



UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

**DISEÑO DE UN PROCESO REACTIVO INTENSIFICADO, DE BAJO COSTO DE  
OPERACIÓN, PARA LA RECUPERACIÓN DE ÁCIDO LÁCTICO**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**MAESTRO EN INGENIERÍA QUÍMICA (INTEGRACIÓN DE PROCESOS)**

PRESENTA:

**I.Q. Cristina González Navarrete**

DIRECTOR DE TESIS:

**Dr. Juan Gabriel Segovia Hernández**

CODIRECTOR DE TESIS

**Dr. Eduardo Sánchez Ramírez**

Guanajuato, Gto., a 26 de Junio del 2020

# Declaratoria

*Por medio de la presente me responsabilizo de la autenticidad y originalidad del presente trabajo titulado:*

***“DISEÑO DE UN PROCESO REACTIVO INTENSIFICADO, DE BAJO COSTO DE OPERACIÓN, PARA LA RECUPERACIÓN DE ÁCIDO LÁCTICO”***

---

**Dr. Juan Gabriel Segovia Hernández**  
Director de tesis

---

**Dr. Eduardo Sánchez Ramírez**  
Codirector de tesis

*Miembros del jurado del examen recepcional para obtener el título de Maestro en Ingeniería Química que presenta la I.Q. Cristina González Navarrete, con el trabajo titulado:*

***“DISEÑO DE UN PROCESO REACTIVO INTENSIFICADO, DE BAJO COSTO DE OPERACIÓN, PARA LA RECUPERACIÓN DE ÁCIDO LÁCTICO”***

---

**Dr. Salvador Hernández Castro**

Presidente

---

**Dra. Rosalba Fuentes Ramírez**

Secretario

---

**Dr. Zeferino Gamiño Arroyo**

Vocal

# Dedicatoria

Esta tesis es dedicada a mis padres Rosa Ma. y Ramiro quienes con su amor, paciencia y esfuerzo me han permitido llegar a cumplir hoy un sueño más, gracias por inculcar en mí el ejemplo de esfuerzo y la responsabilidad.

En memoria a mi abuelito Ramiro “Papi Rami” ya que con su ejemplo me ha mantenido soñando para lograr lo que me proponga en todo momento.

Y a Dios por darme fuerza para continuar en este proceso de obtener uno de mis tantos anhelos más deseados.

# Agradecimientos

Quiero agradecer a Dios principalmente por darme esta vida, la fuerza, por guiarme y protegerme en todo camino. Y a mis padres Rosy y Ramiro por ser los principales promotores de mis sueños, por confiar y creer en mis expectativas, por los consejos, valores y principios que me han inculcado. En general a mi familia por todo su amor y confianza.

También a mi amiga Rosa Isela, por creer en mí, apoyarme y empujarme en los momentos buenos, malos y los últimos momentos de estrés por la tesis. Gracias por todo amiga.

Agradezco a Alejandro pues aún a la distancia estuvo presente para brindarme apoyo, consejos y por creer en mí. Gracias y más por lo momentos buenos que hicieron de esta nueva experiencia una más amena, te amo.

A mis compañeros y amigos del posgrado que me brindaron apoyo, a Rodrigo quien se convirtió en un buen amigo. Gracias por toda tu ayuda, apoyo y consejos. A Jesús Quintanilla por todo su apoyo en el transcurso de mi posgrado.

Gracias a mis compañeros de equipo de trabajo Cesar, Gabriel y Rodrigo, pues sus consejos fueron de gran ayuda en mi trabajo. A mis sinodales el Dr. Zeferino, la Dra. Rosalba y el Dr. Salvador les agradezco su tiempo y dedicación para corregir el manuscrito final y fungir como miembros del jurado evaluador. Así mismo, agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada.

Pero sobre todo quiero agradecer a mis asesores el Dr. Juan Gabriel Segovia y el Dr. Eduardo Sánchez, por su dirección, destacable asesoría y paciencia brindada, ya que gracias a sus consejos y correcciones hoy puedo culminar este trabajo.

# Resumen

## **Diseño de un proceso reactivo intensificado, de bajo costo de operación, para la recuperación de ácido láctico**

La crisis energética mundial y la contaminación ambiental han llevado a la búsqueda y explotación de recursos alternativos renovables, sostenibles y eficientes como la biomasa. Gran cantidad y tipos de moléculas se producen con este recurso: productos químicos plataforma tales como propano y butanodiolos, ácidos carboxílicos, olefinas de cadena corta, isopreno y etanol, aminoácidos, vitaminas, polímeros, entre otros. El ácido láctico representa uno de los productos de mayor importancia cuyo interés particular está en su amplia gama de aplicaciones, entre sus aplicaciones se destaca en el desarrollo de polímeros biodegradables (PLA) que es producido normalmente en su forma levógiara por síntesis biotecnológica. Esta síntesis presenta el inconveniente de generar subproductos no deseados, que en consecuencia se requiere su eliminación. Además, los caldos de fermentación comúnmente presentan una gran cantidad de agua lo cual aumenta la complejidad termodinámica por la formación de azeótropos, que para la separación constituye uno de los problemas técnicos y económicos más importantes y retardadores de la industria de procesos químicos. Debido a la complejidad de la separación del ácido láctico se han buscado alternativas que puedan disminuir estas dificultades, considerando restricciones de temperatura que eviten la oligomerización en el proceso, así como altas purezas del producto. Por tal razón, en este trabajo para la separación del ácido láctico se ha propuesto bajo intensificación de procesos la destilación reactiva térmicamente acoplada y, además, para asegurar un proceso sostenible se evaluaron tres aspectos; económico, ambiental y seguridad. La intensificación de procesos y los aspectos simultáneos por evaluar generan matemáticamente un problema de optimización debido a la presencia de múltiples grados de libertad. De modo que para optimizar este tipo de modelos altamente no lineales y potencialmente no convexos se implementó un algoritmo de optimización híbrido estocástico, evolución diferencial con lista tabú (DETL) a cuatro diferentes sistemas de destilación reactiva para la purificación de ácido láctico. Obteniendo finalmente que la intensificación de procesos genera ahorros de más de 30% de energía, además, mediante la optimización multiobjetivo resultó que un sistema semiacoplado térmicamente sin un hervidor ahorró hasta un 24.6 % el costo anual total y un diseño de columna Petlyuk redujo un 10% el índice de riesgo, estos sistemas reducen hasta un 22.4% el impacto al ambiente.

# ÍNDICE GENERAL

---

<b>Dedicatoria</b> .....	I
<b>Agradecimientos</b> .....	II
<b>Resumen</b> .....	III
<b>Lista de figuras</b> .....	VII
<b>Lista de tablas</b> .....	X
<b>Capítulo 1</b> .....	1
<b>Introducción</b> .....	1
1.1 Demanda del petróleo y su influencia en el cambio climático .....	1
1.2 La biomasa como precursor de productos químicos .....	5
1.3 Justificación.....	8
1.4 Hipótesis.....	9
1.5 Objetivos .....	9
1.5.1 Objetivo general.....	9
1.5.2 Objetivos específicos .....	9
<b>Capítulo 2</b> .....	11
<b>Generalidades del ácido láctico</b> .....	11
2.1 Ácido láctico .....	11
2.1.1 Aplicaciones .....	12
2.1.2 Mercado .....	13
2.1.3 Producción del ácido láctico y materia prima.....	16

<b>Capítulo 3</b> .....	24
<b>Técnicas de recuperación y purificación para el ácido láctico</b> .....	24
3.1 Procesos de separación por membrana (ultrafiltración, ósmosis inversa y electrodiálisis)...	25
3.1.1 Ultrafiltración .....	25
3.1.2 Ósmosis inversa .....	26
3.1.3 Electrodiálisis .....	27
3.2 Adsorción .....	29
3.3 Intensificación de procesos.....	31
3.3.1 Destilación extractiva.....	33
3.3.2 Destilación reactiva.....	35
<b>Capítulo 4</b> .....	44
<b>Optimización</b> .....	44
4.1 Introducción e importancia de la optimización .....	44
4.2 Optimización multi-objetivo .....	45
4.3 Algoritmo híbrido de evolución diferencial con lista tabú (DETL) .....	47
<b>Capítulo 5</b> .....	51
<b>Funciones Objetivo</b> .....	51
5.1 Costo anual total (TAC) .....	52
5.2 Eco-Indicador 99 .....	53
5.3 Índice de riesgo individual .....	56
<b>Capítulo 6</b> .....	58
<b>Metodología</b> .....	58
6.1 Diseño del proceso de purificación y recuperación del ácido láctico .....	58
6.2 Metodología de optimización .....	65
6.2.1 Parámetros del algoritmo DETL .....	67
6.2.2 Variables de decisión .....	68
6.2.3 Problema de función multiobjetivo .....	72
<b>Capítulo 7</b> .....	75



<b>Resultados</b> .....	75
7.1 Resultados generales .....	96
<b>Capítulo 8</b> .....	99
8.1 Conclusión.....	99
8.2 Recomendaciones y trabajo a futuro.....	101
<b>Capítulo 9</b> .....	103
<b>Referencias</b> .....	103
<b>Capítulo 10</b> .....	115
<b>Apéndices</b> .....	115
Apéndice A: Análisis cuantitativo de riesgo .....	115
10.1 Variables causales .....	116
10.1.1 BLEVE .....	117
10.1.2 Explosión de una nube no confinada de vapor (UVCE).....	117
10.1.3 Dardo de Fuego.....	118
10.1.4 Llamada Continua o Instantánea y Liberación Tóxica .....	118
10.2 Probabilidad de afectación (Análisis de consecuencias).....	119
Apéndice B: Métodos de optimización .....	120
10.3 Evolución diferencial.....	120
10.4 Búsqueda Tabú.....	122

# Lista de figuras

---

<b>Figura 1.1</b> Oferta y demanda mundial de petróleo 1971-2018 [1].	2
<b>Figura 1.2.</b> Emisiones mundiales de dióxido de carbono relacionadas con la energía por fuente, 1990-2018 [2].	3
<b>Figura 1.3.</b> Demanda de petróleo por región y escenario, 2017-2040 [3].	4
<b>Figura 2.1</b> Resumen de los químicos más importantes derivados del ácido láctico [26].	13
<b>Figura 2.1</b> Tamaño del mercado de ácido láctico, por región, 2015-2020 (millones de dólares) [28]	14
<b>Figura 2.2</b> Tamaño del mercado del PLA, por región, 2015-2020 (millones de dólares) [28].	15
<b>Figura 2.3</b> Tamaño del mercado del Ácido Láctico, por región, 2015-2020 (millones de USD) [28].	15
<b>Figura 2.4</b> Tamaño del mercado del PLA, por región, 2015-2020 (millones de USD) [28].	16
<b>Figura 2.5</b> Secuencia de producción de ácido láctico por síntesis química [29].	18
<b>Figura 2.6</b> Algunas de las reacciones estequiométricas involucradas en la biorreacción de producción de L (+) [35].	19
<b>Figura 2.7</b> Manufactura de ácido láctico por fermentación microbiana por simultanea sacarificación y fermentación (SSF).	19
<b>Figura 2.8</b> Biomasa residual en México [45].	22
<b>Figura 3.2</b> Esquema general de un proceso de ultrafiltración.	26
<b>Figura 3.3</b> Esquema general de un proceso de ósmosis inversa.	26
<b>Figura 3.4.</b> Ilustración esquemática del diagrama del principio de la electrodiálisis.	28
<b>Figura 3.5</b> Adsorción.	29

<b>Figura 3.6</b> Diagrama ternario ácido láctico, agua y ácido succínico (Presión=2 atm, fracción másica).....	30
<b>Figura 3.1</b> Diagrama esquemático de la destilación extractiva con solvente [85]. .....	33
<b>Figura 3.7.</b> Columna de destilación reactiva. ....	36
<b>Figura 3.8.</b> Diagrama ternario agua, lactato de metilo y ácido succínico (Presión=atm, fracción másica).....	39
<b>Figura 3.9</b> Diagrama de bloque para la recuperación de ácido láctico [93]......	39
<b>Figura 3.10</b> Efecto de remezcla [91]. .....	41
<b>Figura 3.11.</b> Comparación de (a)una secuencia convencional y (b) un sistema de destilación térmicamente acoplado [102]. .....	42
<b>Figura 3.12.</b> Sistema de destilación parcial térmicamente acoplado(a) sin condensador, (b)sin rehervidor y (c) sistema de destilación totalmente acoplado térmicamente [103]. .....	42
<b>Figura 6.1</b> Diagrama de bloques para la purificación y recuperación del ácido láctico.....	59
<b>Figura 6.2</b> Columna reactiva con tren de separación convencional ERC. ....	62
<b>Figura 6.3</b> Columna reactiva con tren de separación parcialmente acoplado ERPA-H.....	63
<b>Figura 6.4</b> Columna reactiva con tren de separación totalmente acoplado ERTA-H .....	64
<b>Figura 6.5</b> Columna reactiva con acoplamiento térmico EPA-P.....	65
<b>Figura 6.5</b> Esquema de la herramienta de optimización implementada.....	66
<b>Figura 7.1</b> Columna reactiva convencional ERC. ....	75
<b>Figura 7.3</b> Frente de Pareto de ERC (EI-99 contra TAC). .....	77
<b>Figura 7.4</b> Frente de Pareto de ERC (IR contra EI-99). .....	77
<b>Figura 7.5.</b> Categorías de impacto de la solución PO del esquema ERC-H.....	79
<b>Figura 7.6</b> Columna reactiva parcialmente acoplada ERPA-H.....	81
<b>Figura 7.7</b> Frente de Pareto de ERPA-H (IR contra TAC). .....	82
<b>Figura 7.8</b> Frente de Pareto de EPA-H (EI-99 contra TAC). .....	82
<b>Figura 7.9</b> Frente de Pareto de ERPA-H (IR contra EI-99). .....	83

<b>Figura 7.10</b> Categorías de impacto de la solución PO del esquema ERPA-H. ....	84
<b>Figura 7.11</b> Columna reactiva totalmente acoplada ERTA-H.....	86
<b>Figura 7.12</b> Frente de Pareto de ERTA-H (IR contra TAC). ....	87
<b>Figura 7.13</b> Frente de Pareto de ERTA-H (EI-99 contra TAC). ....	87
<b>Figura 7.14</b> Frente de Pareto de ERTA-H (IR contra EI-99). ....	87
<b>Figura 7.15</b> Categorías de impacto de la solución PO del esquema ERPA-H. ....	89
<b>Figura 7.16</b> Columna reactiva con acoplamiento térmico EPA-P.....	91
<b>Figura 7.17</b> Frente de Pareto de ERPA-P (IR contra TAC). ....	92
<b>Figura 7.18</b> Frente de Pareto de ERPA-P (EI-99 contra TAC). ....	92
<b>Figura 7.19</b> Frente de Pareto de ERPA-P (EI-99 contra IR). ....	92
<b>Figura 7.20</b> Categorías de impacto de la solución PO del esquema ECPA-P.....	94
<b>Figura 10.1.</b> Diagrama de eventos para columnas de destilación.....	116
<b>Figura 10.2.</b> Diagrama de flujo del algoritmo de la búsqueda tabú .....	124

# Lista de tablas

---

<b>Tabla 2.1.</b> Propiedades físico - químicas del ácido láctico [17]. .....	12
<b>Tabla 5.1</b> Valores de las categorías de impacto para el Eco-indicador 99. Adaptado de [127]. 55	
<b>Tabla 6.1</b> Datos cinéticos para la esterificación y reacciones de oligomerización [136]. ...	60
<b>Tabla 6.2</b> Composiciones y condiciones de la corriente de alimentación [136]. .....	60
<b>Tabla 6.3</b> Parámetros de control para el algoritmo DETL [138-139]. .....	67
<b>Tabla 6.4</b> Variables de decisión para la configuración ERC. ....	68
<b>Tabla 6.5</b> Variables de decisión para la configuración ERPA-H. ....	69
<b>Tabla 6.6</b> Variables de decisión para la configuración ERTA-H. ....	69
<b>Tabla 6.7</b> Variables de decisión para la configuración EPA-P. ....	69
<b>Tabla 6.8</b> Límites finales de las variables de decisión por cada esquema propuesto. ....	71
<b>Tabla 7.1</b> Variables de diseño para los puntos PM, PE y PO de ERC .....	80
<b>Tabla 7.2</b> Variables de diseño para los puntos PM, PE y PO de ERPA-H. ....	85
<b>Tabla 7.3</b> Variables de diseño para los puntos PM, PG y PO de ERTA-H. ....	89
<b>Tabla 7.4</b> Variables de diseño para los puntos PM, PG y PO de EPA-P. ....	94
<b>Tabla 7.5</b> Resultados de la solución PO de la función objetivo de los esquemas ERC, ERPA-H, ERTA-H y ECPA-P. ....	98
<b>Tabla 7.6</b> Comparación de la carga del rehervidor de las soluciones PO. ....	99

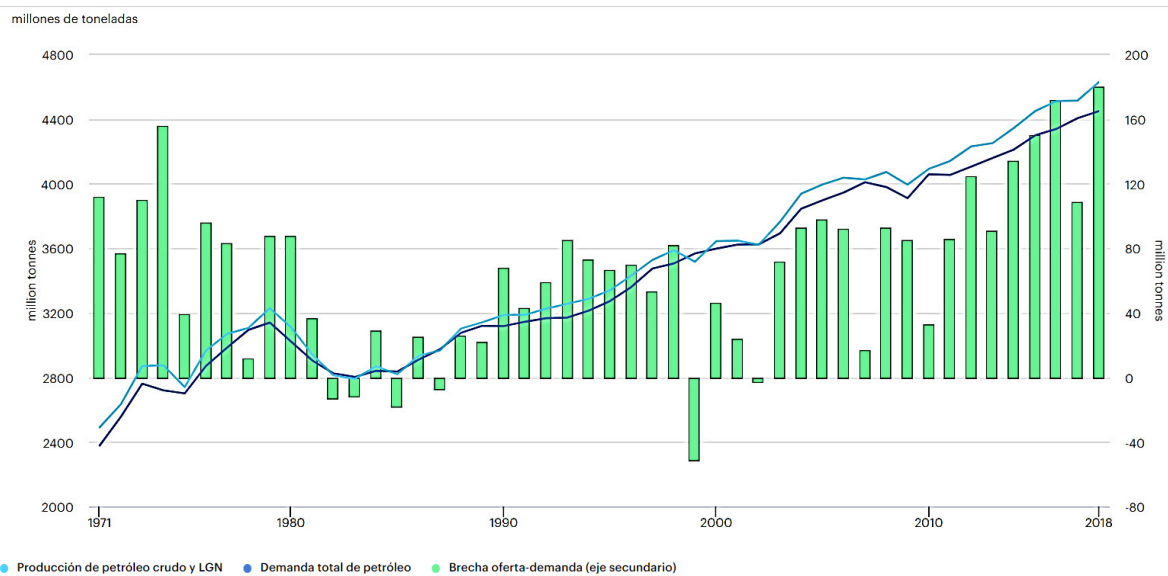
# Capítulo 1

## Introducción

Desde las últimas décadas del siglo XX existe un importante esfuerzo por impulsar el uso de nuevas materias primas como alternativa al petróleo y sus derivados, debido a los problemas de escasez de reservas y las numerosas desventajas medioambientales que genera el uso de estos recursos fósiles a los niveles actuales.

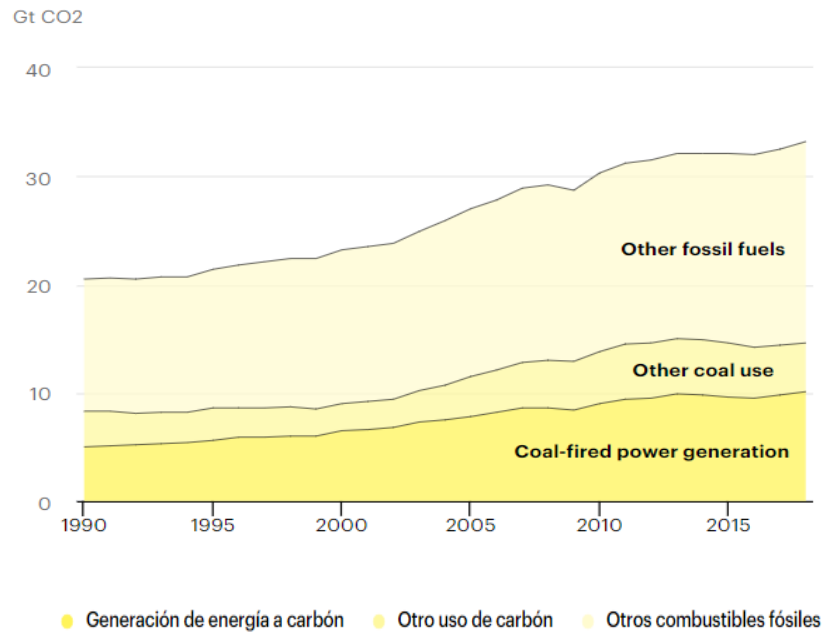
### **1.1 Demanda del petróleo y su influencia en el cambio climático**

Según la IEA (Agencia Internacional de Energía), la producción mundial de petróleo se situó en 98.3 Mb / d (Millones de barriles diarios) en 2018, en la Figura **1.1** se muestra esta producción, por encima del nivel de producción diaria de 2017 de 95.7 Mb / d y la demanda mundial de petróleo aumentó un 1.6% en 2017, impulsada por países no pertenecientes a la OCDE (Los datos provisionales de 2018 muestran un mayor crecimiento), y se estima que la tendencia seguirá siendo ascendente en las próximas décadas [1].



**Figura 1.1** Oferta y demanda mundial de petróleo 1971-2018 [1].

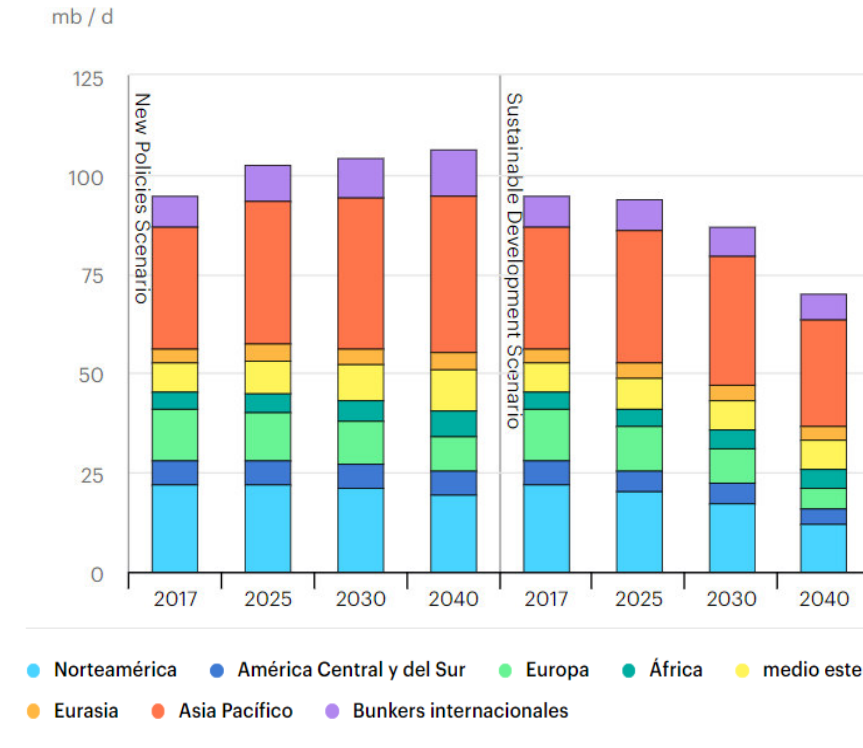
Si bien esta fuente no renovable permitió un desarrollo productivo nunca antes conocido por el hombre, también produjo un alto impacto negativo sobre el ambiente, ya que estos generan emisiones de gases, tal como óxidos de nitrógeno, dióxido de carbono, entre otros. Y como consecuencia, impulsadas por una mayor demanda de energía en 2018, las emisiones mundiales de  $CO_2$  relacionadas con la energía aumentaron un 1.7% a un máximo histórico de 33,1 Gt  $CO_2$  como se aprecia en la Figura 1.2. Aunque aumentaron las emisiones de todos los combustibles fósiles, el sector eléctrico representó casi dos tercios del crecimiento de las emisiones. De hecho, las centrales eléctricas de carbón fueron el mayor contribuyente al crecimiento de las emisiones observado en 2018, con un aumento del 2.9%, o 280 Mt, en comparación con los niveles de 2017, superando los 10 Gt por primera vez. El aumento de las emisiones fue impulsado por un mayor consumo de energía como resultado de una economía global robusta, así como por las condiciones climáticas en algunas partes del mundo que llevaron a una mayor demanda de energía para calefacción y refrigeración. Por primera vez, la AIE evaluó el impacto del uso de combustibles fósiles en el aumento de la temperatura global. Descubrió que el  $CO_2$  emitido por la combustión del carbón era responsable de más de 0.3 ° C del aumento de 1°C en las temperaturas superficiales anuales promedios mundiales por encima de los niveles preindustriales [2].



**Figura 1.2.** Emisiones mundiales de dióxido de carbono relacionadas con la energía por fuente, 1990-2018 [2].

Por lo anterior, las fuerzas del cambio en los mercados petroleros siguen siendo fuertes, dichos cambios se exponen en distintos escenarios de demanda mundial del petróleo. Según proyecciones en el Nuevo Escenario de Políticas (en sus siglas en inglés *NPS*, *New Policy Scenario*), el crecimiento de la demanda mundial de petróleo se desacelera, pero no alcanza su punto máximo antes de 2040. La demanda en 2040 es de 106 Mb/d, o sea 11 Mb/d mayor que la demanda actual. La demanda que se espera para el 2040 ha sido revisada al alza en más de 1 b / d en comparación con las perspectivas del año pasado, en gran parte debido al crecimiento más rápido a corto plazo y los cambios en las políticas de eficiencia de combustible en los Estados Unidos [3].





**Figura 1.3.** Demanda de petróleo por región y escenario, 2017-2040 [3].

Pero, en un Escenario de Desarrollo Sostenible (en inglés *Sustainable Development Scenario*, *SDS*) Figura 1.3, determinadas intervenciones políticas para abordar el cambio climático conducen a un pico en la demanda mundial de petróleo alrededor de 2020 a 97 Mb / d. Los picos de demanda en casi todos los países antes de 2030. Para el 2040, cambios importantes en la mayoría de los sectores (principalmente en el transporte). Sin embargo, el único sector que registra crecimiento es el petroquímico. El reciclaje de plásticos aumenta significativamente con respecto a los niveles actuales, lo que compensa la necesidad de alrededor de 1.5 Mb / d de demanda de petróleo en 2040. No obstante, con pocas alternativas disponibles, el uso de petróleo como materia prima petroquímica crece en 3.3 Mb / d en el período hasta 2040 [3].

Estas cifras de materia prima petroquímica son cifras muy importantes y sugieren que aún queda mucho por hacer hasta conseguir sustituir la demanda del petróleo como precursor de productos químicos. Pues como ya se mencionó el uso de los recursos fósiles convencionales concretamente petróleo, carbón y gas natural conllevan a problemas de crisis energética y la

contaminación ambiental. Para conseguir la sustitución de la demanda de este recurso fósil no renovable se ha llevado a la búsqueda y explotación de recursos alternativos renovables, sostenibles y eficientes como la biomasa [4].

## **1.2 La biomasa como precursor de productos químicos**

Se entiende por biomasa a todos los organismos y materiales orgánicos de origen no fósil, que tienen un contenido intrínseco de energía química [5]. La biomasa representa la única fuente disponible de materiales, productos de valor añadido y combustibles basados en carbono de origen renovable. En general, las transformaciones de la biomasa suponen un balance energético neutro en  $CO_2$ , a la vez que favorecen la diversificación energética, evitan el abandono de tierras y contribuyen al buen estado y sostenimiento de la masa forestal, con escaso impacto ambiental asociado [6].

La transformación de la biomasa resulta tecnológicamente relevante, pero no sólo para la producción de energía (que puede producirse de forma sostenible por otros medios renovables: solar, eólica, geotérmica...); sino porque, de hecho, la biomasa es la única fuente renovable disponible de forma masiva para la producción de productos y materiales basados en carbono [6]. Cabe destacar que, según la AIE, estimó que el consumo mundial de petróleo alcanzó los 3.74 mil millones de toneladas en 2011 [7]. Y de esta cantidad, un 36 % son destinados a la obtención de productos químicos [8]. En cambio, menos de un 10 % de la biomasa se destina actualmente a este fin [9]. A pesar del gran potencial de la biomasa como materia prima para productos muy diversos, las industrias alimentaria, papelera y maderera monopolizan el mercado de la biomasa, de forma que menos del 4 % de la biomasa utilizada a nivel industrial (estimada en 6 mil millones de toneladas) se destina a la industria química [10]. De tal manera, estas cifras sugieren que aún queda mucho por hacer hasta conseguir sustituir la demanda del petróleo como precursor de productos químicos.

Existen rutas químicas y biotecnológicas para producir energía y compuestos químicos a partir de biomasa, la Química Verde y la Biotecnología Blanca. Sin embargo, la biotecnología blanca juega un papel fundamental en la economía industrial del futuro, especialmente porque

transforma biomasa en productos valiosos mediante procesos que requieren un suministro bajo de energía, generan menores cantidades de desecho especialmente en términos de emisiones de  $CO_2$  [5, 11-13]. Las rutas químicas presentan un gran desafío el cual es la degradación selectiva de la biomasa y compuestos. Si bien hay ejemplos donde se ha logrado una alta selectividad, como regla general la selectividad sigue siendo un desafío que no puede resolverse utilizando únicamente rutas químicas. Por el contrario, las rutas biotecnológicas presentan la ventaja de utilizar biocatalizadores (microorganismos o enzimas) altamente específicos. Como consecuencia, se ha sugerido que las rutas biotecnológicas sean el frente de las estrategias para la conversión de biomasa en productos de valor agregado. Además, las condiciones en las que se desarrollan las reacciones mediadas por biocatalizadores demandan un menor consumo energético [11]. Además, la cantidad y tipos de moléculas químicas que pueden producirse a partir de biomasa y/o bioprocesos son sorprendentemente grandes. La lista incluye: productos químicos plataforma tales como propano y butanodiolos, ácidos carboxílicos, olefinas de cadena corta, isopreno y etanol, aminoácidos, vitaminas, polímeros como alginato y goma xantano, proteínas y enzimas industriales cada vez más importantes a nivel comercial, como las utilizadas en los aditivos para polvos de lavandería [5].

Gracias a las ventajas y abundancia de la biomasa, en la última década, se ha prestado una gran atención a la creación de productos comerciales valiosos mediante estrategias biotecnológicas de transformación de la biomasa. Entre ellos, el ácido láctico representa uno de los productos de mayor importancia cuyo interés particular radica en su amplia gama de aplicaciones, principalmente en farmacia, cosmética, químicos, alimentos y recientemente en la industria de los biopolímeros [14].

El ácido láctico es un ácido carboxílico con un grupo hidroxilo en el carbono adyacente al grupo carboxilo lo cual da lugar a actividad óptica y lo convierte en un ácido  $\alpha$ -hidroxílico (AHA) de fórmula molecular  $C_3H_6O_3$ . Existen dos isómeros ópticos y una forma racémica constituida por fracciones equimolares de ambos isómeros *L* (+) y *D* (-). Es uno de los primeros productos orgánicos conocidos, fue descubierto aislándolo de la leche agria en 1780 por el químico sueco Scheele, fue reconocido como producto de fermentación por Blondeaur en 1847 y Littleton en 1881 inicia la fermentación a escala industrial [18]. Este producto se produce no

solo por rutas biotecnológicas sino también por rutas químicas, sin embargo, la principal desventaja es la obtención de mezclas racémicas de ácido *D* (-) y *L* (+) láctico. La producción biotecnológica está basada en la fermentación de sustratos ricos en carbohidratos por bacterias u hongos y tiene la ventaja de formar enantiómeros *D* (-) o *L* (+), óptimamente activos. Esta producción requiere los siguientes pasos [15], donde el último paso implica un trabajo sumamente importante debido a la complejidad del producto obtenido de la fermentación:

- i. Hidrólisis del sustrato hasta azúcares fermentables.
- ii. Fermentación de azúcares a ácido láctico.
- iii. Separación de biomasa y partículas sólidas del medio de fermentación.
- iv. Purificación del ácido láctico obtenido.

En este trabajo se pretende reflejar el potencial de la biomasa como materia prima para la obtención de productos químicos, ácido láctico en específico, proveniente de la ruta biotecnológica. De manera concreta, se aborda más adelante la optimización de distintos esquemas para purificación de ácido láctico, ya que la ruta biotecnológica de dicho producto requiere de una importante segunda etapa de proceso, además se implementan aspectos que incrementan la viabilidad económica, sustentable y segura del proceso.

## 1.3 Justificación

Debido a la demanda que tiene el ácido láctico y a sus múltiples aplicaciones, resulta relevante crear procesos sostenibles para la obtención de este producto. Ante esto surge la necesidad de desarrollar técnicas de producción que sean más eficientes, baratas, que sean amigables con el medio ambiente y seguras. Ya que como consecuencia al uso de rutas biotecnológicas para obtener ácido láctico en cualquiera de sus dos estereoisómeros, se requiere de una segunda etapa de separación después del caldo de fermentación, dichos caldos presentan subproductos que tendrán que ser retirados mediante técnicas prometedoras pues además, los caldos de fermentación comúnmente presentan una gran cantidad de agua lo cual aumenta la complejidad termodinámica por la formación de azeótropos, que para la separación constituye uno de los problemas técnicos y económicos más importantes y retadores de la industria de procesos químicos. La purificación del ácido láctico puede ser implementada en sistemas de destilación intensificados rentables como lo es la destilación reactiva o destilación reactiva térmicamente acoplada. Sin embargo, los esquemas intensificados son por lo general más complejos con respecto a sus contrapartes convencionales y tradicionales. Esto hace que el diseño y la optimización de este tipo de procesos sean más complicada y que sea imposible de abordar por técnicas tradicionales de diseño, por lo que resulta de suma importancia el estudio del diseño y la optimización simultánea de estos esquemas de procesos, teniendo en cuenta factores como el costo total (TAC), el impacto ambiental y la seguridad. Hasta el momento, no hay ningún trabajo reportado que haga el estudio de optimización simultánea costo, impacto ambiental y seguridad en el proceso de destilación reactiva para la purificación del ácido láctico.

## **1.4 Hipótesis**

La optimización de los parámetros de diseño y operación de los procesos intensificados (basados en destilación reactiva térmicamente acoplada) para la purificación de ácido láctico, darán como resultado sistemas económicos, sustentables y seguros.

