%), lo que se refleja en un alto consumo de desorbente ($0.23 \text{ m}^3 \text{ kg}_{\text{ácido-cítrico}}^{-1}$). El elevado consumo de desorbente se debe al alto valor de m_I calculado con el método abreviado (Schmidt-Traub, 2005), en comparación con los otros valores de m_j , que se encuentran entre - 0.5 y 3. El consumo de desorbente puede disminuirse optimizando el proceso. Por lo tanto, estas condiciones de operación se establecieron como punto de partida para la optimización de m_{II} y m_{III} mediante el método del *trazado de líneas de alimentación constante*. Con la nueva combinación de valores ($m_I = 83.569$, $m_{II} = - 0.05$, $m_{III} = 6.389$ y $m_{IV} = - 0.5$). Se logra una separación satisfactoria y el consumo de desorbente se reduce a $0.132 \text{ m}^3 \text{ kg}_{\text{ácido-cítrico}}^{-1}$.

En la Figura 4.39. Se muestran las líneas de alimentación constante para $m_I = 83.569$ y $m_{IV} = - 0.5$. Con este método se obtiene un óptimo parcial con $m_{II} = - 0.05$ y $m_{III} = 6.389$.

4. Resultados y discusión

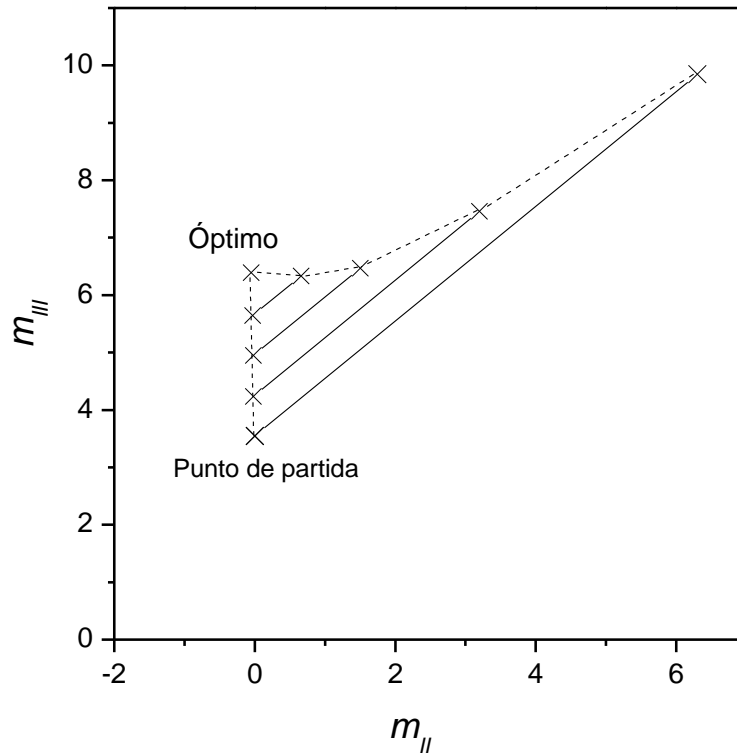


Figura 4.39. Trazado de líneas de alimentación constante de la separación estudiada ($m_I = 83.569$ y $m_{IV} = -0.5$). En los puntos dentro de la región delimitada, la pureza es superior al 99% y la recuperación es superior al 95%, usando metanol como desorbente.

Para optimizar m_I y m_{IV} se ha utilizado nuevamente el método del *volumen de separación* Rodrigues y cols., 2015.

La Tabla 4.9 muestra las diferentes combinaciones de valores de m_I , m_{II} , m_{III} y m_{IV} encontrados para el sistema estudiado (separación de ácido cítrico de mezclas acuosas mediante un proceso SMB utilizando metanol como desorbente) y los parámetros de rendimiento correspondientes. El consumo mínimo de desorbente se obtiene con la siguiente combinación de valores: $m_I = 18.99$, $m_{II} = -0.05$, $m_{III} = 4.242$ y $m_{IV} = 0.05$. Por lo tanto, esta combinación ha sido considerada como la óptima. Con esta combinación se alcanza una recuperación del 95.7% de ácido cítrico, con una pureza superior al 99.4%. Se obtiene una productividad de $35.6 \text{ kg m}_{\text{sólido}}^{-3} \text{ h}^{-1}$ y un consumo de desorbente de $0.044 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$.

La pureza y la recuperación son similares a las obtenidas en un trabajo encontrado en literatura, cuyo objetivo era diseñar las condiciones de operación de una unidad SMB a escala piloto para la separación de ácido cítrico de un

4. Resultados y discusión

caldo de fermentación pretratado (clarificado y concentrado), utilizando la resina poli(4-vinilpiridina) (PVP) como fase estacionaria. La simulación del proceso se llevó a cabo a una temperatura de 80 °C y el ácido cítrico obtenido se encontraba diluido en agua y no en metanol. El diseño del proceso SMB resultante permitía la recuperación del 97.2%, de ácido cítrico en el extracto, con una pureza del 99.8% (Wu y cols., 2009).

Tabla 4.10. Combinaciones de los valores m_j encontrados en la optimización, usando metanol como desorbente. D , A en $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Pur. Rec. en %, Prod. en $\text{kg m}^3 \text{sólido}^{-3} \text{h}^{-1}$, C.D. en $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$. Los valores en negrita se han tomado como la combinación óptima.

m_I	m_{II}	m_{III}	m_{IV}	D	A	S_{ext}	S_{ref}	Pur.	Rec.	Prod.	C.D.
83.57	-0.05	6.389	0.05	11.76	1.198	0.976	0.747	99.4	95.2	53.03	0.131
75.97	-0.05	6.264	0.05	10.69	1.175	0.974	0.743	99.5	95.4	52.12	0.121
37.99	-0.05	5.307	0.05	5.341	0.997	0.949	0.710	99.5	95.2	44.11	0.072
22.79	-0.05	4.526	0.05	3.202	0.851	0.918	0.675	99.3	95.3	37.76	0.050
18.99	-0.05	4.242	0.05	2.667	0.799	0.903	0.661	99.4	95.7	35.55	0.044
15.99	-0.05	3.462	-0.5	2.210	0.653	0.881	0.712	96.7	94.9	28.85	0.045

4. Resultados y discusión

Los perfiles de la fracción de masa de todos los componentes en el SMB en estado cíclico estacionario para el proceso optimizado se muestran en la Figura 4.40.

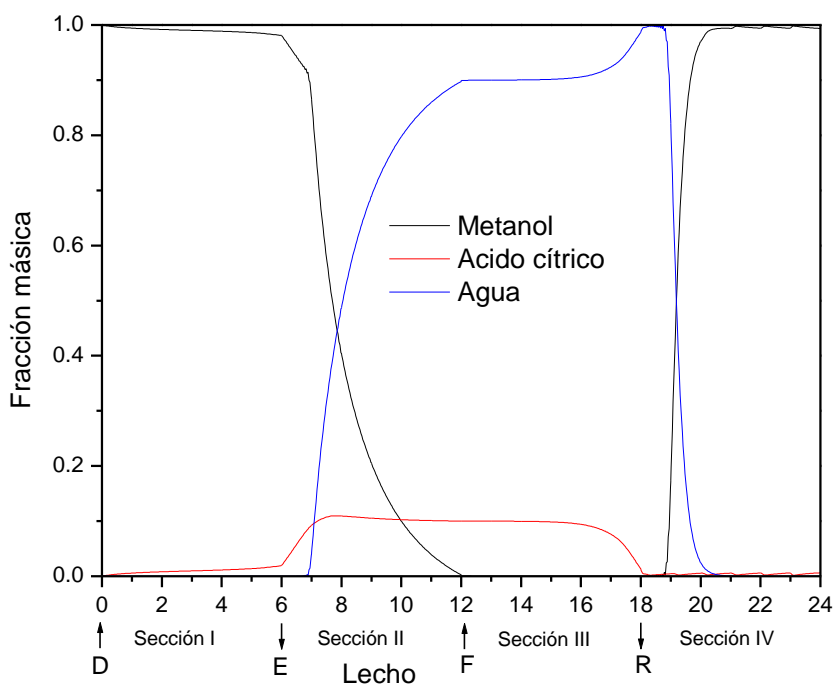


Figura 4.40. Perfiles de la fracción másica de todos los componentes en el SMB optimizado con metanol como desorbente.

En la sección I (entre D y E) se puede observar como el metanol ha comenzado a desorber el ácido cítrico que está adsorbido en la resina. En la sección II (entre E y F) el metanol continúa desorbiendo ácido cítrico de la resina y también ha comenzado a sacar agua de la resina. En la sección III (entre F y R), el ácido cítrico de la disolución alimentada en F comienza a ser adsorbido en la resina. Por último, en la sección IV, el agua comienza a retirarse de la corriente y queda retenida en la resina mientras que el metanol vuelve a la corriente.

4.6.4. Purificación del ácido cítrico y recuperación del metanol de la corriente de extracto

En varios procesos convencionales de producción de ácido cítrico (Pazouki y Panda, 1998), el ácido cítrico en solución acuosa es purificado por evaporación y cristalización. El ácido cítrico disuelto en metanol también puede obtenerse con

4. Resultados y discusión

el mismo método, ya que el ácido cítrico también puede cristalizar en metanol (la solubilidad del ácido cítrico en el metanol es del 66,3 % p/p a 18°C (Brittain, 2001)).

En la literatura hay muy poca información sobre la cristalización de ácido cítrico a partir de metanol, es por ello que se requiere de un estudio experimental para diseñar el proceso de cristalización. La ventaja de cristalizar el ácido cítrico a partir del metanol en lugar de agua es el menor punto de ebullición del metanol (65°C), por lo que la vaporización del disolvente es menos costosa. En el presente trabajo de investigación se ha propuesto un proceso para la separación del metanol del ácido cítrico de la corriente de extracto integrado con el proceso SMB como se muestra en la Figura 4.41. Los caudales de flujo másico y las composiciones de las corrientes (excluyendo el alimento, el extracto y el refinado) se han calculado con AspenPlus. Se ha utilizado el modelo termodinámico NRTL-HOC para determinar las propiedades y que es adecuado para las mezclas con ácidos carboxílicos. El extracto se alimenta a un evaporador donde el ácido cítrico es concentrado para obtener una solución supersaturada en la salida de líquido y prácticamente metanol puro en la salida de vapor. El evaporador funciona a 0.5 bares y 60 °C. La composición del extracto ha sido calculada por un proceso SMB diseñado para obtener un extracto libre de agua (concentración de agua < 1 ppm), a fin de evitar la contaminación con agua de la corriente de salida del evaporador. Esta corriente es reciclada al proceso SMB y si ésta contiene agua, la pureza del ácido cítrico en el extracto es reducida. Esta especificación se ha obtenido reduciendo m_{II} de - 0.05 a - 0.01 en la simulación óptima del SMB (Tabla 4.10), manteniendo la diferencia $m_{III} - m_{II}$ constante. La solución supersaturada que sale del evaporador se enfría a 18 °C; esta temperatura se selecciona porque se conoce la solubilidad del ácido cítrico en el metanol a esta temperatura (Brittain H.G.,2001). Esta solución enfriada se alimenta a un cristalizador donde se obtienen cristales de ácido cítrico anhidro, y la solución saturada gastada se recicla al evaporador. La corriente de vapor que sale del evaporador se condensa a 0.5 bar y 25 °C. La corriente líquida resultante se bombea a 1 bar con un requerimiento de energía muy bajo ($0.008 \text{ MJ kg}_{\text{ácido-cítrico}}^{-1}$), siendo reciclada al proceso SMB. De esta manera, es posible recuperar el ácido cítrico y el metanol de la corriente de

4. Resultados y discusión

extracto por evaporación ($T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $P = 0.5\text{ bar}$) y cristalización ($T = 18\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $P = 0.5\text{ bar}$, según los datos de solubilidad del ácido cítrico en el metanol disponibles en la literatura).

La corriente de refinado del proceso SMB optimizado se puede devolver al caldo de fermentación puesto que el 98.312% es agua, el 0.573% es ácido cítrico y el 1.115% es metanol. La presencia de este último compuesto en el caldo de fermentación no representa una amenaza para los microorganismos y si incrementa la producción de ácido cítrico, ya que actúa como agente estimulante en el rendimiento del mismo en concentraciones de hasta el 6% v/p (Dhillon G.S. y cols., 2011).

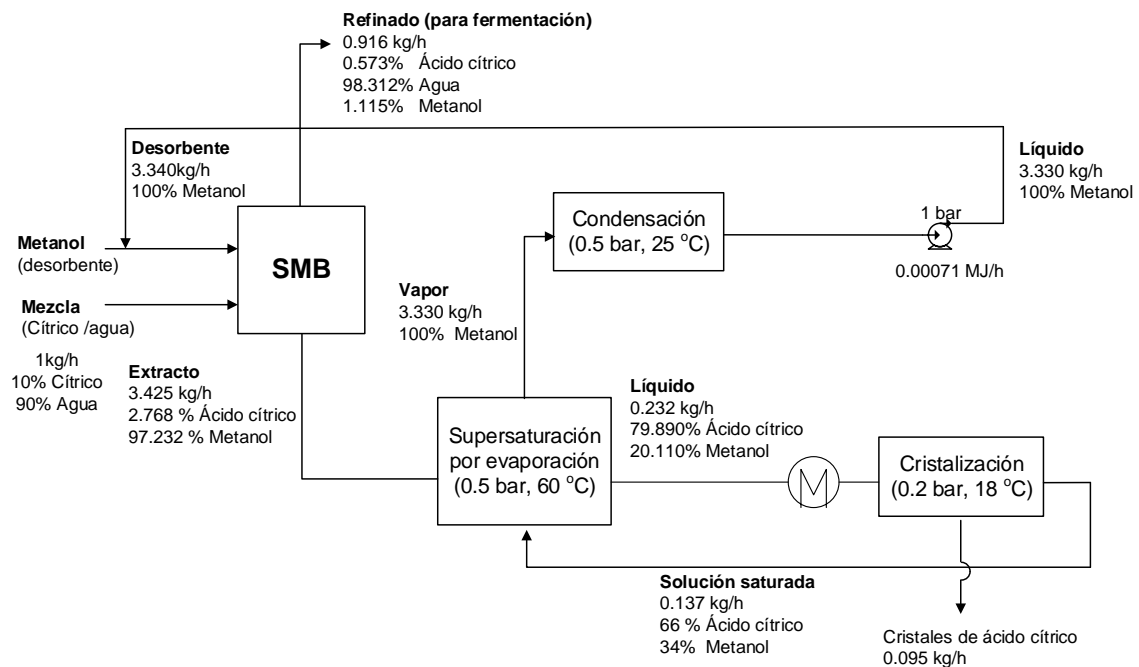


Figura 4.41. Simulación con Aspenplus® de la recuperación de metanol de la corriente de extracto del proceso SMB optimizado.

