

01127
6



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE INGENIERIA

ESTUDIO PARA LA INSTRUMENTACION Y CONTROL
AUTOMATICO DE UN PROCESO DE PRODUCCION
INDUSTRIAL DE ACEITE DE SOYA EPOXIDADO

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO MECANICO

P R E S E N T A :

HECTOR JAVIER CRUZ CAMPA



DIRECTOR: M.I. VICTOR JAVIER GONZALEZ VILLELA

CO-DIRECTOR: DR. JESUS MANUEL DORADOR GONZALEZ

MÉXICO, D. F.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2002

A



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Mi dedicatoria y agradecimiento...

... a Esther con todo mi amor y a Jonathan, mi orgullo.

... a mis padres Javier y Alicia, y mis hermanos Itzia y José Luis.

... a mis compañeros y amigos durante la carrera.

... a todos mis maestros y a la UNAM.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Índices

Índice de contenido

TESIS COP FALLA DE ORIGEN

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| Índices | i |
| Índice de contenido | i |
| Índice de figuras | iv |
| Índice de tablas..... | vi |
| Índice de gráficas | vii |
| Abreviaturas y notación..... | viii |
| 1. Introducción..... | 1 |
| 1.1. Antecedentes | 1 |
| 1.2. Objetivo | 2 |
| 1.3. Metas..... | 2 |
| 1.4. Alcance del trabajo | 3 |
| 2. Marco Teórico..... | 4 |
| 2.1. Aceite de soya epoxidado: descripción y procesos..... | 4 |
| 2.1.1. Aceites vegetales | 4 |
| 2.1.2. Aceite de soya..... | 5 |
| 2.1.3. Aceite de soya epoxidado..... | 8 |
| 2.1.4. Epoxidación | 10 |
| 2.1.5. Reacción de epoxidación..... | 13 |
| 2.1.6. Procesos de producción para el ESBO | 16 |
| 2.1.7. Descripción de los principales procesos industriales de epoxidación..... | 18 |
| 2.1.8. Algunos resultados de trabajos previos sobre el proceso de epoxidación del aceite de soya..... | 20 |
| 2.2. Control de Procesos Químicos | 21 |
| 2.2.1. Objetivos de control..... | 22 |
| 2.2.2. Determinación de las condiciones de operación de la planta | 24 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.2.3. Los beneficios del control de proceso | 25 |
| 2.2.4. Metodología para el diseño del control de proceso | 27 |
| 2.2.5. Consideraciones sobre la seguridad del proceso | 35 |
| 2.3. Fundamentos de cinética química | 36 |
| 2.4. Métodos numéricos y algoritmos avanzados | 38 |
| 2.4.1. Método de Bisección para obtención de raíces de ecuaciones algebraicas | 38 |
| 2.4.2. Método de Newton Raphson para obtención de raíces de ecuaciones algebraicas | 38 |
| 2.4.3. Métodos de Derivación Numérica | 39 |
| 2.4.4. Metodo de Runge-Kutta de cuarto orden para resolución de ecuaciones diferenciales simultaneas | 39 |
| 2.4.5. Métodos para ajuste de funciones paramétricas a datos experimentales | 40 |
| 3. Descripción detallada del proceso de epoxidación | 45 |
| 3.1. Características de las instalaciones y los equipos | 45 |
| 3.2. Secuencia de pasos del proceso por lotes | 49 |
| 3.3. Estadísticas de producción y justificación económica de la implementación de un sistema de instrumentación y control automático en RYMSA | 51 |
| 3.4. Factores del proceso que afectan la calidad del producto | 54 |
| 3.5. Principales dificultades para el control del proceso de epoxidación | 55 |
| 3.5.1. En general | 55 |
| 3.5.2. En Resinas y Materiales | 56 |
| 4. Modelos matemáticos de la etapa de reacción del proceso | 58 |
| 4.1. Modelado químico | 58 |
| 4.1.1. Nomenclatura | 58 |
| 4.1.2. Meta del modelado químico | 59 |
| 4.1.3. Información relacionada | 59 |
| 4.1.4. Formulación y solución del modelo químico | 61 |
| 4.1.5. Interpretación de resultados y validación del modelo | 69 |
| 4.1.6. Otros resultados del modelo químico | 70 |
| 4.2. Modelado térmico | 74 |
| 4.2.1. Meta del modelado térmico | 74 |
| 4.2.2. Información relacionada | 74 |
| 4.2.3. Formulación y solución del modelo térmico | 74 |
| 4.2.4. Interpretación de resultados y validación del modelo | 89 |
| 5. Diseño del sistema de control de proceso | 91 |
| 5.1. Objetivos de control | 91 |