## **1.5 Objetivos**

### **1.5.1 Objetivo general**

Optimizar teniendo como función multiobjetivo el costo, impacto ambiental y seguridad, de diferentes esquemas para purificación del ácido láctico, bajo la intensificación de procesos como la destilación reactiva, usando como algoritmo de optimización evolución diferencial con lista tabú (DETL).

### **1.5.2 Objetivos específicos**

- Diseñar diferentes sistemas de separación basados en procesos de intensificación como la destilación reactiva para la purificación de ácido láctico.

- Implementar el algoritmo multiobjetivo de evolución diferencial con lista tabú a diferentes sistemas de separación basados en intensificación de procesos como la destilación reactiva para la purificación de ácido láctico.
- Comparar los resultados de optimización, para los diferentes procesos basados en intensificación de procesos como la destilación reactiva, a fin de determinar cuál es el mejor proceso en cuanto a costo, impacto ambiental y seguridad.

# Capítulo 2

## Generalidades del ácido láctico

Este capítulo describe de forma general el ácido láctico, ya que es el producto que se estudia en este trabajo, se menciona la definición de éste, sus aplicaciones, mercado, cómo se produce y con qué materia prima, así como la importancia del ácido láctico en su forma levógira a partir de la ruta biotecnológica.

### 2.1 Ácido láctico

El ácido láctico (ácido 2-hidroxipropiónico) es un ácido orgánico producido por síntesis química y fermentación. Su molécula contiene un átomo de carbono asimétrico. Presenta isomería óptica: *L* (+) o *D* (-), aunque, es más común encontrarlo como mezcla racémica. A diferencia del isómero *D* (-), la configuración *L* (+) es metabolizada por el organismo humano [16]. Tanto las dos formas ópticamente activas como la forma racémica se encuentran en estado líquido, siendo incoloros y solubles en agua. En estado puro son sólidos altamente higroscópicos de punto de fusión bajo, el cual es difícil de determinar debido a la extrema dificultad de producir el ácido de forma anhidra; es por esta razón que se manejan rangos de 18-33°C. El punto de ebullición del producto anhidro está entre 125-140°C. Ambas formas isoméricas del ácido láctico pueden ser polimerizadas y se pueden producir polímeros con diferentes propiedades



dependiendo de la composición. Las propiedades fisicoquímicas del ácido láctico se muestran en la **Tabla 2.1** [17].

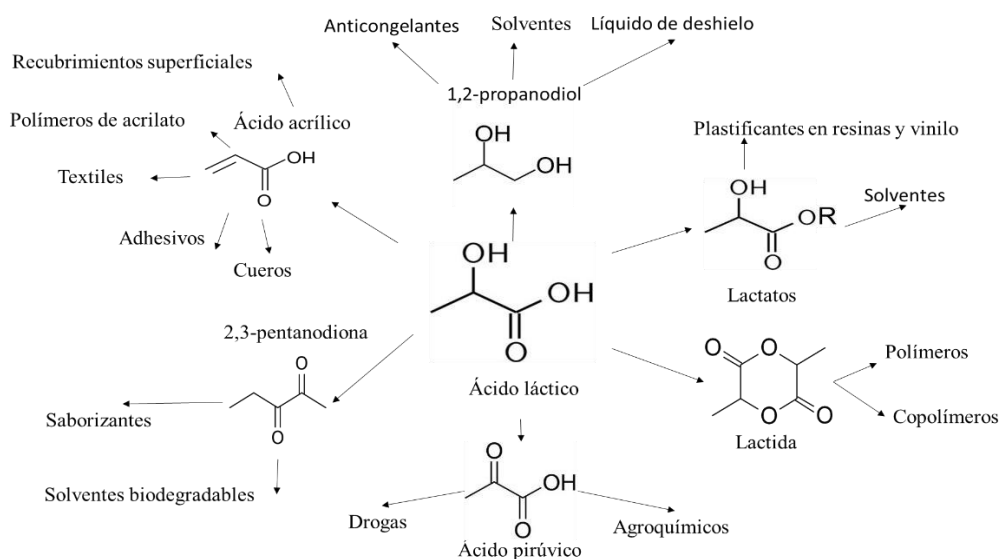
**Tabla 2.1.** Propiedades físico - químicas del ácido láctico [17].

<b>Fórmula</b>	<b><math>C_3H_6O_3</math></b>
Peso molecular	90.08
Punto de fusión <i>L</i> (+) y <i>D</i> (-)	52.8-54 °C
<i>DL</i> (Según su composición)	16.8- 33 °C
Punto de ebullición	125-140°C
<b><math>pK_a</math></b>	3.87 a 25°C

### 2.1.1 Aplicaciones

El ácido láctico es ampliamente utilizado en las industrias alimentaria, químicas, médica, farmacéutica y cosmética, incluyendo polímeros biodegradables. En la industria alimenticia se usa como acidulante y conservante. Las industrias químicas lo utilizan como solvente y como agente controlador de pH. En la industria de curtidos es utilizado para remojar los cueros y desencalarlos. En la producción de pinturas y resinas, puede ser utilizado como solvente biodegradable. En la industria farmacéutica, sus sales de hierro y calcio tienen un importante uso en la producción de medicamentos. En la industria textil ayuda en el teñido e impresión. En la agricultura se utiliza como acidulante [18], y en la industria de plásticos es utilizado como precursor del ácido poliláctico (PLA), un polímero biodegradable con interesantes usos en la industria y la medicina; se considera que ésta última es la principal aplicación del ácido y la causa por la cual ha aumentado considerablemente su demanda [19-25]. Algunos de los productos químicos Figura 2.1 más importantes para estas industrias son: la lactida, para el desarrollo de ácido poli láctico o polilactida y otros copolímeros. lactatos, se usan como excelentes solventes que podrían reemplazar los solventes tóxicos y halogenados, los ésteres de lactato también son utilizado como plastificantes en resinas de celulosa y vinilo y mejoran las propiedades detergentes de los tensioactivos iónicos. El 1,2-propanodiol es usado como solvente para la producción de resinas de poliéster insaturado, drogas, cosméticos, y alimentos, también se usa como líquido de deshielo y anticongelante. El ácido acrílico se usa para los bloques de

construcción, así como en recubrimientos superficiales, textiles, adhesivos, tratamiento de papel, cuero, fibras, detergentes. El 2,3-pentanediona, el cual tiene aplicaciones como agente saborizante, fotoiniciador y solvente biodegradable y es un intermedio útil para la síntesis de una variedad de productos etc. Y ácido pirúvico el cual es usado como precursores en la síntesis de drogas y agroquímicos [26].



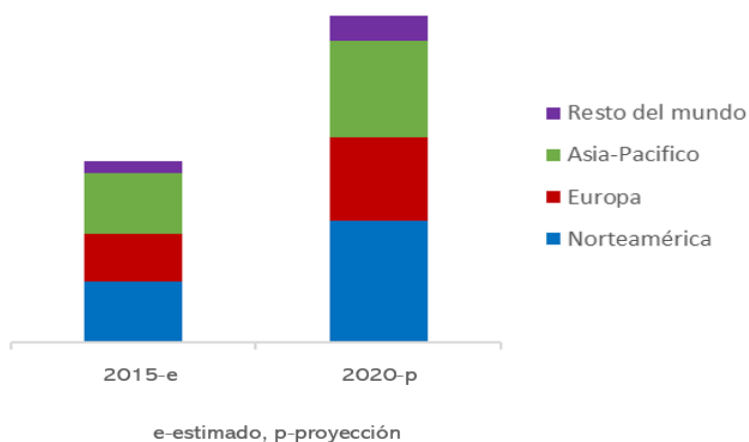
**Figura 2.1** Resumen de los químicos más importantes derivados del ácido láctico [26].

Las especificaciones de calidad del ácido láctico dependen del uso. Según la Sociedad Mexicana de Nutrición y Tecnología de los Alimentos, **2005**, la pureza requerida para la aplicación del ácido láctico es: para la industria alimentaria 80% pureza, farmacéutica 88% e industria 80%-90%. Se esperaba que la producción anual de ácido láctico excediera las 259.000 toneladas métricas para el 2015 [27].

## 2.1.2 Mercado

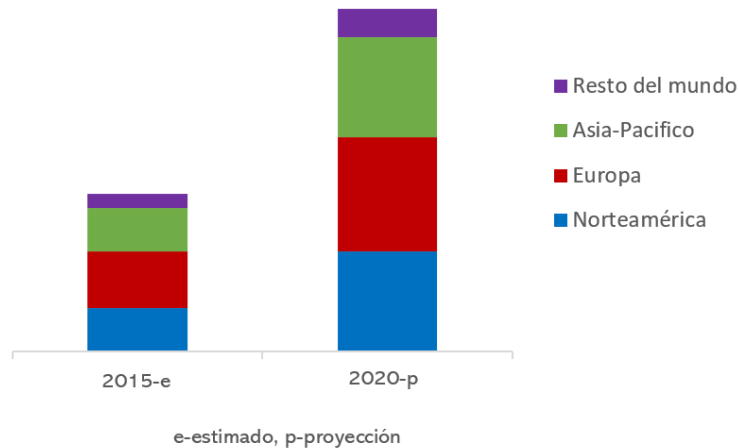
Como ya se mencionó, el mercado global de ácido láctico es testigo de un alto crecimiento, debido a la creciente demanda de sus aplicaciones de uso final. Las gráficas siguientes

demuestran el mercado global del ácido láctico y ácido poliláctico (*PLA*) en función de la aplicación y la región, lo que permitirá tener una idea clara del mercado predominante, para finalmente comparar el *PLA* con la aplicación del ácido láctico en distintos productos. Sobre la base de la aplicación para el mercado del ácido láctico se ha segmentado en polímeros biodegradables, alimentos y bebidas, productos farmacéuticos, productos para el cuidado personal y otros. El mercado del ácido poliláctico se ha segmentado en producción de envases, agricultura, automóviles, electrónica, textiles y otros. Cabe mencionar que el mercado en función de la aplicación y la región se manifiesta por medio de la **Tasa anual compuesta de crecimiento** (TCAC o también CAGR, *Compound Annual Growth Rate*, en inglés), ésta mide la tasa de retorno de una inversión, como un bono o fondos de inversión, durante un período de inversión de 5 ó 10 años. El valor CAGR también se denomina una tasa de retorno "suavizada" debido a que mide el crecimiento de una inversión como si hubiera aumentado a un ritmo constante de forma anual.



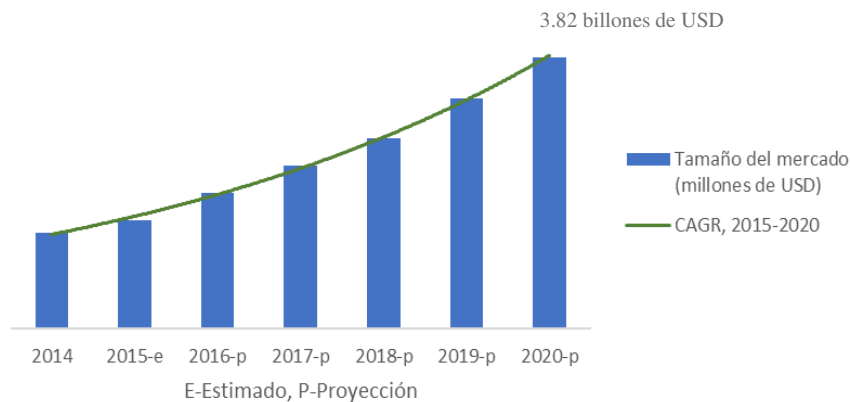
**Figura 2.1** Tamaño del mercado de ácido láctico, por región, 2015-2020 (millones de dólares) [28].

Se proyecta en la **Figura 2.1** que el mercado del ácido láctico alcance los 3.82 mil millones de dólares para 2020, con un crecimiento del 18.6% durante el período previsto. En 2015, se estima que el mercado está dominado por América del Norte, seguido por Europa. Se proyecta que el mercado de Asia y el Pacífico crecerá a la CAGR más alta, debido a la creciente demanda de ácido láctico en esta región.



**Figura 2.2** Tamaño del mercado del PLA, por región, 2015-2020 (millones de dólares) [28].

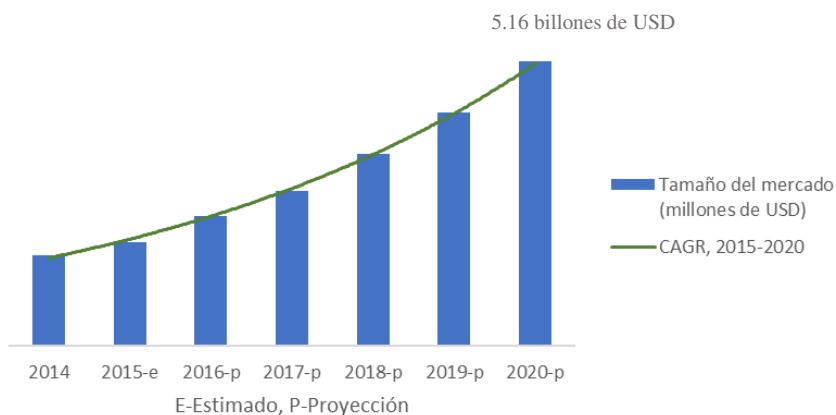
En el mercado del ácido poliláctico **Figura 2.2** se muestra que este alcance los USD 5.16 mil millones para 2020, con un crecimiento del 20.9% durante el período de pronóstico. En 2015, se estima que el mercado está dominado por Europa, seguido por América del Norte. Se proyecta que el mercado de Asia y el Pacífico crecerá a la CAGR más alta, debido a la creciente demanda de ácido poliláctico en esta región.



**Figura 2.3** Tamaño del mercado del Ácido Láctico, por región, 2015-2020 (millones de USD) [28].

Por otro lado, se estima en la **Figura 2.3** que el mercado de ácido láctico crecerá a una tasa compuesta anual de 18.6% a partir de 2015 para alcanzar los 3.82 billones de USD en el 2020. En 2015, este mercado está dominado por América del Norte, seguido por Europa. Se proyecta

que el mercado de Asia y el Pacífico crecerá a la CAGR más alta debido al gran uso en diversas aplicaciones industriales, como polímeros biodegradables, alimentos y bebidas, productos para el cuidado personal e industrias farmacéuticas.



**Figura 2.4** Tamaño del mercado del PLA, por región, 2015-2020 (millones de USD) [28].

La **Figura 2.4** que el mercado de ácido poliláctico crecerá a un **CAGR** de 20.9% desde 2015 hasta alcanzar los 5.16 billones de USD para 2020. En 2015, se estima que este mercado está dominado por Europa, seguido por América del Norte. Se proyecta que el mercado de Asia y el Pacífico crecerá a la **CAGR** más alta, debido a una mayor conciencia entre los consumidores y los fabricantes de plásticos con respecto al medio ambiente, junto con el apoyo de las legislaciones gubernamentales y el aumento de los desechos de vertederos en varias regiones.

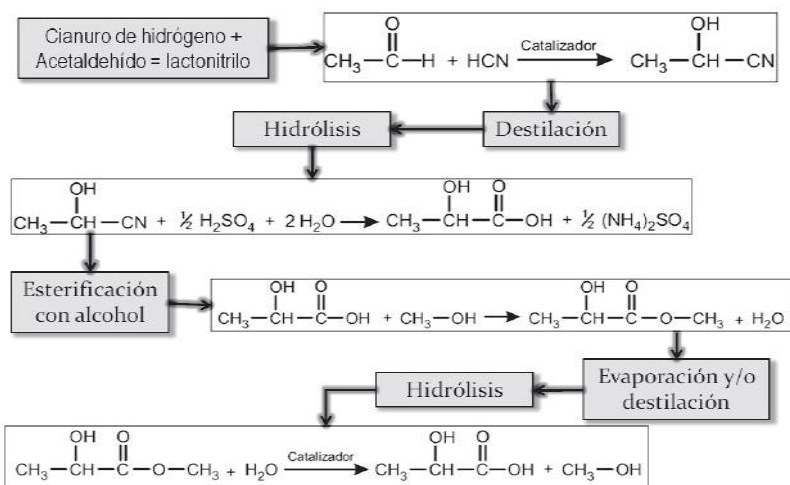
El mercado del ácido láctico y del ácido poliláctico es fragmentado y competitivo, con una gran cantidad de participantes que operan a nivel regional y local. Los principales actores en este mercado son BASF SE (Alemania), CSM NV (Holanda), The Dow Chemical Company (EE. UU.), Teijin Ltd. (Japón) y NatureWorks LLC (EE. UU.). Estos actores adoptaron las fusiones y adquisiciones, expansiones y acuerdos como sus estrategias clave [28].

### 2.1.3 Producción del ácido láctico y materia prima

Como ya se mencionó, el ácido láctico puede producirse por biotransformación (biorreacción) o síntesis química, sin embargo la demanda de este ácido ha aumentado con un incremento del 5 al 8% anual, especialmente debido al desarrollo de los polilactatos (PLA) el cual es obtenido por el enantiómero *L* (+) mediante la ruta biotecnológica y no por la ruta química donde se produce la mezcla racémica *L*(+) y *D* (-), siendo así que hoy en día solamente el ácido *L* (+) láctico es el de mayor importancia comercial [29].

### 2.1.3.1 Síntesis química

La síntesis química comercial (**Figura 2.5**) se lleva a cabo con la reacción en fase líquida y a presión atmosférica de cianuro de hidrógeno y acetaldehído, catalizada por una base, para formar **lactonitrilo**, el cual es recuperado por destilación e hidrolizado a ácido láctico utilizando HCl o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado para producir ácido láctico crudo y sal de amonio. El ácido láctico crudo es esterificado con metanol, produciendo lactato de metilo, para luego ser recuperado y purificado por destilación e hidrolizado con agua bajo un catalizador ácido para producir ácido láctico puro y reciclar el metanol. Este producto es un líquido incoloro, estable al calor y la principal desventaja que presenta este método es la obtención de mezclas racémicas de ácido *D* (-) y *L* (+) láctico [30].



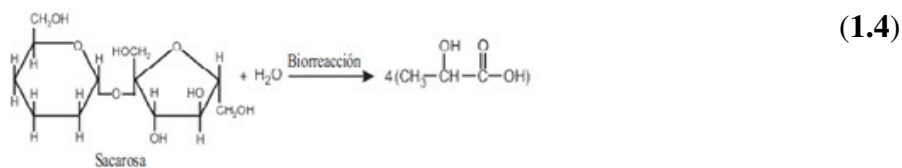
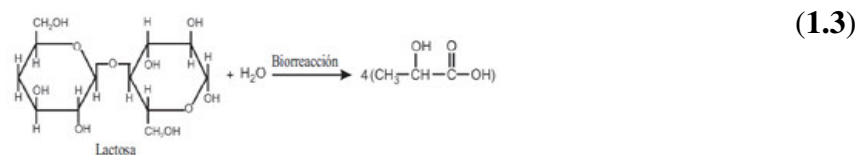
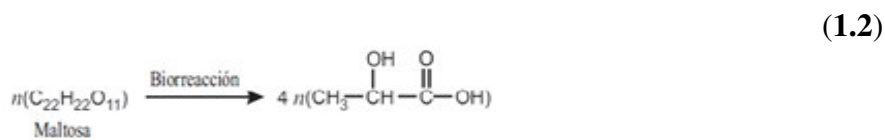
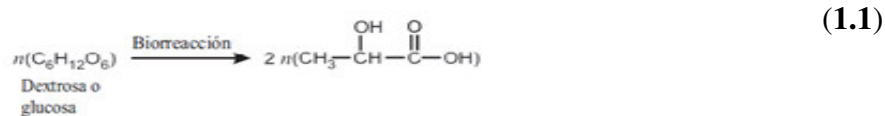
**Figura 2.5** Secuencia de producción de ácido láctico por síntesis química [29].

Así mismo, normalmente el ácido láctico obtenido de la síntesis química es barato, pero, requiere de caros y complejos procedimientos de obtención y separación para lograr la pureza deseada del producto final, así como costos significativos asociados con la disposición de los desechos de producción [31]. De tal manera que los problemas de alto costo de esta síntesis hacen que los procesos basados en fermentaciones sean la mejor opción para producir ácido láctico ya que la producción biotecnológica ofrece un gran número de ventajas como, el bajo número de sustratos, temperaturas de operación moderadas, y bajo consumo de energía [32].

### 2.1.3.2 Síntesis biotecnológica

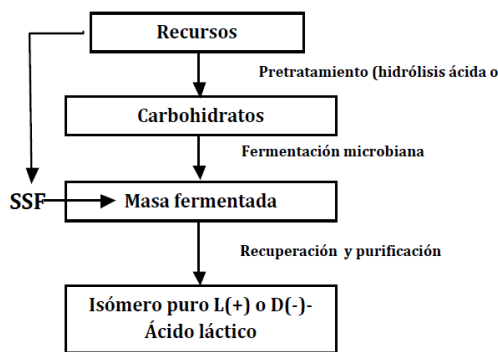
El ácido *L* (+) láctico es clasificado por la FDA (en inglés, *American Food and Drug Administration*) como una sustancia **GRAS** (en español, generalmente reconocido como seguro) para uso como aditivo alimenticio [33]. Los isómeros puros del ácido láctico pueden ser obtenidos por fermentación microbiana a partir de una fuente renovable. La producción biotecnológica está basada en la fermentación de sustratos ricos en carbohidratos **Figura 2.7** por medio de bacterias u hongos para formar los enantiómeros ópticamente activos y depende del tipo de microorganismo utilizado, la inmovilización o recirculación del microorganismo, el pH, la temperatura, la fuente de carbono, la fuente de nitrógeno, el método de fermentación empleado y la formación de los subproductos [34].

La forma más rentable de obtener el isómero *L* (+) es por medio de la glucólisis (transformación de carbohidratos o hidratos de carbono a ácidos. Las reacciones estequiométricas 2.1 a 2.4 son algunas de las involucradas en la biorreacción **Figura 2.6** [35].



**Figura 2.6** Algunas de las reacciones estequiométricas involucradas en la biorreacción de producción de L (+) [35].

Así que, dependiendo del tipo de carbohidrato, el proceso requerirá de una etapa que convierta las materias primas renovables a sustratos fermentables, sea ésta por degradación enzimática, química o por adaptación metabólica del microorganismo.



**Figura 2.7** Manufactura de ácido láctico por fermentación microbiana por simultánea sacarificación y fermentación (SSF).



Como se mencionó, mediante la fermentación y con una selección del microorganismo adecuado, es posible producir una determinada forma *D* (-) o *L* (+), según el uso posterior que se le quiera dar, principal razón por la que el 90% del ácido láctico producido en el mundo es elaborado por vía biotecnológica principalmente por la obtención del enantiómero *L* (+) [36-37]. Cabe destacar que las especies de los géneros *Aerococcus*, *Carnobacterium*; *Enterococcus*, *Vagococcus* y *Tetragenococcus* producen únicamente este isómero *L* (+) [38].

Por otra parte, la demanda del ácido láctico por la ruta biotecnológica ha incrementado particularmente en las industrias alimentarias, dado a la preferencia de productos de origen natural por parte de los consumidores, así como también en la industria de polímeros debido a la perspectiva de respeto al medio ambiente y por el uso de fuentes renovables en lugar de petroquímicos [27]. No obstante, la fermentación presenta algunos inconvenientes. Se producen subproductos no deseados, como el sulfato de calcio [39], entre otros ácidos orgánicos, después de la etapa de fermentación, por lo que se requiere la eliminación de estos subproductos. Derivando así principales dificultades como el alto costo de recuperación del producto y la naturaleza compleja del proceso biológico [40].

La fermentación biotecnológica es la que se establece en el proyecto, ya que el principal beneficio que tiene es producir uno de los dos enantiómeros como el *L* (+) que hoy en día tiene suma importancia para su producción.

Es muy importante mencionar que, para este trabajo, se usa un caldo de proveniente de la fermentación Tabla 2.1, ácido láctico, agua, y ácido succínico, el ácido succínico se usa como una impureza pesada representativa (subproducto no deseado) y se supone que está presente en la alimentación a una concentración de 5% en peso. Debido a que el ácido succínico tiene un punto de ebullición alto normal (317.85 ° C) y está presente en una pequeña cantidad, no afecta significativamente el equilibrio vapor-líquido de ninguna otra especie. Debido a que el ácido succínico solo pretende ser representativo de las impurezas pesadas y porque está presente en cantidades relativamente pequeñas, no se considera la esterificación del ácido succínico. Si se formaran ésteres succínicos, también se recogerían junto con la impureza pesada y se eliminarían del proceso [41].

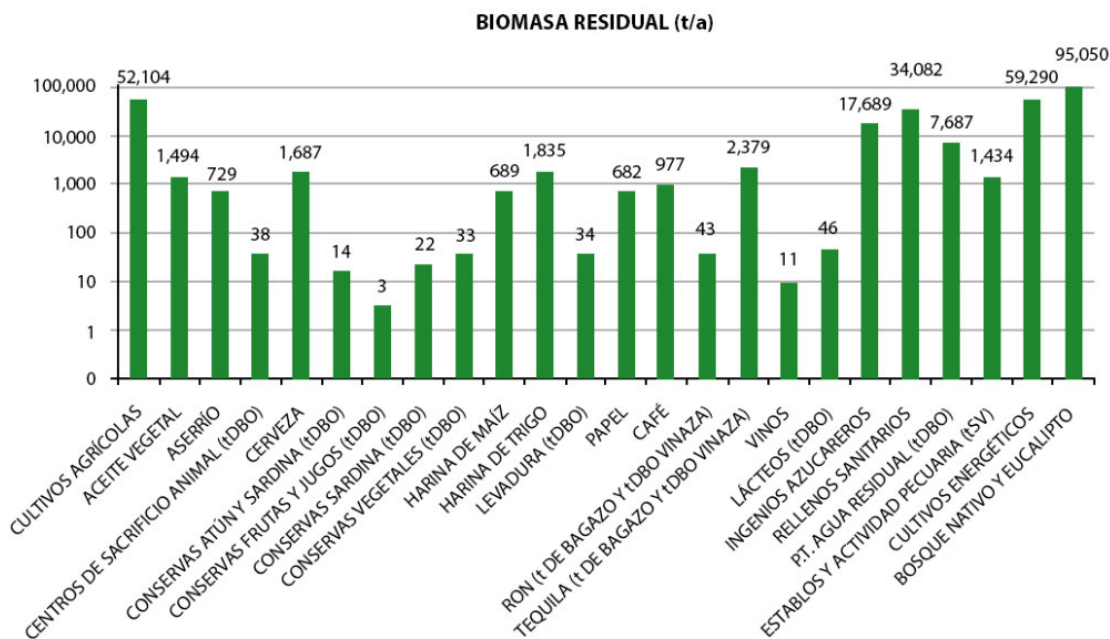
**Tabla 2.1** Caldo del fermentado del ácido láctico

Por ciento mol		
Ácido Láctico	Agua	Impurezas pesadas
8.4	90.5	1.1

### 2.1.3.3 Materia prima

En la producción biotecnológica de ácido láctico con bacterias o con hongos, se utilizan como sustratos, sacarosa proveniente de azúcar de caña y remolacha azucarera, lactosa proveniente de lactosuero y dextrosa procedente de almidón hidrolizado; la sacarosa refinada y glucosa son los más utilizados [42-43]. Debido a que el azúcar puro es de alto costo se han venido investigando otros sustratos para disminuirlos costos de producción como los sustratos no puros como: mazorcas del maíz, residuos de madera, melazas de caña y remolacha, vinazas, fibras de alfalfa, permeado de lactosuero, almidón de yuca, paja de trigo y residuos de patata adicionados de residuos generados en el proceso de producción de concentrados para alimentación animal, jugos verdes y pardos, salvado de trigo, harina de trigo hidrolizada, cebada, residuos de cuernos de carneros, jugos. Referente a los microorganismos utilizados, en la mayoría de los casos, las cepas que dan altas concentraciones y rendimientos dan altas productividades [44].

México por ejemplo posee una gran variedad de biomasa que puede ser aprovechada para crear no solo energía si no también productos químicos, pues según la Secretaria de Energía, la biomasa residual generada en nuestro territorio estimada fue de aproximadamente 278 millones de toneladas de residuos sólidos. El potencial energético estimado para esta cantidad de residuos es de aproximadamente 2,980 PJ. El 58% del potencial proviene de los bosques y el 27% de los residuos agrícolas y forestales [45]. La Figura 2.8 muestra algunos tipos de biomasa que pueden ser útiles para producir ácido láctico, por ejemplo, la proveniente de los cultivos agrícolas, las harinas de trigo, de ingenios azucareros.



**Figura 2.8** Biomasa residual en México [45].

Sin embargo, la agricultura en México puede intensificar su uso mediante la adhesión de tierras hasta donde la frontera agrícola lo permite y el incremento de rendimientos en suelos ya dedicados a la producción a partir de la incorporación de tecnología o su restauración. Pues, de la superficie agrícola total, donde la modalidad de riego abarca 20.3% (5.5 millones) y la de temporal, 79.7% (21.9 millones), solo se alcanzan a sembrar 22 millones. De la superficie sembrada, 72% corresponde a cultivos anuales o cíclicos y 28%, a perennes. De los cíclicos, 76% son del de primavera/verano y 24%, de otoño/invierno. Seis cultivos ocupan 58% de la superficie sembrada: maíz grano blanco, 6.7 millones; sorgo grano, 2.2 millones; frijol, 1.9 millones; y café, caña de azúcar y trigo grano, 762 mil, 752 mil y 695 mil hectáreas, respectivamente [46]. Ya para el 2017, el cultivo de caña de azúcar registró el mayor volumen de producción a cielo abierto con 56.4 millones de toneladas y el trigo tan solo un 3.2 millones de toneladas [47]. Cabe mencionar que el cultivo de la caña de azúcar corresponde a un cultivo a perennes y el trigo es cultivado en otoño-invierno por mencionar algunos cultivos de mayor

producción. Dicha materia prima puede ser usado como precursor de nuevos productos sin embargo la caña de azúcar resultaría hasta el momento ser una materia prima prometedora.

Gracias a los beneficios y la abundancia de la biomasa, en este proyecto se plantea el análisis de producción del ácido láctico en su etapa de purificación. Ya que, tras la fermentación se tiene lugar a un proceso purificación del ácido láctico pues con el uso de biomasa por medio de rutas biológicas se obtienen subproductos no deseados en presencia de una gran cantidad de agua, que requieren ser removidos por técnicas adecuadas. Así mismo en el siguiente capítulo se muestran algunas técnicas para la purificación del ácido láctico, así como la técnica implementada en el análisis del proyecto y sus razones.

## Capítulo 3

# Técnicas de recuperación y purificación para el ácido láctico

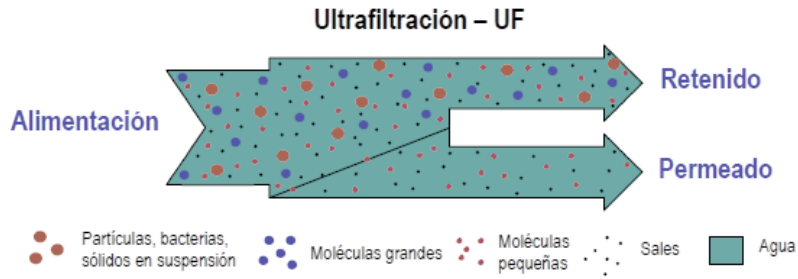
Hay pocos casos exitosos en la producción comercial a gran escala de ácido láctico. Las principales dificultades para esta situación son el alto costo de recuperación del producto y la naturaleza compleja del proceso biológico [48]. Y con el fin de reducir el costo, muchos estudios sobre la separación del ácido láctico se han llevado a cabo utilizando diferentes técnicas de separación, tales como extracción reactiva [49], separación de membrana [50], intercambio iónico [51], electrodiálisis [52], destilación de reacción química [53] y ósmosis inversa [54]. En la actualidad se han hecho algunos progresos a estas técnicas en las últimas décadas, pues en su mayoría se necesitan más mejoras para cumplir con los requisitos de la producción en gran volumen de ácido láctico [55]. Tras varias investigaciones, la destilación reactiva propone la capacidad de manejar grandes capacidades de materias primas y lograr una alta recuperación de ácido láctico comparado con los métodos ya mencionados en la sección anterior [56]. Todas las técnicas se describen brevemente más adelante, así como sus ventajas y desventajas sobre la producción del ácido láctico.

## **3.1 Procesos de separación por membrana (ultrafiltración, ósmosis inversa y electrodiálisis)**

Las membranas son fases intermedias que separan dos fases y/o actúan como una barrera activa o pasiva en el transporte de materia entre fases. Básicamente, es una capa delgada que puede separar materiales en función de sus propiedades físicas y químicas cuando una fuerza impulsora, ya sea un gradiente de potencial químico o potencial eléctrico, se aplican a través de la membrana. Por mencionar algunos de los procesos más importantes a través de membranas son:

### **3.1.1 Ultrafiltración**

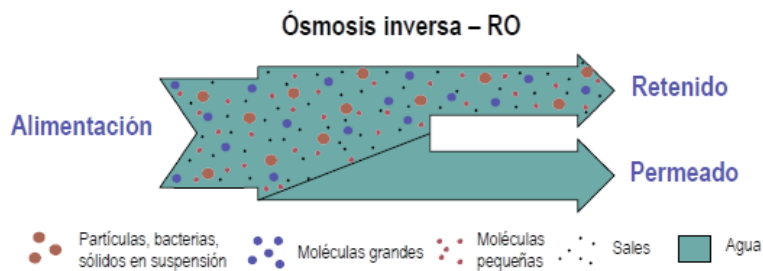
La ultrafiltración se utiliza para retener moléculas de relativo gran tamaño en un rango entre 2 y 100 nm, como por ejemplo proteínas, polímeros o partículas coloidales y emulsiones, aplicando presiones comprendidas entre 1 y 10 bar **Figura 3.2**. Las moléculas pequeñas tales como sales y disolventes o solutos de bajo peso molecular pueden pasar libremente a través de la membrana. Al igual que en microfiltración, las membranas de ultrafiltración pueden estar fabricadas tanto de polímeros como de materiales inorgánicos. La ultrafiltración tiene muchas aplicaciones como etapa de concentración y purificación en la industria láctea (leche, lactosuero, queso) y alimentaria (almidón, proteínas), así como en metalurgia, industria textil (recuperación de tintes) y del automóvil (recuperación de pinturas) y tratamiento de aguas residuales.



**Figura 3.2** Esquema general de un proceso de ultrafiltración.

### 3.1.2 Ósmosis inversa

La ósmosis inversa permite retener moléculas de bajo peso molecular, tales como las sales. La retención de disolventes orgánicos generalmente no es alta debido a que se disuelven en la membrana. La resistencia de ésta es mayor que en la nanofiltración, lo que implica que el flujo, para una presión determinada, es siempre menor. Las presiones que se aplican son del orden de 10 a 50 bar. Se utilizan membranas tanto asimétricas como compuestas, siendo los materiales más comunes triacetato de celulosa, poliamidas aromáticas y polibenzimidazoles. Su mayor campo de aplicación está en la desalinización de agua de mar, producción de agua ultrapura, concentración de zumos, azúcares y leche en la industria alimentaria y tratamiento de aguas residuales. **La Figura 3.3** muestra un esquema general de un proceso de ósmosis inversa [57-61].