4.7. Comparativa entre características físicas, químicas y de rendimiento de separación de los ácidos orgánicos en estudio

La Tabla 4.11, muestra algunas de las características físicas, químicas y de rendimiento de separación de los ácidos orgánicos en estudio.

4. Resultados y discusión

Tabla 4.11. Características físicas, químicas y de rendimiento de separación de los ácidos orgánicos en estudio.

Compuesto	Afinidad (m ³ kg _{resina} ⁻¹)	Peso Molecular (PM) g/mol	Nº grupos carboxilo	Productividad (kg m _{sólido} ⁻³ h ⁻¹)	pKa	Consumo de desorbente (DC) (m ³ kg ⁻¹)	t _{shift} (s)
Ácido acético (AA)	0.005	60.052	1	con metanol 47.277 con agua 51.946	4.76	con metanol 0.031 con agua 0.020	500
Ácido succínico (AS)	0.032	118.09	2	49.136	4.2 5.6	0.105	900
Ácido fórmico (AF)	0.028	46.03	1	132.08	3.74	0.062	200
Ácido cítrico (AC)	0.118	192.124	3	35.55	3.13 4.74 5.40	0.044	1800

4. Resultados y discusión

Se ha realizado una comparativa entre algunas de las características físicas, químicas y de rendimiento de separación de los ácidos orgánicos estudiados. Se puede observar que la productividad del ácido fórmico ($132.08 \text{ kg m}_{\text{sólido}}^{-3} \text{ h}^{-1}$) es superior a las obtenidas con el ácido acético ($47.277 \text{ kg m}_{\text{sólido}}^{-3} \text{ h}^{-1}$ (utilizando metanol como desorbente) y $51.946 \text{ kg m}_{\text{sólido}}^{-3} \text{ h}^{-1}$ (utilizando agua como desorbente)), ácido succínico ($49.136 \text{ kg m}_{\text{sólido}}^{-3} \text{ h}^{-1}$) y ácido cítrico ($35.55 \text{ kg m}_{\text{sólido}}^{-3} \text{ h}^{-1}$). Esto se debe a que el tiempo de desplazamiento del ácido fórmico es menor (200 s) en relación con el del acético, succínico y cítrico, cuyos valores son: 500 s, 900 s y 1800 s, respectivamente.

Por otro lado, la afinidad del ácido cítrico hacia la resina PVP (calculada como la pendiente inicial de la isoterma de adsorción ($H + a = 0.00086 + 0.117 = 0.118$)), es superior a la afinidad del acético ($a_1 + a_2 = 0.004 + 0.00056 = 0.005$), ácido fórmico ($a_1 + a_2 = 0.004 + 0.024 = 0.028$) y ácido succínico ($a_1 + a_2 = 0.0281 + 0.00495 = 0.032$). Esto puede atribuirse a la diferencia en la masa molecular y al número de grupos carboxilo (COOH) presentes en cada una de las 4 moléculas. La masa molecular del ácido cítrico es 192.124 g/mol y su valor es superior a las masas moleculares del ácido acético, succínico y fórmico (60.052 g/mol ; 118.09 g/mol y 46.03 g/mol , respectivamente), lo que conlleva a interacciones de dispersión más fuertes con la matriz polimérica de la resina. Además, el ácido cítrico tiene 3 grupos carboxilo en su estructura molecular, mientras que el ácido acético, succínico y fórmico tienen (1 COOH – 2 COOH y 1 COOH, respectivamente), por lo tanto, las interacciones son más fuertes con los grupos piridina en la superficie de la resina.

También, al comparar los valores de las capacidades de adsorción de ácido cítrico en la resina y ácido acético en la resina cuando la concentración de cada uno de ellos en la disolución alimentada es del 10% p/p, se observa, que pese que la capacidad de adsorción de ácido cítrico de la resina es mayor que la del ácido acético (0.57 vs $0.153 \text{ kg kg}_{\text{resina}}^{-1}$, respectivamente), el tiempo de desplazamiento del cítrico es mucho más alto que el del acético (1800 s vs 500 s) y esto se ve reflejado en un productividad más baja.

Por último, el ácido acético y el ácido fórmico tienen un grupo carboxilo en su estructura, la masa molecular del ácido acético es mayor que la del ácido fórmico

4. Resultados y discusión

(60.052 g/mol vs 46.03 g/mol), que indicaría que las interacciones de dispersión del ácido acético con la matriz polimérica de la resina son más fuertes, pero contrario a eso, la fuerza del ácido fórmico es superior, dado que su constante de ionización es 3.74, mientras que la del ácido acético es 4.76 y cuánto mayor sea el pK_a menor será la fuerza del ácido.

4.8. MEZCLAS

4.8.1. Experimentos de adsorción en fase líquida con mezclas multicomponente

En la segunda parte de la investigación, se han realizado experimentos de adsorción multicomponente en fase líquida sobre la resina Reillex® 425 en lecho fijo. Los experimentos se han desarrollado siguiendo el procedimiento descrito en la *Sección 3.3.2 del Capítulo 3*.

Se ha tomado como referente el caldo de fermentación que ha sido producido en el grupo de investigación Biohydrogen del Departamento de Ingeniería Química y Procesos de la Universidad Kebangsaan en Malasia (Law y cols., 2019). En dicho estudio, se ha producido ácido succínico biológico utilizando el bagazo que es el principal residuo de la industria de aceite de palma como sustrato y la bacteria *Actinobacillus succinogenes*130z. Dentro de los subproductos que también se formaron durante la fermentación se encontraba el ácido fórmico. La concentración de este ácido en el caldo era muy baja y no era posible detectarlo y cuantificarlo en las muestras, por lo que, para facilitar el análisis, la concentración se ha cambiado de 0.25 g/L a 2 g/L, dado que la concentración de ácido fórmico en los caldos de fermentación reales puede ser hasta del 3 % (Glassner y Datta, 1992; Li y cols., 2010; Song y cols., 2007; Cheng y cols., 2012). Además, se ha incluido metanol en la mezcla para que los experimentos de adsorción/desorción sean lo más parecidos posible a como ocurre la separación de la mezcla de ácidos en el SMB. El caldo de fermentación con la nueva concentración de ácido fórmico se especifica en la Tabla 4.12.

Tabla 4.12. Composición del caldo de fermentación de referencia.

Compuesto	Fórmula molecular	Peso molecular	% (kg/kg)
Ácido succínico	C ₄ H ₆ O ₄	118.09	2.916
Ácido acético	C ₂ H ₄ O ₂	60.05	0.374
Ácido fórmico	CH ₂ O ₂	46.03	2
Glucosa	C ₆ H ₁₂ O ₆	180.16	0.335
Metanol	CH ₃ OH	32.04	9.452

4. Resultados y discusión

Además, se han preparado otras 4 mezclas, manteniendo la proporción que tenía cada compuesto en el caldo de referencia. La composición de cada una de las mezclas y las condiciones experimentales se detallan en la Tabla 4.13. La concentración de agua se obtiene por balance.

Tabla 4.13. Composición de las mezclas multicomponente y condiciones experimentales.

	A. succínico (AS) % (kg/kg)	A. acético (AA) % (kg/kg)	A. fórmico (AF) % (kg/kg)	Glucosa % (kg/kg)	Metanol % (kg/kg)
Mezcla 1	0.518	0.066	0.355	0.059	10.538
Mezcla 2	1.296	0.166	0.888	0.148	9.912
Mezcla 3	2.073	0.265	1.422	0.238	9.701
Mezcla 4	3.628	0.465	2.488	0.416	9.444
Caudal	1 ml/min				
Temperatura	25 °C				

4.8.2. Curvas de rotura multicomponente (mezclas)

Para determinar si el modelo cinético teórico (Sección 4.3.5) implementado en el simulador de curvas de rotura en lecho fijo describe las curvas de rotura de los experimentos de adsorción de mezclas multicomponente, se ha llevado a cabo el ajuste introduciendo los coeficientes de transferencia de materia ($k_{s,\text{ácido-acético}}$, $k_{s,\text{ácido-succínico}}$ y $k_{s,\text{ácido-fórmico}}$) de los compuestos puros, el modelo Doble Langmuir multicomponente (Ec. 2.8) en el término de la capacidad de adsorción de la Ec. 4.16 junto con las capacidades máximas de adsorción ($q_{max-\text{acético}}$, $q_{max-\text{succínico}}$, $q_{max-\text{fórmico}}$) y los parámetros $b_{1,i}$ y $b_{2,i}$ de los compuestos puros (Tabla 4.14).

$$q_{eq,i} = \frac{q_{1,i}^{max} \cdot b_{1,i} \cdot C_{eq,i}}{1 + \sum_{j=1}^{n_{comp}} b_{1,j} \cdot C_{eq,j}} + \frac{q_{2,i}^{max} \cdot b_{2,i} \cdot C_{eq,i}}{1 + \sum_{j=1}^{n_{comp}} b_{2,j} \cdot C_{eq,j}} \quad (\text{Ec. 2.8})$$

4. Resultados y discusión

Tabla 4.14. Valores iniciales de cada compuesto para el ajuste de las curvas.

	q_1^{max} (kg ácido/kg resina)	q_2^{max} (kg ácido/kg resina)	b_1 (m ³ /kg ácido)	b_2 (m ³ /kg ácido)	k_s (s ⁻¹)
A. succínico (AS)	0.339	0.006	0.082	0.822	$2.66 \cdot 10^{-3}$
A. fórmico (AF)	$401 \cdot 10^5$	0.038	0	0.642	$1.16 \cdot 10^{-2}$
A. acético (AA)	0.218	0.024	0.022	0.022	$4.65 \cdot 10^{-3}$

Se ha visto que con los valores de los parámetros de equilibrio de los compuestos puros no se ha logrado un buen ajuste entre las curvas experimentales y las predichas por el modelo cinético. Para mejorar la reproducción de los datos experimentales, se han fijado los valores de las capacidades de adsorción máximas de los compuestos puros y se han dejado como parámetros de ajuste los valores de b_1 y b_2 de todos los ácidos. Los valores con los que se obtiene un buen ajuste de las curvas se muestran en la Tabla 4.15.

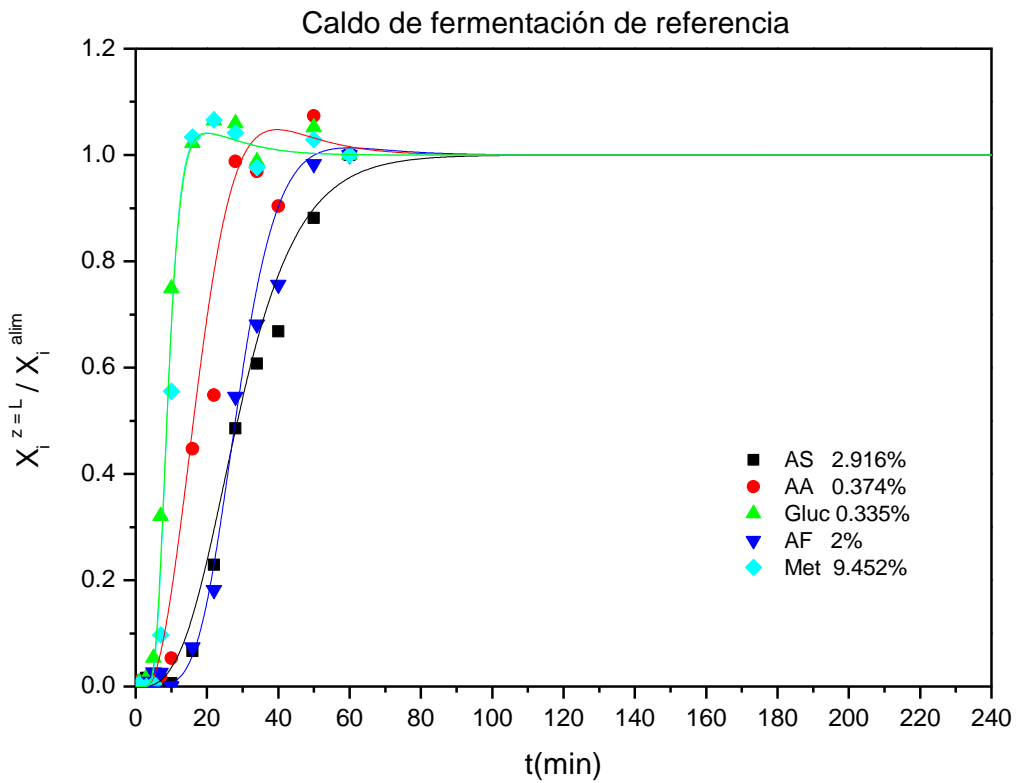
Tabla 4.15. Valores de b_1 y b_2 encontrados mediante ajuste.

	b_1 (m ³ /kg ácido)	b_2 (m ³ /kg ácido)
A. succínico (AS)	0.044	0.41
A. fórmico (AF)	4.09E-10	-0.241
A. acético (AA)	0.0219	0.0122