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 5.2. Sistemas de control automático para la etapa de reacción del proceso..... | 93 |
| 5.2.1. Pasos previos a la producción..... | 93 |
| 5.2.2. Paso 1: Carga del aceite de soya | 94 |
| 5.2.3. Paso 2: Carga del ácido fórmico..... | 98 |
| 5.2.4. Paso 3: Inicio de la reacción..... | 98 |
| 5.2.5. Paso 4: Adición controlada..... | 103 |
| 5.2.6. Paso 5: Reacción | 112 |
| 5.2.7. Esquema final de instrumentación y control automático para la etapa de reacción | 112 |
| 5.2.8. Instrumentación y control automático para la etapa de procesamiento secundario..... | 116 |
| 6. Simulador de epoxidación | 118 |
| 6.1. Aplicación de los métodos numéricos..... | 118 |
| 6.2. Descripción y operación del simulador..... | 118 |
| 6.3. Ventajas y limitaciones del simulador..... | 129 |
| 6.4. Algunos resultados obtenidos con el simulador..... | 131 |
| 7. Conclusiones..... | 135 |
| A. Código fuente del simulador..... | 139 |
| B. Hoja de trabajo Mathcad del modelo químico del proceso..... | 160 |

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Índice de figuras

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 1. Esquema simplificado de un triglicérido..... | 5 |
| Figura 2. Estructura química del glicerol y los ácidos grasos saturados e insaturados | 5 |
| Figura 3. Grupo epoxi, también llamado anillo oxirano..... | 9 |
| Figura 4. Reacción de epoxidación genérica..... | 10 |
| Figura 5. Peróxidos orgánicos comunes en la epoxidación de aceites vegetales..... | 10 |
| Figura 6. Reacción de formación del ácido per fórmico..... | 11 |
| Figura 7. Reacción de Prelizhaev | 13 |
| Figura 8. Mecanismo de reacción para la reacción de epoxidación | 13 |
| Figura 9. Reacción simplificada de epoxidación del aceite de soya..... | 14 |
| Figura 10. Reacción de epoxidación del aceite de soya desarrollada..... | 14 |
| Figura 11. Reacción de apertura de anillo oxirano | 15 |
| Figura 12. Reacciones secundarias durante el proceso de epoxidación | 15 |
| Figura 13. Diagrama de tubería del sistema de agua de enfriamiento y agua de retorno | 47 |
| Figura 14. Bloque discreto de fluido para el modelo..... | 76 |
| Figura 15. Sistema de dosificación de aceite de soya | 94 |
| Figura 16. Sistema de agitación | 97 |
| Figura 17. Sistema de control de temperatura del reactor..... | 99 |
| Figura 18. Detalle de instalación de una válvula automática..... | 100 |
| Figura 19. Comportamiento dinámico ideal del proceso de epoxidación..... | 104 |
| Figura 20. Esquema del algoritmo de búsqueda para ajuste fino de parámetros.. | 105 |
| Figura 21. Tanque de seguridad en caso de emergencias..... | 111 |
| Figura 22. Sistema de control automático para la etapa de reacción del proceso de producción del aceite de soya epoxidado | 114 |