**Figura 3.3** Esquema general de un proceso de ósmosis inversa.

En general una membrana debe de cumplir ciertos aspectos, pues una alta selectividad está relacionada con propiedades de la membrana, tales como poros pequeños y la resistencia hidráulica de alta o baja permeabilidad, la cual puede verse comprometida por una distribución de tamaño de poro amplio, debido a que la permeabilidad aumenta al aumentar la densidad de los poros. Por otra parte, la resistencia de la membrana, en general, es directamente proporcional a su espesor. Por lo tanto, una buena membrana debe tener una estrecha gama de tamaños de poros, una alta porosidad, y una capa delgada de material.

Es importante destacar que se obtiene altas purzas con el uso de estas técnicas, sin embargo se presentan los siguientes problemas que deben de ser tomados en cuenta para la selección de la técnica adecuada para nuestro proceso; las membranas no son adecuadas para una gran cantidad de materia prima, la eficiencia disminuye en paralelo con una caída en el rendimiento de la membrana , como ya se mencionó son muy eficaces, pero a concentraciones intermedias, los equipos tienen costos elevados ya que requieren el uso de altas presiones para conseguir la filtración a través de la membrana, presentan bajo rendimiento y muy importante, no son tan presentes en el mercado como otras técnicas de purificación.

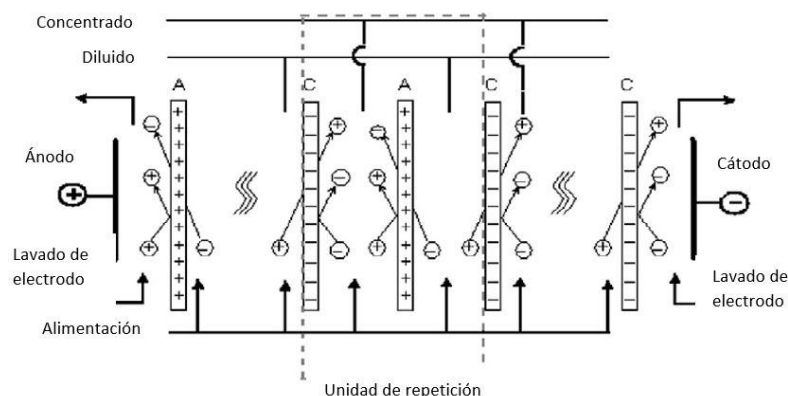
### **3.1.3 Electrodialisis**

La electrodiálisis convencional, es una tecnología de separación por membrana en la cual los iones son transportados a través de una membrana de intercambio iónico de una solución a otra, bajo la influencia de un potencial eléctrico [62]. Ésta puede utilizarse simultáneamente a la fermentación empleando un sistema de recirculación. En este caso de separación del ácido láctico, el método permite separar el ácido a medida que se produce, eliminando la necesidad de agregar agentes neutralizantes. La concentración de ácido en el medio de cultivo por este sistema permanece en niveles muy bajos, por lo cual se ha evaluado una modificación al mismo que emplea la electrodiálisis periódica acoplada a un sistema de control de pH, lo que hace que se aumente la concentración de lactato en el medio y se disminuyan los tiempos de fermentación



[63]. Con este mismo método, lograron aumentar la productividad 1.5 veces, comparado con la electrodiálisis convencional [64].

El principio de la electrodiálisis convencional se ilustra en la **Figura 3.4** que muestra una serie de membranas de intercambio aniónico y catiónico dispuestas en un patrón alternativo entre dos electrodos. Las membranas de intercambio catiónico y aniónico están separadas por una junta espaciadora y forman células individuales. Si se bombea una solución de electrolito a través de estas células y se establece un potencial eléctrico entre los electrodos, los cationes migran hacia el cátodo. Pasan a través de la membrana de intercambio catiónico, pero son retenidos por la membrana de intercambio aniónico. Del mismo modo, los aniones migran hacia el ánodo y pasan a través de la membrana de intercambio aniónico, pero son retenidos por la membrana de intercambio catiónico. El resultado general es que un electrolito, es decir, una sal o un ácido o una base se concentra en compartimentos alternativos, mientras que las otras soluciones están agotadas de componentes iónicos. Una membrana de intercambio catiónico, una célula que contiene concentrado, una membrana de intercambio aniónico y una célula que contiene un diluido se denominan un par de células. En una pila de electrodiálisis de tamaño industrial, se disponen de 100 a 200 pares de células entre los electrodos. En las aplicaciones prácticas [65] se utilizan diversas construcciones de espaciador y pila, como el llamado flujo de hojas o el diseño de pila de flujo tortuoso.

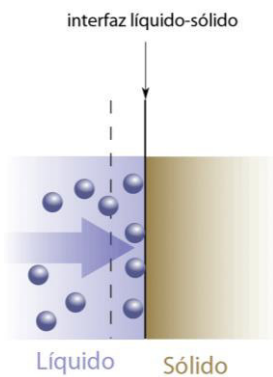


**Figura 3.4.** Ilustración esquemática del diagrama del principio de la electrodiálisis.

Como ya se mencionó, la electrodiálisis es una técnica con muy buenos rendimientos y en específico para la separación de ácido láctico, sin embargo, para esto se requiere la cantidad de sales a eliminar sea elevada, así mismo, el costo de los equipos es muy alto y son tecnológicamente sofisticados por lo que no son muy comunes en el mercado, además que el intercambio iónico es poco adecuado para altas concentraciones de pureza [66].

## 3.2 Adsorción

La adsorción consiste en poner en contacto un fluido (líquido o gas) con un sólido, el adsorbente. Uno o más componentes del fluido son atraídos a la superficie del adsorbente. Esos componentes se pueden separar de otros que son menos atraídos a la superficie del adsorbente. La adsorción **Figura 3.5** es de uso común para limpiar fluidos, eliminando componentes de los mismos o para recuperar componentes [67].



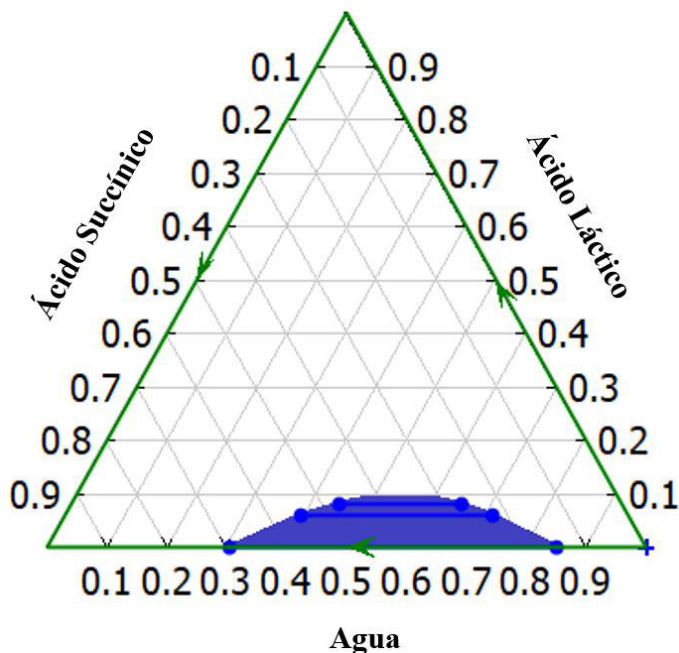
**Figura 3.5** Adsorción

Esta técnica de purificación tiene varios problemas, incluida la selectividad de partículas, la baja capacidad de adsorción y la regeneración, así como una baja recuperación de ácido láctico [55].

De manera general en los procesos de producción de ácido láctico, el desarrollo de un método eficaz de separación y purificación del ácido a partir del caldo de fermentación es en extremo

importante para la viabilidad económica y en resumen todos estos procesos resultan en baja recuperación de ácido láctico y tienen las siguientes limitaciones: requieren grandes cantidades de solvente, purzas difíciles de alcanzar, grandes cantidades de materia prima para obtener un alto rendimiento, bajas capacidades de adsorción y lo más importante es que éstos son utilizados y encontrados comúnmente a nivel planta piloto o a escala por lo que no son utilizados a nivel industrial por los grandes volúmenes de equipos que se requiere.

Por lo anterior, una posible y fácil vía para la recuperación y separación en este trabajo, podría ser la destilación ordinaria. Sin embargo, aunque la diferencia entre el punto de ebullición del ácido láctico y el agua es relativamente grande, es casi imposible obtener ácido láctico puro cristalino con esta técnica. Esto se debe a que el ácido láctico tiene una alta afinidad por el agua y un dímero de lactato se forma cuando las concentraciones de ácido láctico son suficientemente altas. Además, en la **Figura 3.6** se observa que es difícil la separación de la mezcla pues las concentraciones de estos componentes provenientes de la fermentación mediante la destilación ordinaria pueden llegar a situarse cerca de la curva binodal lo que hace que las columnas de destilación sean no rentables, pues se necesitarían columnas grandes para su separación si este fuera el caso.



**Figura 3.6** Diagrama ternario ácido láctico, agua y ácido succínico (Presión=2 atm, fracción másica).

Ante las desventajas que ocasionan estas técnicas convencionales, hoy en día se ha optado por el desarrollo de equipos novedosos, en donde la miniaturización y la multifuncionalidad son objetivos fundamentales (Intensificación del proceso).

### **3.3 Intensificación de procesos**

Existe una gran variedad de definiciones para la Intensificación de Procesos (IP) y el concepto ha evolucionado a lo largo de los años, desde la miniaturización de unidades hasta enfoques integrados para la mejora de procesos. El IP puede definirse en términos de reducción del proceso, como una "estrategia para reducir el tamaño de una planta química necesaria para lograr un objetivo de producción dado" [68]. En términos de innovación, como "un enfoque integrado para innovación de procesos y productos en investigación y desarrollo químicos" [69]. Otros definen IP, como un proceso que se distingue por cinco características: tamaño reducido del equipo, mayor rendimiento del proceso, reducción del inventario de equipos, disminución del uso de servicios públicos y materias primas, y aumento de la eficiencia de los equipos de proceso [70].

PI se basa en el desarrollo de nuevos conceptos, incluida la síntesis de etapas de proceso innovadoras y el diseño de equipos novedosos. Para identificar claramente los fundamentos de PI, se establecieron cuatro principios generales de IP [71]:

1. Maximizar la efectividad de los eventos intra e intermoleculares.
2. Darle a cada molécula la misma experiencia de procesamiento.
3. Optimizar las fuerzas impulsoras en cada escala y maximice el área de superficie específica a la que se aplican estas fuerzas.
4. Maximizar los efectos sinérgicos de los procesos parciales.

Además, existe una gran variedad de sistemas multifuncionales que, en comparación con los utilizados tradicionalmente, se espera que mejoren sustancialmente el rendimiento del proceso en términos de tiempo de procesamiento, requisitos de energía o selectividad del proceso. Por ejemplo, la implementación de columnas de destilación integradas con calor interno y sistemas de destilación acoplados térmicamente permiten un alto ahorro de energía en comparación con las columnas de destilación convencionales [72]. Los estudios de sistemas de destilación acoplados térmicamente comenzaron a mediados del siglo pasado debido a las grandes cantidades de energía que consumían las industrias lo cual se veía ilustrado en los altos costos energéticos, comenzaron a proponerse sistemas de secuencias de destilación no convencionales con acoplamientos térmicos, entendiendo por acoplamiento a todos aquellos sistemas que presentan múltiples alimentaciones o salidas laterales, y/o intercambiadores de calor intermedios. Sin embargo, el estudio de estos arreglos comenzó hace apenas tres décadas, durante las cuales se ha realizado la mayoría de las investigaciones existentes sobre estos novedosos sistemas [134]. A la fecha diversos autores han reportado procesos intensificados para generar ahorros energéticos, los cuales incluyen a los sistemas térmicamente acoplados [79-80] y las columnas de pared divisoria con acoplamiento térmico [72-80].

Otros sistemas de intensificados como los reactores multifuncionales y multifásicos que pueden incorporar, no solo reacción y transferencia de calor, sino también transición de fase o separación, ofrecen condiciones ventajosas para sistemas reactivos complejos [81]. La destilación extractiva, técnica tiene la aplicación en la separación de componentes que contienen uno o más grupos funcionales. La destilación reactiva, una tecnología que incorpora tanto la separación de fases como la reacción química en una sola columna, es, hasta ahora, la aplicación industrial más importante de IP [82]. Otros sistemas híbridos por mencionar alguno, como la extracción reactiva, en donde la reacción aumenta la capacidad del solvente, son solo algunos ejemplos de tecnologías intensificadas que pueden transformar drásticamente los desafíos en la ingeniería de procesos en los próximos años [83].

### 3.3.1 Destilación extractiva

La destilación extractiva es un método de separación de azeótropos binarios de mínimo punto de ebullición, y ocurre en presencia de una sustancia de alto punto de ebullición, llamada solvente, la cual es completamente miscible con los componentes de la mezcla binaria en todas las proporciones y no forma azeótropos adicionales. Cabe mencionar que esta técnica tiene la aplicación en la separación de componentes que contienen uno o más grupos funcionales, pero es costosa para la separación de estereoisómeros, series homólogas o isómeros estructurales, como en este caso el ácido láctico en cualquiera de sus formas. En esta técnica, el solvente se adiciona a la mezcla azeotrópica de alimentación para alterar las volatilidades relativas de los componentes de la mezcla; debido a su baja volatilidad éste tiende a permanecer en la fase líquida, razón por la cual se alimentan una de las etapas superiores para que su efecto sea aprovechado a lo largo de toda la columna. [84].

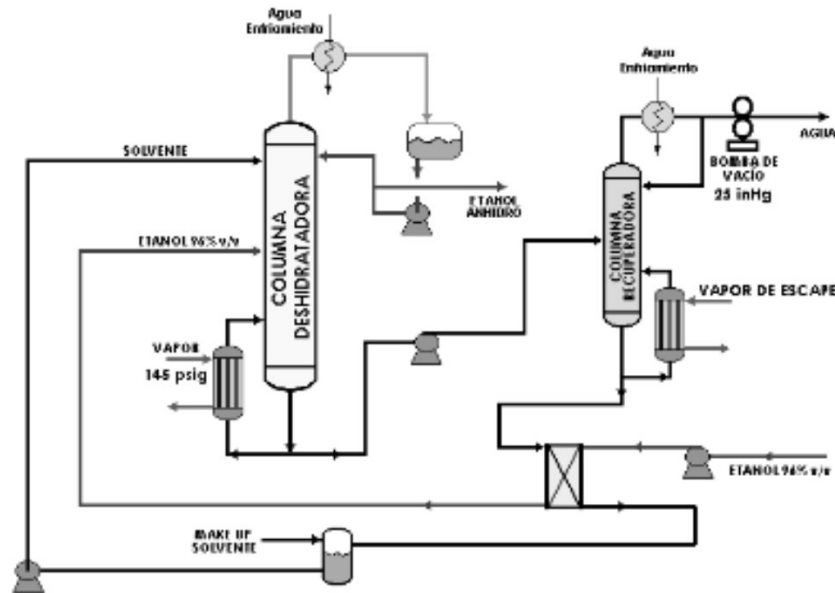


Figura 3.1 Diagrama esquemático de la destilación extractiva con solvente [85].

De manera general, la **Figura 3.1** es un esquema típico de un proceso de destilación extractiva, que utiliza solvente como agente de separación, el equipo consta de una columna extractiva con doble alimentación y una columna de recuperación de solvente, a la que se implementa un

sistema de vacío debido al alto punto de ebullición del solvente a recuperar. El alimento es una mezcla de los componentes A y B a separar, los cuales pueden formar un azeótropo de mínimo punto de ebullición o tener una baja volatilidad relativa. El solvente se adiciona a la columna de destilación extractiva en las etapas superiores, cerca del condensador y por encima de la etapa de entrada del alimento. Uno de los componentes, B (que no necesariamente es el más volátil), se recoge en la corriente de destilado con alta pureza. El producto de fondos de la columna, el componente A y el solvente, se envía a la columna de recuperación, cuyo destilado es el componente puro, y por el fondo se obtiene el solvente, que se recircula a la columna extractiva [85].

Es importante mencionar que la extracción con solvente comparado con técnicas de adsorción, precipitación o filtración por membranas, el método de extracción por solventes con componentes organofosforados, aminas terciarias o amonios cuaternarios; es más selectivo y favorece la eficiencia del proceso y la pureza del producto obtenido [86]. Sin embargo, los solventes orgánicos plantean dos problemas: son tóxicos para los microorganismos y el pH óptimo de la extracción y de la fermentación no coinciden, por lo que podemos visualizar en esta técnica, problemas para la separación del ácido láctico por la complejidad del proceso, no obstante para este problema, se ha propuesto el uso de membranas poliméricas de triacetato de celulosa con sales de amonio cuaternario como fase móvil y o-nitrofeniloctil-eter como plastificante, para la separación in situ de ácido láctico [87].

A pesar de las ventajas de la destilación extractiva sobre otras técnicas esta técnica presenta las siguientes desventajas que deberán ser consideradas para la separación del ácido láctico; una amplia área de intercambio es necesaria para una separación eficiente, lo que requiere equipo costoso. Requiere una cantidad relativamente grande de solvente y es difícil obtener ácido láctico de alta pureza. La extracción con solvente genera otros problemas importantes como en cualquier proceso de extracción, la recuperación del solvente y la recuperación del producto en la forma deseada. Además, es costosa para la separación de estereoisómeros, series homólogas o isómeros estructurales, en este caso la purificación del ácido láctico en una de sus formas [88].

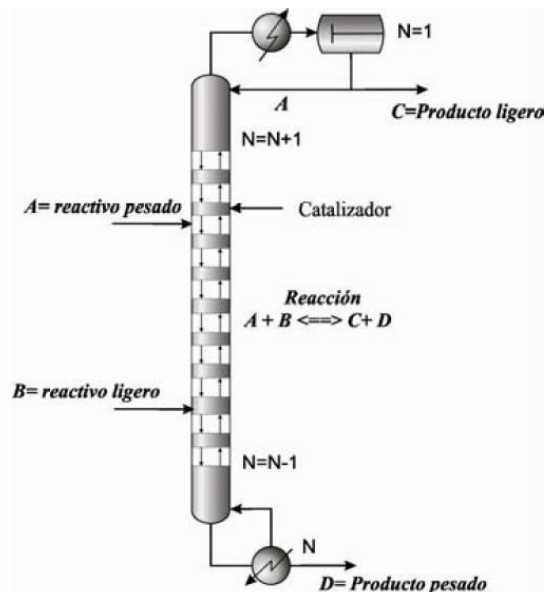
### 3.3.2 Destilación reactiva

Uno de los primeros procesos reportados en lo que se usó la destilación reactiva, fue el proceso de la compañía DuPont, en el cual se hacía reaccionar dimetil tereftalato con etilenglicol en una columna de destilación reactiva, para producir, metanol y etilen tereftalato. Los reactivos eran alimentados en la zona media de la columna de destilación donde una reacción reversible es llevada a cabo. El más volátil de los productos (metanol) era removido en el domo de la columna, mientras que el más pesado (etilen tereftalato) es removido por los fondos de la columna. Siendo un proceso que ofreció distintas ventajas sobre el proceso convencional.

La destilación reactiva que tiene como ventajas, la capacidad de manejar grandes capacidades de materias primas y lograr una alta recuperación de ácido láctico comparado con los métodos ya mencionados en la sección anterior [89]. Es un excelente ejemplo de innovación e intensificación de procesos. Ya que en una planta química convencional hay secciones de reacción y separación. Estas tienen sus propios recipientes y equipos, y a menudo están unidos entre sí por corrientes de material o energía reciclada. La destilación reactiva en cambio es un proceso combinado, en el cual la reacción química y la destilación se llevan a cabo en una sola unidad de proceso el proceso convencional [90].

Como consecuencia en una columna de destilación reactiva se encuentran interactuando de manera compleja el equilibrio físico, la transferencia de masa entre el líquido y vapor, la difusión dentro del catalizador (cuando el proceso es catalizado de forma heterogénea) y la cinética química. En la **Figura 3.7** se puede observar cómo en fase líquida sobre los platos o el empaque de una etapa reactiva se está llevando a cabo la reacción y destilación simultáneamente. Para efectos de diseño, los platos dentro de esta sección se denominan etapas reactivas. En las secciones no reactivas, solamente sucede la destilación, y los platos dentro de ella, se denominan etapas no reactivas.





**Figura 3.7.** Columna de destilación reactiva.

El desarrollo de la reacción con separación en una sola unidad de proceso ofrece distintas ventajas sobre la configuración convencional, ya que reduce costos de capital y operación, así como un menor impacto ambiental, pues ocasiona la reducción significativa en número de equipos y energía, además de aumentar la conversión de los reactantes y la selectividad [90]. Esta técnica implica numerosas ventajas que surgen de la interacción sinérgica de las operaciones unitarias en una sola unidad sobre la operación secuencial convencional de un reactor seguida de una columna de destilación incluyen superar las limitaciones termodinámicas de las reacciones químicas, mejorando la selectividad a través de eliminación de productos de la zona de reacción para limitar la conversión secundaria, "reaccionando" a los azeótropos presentes en la destilación convencional, utilizando el calor exotérmico de reacción para la vaporización y evitando la formación de puntos calientes.

Una ventaja inherente importante de la destilación reactiva es la característica de producción y remoción simultánea de los productos. Para reacciones químicas reversibles, la remoción de los productos permite que la dirección de la reacción que predomine sea hacia adelante e

incremente la producción de estos. Por lo que las volatilidades relativas de los reactivos y los productos debieran ser de forma tal que los productos puedan ser rápida y fácilmente removidos de la región en la columna donde la reacción está ocurriendo y que los reactivos no sean perdidos en esta región.

Como ya se mencionó, esta tecnología es apropiada para sistemas reactivos que pueden alcanzar conversiones aceptables en su fase líquida. Es por ello, que en base al sistema reactivo se clasifican dos tipos principales de columnas de destilación reactiva:

1. Columna de destilación reactiva cinéticamente controladas: donde se descarta la ocurrencia del equilibrio químico incluyendo una expresión cinética apropiada, pero se mantiene vigente el criterio de que el equilibrio físico se logra completamente, o las desviaciones de él se miden por medio un factor de eficiencia.
2. Columna de destilación reactiva sujeta al equilibrio fisicoquímico. Se supone idealmente que el sistema, independientemente del tiempo, alcanza plenamente el equilibrio fisicoquímico.

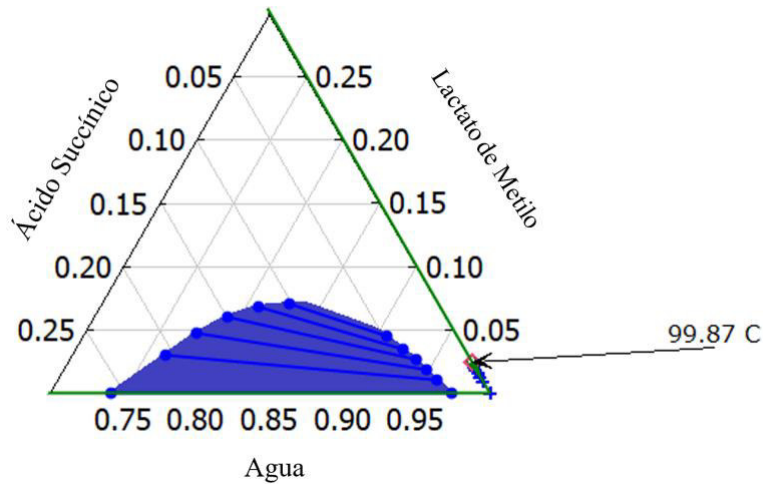
En la columna de destilación reactiva cinéticamente controlada cada etapa reactiva depende no sólo de las condiciones de temperatura, presión y composición, como en el caso de las columnas de destilación reactivas sujetas al equilibrio fisicoquímico, sino, además, de la configuración del medio en el que la reacción se desarrolla. Si la reacción es homogénea, la cantidad del líquido presente en cada etapa reactiva será determinante, si es heterogénea, la generación dependerá de la cantidad de catalizador sólido (además de sus características) presente en la columna. Como consecuencia, el diseño de una columna de destilación reactiva controlada cinéticamente involucra un parámetro adicional el cual se denomina “Holdup” o retención. [91].

Como se observa las deficiencias de la destilación reactiva incluyen una mayor complejidad en el diseño y el control del proceso, que a menudo involucra múltiples estados estacionarios y una alta no linealidad debido a la fuerte interacción entre las variables del proceso que esta requiere, como una columna de destilación reactiva. Pues, además, la ventana operativa de los

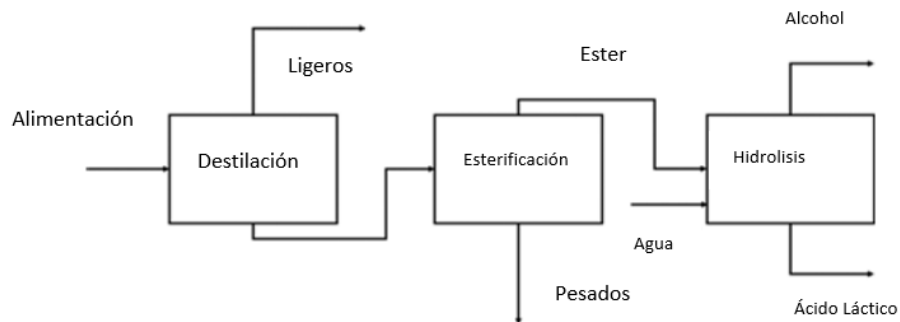
procesos de destilación reactiva debe ser compatible con la estabilidad térmica del catalizador para garantizar una larga vida útil del catalizador. Obteniendo una importante limitación de la destilación reactiva, como es la necesidad de empatar la temperatura favorable para la reacción y la temperatura favorable para la separación. Porque ambas operaciones ocurren en un mismo recipiente, operando a una sola presión, por lo que las temperaturas en la columna son un ajuste entre el equilibrio líquido-vapor y la composición de los platos. Si estas temperaturas son bajas producen velocidades específicas de reacción bajas para la reacción cinética involucrada, y pueden requerir grandes cantidades de catalizador. Si estas temperaturas son muy altas corresponden a constantes de equilibrio muy pequeñas (como puede ocurrir con reacciones reversibles exotérmicas), esto dificultaría alcanzar la conversión deseada, y también podría promover reacciones indeseables [92].

La destilación reactiva también requiere un importante esfuerzo de investigación y desarrollo para desarrollar y escalar con éxito un proceso prometedor. Los procesos de destilación reactiva aplicados industrialmente son bastante limitados en la actualidad, especialmente en comparación con las aplicaciones potenciales. No obstante, las ventajas de esta técnica sobre la purificación del ácido láctico hacen que sea aplicada en este trabajo.

Como se observó en las técnicas de purificación del presente capítulo el ácido succínico no se puede separar fácilmente del ácido láctico por destilación ordinaria, pero sí puede separarse del metil lactato con destilación reactiva **Figura 3.8**, ya que se podrá separar la máxima cantidad de agua y el ácido succínico del lactato de metilo sin llegar a la curva binodal, entonces la estrategia con el uso de destilación reactiva consiste: el ácido láctico se hace reaccionar con metanol y se produce metil lactato. El metil lactato se puede purificar más fácilmente por destilación. Luego, el lactato de metilo se envía a una columna reactiva y se recupera el ácido láctico por la reacción de hidrólisis. El método es descrito por el bloque de la (**Figura 3.9**). Además, en la columna de hidrólisis ya no se encuentra mucha agua lo cual hace que la separación del metil lactato y del ácido succínico (representación de subproductos orgánicos) sea más sencillo.



**Figura 3.8.** Diagrama ternario agua, lactato de metilo y ácido succínico (Presión=atm, fracción másica).



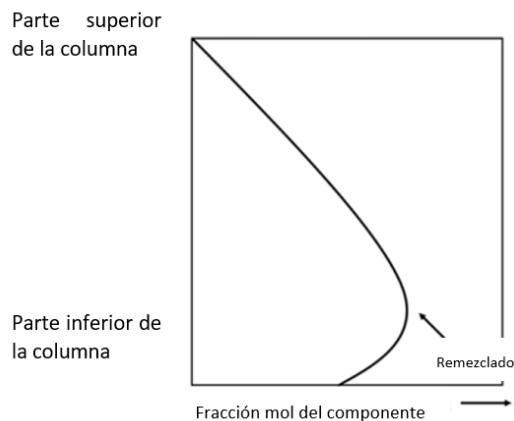
**Figura 3.9** Diagrama de bloque para la recuperación de ácido láctico [93].

Esta técnica tiene grandes ventajas para la separación del ácido láctico, sin embargo, se presenta un inconveniente, las columnas reactivas generan un gasto grande de energía para obtener altas recuperaciones de producto pues existen problemas en términos de la ineficiencia producida por la irreversibilidad termodinámica (Efecto de remezcla). Por lo que es posible implementar el proceso en columnas térmicamente acopladas, pues los estudios han demostrado que las columnas de destilación acopladas térmicamente reactivas pueden lograr un ahorro de energía del 30% en comparación con las columnas reactivas convencionales [94-96].

### 3.3.2.1 Destilación reactiva con columnas térmicamente acopladas

La intensificación de procesos representa una tendencia importante en la ingeniería química y la tecnología de procesos y atrae cada vez más atención en la industria y la comunidad de investigación. La destilación reactiva y la destilación acoplada térmicamente son dos tecnologías prometedoras que logran beneficios económicos sustanciales de la intensificación del proceso. Con ello se encuentran estudios exitosos: Análisis de controlabilidad de los sistemas de destilación térmicamente acoplados [97], Diseño en toda la planta de procesos de destilación reactiva ideales con acoplamiento térmico [98], Desempeño Dinámico de secuencias de destilación reactivas térmicamente acopladas en diferentes condiciones de operación [99], entre otros más, y han demostraron que la destilación reactiva con acoplamiento térmico puede proporcionar una mejor eficiencia energética que la destilación reactiva convencional.

Se ha demostrado que un sistema reactivo térmicamente acoplado tiene un ahorro energético mayor debido a que elimina efecto de remezclado presente en el sistema reactivo convencional. Pues, cuando las corrientes se mezclan en la alimentación, la parte superior e inferior de las disposiciones de columnas convencionales, existen problemas en términos de la ineficiencia producida por la irreversibilidad termodinámica [99]. Esto se llama el efecto de remezcla y se define por una ocurrencia cuando el perfil de concentración para un componente alcanza su máxima pureza en alguna bandeja y comienza a diluirse debido a un aumento en la concentración del otro componente **Figura 3.10** [100]. Por lo tanto, se consume una gran cantidad de energía durante el proceso de re-separación. Este fenómeno se produce cuando se separa más de una mezcla ternaria. El efecto de remezcla se puede resolver utilizando un acoplamiento térmico entre columnas sin un hervidor, un condensador o ambos.

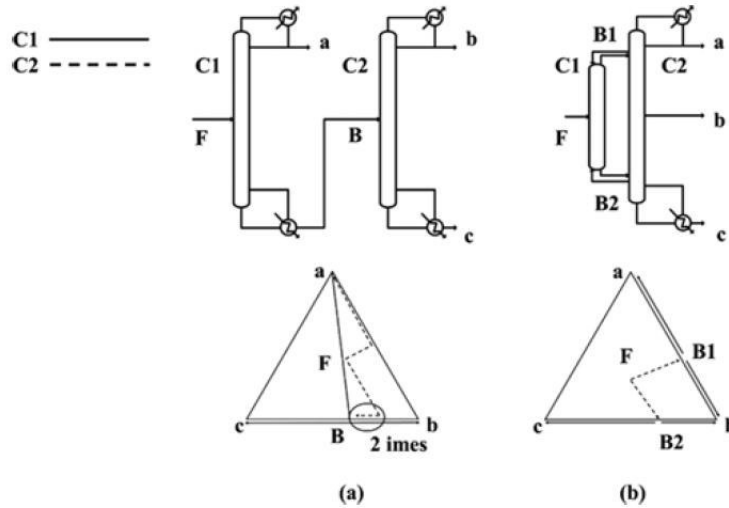


**Figura 3.10** Efecto de remezcla [91].

Por lo anterior se adoptaron de aquí en adelante, diversas estrategias para mejorar el rendimiento energético de los sistemas de destilación reactiva para la recuperación del ácido láctico, la cuales llevan al uso de secuencias de destilación no convencionales.

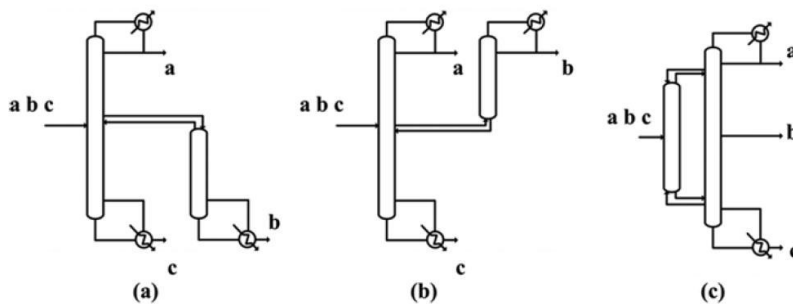
Estas secuencias de destilación no convencionales implican el uso de acoplamientos térmicos en los que la transferencia de calor se realiza mediante un contacto directo de los flujos de material entre las columnas del sistema. En el caso de mezclas ternarias, estas disposiciones acopladas térmicamente incluyen la columna acoplada separadora lateral, rectificador lateral y totalmente acoplada [101]. Siendo la destilación acoplada térmicamente mediante la concepción de varias torres, un enfoque general de la intensificación de procesos.

Ya mencionado, sí se aplican columnas de destilación reactivas acopladas térmicamente a un proceso, los costos operativos pueden reducirse aumentando la eficiencia energética. La **Figura 3.11** muestra por qué las columnas de destilación acopladas térmicamente son más eficientes que las disposiciones de columnas convencionales y también se muestra como las columnas de destilación acopladas térmicamente evitan la necesidad de separaciones [102]. Los tipos de columnas de destilación acopladas térmicamente incluyen columnas de destilación parcialmente acopladas térmicamente y columnas de destilación totalmente acopladas térmicamente.



**Figura 3.11.** Comparación de (a) una secuencia convencional y (b) un sistema de destilación térmicamente acoplado [102].

Las columnas de destilación acopladas térmicamente se muestran en la **Figura 3.12**, donde **a** y **b** denominan columnas de destilación parcialmente acopladas térmicamente, una sin presencia de condensador y otra de rehervidor. La columna de Petlyuk no hace uso de un rehervidor y un condensador en la primera columna. Las corrientes de vapor y líquido se intercambian entre la primera columna y la segunda columna. Como una columna está completamente conectada a la otra sin un hervidor y un condensador, esta columna se denomina columna de destilación totalmente acoplada térmicamente.