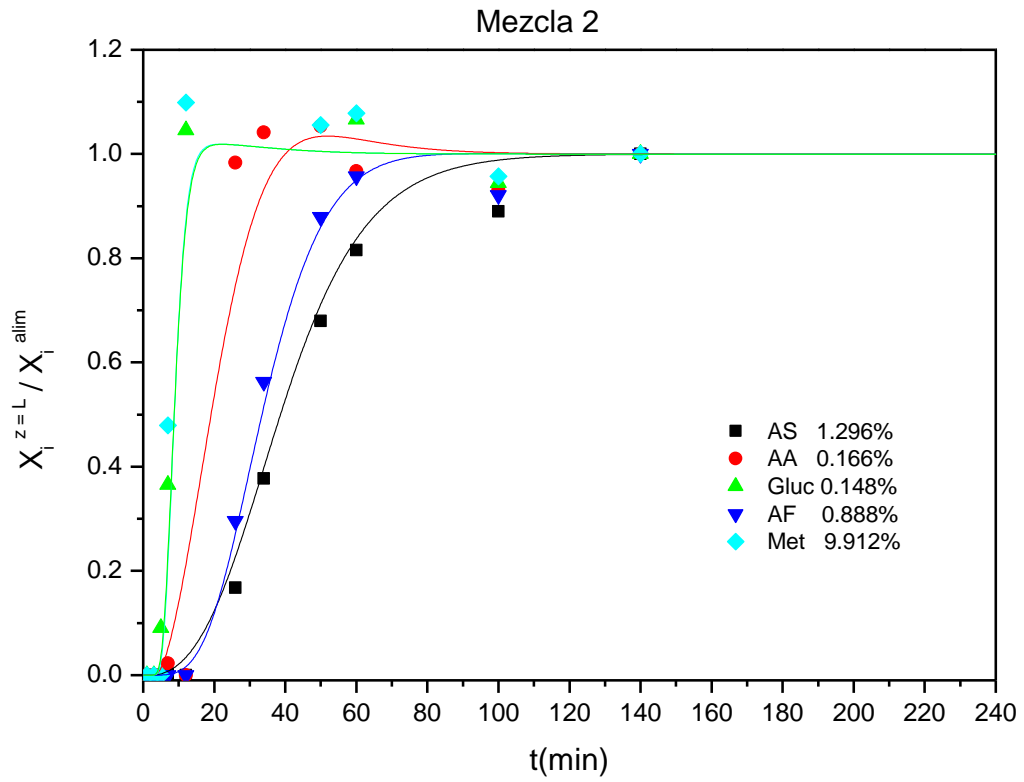
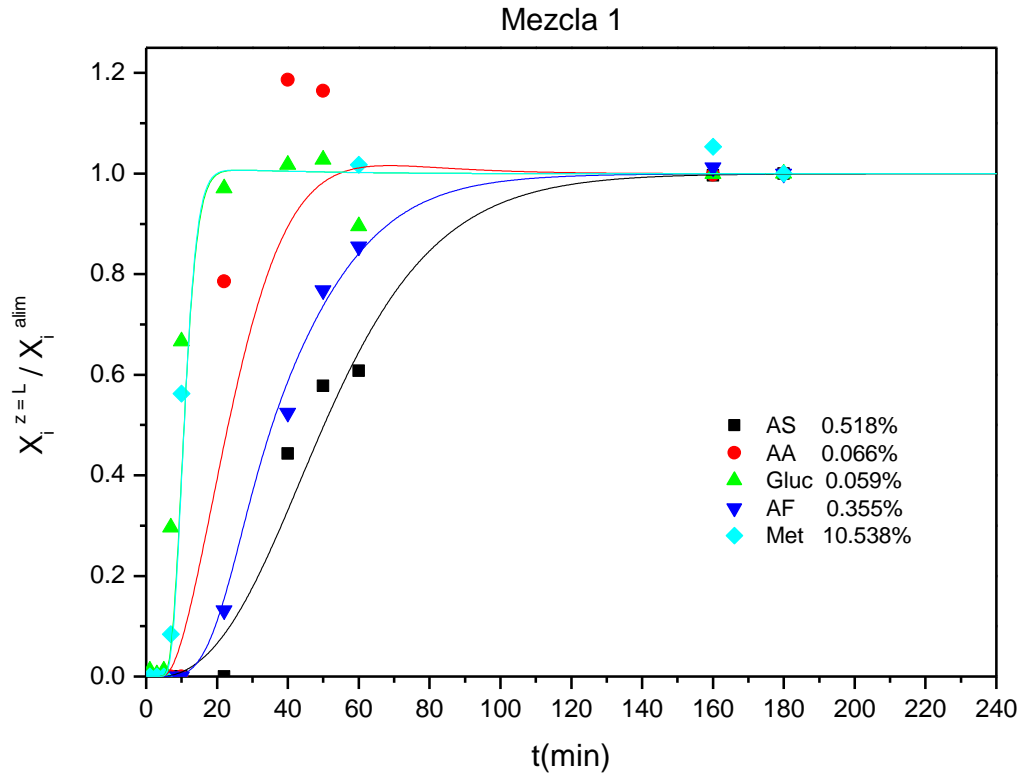
4. Resultados y discusión

El valor del coeficiente de dispersión axial para las mezclas multicomponente se determinó por ajuste de los datos experimentales de la glucosa al modelo propuesto, considerando que este compuesto no es adsorbido por la resina. El valor obtenido es $4.29 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, que es igual en orden de magnitud al determinado con NaCl (20 g/l) como trazador en las mezclas monocomponente ($5.8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$). La pequeña variación de los valores posiblemente se deba a la diferencia en los compuestos utilizados.

Las curvas de rotura obtenidas en los experimentos de adsorción hasta saturación con las mezclas multicomponente se muestran en la Figura 4.42 junto con las curvas predichas por el modelo.



4. Resultados y discusión



4. Resultados y discusión

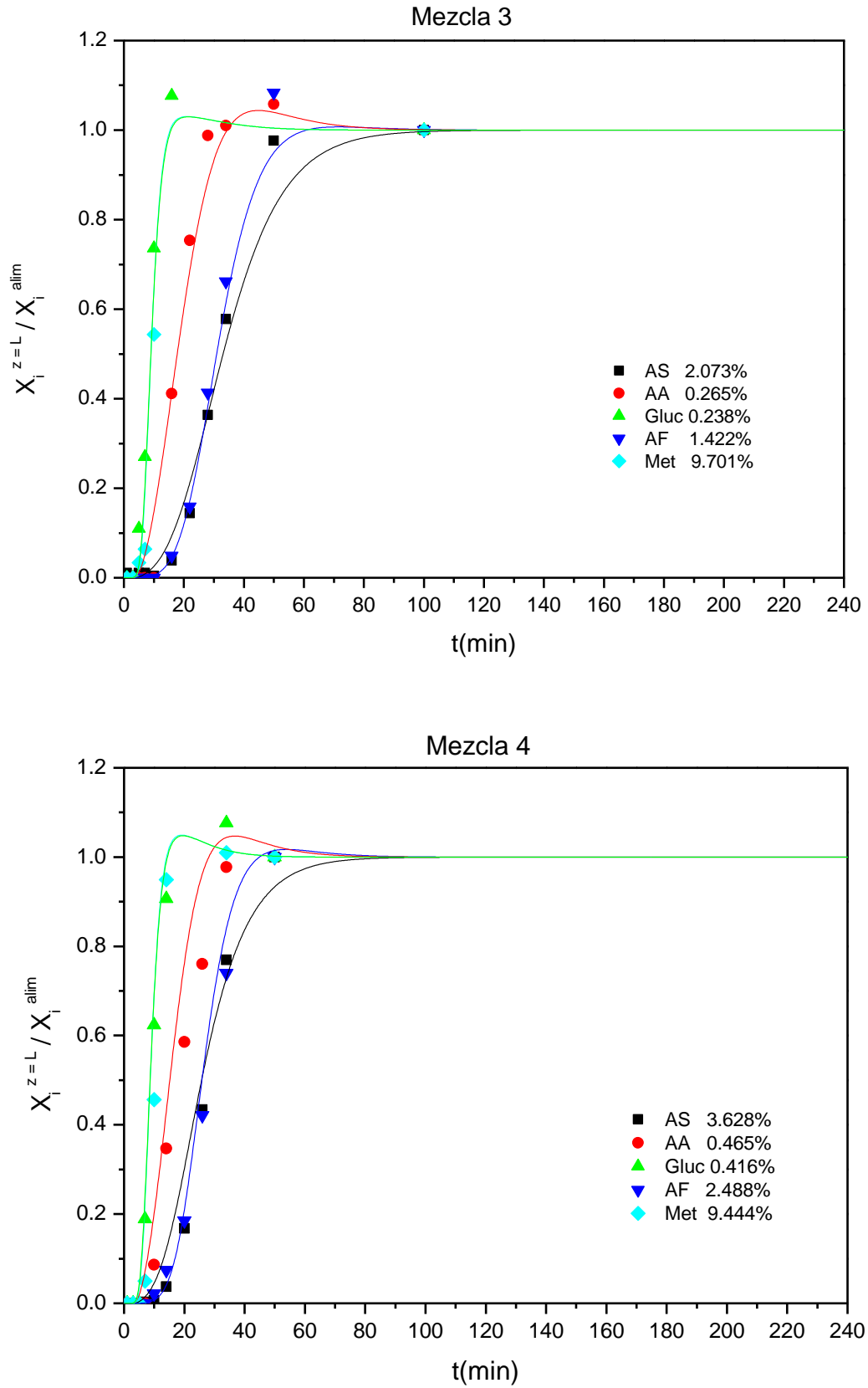


Figura 4.42. Curvas de rotura multicomponente sobre la resina Reillex® 425. Las líneas continuas corresponden al modelo, mientras que las figuras corresponden a los experimentos de adsorción.

4. Resultados y discusión

En la Figura 4.42 se puede observar que hay un buen ajuste entre las curvas experimentales de las mezclas multicomponente y las curvas predichas por el modelo cinético, lo que quiere decir que el modelo cinético describe adecuadamente los procesos de adsorción multicomponente.

Por otra parte, se han determinado las afinidades de los ácidos acético, succínico y fórmico hacia la resina con mezclas multicomponente a partir de los nuevos valores de los parámetros con los que se ha logrado un buen ajuste del modelo a los datos experimentales. Se puede establecer que el ácido orgánico de la mezcla multicomponente que tiene más afinidad hacia la resina es el ácido succínico, calculada como la pendiente inicial de la isoterma de adsorción ($a_1 + a_2 = 0.014 + 0.002 = 0.016 \text{ m}^3/\text{kg}_{\text{resina}}$), seguido por el ácido fórmico ($a_1 + a_2 = 0.016 + (-0.009) = 0.007 \text{ m}^3/\text{kg}_{\text{resina}}$) y por último el ácido acético ($a_1 + a_2 = 0.0047 + 0.0003 = 0.005 \text{ m}^3/\text{kg}_{\text{resina}}$).

Al comparar los valores de las afinidades de los ácidos en mezcla monocomponente y multicomponente hacia la resina, se observa que el orden de afinidad se mantiene. En los dos casos, el ácido succínico es el que más afinidad tiene hacia la resina, luego el fórmico y por último el ácido acético. Lo anterior se atribuye a la diferencia en la masa molecular (118.09 g/mol succínico, 46.03 g/mol fórmico y 60.052 g/mol acético) y aunque la masa del ácido acético es mayor e indicaría que las interacciones de dispersión con la matriz polimérica de la resina son más fuertes que con el fórmico, su fuerza es inferior porque su constante de ionización es mayor que la del fórmico (4.76 vs 3.74). Además, el ácido succínico tiene dos grupos carboxilo mientras que el fórmico y el acético tienen solo uno, por lo que las interacciones con los grupos piridina en la superficie de la resina son más fuertes con el succínico. En la Tabla 4.16 se muestran las afinidades de los ácidos en mezclas multicomponentes y en mezclas acuosas.

4. Resultados y discusión

Tabla 4.16. Afinidades de los ácidos en mezcla monocomponente y multicomponente.

	Afinidad ácido orgánico en mezcla acuosa ($\text{m}^3/\text{kg}_{\text{resina}}$)	Afinidad ácido orgánico en mezcla multicomponente ($\text{m}^3/\text{kg}_{\text{resina}}$)
A. acético (AA)	0.005	0.005
A. succínico (AS)	0.032	0.016
A. fórmico (AF)	0.028	0.007

Por otro lado, se puede ver en las gráficas de las mezclas multicomponente (Figura 4.42) que el tiempo de rotura del ácido fórmico es superior al del ácido succínico a pesar de que su afinidad por la resina es menor. Sin embargo, la pendiente de la curva del ácido fórmico es mucho mayor que la del succínico, lo que hace que las dos curvas se crucen. Esto ocurre porque hay una menor resistencia a la transferencia de ácido fórmico hacia la resina, que se ve reflejada en el valor de su coeficiente de transferencia que comparada con el del ácido succínico es mayor ($1.16 \cdot 10^{-2}$ vs $2.66 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$).

4.8.3. Validación del modelo dinámico de adsorción / desorción con metanol como desorbente

El modelo dinámico también se ha validado para describir la desorción de los ácidos succínico, acético y fórmico con metanol, a partir de los datos experimentales de desorción.

Para comprobar que los parámetros cinéticos obtenidos anteriormente pueden ser utilizados para describir el proceso de desorción en la columna, se ha aplicado el modelo al experimento de desorción con metanol puro cuando el lecho se encontraba saturado con una mezcla al 3.628 % p/p de ácido succínico,

4. Resultados y discusión

0.465 % p/p de ácido acético, 2.488 % p/p de fórmico, 0.416 % p/p de glucosa y 9.444 % p/p de metanol.