| Figura 23. Esquema de control actual para la etapa de reacción del proceso de producción del aceite de soya epoxidado | 115 |
| Figura 24. Control de rango dividido para la temperatura del reactor | 117 |
| Figura 25. Pantalla de ajuste de parámetros iniciales del simulador | 119 |
| Figura 26. Sección de orden de producción..... | 119 |
| Figura 27. Sección de parámetros de sintonización del control de temperatura.... | 120 |
| Figura 28. Pantalla principal del simulador de epoxidación..... | 120 |
| Figura 29. Pantalla principal del simulador durante la operación..... | 121 |
| Figura 30. Control del simulador | 122 |
| Figura 31. Tanques de almacenamiento de reactivos en el simulador | 122 |
| Figura 32. Bombas de adición de reactivos en el simulador | 122 |
| Figura 33. Sistema de enfriamiento del reactor en el simulador | 123 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 34. Reactor de epoxidación en el simulador..... | 123 |
| Figura 35. Control de la adición de PH en el simulador..... | 124 |
| Figura 36. Control de temperatura del reactor en el simulador..... | 124 |
| Figura 37. Modelo químico-termodinámico en el simulador..... | 125 |
| Figura 38. Avance de la reacción en el simulador..... | 125 |
| Figura 39. Leyenda del simulador..... | 126 |
| Figura 40. Aplicación Microsoft Excel mostrando la hoja de registro de variables de proceso..... | 126 |
| Figura 41. Aplicación Microsoft Excel mostrando la gráfica de la temperatura del reactor en el tiempo..... | 128 |
| Figura 42. Aplicación Microsoft Excel mostrando la gráfica del balance de energía dentro del reactor en el tiempo..... | 128 |
| Figura 43. Esquema para corregir la diferencia de respuestas entre el modelo y el proceso..... | 130 |

Índice de tablas

| | |
|---------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabla 1. Ácidos grasos saturados presentes en el aceite de soya..... | 6 |
| Tabla 2. Ácidos grasos insaturados presentes en el aceite de soya | 6 |
| Tabla 3. Porcentaje de ácidos grasos presentes en el aceite de soya | 6 |
| Tabla 4. Propiedades fisicoquímicas del aceite de soya refinado..... | 8 |
| Tabla 5. Propiedades del ESBO..... | 9 |
| Tabla 6. Especificaciones del ESBO | 9 |
| Tabla 7. Propiedades fisicoquímicas del ácido fórmico | 12 |
| Tabla 8. Propiedades del peróxido de hidrógeno al 70% en agua..... | 13 |
| Tabla 9. Características de las bombas instaladas..... | 46 |
| Tabla 10. Capacidades de las torres de enfriamiento | 48 |
| Tabla 11. Procedimientos de laboratorio utilizados en el proceso | 48 |
| Tabla 12. Secuencia de pasos del proceso por lotes | 49 |
| Tabla 13. Tiempos de producción por para 15 lotes | 52 |
| Tabla 14. Escenarios económicos con el proceso instrumentado..... | 54 |
| Tabla 15. Energías de formación de enlace | 65 |