**Figura 3.12.** Sistema de destilación parcial térmicamente acoplado (a) sin condensador, (b) sin rehervidor y (c) sistema de destilación totalmente acoplado térmicamente [103].

Es necesario mencionar que en este trabajo se comparan los tres tipos de columnas de destilación térmicamente acopladas reactivas aplicadas al proceso de recuperación de ácido láctico, considerando una impureza orgánica pesada y la oligomerización del ácido láctico en el proceso, con el fin de evitar el alto consumo de energía mediante el remezclado. Además, se hizo el estudio de acoplamiento en la columna de hidrolisis, pues el acoplar entre la columna de esterificación y la de hidrolisis implicaría que el líquido en su caso el agua de la columna de hidrolisis pasara a la columna de esterificación, haciendo que se produzca la hidrolisis en una columna no necesaria y así no producir suficiente metil lactato que es útil para después recuperar el ácido láctico. Así mismo se va a evaluar el acoplamiento entre la primera y segunda columna.

Normalmente, la medición del rendimiento del proceso intensificado implica varias métricas / objetivos, tales como indicadores económicos, índices ambientales y otros atributos de interés. Un proceso intensificado se puede optimizar considerando solo un objetivo o más objetivos. Dado que todos los objetivos que se evaluarán en la optimización dependen totalmente del modelo PI, está claro que las funciones objetivo involucradas en el diseño son altamente no lineales, multivariantes y potencialmente no convexas. Además, hay una gran variedad de grados de libertad involucrados en la optimización de los procesos intensificados.



# Capítulo 4

## Optimización

La optimización de procesos y los aspectos simultáneos por evaluar generan matemáticamente un problema de optimización debido a la característica no lineal de los modelos usados y la presencia de múltiples grados de libertad. En esta sección se presenta una breve introducción e importancia de la optimización, algunas técnicas de optimización, así como el algoritmo de optimización híbrido estocástico DETL, el cual es implementado por el tipo de modelos usados altamente no lineales y potencialmente convexos.

### 4.1 Introducción e importancia de la optimización

Hoy en día, la optimización se ha convertido en una práctica habitual en las ciencias, las ingenierías y los negocios. La optimización es necesaria en el diseño de plantas y operación con la finalidad de reducir el impacto ambiental, consumos energéticos entre otros aspectos.

El principal objetivo de cualquier técnica de optimización es encontrar el óptimo global (o sea, la mejor solución posible) de un problema. Pero no en todos ellos se puede garantizar una convergencia al óptimo global. De forma matemática, el problema de optimización se puede expresar como sigue:

$$\begin{aligned} & \text{Minimizar } f(\vec{x}) \text{ sujeto a:} \\ & g_i(\vec{x}) \leq 0, \text{ para } i = 1, \dots, p \\ & h_j(\vec{x}) = 0, \text{ para } j = 1, \dots, n \end{aligned}$$

donde  $\vec{x}$  es el vector solución,  $f(\vec{x})$  es la función objetivo,  $g_i(\vec{x})$  es el conjunto de  $p$  restricciones de desigualdad, y  $h_j(\vec{x})$  es el conjunto de  $n$  restricciones de igualdad.

La optimización puede ser tanto para minimización como maximización de la función objetivo deseado con respecto a las variables de decisión del proceso y restricciones y límites del mismo. Un problema de optimización puede tener un único óptimo o múltiples óptimos, donde uno de los óptimos es el óptimo global y los restantes son los óptimos locales. Un mínimo o máximo global es el valor más pequeño o grande de la función objetivo dentro de la región de interés, y por lo tanto estos puntos son la mejor solución posible. Mientras que un óptimo local es el valor más grande o pequeño dentro de su vecindad, sin llegar a ser mejor solución que la solución global.

Una de las grandes limitaciones de la programación matemática cuando aparecen ecuaciones no lineales es que solamente se puede garantizar la optimalidad global cuando se cumplen ciertas condiciones (función objetivo convexa definida sobre una región factible -restricciones- también convexas).

## 4.2 Optimización multi-objetivo

Un problema de optimización multiobjetivo se puede definir como el problema de encontrar un vector de variables de decisión que satisfaga ciertas restricciones y optimice un vector de funciones cuyos elementos representan las funciones objetivo [104]. Estas funciones forman una descripción matemática de criterios de rendimiento que están normalmente en conflicto entre ellos. Por tanto, el término “optimización” se refiere a la búsqueda de una solución tal que contenga valores aceptables para todas las funciones objetivo. En general, la optimización

multiobjetivo no se restringe a la búsqueda de una única solución, sino de un conjunto de soluciones llamadas soluciones no-dominadas. Cada solución de este conjunto se dice que es un óptimo de Pareto y, al representarlas en el espacio de los valores de las funciones objetivo, conforman lo que se conoce como frente de Pareto. Dado un problema concreto, la obtención del frente de Pareto es la principal finalidad de la optimización multiobjetivo. Las diversas técnicas existentes para obtener el frente de Pareto se pueden clasificar en dos grandes grupos: determinísticos y estocásticos (probabilísticos) [105].

Los métodos determinísticos utilizan técnicas y propiedades analíticas del problema como la convexidad, para generar una secuencia determinística de puntos (soluciones de pruebas) en el espacio de búsqueda para que converjan hacia el óptimo global. Sin embargo, en optimización determinista se supone que los parámetros del problema son conocidos con certeza, aunque sea a su valor medio. En optimización estocástica se relaja esta condición. No se conocen sus valores, sólo sus distribuciones y habitualmente se supone que éstas son discretas con un número finito de estados posibles. La suposición de distribuciones discretas es habitual en los optimizadores de optimización estocástica. Generalmente están inspirados en la naturaleza, ya que ésta ha evolucionado por millones de años y ha encontrado perfectas soluciones a los problemas que se le han presentado. Los dos mayores componentes de cualquier algoritmo metaheurístico son: la selección de la mejor solución, la aleatorización. La selección de las mejores soluciones asegura la convergencia al óptimo global, mientras la aleatorización evita que la solución quede atrapada en un óptimo local, y a su vez incrementa la diversidad de las soluciones.

Los métodos estocásticos pueden ser clasificados en cuatro diferentes grupos:

- **Métodos de búsqueda aleatoria:** Son métodos que incluyen búsqueda aleatoria y búsqueda aleatoria adaptativa. Dentro de estos métodos se encuentran algoritmos como el recocido simulado, búsqueda tabú, entre otros.
- **Métodos evolutivos.** Son métodos que basan la búsqueda del óptimo global en poblaciones y sus características imitan procesos de evolución biológicos. Algunos de

los métodos que encajan en esta clasificación son: algoritmos genéticos, evolución diferencial, evolución estratégica entre otros.

- **Métodos de inteligencia de enjambre:** Están basados en el comportamiento social de los enjambres de insectos, dentro de esta categoría encontramos métodos como el de colonia de hormigas.
- **Métodos de búsqueda heurística** (otros métodos): son métodos que no entran en ninguna de las clasificaciones anteriores y debido a su gran diversidad no han podido ser clasificados. Dentro de este grupo encontramos técnicas como la búsqueda armónica, algoritmos miméticos, algoritmos culturales ente otros.

Dentro de los métodos estocásticos Los Algoritmos Evolutivos han demostrado ser especialmente adecuados para la optimización multiobjetivo [106-108]. Con la aplicación cada vez más extendida de estos algoritmos en problemas reales de optimización, se hace necesario mejorar el desempeño de estos a fin de asegurar la aplicabilidad de la técnica en problemas de complejidad creciente. Por tal razón en este trabajo, una alternativa es incorporar DETL para la optimización multiobjetivo.

### **4.3 Algoritmo híbrido de evolución diferencial con lista tabú (DETL)**

Unas de las modificaciones más promisorias al DE (evolución diferencial) fue la propuesta por [111], en la cual se propone un algoritmo híbrido de evolución diferencial con lista tabú (DETL), el cual combina las características del DE y TS (lista tabú), para obtener una buena confiabilidad como en el DE y al mismo tiempo una buena eficiencia computacional como en el TS. EN ese estudio, la lista tabú fue implementada en el paso de generación. Las técnicas de optimización DE y TS son descritas en el **Apéndice B**.

El DETL se desarrolló por la combinación de la confiabilidad para escapar de óptimos locales del DE con el concepto del TS para la reducción de las evaluaciones para la función objetivo. El DE fue elegido en vez de los algoritmos genéticos (GA) debido a que este presenta menores parámetros y es computacionalmente más eficiente que el GA [112]. El concepto de la búsqueda tabú (TS) es implementado en el algoritmo de evolución diferencial (DE), mediante la inclusión de la lista tabú solamente (con dos parámetros adicionales; llamados radio tabú y tamaño de la lista tabú). En general y como ya se mencionó, el DE consta de 3 pasos principalmente: generación, evaluación y mutación, teniendo en cuenta esto y que la finalidad de la lista tabú es evitar visitar soluciones, se puede establecer de dicha lista puede ser implementada en el paso de evaluación (lo que corresponde al método conocido como DETL-E) y en el paso de generación (mejor conocido como DETL-G). Sin embargo, en esta sección, el algoritmo DETL-G será descrito, ya que fue el algoritmo implementado en este trabajo.

El DETL-G se lleva a cabo de la siguiente manera:

1. Inicia por la selección de los parámetros del algoritmo: tamaño de población ( $N_p$ ), factor de mutación ( $F$ ), constante de cruce ( $Cr$ ) tamaño de la lista tabú ( $tl_s$ ), radio tabú ( $tr$ ) y máximo número de generaciones ( $Gen_{max}$ ).
2. El algoritmo genera la población inicial de tamaño ( $NP$ ) sobre la región factible mediante puntos aleatorios uniformemente distribuidos. Cada uno de estos puntos corresponde a un punto de búsqueda. La función objetivo es evaluada para cada miembro de la población inicial, y el mejor miembro es capturado.
3. Posteriormente la evaluación de los puntos anteriores es enviada a la lista tabú.
4. Después de que el paso de generación ha iniciado, comienzan a llevarse a cabo los pasos de mutación y cruce y evaluación del miembro de cada generación ( $J$ ), para producir la descendencia para la siguiente generación ( $J + 1$ ). La mutación y cruce es llevada a cabo para cada miembro de la población como para los vectores objetivo. La mutación se

lleva para cada individuo objetivo ( $x_{i,J}$ ) en la población para generar un individuo mutado ( $v_{i,J+1}$ ) usando la **ecuación 4.1**

$$v_{i,J+1} = x_{r1,J} + F(x_{r2,J} - x_{r3,J}) \quad (4.1)$$

Donde,  $x_{r1,J}$ ,  $x_{r2,J}$ ,  $x_{r3,J}$  son 3 individuos elegidos aleatoriamente de la población correspondiente (J). El número mínimo de elemento por población es de 4 para que haya diversidad y mutación. El factor de mutación F puede tomar valores ente 0 y 2. En el paso de cruce un individuo de prueba es generado, por la copia de algunos elementos del vector mutado en el vector de destino (vector objetivo), la probabilidad de que un elemento de vector mutado sea intercambiado con un elemento del vector objetivo es CR.

5. Por último, una evaluación de los límites es hecha para garantizar la factibilidad de la solución, si un individuo de prueba es infectable, es remplazado por la generación de uno nuevo individuo.
6. En el caso del DETL-G el individuo de prueba creado por mutación, cruce y chequeo de los límites, es comparado con los puntos de la lista tabú. Si este está cerca de alguno de los puntos en la lista tabú (distancia menor o igual al radio tabú o distancia euclidiana especificada), el individuo es rechazado y otro punto es generado por mutación cruce y chequeo de límites, hasta que se genere un punto diferente a todos los puntos de la lista tabú.
7. La función objetivo es evaluada para el individuo de prueba y la lista tabú es actualizada añadiendo dicho vector de prueba a dicha lista y al mismo tiempo si este resulta tener mejor valor de la función objetivo que el vector de destino, es incluido para la siguiente generación. De esta manera, solo los mejores individuos son elegidos y mantenidos durante cada generación.

8. La lista tabú es actualizada dinámicamente, para garantizar siempre que los últimos puntos en la lista sean remplazados por los siguientes puntos.
9. Dichos pasos son repetidos hasta que el criterio de número máximo de generaciones es cumplido.

En el siguiente capítulo se presentan los aspectos que se establecen como función multiobjetivo que serán contemplados para la optimización DETL ya mencionada. Se consideró el factor ambiental y de seguridad como puntos importantes en los diseños del proceso, además de hacerlos no solo económicamente simple y económico

# Capítulo 5

## Funciones Objetivo

Con el fin de satisfacer a las necesidades de la generación presente sin comprometer a las generaciones futuras de satisfacer sus propias necesidades, las industrias han adoptado por implementar un sistema sostenible, donde además de lograr una cuenta de resultados económicos satisfactoria y maximizar su valor, éste es viable a corto y mediano plazo por su contribución a un desarrollo sostenible de su entorno y de nuestro planeta. Además, las industrias tienen como obligación implementar la seguridad, que tienen por objeto la prevención y limitación de riesgos, así como la protección contra accidentes capaces de producir daños a las personas, a los bienes o al medio ambiente derivados de la actividad industrial o de la utilización, funcionamiento y mantenimiento de las instalaciones o equipos y de la producción, uso o consumo, almacenamiento o rehecho de los productos industriales.

De tal manera que si se quiere acercarse a la evaluación de la sostenibilidad de un proceso o productos se debería de incorporar: La eficiencia de recursos: masa, energía, residuos, economía. El perfil ambiental, de salud y seguridad de los materiales utilizados y el proceso. Consideraciones generales de evaluación del ciclo de vida, como el uso de materias primas renovables y otros impactos de triple resultado final durante todo el ciclo de vida de un producto o servicio [113]. Este deseo de medir el progreso ha llevado a muchas propuestas diferentes



sobre cómo determinar un proceso sostenible desde una perspectiva química y de ingeniería [14-119]. Sin embargo, entre varias consideraciones a evaluar en un proceso sostenible, en este trabajo se pretende crear un proceso sostenible implementando algunos aspectos muy importantes como económico, sustentable y de seguridad. Para crear un proceso sostenible, se establecieron como funciones objetivo los siguientes aspectos los cuales serán optimizados simultáneamente: el económico con el Costo Anual Total (TAC), ambiental con el Eco-Indicador 99 y seguridad mediante un análisis cuantitativo de riesgo (IR). Por esta razón en esta sección se describen las funciones objetivo a implementar en este trabajo.

## 5.1 Costo anual total (TAC)

Consiste en calcular el costo anualizado de cada equipo que se utiliza en el proceso (costo de capital), y el costo de operación de la planta asociado con el uso de servicios como vapor, agua de enfriamiento y electricidad. La metodología utilizada fue la publicada por Guthrie en 1969, que fue modificada por Ulrich en 1984, donde se realiza la estimación de costos de una planta industrial separada en unidades, y el uso de ecuaciones publicadas por Turton [120]. El cual se lleva a cabo una aproximación costo del proceso utilizando la **Ecuación 5.1** del costo total anual:

$$TAC = \frac{\sum_{i=1}^n C_{TM,i}}{r} + \sum_{j=1}^n C_{ut,j} \quad (5.1)$$

El costo de módulo total se calcula con la **Ecuación 4.2**:

$$C_{TM} = 1.18 \sum_{i=1}^n C_{BM,i}^0 \quad (5.2)$$

Donde el término  $C_{BM}^0$  representa el costo del módulo desnudo el cual refleja los costos directos e indirectos para cada unidad, que a su vez es calculado por la **Ecuación 4.3**.

$$C_{BM}^0 = C_p F_{BM}^0 \quad (5.3)$$

Y en la mayoría de los casos

$$F_{BM}^0 = (B_1 + B_2 F_M F_P) \quad (5.4)$$

Donde:

- $C_{TM,i}$  es el costo de capital de la planta
- $r$  el número de años de retorno de la inversión
- $n$  es el número total de unidades individuales
- $C_{ut,j}$  el costo de los servicios
- $C_{BM,i}^0$  representa el costo del módulo desnudo
- $C_p$  es el costo de compra del equipo bajo condiciones base: acero al carbón como material de construcción y condiciones de operación ambiente
- $F_{BM}^0$  el factor de costo del módulo desnudo que contiene todos los factores de ajuste
- $F_M$  factor del material
- $F_P$  factor de presión
- $B_1$  y  $B_2$  son factores que dependen del tipo de equipo

## 5.2 Eco-Indicador 99

Esta es una herramienta destinada para ser utilizada en la búsqueda de alternativas de diseños amigables con el ambiente [121]. La metodología de los eco-indicadores es un método de Análisis de Ciclo de Vida (ACV), el cual toma en cuenta tres áreas de impacto ambiental

fundamentales como son: el uso y conversión de la tierra, la extracción y agotamiento de las materias primas que se usen en los procesos industriales, y las emisiones industriales, que resultan en todo el ciclo de vida de un producto [122]. Es muy usada para evaluar la sustentabilidad de un proceso y cuantifica la valoración del daño medioambiental en función de una normalización expresada en un puntaje relacionada con las diversas categorías de daño y fue propuesta por [123].

Esta metodología a probado ser una importante herramienta para evaluar el impacto ambiental de un proceso químico, algunos autores han demostrado que aplicar el eco-indicador 99 durante la fase de diseño y síntesis puede derivar en importantes mejoras al proceso [124-126].

El método se basa en la evaluación de tres categorías de impacto: Salud humana; en esta categoría, incluimos el número y la duración de las enfermedades y los años de vida perdidos debido a la muerte prematura por causas ambientales. Los efectos que incluyen son: cambio climático, agotamiento de la capa de ozono, efectos cancerígenos, efectos respiratorios y radiación ionizante (nuclear). Calidad del ecosistema; En esta categoría se incluye el efecto sobre la diversidad de especies, especialmente para plantas vasculares y organismos inferiores. Los efectos que se incluyen son: ecotoxicidad, acidificación, eutrofización y uso del suelo. Recursos naturales; En esta categoría, incluye la energía excedente necesaria en el futuro para extraer recursos minerales y fósiles de menor calidad. El agotamiento de los recursos agrícolas y a granel como arena y grava se considera bajo el uso de la tierra. Además de los efectos mencionados aquí, hay algunos efectos adicionales que podrían contribuir a estas tres categorías de daño.

Como ya se mencionó, estas tres categorías las que su vez están divididas en once subcategorías importantes que se aplicarán en el presente proyecto, las cuales se muestran en la **Tabla 5.1**. Se ha demostrado que para columnas de destilación el eco-indicador 99 se encuentra altamente influenciado por el vapor utilizado en el proceso, la electricidad necesaria para el bombeo de agua de enfriamiento y el acero necesario para construir el proceso [127]. En la **Tabla 5.1**, también se muestran los valores usados para cada categoría de impacto [128].

**Tabla 5.1** Valores de las categorías de impacto para el Eco-indicador 99. Adaptado de [127].

<b>Categoría de impacto</b>	<b>Acero (Pt/kg) <math>\times 10^{-3}</math></b>	<b>Vapor (Pt/kg)</b>	<b>Electricidad (Pt/kWh)</b>
<b>Cancerígenos</b>	$1.29 \times 10^{-3}$	$1.180 \times 10^{-4}$	$4.360 \times 10^{-4}$
<b>Cambio climático</b>	$1.31 \times 10^{-2}$	$1.27 \times 10^{-3}$	$4.07 \times 10^{-3}$
<b>Radiación ionizante</b>	$4.510 \times 10^{-4}$	$1.91 \times 10^{-6}$	$8.94 \times 10^{-5}$
<b>Daño capa de ozono</b>	$4.550 \times 10^{-6}$	$7.78 \times 10^{-7}$	$5.41 \times 10^{-7}$
<b>Afectos respiratorios</b>	$8.010 \times 10^{-2}$	$1.56 \times 10^{-3}$	$1.01 \times 10^{-5}$
<b>Acidificación</b>	$2.710 \times 10^{-3}$	$1.21 \times 10^{-4}$	$9.88 \times 10^{-4}$
<b>Ecotoxicidad</b>	$7.450 \times 10^{-2}$	$2.85 \times 10^{-4}$	$2.14 \times 10^{-4}$
<b>Ocupación de suelos</b>	$3.730 \times 10^{-3}$	$8.60 \times 10^{-5}$	$4.64 \times 10^{-4}$
<b>Combustibles fósiles</b>	$5.930 \times 10^{-2}$	$1.24 \times 10^{-2}$	$1.01 \times 10^{-2}$
<b>Extracción mineral</b>	$7.420 \times 10^{-2}$	$8.87 \times 10^{-6}$	$5.85 \times 10^{-5}$

Las unidades en que se miden los eco-indicadores son: eco-puntos/unidad funcional. Los eco-puntos (PT) son un sistema de medida de los impactos ambientales, siendo un punto la milésima parte de la carga ambiental anual de un ciudadano medio europeo. La unidad funcional se refiere a la unidad para la que se ha obtenido el eco-indicador, como podría ser un kg de material, un litro, una pieza. [128]. Cuanto mayor es el valor del indicador, mayor es el impacto ambiental.

Para el cálculo del Eco-indicador 99 se considera una perspectiva jerárquica lo que quiere decir que el impacto medio ambiental se evalúa a mediano plazo. El eco- indicador puede representarse matemáticamente acorde a la Ecuación 5.5:

$$EI99 = \sum_b \sum_d \sum_{keK} \delta_d \omega_d \beta_b \alpha_{b,k} \quad 5.5$$

Donde EI99 es el valor del eco-indicador 99,  $\beta_b$  representa la cantidad total del químico b liberada por unidad de referencia de flujo,  $\alpha_{b,k}$  es el daño causado por la categoría k por unidad de químico b liberado al ambiente,  $\omega_d$  es el peso para el factor de daño en una categoría,  $\delta_d$  es un factor de normalización de daño para la categoría d.

### 5.3 Índice de riesgo individual

La seguridad es un aspecto muy importante que se debe de considerar al diseñar un proceso por lo que la cuantificación de la seguridad para este trabajo se lleva a cabo a través del índice de riesgo individual (IR). Debido a que el riesgo es función de la probabilidad de ocurrencia y de las consecuencias, las consecuencias se consideran como la muerte de trabajadores y se manejan como un índice de riesgo. Este índice de riesgo se denomina, distancia probable de muerte, y representa la distancia a la que el riesgo individual de muerte es igual al 50%. Este índice no requiere del conocimiento de la ubicación de la zona en riesgo y la dirección del viento se considera directa al individuo

Cabe destacar que el riesgo individual está definido como “el riesgo a una lesión o deceso para una persona en la vecindad de un incidente peligroso”. Por lo que el objetivo de esta metodología es evaluar la probabilidad de afectación de un incidente específico que ocurre con cierta frecuencia. El IR es independiente del número de personas y matemáticamente está definido como se muestra en la **Ecuación 5.6:**

$$IR = \sum f_i P_{x,y} \quad (5.6)$$

Donde  $f_i$  es la frecuencia de ocurrencia de un incidente  $i$  y la encontramos en la **Figura 5.1**, mientras que  $P_{x,y}$  es la probabilidad de lesión o muerte ocasionada por el incidente  $i$  que se ha de calcular con el método Probit.

La frecuencia y la probabilidad de afectación necesarias para determinar el IR, pueden determinarse a través de un análisis de riesgo cuantitativo (QRA) que es una herramienta útil que permite identificar los posibles incidentes y accidentes y evaluar sus respectivas consecuencias y daños.

En cada planta se cuenta sistemas de seguridad como, códigos de ingeniería, listas de verificación, uso adecuados de equipos de seguridad y departamentos encargados exclusivamente para la seguridad, que proveen capas de protección contra accidentes. Sin embargo, el potencial de accidentes no se puede eliminar del todo. El QRA cuantifica la probabilidad esperada de ciertos eventos, así como las consecuencias dañinas en términos de muertos o heridos [129]. Dicho análisis se encuentra en el apéndice A para su enriquecimiento.

Para lograr que los procesos sean limpios y seguros simultáneamente, y debido a la característica no lineal de los modelos usados y la presencia de grados de libertad, matemáticamente se genera un problema de optimización por lo que es necesario plantear una solución a este problema mediante la implementación de técnicas apropiadas.

# Capítulo 6

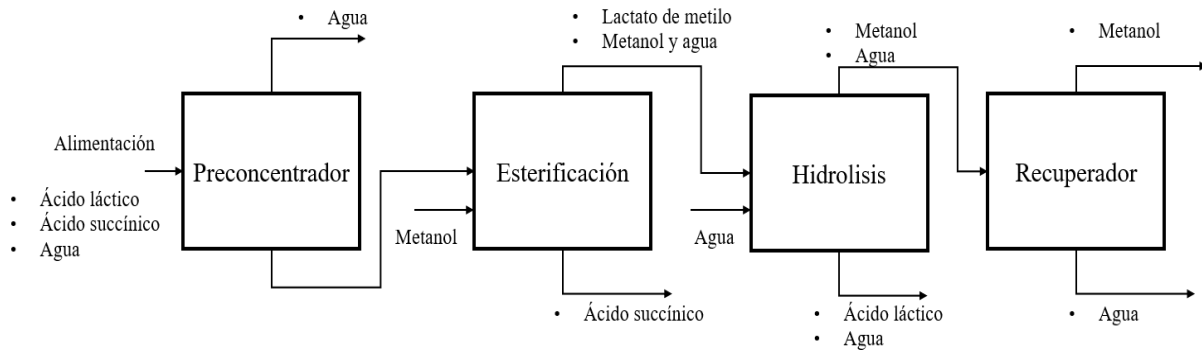
## Metodología

En este capítulo se describe los procedimientos empleados en la investigación: el diseño del proceso de purificación del ácido láctico, la metodología de optimización que es implementada en este trabajo y las variables seleccionadas para dicha técnica, así como los parámetros de control del algoritmo DETL.

### 6.1 Diseño del proceso de purificación y recuperación del ácido láctico

Como ya se mencionó, se estableció una estrategia **Figura 6.1** para obtener la purificación y recuperación del ácido láctico a partir de un caldo de fermentación, el cual es un caso común de una síntesis fermentativa. En este caldo es encontrado lo siguiente; subproductos orgánicos (el ácido succínico como representación de estos), agua y ácido láctico. De primera estancia no es posible separar el ácido láctico del ácido succínico en presencia de agua, por lo que en una primera columna es separado el ácido succínico y el ácido láctico del agua en un preconcentrador (C1), posteriormente en la columna de esterificación (C2), por medio de destilación reactiva y metanol se produce lactato de metilo para poder separar el ácido succínico y retirarlo. Para recuperar el ácido láctico, el lactato de metilo se hace reaccionar con agua,

columna de hidrolisis (C3), y finalmente el metanol se separa del agua en una última columna, recuperador (C4).



**Figura 6.1** Diagrama de bloques para la purificación y recuperación del ácido láctico.

Una vez conocido el proceso, se propone el análisis de cuatro casos de estudio para la producción de ácido láctico. Las configuraciones son las siguientes:

1. Un caso basado en una columna reactiva con tren de separación convencional (**Figura 6.2**)
2. Un caso basado en una columna reactiva con tren de separación parcialmente acoplado (**Figura 6.3**)
3. Un caso basado en una columna reactiva con tren de separación totalmente acoplado (**Figura 6.4**)
4. Un caso basado en una columna reactiva con acoplamiento térmico (**Figura 6.5**)

De manera general los aspectos de diseño a considerar son; a) modelo termodinámico, b) cinética de la reacción, c) condiciones de alimentación, d) reacciones de oligomerización fueron obtenidos por Kim, S.Y, Kim, M.N y Lee, Bomsock [136]:

- a) Modelo termodinámico: UNIQUAC
- b) Cinética de la reacción: **Tabla 6.1**



**Tabla 6.1** Datos cinéticos para la esterificación y reacciones de oligomerización [136].

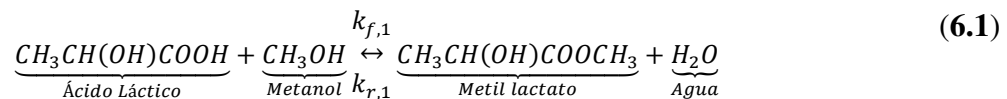
Sistema	Modelo cinético
<b>Lactato de metilo</b>	$r = m_{cat}(k_f a_{ACL} a_{MEOH} - K_r a_{METIL LACTATO} a_{H_2O})$ $k_f = 2.98 \times 10^4 \exp\left(-\frac{51300}{RT}\right)$ $k_r = 2.74 \times 10^2 \exp\left(-\frac{47200}{RT}\right)$
<b>Dilactato</b>	$r = m_{cat}(k_f x_{ACL} a_{ACL} - K_r x_{L2} x_{H_2O})$ $k_f = 1.1 \times 10 \exp\left(-\frac{52000}{RT}\right)$ $k_r = 5.54 \times 10 \exp\left(-\frac{52000}{RT}\right)$
<b>Trilactato</b>	$r = m_{cat}(k_f x_{L2} a_{ACL} - K_r x_{L3} x_{H_2O})$ $k_f = 4.53 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{50800}{RT}\right)$ $k_r = 2.28 \times 10 \exp\left(-\frac{50800}{RT}\right)$

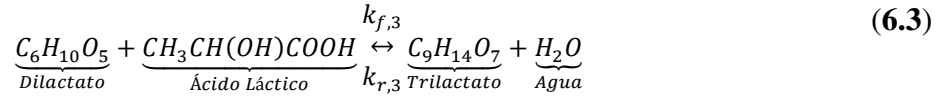
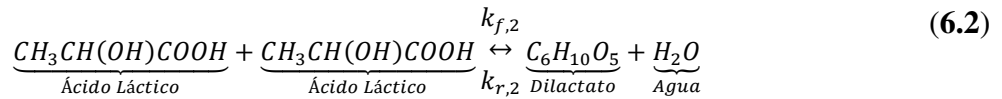
- c) Materia prima (Para este trabajo las condiciones y composiciones de la alimentación fueron las mismas para todas las configuraciones):

**Tabla 6.2** Composiciones y condiciones de la corriente de alimentación [136].

Tasa de flujo (kmol/h)	Presión (atm)	Temperatura (°C)	Por ciento mol		
			Ácido láctico	Agua	Impurezas pesadas
50	2	35	8.4	90.5	1.1

- d) La esterificación, la hidrólisis y la reacción de oligomerización del ácido láctico son representadas por la secuencia de reacción siguiente [136]:





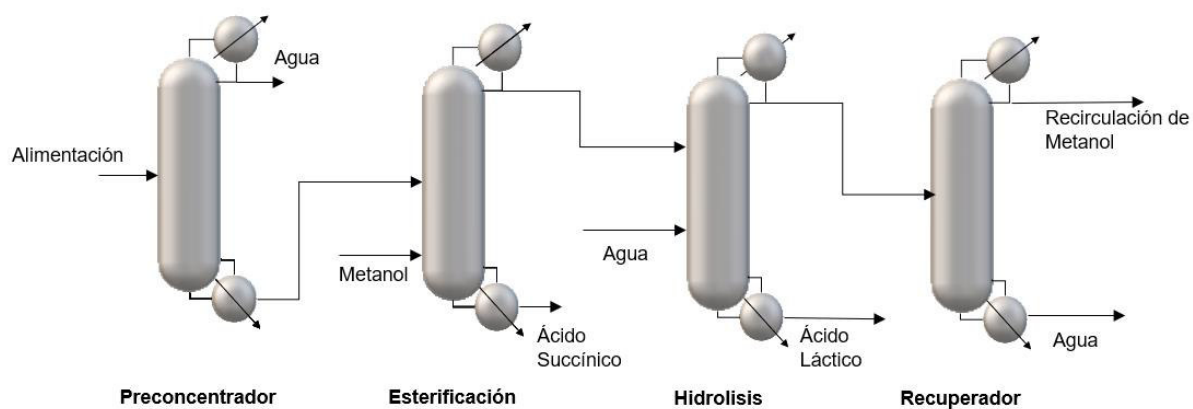
Como se mencionó en la **sección 3.3** la tecnología de destilación reactiva es apropiada para sistemas reactivos que pueden alcanzar conversiones aceptables en su fase líquida. Y de los dos principales tipos de columnas reactivas, en el presente trabajo se consideran las columnas reactivas cinéticamente controladas. Pues una columna de destilación reactiva controlada cinéticamente, el equilibrio químico no se alcanza, la generación de productos depende de la velocidad con que la reacción sucede, pero también de la cantidad de fase líquida presente en cada etapa reactiva (acumulación) cuando la reacción es homogénea. Así que debido a que la reacción en el presente trabajo es homogénea, la cantidad del líquido presente en cada etapa reactiva será determinante, si ésta fuese heterogénea, la generación dependería de la cantidad de catalizador sólido (además de sus características) presente en la columna. En reacciones homogéneas en fase líquida, la retención se establece en moles de líquido, para heterogéneas se fija en kg de catalizador. La retención simplemente aparece multiplicando a la expresión cinética correspondiente, es decir, la generación del producto deseado es directamente proporcional al valor de la retención de forma tal que, si este tiende a cero la reacción desaparece y la etapa realizaría un trabajo de destilación normal; en cambio, si este tiende a infinito, en la etapa podría ocurrir el equilibrio químico [91]. De ahí la importancia de conocer el valor óptimo de este parámetro el cual será presentado más adelante.

Puesto que en la destilación reactiva existen las especificaciones de composición de los productos y la conversión de la reacción. Se tendrán que ajustar muchos grados de libertad, éstos incluyen a la presión, la retención del plato reactivo, el número de platos reactivos, localización de las corrientes de alimentación de los reactantes, el número platos de agotamiento, el número de platos de rectificación, la relación de reflujo y el flujo del destilado o del hervidor, entre otros. Por lo que se evaluaron algunos grados de libertad y otros se fijaron. Para cada una de

las columnas (columnas reactivas y las ordinarias) se estableció; especificaciones de los platos dentro de la columna, comienza en el plato 2 (etapa de inicio) pues el plato uno es el condensador y termina en N-1 (etapa final), el tipo de plato de tipo tamiz y el espaciado es el sugerido por el software, el cual es 0.6096 metros, ya que el espacio entre platos por razones de accesibilidad, generalmente se fija entre 0.6 a 0.86 m [137]. Para todas las columnas, la velocidad del reflujo y el flujo del destilado fueron manipulados para mantener la pureza de los productos. Los platos son numerados de arriba hacia abajo, contando al condensador como el número uno y al rehervidor como el plato N. Además, se empleó el modelo de etapa de equilibrio basado en el módulo de RADFRAC de ASPEN PLUS para la simulación de dichas columnas.