Para este sistema fue necesario ajustar el modelo a los datos de desorción experimentales del agua y el metanol porque el coeficiente teórico de transferencia de masa para esos compuestos que fue calculado con la Ec. 4.17 no condujo a una reproducción adecuada de las curvas. El valor determinado para $k_{s,agua}$ y $k_{s,metanol}$ fue 0.01 s^{-1} con un $r^2 = 0.994$. La Figura 4.42 incluye tanto los datos experimentales como los predichos por el modelo para los experimentos realizados

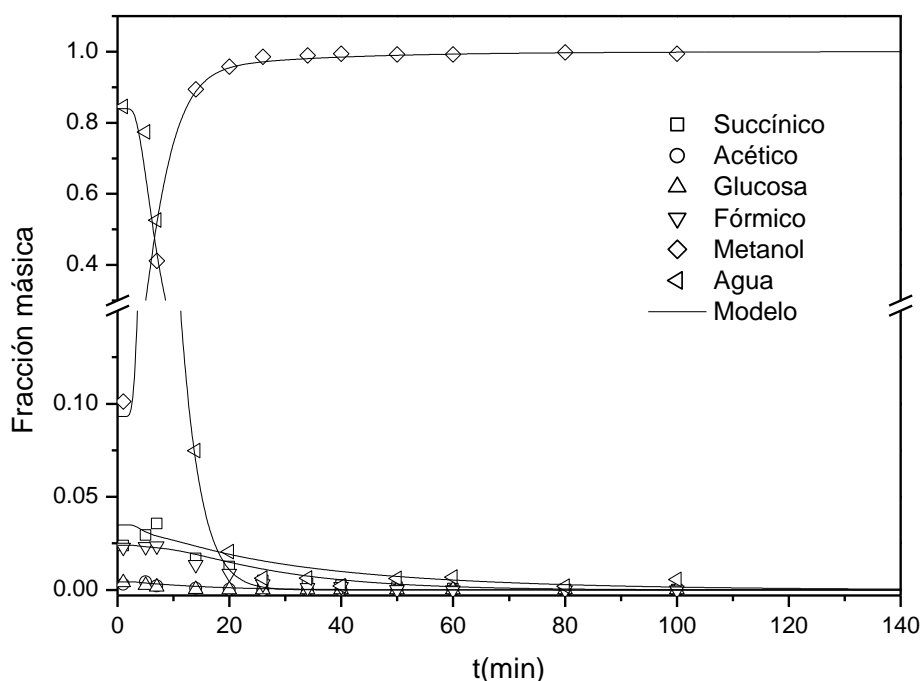


Figura 4.43. Curvas de rotura de la desorción de ácido acético, succínico y fórmico usando metanol puro como desorbente.

La comparación entre las curvas de rotura experimentales y teóricas de la desorción de los ácidos acético, succínico y fórmico con metanol muestra que el modelo reproduce de manera adecuada los datos experimentales.

4. Resultados y discusión

4.8.4. Simulación SMB

El modelo desarrollado se ha empleado para simular la separación de los ácidos acético, succínico y fórmico de mezclas ácido acético-succínico-fórmico-glucosa-metanol-agua, mediante un proceso SMB, empleando metanol como desorbente y la resina Reillex® 425 como adsorbente.

La configuración de la planta para el proceso de recuperación y purificación de estos ácidos es la misma que se ha venido utilizando con las mezclas monocomponente (24 columnas, cada una de ellas con 1 m de longitud, 4 secciones y en cada sección hay 6 columnas). Para la simulación del proceso, se ha tomado la composición original del caldo de fermentación producido en el grupo de investigación Biohydrogen del Departamento de Ingeniería Química y Procesos de la Universidad Kebangsaan en Malasia (Law y cols., 2019). La composición de este caldo se especifica en la Tabla 4.17.

Tabla 4.17. Composición del caldo de fermentación para la simulación del proceso SMB

Compuesto	Fórmula molecular	Peso molecular	% (kg/kg)
Ácido succínico	C ₄ H ₆ O ₄	118.09	2.916
Ácido acético	C ₂ H ₄ O ₂	60.05	0.374
Ácido fórmico	CH ₂ O ₂	46.03	0.025
Glucosa	C ₆ H ₁₂ O ₆	180.16	0.335

Se ha utilizado el tiempo de desplazamiento del ácido succínico ($t_{shift} = 900$ s) de mezclas monocomponente, ya que es el ácido que más tarda en adsorberse sobre la resina.

Los valores iniciales de m_j también se han determinado con el método abreviado que se ha utilizado con las mezclas monocomponente ya mencionadas en este capítulo (Schmidt-Traub, 2005) (Ec. 4.22 - 4.25).

Una vez se determinan los valores de m_j , los valores de Q_j se calculan con la Ec. 4.19 los caudales volumétricos del del desorbente (Q_D), alimento (Q_A) y las

4. Resultados y discusión

fracciones a la salida del extracto (S_{ext}) y el refinado (S_{ref}), se calculan con las Ec. 4.26 - 4.29.

El flujo másico del alimento y del desorbente (metanol) se calculan con las Ec. 4.30 y 4.31.

Los parámetros fijados para evaluar la separación desarrollada siguen siendo los mismos, la pureza ($\geq 99\%$), la recuperación del ácido orgánico ($\geq 95\%$), la productividad de los ácidos (la mayor posible), y el consumo de metanol en el estado estacionario cíclico del proceso (el menor posible). Estos parámetros se definen de la siguiente manera:

$$\text{Pureza} = \frac{\text{masa de los ácidos orgánicos en el extracto}}{(\text{masa de los ácidos orgánicos} + \text{masa de glucosa} + \text{masa de agua}) \text{ en el extracto}} \times 100 \quad (\text{Ec. 4.44})$$

$$\text{Recuperación} = \frac{\text{masa de los ácidos orgánicos en el extracto}}{\text{masa de los ácidos orgánicos en el alimento}} \times 100 \quad (\text{Ec. 4.45})$$

$$\text{Productividad} = \frac{\text{masa de los ácidos orgánicos en el extracto}}{\text{volumen del sólido en todos los lechos} \times \text{tiempo de desplazamiento}} \quad (\text{Ec. 4.46})$$

$$\text{Consumo de desorbente} = \frac{\text{volumen de desorbente}}{\text{masa de los ácidos orgánicos en el extracto}} \quad (\text{Ec. 4.47})$$

4.8.5. Diseño y optimización de un proceso SMB para la separación de ácido acético, ácido succínico y ácido fórmico de mezclas ácido acético-succínico-fórmico-glucosa-metanol-agua usando metanol como desorbente.

Se ha diseñado y optimizado un proceso SMB para la separación de los ácidos acético, succínico y fórmico del caldo de fermentación (Tabla 4.17). Para ello se han determinado los valores iniciales de m_j con el método "shortcut" (Schmidt-Traub, 2005), que también se ha utilizado para calcular los valores de m_j iniciales de las mezclas monocomponente. Los valores iniciales de m_j usando metanol como desorbente son: $m_I = 11.7$, $m_{II} = 0.463$, $m_{III} = 4.64$ y $m_{IV} = 0.463$, lo que resulta en $D = 5.865 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $A = 2.785 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $S_{ext} = 0.908$ y $S_{ref} = 0.787$. Con estas condiciones de operación, se alcanza una recuperación del 89% de

4. Resultados y discusión

los ácidos orgánicos presentes en el caldo, con una pureza del 95%. Como no se cumple con los parámetros de separación satisfactoria (pureza $\leq 99\%$, recuperación $\geq 95\%$), se incrementa el valor de m_{II} de 0.463 a 0.6, manteniendo el mismo caudal de alimento y el valor de m_{IV} se reduce de 0.463 a - 0.5. Con ello se consigue aumentar el caudal de refinado y como consecuencia aumenta el caudal de agua que sale por el mismo.

Luego, se ha utilizado el método del *trazado de líneas de alimentación constante* ($m_{III} = m_{II} + \text{constante}$) para optimizar los valores de m_{II} y m_{III} , en el intervalo de m_{II} donde se obtiene una separación satisfactoria, manteniendo constantes los valores de m_I y m_{IV} . Por lo tanto, a m_{III} se le ha sumado el valor de una constante ($m_{III} = m_{II} + (m_{III} - m_{II})_{\text{shortcut}} = 0.6 + 4.177 = 4.777$, donde $(m_{III} - m_{II})_{\text{shortcut}} = 4.64 - 0.463$). Con la nueva combinación de valores de m ($m_I = 11.7$, $m_{II} = 0.6$, $m_{III} = 4.777$, $m_{IV} = - 0.5$), la pureza aumenta (99%) pero la recuperación disminuye (86%). Para aumentar la recuperación, la entrada de alimento se reduce multiplicando por un factor de reducción ($m_{III} = m_{II} + (m_{III} - m_{II})_{\text{shortcut}} \cdot 0.6 = 0.6 + 4.177 \cdot 0.6 = 3.11$). Con la nueva combinación de valores m ($m_I = 11.7$, $m_{II} = 0.6$, $m_{III} = 3.11$, $m_{IV} = - 0.5$), que resulta en $D = 6.369 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $A = 1.671 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $s_{\text{ext}} = 0.897$ y $s_{\text{ref}} = 0.955$, se logra una recuperación del 98% de los ácidos con una pureza del 99%.

Estas condiciones de funcionamiento se han fijado como punto de partida para la optimización de m_{II} y m_{III} (Figura 4.44), con el método del *trazado de líneas de alimentación constante*; con el que se busca el punto de máxima diferencia entre m_{II} y m_{III} , que conduce a la máxima productividad y al menor consumo de desorbente (Mazzotti y cols., 1997; Schmidt-Traub H, 2005; Rodrigues y cols., 2015). Con este método se pretenden encontrar los mejores valores de los parámetros m_{II} y m_{III} para los valores constantes de m_I y m_{IV} .

4. Resultados y discusión

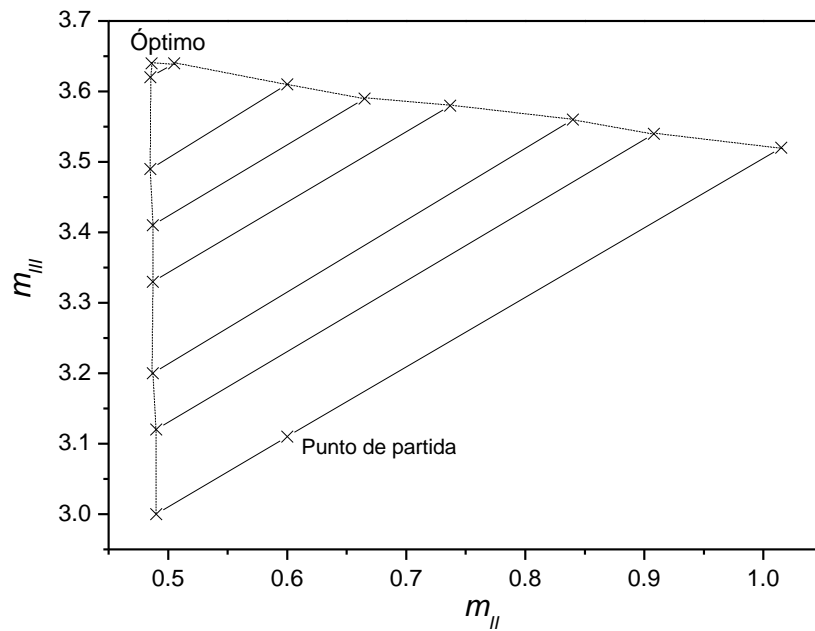


Figura 4.44. Trazado de líneas de alimentación constante de la separación estudiada ($m_I = 11.7$ y $m_{IV} = -0.5$). En los puntos dentro de la región delimitada, la pureza es superior al 99% y la recuperación es superior al 95%, usando metanol como desorbente.

Con el óptimo parcial (m_{II} y m_{III} optimizados), se procede a optimizar m_I y m_{IV} . Se ha utilizado el método del *volumen de separación* propuesto por Rodrigues y cols., 2015, con el que se pretende encontrar el mínimo consumo de desorbente mientras la pureza y la recuperación cumplan con los valores establecidos de separación satisfactoria. Como ya se ha mencionado anteriormente, este método consiste en buscar el valor de m_I lo más bajo posible conservando los parámetros de separación dentro de lo indicado. Seguidamente, se busca el valor de m_{IV} lo más alto posible, pero conservando también las condiciones de separación. El valor de m_I se cambia y se repite el procedimiento. De esta manera se encuentran diferentes combinaciones de valores m_I , m_{II} , m_{III} y m_{IV} , donde los valores de m_{II} , m_{III} y m_{IV} son los óptimos para cada valor fijo de m_I .

La Tabla 4.18 muestra las diferentes combinaciones de valores de m_I , m_{II} , m_{III} y m_{IV} encontrados para el sistema estudiado (separación de los ácidos acético, succínico y fórmico de mezclas utilizando metanol como desorbente) y los parámetros de rendimiento correspondientes. El consumo mínimo de desorbente se obtiene con la siguiente combinación de valores: $m_I = 7.58$, $m_{II} = 0.6$, $m_{III} = 3.11$, $m_{IV} = 0.4$. Por lo tanto, esta combinación ha sido considerada como la óptima. Con esta combinación se logra una recuperación del 95% de los ácidos,

4. Resultados y discusión

con un 99% de pureza. Se obtiene una productividad de $24.737 \text{ kg m}_{\text{sólido}}^{-3} \text{ h}^{-1}$ y un consumo de desorbente de $0.090 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$.

Tabla 4.18. Combinaciones de los valores m_j encontrados en la optimización, usando metanol como desorbente. D, A en $\text{kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Pur. Rec. en %, Prod. en $\text{kg m}_{\text{sólido}}^{-3} \text{ h}^{-1}$, C.D. en $\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}$. Los valores en negrita se han tomado como la combinación óptima.

m_I	m_{II}	m_{III}	m_{IV}	D	A	S_{ext}	S_{ref}	Pur.	Rec.	Prod.	C.D.
11.7	0.486	3.64	-0.5	6.369	2.103	0.906	0.961	99.1	95.0	30.874	0.122
9.32	0.6	3.44	0.4	4.676	1.894	0.873	0.740	99.9	95.1	27.851	0.099
8.16	0.6	3.23	0.4	4.065	1.755	0.856	0.726	99.9	95.6	25.920	0.092
7.58	0.6	3.11	0.4	3.760	1.671	0.846	0.717	99.9	95.8	24.737	0.090

Los perfiles de la fracción másica de todos los componentes en el SMB en estado estacionario cíclico para el proceso optimizado se muestran en la Figura 4.45.