Índice de gráficas

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Gráfica 1. Tiempos de producción detallados para 15 lotes de Pantopox..... | 53 |
| Gráfica 2. Influencia del tiempo de adición en el índice de oxirano final | 54 |
| Gráfica 3. Adición de porrones de 70 kg de PH en el tiempo | 64 |
| Gráfica 4. Total de PH adicionado al reactor en el tiempo | 64 |
| Gráfica 5. Potencia calorífica generada por la reacción..... | 66 |
| Gráfica 6. Moles de reactivos y productos | 67 |
| Gráfica 7. Masa de productos y reactivos en el tiempo..... | 68 |
| Gráfica 8. Adición discreta de PH al reactor para prueba del modelo | 69 |
| Gráfica 9. Potencia calorífica generada de acuerdo a la adición discreta..... | 69 |
| Gráfica 10. Calor generado en el tiempo | 70 |
| Gráfica 11. Moles de productos y reactivos en el tiempo | 71 |
| Gráfica 12. Tiempo de reacción vs relación molar de AF/DE | 72 |
| Gráfica 13. Potencia calorífica máxima vs relación molar de AF/DE..... | 73 |
| Gráfica 14. Calor removido por los serpentines de enfriamiento a diferentes flujos y temperaturas..... | 88 |
| Gráfica 15. Temperatura de salida del agua de enfriamiento a diferentes temperaturas y flujos..... | 89 |
| Gráfica 16. Respuesta en moles de oxirano del esquema de adición propuesto..... | 108 |
| Gráfica 17. Calor generado por la reacción con el esquema de adición de peróxido propuesto | 109 |
| Gráfica 18. Esquema de adición de peróxido de hidrógeno propuesto..... | 109 |
| Gráfica 19. Volumen de solución de peróxido de hidrógeno adicionado al reactor obtenido al usar el control de adición del simulador de epoxidación..... | 132 |
| Gráfica 20. Flujo de peróxido de hidrógeno al reactor obtenido al usar el control de adición del simulador de epoxidación | 132 |
| Gráfica 21. Ajuste de la función de adición | 133 |

Abreviaturas y notación

| | |
|----------------------|--------------------------------------------------------------------|
| ρ | Densidad |
| τ | Constante de tiempo de un sistema dinámico |
| μ | Viscosidad |
| <i>A</i> | Área |
| <i>AE</i> | Aceite de soya epoxidado |
| <i>AF</i> | Ácido fórmico |
| <i>AG</i> | Agua |
| <i>AP</i> | Ácido perfórmico |
| <i>AS</i> | Aceite de Soya |
| <i>C</i> | Capacitancia térmica, Concentración volumétrica |
| <i>conc</i> | Concentración volumétrica |
| <i>C_p</i> | Calor específico |
| <i>CV</i> | Variable Controlada, del inglés <i>Controlled Variable</i> |
| <i>D</i> | Diámetro |
| <i>DE</i> | Dobles Enlaces |
| <i>DI</i> | Diámetro Interno de un tubo |
| <i>E_a</i> | Energía de activación |
| <i>ESBO</i> | Aceite de soya epoxidado, del inglés <i>Epoxidized SoyBean Oil</i> |
| <i>esp</i> | Espesor |
| <i>FC</i> | Controlador de Flujo, del inglés <i>Flow Controller</i> |
| <i>FDC</i> | Forma de Diseño del Control |
| <i>FT</i> | Transmisor de flujo, del inglés <i>Flow Transmitter</i> |
| <i>FV</i> | Válvula de flujo, del inglés <i>Flow Valve</i> |
| <i>h</i> | Coefficiente de transferencia de calor por convección |
| <i>In situ</i> | Del latín en el mismo sitio |
| <i>IO</i> | Índice de Oxirano |
| <i>IY</i> | Índice de Yodos |
| <i>k</i> | Constante cinética, Conductividad térmica |
| <i>K</i> | Constante de equilibrio químico, cualquier constante |
| <i>L</i> | Longitud |
| <i>LG</i> | Indicador de nivel, del inglés <i>Level Glass</i> |
| <i>LT</i> | Transmisor de Nivel, del inglés <i>Level Transmitter</i> |
| <i>m</i> | Masa |
| <i>M</i> | Motor |
| <i>MM</i> | Masa molecular |