A continuación, se muestran las figuras con las cuatro secuencias ya mencionadas:

## ERC (Columna reactiva con tren de separación convencional)



**Figura 6.2** Columna reactiva con tren de separación convencional ERC.

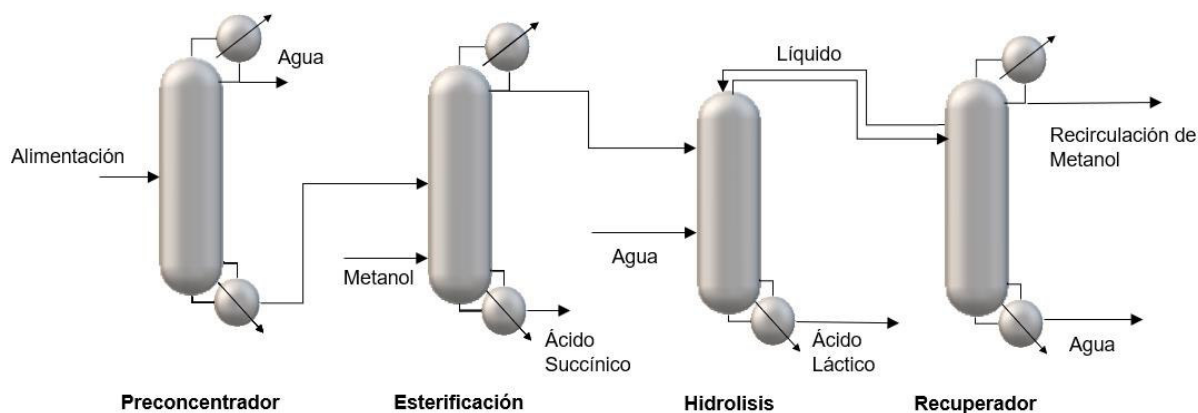
La **figura 6.2** es el diseño convencional al cual se le nombró ERC (esquema reactivo convencional para la columna de hidrolisis). Por tal diseño de la purificación y recuperación del ácido láctico, se conoce que, en la sección superior de la columna de hidrólisis, la fracción molar de agua pasa por un máximo y luego disminuye en el destilado y se requiere un gran consumo de energía debido a la mezcla de re-separación. Por lo que se aplicó columnas de destilación

parcial y totalmente acopladas térmicamente a la columna de hidrólisis y a la columna de recuperación para mitigar el efecto de remezcla **Figura 6.3 y 6.4**.

Cabe mencionar que pueden suponerse otros dos acoplamientos, uno entre la columna de hidrólisis y la de esterificación, sin embargo, no es posible debido a que al acoplar el agua de la columna de hidrólisis tendría que suministrarse la de esterificación y como consecuencia la columna de esterificación haría el papel de la de hidrólisis ocasionando ineficiencias en el proceso. Una forma más de acoplar y someter a análisis es entre la columna convencional preconcentrador y la columna reactiva de esterificación **Figura 6.5**.

### **ERPA-H (Columna reactiva con tren de separación parcialmente acoplado)**

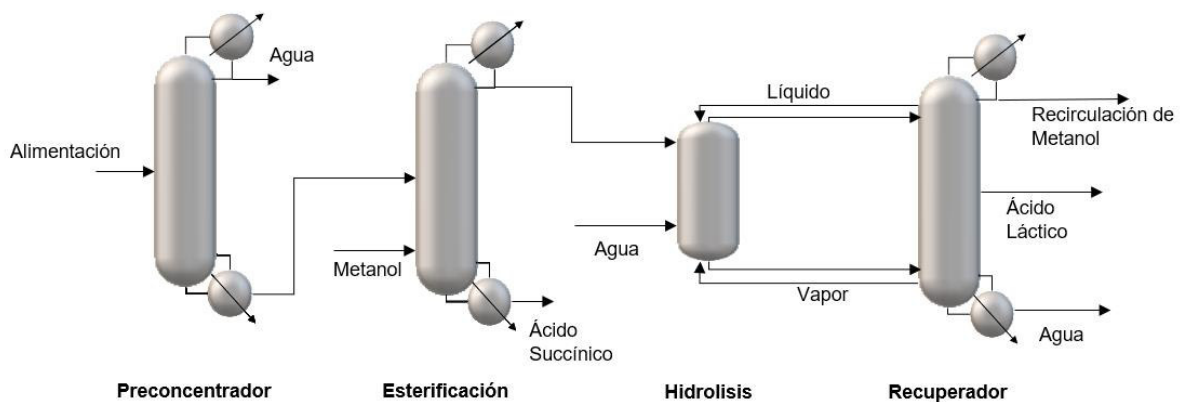
Una segunda configuración es el diseño con una columna semi acoplada a la cual se le nombro ERPA-H (esquema reactivo parcialmente acoplado para la columna de hidrólisis), donde se acopló la columna de hidrólisis, quitando el condensador y remplazándolo por el líquido de la columna de recuperación **Figura 6.3**. La etapa de salida del líquido en la corriente de hidrólisis fue fijada en la etapa 1, así como la etapa de alimentación del líquido en  $N_H-1$ , Donde  $N_H$  es la etapa de alimentación a la columna de recuperación de la corriente proveniente de la hidrólisis.



**Figura 6.3** Columna reactiva con tren de separación parcialmente acoplado ERPA-H.

## ERTA-H (Columna reactiva con tren de separación totalmente acoplado)

Para el diseño de columna térmica totalmente acoplada (Columna de Petlyuk) y con nombre ERTA-H, se retiró el condensador y el hervidor a la columna de hidrólisis, se conectó la columna de hidrólisis y la columna de recuperación a través de corrientes de vapor y líquido. En el recuperador, la corriente de salida del líquido se encuentra por debajo de la etapa de alimentación del domo, en la columna de hidrólisis la etapa de alimentación del líquido se ubica en la primera etapa y la etapa de alimentación de vapor en la última etapa de la columna de hidrólisis y la etapa de salida del vapor se colocó por arriba de la alimentación del fondo proveniente de la columna de hidrólisis. Además, se extrajo una corriente más de la columna de recuperación para la recuperación del ácido láctico.

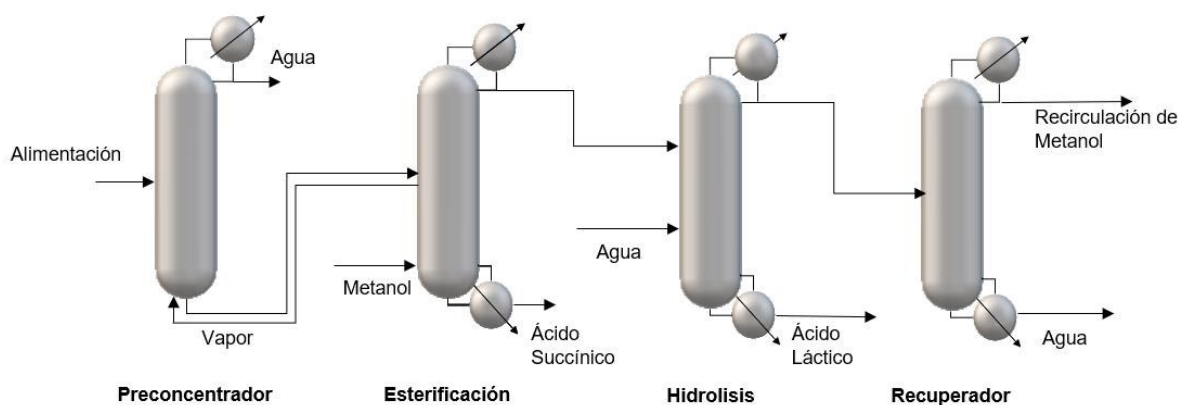


**Figura 6.4** Columna reactiva con tren de separación totalmente acoplado ERTA-H.

## EPA-P (Columna reactiva con acoplamiento térmico)

Como ya se mencionó se analizaron la mayoría de los posibles casos de acoplamiento, este acoplamiento **Figura 6.5** se estableció entre la columna convencional preconcentrador y la de

esterificación, a dicho esquema se le designo como EPA-P (esquema parcialmente acoplado para la columna preconcentrador), el acoplamiento de este diseño se realizó de la misma manera que el ERPA-H.



**Figura 6.5** Columna reactiva con acoplamiento térmico EPA-P

Cabe destacar que, para evitar la oligomerización en el diseño de los cuatro casos se operó a una temperatura menor a 80° C en las columnas donde se produce el ácido láctico.

Una vez establecidos los diferentes esquemas, se evaluarán los gastos energéticos de los cuatro diseños, considerando en estos mismos una pureza de ácido láctico de al menos 90% así como una pureza del metanol de al menos 99.7%, éste último para que pueda ser reconsiderado en el proceso. Estos aspectos se evaluarán mediante la optimización multiobjetivo por las razones ya mencionadas, dicha evaluación se lleva a cabo con la metodología de optimización siguiente.

## 6.2 Metodología de optimización

Los pasos efectuados en la optimización de este trabajo son:

1. Una vez construido el diseño de estudio, se definen las variables de la optimización **Tabla 6.4** y la función objetivo, los parámetros del algoritmo DETL, así como un espacio de búsqueda (límites de las variables) inicial.
2. Se implementa la técnica DETL:

La técnica de optimización multi objetivo utilizada durante este trabajo es el algoritmo híbrido de evolución diferencial con lista tabú (DETL), dicho método es explicado en la **Sección 4.3**. La implementación de dicho algoritmo de optimización se encuentra en un módulo de Visual Basic del programa Excel, en este módulo son establecidas rutas de entrada y salida de Aspen Plus.

El programa funciona mandando todos los datos del vector de decisión (Variables de diseño) al programa Aspen Plus (1) y posteriormente los resultados arrojados por el simulador son enviados de vuelta a Excel (2), y se hace la estimación de las funciones objetivo en este caso, el Costo Total Anual, IR y Eco-Indicador 99.



**Figura 6.5** Esquema de la herramienta de optimización implementada

3. Una vez que las variables de diseño se definieron en paso 1 y se establecieron límites iniciales de estas variables (Un espacio de búsqueda grande), pues una vez iniciado la optimización paso 2, se irán actualizando los límites de manera manual, verificando los factores: penalizaciones que se establecieron en la optimización y convergencia en el proceso. Una vez encontrado los factores anteriormente mencionados se reducirán los límites (acotación del espacio de búsqueda), pues el acotamiento de éste establece que el óptimo está dentro de estos límites.

4. Una vez obtenida la optimización se analizan los resultados por medio de un diagrama de Pareto.

### 6.2.1 Parámetros del algoritmo DETL

El algoritmo DETL cuenta con una serie de parámetros, dichos parámetros son:

- Tamaño total de la población ( $N_p$ )
- Probabilidad de cruzamiento ( $Cr$ )
- Probabilidad de mutación ( $M_p$ )
- Tamaño de la lista tabú ( $R_t$ )
- Número de generaciones ( $Gen$ )
- Radio tabú ( $R_t$ ).

Cabe mencionar que este estudio no contempla la sintonización de estos parámetros, pues algunos de estos parámetros necesitan ser sintonizados, sin embargo, en la literatura se reportan valores de radio tabú, probabilidad de cruzamiento, probabilidad de mutación y tamaño de lista tabú (TL) para un problema de optimización de dimensiones considerables, así como los parámetros de tamaño de población, número de generaciones, dichos reportes dan resultados positivos en el estudio de la optimización, razón por lo que fueron considerados en el presente proyecto, dichos parámetros son los siguientes **Tabla 6.3 [138-139]**:

**Tabla 6.3** Parámetros de control para el algoritmo DETL [138-139].

Tamaño de población ( $N_p$ )	Número de generaciones ( $Gen$ )	Factor de mutación ( $M_p$ )	Lista tabú ( $Cr$ )	Radio tabú ( $R_t$ )
120	600	0.9	60	0.0001



## 6.2.2 Variables de decisión

Las variables de decisión determinaran que es lo que tiene que iterar el algoritmo de optimización sin mencionar que determinaran el diseño final para cada uno de los procesos aquí estudiados. Las variables de decisión, las podemos clasificar en dos grupos; las variables continuas que son aquellas que pueden tomar valores enteros y fraccionarios, y variables discretas que son aquellas que sólo pueden tomar valores enteros. Dentro de las variables continuas, encontramos la relación de reflujo, flujo, diámetro, acumulación y la presión de operación; mientras que en las variables discretas encontramos las etapas de cada columna, así como las etapas de alimentación, también las etapas en donde comienza y termina la reacción. De la **Tabla 6.4 a 6.7** se ilustran las variables de decisión utilizadas para cada uno de los estudios propuestos, es importante mencionar que el número de variables varía dependiendo de la secuencia de destilación reactiva con la que se vaya a trabajar.

**Tabla 6.4** Variables de decisión para la configuración ERC.

Variables de C1	Variables de C2	Variables de C3	Variables de C4
No. Etapas	No. Etapas	No. Etapas	No. Etapas C4
	Etapas de alimentación (Metanol)	Etapas de alimentación (Domo)	
Etapas de alimentación	Etapas de alimentación (Fondo)	Etapas de alimentación (Agua)	Etapas de alimentación C4
Reflujo	Reflujo	Reflujo	Reflujo C4
	Flujo del destilado	Flujo del destilado	
	Diámetro	Diámetro	
Flujo del destilado	Etapas reactiva inicial	Etapas reactiva inicial	Flujo del destilado C4
	Etapas reactiva final	Etapas reactiva final	
Diámetro	Holdup	Holdup	Diámetro C4
	Presión	Presión	

**Tabla 6.5** Variables de decisión para la configuración ERPA-H.

<b>Variables de C1</b>	<b>Variables de C2</b>	<b>Variables de C3</b>	<b>Variables de C4</b>
No. Etapas	No. Etapas	No. Etapas	No. Etapas
Etapa de alimentación	Etapa de alimentación (Metanol)	Etapa de alimentación (Domo)	Etapa de alimentación
Reflujo	Etapa de alimentación (Fondo)	Etapa de alimentación (Agua)	Reflujo
Flujo del destilado	Reflujo	Reflujo	Flujo del destilado
Diámetro	Flujo del destilado	Flujo del hervidor	Diámetro
	Diámetro	Diámetro	Flujo del líquido
	Etapa reactiva inicial	Etapa reactiva inicial	
	Etapa reactiva final	Etapa reactiva final	
	Holdup	Holdup	
	Presión	Presión	

**Tabla 6.6** Variables de decisión para la configuración ERTA-H.

<b>Variables de C1</b>	<b>Variables de C2</b>	<b>Variables de C3</b>	<b>Variables de C4</b>
No. Etapas	No. Etapas	No. Etapas	No. Etapas C4
Etapa de alimentación	Etapa de alimentación (Metanol)	Etapa de alimentación (Domo)	Etapa de alimentación C4
Reflujo	Etapa de alimentación (Fondo)	Etapa de alimentación (Agua)	Diámetro C4
Flujo del destilado	Reflujo	Reflujo	Flujo del líquido
Diámetro	Flujo del destilado	Flujo del destilado	Flujo del vapor
	Diámetro	Diámetro	
	Etapa reactiva inicial	Etapa reactiva inicial	
	Etapa reactiva final	Etapa reactiva final	
	Holdup	Holdup	
	Presión	Presión	

**Tabla 6.7** Variables de decisión para la configuración EPA-P.

<b>Variables de C1</b>	<b>Variables de C2</b>	<b>Variables de C3</b>	<b>Variables de C4</b>
No. Etapas	No. Etapas	No. Etapas	No. Etapas C4
Etapa de alimentación	Etapa de alimentación (Metanol)	Etapa de alimentación (Domo)	Etapa de alimentación C4
Reflujo	Etapa de alimentación (Fondo)	Etapa de alimentación (Agua)	Reflujo C4
	Reflujo	Reflujo	
	Flujo del destilado	Flujo del destilado	
	Diámetro	Diámetro	
	Etapa reactiva inicial	Etapa reactiva inicial	
	Etapa reactiva final	Etapa reactiva final	
Diámetro	Holdup	Holdup	Diámetro C4
	Presión	Presión	Flujo del líquido
	Flujo del líquido		Flujo del vapor

Así mismo la **Tabla 6.8** reporta los valores de los límites finales de las variables de decisión de cada diseño establecido, para obtener dichos valores finales, se establecieron valores iniciales (Paso 3 de la **Sección 6.2**). En otras palabras, a este proceso se le conoce de sintonizado y consistió, en hacer una corrida previa de la optimización con límites bastante holgados hasta acotar a límites razonables. Los límites holgados se establecieron por los criterios reportados, uno de los criterios indica que, ya que es conveniente limitar la altura de las torres a unos 50 metros debido a la carga de viento y estabilidad de la base, y que el espacio entre platos, por razones de accesibilidad, generalmente se fija entre 0.6 a 0.86 m, además que por incertidumbre es conveniente aumentar el número de platos en un 10 por ciento más que el número calculado, se establecen un número de platos de 2 a 93, gracias a estos criterios. Otro criterio es que la relación  $L/D$  debe ser menor o igual a 30, por lo que en los límites establecidos para la relación de reflujo no excedieron de esta cantidad y se consideraron en una primera estancia de 2 a 30. Al igual que los límites para diámetro comenzaron de 0.3 a 4 m [137]. En el caso de las etapas de alimentación en cada una de las columnas se establecieron límites casi iguales a los números de platos lo que nos permite evaluar la alimentación en toda la columna hasta encontrar una etapa de alimentación razonable, lo mismo se hizo para establecer los límites para las etapas reactivas, considerando que el inicio de la zona reactiva comience dentro de la primera mitad de la columna y el final de la zona reactiva termine en el resto de la columna. La retención del plato se estableció como una variable holgada de 1 a 100 permitiendo no llegar al equilibrio químico mediante prueba y error. Por último, la presión a evaluar para las dos primeras columnas con el objetivo de no formar oligómeros fue de 0.18 a 1.2 atm:

**Tabla 6.8** Límites finales de las variables de decisión por cada esquema propuesto.

<b>Variabes de Decisión</b>	<b>Columna</b>	<b>Límites ERC-H</b>	<b>Límites de ERPA-H</b>	<b>Límites de ERTA-H</b>	<b>Límites de EPA-P</b>
No. Etapas	C1	42-52	41-43	43-45	46-46
Etapa de alimentación	C1	8-28	13-28	15-17	14-15
Reflujo (moles)	C1	0.1-0.102	0.04-0.0412	0.1-0.102	
Flujo del destilado (kmol/hr)	C1	40.41-40.42	41.41-41.42	40.413-40.42	40.415-40.417
Diámetro (m)	C1	1-1.07	1-1.07	1-1.023	0.7-0.75
No. Etapas	C2	7-10	7-9	8-10	7-8
Etapa de alimentación (Metanol)	C2	3-4	4-5	5-6	3-4
Etapa de alimentación (Fondo)	C2	3-4	3-4	4-5	3-4
Reflujo	C2	0.05-0.051	0.025-0.029	0.05-0.051	0.298-0.2984
Flujo del destilado (kmol/hr)	C2	25.72-25.72	25.73-25.74	25.72-25.74	25.735-25.7352
Diámetro (m)	C2	1-1.48	1-1.1	1-1.025	0.6-0.7
No. Etapas	C3	59-64	71-73	21.75-23.53	59-60
Etapa de alimentación (Domo)	C3	37-42	39-42	6-12	40-41
Etapa de alimentación (Agua)	C3	37-42	45-46	11-22	33-34
Reflujo (moles)	C3	0.12-0.128			0.519-0.52
Flujo del destilado (kmol/hr)	C3	34.66-34.68			34.71-34.714
Flujo del hervidor (kmol/hr)	C3		5.89-5.9		
Diámetro (m)	C3	0.76-0.82	1.7-1.73	0.8-0.96	0.76-0.8
No. Etapas	C4	31-33	30-33	21-22	30-31
Etapa de alimentación	C4	12-26	16-19	10-12	22-23
Reflujo (moles)	C4	1.82-1.823	1.769-1.78	1.85-1.853	0.902-0.903
Flujo del destilado (kmol/hr)	C4	16.64-16.646	16.73-16.74	16.65-16.67	16.6-16.604
Diámetro (m)	C4	1-1.143	1.7-1.75	1-1.38	1-1.11
Etapa reactiva inicial	C2	2-3	2-3	3-4	2-3
Etapa reactiva final	C2	6-11	6-7	5-8	8-9
Volumen del Holdup (l)	C2	28.14-31.468	28.9-28.94	28.59-40.2	30.55-30.558
Etapa reactiva inicial	C3	25-27	26-27	17.14-18.8	26-27
Etapa reactiva final	C3	43-48	36-38	20.44-22.95	47-48
Volumen del Holdup (l)	C3	86.02-97.925	91.68-91.687	83.23-97.34	96.66-96.669
Presión (atm)	C2	0.19-0.23	0.21-0.2114	0.23-0.239	0.119-0.13
Presión (atm)	C3	0.37-0.56	0.37-0.3717	0.56-0.569	0.37-0.372
Flujo de líquido (kmol/hr)	C4			3.29-3.3	
Flujo de vapor (kmol/hr)	C4			33.37-33.80	14.58-14.586
Flujo de líquido (kmol/hr)	C2		2.3-2.32		
Flujo de agua (kmol/hr)	C4			20.4-20.95	
Etapa de salida del agua	C4			15-22	

### 6.2.3 Problema de función multiobjetivo

Los tres aspectos que se evaluar son; el económico con el Costo Anual Total (TAC), ambiental con el Eco- Indicador 99 y seguridad mediante un análisis cuantitativo de riesgo (IR). Por lo que el diseño de las diferentes alternativas propuestas se realizó minimizando la función multiobjetivo **Ecuación 6.1**.

Función multiobjetivo:

$$\text{Min}(TAC, \text{Eco} - \text{indicador99}, IR) = f(N_n, Nf_n, R_n, C_n, D_n, Nr_n, Vh_n, P_{reac}, FL_n, Fv_n) \quad (6.1)$$

$$\text{Sujeta a: } \vec{y}_i \geq \vec{x}_i$$

Donde:

- $N_n$  el número de etapas de n las columnas
- $Nf_n$  las etapas de alimentación en la n columnas
- $R_n$  la relación de reflujo de las n columnas
- $C_n$  los flujos de destilado/fondo de las n columnas
- $D_n$  diámetro de n columnas
- $Nr_n$  etapas reactivas de la n columnas reactivas
- $Vh_n$  Volumen del holdup de las n columnas reactivas
- $P_{reac}$  Presión de las columnas reactivas
- $FL_n$  Flujo del líquido de interconexión
- $Fv_n$  Flujo del vapor de interconexión

- Para el cálculo de IR se consideran muchas propiedades fisicoquímicas, como: el peso molecular, el calor de combustión, LC50, entre otros.
- Para el cálculo del EI-99 se considera el vapor utilizado en el proceso, la electricidad necesaria para el bombeo de agua de enfriamiento y el acero necesario para construir el proceso que a su vez consideran, el diámetro de la columna, la masa de la columna, la energía del hervidor.

La función objetivo se encuentra restringida a que los vectores de pureza obtenidos:  $\vec{y}_i$  sean mayores o iguales a los vectores de purzas deseados  $\vec{x}$ . Como ya se mencionó en la **sección 6.1**, las restricciones que presenta el problema de optimización son para las purzas del ácido láctico donde estas deberán ser igual o mayor del 90%, y para el metanol purzas igual o mayor que 99.7%. Otra restricción establecida para las columnas reactivas consiste en no superar los 80 °C para evitar formación de oligómeros.

La forma más común de incorporar restricciones en un algoritmo evolutivo ha sido a través de funciones de penalidad [140]. La función de penalidad a considerar en este trabajo fue el uso de una función de penalidad inferior, este caso de penalidad inferior inicia la búsqueda en la zona factible y se trata de evitar salir de la zona (hacia la región no-factible). La estrategia basada en penalizaciones consiste en multiplicar los valores de las funciones por un factor en caso de no cumplir con alguna de las restricciones, esto incrementa el valor de la función objetivo, en caso de que el diseño generado por el algoritmo DETL cumpla con las restricciones el valor de la función objetivo no se penaliza.

El costo anual total depende de la configuración de cada secuencia, por ejemplo; número de etapas, diámetro de las columnas, las áreas de los condensadores, y área de los rehervidores, además de los costos de servicios de calentamiento, y los costos de los servicios de enfriamiento. La evaluación del costo total anual como función objetivo se hace de acuerdo con las ecuaciones de la **sección 4.1**, es importante comentar que el cálculo del costo total anual se realizó para el año 2016, se asumió acero al carbón como material de construcción, así como un tiempo de recuperación de 5 años. Los costos de operación incluyen costos de anergia (en dólares), así

como servicios de enfriamiento, y 8000 horas de operación a los años por cada secuencia. Los servicios considerados son: vapor de alta presión vapor de media presión (11 bar, 184 °C, \$14.83 /GJ), agua de enfriamiento (\$0.354/GJ) y electricidad (\$16.8/GJ) [120].

# Capítulo 7

## Resultados

En el presente capítulo, se muestran los resultados obtenidos después de la optimización de las secuencias propuestas de destilación reactiva para la purificación y recuperación del ácido láctico. Los resultados de las secuencias optimizadas se comparan mediante frentes de Pareto para finalmente seleccionar el esquema con los mejores valores de la función objetivo. Cabe recordar que se establecieron purezas del ácido láctico superiores al 90% en peso, pues Sociedad Mexicana de Nutrición y Tecnología de Alimentos, 2005, la pureza requerida de manera global en las industrias es de 80% al 90% en peso [141]. La pureza del metanol, también se estableció en superior a 99.7% en peso para ser reconsiderada en el proceso, como una corriente de reciclo.

### ERC (Columna reactiva con tren de separación convencional)

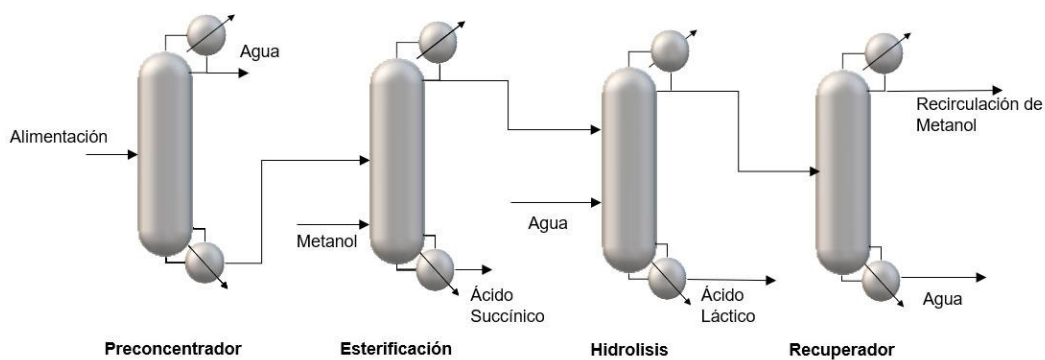
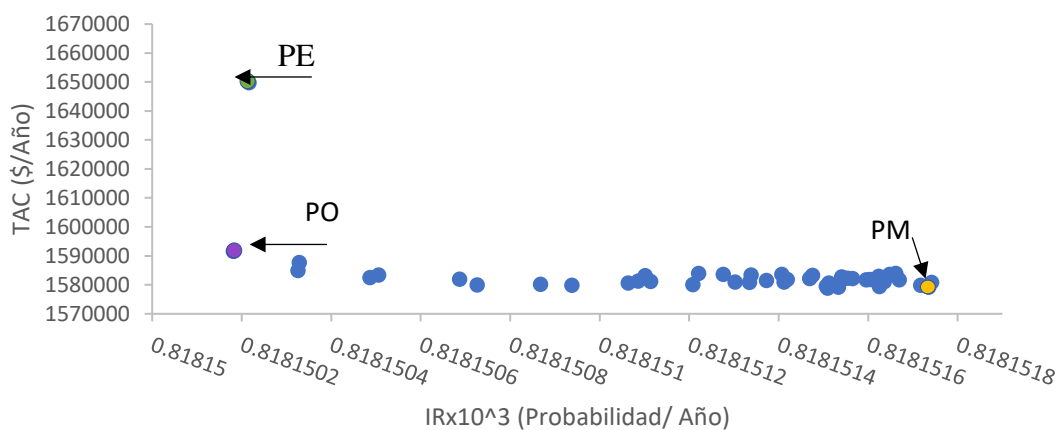


Figura 7.1 Columna reactiva convencional ERC.

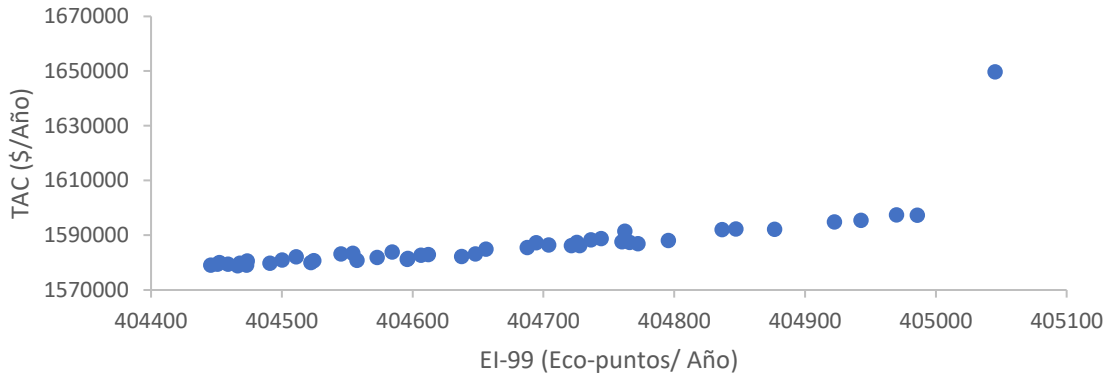


Se ilustran tres frentes de Pareto Figura 7.2, 7.3 y 7.4, los cuales muestran las soluciones de la optimización multiobjetivo para el sistema ERC **Figura 7.1**. Es conveniente resaltar que en los resultados de la **Figura 7.2** se observan valores de TAC que van desde los \$1,570,000/año hasta los \$1,650,000, para el IR valores de 0.000818150 a 0.000818152 probabilidad/año y para el EI-99 valores entre 404400 eco-puntos/ año a 405100 eco-puntos/año, en la **Figura 7.3**.

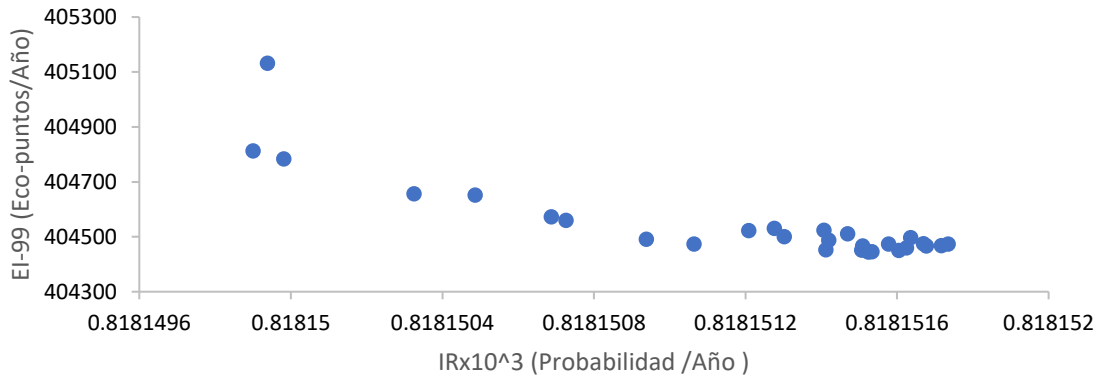
Asimismo, se observaron algunas tendencias entre la función objetivo, por ejemplo, en la **Figura 7.3** cuando el TAC se con el EI-99, a medida que el incrementa el costo anual total incrementa el eco indicador 99. Por otro lado, al evaluar el TAC y el IR **Figura 7.2** es evidente la conexión competitiva entre ambos objetivos ya que, a medida que incrementa el costo anual total, el IR disminuye y viceversa. Finalmente, la **Figura 7.4** muestra un el comportamiento antagonista entre el impacto ambiental y el riesgo individual. Induciendo la posibilidad de obtener procesos con bajo impacto ambiental, sin embargo, a la probabilidad de que un accidente aumente y viceversa.



**Figura 7.2** Frente de Pareto de ERC (IR contra TAC).



**Figura 7.3** Frente de Pareto de ERC (EI-99 contra TAC).



**Figura 7.4** Frente de Pareto de ERC (IR contra EI-99).

A fin de apreciar de una mejor manera el comportamiento de la función objetivo mediante sus variables, se seleccionaron tres puntos representativos de uno de los frentes de Pareto **Figura 7.2**; el punto mínimo (PM) de dos funciones en competencia, el extremo opuesto, es decir máximo TAC mínimo IR (PE) y un punto (PO) el cual hace referencia al punto de equilibrio de las funciones en competencia. Los resultados de los puntos PM, PE Y PO se muestran en la **Tabla 7.1**.

La solución PE es la más costosa pues presenta el mayor gasto de energía total, se puede observar en este punto que aunque se presente la menor presión (menor temperatura) en la columna (C2) **Tabla 7.1** para evitar la oligomerización del ácido láctico y disminuya el consumo de energía en esa columna comparada que los demás columnas C2 de las soluciones PM Y PO,

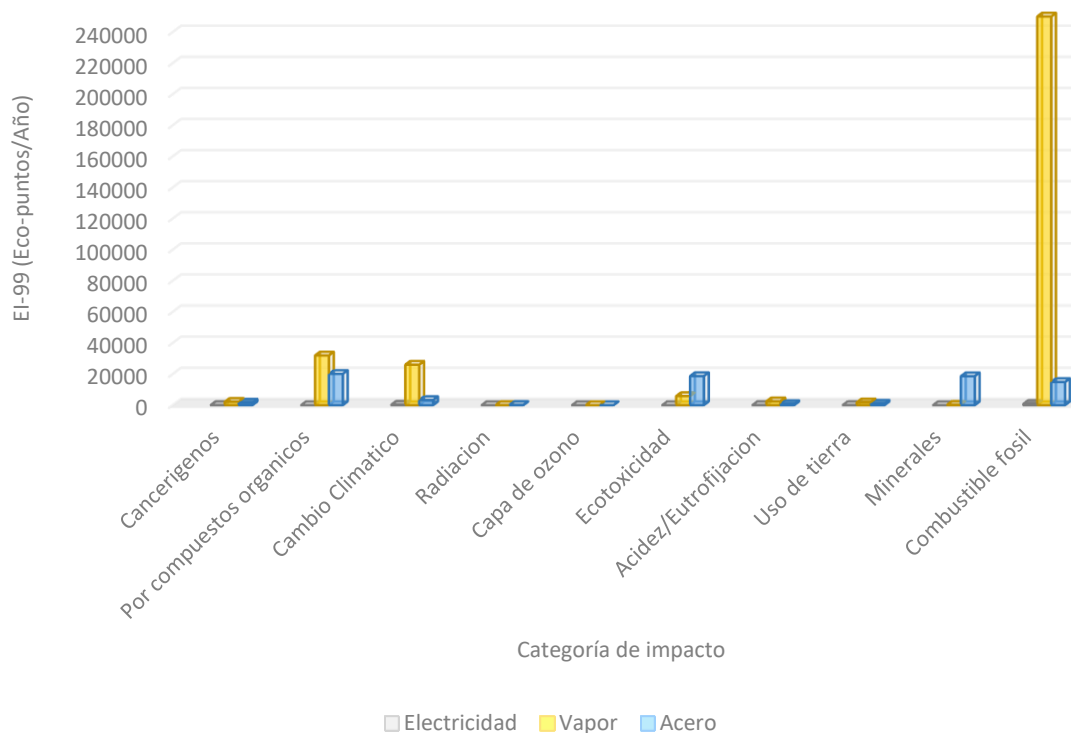
el motivo por el cual aumenta visiblemente el consumo de energía total del proceso es en consecuencia en el consumo de energía de la columna C3 en este punto PE, pues en comparación con los puntos PM y PO esta columna presenta el menor volumen de retención en el plato, y así el mayor consumo de energía en dicha columna.