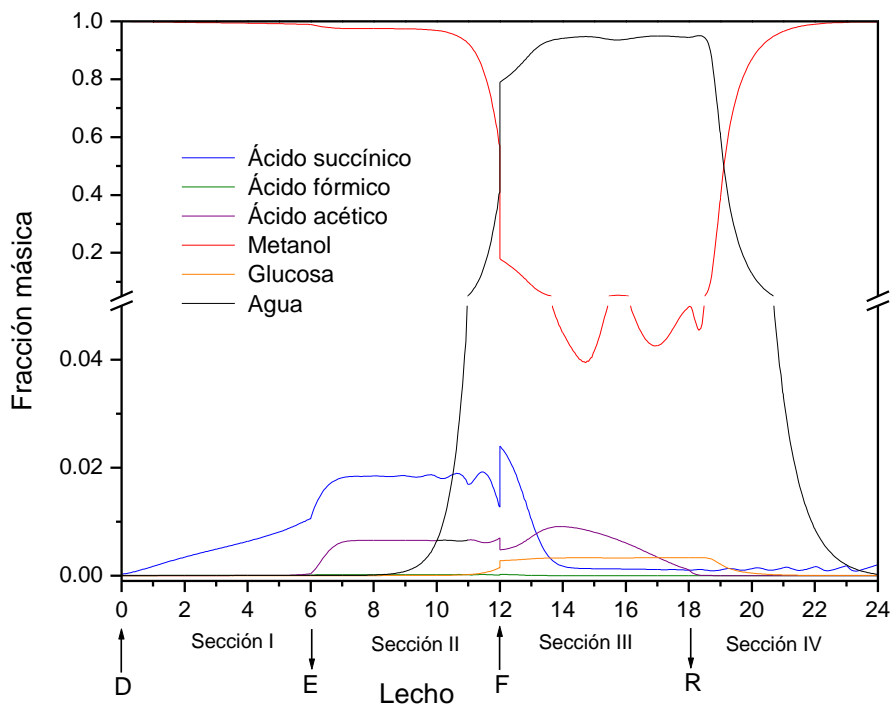


Figura 4.45. Perfiles de la fracción másica de todos los componentes en el SMB optimizado con metanol como desorbente.

En la sección I (entre D y E), el metanol comienza a desorber el ácido succínico retenido en la resina. En la sección II (entre E y F) el metanol continúa

4. Resultados y discusión

desorbiendo ácido succínico y ha comenzado a desorber el ácido acético y fórmico que también están retenidos en la resina. Al inicio de esta misma sección se observa como el metanol saca de la resina la glucosa que acompaña a los ácidos orgánicos en el alimento. Además, al final de esta sección se ve como el metanol ha comenzado a sacar agua de la resina. En la sección III (entre F y R) el metanol poco a poco deja de sacar agua. Los ácidos succínico, acético y fórmico de la disolución alimentada comienzan a ser adsorbidos en la resina. En la sección IV el agua comienza a ser removida gradualmente de la corriente, al igual que la glucosa y van quedando retenidas en la resina. Los ácidos orgánicos (succínico, fórmico y acético) que no terminaron de adsorberse en la resina en la sección III, continúan haciéndolo a lo largo de la sección IV.

4.8.6. Propuesta para la recuperación del metanol y purificación de los ácidos (acético, succínico y fórmico) de la corriente de extracto del proceso SMB optimizado.

Los ácidos orgánicos recuperados se encuentran diluidos en metanol, por lo que se plantea de manera cualitativa un proceso para la purificación de los mismos y la recuperación del metanol (para que pueda ser reutilizado como desorbente) de la corriente de extracto del proceso SMB optimizado. El proceso puede ser integrado con el proceso SMB.

En la Figura 4.46 se muestra el diagrama de flujo del proceso propuesto. La corriente de extracto del proceso SMB optimizado se alimenta a un evaporador, gran parte del metanol y de los ácidos acético y fórmico, pasarían a estado vapor por ser los compuestos más volátiles de la mezcla. La cantidad que no se evapora de los compuestos previamente mencionados y el ácido succínico, saldrían por otra corriente y pasarían a un cristizador. De esta última unidad se obtendrían cristales de ácido succínico y una corriente con solución gastada de metanol y de los ácidos acético, succínico y fórmico, que se reciclaría al evaporador. La corriente de vapor que sale del evaporador pasaría por un condensador, seguidamente pasaría a una torre de destilación a vacío, para que el metanol y el ácido fórmico que son los compuestos más volátiles salgan por el destilado y el ácido acético salga por la corriente de fondo. Posteriormente, la

4. Resultados y discusión

corriente rica en ácido fórmico y metanol pasaría por un condensador y luego se sometería a otra destilación a vacío para separar el metanol del ácido fórmico. De tal modo que el ácido fórmico salga por el destilado y el metanol por la corriente de fondo. El metanol recuperado se regresaría al proceso SMB para ser reutilizado como desorbente.

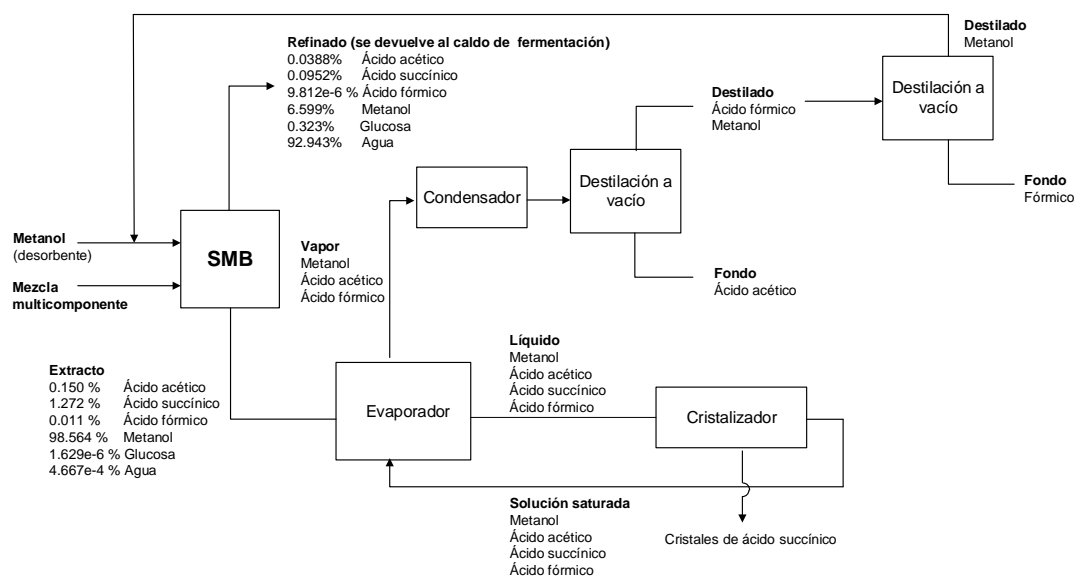


Figura 4.46. Diagrama de flujo del proceso propuesto para la purificación de los ácidos presentes en la mezcla multicomponente y la recuperación del metanol.

4.9. Ventajas y desventajas del proceso SMB frente a los procesos convencionales para la recuperación de ácidos orgánicos de caldos de fermentación.

Como ya se ha dicho en capítulos previos, son muchos los métodos que se han descrito para la separación y purificación de los ácidos orgánicos de los caldos de fermentación. Sin embargo, estos procesos continúan presentando limitaciones técnicas. Los parámetros de rendimiento con mayor relevancia a considerar con las diferentes técnicas de separación utilizadas son la pureza, la recuperación y la productividad.

Con los procesos SMB propuestos en el presente trabajo para la recuperación de los ácidos orgánicos acético, succínico, fórmico y cítrico se han logrado valores elevados de pureza, por ejemplo, en el caso del ácido succínico se obtuvieron valores de pureza del 99%. Otros métodos también han mostrado

4. Resultados y discusión

buenos resultados, tal es el caso de una investigación realizada por Umpuch y cols. 2016, que tenía por objetivo estudiar la separación y purificación de ácido succínico de un caldo de fermentación que contenía como subproductos ácido acético, pirúvico y málico mediante tres tecnologías consecutivas: extracción reactiva, destilación a vacío y cristalización. Los resultados de dicho estudio mostraron que la pureza del ácido succínico fue del 99.10%, mientras que el rendimiento fue tan solo del 30.25%.

Otra de las técnicas ampliamente utilizadas para la recuperación de ácidos orgánicos de caldos de fermentación es la extracción líquido - líquido, en la que se pueden utilizar alcoholes, cetonas, éteres, hidrocarburos alifáticos y organofosfatos como disolventes (Singhania y cols, 2013). Bekatorou y cols., 2016, evaluaron 10 disolventes para la recuperación de ácidos orgánicos de mezclas acuosas y de caldos de fermentación. Los disolventes utilizados fueron el acetato de etilo de grado HPLC, cloroformo, tolueno, éter dietílico, 2 - metil -1-propanol, 1-butanol, 3-metil-1-butanol, 2-pentanol, 1-pentanol y aceite de fusel. En el caso de las mezclas acuosas, emplearon una solución sintética que contenía 5 g/L de ácido acético, propiónico, butírico, isobutírico, succínico y láctico, para un total de 30 g/L. Mientras que para el estudio de la recuperación de ácidos orgánicos a partir de un caldo de fermentación, utilizaron un medio de sacarosa obtenido por acidogénesis anaeróbica que contenía ácido acético (3 g/L), ácido propiónico (1.2 g/L), ácido isobutírico (1.8 g/L) y ácido butírico (7.6 g/L) (Lappa y cols, 2015). Para todos los experimentos de extracción se consideraron los efectos del pH, la relación disolvente/solución y las sucesivas repeticiones. Todos los alcoholes mostraron resultados positivos en cuanto a la recuperación de los ácidos de las mezclas. La relación 1:1 disolvente/ácidos orgánicos muestra las mejores tasas de recuperación en la mayoría de los casos. Los ácidos butírico e isobutírico mostraron las tasas de recuperación más altas (80 - 90%), mientras que los ácidos láctico, succínico y acético, los cuales son objeto de estudio en la presente investigación, se recuperaron poco (hasta un 45%). En nuestro estudio, empleando la tecnología SMB las tasas de recuperación de los ácidos succínico y acético alcanzaron valores del 95%. Finalmente, Bekatorou y cols., 2016, concluyeron que de los alcoholes probados el 3-metil-1-butanol fue el que más recuperó los ácidos orgánicos en un proceso

4. Resultados y discusión

de extracciones repetidas. Aunque, consideraron como mejor opción el 1-butanol debido a su bajo coste en relación a los otros, su disponibilidad y a la posibilidad de producirlo como bioproducto a partir de recursos renovables.

Heding y Gupta, 1975, encontraron las condiciones óptimas para la precipitación de ácido cítrico de un caldo de fermentación. Desde el punto de vista de la obtención de un citrato de calcio fácilmente filtrable, la precipitación realizada a 50 °C, daba el producto más satisfactorio. La precipitación completa tuvo lugar a los 20 minutos aproximadamente y el ácido cítrico podía recuperarse con un rendimiento de casi el 100%. Si bien este método ofrece una buena recuperación, tiene la limitante que requiere elevados consumos de cal, ácido sulfúrico y la producción de lodos de sulfato de calcio como residuo que debe ser gestionado. El proceso SMB planteado en la presente tesis alcanzó una tasa de recuperación discretamente más baja (95%), pero ofreciendo como ventajas el empleo de menos reactivos, y la no producción de residuos.

Thuy and Boontawan, 2017, estudiaron el proceso de purificación del ácido succínico de un caldo de fermentación con un proceso multietapa que incluía microfiltración (MF), nanofiltración (NF) y cristalización. En la etapa del pretratamiento emplearon la MF para eliminar bacterias y sólidos suspendidos del caldo de fermentación. Seguidamente, el caldo clarificado que contenía numerosas impurezas fue tratado con un proceso de NF a bajo pH que no solo facilitó la recuperación de los ácidos orgánicos del caldo de fermentación, sino que también ayudó a la purificación selectiva del ácido succínico de la mezcla de subproductos de ácidos mediante el proceso de cristalización, ya que la solubilidad del ácido succínico era sólo del 3% a 4 °C y a un pH de 2.0. La pureza final de los cristales de ácido succínico alcanzó el 99.18%. El posible ensuciamiento por acumulación de sustancias en la superficie de la membrana o dentro de los poros de la misma es uno de los eventuales factores limitantes a considerar cuando en los procesos de recuperación se incluyen membranas (Hong y Elimelech, 1997).

Otra de las alternativas para la recuperación de ácidos orgánicos y que ha sido empleada en este estudio, es el uso de resinas de intercambio aniónico en la adsorción cromatográfica de ácidos orgánicos. Zhou y cols., 2011, también han

4. Resultados y discusión

utilizado la resina poli (4-vinilpiridina) para la recuperación de ácido láctico de caldos de fermentación, mostrando buenos resultados. El rendimiento de recuperación y la pureza resultaron ser del 95% y 88%, respectivamente. De esta manera, se demuestra que las resinas de intercambio aniónico de base débil presentan un elevado rendimiento en la recuperación de diferentes ácidos orgánicos aparte de los que han sido objeto de estudio en nuestro trabajo. La cromatografía líquida de adsorción no produce subproductos y los rendimientos de los productos son altos. Sin embargo, la capacidad de intercambio de la resina podría debilitarse con el paso del tiempo (Aljundi y cols., 2005).

5. CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

Cinética y equilibrio de adsorción en fase líquida

- Se ha determinado el equilibrio de adsorción en fase líquida de ácido acético, ácido succínico, ácido fórmico y ácido cítrico en mezcla acuosa sobre la resina Reillex®425 para concentraciones de hasta el 10%, 5%, 3% y 10 % p/p, respectivamente. Las isothermas de adsorción del ácido acético, ácido succínico y ácido fórmico se han descrito con el modelo Doble Langmuir, mientras que la del ácido cítrico ha sido descrita con el modelo Henry-Langmuir. En todos los casos, la adsorción de agua y metanol se han considerado despreciables bajo las condiciones estudiadas.
- Se han desarrollado modelos teóricos para describir la dinámica de adsorción/desorción en la columna de los ácidos en mezclas monocomponente y multicomponente sobre la resina Reillex® 425. Los modelos han sido validados con los datos experimentales obtenidos en las adsorciones-desorciones con mezclas monocomponente y multicomponente.
- Los valores de los coeficientes de transferencia de materia de los ácidos acético, succínico, cítrico y fórmico son $4.65 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $2.66 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $1.27 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ y $1.16 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, respectivamente, lo que indica que el ácido con menor resistencia a la transferencia de materia es el ácido fórmico, seguido por el ácido acético, succínico y ácido cítrico.
- En las mezclas monocomponente, el ácido orgánico que presentó más afinidad hacia la resina fue el ácido cítrico ($0.118 \text{ m}^3/\text{kg}_{\text{resina}}$), seguido por el ácido succínico ($0.033 \text{ m}^3/\text{kg}_{\text{resina}}$), ácido fórmico ($0.028 \text{ m}^3/\text{kg}_{\text{resina}}$) y por último, el ácido acético ($0.005 \text{ m}^3/\text{kg}_{\text{resina}}$). Por su parte, en las mezclas multicomponente el orden de afinidad se mantuvo a excepción del ácido

5. Conclusiones

cítrico que no se encontraba en la mezcla (ácido succínico ($0.017 \text{ m}^3/\text{kg}_{\text{resina}}$), ácido fórmico ($0.007 \text{ m}^3/\text{kg}_{\text{resina}}$) y ácido acético ($0.005 \text{ m}^3/\text{kg}_{\text{resina}}$)).

Procesos SMB

- Los modelos desarrollados se han utilizado para diseñar y optimizar procesos SMB para la separación del ácido (acético, succínico, fórmico o cítrico) de mezclas monocomponente y la separación de los ácidos acético, succínico y fórmico de mezclas multicomponente con la resina Reillex® 425, usando metanol o agua (solo para el ácido acético) como desorbentes. En cada caso, los valores iniciales de los parámetros de operación se han determinado con el método *shortcut* y la optimización se ha realizado con el método del *trazado de líneas de alimentación constante* y el método del *volumen de separación*. Los resultados de todas las simulaciones demuestran que es posible recuperar el 95% del ácido (acético, succínico, fórmico o cítrico) con una pureza del 99% de las mezclas ácido orgánico-agua. También, recuperar el 95% de los ácidos acético, succínico y fórmico de las mezclas multicomponente con una pureza del 99%.
- La tecnología SMB presenta buenos resultados en términos de pureza, recuperación y productividad.

Procesos para la recuperación del desorbente de las corrientes de extracto y refinado

- Es posible recuperar el desorbente (metanol) de las corrientes de extracto y refinado del proceso SMB optimizado de la mezcla ácido acético-agua con una destilación a vacío, usando temperaturas de ebullición por debajo de los $66 \text{ }^\circ\text{C}$ y temperaturas de enfriamiento por debajo de los $29 \text{ }^\circ\text{C}$, con un consumo de energía de $0.013 \text{ MJ/kg}_{\text{ácido-acético}}$.

5. Conclusiones

- Es posible separar el ácido succínico del metanol de la corriente de extracto del proceso SMB optimizado de la mezcla ácido succínico-agua, mediante un proceso de evaporación y cristalización ($P = 0.2$ Bar y $T = 40$ °C). El metanol de la corriente de refinado se recupera mediante destilación a vacío que utiliza calor residual sobre los 56 °C y una temperatura de 28 °C en el condensador.
- También es posible recuperar el metanol utilizado como desorbente de la corriente de extracto del proceso SMB optimizado de la mezcla ácido fórmico- agua con una destilación a vacío, utilizando calor residual por debajo de los 48 °C en la caldera, una temperatura sobre los 22 °C en el condensador y un consumo de energía de 0.029 MJ/kg_{ácido-fórmico} para bombear la corriente de destilado y fondo. La corriente de refinado del proceso SMB puede ser reciclada al fermentador porque solo el 0.676% de la composición de esa corriente es metanol y esa concentración es aceptada por las células del fermentador.
- Es posible separar el ácido cítrico y metanol de la corriente de extracto del proceso SMB optimizado de la mezcla ácido cítrico-agua, mediante evaporación ($P = 0.5$ Bar y $T = 60$ °C) y cristalización ($P = 0.5$ y $T = 18$ °C), de manera que el metanol puede reutilizarse como desorbente. Mientras que la corriente de refinado puede devolverse al fermentador porque en su gran mayoría es agua (98.312 %) con un contenido muy bajo de metanol (1.115 %) que es aceptado en los caldos de fermentación de ácido cítrico.

6. TRABAJO A FUTURO

6. TRABAJO A FUTURO

A partir del trabajo realizado en la presente tesis, se realizan algunas recomendaciones para continuar en la línea de investigación:

- ✓ Realizar experimentos de adsorción-desorción con caldos de fermentación reales, para determinar la influencia de los otros compuestos diferentes a los ácidos orgánicos en la adsorción sobre la resina Reillex® 425.
- ✓ Realizar un estudio económico detallado de los procesos propuestos para las separaciones de las corrientes de extracto y refinado de los procesos SMB optimizados de mezclas monocomponente, para establecer la viabilidad y puesta en marcha de los mismos.
- ✓ Diseñar y desarrollar una unidad SMB a escala de laboratorio para llevar a cabo procesos cíclicos de separación de mezclas monocomponente y multicomponente que sirvan para la validación de nuevos procesos con el programa de simulación SMBSIM©.

7. NOMENCLATURA

7. Nomenclatura

7. NOMENCLATURA

a_1, a_2	parámetros de las isothermas Langmuir y Doble Langmuir (m^3/kg_{resina})
A	flujo másico del alimento en el SMB (kg/m^2s)
b_1, b_2	parámetros de las isothermas Langmuir y Doble Langmuir (m^3/kg)
b_F	constante de adsorción del modelo de Freundlich ($kg_i/kg_{resina})(kg_i/kg_{liq})^{1/n}$)
b_o	constante relacionada con la entropía de la Ec. De Van 't Hoff (m^3 /kg o Pa)
b_R	parámetro característico del modelo Redlich-Peterson (m^3/kg)
C_{eq}	concentración de adsorbato en la mezcla en equilibrio (kg/kg)
C_i	concentración del compuesto i en el líquido (kg/m^3)
C_o	concentración de la disolución alimentada (kg/m^3)
d_p	diámetro de partícula (m)
D	flujo másico del desorbente en el SMB (kg/m^2s)
D_L	coeficiente de dispersión axial (m^2/s)
D_m	Difusión molecular (m^2/s)
D_s	Difusión Superficial (m^2/s)
D_p	Difusión porosa (m^2/s)
F	flujo másico (kg/min)
H	constante de la isoterma de Henry (m^3/kg_{resina})
ΔH	entalpía de adsorción (J/mol)
K	conductividad de la muestra a distintos tiempos ($\mu s/cm$)
k_f	coeficiente de transferencia de masa externa (m/s)
$k_{s,i}$	coeficiente de transferencia de materia en la fase adsorbida (s^{-1})
K_o	conductividad de la disolución alimentada ($\mu s/cm$)
K_R	constante de adsorción del modelo Redlich-Peterson (kg_{liq}/kg_{resina})
m_o	masa inicial del componente i en lecho (kg)
m_e	masa del componente i que se introduce en la instalación (kg)
m_j	relaciones entre el flujo de líquido y sólido en cada sección (m_I, m_{II}, m_{III} y m_{IV})
m_{ret}	masa del componente i retenida en la instalación (kg)
m_s	masa del componente i que sale de la instalación (kg)

7. Nomenclatura

n	número de componentes
n_A	carga total de A (componente más fuertemente retenido) en la partícula en equilibrio con la concentración del líquido (kg/kg _{resina})
n_B	carga total de B (componente menos retenido) en la partícula en equilibrio con la concentración del líquido (kg/kg _{resina})
n_f	constante de adsorción del modelo de Freundlich
n_R	parámetro adimensional característico del modelo Redlich-Peterson
n_i^*	carga total del componente i en la partícula en equilibrio con la concentración del líquido (kg/kg _{resina})
n_i	carga total del componente i en la partícula (kg/kg _{resina})
N_i	velocidad de transferencia de masa del componente i entre el líquido intersticial y la partícula adsorbente (kg/m ³ _{lecho} s)
P	presión (Pa)
q_{eq}	capacidad de adsorción en equilibrio del compuesto en el adsorbente (kg/kg _{resina})
q^{max}	parámetro de la capacidad máxima de adsorción en la isoterma Langmuir y Doble Langmuir (kg/kg _{resina})
q_{resina}	capacidad de adsorción del compuesto i en la resina (kg/kg _{resina})
q_i^*	concentración de adsorbato en el sólido en equilibrio con la concentración en el líquido (kg/kg _{resina})
Q	caudal volumétrico (ml/min)
Q_A	caudal volumétrico del alimento en el SMB (ml/min)
Q_D	caudal volumétrico del desorbente en el SMB (ml/min)
Q_j	caudal del líquido en la sección j (ml/min)
r^2	coeficiente de determinación
R	constante universal de los gases (8.314 J/mol · K)
Re	número adimensional de Reynolds ($\rho d_p u / \mu$)
S_{ext}	fracciones de los compuestos a la salida del extracto del SMB
S_{lecho}	sección de la columna (m ²)
S_{ref}	fracciones de los compuestos a la salida del refinado del SMB
Sc	número adimensional de Schmidt ($\mu / \rho D_m$)
Sh	número adimensional de Sherwood ($k_f d_p / D_m$)
t	tiempo (min)
t^{sat}	tiempo de saturación
t_{shift}	tiempo de desplazamiento (s)

7. Nomenclatura

t_R	tiempo de rotura (min)
\bar{t}	tiempo estequiometrico o tiempo de residencia medio (min)
T	temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
u	velocidad superficial (m/s)
V_A	volumen retenido entre los intersticios del adsorbente (m^3)
V_B	volumen retenido en los intersticios de las bolas de vidrio (m^3)
V_c	volumen de una columna (m^3)
V_m	volumen muerto (m^3)
V_T	volumen retenido en los tubos (m^3)
V_{Tot}	volumen total de poros del adsorbente (m^3)
V_v	volumen retenido en los huecos de la varilla de vidrio (m^3)
W	masa de la resina (kg)
x	fracción másica del NaCl a distintos tiempos
X_{ei}	fracción másica del compuesto i de la disolución alimentada
x_o	fracción másica del NaCl de la disolución alimentada
X_{si}	fracción másica del compuesto i a la salida
z	coordenada axial (m)

7. Nomenclatura

Símbolos griegos

Z	coordenada axial (m)
ρ	densidad del fluido (kg/m^3)
ρ_D	densidad del desorbente (kg/m^3)
ρ_A	densidad del alimento (kg/m^3)
ρ_p	densidad de la partícula ($\text{kg}_{\text{sólido}}/\text{m}^3_{\text{particula}}$)
ρ_m	densidad de la mezcla (kg/m^3)
ρ_i°	densidad del compuesto i a 25°C (kg/m^3)
μ	viscosidad del líquido ($\text{kg}/\text{m}\cdot\text{s}$)
ε_p	porosidad de la partícula (kg/m^3)
ε	fracción vacía del lecho ($\text{m}^3_{\text{vacío}}/\text{m}^3_{\text{lecho}}$)
τ	tortuosidad

Abreviaturas

AA	Ácido acético
AS	Ácido succínico
AF	Ácido fórmico
AC	Ácido cítrico
AO	Ácido orgánico
FAO	La Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura
OMS	Organización Mundial de la Salud
GRAS	Generally Recognized as Safe Generally
FAO	Food and Drug Administration
ZTM	Zona de Transferencia de Materia
SMB	Simulated Moving Bed

8. BIBLIOGRAFÍA

8. BIBLIOGRAFÍA

Agarwal L., Isar J., Meghwanshi G.K., Saxena R.K. (2007). Influence of environmental and nutritional factors on succinic and production and enzymes of reverse tricarboxylic acid cycle from *Enterococcus flavescens*. *Enzyme Microb. Technol.*, 40, 629-636.

Agreda V.H., Zoeller J.R. (1993). *Acetic acid and its derivatives*. Marcel Dekker, Nueva York.

Aljundi I.H., Belovich J.M., Talu O. (2005). Adsorption of lactic acid from fermentation broth and aqueous solutions on Zeolite molecular sieves. *Chem. Eng. Sci.*, 60, 5004-5009.

Ambati P., Ayyanna C. (2001). Optimizing medium constituents and fermentation conditions for citric acid production from palmyra jaggery using response surface method. *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 17, 331-335.

Angumeenal A.R., Venkappayya D. (2013). An overview of citric acid and production. *LWT-Food Sci. Technol.*, 50, 367-370.

Anh J.H., Jang Y.S., Lee S.Y. (2016). Production of succinic acid by metabolically engineered microorganisms. *Curr. Opin. Biotechnol.*, 42, 54-66.

Aşçı Y.S., Hasdemir I.M. (2008). Removal of some carboxylic acids from aqueous solutions by hydrogels. *J. Chem. Eng. Data.*, 53, 2351-2355.

Babaei M., Tsapekos P., Alvarado-Morales M., Hosseini M., Ebrahimi S., Niaei A., Angelidaki I. (2019). Valorization of organic waste with simultaneous biogas upgrading for the production of succinic acid. *Biochem. Eng. J.*, 147, 136-145.

Baniel A.M., Gonen D. (1991). *Production of citric acid*. Patente US 4994609A.

Bekatorou A., Dima A., Tsafrakidou P., Boura K., Lappa K., Kandyli P., Pissaridi K., Kanellaki M. Koutinas A. (2016). Downstream extraction process development for recovery of organic acids from a fermentation broth. *Bioresour. Technol.*, 220, 34-37.

Berovic M., Legisa M. (2007). Citric acid production. *Biotechnol. Annu. Rev.*, 13, 303-343.

Blankschien M.D., Clomburg J.M., Gonzalez R. (2010). Metabolic engineering of *Escherichia coli* for the production of succinate from glycerol. *Metab. Eng.*, 12, 409-419.