| | |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| MPC | Controlador predictivo basado en un modelo, del inglés <i>Model Predictive Control</i> |
| MV | Variable a manipular, del inglés <i>Manipulated Variable</i> |
| n | Moles |
| Ns | Velocidad angular |
| Nu | Número de Nusselt |
| OX | Grupo orixano |
| PH | Peróxido de hidrógeno |
| PID | Controlador Proporcional-Integral-Derivativo |
| PLC | Controlador Lógico Programable, del inglés <i>Programmable Logic Controller</i> |
| Pr | Número de Prandtl |
| PVC | Poli-(cloruro de vinilo), del inglés <i>poly-vinyl chloride</i> |
| q | Flujo volumétrico |
| qm | Flujo másico |
| Qw | Potencia calorífica |
| R | Constante universal de los gases, Resistencia térmica |
| r | Radio |
| Re | Número de Reynolds |
| RTD | Detector de Temperatura por Resistencia, del inglés <i>Resistance Temperature Detector</i> |
| RYMSA | Resinas y Materiales, S.A. de C.V. |
| SCADA | Sistema de Supervisión de Control y Adquisición de Datos, siglas del inglés <i>Supervisory Control And Data Acquisition</i> |
| SP | Punto de consigna, del inglés <i>Set Point</i> |
| SRC | Controlador de Rango Dividido, del inglés <i>Split Range Controller</i> |
| t | Tiempo |
| T | Temperatura |
| TC | Controlador de Temperatura, del inglés <i>Temperature Controller</i> |
| TM | Toma de Muestra |
| TT | Transmisor de Temperatura, del inglés <i>Temperature Transmitter</i> |
| U | Coficiente global de transferencia de calor |
| V | Volumen |
| v | Velocidad |

PAGINACIÓN

DISCONTINUA

1. Introducción

1.1. Antecedentes

El aceite de soya epoxidado (ESBO, del inglés *Epoxidized SoyBean Oil*), es utilizado principalmente para plastificar y estabilizar la resina de poli-(cloruro de vinilo) (PVC). La función estabilizadora del ESBO consiste en darle resistencia a la resina de PVC contra los efectos de degradación ante el calor y la luz, mientras que la función plastificante consiste en hacer flexible al PVC agregado en pequeñas cantidades (alrededor del 5% en peso), ya que de otro modo éste sería un plástico rígido. En combinación, estas dos propiedades mejoran el desempeño del PVC en los procesos de extrusión, inyección y recubrimientos horneados.

Resinas y Materiales, S.A. de C.V. (RYMSA)¹, es considerada una empresa líder en México en la producción del aceite de soya epoxidado bajo la marca registrada de PANTOPOX, utilizando en su producción el proceso de epoxidación por lotes con ácido per fórmico formado *in situ*. Además del ESBO, RYMSA produce una gran variedad de plastificantes primarios, poliméricos y polioles.

El incremento en el consumo de PVC (16% de promedio anual de incremento entre 1995 y 1998)² ha provocado paralelamente un aumento en la demanda del aceite de soya epoxidado, existiendo por lo tanto el riesgo de que la parte del mercado nacional no abastecido sea tomado por productores extranjeros.

Actualmente en RYMSA todo el proceso de producción se opera en forma manual, con la mínima instrumentación requerida para funcionar y a pesar de haber logrado buenos resultados con este método de control, a lo largo del tiempo se han detectado varias oportunidades de mejora.

Para poder posicionarse como líder absoluto en la producción de ESBO, RYMSA requiere:

- **Calidad constante**, que permita vender el producto a un mejor precio y poder dar una garantía a sus clientes de que siempre obtendrán un producto con las más alta calidad y dentro las especificaciones del mercado.
- **Producción constante**, sin tiempos muertos, que permita el máximo aprovechamiento de los equipos y recursos de la empresa, produciendo el máximo posible dentro de la capacidad de los reactores instalados. Esto daría como resultado inmediato un aumento en el volumen de producción de la empresa.
- **Seguridad en la producción**, que garantice la continuidad en la operación de la planta sin afectar a los operarios, a los equipos e instalaciones de la planta, ni a la comunidad cercana.