Es muy importante recordar que, en base a que la generación del producto deseado es directamente proporcional al valor de la retención de forma tal que, si este tiende a cero la reacción desaparece y la etapa realizaría un trabajo de destilación normal; en cambio, si este tiende a infinito, en la etapa podría ocurrir el equilibrio químico [91]. Por lo tanto, en los resultados se observa que, para conseguir el producto deseado habrá mayor gasto de energía cuando se tiene menor retención lo cual tiene sentido en base a la teoría, pues de alguna manera el proceso tiene que recompensar la reducción de la retención para obtener el producto deseado, ocasionando aumento de gastos energéticos.

En solución PO se observa que, el aumento de presión en la segunda columna conlleva a un incremento de energía en esa columna, sin embargo, no en todo el proceso incrementa el consumo de energía, pues el gasto de energía total está por debajo de la solución PE.

Cabe resaltar que la solución PO es la mejor solución de todas las soluciones optimas, pues conlleva al equilibrio de las funciones en competencia. Y por ser una buena solución el PO, se presenta para el análisis de resultados de la función EI-99 **Figura 7.5**. Por lo tanto, en esta solución óptima, se observa que el EI-99 disminuye en comparación con los puntos PM y PE debido a la reducción del consumo de electricidad y vapor ya que, como se mencionó en la **Sección 5.2** para columnas de destilación que el Eco-indicador 99 se encuentra altamente influido por el vapor utilizado en el proceso, la electricidad necesaria para el bombeo de agua de enfriamiento y el acero necesario para construir el proceso. Y aunque aparentemente la electricidad podría ser el aspecto que influye de mayor manera en el impacto ambiental a causa de tener los valores de impacto más grandes en comparación con el vapor y el acero **Tabla 5.1**, el vapor sin embargo, es el principal elemento que impacta en este cálculo ya que se requiere gran cantidad de masa de vapor en las cuatro columnas para obtener el producto deseado. Si bien recordamos entre todas las subcategorías, las subcategorías de impacto que influyen en la

función objetivo EI-99 para este caso PO son; por combustibles fósiles, por compuestos orgánicos, cambio climático y ecotoxicidad. Concluyendo una afectación en mayor parte en los recursos naturales como se observa en la **Figura 7.5** ya que, en esta categoría, incluye la energía excedente necesaria en el futuro para extraer recursos minerales y fósiles de menor calidad.



**Figura 7.5.** Categorías de impacto de la solución PO del esquema ERC-H.

El punto PM de este sistema ERC, presenta el costo más pequeño y la menor afectación al ambiente, con un 4.28% menos que el punto más alto de TAC y 0.14% menos que el punto más grande de impacto en el ambiente, no obstante, el índice de riesgo más grande. Cabe destacar que las últimas dos columnas presentan alturas más grandes **Tabla 7.1**, pero menos consumo de energía comparado con el punto PE y PO. Así mismo se observa un incremento en el flujo de destilado y dado que el cálculo de IR considera las emisiones químicas continuas e instantáneas, está claro que mientras los flujos internos aumenten, dicho IR aumenta debido a la cantidad de inventario dentro de la columna. Esto provocará que, si ocurre un accidente, la afectación y la duración de los eventos, o la probabilidad de muerte sea mayor porque hay más masa que es

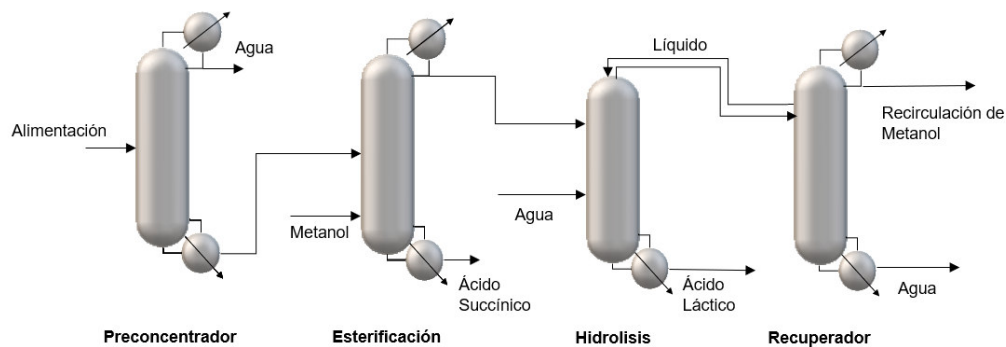
fuelle de incendios, explosiones y emisiones tóxicas. En la solución PM se ilustra que la columna C3 es la que presenta mayor retención en el plato y como consecuencia mayor diámetro de la columna, sin embargo, esa columna presenta el principal ahorro de energía a pesar de que el diámetro y área de la columna sean más grandes en comparación con las de PO y PE además, aparentemente la el aumento de una etapa en dicha columna, así como la zona reactiva ocasiona un ahorro de energía.

**Tabla 7.1** Variables de diseño para los puntos PM, PE y PO de ERC.

Puntos	PE				PO				PM			
	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4
Columnas	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4
No. Etapas	43	8	60	32	43	8	60	32	43	8	61	33
Etapa de alimentación	26	4,4	41,41	17	23	4,4	42,42	14	23	4,4	41,41	25
Reflujo	0.1	0.05	0.12	1.82	0.1	0.05	0.12	1.820	0.1	0.05	0.12	1.82
Flujo del destilado (kmol/hr)	40.416	25.732	34.673	16.640	40.4153	25.734	34.673	16.640	40.412	25.737	34.675	16.640
Diámetro (m)	1.0007	1.0077	0.7633	1.0021	1.0041 3	1.0076	0.7604	1.0057	1.0099	1.0330	0.7737	1.0274
Etapas reactivas		3 a 7	28 a 46			3 a 7	28 a 47			3 a 7	27 a 47	
Holdup (l)		29.504	96.696			29.140	97.062			28.265	97.470	
Presión (atm)	0.1902	0.3998			0.1902	0.4599			0.1900	0.5570		
T del domo (°C)	59.26	53.73	73.47	64.55	59.27	56.96	73.47	64.55	59.24	61.50	73.47	64.55
T del Fondo (°C)	74.60	285.01	151.87	100.01	74.606	289.64	151.85	100.01	74.567	296.17	151.91	100.01
Carga Térmica del domo (cal/s)	-	-80927	-	-	-125500	-80589	-	-	-	-80170	-	-
Carga Térmica fondo (cal/s)	137364	82257	116133	112620	137359	82608	115492	112619	137343	83173	114610	112636
Altura (m)	24.99	3.657	35.35	18.28	24.993	3.657	35.35	18.28	24.99	3.657	35.96	18.89
Pureza ácido succínico (fracción másica)		0.999				0.999				0.999		
Purezas ácido láctico (fracción másica)			0.94				0.94				0.94	
Pureza metanol (fracción másica)				0.999				0.999				0.999
Electricidad (kw-hr/Año)		79712.70311				79645.1944				79569.89297		
Vapor (kg)		20502076.23				20488577.64				20474025.17		
Acero (kg)		17138.66971				17154.88644				17715.88936		

TAC (\$/Año)	1649738.784	1591450.068	1579096.696
EI99 (Eco-puntos/Año)	405045.2793	404762.3515	404473.077
IR (Probabilidad/Año)	0.00081815021	0.0008181501817	0.0008181517354

## ERPA-H (Columna reactiva con tren de separación parcialmente acoplado)

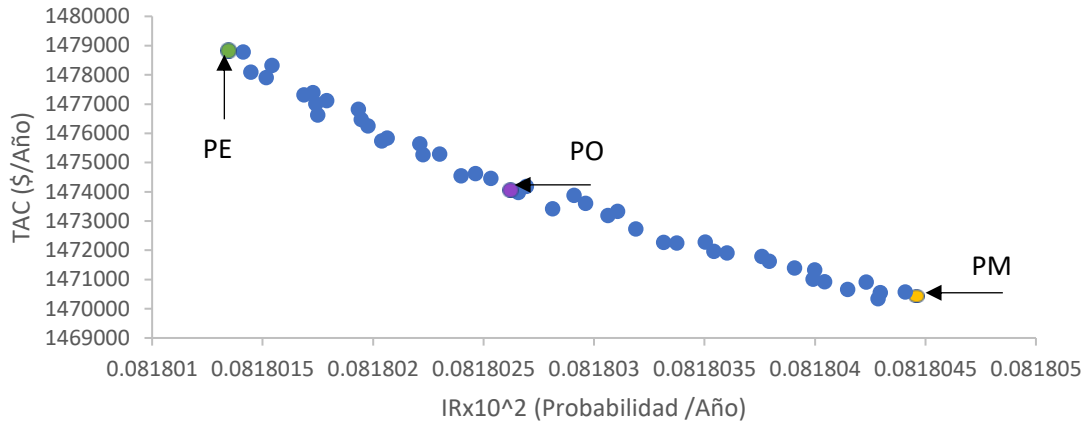


**Figura 7.6** Columna reactiva parcialmente acoplada ERPA-H.

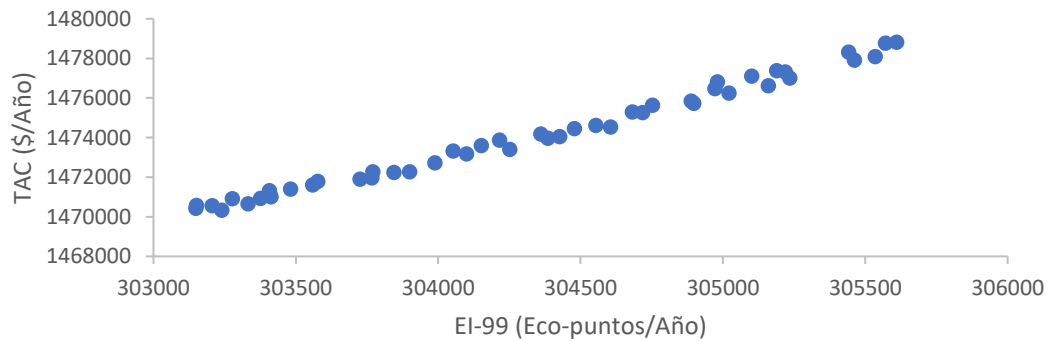
Para la columna reactiva con tren de separación parcialmente acoplado **Figura 7.6**, la **Figura 7.7** muestra el rango de valores del TAC que va desde los \$1,470,000/Año hasta los \$1,479,000, donde es visible el decremento del TAC en comparación con el diseño convencional, para la función objetivo EI-99 valores entre 303000 eco-puntos/ año a 305500 eco-puntos/año, rango que también disminuye en comparación con el sistema convencional así como los valores en los que se encuentra el IR son entre 0.00081810 a 0.0008181.

De la misma manera que en el diseño convencional se seleccionaron tres puntos representativos PE, PO y PM de un frente de Pareto para la secuencia ERPA-H, el primer punto que se seleccionó fue el mínimo TAC y máximo IR (PM) de la **Figura 7.7**, el segundo punto PO fue el que equilibra las dos funciones objetivo, y por último el PE el cual es el extremo opuesto del PM, representado un máximo TAC y mínimo IR. Los resultados de las variables de

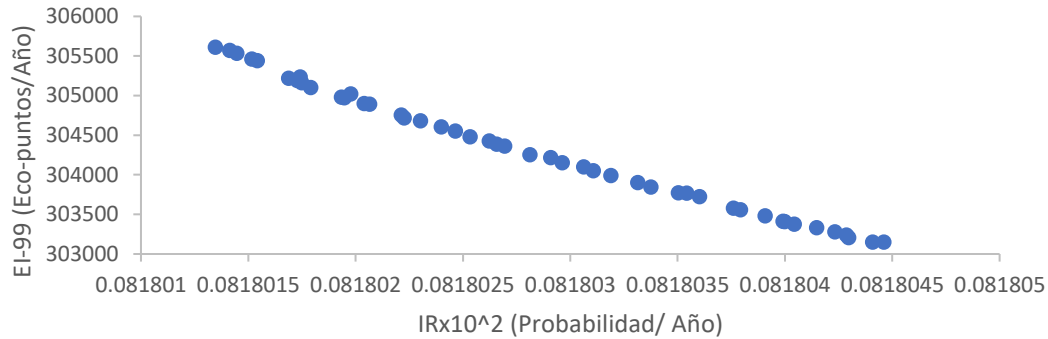
diseño para los tres puntos en la secuencia de esta secuencia se reportan en la **Tabla 1.2** y se discuten adelante.



**Figura 7.7** Frente de Pareto de ERPA-H (IR contra TAC).



**Figura 7.8** Frente de Pareto de EPA-H (EI-99 contra TAC).



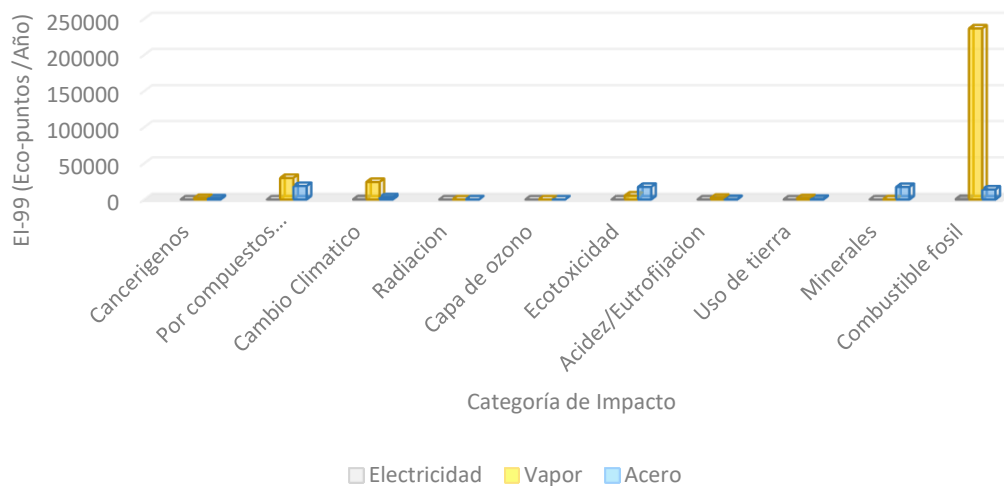
**Figura 7.9** Frente de Pareto de ERPA-H (IR contra EI-99).

Las tendencias que se observaron entre la función objetivo son las mismas que el diseño convencional, sin embargo, la alternativa de semiacoplamiento térmico puede generar un ahorro evidente. Por ejemplo, los puntos PE, PO y PM que están en competencia con TAC e IR tienen un costo anual total por debajo de los puntos PE, PO y PM del diseño convencional, sin embargo, como se muestra en la **Tabla 1.2** la carga térmica disminuye a causa de la reducción de la pureza del ácido láctico, la misma tabla muestra que la pureza del ácido láctico disminuye cuando el flujo del líquido aumenta. Y el gasto de energía también disminuye cuando la etapa de salida del vapor disminuye.

Las soluciones PO las cuales son la mejor solución que equilibran las funciones objetivo en competencia es tomada en cuenta para el análisis comparativo de los diferentes diseños. Este punto PO muestra ahorros aproximadamente de 7.37% del costo anual total, una reducción del 24.78% del impacto ambiental y un 0.015% del índice de riesgo comparado con el PO del diseño convencional (ERC). El porcentaje de reducción del EI-99 del punto PO es significativo, así como se muestra en la **Figura 7.10**, evidentemente por el ahorro del uso de vapor en el proceso, reduciendo de manera notoria el uso de combustibles fósiles un 24.65% en comparación con el diseño ERC, además las demás categorías disminuyeron, pero en menor porcentaje. Este porcentaje redujo de tal manera por el aumento de diámetros y áreas más grandes de las columnas que aparentemente ocasionarían aumento del TAC, sin embargo, la eliminación de un equipo auxiliar redujo el gasto de energía, así como se muestra las columnas C3 y C4 de la **Tabla 7.1** comparadas con la **Tabla 7.2**. Incluso para el PO, el IR disminuyó en comparación con el convencional por la reducción de flujos internos, pues una gran cantidad de flujos internos



está asociada con una relación menor carga térmica / menor reflujos y como consecuencia menor TAC e IR. El IR como ya se mencionó, disminuyó, pero no redujo un porcentaje alto, ya que a pesar de que se redujeron considerablemente los reflujos en comparación con el ERC, los diámetros aumentaron, beneficiando en mayor parte a la minimización de la función objetivo EI-99.

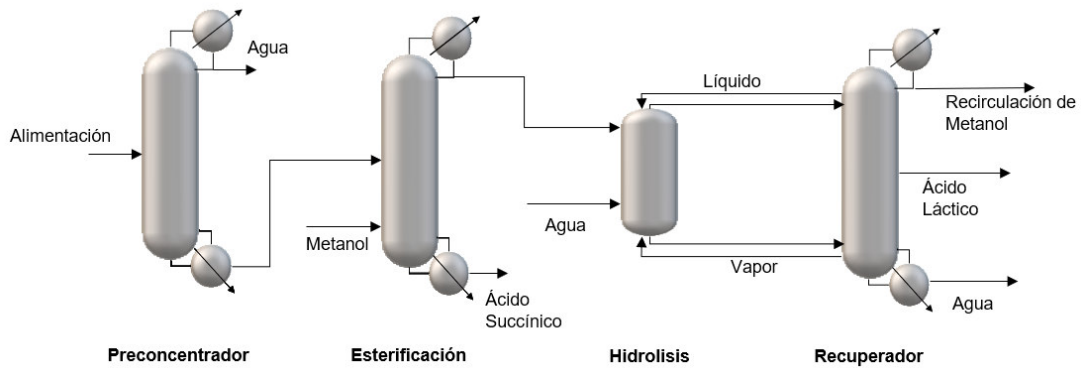


**Figura 7.10** Categorías de impacto de la solución PO del esquema ERPA-H.

**Tabla 7.2** Variables de diseño para los puntos PM, PE y PO de ERPA-H.

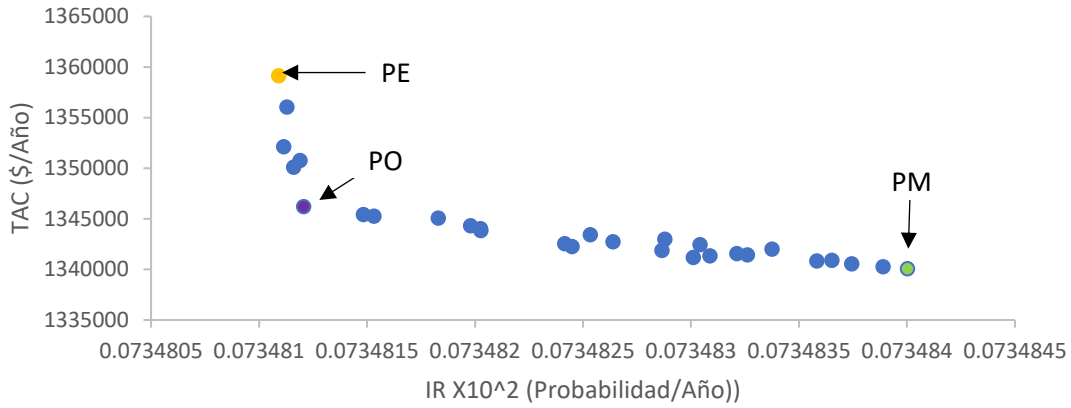
Puntos	PE				PO				PM				
	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4	
Columnas	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4	
No. Etapas	42	8	72	31	42	8	72	31	43	8	27	31	
Etapas de alimentación	28	5,4	40,46	18	24	5,4	41,46	17	18	5,4	42,46	18	
Etapas salida de vapor				17				16				17	
Reflujo	0.040	0.028		1.769	0.040	0.026		1.770	0.040	0.026		1.771	
Flujo del destilado (kmol/hr)	40.41	25.73		16.73	40.41	25.73		16.73	40.41	25.73		16.73	
Flujo del hervidor (kmol/hr)			5.899				5.899				5.895		
Diámetro (m)	1.019	1.034	1.706	1.717	1.002	1.014	1.701	1.713	1.004	1.035	1.702	1.704	
Etapas reactivas		3 a 7	27 a 60			3 a 7	27 a 66			3 a 7	27 a 52		
Holdup (L)		28.906 8179	91.681 5956			28.903 4124	91.684 4112			28.912 7989	91.685 8507		
Presión (atm)	0.211	0.371			0.211	0.370			0.211	0.370			
Flujo de líquido (kmol/hr)			2.301				2.303				2.308		
T del domo (°C)	61.55	51.45	86.19	64.66	61.55	51.69	86.19	64.66	61.53	52.03	86.20	64.66	
T del Fondo (°C)	77.03	282.5	135.9	99.36	77.02	282.5	135.9	99.32		282.5	135.9	99.37	
Carga térmica domo (cal/s)	-118398	-82371	0	-108743	-118384	-81130	0	-108712	-79691	-79691	0	-108755	
Carga térmica fondo (cal/s)	131001	83047	108380	16480	130994	81800	108389	16442	130985	80378	108392	16470	
Altura (m)	24.38	3.657	42.67	17.67	24.38	3.657	42.67	17.67	24.99	3.657	42.67	17.67	
Pureza ácido succínico (fracción másica)		0.999				0.999				0.999			
Purezas ácido láctico (fracción másica)			0.915				0.914				0.913		
Purezas metanol (fracción másica)				0.995				0.995				0.995	
Electricidad (kw-hr/Año)		59001.94683					58756.78538					58489.9106	
Vapor (kg)		15496699.86					15438052.16					15373990.74	
Acero (kg)		34793.72935					34548.00424					34694.4763	
TAC (\$/Año)		1478816.638					1474051.115					1470431.446	
EI99 (Eco-puntos/ Año)		305609.449					304426.918					303149.1349	
IR (Probabilidad /Año)		0.000818013					0.000818026					0.000818045	

## ERTA-H (Columna reactiva con tren de separación totalmente acoplado)

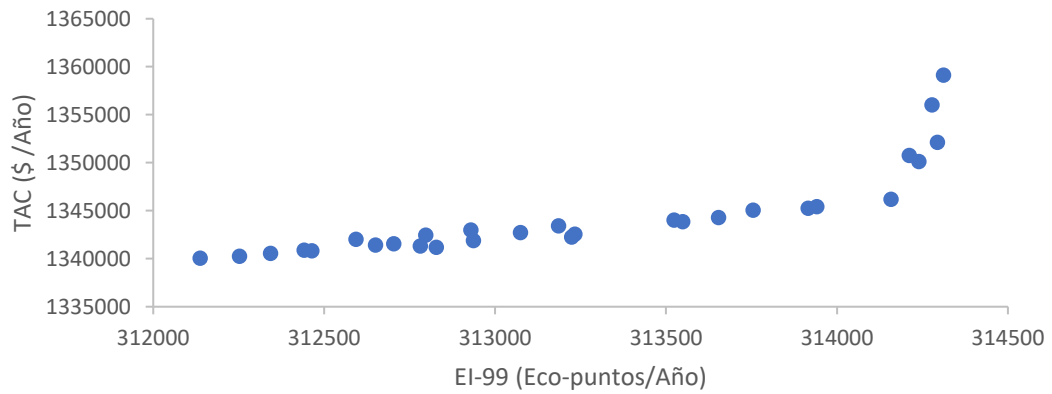


**Figura 7.11** Columna reactiva totalmente acoplada ERTA-H.

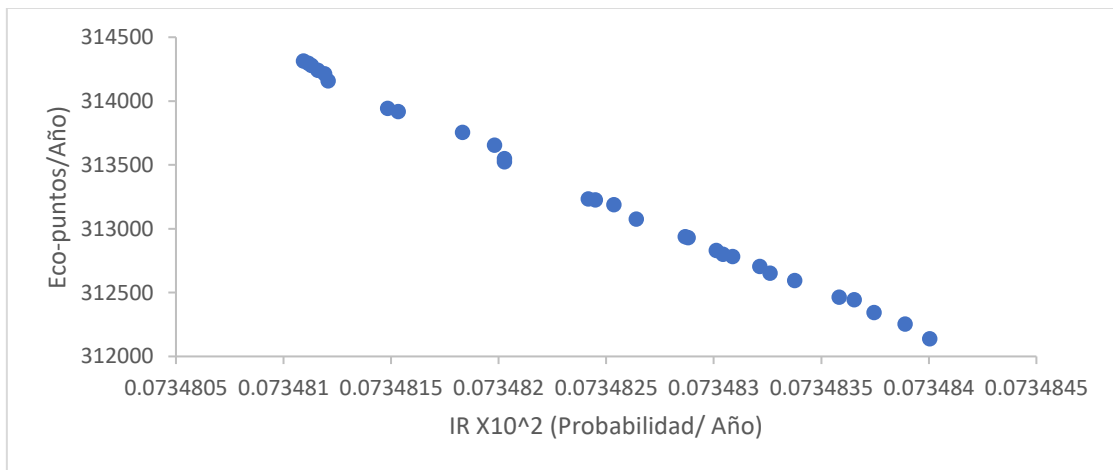
Los resultados **Figura 7.12** del sistema ERTA-H **Figura 7.11**, muestran el rango de valores de TAC que va desde los \$1,335,000/Año hasta los \$1,360,000, donde se ve visiblemente el descenso del TAC en comparación con el diseño ERC-H y el ERPA-H, para el EI-99 valores entre 312000 eco-puntos/ año a 314500 eco-puntos/año, rango que también disminuye en comparación con el ERC pero aumenta en comparación del ERPA-H, y por ultimo los valores en los que se encuentra el IR son entre 0.00071481 a 0.00073484 el cual también disminuyó en comparación con el ERC-H y el ERPA-H.



**Figura 7.12** Frente de Pareto de ERTA-H (IR contra TAC).



**Figura 7.13** Frente de Pareto de ERTA-H (EI-99 contra TAC).

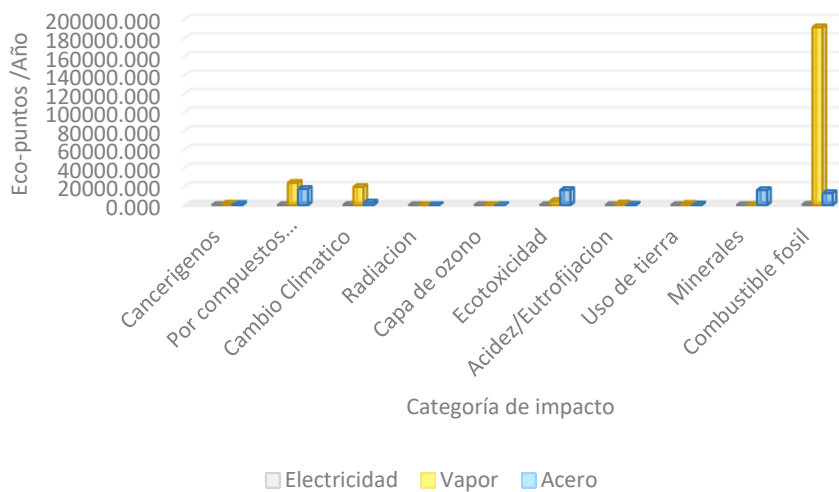


**Figura 7.14** Frente de Pareto de ERTA-H (IR contra EI-99).

Al igual que en las secuencias anteriores se eligieron los puntos representativos PE, MP y PO de las funciones objetivo en competencia **Figura 7.12**.

En la **Tabla 7.3**, se observa que la solución PE conlleva al costo más grande y al IR más pequeño, pues éste presenta el mayor número de etapas en C3, en comparación con los demás puntos el PE presenta la etapa del agua en etapas más abajo que las otras soluciones. También esta solución presenta los diámetros y temperaturas del fondo más grandes, lo que ocasiona el TAC más alto. En el caso del PM sucede lo contrario que en el punto PE, hay menos gasto de energía por la reducción de las temperaturas, de las alturas y visiblemente por la reducción de la presión en la columna C2, además se observa que en esta solución hay más etapas reactivas en comparación con los demás puntos.

El punto PO el cual equilibra las funciones objetivo en competencia, muestra ahorros evidentes de energía, un ahorro aproximadamente de 15% del costo anual total en comparación con el sistema convencional y un ahorro del 8.6% en comparación con el sistema semiacoplado. Se redujo un 22.3% el impacto en el medio ambiente en comparación con el convencional pero un incremento del 3% en comparación del semicoplado **Figura 7.15**, en esta figura se ilustra que la categoría de impacto por combustibles fósiles disminuye aproximadamente un 24.65% en comparación con el diseño convencional y aunque reduce un dos por ciento menos que el diseño acoplado. El índice de riesgo de este punto PO disminuyó hasta un 10% en comparación con el diseño convencional y el semiacoplado. Esta alternativa totalmente acoplada reduce el riesgo individual, lo cual es comprensible ya que el esquema intensificado considera solo una columna para realizar la separación. Asimismo, en la **Tabla 7.3** se pudo observar que la carga térmica más grande es en la columna C1 por lo que al aumentar la presión en esa columna el IR disminuye. También se observa que a medida que incrementa el vapor de calentamiento el EI-99 aumenta, y a pesar de que el IR disminuye en este esquema los flujos aumentan y para que el flujo se caliente se necesitan cantidades grandes de vapor para este ser calentado, impactando en el valor del EI99 y es por ello que en comparación con el ERPA-H aumentó el EI-99, pues no solo aumentaron los flujos, sino también el reflujo.



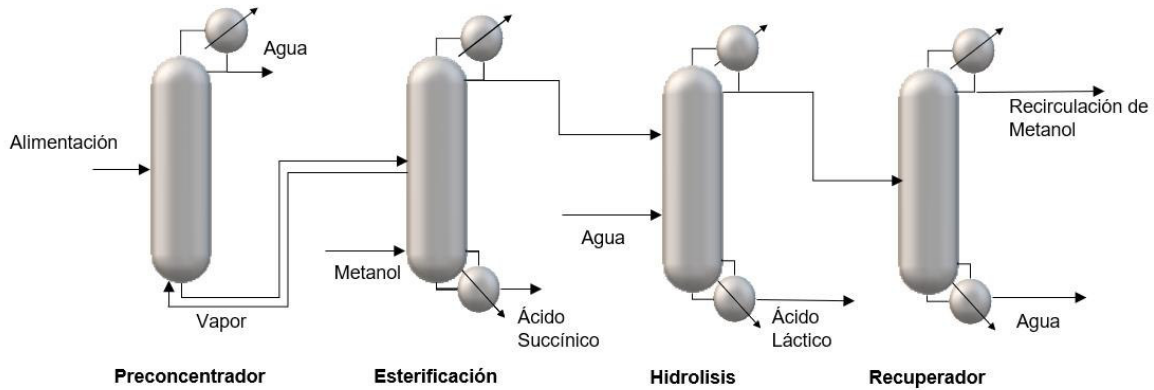
**Figura 7.15** Categorías de impacto de la solución PO del esquema ERPA-H.