8. Bibliografía

- Bretz K. (2015). Succinic Acid production in fed-batch fermentation of *Anaerobiospirillum Succiniciproducens* using glycerol as carbon source. *Chem. Eng. Technol.*, 38, 1659-1664.
- Brittain H.G. (2001). *Analytical profiles of drug substances and excipients*. Academic Press, San Diego.
- Broughton D.B., Gerhold C.G. (1961). *Continuous sorption process employing fixed bed of sorbent and moving inlets and outlets*. Patente US 2985589A.
- Broughton D.B., Neuzil R.W., Pharis J.M., Brearley C.S. (1970). The Parex process for recovering paraxylene. *Chem. Eng. Prog.*, 66, 70-75.
- Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309-319.
- Cheng K.K., Zhao X.B., Zeng J., Wu R.C., Xu Y.Z., Liu D.H., Zhang J.A. (2012). Downstream processing of biotechnological produced succinic acid. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 95, 841-850.
- Choi S., Song C.W., Shin J.H., Lee S.Y. (2015). Biorefineries for the production of top building block chemicals and their derivatives. *Metab. Eng.*, 28, 223-239.
- Cloete F.L.D., Marais A.P. (1995). Recovery of very dilute acetic acid using ion exchange. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 2464-2467.
- Corona-Gonzales R.I., Bories A., Gonzáles-Álvarez V., Snell-Castro R., Toriz-González G., Pelayo-Ortiz C. (2010). Succinic acid production with *Actinobacillus succinogenes* ZT-130 in the presence of succinic acid. *Curr. Microbiol.*, 60, 71-77.
- Da Silva A.H., Miranda E.A. (2013). Adsorption/desorption of organic acids onto different adsorbents for their recovery from fermentation broths. *J. Chem. Eng. Data.*, 58, 1454-1463.
- Datta R. (1992). *Process for the production of succinic acid by anaerobic fermentation*. Patente US 5143833A.
- Davison B.H., Nghiem N.P., Richardson G.L. (2004). Succinic acid adsorption from fermentation broth and regeneration. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 114, 653-670.
- Delgado J.A., Agueda V.I., Uguina M.A., Garcia A., Matarredona J., Moral R. (2018). Modeling of the separation of lactic acid from an aqueous mixture by adsorption on polyvinylpyridine resin and desorption with methanol. *Sep. Purif. Technol.*, 200, 307-317.
- Dhillon G.S., Brar S.K., Verma M., Tyagi R.D. (2011). Recent advances in citric acid bio-production and recovery. *Food. Bioprocess. Technol.*, 4, 505-529.

8. Bibliografía

Dina D.J.D., Ntieche A.R., Ndi J.N., Ketcha Mbadcam J. (2012). Adsorption of acetic acid onto activated carbons obtained from maize cobs by chemical activation with zinc chloride (ZnCl₂). *Res. J. Chem. Sci.*, 2, 42-49.

Du G., Chen J., Yu J., Lun S. (2001). Continuous production of poly-3-hydroxybutyrate by *Ralstonia eutropha* in a two-stage culture system. *J Biotechnol.*, 88, 59-65.

Dwivedi P.N., Upadhyay S.N. (1977). Particle-fluid mass transfer in fixed and fluidized beds. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 16, 157-165.

Freundlich H. (1926). *Colloid and capillary chemistry*. Methuen, London.

Galaction A.I., Cascaval D., Matran R.M., Tucaliuc A. (2016). Production of succinic acid in basket and mobile bed bioreactors - Comparative analysis of substrate mass transfer aspects. *Chin. J. Chem. Eng.*, 24, 513-520.

Gao Q., Liu F., Zhang T., Zhang J., Jia S., Yu C., Jiang K., Gao N. (2010). The role of lactic acid adsorption by ion exchange chromatography. *PLoS ONE.*, 5, e13948.

Ghorbanian S., Davoudinejad M., Khakpay A., Radpour S. (2015). Modeling breakthrough curves of citric adsorption onto anionic resins in an aqueous solution. *J. Eng.*, Article ID 139041.

Giles C.H., MacEwan T.H., Nakhwa S.N., Smith D. (1960). Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.*, 3973-3993.

Glassner D.A., Datta R. (1992). *Process for the production and purification of succinic acid*. Patente US 5143834A.

Glueckauf E., Coates J.I. (1947). Theory of chromatography. Part IV. The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation. *J. Chem. Soc.*, 241, 1315-1321.

Gluszczyk P., Jamroz T., Sencio B., Ledakowicz S. (2004). Equilibrium and dynamic investigations of organic acids adsorption onto ion-exchange resins. *Bioprocess. Biosyst. Eng.*, 26, 185-190.

Gomes P.S., Minceva M., Rodrigues A.E. (2006). Simulated moving bed technology: old and new. *Adsorption.*, 12, 375-392.

Grewal H.S., Kalra K.L. (1995). Fungal production of citric acid. *Biotechnol. Adv.*, 13, 209-234.

8. Bibliografía

Guettler M.V., Jain M.K., Rumler D. (1996). *Method for making succinic acid, bacterial variants for use in the process, and methods for obtaining variants*. Patente US 5573931A.

Gupta V.K., Kumar R., Nayak A., Saleh T.A., Barakat M.A. (2013). Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: a review. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 194, 24-34.

Gusler G.M., Browne T.E., Cohen Y. (1993). Sorption of organics from aqueous solution onto polymeric resins. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 2727-2735.

Heding L.G., Gupta J.K. (1975). Improvement of conditions for precipitation of citric acid from fermentation mash. *Biotechnol. Bioeng.*, 17, 1363-1364.

Helferich F. (1962). *Ion Exchange*. McGraw-Hill, New York.

Hietala J., Vuori A., Johnsson P., Pollari I., Reutemann W., Kieczka H. (2016). *Formic acid*. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. John Wiley & Sons, Weinheim.

Hindmarsh A.C.: Serial Fortran Solvers for ODE Initial Value Problems, http://computation.llnl.gov/casc/odepack/odepack_home.html, accessed in May 2017.

Ho Y.S., McKay G. (1998). A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process. Saf. Environ. Prot.*, 76, 332-340.

Holford I.C.R., Wedderburn R.W.M., Mattingly G.E.G. (1974). A Langmuir two-surface equation as a model for phosphate adsorption by soils. *Eur. J. Soil. Sci.*, 25, 242-255.

Hong S., Elimelech M. (1997). Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.*, 132, 159-181.

Huh Y.S., Hong Y.K., Hong W.H., Chang H.N. (2004). Selective extraction of acetic acid from the fermentation broth produced by *Mannheimia succiniciproducens*. *Biotechnol. Lett.*, 26, 1581-1584.

Husson S.M., King C.J. (1999). Carbon dioxide-sustained adsorption of lactic acid at pH > pKa of the acid. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 1625-1632.

Inci I., Uslu H. (2005). Extraction of glycolic acid from aqueous solutions by trioctyl methylammonium chloride and organic solvents. *J. Chem. Eng. Data.*, 50, 536-540.

Jiang X., Hu Y., Meng Z., Yang W., Shen F. (2013). Solubility of succinic acid in different aqueous solvent mixtures: Experimental measurement and thermodynamic modeling. *Fluid. Phase. Equilib.*, 341, 7-11.

8. Bibliografía

- Jin F., Yun J., Li G., Kishita A., Tohji K., Enomoto H. (2008). Hydrothermal conversion of carbohydrate biomass into formic acid at mild temperatures. *Green Chem.*, 10, 612-615.
- Jianlong W. (2000). Enhancement of citric acid production by *Aspergillus niger* using n-dodecane as an oxygen-vector. *Process Biochem.*, 35, 1079-1083.
- Jungbauer A. (2005). Chromatographic media for bioseparation. *J. Chromatogr. A.*, 1065, 3-12.
- Kang S.H., Chang Y.K. (2005). Removal of organic acid salts from simulated fermentation broth containing succinate by nanofiltration. *J. Membr. Sci.*, 246, 49-57.
- Kiel K.H., Greiner U., Engelhardt F., Kuhlein K., Heb G., Reinhold K., Schlinhmann M. (1985). *Isolation of carboxylic acid produced by fermentation*. Patente German DE 3328093.
- Kim D.Y., Yim S.C., Lee P.C., Lee W.G., Lee S.Y., Chang H.N. (2004). Batch and continuous fermentation of succinic acid from wood hydrolysate by *Mannheimia succiniciproducens* MBEL55E. *Enzyme Microb. Technol.*, 35, 648-653.
- Kirk R.E., Othmer F. (1993). *Encyclopedia of chemical technology*. John Wiley & Sons, Nueva York.
- Komiyama H., Smith J.M. (1974). Surface diffusion in liquid-filled pores. *AIChE J.*, 20, 1110-1117.
- Kristiansen B., Linden J., Matthey M. (2002). *Citric acid biotechnology*. CRC Press.
- Kuforiji O., Kuboye A.O., Odunfa S.A. (2010). Orange and pineapple wastes as potential substrates for citric acid production. *Int. J. Plant Biol.*, 1, e4.
- Kulprathipanja S. (1988). *Separation of citric acid from fermentation broth*. Patente EP 0324210.
- Kulprathipanja S. (2007). *Separation of citric acid from gluconic acid in fermentation broth using a weakly or strongly basic anionic exchange resin adsorbent*. Patente US 7241918B1.
- Kulprathipanja S. (1988). *Separation of citric acid from fermentation broth with a neutral polymeric adsorbent*. Patente US 4720579A.
- Kulprathipanja S. (1989). *Separation of citric acid from fermentation broth with a strongly basic anionic exchange resin adsorbent*. Patente US 4851574A.
- Kulprathipanja S., Oroskar A.R., Priegnitz J.W. (1989). *Separation of citric acid from fermentation broth with a weakly basic anionic exchange resin adsorbent*. Patente US 4851573A.

8. Bibliografía

- Kumar D., Jain V.K., Shanker G., Srivastava A. (2003). Citric acid production by solid state fermentation using sugarcane bagasse. *Process Biochem.*, 38, 1731-1738.
- Kurzrock T., Weuster-Botz D. (2010). Recovery of succinic acid from fermentation broth. *Biotechnol. Lett.*, 32, 331-339.
- Langmuir I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1361-1403.
- Lappa K., Kandylis P., Bekatorou A., Bastas N., Klaoudatos S., Athanasopoulos N., Kanellaki M., Koutinas A.A. (2015). Continuous acidogenesis of sucrose, raffinose and vinasse using mineral kissiris as promoter. *Bioresour. Technol.*, 188, 43-48.
- Law J.Y., Mohammad A.W., Tee Z.K., Zaman N.K., Jahim J.M., Santanaraj J., Sabaj M.S. (2019). Recovery of succinic acid from fermentation broth by forward osmosis-assisted crystallization process. *J. Membr. Sci.*, 583, 139-151.
- Leangon S., Maddox I.S., Brooks J.D. (2000). A proposed biochemical mechanism for citric acid accumulation by *Aspergillus niger* Yang No. 2 growing in solid state fermentation. *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 16, 271-275.
- Lee H.J., Xie Y., Koo Y.M., Wang N.H.L. (2004). Separation of lactic acid from acetic acid using a four-zone SMB. *Biotechnol. Prog.*, 20, 179-192.
- Lee P.C., Lee W.G., Kwon S., Lee S.Y., Chang H.N. (2000). Batch and continuous cultivation of *Anaerobiospirillum succiniciproducens* for the production of succinic acid from whey. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 54, 23-27.
- Lee P., Lee S., Hong S., Chang H. (2002). Isolation and characterization of a new succinic acid-producing bacterium, *Mannheimia succiniciproducens* MBEL55E, from bovine rumen. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 58, 663-668.
- Lee P.C., Lee S.Y., Chang H.N. (2008). Succinic acid production by *Anaerobiospirillum succiniciproducens* ATCC 29305 growing on galactose, galactose/glucose, and galactose/lactose. *J. Microbiol. Biotechnol.*, 18, 1792-1796.
- Lesniak W., Pietkiewicz J., Podgorski W. (2002). Citric acid fermentation from starch and dextrose syrups by a trace metal resistant mutant of *Aspergillus niger*. *Biotechnol. Lett.*, 24, 1065-1067.
- Levenspiel O. (1985). *El omnilibro de los reactores químicos*. Editorial Reverté, Barcelona.

8. Bibliografía

- Li Q., Li W., Wang D., Liu B., Tang H., Yang M., Liu Q., Xing J., Su Z. (2010). pH neutralization while succinic acid adsorption onto anion-exchange resins. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 160, 438-445.
- Li Q., Xing J., Li W., Liu Q., Su Z. (2009). Separation of succinic acid from fermentation broth using alkaline anion exchange adsorbents. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 3595-3599.
- Li Z., Yan L., Zhou J., Wang X., Sun Y., Xiu Z.L. (2019). Two-step salting-out extraction of 1,3-propanediol, butyric acid and acetic acid from fermentation broths. *Sep. Purif. Technol.*, 209, 246-253.
- López-Garzón C.S., Straathof A.J.J. (2014). Recovery of carboxylic acids produced by fermentation. *Biotechnol. Adv.*, 32, 873-904.
- Lu M., Zeng X., Cao J.L., Huo Z.B., Jin F.M. (2011). Production of formic and acetic acids from phenol by hydrothermal oxidation. *Res. Chem. Intermed.*, 37, 201-209.
- Luque R., Lin C.S.K., Du C., Macquarrie D.J., Koutinas A., Wang R., Webb C., Clark J.H. (2009). Chemical transformations of succinic acid recovered from fermentation broths by a novel direct vacuum distillation-crystallisation method. *Green Chem.*, 11, 193-200.
- Marudkla J., Lee W. C., Wannawilai S., Chisti Y., Sirisansaneeyakul S. (2018). Model of acetic acid-affected growth and poly(3-hydroxybutyrate) production by *Cupriavidus necator* DSM 545. *J Biotechnol.*, 268, 12-20.
- Mathews A.P., Weber W.J.J. (1976). Effects of external mass transfer and intraparticle diffusion on adsorption rates in slurry reactors. *AIChE Symp. Ser.*, 166, 91-107.
- Max B., Salgado J.M., Rodriguez N., Cortes S., Converti A., Dominguez J.M. (2010). Biotechnological production of citric acid. *Braz. J. Microbiol.*, 41, 862-875.
- Mazzotti M., Storti G., Morbidelli M. (1997). Optimal operation of simulated moving bed units for nonlinear chromatographic separations. *J. Chromatogr. A.*, 769, 3-24.
- Mcquigg D.W., Marston C., Fitzpatrick G., Crowe E., Vorhies S. (2000). *Processes for recovering citric acid*. Patente US 6137004.
- Minceva M., Rodrigues A.E. (2002). Modeling and simulation of a simulated moving bed for the separation of p-Xylene. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 3454-3461.
- Mittal A., Mittal J., Malviya A., Gupta V.K. (2010). Removal and recovery of Chrysoidine Y from aqueous solutions by waste materials. *J. Colloid Interface Sci.*, 344, 497-507.