1.2. Objetivo

Este trabajo de tesis tiene como objetivo presentar un estudio que permita determinar las ventajas y desventajas de una alternativa a la operación manual del proceso de producción del aceite de soya epoxidado: el control automático con un proceso bien instrumentado. En particular, se pretenden mostrar las mejoras que se pueden lograr en las áreas de seguridad, calidad y volumen de producción mediante la implementación de las tecnologías de control automático de procesos e instrumentación industrial.

1.3. Metas

1. Realizar modelos dinámicos de los aspectos químicos y térmicos relevantes del proceso de producción RYMSA para el ESBO
2. Diseñar el sistema de instrumentación y control automático para el proceso RYMSA de producción del ESBO
3. Simular el sistema de automatización y control automático para determinar cuantitativa y/o cualitativamente la magnitud del beneficio en las áreas de seguridad, calidad y volumen de producción.

1.4. Alcance del trabajo

Existen otras formas de mejorar u optimizar este proceso analizándolo desde otros enfoques, los cuales no serán tratados en este trabajo. La ciencia química puede aportar mejoras a través de nuevos o mejores catalizadores y solventes³, mientras que la ingeniería química puede proponer nuevos procesos como el proceso continuo⁴, sin embargo el presente trabajo trata las mejoras y optimizaciones que se pueden realizar desde el punto de vista de la instrumentación y control automático.

En concreto, el alcance de la presente tesis se circunscribe a la instrumentación y automatización del actual proceso de epoxidación del aceite de soya tal como se lleva a cabo en la unidad de producción de RYMSA

Referencias:

¹ www.rymsa.com.mx (página web de RYMSA).

² ANIQ, Anuario Estadístico de la Industria Química Mexicana, 1999.

³ Robledo Pérez, Juan Manuel, "Optimización de los diferentes tipos de epoxidación de compuestos cicloalifáticos y de ácidos grasos no saturados", Tesis de Maestría, División de Estudios de Postgrado e Investigación, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, México, 2000.

⁴ Pérez Lara, Luis Fernando, "Diseño de un reactor continuo para producción de aceite epoxidado de soya por el método in situ", Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, México, 2001.

2. Marco Teórico

En este capítulo, en la primera sección, se describe al aceite de soya epoxidado, las entidades químicas involucradas en su proceso de producción, la reacción de epoxidación y su implementación industrial. En la segunda sección, se tratan los aspectos relativos al control de procesos y algunas guías metodológicas, finalizando con una sección sobre fundamentos de cinética química y otra sobre algunos métodos numéricos y algoritmos útiles en la simulación y control de procesos.

2.1. Aceite de soya epoxidado: descripción y procesos

El aceite de soya epoxidado es básicamente un aceite vegetal en cuyas moléculas se han formado varios grupos oxiranos, mediante la reacción de los dobles enlaces entre átomos de carbono presentes en los ácidos grasos del aceite con un agente donador de oxígeno activo.

2.1.1. Aceites vegetales¹

Los aceites vegetales son mezclas líquidas de compuestos químicos orgánicos conocidos como glicéridos. Un aceite vegetal normalmente está formado en un 97% de triglicéridos, hasta 3% de diglicéridos y hasta un 1% de monoglicéridos. Los tri-, di- y mono-glicéridos consisten en 1 mol de glicerol (un alcohol) esterificados con 3 mol, 2 mol y 1 mol de ácido graso respectivamente.

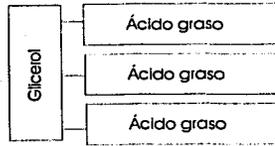


Figura 1. Esquema simplificado de un triglicérido

Un ácido graso es un compuesto orgánico formado por una cadena abierta de carbono saturada o insaturada (sin o con dobles enlaces entre sus átomos de carbono), terminado en el grupo carboxilo, COOH.