**Tabla 7.3** Variables de diseño para los puntos PM, PG y PO de ERTA-H.

Puntos	PE				PO				PM			
	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4
Columnas	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4
No. De Etapas	44	9	24	22	44	9	23	22	44	9	23	22
Etapa de alimentación	16	5,6	10,2	7,21	16	5,6	9,19	7,21	17	5,6	9,21	7,21
Alimentación (vapor)			76				74				70	
Etapa de salida (vapor)				21				21				21
Etapa de salida (líquido)				6				9				6
Etapa de salida (agua)				11				13				12
Reflujo	0.1	0.05		1.85	0.1	0.05		1.85	0.1	0.05		1.85
Flujo del destilado (kmol/hr)	40.418	25.73		16.65	40.417	25.73		16.65	40.416	25.73		16.65
Diámetro (m)	1.011	1.02	0.936	1.37	1.007	1.003	0.855	1.016	1.016	1.02	0.849	1.01
Etapas reactivas		4 a 8	10 a 22			4 a 7	11 a 22			4 a 8	2 a 22	
Holdup (l)		42.37	90.07			38.18	87.35			30.52	90.67	
Presión (atm)	0.238	0.567			0.238	0.567			0.238	0.566		

Flujo de líquido (kmol/hr)			3.29 4				3.29 3				3.29 3	
Flujo de vapor (kmol/hr)			33.6 3				36.6 8				39.7	
Flujo del agua (kmol/hr)			20.6 6				20.7 6				20.5 3	
T domo (°C)	64.26	61.37	68.2	64.55	64.25	61.42	68.4	64.54	64.35	61.92	67.9	64.54
T fondo (°C)	79.9	296.8	103. 6	151.9	79.9	294.8	103. 6	151.8	79.9	295.8	103. 6	151.8
Carga térmica del domo (cal/s)	- 12486 5	- 8224 5	0	- 11112 0	- 12486 4	- 8213 9	0	- 11110 7	- 12488 3	- 7992 3	0	- 11110 8
Carga térmica del fondo (cal/s)	13836 7	8477 0	0	12649 3	13838 5	8466 9	0	12648 2	13836 5	8240 8	0	12653 5
Altura (m)	25.6	4.267	13.4	12.19	25.6	4.267	12.8	12.19	25.6	4.267	12.8	12.19
Pureza del ácido succínico (fracción másica)		0.999					0.999		0.999			
Pureza del ácido láctico (fracción másica)			0.95 7				0.95 7			0.957		
Pureza del metanol (fracción másica)				0.999				0.999			0.99	
Electricidad (kw-hr/Año)	60663.5816				60640.82689				60218.45612			
Vapor (kg)	15986975.7				15981755.41				15880757.59			
Acero (kg)	12123.81281				10588.53525				10648.46341			
TAC (\$/año)	1359105.37				1346187.43				1340062.1			
EI99 (Eco-puntos/Año)	314312.057				314158.281				312137.277			
IR (Probabilidad/ Año)	0.000734811				0.000734812				0.00073484			

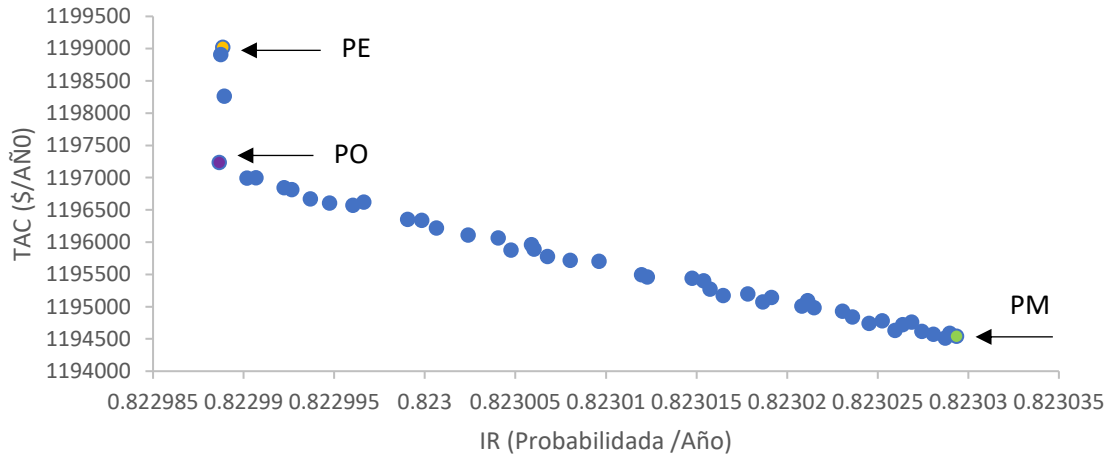
## EPA-P (Columna reactiva con acoplamiento térmico)



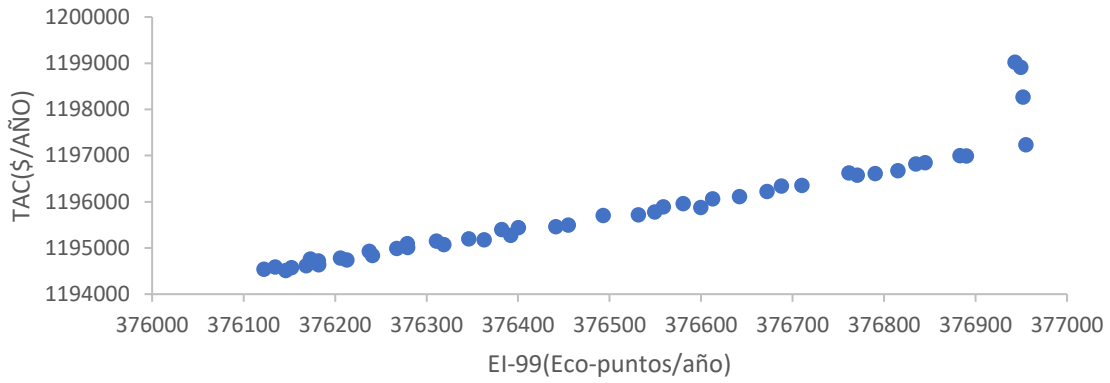
**Figura 7.16** Columna reactiva con acoplamiento térmico EPA-P

Los resultados del sistema ECPA-P **Figura 7.17** muestran el rango de valores de TAC que va desde los \$1,180,000/Año hasta los \$1,260,000, donde se ve visiblemente el descenso del TAC en comparación con los tres diseños anteriores, para el EI-99 valores entre 372000 eco-puntos/año a 377000 eco-puntos/año, rango que también disminuye en comparación con el convencional pero no es menor respecto a el ERPA-H y el ERTA-H , y por ultimo los valores en los que se encuentra el IR son entre 0.000823 a 0.0008231 siendo el rango más grande entre todos los diseños. Para visualizar de mejor manera la competitividad de las funciones objetivos se consideraron al igual que en los demás esquemas un punto PE, PM y PO **Figura 7.17**.

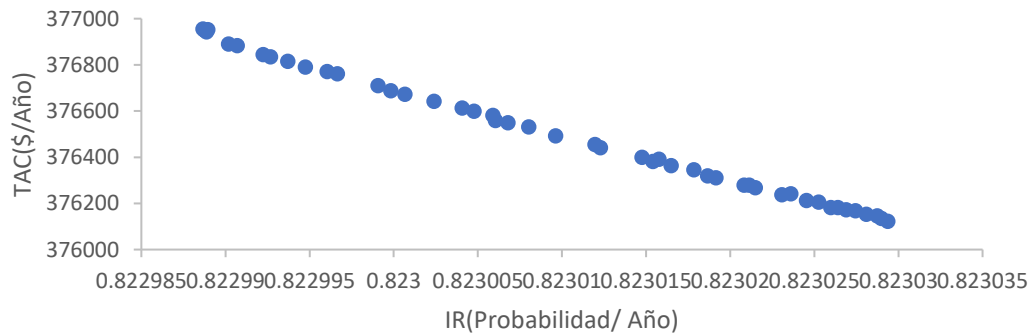




**Figura 7.17** Frente de Pareto de ERPA-P (IR contra TAC).



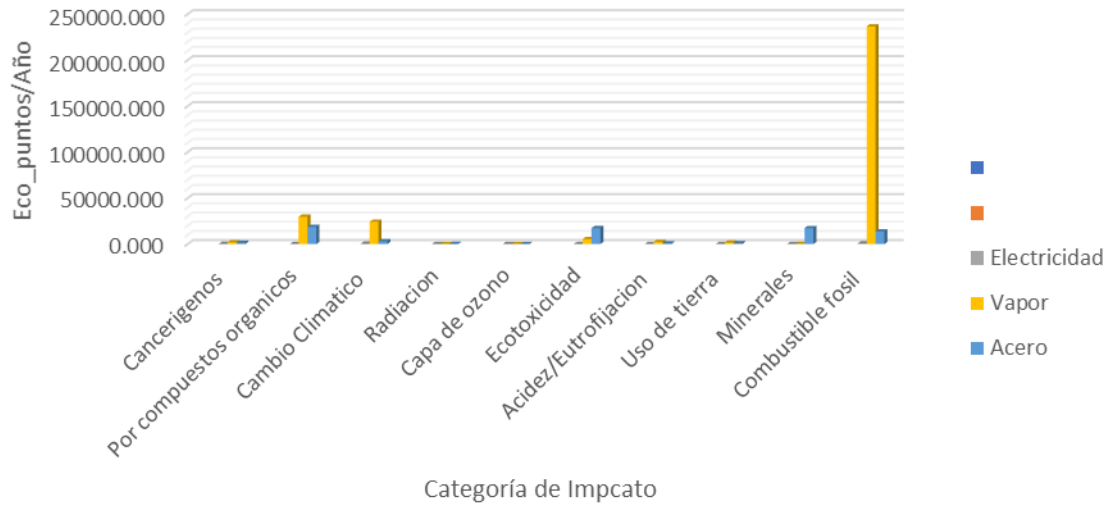
**Figura 7.18** Frente de Pareto de ERPA-P (EI-99 contra TAC).



**Figura 7.19** Frente de Pareto de ERPA-P (EI-99 contra IR).

Mediante la solución PO, la cual conlleva a un equilibrio de las funciones en competencia se observa que el TAC redujo significativamente en comparación con los demás esquemas ya propuestos, sin embargo el flujo del vapor hacia la primera columna en este caso ocasiono el aumento significativo del índice de riesgo en comparación con los demás esquemas, de tal manera que el aumento de esta variable aumentará consecuentemente el derecho de rehervidor, el costo de los servicios y la sección correspondiente del EI99. Por lo que los ahorros de este esquema con los demás son los siguientes: aproximadamente un ahorro del costo anual total del 24.6% en comparación con ERC-H, la reducción del impacto en el medio ambiente por 6.8% aproximadamente, sin embargo, un incremento del índice de riesgo de un 0.5% en comparación con el diseño ERC-H. Además, la función EI-99 del PO la **Figura 7.20** redujo 6.2% el impacto por combustible fósiles, dicho porcentaje disminuye en comparación con el diseño convencional. No obstante, es menor el porcentaje que reduce en comparación con los esquemas ERPA-H y ERTA-H ya que como se mencionó, reduce el diámetro de las columnas, lo que ocasiona menos material (acero) en el proceso, sin embargo, el consumo de electricidad y vapor no disminuye en comparación con estos diseños ya mencionados.

Cabe destacar que, en este sistema propuesto, el acoplamiento respecto a la columna C1 no influye respecto al incremento de las etapas reactivas como lo es en el caso de los sistemas ERPA-H y ERTA-H donde el acoplamiento se lleva a cabo hacia una columna reactiva, pues en estos donde hay acoplamientos con destilación reactiva contribuye al aumento de etapas reactivas y como consecuencia reducciones de retención en los platos. En otras palabras, a través de la intensificación de procesos por sistemas acoplados e híbridos como la destilación reactiva se requieren del uso de más etapas reactivas sin embargo de menos retención en los platos que a su vez contribuye al ahorro energético.



**Figura 7.20** Categorías de impacto de la solución PO del esquema ECPA-P

**Tabla 7.4** Variables de diseño para los puntos PM, PG y PO de EPA-P.

Puntos	PE				PO				PM			
	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4
Columnas	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4
No. De Etapas	46	8	60	31	46	8	60	31	46	8	60	31
Etapas de alimentación	15	4,4	40,34	23	15	4,4	40,34	23	15	4,4	40,34	23
Alimentación (vapor)	46				46				46			
Etapas de salida (vapor)	5				5				5			
Reflujo		0.29	0.05	0.90		0.29	0.05	0.90		0.29	0.05	0.90
Flujo del destilado (kmol/hr)	40.4	25.7	34.7	16.6	40.4	25.7	34.7	16.6	40.4	25.7	34.7	16.6
Diámetro (m)	0.70	0.68	0.77	1.03	0.70	0.61	0.76	1.00	0.70	0.62	0.76	1.00
Etapas reactivas		2 a 6	27 a 48			2 a 7	27 a 48			2 a 7	27 a 48	

Holdup (l)	30.5	96.6			30.5	96.6			30.5	96.6		
Presión (atm)	0.12	0.37			0.12	0.37			0.11	0.37		
Flujo de vapor (kmol/hr)	14.58 58				14.58 58				14.58 59			
T domo (°C)	49.5	51.4	73.5	64.5	49.5	51.4	73.5	64.5	49.2	51.6	73.5	64.5
T fondo (°C)	79.9	282.5	153.4	99.7	79.9	282.5	153.4	99.7	79.6	282.5	153.3	99.8
Carga térmica del domo (cal/s)	- 11544 5.9	- 10382 4.8	- 95784 .9	- 7398 4.2	- 11544 8.3	- 10383 7.3	- 95790 .13	- 7398 7.4	- 11547 2.0	- 10295 2.7	- 95788 .5	- 73992 .8
Carga térmica del fondo (cal/s) $m^2$	0	23006 1.4	11053 4.3	7671 8.1	0	23007 6.6	11053 8.8	7672 1.7	0	22914 6.2	11053 5.6	76732 .03
Altura (m)	26.8	3.65	35.3	17.6	26.8	3.65	35.3	17.6	26.8	3.65	35.3	17.6
Pureza del ácido succínico (fracción másica)		0.99				0.99				0.99		
Pureza del ácido láctico (fracción másica)			0.95				0.95				0.95	
Pureza del metanol (fracción másica)				0.99				0.99				0.99
Electricidad (kw-hr/Año)		74161.78113				74166.20339				74002.82235		
Vapor (kg)		19081744.08				19082800.27				19040584.3		
Acero (kg)		15123.52133				14830.50494				14823.87195		
TAC (\$/año)		1199019.765				1197231.953				1194539.773		
EI99 (Eco-puntos/Año)		376943.1388				376955.079				376122.2989		
IR (Probabilidad/ Año)		0.000822989				0.000822989				0.000823029		

## 7.1 Resultados generales

De manera general la comparación de los variables de los tres sistemas con acoplamiento propuestos con el sistema convencional es la siguiente: El sistema con columna reactiva y tren de separación parcialmente acoplado (sin condensador) presenta en general más platos, y menos retención en el caso de la columna de hidrolisis lo que conlleva al aumento de etapas reactivas y del diámetro. Sin embargo, la columna de recuperador de etanol la cual es una de las columnas que demanda más energía, presenta el mayor ahorro de energía y como consecuencia menor área de la columna, debido a la reducción del reflujo. Cabe destacar que se implementaron presiones bajas para evitar formar oligómeros a una temperatura menor de 80°C y aunque la presión en este esquema aumento a 0.21 atm en la columna del preconcentrador en comparación con el sistema convencional, la temperatura del fondo no alcanza tal límite pues está fue de 74°C. El sistema con columna reactiva con tren de separación totalmente acoplado (petlyuk) muestra que en la columna de hidrolisis disminuye el número de etapas, disminuye las etapas reactivas y reduce la retención, cabe destacar que la presión de la columna de esterificación aumenta un poco en comparación con la convencional con 0.56 atm pero también cumple con la restricción por la formación de oligómeros con una temperatura del domo a 61.4 °C, además se muestra que, en las variables del recuperador se ve reducido el número de etapas y la altura de la columna pero aumenta el diámetro y el reflujo. No obstante, la columna de recuperación de esta columna Petlyuk destaca en el proceso, por su ahorro prominente de energía, debido a la reducción de un equipo. El esquema con acoplamiento térmico (sin un hervidor) muestra que los diámetros son los más pequeños de todos los sistemas propuestos. Las presiones que resultan en este último sistema disminuyen más que los otros sistemas con presiones del preconcentrador de 0.12 atm y de la columna de hidrolisis con 0.37 atm, resultando del preconcentrador una temperatura del domo de 79.9 °C y de la columna de hidrolisis una temperatura del domo de 73.5 °C, por lo que se observa que en la columna del preconcentrador la temperatura del fondo es más cercana a 80°C así como el esquema con columna petlyuk. Además, en este último acoplamiento como en todos los esquemas propuestos, en la columna de recuperación se observa que reduce notoriamente el gasto de energía debido a que hay una reducción evidente de reflujo comparado con todos los sistemas propuestos, por lo tanto, hay menor área en dicha columna.

Finalmente, después de analizar los resultados obtenidos de la optimización, es evidente que las alternativas intensificadas mostraron mejores rendimientos por EI-99, TAC e IR **Tabla 7.5** en comparación que los sistemas convencionales. Debido a la intensificación de procesos se vieron reflejados beneficios económicos, ambientales y de seguridad, la reducción del TAC es comprensibles ya que el tamaño del equipo disminuyó gracias a la reducción de diámetros y áreas, además el ahorro de energía fue evidente en todos estos sistemas de separación propuestos **Tabla 7.6**, principalmente por la columna de recuperación. Por lo que la intensificación originó equipos más pequeños de tal forma que el material para construir dichos equipos también tendrá que ser menor y de esta manera hay una menor influencia en el EI-99. Además, la energía para la separación en todos los sistemas propuestos se redujo, a tal grado de ocasionar un menor impacto en el ambiente. Y, por último, el rendimiento del IR fue a causa de la reducción de inventario principalmente en la columna Petlyuk, así como la reducción de flujos internos en todos los sistemas propuestos a causa de la intensificación de procesos.

En la **Tabla 7.5** se muestra que los sistemas presentados conllevan a reducciones de la función objetivo, cada sistema presenta un aspecto que influye en una de las tres funciones objetivo, por ejemplo: el sistema que impacta de menor forma en el ambiente es el sistema con una columna reactiva con tren de separación parcialmente acoplado (sin un condensador en la columna de hidrólisis), con un 24.7% menos que un sistema convencional, debido a la reducción de energía requerida principalmente por el vapor de calentamiento. Un sistema con una columna reactiva con tren de separación totalmente acoplado donde (columna Petlyuk) ocasiona la reducción del IR de hasta 10% en comparación con la secuencia convencional, gracias a la reducción de un equipo. Y finalmente el sistema con acoplamiento térmico (sin rehedidor) en la columna de preconcentrador, reduce generosamente el TAC con un 24.5 % aproximadamente, principalmente por la reducción de diámetros y reflujos comparado con todas las secuencias propuestas. Sin embargo, los sistemas con una columna reactiva totalmente acoplada (ERTA-H) y el sistema con acoplamiento térmico sin un hervidor en la columna de preconcentrador (ECPA-P) ejemplifican el mejor desempeño de la función objetivo, aunque sí se quisiera implementar un diseño económico y sustentable sin considerar el riesgo se elegiría el esquema

ECPA-P o, sí se quisiera un diseño equilibrado de un proceso sostenible se elegiría el sistema ERTA-P.

Es importante destacar que, la optimización multiobjetivo no produce un diseño único. Debido a que varias funciones son de naturaleza conflictiva y esta estrategia de optimización produce varios diseños u opciones, que son igualmente buenos matemáticamente. La selección de un diseño para la implementación depende de la elección del diseñador teniendo en cuenta las necesidades económicas, ambientales e industriales.

**Tabla 7.5** Resultados de la solución PO de la función objetivo de los esquemas ERC, ERPA-H, ERTA-H y ECPA-P.

<b>Función Objetivo</b>	<b>ERC</b>	<b>ERPA</b>	<b>ERTA-H</b>	<b>ECPA-P</b>
TAC (\$/Año)	1591450.068	1474051.115	1346187.43	1197231.953
EI-99 (Eco- puntos/Año)	404762.3515	304426.918	314158.281	376955.079
IR (Probabilidad/ Año)	0.0008181501817	0.000818026	0.000734812	0.000822989

Como ya se mencionó, a través de los resultados se observó también que la intensificación de procesos mediante columnas térmicamente acopladas y varias funciones objetivas involucradas conlleva a ahorros energéticos **Tabla 7.6**. En esta tabla puede observarse hay un ahorro de energía entre cada sistema propuesto, sin embargo, los sistemas que mayor destacan son el sistema con columna reactiva con tren de separación parcialmente acoplada, sin un condensador

(ERPA-H) y el sistema con columna reactiva con tren de separación totalmente acoplado ERTA-H, estos dos con ahorros de más del 20% de consumo energético en todo el proceso.

**Tabla 7.6** Comparación de la carga del rehervidor de las soluciones PO.

	<b>Total (watts)</b>	<b>Reducción de energía (%)</b>
ERC	1876026.437	-
ERPA-H	1413577.58	24.6504%
ERTA-H	1463437.32	22%
ECPA-P	1747307.13	6.86%

## Capítulo 8

### 8.1 Conclusión

En este trabajo se estudió la etapa de purificación del ácido láctico a través de la intensificación de procesos con columnas reactivas térmicamente acopladas, además, con el fin de crear un proceso sostenible se propuso la evaluación de aspectos como el económico mediante la evaluación del TAC, de seguridad mediante IR, e impacto ambiental mediante la evaluación del EI-99. Por lo cual, se propusieron distintos sistemas de proceso para la planta recuperación de ácido láctico a gran escala, mediante tres distintos tipos de diseños acoplados térmicamente, considerando una impureza orgánica pesada y la oligomerización de ácido láctico, y la



evaluación del aspecto sostenible. Este enfoque se realizó por medio de un problema de optimización multiobjetivo, encontrando a través de frentes de Pareto la solución más equilibrada entre todas las funciones objetivas, en cada sistema propuesto. En otras palabras, fue posible encontrar una solución donde todas las funciones objetivas alcanzan sus valores mínimos. Después de la optimización de las alternativas propuestas, los resultados mostraron que la intensificación de procesos muestra un mejor índice de rendimiento, tanto económico, ambiental y de seguridad, en comparación con la alternativa convencional. Dichos resultados muestran que dos de los sistemas propuestos reflejan el mejor rendimiento de la función objetivo, el sistema con columna reactiva con tren de separación totalmente acoplado térmicamente (ERTA-H) y el sistema con separación parcialmente acoplado térmicamente (EPA-P). De forma que, a través de la intensificación para la separación del ácido láctico fue posible alcanzar ahorros económicos de hasta 24.6% con el sistema intensificación con un semiacoplamiento térmico sin un hervidor, en la columna del precentrador (EPA-P), siendo éste el que tiene mayor ventaja competitiva de TAC entre todos los sistemas propuestos, debido a la reducción prominente de diámetros y reflujos. Además, dicho esquema reduce el impacto ambiental con 6.8 % en comparación con el convencional, gracias a la reducción del consumo de energía, no obstante, incrementa un 0.5% el IR pues fue evidente la alta dependencia de este índice con el tamaño del equipo, la cantidad de flujos internos y el tipo de producto químico a separar. El segundo esquema intensificado que muestra un mejor rendimiento es el sistema con columna reactiva con tren de separación completamente acoplado (ERTA-H), éste alcanza ahorros económicos de 15%, así como en los demás sistemas acoplados debido a que la transferencia de calor se realiza mediante un contacto directo de los flujos de material entre las columnas del sistema y en este caso, a la reducción de un equipo que demanda consumo energético. Ésto a su vez permito que la reducción del EI-99 con un 22.3% y el IR con un 10%, esta reducción del IR es evidente ya que elimina una unidad de separación.

De manera general el rendimiento de la función objetivo se debe a: la reducción en los valores de TAC, ésta se vio asociada con la reducción en el equipo y al consumo de energía, pues los sistemas redujeron el consumo de energía en más de un 20% en comparación con la disposición de la columna convencional Tabla 7.6, ya que los sistemas acoplados eliminaron la ineficiencia termodinámica del efecto de remezcla en el proceso de recuperación de ácido láctico y se redujo

el consumo de energía. Con respecto a la evaluación del IR, fue clara la alta dependencia de este índice con el tamaño del equipo y la cantidad de flujos internos. En otras palabras, dado que esta función objetivo compite directamente con otra función, a través del proceso de optimización, el algoritmo buscó el parámetro de la relación de reflujo, el tamaño del equipo, los flujos de interconexión, para disminuir esa función objetivo. Por último, para minimizar el impacto ambiental fue necesario encontrar variables operativas que disminuyeran el consumo de energía, juntamente con los requisitos de acero y electricidad, sin embargo, el factor que tuvo mayor influencia en el cálculo del impacto ambiental fue por la reducción del vapor de calentamiento concluyendo una menor afectación en mayor parte en los recursos naturales.

Finalmente, los dos sistemas prominentes de intensificación de procesos para la purificación del ácido láctico muestran una tecnología sostenible, que tiene beneficios económicos, ambientales y seguros en comparación con los sistemas convencionales. Y que la selección del mejor diseño para la implementación depende de la elección del diseñador teniendo en cuenta las necesidades económicas, ambientales e industriales.

## **8.2 Recomendaciones y trabajo a futuro**

Como trabajo a futuro se propone un estudio detallado de control para los dos sistemas intensificados ERTA-H y ECP-P con la finalidad de determinar la mejor estructura de control. Así mismo se propone analizar los sistemas intensificados desde la zona de reacción, con implementación de un reactor y el control de éste, a través de biomasa y catalizadores viables.

Como recomendación se propone la aplicación de nuevos y mejores métodos de optimización multiobjetivo.



# Capítulo 9

## Referencias

1. AIE, Oferta y demanda mundiales de petróleo, 1971-2018 , AIE, París <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/world-oil-supply-and-demand-1971-2018>.
2. IEA (2019), Global Energy & CO2 Status Report 2019 , IEA, París <https://www.iea.org/reports/global-energy-co2-status-report-2019>.
3. AIE, demanda de petróleo por región y escenario, 2017-2040 , AIE, París <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/oil-demand-by-region-and-scenario-2017-2040>
4. Dimian AC. (2015). Biorefinery, the future of chemical process industries. 2(2):2–33.
5. Koutinas AA, Vlysidis A, Pleissner D, Kopsahelis N, Lopez Garcia I, Kookos IK, Papanikolaou S, Kwan TH, Lin CSK. (2014). Valorization of industrial waste and by-product streams via fermentation for the production of chemicals and biopolymers. Chemical Society Reviews, 43(8):2587.
6. J. Arauzo, F.Bimbela, J.Ábrego, J.L.Sánchez, A.Gonzalo. (2014). An introduction to biomass valorisation technologies. Boletín del Grupo Español del Carbón, (33): 2-6.
7. Centi, G., Lanzafame, P. & Perathnoer, S. (2011). Analysis of the alternative routes in the catalytic transformation of lignocellulosic materials. Catal. Today, 167 (1), 14-30.
8. Hirsch, R.L., Bezdek, R. & Wendling, R. (2005). Peaking of world oil production: impacts, mitigation & risk management. National Energy Technology Laboratory. Department of Energy, US. [http://www.mnforsustain.org/oil\\_peaking\\_of\\_world\\_oil\\_production\\_study\\_hirsch.htm](http://www.mnforsustain.org/oil_peaking_of_world_oil_production_study_hirsch.htm) (consultado: 11/12/2013).

9. Kamm, B., Gruber, P.R. & Kamm, M. (2006). Biorefineries - Industrial Processes and Products: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH-Wiley, Nueva Jersey.
10. Zoebelin, H. (2001). Dictionary of renewable resources. Wiley-VCH, Weinheim.
11. Schwartz TJ, Shanks BH, Dumesic JA. (2016). Coupling chemical and biological catalysis: A flexible paradigm for producing biobased chemicals. *Current Opinion in Biotechnology*, 38:54–62.
12. Heux S, Meynial-Salles I, O'Donohue MJ, Dumon C. (2015). White biotechnology: State of the art strategies for the development of biocatalysts for biorefining. *Biotechnology Advances*, 33(8):1653–1670.
13. Huang HJ, Yuan XZ. (2015). Recent progress in the direct liquefaction of typical biomass. *Progress in Energy and Combustion Science*, 49:59–80.
14. Eş I, Mousavi Khaneghah A, Barba FJ, Saraiva JA, Sant'Ana AS, Hashemi SMB. (2018). Recent advancements in lactic acid production - a review. *Food Research International*, :0–1.
15. Fausto, F; Díaz, D. (1997). Starch and starch derivatives in India. *Starch/Starke*, 49 (9): 338-340.
16. Altıok D. 2004. Kinetic modelling of lactic acid production from whey. A dissertation submitted to the graduate school in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science. Izmir Institute of Technology Izmir, Turkey.
17. Serna L.C. y Rodríguez de S. (2005). Producción biotecnológica de ácido láctico: Estado del arte. *Ciencia y Tecnología Alimentaria*, 5(1):54-65.
18. Garcia, C., G.S.A. (2010). Paternina, and A.M.D.J.T.a. Villadiego, Producción de ácido láctico por vía biotecnológica, **15**(2): 9-26.
19. Suriderp, C. (1995). Ullman's encyclopedia of industrial chemistry: ácido láctico. De Barbara Elvers. 5(1): 97-104
20. Chang, D; Jung, H; Rhee, J y Pan, J. (1999). Homofermentative Production of D- or L-Lactate in Metabolically Engineered Escherichia coli RR1. *Applied and Environmental Microbiology* 65(4): 1384-1389.
21. Danner, H; Madzingaidzo, L; Thomasser, C; Neureiter, M y Braun, R. (2002). Thermophilic production of lactic acid using integrated membrane bioreactor systems

- coupled with monopolar electrodialysis. *Applied Microbiology and Biotechnology*. Springer – Verlag 10.1007/s00253-002-0998-4.
22. Hujanen, M; Linko, S y Linko, Y. (1996). Effect of temperature and various nitrogen sources on L(+) lactic acid production by *Lactobacillus casei*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 45:307-313.
  23. Litchfield, J. (1996). Microbial production of lactic acid. *Applied Microbiology*. 42:45-95.
  24. Park, P; Anh, P y Okuda, N. (2004). Bioconversion of waste office paper to L(+)-lactic acid by the filamentous fungus *Rhizopus oryzae*. *Bioresource Technology* 93: 77-83.
  25. Vick Roy, T. (1985). Lactic acid. *Comprehensive Biotechnology*. 3:761- 789.
  26. Corma, A., Iborra, S., & Velty, A. (2007). Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals. *Chemical Reviews*, 107 (6), 2413-2416
  27. F.A.C. Martinez, E.M. Balciunas, J.M. Salgado, J.M.D. González, A. (2013). Converti and R. P.D. S. Oliveira, *Trends Food. Sci. Technol* 30: 70.
  28. Marketsandmarkets, “Lactic Acid & Poly Lactic Acid (PLA) Market by Raw Materials, Types, Applications and Potential Opportunities (Forecast to 2020), Global Forecasts, Market Research Report : Marketsandmarkets.”.
  29. Yin, P.M., Nishina, N., Kosakai, Y., Yahiro, K., Park, Y., Okabe, M. (1997). Enhanced production of L(+)-lactic acid from corn starch in a culture of *Rhizopus oryzae* using an air-lift bioreactor. *J. Ferment. Bioeng.* 84:249–253.
  30. Gil-Horán, R; Dominguez, R y Carrillo, J. (2008). Lactic acid bioproduction from orange rind: Separation and purification processes. 23(2):79.
  31. Kirk-Othmer. (2001). *Encyclopedia of Chemical Technology*. CD-ROM. DIALOG OnDisc Books. 13(4).
  32. Vijayakumar, J., Aravindan, R. y Viruthagiric, T. (2008). Recent Trends in the Production, Purification and Application of Lactic Acid. *Chemical and Biochemical Engenniering* 22(2): 245-264.
  33. Hofvendahl, K. y Hägerdal, B. (2000). Factors affecting the fermentative lactic acid production from renewable resources. *Enzyme and Microbial Technology* 26(2-4): 87-107.

34. Gil-Horán,R;Dominguez, R y Carrillo, J. (2008). Lactic acid bioproduction from orange rind: Separation and purification processes. 23(2):80-81.
35. Amrane, A. (2001). Lactic acid production during the associated and the deceleration growth phases of *Lactobacillus helveticus* cultivated in various conditions and media. *Lait* (Francia) 81: 91-103.
36. Hofvendahl, K y Hagerdal, H. (2000). Factors affecting the fermentative lactic acid production from renewable resources. *Enzyme and Microbial Technology* 26: 87-107.
37. Serna-Cock y Rodríguez-de Stouvenel A. (2005). Producción biotecnológica del ácido láctico. *CYTA Journal of food*. 5: 55-62.
38. C.Y. Su, C. C. Yu, I. L Chien and J.D. (2013). *Ward, Ind. Eng. Chem. Res.* 52: 11070.
39. A. Srivastava, P.K. Roychoudhury, V. Sahai. (1992). Extractive lactic acid fermentation using ion-exchange resin, *Biotechnol. Bioeng.* 39: 607–613.
40. Bulut, S; Elibol, M y Ozer, D. (2004). Effect of different carbon source on L(+)-lactic acid production by *Rhizopus oryzae*. *Biochemical Engineering Journal* 21, 33-37.
41. Lazarova, Z.; Peeva, L. (1994). Solvent extraction of lactic acid from aqueous solution. *Journal of Biotechnology* 32, 75-82.
42. Kwon, S; Lee, P; Lee, E; Chang,Y y Chang, N. (2000). Production of lactic acid by *Lactobacillus rhamnosus* with vitaminsupplemented soybean hydrolysate. *Enzyme and Microbial Technology* 26, 209-215.
43. Tedder, D. W. y Rudd, D.F. (1978). Parametric studies in industrial distillation: Part I. design comparisons. *AIChE Journal* 24: 303-315.
44. Purification of l(+)-lactic acid from fermentation broth with paper sludge as a cellulosic feedstock using weak anion exchanger Amberlite IRA-92.
45. Gobierno de México, Reporte de Secretaria de Energía (2020) <https://dgel.energia.gob.mx/anbio/>.
46. Rojas, A. & Torres, F. (2018) Suelo agrícola en México: retrospección y prospectiva para la seguridad alimentaria, *Agricultural Soil in Mexico: Retrospection and Prospective for Food Security*. 9(3): 140-145
47. Instituto nacional de ciencia y tecnología, 2017, [https://www.inegi.org.mx/contenidos/programas/ena/2017/doc/mini\\_ena17.pdf](https://www.inegi.org.mx/contenidos/programas/ena/2017/doc/mini_ena17.pdf)

48. A. Srivastava, P.K. (1992). Roychoudhury, V. Sahai, Extractive lactic acid fermentation using ion-exchange resin, *Biotechnol. Bioeng.* 39:607–613.
49. M. Järvinen, L. Myllykoski, R. Keiski, J. Sohlo, (2000). Separation of lactic acid from fermented broth by reactive extraction, *Bioseparation*, 9: 163–166.
50. A. Persson, A.S. Jönsson, G. Zacchi, (2001). Separation of lactic acid-producing bacteria from fermentation broth using a ceramic microfiltration membrane with constant permeate flow, *Biotechnol. Bioeng.* 72: 269–277.
51. A.V. Sosa, J. Ochoa, N.I. (2000). Perotti, Modeling of direct recovery of lactic acid from whole broths by ion exchange adsorption, *Bioseparation*, 9: 283–289.
52. E.G. Lee, S.H. Moon, Y.K. Chang, I.K. Yoo, H.N. (1998). Chang, Lactic acid recovery using two-stage electrodialysis and its modelling, *J. Membr. Sci.* 145: 53–66.
53. J.I. Chol, W.H. Hong, (1999). Recovery of lactic acid by batch distillation with chemical reactions using ion exchange resin, *J. Chem. Eng. Jpn.* 32: 184–189.
54. J.M.K. Timmer, H.C. van der Horst, T. Robbertsen, (1993). Transport of lactic acid through reverse osmosis and nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 85: 205–216.
55. Uyazán, A., Gill, I., Aguilar, J. and Caicedo, L. (2004). Ethanol dehydration. *Ingeniería e Investigación*, 24 (3): 4.
56. Sánchez, O. Pérez E. y Ortiz, E (2006). Diseño de procesos de destilación reactiva bajo control cinético caso: metátesis de penteno. *Revista Mexicana De Ingeniería Química.* 5,129-135.
57. Ghosh R y Cui Z., (2000). Protein purification by ultrafiltration with pre-treated membranes. *J. Memb. Sci.* 167: 47-53.
58. Pouliot Y, Wijers M C, Gauthier S F y Nadeau L., (1999). Fractionation of whey protein hydrolysates using charged UF/NF membranes. *J. Memb. Sci.* 158: 105-114.
59. Strathmann H., (2010). Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications, *Desalination*, 264: 268-288.
60. Madzingaidzo, L; Danner, H; Braun, R. (2002). Process development and optimization of lactic acid purification using electrodialysis. *Journal of Biotechnology* 96: 223-239.