8. Bibliografía

- Moscoso A. (1946). *Estudio sobre la determinación de ácido fórmico en alimentos*. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.
- Mosin O., Ignatov I. (2014). Evolution, metabolism and biotechnological usage of methylotrophic microorganisms. *Eur. J. Mol. Biotechnol.*, 5, 131-148.
- Mourya S., Jauhri K.S. (2000). Production of citric acid from starch-hydrolysate by *Aspergillus niger*. *Microbiol. Res.*, 155, 37-44.
- Munir S., Jamil N. (2018). Polyhydroxyalkanoates (PHA) production in bacterial co-culture using glucose and volatile fatty acids as carbon source. *Basic Microbiol.*, 58, 247-254.
- Nam H.G., Park C., Jo S.H., Suh Y.W., Mun S. (2012). Continuous separation of succinic acid and lactic acid using a three-zone simulated moving bed process packed with Amberchrom CG300C. *Process Biochem.*, 47, 2418-2426.
- Oba I. A., Adekola F. A. (2018). Kinetic and thermodynamic adsorption study of formic and acetic acids from aqueous solution by activated carbon derived from moringa oleifera pods. *Mor. J. Chem.*, 6, 492-503.
- Özcan O., İnci I., Aşçi Y.S. (2013). Multiwall carbon nanotube for adsorption of acetic acid. *J. Chem. Eng. Data.*, 58, 583-587.
- Papadaki E., Mantzouridou F.T. (2019). Citric acid production from the integration of Spanish-style green olive processing wastewaters with white grape pomace by *Aspergillus niger*. *Bioresour. Technol.*, 280, 59-69.
- Pal P., Nayak J. (2017). Acetic acid production and purification: critical review towards process intensification. *Sep. Purif. Rev.*, 46, 44-61.
- Patil K.D., Kulkarni B.D. (2014). Review of recovery methods for acetic acid from industrial waste streams by reactive distillation. *J. Water Pollut. Purif. Res.*, 1, 13-18.
- Pazouki M., Panda T. (1998). Recovery of citric acid – a review. *Bioprocess Eng.*, 19, 435-439.
- Peng C., Chan M.N., Chan C.K. (2001). The hygroscopic properties of dicarboxylic and multifunctional acids: Measurements and UNIFAC predictions. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 4495-4501.
- Piazzoli A., Antonelli M. (2018). Application of the homogeneous surface diffusion model for the prediction of the breakthrough in full-scale GAC filters fed on groundwater. *Process Saf. Environ. Protect.*, 117, 286-295.
- Pilat P., Prokop A. (1975). The effect of methanol, formaldehyde, and formic acid on growth of *Candida boidinii* 11 Bh. *Biotechnol. Bioeng.*, 17, 1717-1728.

8. Bibliografía

Pisani L. (2011). Simple expression for the tortuosity of porous media. *Transp. Porous Media.*, 88, 193-203.

Prochaska K., Antczak J., Regel-Rosocka M., Szczygiel M. (2018). Removal of succinic acid from fermentation broth by multistage process (membrane separation and reactive extraction). *Sep. Purif. Technol.*, 192, 360-368.

Qui H., Lu L.V., Pan B.C., Zhang Q.J., Zhang W.M., Zhang Q.X. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *J. Zhejiang Univ.-SCI A.*, 10, 716-724.

Raab A.M., Gebhardt G., Bolotina N., Weuster-Botz D., Lang C. (2010). Metabolic engineering of *Saccharomyces cerevisiae* for the biotechnological production of succinic acid. *Metab. Eng.*, 12, 518-525.

Raghuram S., Wilcher S.A. (1992). The separation of n-paraffins from paraffin mixtures. *Sep. Sci. Technol.*, 27, 1917-1954.

Ramaswamy S., Huang H.J., Ramarao B.V. (2013). *Separation and purification technologies in biorefineries*. John Wiley & Sons, Chichester, UK.

Riipinen I., Svenningsson B., Bilde M., Gaman A., Lehtinen K.E.J., Kulmala M. (2006). A method for determining thermophysical properties of organic material in aqueous solutions: Succinic acid. *Atmos. Res.*, 82, 579-590.

Rivas B., Torrado A., Torre P., Converti A., Dominguez J.M. (2008). Submerged citric acid fermentation on orange peel autohydrolysate. *J. Agric. Food Chem.*, 56, 2380-2387.

Rodrigues A.E., Pereira C., Minceva M., Pais L.S., Ribeiro A.M., Ribeiro A.E., Silva M., Graça N., Santos J.C. (2015). *Simulated moving bed technology: principles, design and process applications*. Elsevier, Amsterdam.

Romero M.I. (2012). *Efecto de la composición de los gases de combustión en la captura de CO₂ por nanotubos de carbono: un estudio de simulación*. Tesis Doctoral, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad de Sevilla.

Ruthven D.M. (1984). *Principles of adsorption and adsorption processes*. John Wiley & Sons, Nueva York.

Saxena R.K., Saran S., Isar J., Kaushik R. (2017). *Production and applications of succinic acid. Current Development in Biotechnology and Bioengineering. Production, Isolation and Purification of Industrial Products*. Elsevier Science, Paises Bajos.

Schmidt-Traub H. (2005). *Preparative chromatography: of fine chemicals and pharmaceutical agents*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

8. Bibliografía

Schultz M.A., Havill A., Oroskar A. (2013). *A fermentation and simulated moving bed process*. Patente WO/2013/177466.

Schuster E., Dunn-Coleman N., Frisvad J., Van Dijck P. (2002). On the safety of *Aspergillus niger* - a review. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 59, 426-435.

Shi Y., Fan M., Li N., Brown R.C., Sung S. (2005). The recovery of acetic acid with sulfur dioxide. *Biochem. Eng. J.*, 22, 207-210.

Silva M.S.P., Rodrigues A.E., Mota J.P.B. (2015). Modeling and simulation of an industrial-scale parex process. *AIChE J.*, 61, 1345-1363.

Singhania R.R., Patel A.K., Christophe G., Fontanille P., Larroche C. (2013). Biological upgrading of volatile fatty acids, key intermediates for the valorization of biowaste through dark anaerobic fermentation. *Bioresour. Technol.*, 145, 166-174.

Socol C.R., Vandenberghe L.P.S., Rodrigues C., Pandey A. (2006). New perspectives for citric acid production and application. *Food Technol. Biotechnol.*, 44, 141-149.

Song H., Lee S.Y. (2006). Production of succinic acid by bacterial fermentation. *Enzyme Microb. Technol.*, 39, 352-361.

Sosa P.A., Roca C., Velizarov S. (2016). Membrane assisted recovery and purification of bio-based succinic acid for improved process sustainability. *J. Membr. Sci.*, 501, 236-247.

Song H., Huh Y.S., Lee S.Y., Hong W.H., Hong Y.K. (2007). Recovery of succinic acid produced by fermentation of a metabolically engineered *Mannheimia succiniciproducens* strain. *J. Biotechnol.*, 132, 445-452.

Song H., Lee J.W., Choi S., You J.K., Hong W.H., Lee S.Y. (2007). Effects of dissolved CO₂ levels on the growth of *Mannheimia succiniciproducens* and succinic acid production. *Biotechnol. Bioeng.*, 98, 1296-1304.

Thuy N.T.H., Boontawan A. (2017). Production of very-high purity succinic acid from fermentation broth using microfiltration and nanofiltration-assisted crystallization. *J. Membr. Sci.*, 524, 470-481.

Travália B. M., Soares Forte M. B. (2020). New proposal in a biorefinery context: recovery of acetic and formic acids by adsorption on hydrotalcites. *J. Chem. Eng. Data.*, 65, 4503-4511.

Treybal R.E. (1988). *Operaciones de transferencia de masa*. McGraw-Hill.

Umpuch C., Sakeaw S., Kanchanatawee S., Jantama K. (2016). Removal of contaminated organic acids from simulated succinic acid fermentation broth by

8. Bibliografía

reactive extraction process: single- and mixed- solute solution. *Sep. Sci. Technol.*, 51, 629-640.

Urbas B. (1983). *Recovery of acetic acid from a fermentation broth*. Patente US 4405717A.

Uslu H. (2009). Adsorption equilibria of formic acid by weakly basic adsorbent Amberlite IRA-67: Equilibrium, kinetics, thermodynamic. *Chem. Eng. J.*, 155, 320-325.

Vaghela S.S., Jethva A.D., Gohil M.S., Ramachandran G., Ghosh P.K., Vasudevan D. (2002). Cyclic voltammetric and galvanostatic electrolysis studies on the reduction of maleic acid in buffered and unbuffered solutions. *Bull. Electrochem.*, 18, 237-240.

Valentini F., Kozell V., Petrucci C., Marrocchi A., Gu Y., Gelman D., Vaccaro L. (2019). Formic acid, a biomass-derived source of energy and hydrogen for biomass upgrading. *Energy Environ. Sci.*, 12, 2646-2664.

Vandenbergh L.P.S., Karp S.G., de Oliveira P.Z., de Carvalho J.C., Rodrigues C., Soccol C.R. (2017). *Solid-state fermentation for the production of organic acids. Current Developments in Biotechnology and Bioengineering. Current Advances in Solid-State Fermentation*. Elsevier Science, Países Bajos.

Vandenbergh L.P.S., Soccol C.R., Prado F.C., Pandey A. (2004). Comparison of citric acid production by solid-state fermentation in flask, column, tray, and drum bioreactors. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 118, 293-303.

Vandenbergh L.P.S. (2000). *Development of process for citric acid production by solid-state fermentation using cassava agroindustrial residues*. PhD thesis, Université de Technologie de Compiègne, France.

Vandenbergh L.P.S., Soccol C.R., Pandey A., Lebeault J.M. (2000). Solid-state fermentation for the synthesis of citric acid by *Aspergillus niger*. *Bioresour. Technol.*, 74, 175-178.

Van den Bergh M., Van de Voorde B., De Vos D. (2017). Adsorption and selective recovery of citric acid with Poly(4-vinylpyridine). *ChemSusChem.*, 10, 4864-4871.

Vidra A., Németh Á. (2018). Bio-produced acetic acid: a review. *Period. Polytech. Chem. Eng.*, 62, 245-256.

Wakao N., Funazkri T. (1978). Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds. *Chem. Eng. Sci.*, 33, 1375-1384.

8. Bibliografía

- Wang C., Li Q., Tang H., Zhou W., Yan D., Xing J., Wan Y. (2012). Clarification of succinic acid fermentation broth by ultrafiltration in succinic acid bio-refinery. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 88, 444-448.
- Warren M., Julian S., Peter H. (1991). *Operaciones unitarias en ingeniería química*. McGraw-Hill, Madrid.
- Weber W.J., Smith E.H. (1987). Simulation and design models for adsorption processes. *Environ. Sci. Technol.*, 21, 1040-1050.
- Weber T.W., Chakravorti R.K. (1974). Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *AIChE J.*, 20, 228-238.
- Weissermel K., Arpe H.J. (2008). *Industrial Organic Chemistry*. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey.
- Wolbert D., de Cazeaudumec Y.R., Dudamel W. (2010). Modelado de la cinética de adsorción de plaguicidas en fase acuosa sobre carbón activado considerando efectos de la temperatura. *Interciencia.*, 35, 255-262.
- Wu D.J., Xie Y., Ma Z., Wang N.H.L. (1998). Design of simulated moving bed chromatography for amino acid separations. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 4023-4035.
- Wu J., Peng Q., Arlt W., Minceva M. (2009). Model-based design of a pilot-scale simulated moving bed for purification of citric acid from fermentation broth. *J. Chromatogr. A.*, 1216, 8793-8805.
- Xu Z., Afacan A., Chuang K.T. (2009). Removal of acetic acid from water by catalytic distillation. Part 1: Experimental studies. *Can. J. Chem. Eng.*, 77, 676-681.
- Yang L., Lubeck M., Lubeck P.S. (2017). *Aspergillus* as a versatile cell factory for organic acid production. *Fungal Biol. Rev.*, 31, 33-49.
- Yang R.T. (2003). *Adsorbents: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey.
- Zhang H., Wang Y., Bai P., Guo X., Ni X. (2016). Adsorptive separation of acetic acid from dilute aqueous solutions: adsorption kinetic, isotherms, and thermodynamic studies. *J. Chem. Eng. Data.*, 61, 213-219.
- Zhang W., Zhang T., Song M., Dai Z., Zhang S., Xin F., Dong W., Ma J., Jiang M. (2018). Metabolic engineering of *Escherichia coli* for high yield production of succinic acid driven by methanol. *ACS Synth. Biol.*, 7, 2803-2811.
- Zeidan H., Marti M. E. (2019). Separation of formic acid from aqueous solutions onto anion exchange resins: equilibrium, kinetic, and thermodynamic data. *J. Chem. Eng. Data.*, 64, 2718-2727.

8. Bibliografía

Zeikus J.G., Jain M.K., Elankovan P. (1999). Biotechnology of succinic acid production and markets for derived industrial products. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 51, 545-552.

Zhou J., Bi W., Row K.H. (2011). Purification of lactic acid from fermentation broth by spherical anion exchange polymer. *J. appl. polym. sci.*, 120, 2673-2677.