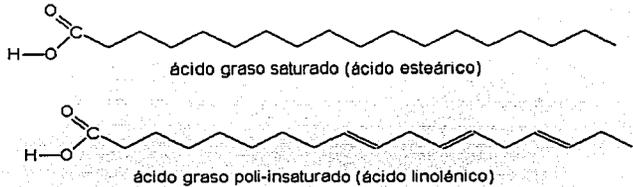
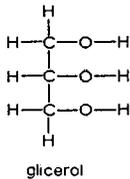


Figura 2. Estructura química del glicerol y los ácidos grasos saturados e insaturados

Los ácidos grasos que componen los aceites vegetales tienen normalmente un número par de carbonos que van desde el C4 hasta el C24.

2.1.2. Aceite de soya

El aceite de soya es un aceite vegetal compuesto principalmente por triglicéridos de ácidos palmítico, oleico, linoleico y linoléico. Además de estos, en el aceite de soya están presentes los siguientes ácidos grasos:

Tabla 1. Ácidos grasos saturados presentes en el aceite de soja

| C | Nombre común | Nombre Sistemático | Formula | Masa molar |
|----|------------------|----------------------|--------------------------------------------|------------|
| 12 | Ácido láurico | Ácido dodecanoico | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ | 200 |
| 14 | Ácido mirístico | Ácido tetradecanoico | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$ | 228 |
| 16 | Ácido palmítico | Ácido hexadecanoico | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ | 256 |
| 18 | Ácido esteárico | Ácido octadecanoico | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ | 284 |
| 20 | Ácido araquídico | Ácido icosanoico | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$ | 312 |
| 22 | | Ácido docosanoico | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$ | 368 |

Tabla 2. Ácidos grasos insaturados presentes en el aceite de soja

| C | Nombre común | Nombre Sistemático | Formula | Masa Molar |
|------|--------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 14:1 | | Ácido cis-9-tetradecenoico | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ | 226 |
| 16:1 | Ácido Palmitoleico | Ácido cis-9-hexadecenoico | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ | 254 |
| 18:1 | Ácido oleico | Ácido cis-9-octadecenoico | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ | 282 |
| 18:2 | Ácido linoleico | Ácido cis, cis-9,12-octadecadienoico | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ | 280 |
| 18:3 | Ácido linolénico | Ácido cis, cis, cis-9,12,15-octadecatrienoico | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ | 278 |
| 20:1 | | Ácido cis-9-icosenoico | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ | 310 |

Estos ácidos grasos se encuentran en la siguiente proporción en el aceite de soja:

Tabla 3. Porcentaje de ácidos grasos presentes en el aceite de soja

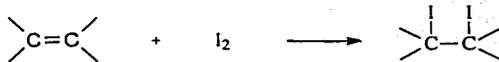
| Saturados | | Rango (%) | | No saturados | | Rango (%) | |
|-----------|--|-----------|--|---------------|--|-----------|--|
| C12 | | 0 | | Enoico C14 | | 0 | |
| C14 | | < 0.5 | | Enoico C16 | | < 0.05 | |
| C16 | | 8-12 | | Enoico C18 | | 18-25 | |
| C18 | | 3-5 | | Dienoico C18 | | | |
| C20 | | < 0.5 | | Trienoico C18 | | 6-11 | |
| C22 | | < 0.05 | | Enoico C20 | | < 0.5 | |

Propiedades

El aceite de soja es un líquido aceitoso comestible de color claro y brillante. No es tóxico ni corrosivo, pero sí inflamable.

La característica fundamental del aceite de soja que lo hace útil para producir un epóxido es la cantidad de dobles enlaces entre átomos de carbono por molécula. El aceite de soja, por ser un producto natural, presenta una cierta variabilidad a sus propiedades de acuerdo al origen del mismo y por ello se deben determinar en cada lote las propiedades iniciales de la carga de aceite mediante procedimientos normalizados de laboratorio.