61. Vonkaveesuk, P; Tonokawa, M y Ishizaki, A. (1994). Simulation of Rate of L-lactate Fermentation Using *Lactococcus lactis* IO-1 by Periodic Electrodialysis. *Journal of Fermentation and Bioengineering*. 77(5),508-512.
62. Mi-Young, H; SI-Wouk, K; Yong-Woon, L; Myong-Jun Kim; y Seong-Jun,K. (2003). Kinetics Analysis of Growth and Lactic Acid Production in pH-Controlled Batch Cultures of *Lactobacillus casei* KH-1 Using Yeast Extract/Corn Steep Liquor/Glucose Medium. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 96(2), 134-140.
63. Strathmann H., (2010). Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications, *Desalination*, 264: 268-288.
64. Núñez, A, Michelena, G, Carrera, E y Alvarez, X. (2009). Estudios sobre la recuperación y purificación de ácido láctico para la producción de plásticos biodegradables. *CIDCA*, 53(2), 20-29.
65. Phillip, C. (2008). *Ingeniería De Procesos De Separación*. Pearson Educación: México, (2): 609.
66. C.Y. Su, C. C. Yu, I. L Chien and J.D. (2013). *Ward, Ind. Eng. Chem. Res.*, 52: 11070.
67. Cardona, C.A; Lopez, L.J y Franz. (2004). Separación de ácido láctico por destilación reactiva. 40 (135): 40-53.
68. Cross, W. T., & Ramshaw, C. (1986). Process intensification: laminar flow heat transfer. *Chemical Engineering Research and Design*, 64(4): 293-301.
69. Becht, S., Franke, R., Geißelmann, A., & Hahn, H. (2009). An industrial view of process intensification. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 48(1): 329-332.
70. Ponce-Ortega, J. M., Al-Thubaiti, M.M., El-Halwagi, M., (2012). Process intensification: New understanding and systematic approach. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 53: 63– 75
71. Van Gerven, T. & Stankiewicz, A. (2009). Structure, Energy, Synergy, Time-The Fundamentals of Process Intensification. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(5): 2465-2474.
72. Vazquez–Castillo, J. A., Venegas–Sánchez, J. A., Segovia–Hernández, J. G., Hernández–Escoto, H., Hernandez, S., Gutiérrez–Antonio, C., & Briones–Ramírez, A. (2009). Design and optimization, using genetic algorithms, of intensified distillation

- systems for a class of quaternary mixtures. *Computers & Chemical Engineering*, 33(11): 1841-1850.
73. Kiss, A. A. (2013). *Advanced distillation technologies: Design, Control and Applications*; 1st ed.; Wiley: United Kingdom.
74. Stankiewicz A.; Moulijn J. A. (2000). Process intensification: transforming chemical engineering. *Chem. Eng. Prog.*, 96: 22–34.
75. Westerberg A. W. (1989). Synthesis in Engineering Design. *Comp. Chem. Eng.*, 13: 365–376.
76. Emtir M.; Mizsey P.; Rev E., Fonyo Z. (2003). Economic and controllability investigation and comparison of energy-integrated distillation schemes. *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 17: 31– 42.
77. Jiao Y.; Wang S. J.; Huang K.; Chen H.; Liu W. (2012). Design and Analysis of Internally Heat-Integrated Reactive Distillation Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51: 4002–4016.
78. Emtir M.; Rev E.; Fonyo Z. (2001). Rigorous simulation of energy integrated and thermally coupled distillation schemes for ternary mixture. *Appl. Therm. Eng.*, 21: 1299 –1317.
79. Alcántara-Ávila J. R.; Cabrera-Ruiz J.; Segovia-Hernández J. G.; Hernández S.; Rong B. G. (2008). Controllability analysis of thermodynamically equivalent thermally coupled arrangements for quaternary distillations. *Chem. Eng. Res. Des.*, 86: 23 – 37.
80. Torres-Ortega C. E.; Errico M.; Rong B. G. Design and optimization of modified non-sharp column configurations for quaternary distillations. *Comp. Chem. Eng.* 2015, 74: 15 –27.
81. Utikar, R. P., & Ranade, V. V. (2017). Intensifying multiphase reactions and reactors: strategies and examples. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(5): 3607-3622.
82. Segovia-Hernández, J. G., Hernández, S., & Petriciolet, A. B. (2015). Reactive distillation: A review of optimal design using deterministic and stochastic techniques. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 97:134-143.
83. Keil, F., (2018) Process Intensification, *Reviews in Chemical Engineering*, 34(2): 135-200

84. Lazarova, Z.; Peeva, L. (1994). Solvent extraction of lactic acid from aqueous solution. *Journal of Biotechnology* 32: 75-82.
85. Matsumoto, M; Takagi, T y Kondo, K. (1998). Separation of Lactic Acid Using Polymeric Membrane Containing a Mobile Carrier. *Journal of fermentation and Bioengineering* 85(5): 483-487.
86. Perry, R., & Perry's Chemical Engineering. (1992). United States of America, Mc Graw-Hill, 13-81(7): 13-56.
87. Aimar P, Baklouti S y Sanchez V., (1986). Membrane-solute interactions: influence on pure solvent transfer during ultrafiltration. *J. Memb. Sci.* 29: 207-224.
88. Lentsch S, Aimar P y Orozco J L. (1993). Separation of albumin-PEG: Transmission of PEG through ultrafiltration membranes. *Biotechnol. Bioeng.* 41: 1039-1047.
89. Sánchez, O. Pérez E. y Ortiz, E. (2006). Diseño de procesos de destilación reactiva bajo control cinético caso: metátesis de penteno. *Revista Mexicana De Ingeniería Química*, 5: 129-135.
90. Lotero, E., Y. J. Liu, et al. (2005). "Synthesis of biodiesel via acid catalysis." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44(14): 5353-5363.
91. M.C.M. Cockrem and P.D. Johnson, (1993). US Patent, 5:210-296.
92. F.B. Petlyuk, V.M. Platonov and D.M. (1965). Slavinskii, *Int. Chem. Eng.*, 5: 555.
93. A.C. Christiansen, S. Skogestad and K. Lien, *Comput. Chem. Eng.*, 21, S237 (1997).
94. Z.T. Fidkowski and R. Agrawal. (2001). *AIChE J.*, 47: 2713.
  
95. Leños,R, Segovia J.G y Félix, M.G., (2011). Desempeño Dinámico de secuencias de destilación reactivas térmicamente acopladas en diferentes condiciones de operación. 10 (1):147-160.
96. Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment. (2000). Eco-indicator 99, Manual for Designers. Communications Directorate.
97. Harrar, A. & Gómez, T. (2008). Alternativas de empaque para galletas de mantequilla: evaluación comparativa del ciclo de vida. *Anales de la Universidad Metropolitana*, 8 (1): 163-185.
98. Process Intensification Safety Pros and Cons, Crown (2005). *Trans IChemE, Part B*, March 2005 Process Safety and Environmental Protection 83(B2): 85-89.

99. Uwitonze, H., Han, S., Kim, S. y Hwang, K. (2014). Structural design of fully thermally coupled distillation column using approximate group methods.. *Chemical Engineering and Processing*, 85: 155.
100. F.B. Petlyuk, V.M. Platonov and D.M. Slavinskii, (1965). *Int. Chem. Eng.*, 5: 555.
101. M.A. Schultz, D.G. Stewart, J.M. Harris, S.P. (2002). Rosenblum, M.S. Shakur and D. E. O'Brien. *Chem. Eng.* 98: 64.
102. N.V.D. Long and M. Lee, *Asia-Pac. J.* (2012). *Chem. Eng.*, 7: 71.
103. R. Ashrafian, Using dividing wall columns (DWC) in LNG production, M.S. Thesis, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway (2014).
104. A. Osyczka, *Multicriteria Optimization for Engineering Design*, Academic Press, 1985.
105. C.A. Coello, D.A. Van Veldhuizen, and G.B. Lamont, *Evolutionary Algorithms for Solving MultiObjective Problems*, Genetic Algorithms and Evolutionary Computation. Kluwer Academic Publishers, 2002.
106. C.A. Coello, (1999). "A Comprehensive Survey of Evolutionary-Based Multiobjective Optimization Techniques," *Knowledge and Information Systems. An International Journal*, 1 (3): 269–308.
107. C. M. Fonseca and P. J. Fleming, (1995). "An Overview of Evolutionary Algorithms in Multiobjective Optimization," *Evolutionary Computation*, 3(1):1–16.
108. D.A. Van Veldhuizen and G.B. Lamont, (2000). "Multiobjective Evolutionary Algorithms: Analyzing the Stateof-the-Art," *Evolutionary Computation*, 8 (2): 125–147.
109. R. Storn and K. Price. (1997). Differential evolution - a simple and efficient heuristic for global optimization over continuous spaces. *J. of Global Optimization*, 11(4):341–359.
110. Glover, F. (1986) "Future Paths for Integer Programming and Links to Artificial Intelligence", *Computers and Operations Research*. 5: 533-549.
111. Srinivas, M. and Rangaiah, G.P. (2007b). Differential evolution with tabu list for global optimization and its application to phase equilibrium and parameter estimation problems. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46: 3410–3421.
112. Karaboga, N. and Cetinkaya, B. (2004). Performance comparison of genetic and differential evolution algorithms for digital FIR filter design. *3rd International*

- Conference on Advances In Information Systems, Lecture Notes in ComputerScience, 3261: 482–488.
113. Jiménez-González, C., Constable, D. J., & Ponder, C. S. (2012). Evaluating the “Greenness” of chemical processes and products in the pharmaceutical industry a green metrics primer. *Chemical Society Reviews*, 41(4): 1485-1498.
114. D. J. C. Constable, A. D. Curzons, L. M. F. dos Santos, G. R. Geen, R. E. Hannah, J. D. Hayler, J. Kitteringham, M. A. McGuire, J. E. Richardson, P. Smith, R. L. (2001). Webb and M. Yu, *Green Chem*, 3: 7–9.
115. CWRT, Baseline metric and other documents posted on the website of the Centre for Waste Reduction Technologies, [www. aiche.org/cwrt/](http://www.aiche.org/cwrt/), <http://198.6.4.175/cwrt/> last accessed 22nd October2008; <http://www.aiche.org/uploadedFiles/IFS/Products/TCAM.pdf> last accessed 22nd October2008; [http://www.aiche.org/uploadedFiles/IFS/Forum/Uploads/Automating\\_Sustainability\\_Metrics.pdf](http://www.aiche.org/uploadedFiles/IFS/Forum/Uploads/Automating_Sustainability_Metrics.pdf) last accessed 22nd October 2008.
116. IChemE, The Sustainability Metrics, <http://www.icheme.org/sustainability/metrics.pdf>, The Institution of Chemical Engineers, Rugby, UK, 2003 last accessed 22nd October 2008.
117. A. D. Curzons, D. J. C. Constable, D. N. Mortimer and V. L. (2001). Cunningham, *Green Chem*, 3: 1–6.
118. D. J. C. Constable, A. D. Curzons and V. L. (2002). Cunningham, *Green Chem.*, 4: 521–527.
119. C. Jimenez-Gonzalez, A. D. Curzons, D. J. C. Constable, M. R. (2001). Overcash and V. L. Cunningham, *Clean Products and Processes*, 3: 35–41.
120. Turton, R., Bailie, C. R., Whiting, B.W., Shaewitz, A. J, (1998). *Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes*. Prentice Hall, Chapter 2 and Apendix A.
121. Goedkoop, M. & Spriensma, R. (2001). The eco-indicator 99. A damage oriented method for life cycle impact assessment; Methodology report nr. 1999/36A. Pré product ecology consultants.
122. Guillen, G., Caballero, J. A., & Jiménez, L. (2008). Application of life cycle assessment to the structural optimization of process flowsheets. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(3): 777-789.

123. Alexander, B., Barton, G., Petrie, J., & Romagnoli, J. (2000). Process synthesis and optimization tools for environmental design: methodology and structure. *Computers & Chemical Engineering*, 24(2-7): 1195-1200.
124. Quiroz, J. J., Sánchez, E., Hernández, S., Segovia, J., & Ponce, J. (2017). Optimal Planning of Feedstock for Butanol Production Considering Economic and Environmental Aspects. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(5), 4018-4030.
125. Errico, M., Sánchez- Ramírez, E., Quiroz-Ramírez, J. J., Segovia-Hernández, J. G., & Rong, B. G. (2016). Synthesis and design of new hybrid configurations for biobutanol purification. *Computers & Chemical Engineering*, 84: 482-492.
126. Goedkoop, M.J., Spriensma R.S. (1999) The Eco-indicator 99, Methodology report, A damage oriented LCIA method; VROM report. La Haya.
127. Colindres, J. & Gabiña, R. (2011). Ecodiseño de un producto y desarrollo sostenible. *Fabrikart*,5: 40-52.
128. Escriña, L. (2015). Análisis cuantitativo de Riesgos QRA (Quantitative Risk Assessment). *Consultores en Ingeniería y Valuaciones*, 345.
129. AIChE, C. C. P. S. (2000). *Guidelines for Chemical Process Quantitative Risk Analysis*, New York, New York. 2.
130. Medina-Herrera, N., Jiménez-Gutiérrez, A., Mannan, M.S., 2014. Development of inherently safer distillation systems. *J. Loss Prev. Process Ind.* 29: 225–239.
131. Kumar, A., (1996). Guidelines for evaluating the characteristics of vapor cloud explosions, flash fires, and bleves. *AIChE J.* 15.
132. Klein, R.A., (1997). *SFPE handbook of fire protection engineering* (1995). Fire Saf. J.
133. Crowl, D.A., Louvar, J.F., (2001). *Chemical Process Safety: Fundamentals with Applications*. Pearson Education, New Jersey.
134. De Haag, P.U., Ale, B.J.M., (2005). *Guidelines for Quantitative Risk Assessment: Purple Book*. Sdu Uitgevers, The Hague, The Netherlands.
135. R. Storn and K. Price. ( 1997). Differential evolution - a simple and efficient heuristic for global optimization over continuous spaces. *J. of Global Optimization*, 11(4):341–359.

136. Kim,S.Y, Kim,M.N y Lee,Bomsock. (2017). Process simulation for the recovery of lactic acid using thermally coupled distillation columns to mitigate the remixing effect. Korean J. Chem. Eng:1-6.
137. Turton, R., Bailie, C. R., Whiting, B.W., Shaewitz, A. J, (1998). Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes. Prentice Hall, Chapter 11.
138. E. Sanchez-Ramírez, J. J. Quiroz-Ramírez, J. G. Segovia-Hernández, S. Hernández, A. Bonilla-Petriciolet, (2015). Process alternatives for biobutanol purification: Design and optimization, Industrial & Engineering Chemistry Research. 54: 351–358.
139. Srinivas, M. y; Rangaiah, G. P. (2007). Differential Evolution with Tabu List for Solving Nonlinear and Mixed-Integer Nonlinear Programming Problems. Ind. Eng. Chem. Res., 46: 7126–7135.
140. Schwefel P. (1995), Evolution and Optimum Seeking. John Wiley and Sons, New York.
141. Sociedad Mexicana de Nutrición y Tecnología de Alimentos. (12 de 2005). Biotechnological, production of Lactic Acid: State of the Art. Ciencia y Tecnología Alimentaria, 5(001), 54-65. Obtenido de [http://www.eis.uva.es/-biopolimeros/alberto/\\_private/acido%20lactico.pdf](http://www.eis.uva.es/-biopolimeros/alberto/_private/acido%20lactico.pdf)

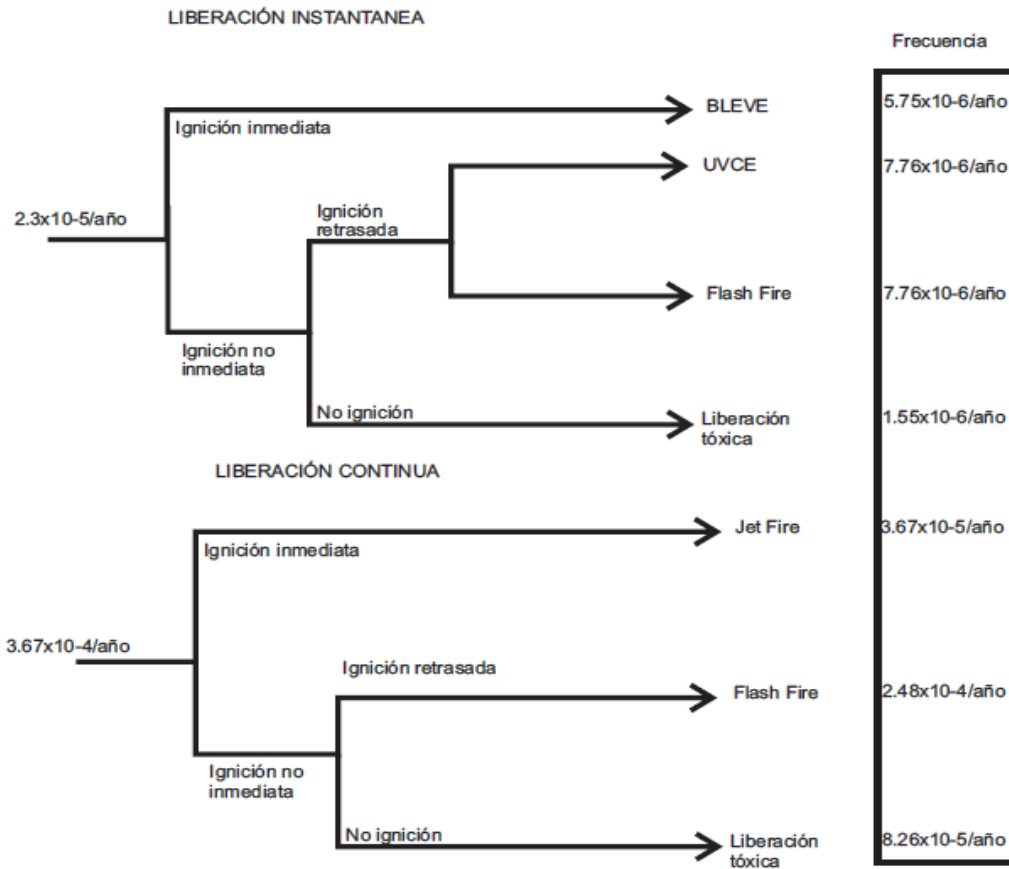
# Capítulo 10

## Apéndices

### Apéndice A: Análisis cuantitativo de riesgo

El primer paso de QRA es la identificación de posibles incidentes. Un incidente es la liberación de materia / energía de un proceso [130]. Para las columnas de destilación, hay dos incidentes potenciales: una liberación continua que es la fuga de materia del equipo de proceso debido a una ruptura en una tubería, y la liberación instantánea que consiste en la pérdida total de materia del equipo de proceso originada por una catástrofe ruptura del recipiente. Esos incidentes se determinaron a través del estudio de peligros y operabilidad (HAZOP). La **Figura 10.1** muestra el diagrama de eventos de posibles accidentes y sus respectivas frecuencias. Los valores de frecuencias son considerados de acuerdo con el Instituto Americano de Ingenieros Químicos [131]. Como se puede apreciar en el diagrama de eventos, los posibles accidentes por liberación instantánea son explosión de un líquido en ebullición expandiéndose a vapor (BLEVE), explosión de una nube no confinada de vapor (UVCE), llamarada continua o instantánea (*Flash Fire*) y liberación tóxica. Mientras que, para la liberación continua, se ha identificado como posibles accidentes dardo de fuego (*Jet Fire*), llamarada continua o instantánea y liberación tóxica.





**Figura 10.1.** Diagrama de eventos para columnas de destilación.

Cuando se han identificado los accidentes probables, el siguiente paso es la identificación de variables causales de lesiones o fallecimientos de cada accidente. Para incendios como BLEVE, *Flash Fire* y *Jet Fire*, la variable causal es la radiación térmica ( $E_r$ ) que recibe una persona. La sobrepresión ( $p^\circ$ ) es la razón principal de muerte por UVCE, mientras que para la liberación tóxica la variable causante es la concentración. Los cálculos de las variables causales de cada accidente han sido mostrados previamente por [130-131].

## 10.1 Variables causales

En este trabajo se consideró una distancia de 50 m para calcular todas las variables causales. Esta distancia se fijó debido a todos los accidentes que se consideraron en la **Figura 10.1** con consecuencias importantes. Aunque los lanzamientos continuos tienen frecuencias más altas no

podemos considerar solo estos incidentes porque se crearía un gran sesgo. Las emisiones instantáneas tienen frecuencias más bajas, pero estos eventos comúnmente representan un mayor riesgo porque su mayor rango de afectación (más masa / energía se libera) provoca más muertes en comparación con la liberación continua. Esta mayor afectación a las emisiones instantáneas se considera en el factor  $P_{x,y}$  en la **Ecuación 10.1**. Otro punto importante por considerar de las emisiones instantáneas es su capacidad para provocar incidentes en cadena. Si ocurre una explosión, esta explosión puede afectar a otros equipos que podrían provocar otros incidentes que aumentan el daño y el riesgo. Por lo tanto, la cuantificación del riesgo debido a la liberación instantánea es importante. El cálculo de la variable causal comienza con la determinación de la cantidad de material liberado. Por lo que en este trabajo se consideró los modelos los modelos de liberación continua e instantánea [130].

### **10.1.1 BLEVE**

El BLEVE es una liberación brusca de la masa total contenida en un recipiente a la atmósfera debido al sobrecalentamiento de un líquido. La causa principal es el contacto de la llama externa con la cubierta del recipiente que debilita el recipiente y provoca una ruptura por debajo de la válvula de alivio de presión. La radiación térmica en una BLEVE se describe y calcula con el modelo propuesto por [131].

### **10.1.2 Explosión de una nube no confinada de vapor (UVCE)**

La UVCE es una explosión causada por una liberación rápida de una gran cantidad de líquido o gas inflamable, formando una nube y se dispersa en el aire circundante. Esta explosión ocurre principalmente en un proceso de tanque de almacenamiento, tanques agitados y tuberías. El principal peligro en un UVCE es la explosión producida durante la explosión, donde la sobrepresión es la causa de lesiones. Se usa un modelo de equivalencia TNT para modelar las

explosiones de nubes de vapor, donde la magnitud de UVCE se correlaciona con una explosión equivalente causada por una masa equivalente de TNT. Este método ha sido descrito y aplicado para muchos análisis de riesgo cuantitativos [130]. Matemáticamente, el modelo TNT describe un evento UVCE según [131].

### **10.1.3 Dardo de Fuego**

Un dardo de fuego (*Jet Fire*, en inglés) se produce por la combustión de un material inflamable de una fuga continúa presurizada que encuentra una ignición inmediata. En comparación con otros accidentes como BLEVE o UVCE, el dardo de fuego tiene una afectación menor pero la probabilidad de ocurrencia es mayor. La radiación térmica es la principal causa de lesiones por incendios. Klein proporciona uno de los modelos más utilizados y detallados para *jet fire* [132].

### **10.1.4 Llamarada Continua o Instantánea y Liberación Tóxica**

Un incendio (*flash fire*, en inglés) repentino es la quema no explosiva de material inflamable donde el peligro principal es la radiación térmica. Debido a la corta duración del fuego repentino, no existe un modelo que describa el comportamiento y la radiación térmica generada durante el accidente. Por lo tanto, en este trabajo, los límites inferiores de concentración de inflamabilidad (LFL) se utilizan para calcular la afectación. Si la concentración es igual o mayor que LFL, se considera que la radiación térmica generada por el fuego repentino es suficiente para soportar una muerte. La concentración se calcula mediante el modelo de Pasquill-Gifford [133], y esta ecuación también se usa para calcular la concentración de las emisiones tóxicas. En el caso de la liberación tóxica, la concentración obtenida por el modelo Pasquill-Gifford se compara con LC50 (concentración letal media) para determinar si la concentración está por encima de lo que toleraría un organismo. El modelo utilizado en este trabajo fue propuesto previamente por Pasquill – Gifford para su lanzamiento continuo e instantáneo; los cálculos se

realizaron teniendo en cuenta a condiciones atmosféricas tipo F (estable con una velocidad del viento de 1.5 m/s), la peor condición del caso [131].

## 10.2 Probabilidad de afectación (Análisis de consecuencias)

Cuando se han calculado las variables causales, el siguiente paso es determinar la probabilidad de afectación (probabilidad de lesión o fallecimiento) que se puede encontrar mediante la evaluación de consecuencias utilizando modelos probit. Un modelo probit es una ecuación que relaciona la respuesta que tendría una persona (probabilidad de lesión o fallecimiento) con la dosis recibida de una determinada exposición como calor, presión, radiación. En este trabajo, se consideran modelos probit para esas muertes por sobrepresión y quemaduras de tercer grado [131,133-134]. Los parámetros para la Ecuación 9.1 se muestran en la **Tabla 3**. La probabilidad de daño se obtiene reemplazando los valores probit en la ecuación 3.8 [131].

$$Y = k_1 + k_2 \ln V \quad (10.1)$$

$$P_{x,y} = 0.5 \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{Y - 5}{\sqrt{2}} \right) \right] \quad (10.2)$$

Finalmente, el resultado obtenido por la **Ecuación 10.2** se reemplaza junto con datos de LC50, dentro de la **Ecuación 4.6** para obtener el riesgo individual (IR).

# Apéndice B: Métodos de optimización

## 10.3 Evolución diferencial

La evolución diferencial (DE) destaca por ser un método con habilidad de escapar de los óptimos locales al igual que presenta una rápida convergencia al óptimo global. Como otros métodos estocásticos la DE no requiere a priori información del sistema a ser resuelto, y puede ser aplicada para resolver una gran cantidad de problemas de optimización.

Para un problema de optimización donde los límites y las restricciones están presentes, una estrategia basada en penalizaciones puede ser usada, en dicha estrategia si alguna de las restricciones o límites no se cumple, en el caso de minimización el valor de la función objetivo se multiplica por un factor, para de esta manera hacer más grande el valor de dicha función y descartarla como solución factible durante el proceso de optimización.

DE es un algoritmo de optimización estocástico introducido [109]. Sea  $S \subseteq \mathbb{R}^D$  el espacio de búsqueda del problema en consideración, el DE involucra una población de NP vectores (soluciones candidatas)  $x_{i,g} = \{x_{1i,g}, x_{2i,g}, \dots, x_{Di,g}\} \in S, i = 1, 2, \dots, NP$ . Cada  $x_{i,g}$  se corresponde con una variable de decisión del problema y  $g$  indica la generación a la cual pertenece el vector. Dichos vectores, luego de ser inicializados, son sometidos a operaciones de mutación, recombinación y selección en cada generación  $g$ .

**Inicialización** Se definen previamente los límites inferiores y superiores para cada variable de decisión:  $x_j^i \leq x_{j,i,1} \leq x_j^s$ . Posteriormente se seleccionan, aleatoria y uniformemente, los valores iniciales de las variables de decisión sobre los intervalos  $[x_j^i, x_j^s]$ .

**Mutación** Por cada vector  $x_{i,g}$  (vector objetivo) en la generación  $g$ , se crea un vector mutado  $v_{i,g} = \{v_1, v_{2i,g}, \dots, v_{Di,g}\}$  utilizando, algunas de varias estrategias. Para clasificar dichas variantes se utiliza la notación DE /x /y /z, donde  $x$  indica el vector a ser mutado (“rand” o “best”), y la cantidad de restas de vectores realizadas (1 o 2), y  $z$  denota el esquema de recombinación utilizado (“bin”: binomial o “exp”: exponencial).

Las estrategias más comúnmente utilizadas para generar  $v_{i,g}$  son:

1. *DE/rand/1/bin*:  $v_{i,g} = x_{(r1,g)} + F(x_{(r2,g)} - x_{(r3,g)})$
2. *DE/best/1/bin*:  $v_{i,g} = x_{(best,g)} + F(x_{(r1,g)} - x_{(r2,g)})$

donde los índices  $r1, r2, r3$  son enteros aleatorios y mutuamente diferentes generados en el rango  $[1, NP]$ .  $F$  es un factor entre  $[0,2)$  para escalar la diferencia de vectores (mutación) y  $x_{best,g}$  es el vector con mejor valor de fitness en la población en la generación  $g$ .

**Recombinación** La operación de recombinación (crossover, en inglés) es aplicada a cada parte del vector mutado generado  $v_{i,g}$  y su correspondiente vector objetivo  $x_{i,g}$  para generar un vector de prueba  $u_{i,g} = \{u_1, u_{2i,g}, \dots, u_{Di,g}\}$ .

$$u_{i,g} = \begin{cases} v_{i,g} & \text{si } rand_j[0,1] \leq CR \text{ ó } (j = j_{rand}), \\ x_{i,g} & \text{en otro caso.} \end{cases}$$

donde  $j = 1, 2, \dots, D$ ,  $CR$  es una constante que indica la probabilidad de recombinación en el rango  $[0, 1)$  y  $j_{rand}$  es un entero aleatorio elegido en el rango  $[1, NP]$  para asegurar que el vector de prueba sea diferente del vector objetivo correspondiente. El operador dado en la ecuación 1 corresponde al crossover binomial.

**Selección** Se compara el valor de fitness de cada vector de prueba  $f(u_{i,g})$  con su correspondiente vector objetivo  $f(x_{i,g})$  en la población actual. El vector con mejor valor de fitness es el que entrará en la población de la siguiente generación.

$$x_{i,g+1} = \begin{cases} u_{i,g} & \text{si } f(u_{i,g}) < f(x_{i,g}) \\ x_{i,g} & \text{en otro caso.} \end{cases}$$

Las últimas tres operaciones son repetidas de generación en generación hasta que sea satisfecho un criterio de detención específico.

## 10.4 Búsqueda Tabú

La búsqueda tabú (TS) es un método reciente de optimización basado en la Inteligencia Artificial. Este método fue introducido por Fred Glover en 1986 como una heurística iterativa para la resolución de problemas de optimización combinatoria y ha demostrado ser una técnica versátil y efectiva aplicada a este tipo de problemas [110].

A diferencia de la búsqueda local, técnica que termina cuando no se encuentra una solución mejor en el entorno, la búsqueda tabú continúa la búsqueda incluso si la solución encontrada en una iteración es peor que la solución actual. Para evitar hacer una búsqueda cíclica, se almacena en una “lista tabú” la información acerca de las últimas soluciones visitadas, de forma que los movimientos a estas “zonas tabúes” no están permitidos.

La búsqueda tabú tiene una memoria adaptativa que se basa en:

- I.** Componente de memoria a corto plazo: es la componente básica de la búsqueda tabú.
- II.** Componente de memoria a medio plazo: utilizado para la intensificación de zonas en la búsqueda, es decir, para volver a visitar zonas que contenían buenas soluciones.
- III.** Componente de memoria a largo plazo: empleada para la diversificación de la búsqueda, que lleva a zonas aún no exploradas.

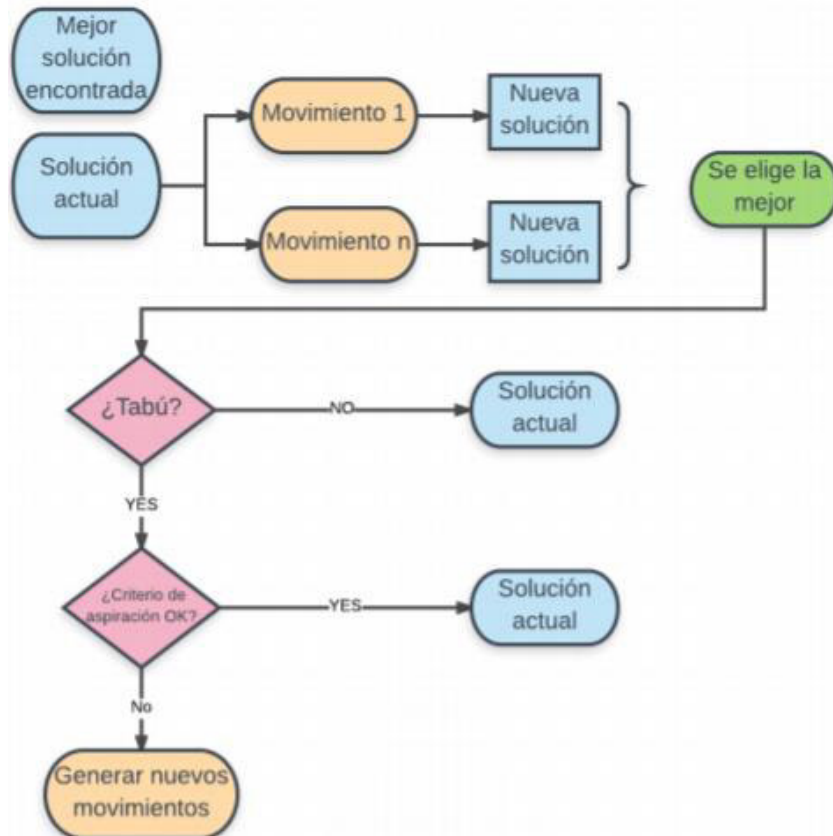
Por encima del gran número de iteraciones, la lista tabú podría ahorrar tremendas cantidades de tiempo de cómputo y mejorar la eficiencia significativamente.

## Algoritmo de la búsqueda tabú

El proceso comienza a partir de una solución factible  $R$  del conjunto de soluciones factibles. Cada solución  $R$  tiene un entorno  $N(R)$  asociado que está determinado por la propia solución  $R$ . Se genera la muestra de soluciones  $V^*$  contenidas en el entorno  $N(R)$  de la solución ( $R$ ), es decir, se genera un entorno reducido, ya que la búsqueda tabú no explora el entorno completo. De este conjunto de soluciones  $V^*$  se elige la mejor de ellas ( $R^*$ ) y se usa como la nueva solución actual. El movimiento hasta  $R^*$  se lleva a cabo, aunque  $R^*$  sea peor que la solución actual  $R$ , pudiendo de esta manera escapar de óptimos locales. Tomando en cuenta la lista tabú para no caer en el proceso cíclico.

Las restricciones que impone la lista tabú también pueden evitar que la búsqueda se mueva hacia soluciones atractivas que aún no han sido visitadas. Por ello, se hace necesario relajar los efectos de la lista tabú y anular el estado tabú del movimiento en ciertas situaciones, lo que se lleva a cabo mediante los criterios de aspiración. Los criterios de aspiración son mecanismos usados para anular el estado tabú de los movimientos cuando sea apropiado hacerlo, es decir, cuando sean suficientemente buenos. El criterio de aspiración debe asegurar que volver a un movimiento reciente (es decir, presente en la lista tabú) dirija la búsqueda hacia soluciones que no se hayan visitado todavía y que generalmente son mejores.





**Figura 10.2.** Diagrama de flujo del algoritmo de la búsqueda tabú

El algoritmo continúa evaluando los distintos movimientos, y se va actualizando la lista tabú, el número de iteración y la mejor solución encontrada hasta el momento. El procedimiento sigue hasta un número fijado de iteraciones o hasta que se satisfaga un criterio de parada prefijado. Este proceso iterativo se ve reflejado en la Figura 10.2.

Otra cosa importante de mencionar es que para problemas grandes optimización, repetir una solución previamente visita es una posibilidad muy pequeña, sin embargo, soluciones cercanas a alguna solución previa, puede considerarse para fines prácticos dos soluciones con valores cercanos en cuanto a la función objetivo. Por lo que, para problemas grandes, se hace uso de dos conceptos adicionales, los cuales son el radio tabú y la distancia euclidiana.

La estrategia para evitar visitar puntos consiste en fijar una distancia mínima permitida entre una solución y otra (radio tabú), en cada iteración se recalcula la distancia entre la nueva solución y la solución vieja, y si la distancia es menor al radio tabú, la nueva solución es descartada y se genera otra.