El *índice de yodos* (IY) es una medida cuantitativa del número de dobles enlaces epoxidables en un aceite y se expresa en cg de yodo por cada g de muestra. La medición se basa en la siguiente reacción:



Si se determina la cantidad de yodo que reacciona con los dobles enlaces (DE), multiplicando este valor por la masa molecular del aceite y dividiéndolo entre la masa molecular del yodo (253.8 g/mol) por 100 (cg/g), se obtiene el número de dobles enlaces por molécula de aceite. Esto da lugar a la siguiente fórmula:

$$\text{DE} = \frac{\text{IY} \cdot \text{MM}_{\text{aceite}}}{25380} [\text{DE/mol aceite}] \quad \dots \text{ ec. 2.1}$$

A partir de este valor se puede obtener otro parámetro de importancia, el *índice de oxirano teórico*. El índice de oxirano (IO) es el porcentaje de oxígeno en forma de grupo oxirano en la molécula, por lo que el IO teórico es el máximo IO que se puede lograr en el caso de que todos los DE en las moléculas de aceite de soja se epoxiden formando oxiranos.

$$\text{IO}_{\text{teor}} = \frac{\text{DE} \cdot 16}{\text{MM}_{\text{aceite}} + \text{DE} \cdot 16} \times 100 \quad \dots \text{ ec. 2.2}$$

Sustituyendo la ecuación 1 en 2 y simplificando se obtiene el índice de oxirano teórico en términos del índice de yodos:

$$IO_{\text{teor}} = \frac{IY}{1586.25 + IY} \times 100 \quad \dots \text{ecuación 3}$$

Las principales propiedades fisicoquímicas de interés se enlistan a continuación:

Tabla 4. Propiedades fisicoquímicas del aceite de soya refinado

| Propiedad | Valor |
|------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| Masa molecular [g/mol] | 872 (promedio) |
| Densidad @15°C [kg/m ³] | 923 (típico) rango: 922-934 |
| Calor específico [kJ/kg·K] | 2.000 a 60 °C 2.060 a 80.4 °C |
| Conductividad térmica [W/m·K] | 0.181 - 0.00025 · T (T en °C) |
| Viscosidad [mPa s] | 68 a 20°C, 47 a 30°C 35 a 40°C 26 a 50°C |
| Dobles enlaces por mol [1/mol] | 4.5 |
| Índice de yodos [cg I ₂ /100 g aceite] | 131 (típico) rango: 125-135 |
| Valor de saponificación | 188-195 |
| Índice de oxirano teórico [% en peso] | 7.628 (típico) |
| Solubilidad | insoluble en agua |
| Material(es) de construcción recomendado(s) para su manejo | Acero Inoxidable Aluminio |

2.1.3. Aceite de soya epoxidado²

El ESBO debe su valor comercial al contenido de oxígeno activo, en forma de grupos epoxi ó anillo oxirano, el cual da al producto su cualidad de plastificante y estabilizador para la resina de PVC, por lo que la calidad del producto se mide de acuerdo al índice de oxirano. Tiene la ventaja adicional de ser un producto de alta calidad y baja toxicidad, ya que a diferencia de la mayoría de los epóxidos

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

orgánicos, no es carcinogénico ni mutagénico. A continuación se muestra al grupo químico funcional en cuestión:

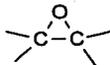


Figura 3. Grupo epoxi, también llamado anillo oxirano

Las propiedades y especificaciones del ESBO se enlistan a continuación:

Tabla 5. Propiedades del ESBO

| Propiedades | Valor |
|--------------------------|----------------------------------------------------|
| Número CAS | 8013-07-8 |
| Apariencia | Líquido aceitoso incoloro o amarillo pálido |
| Masa molecular | 933 (promedio) |
| Punto de fusión | -15 °C |
| Densidad relativa | 0.994 típico (rango de 0.982 a 1.002) |
| Índice de saponificación | 180 (mg KOH/g) |
| Temperatura de ignición | 430 °C |
| Solubilidad | Insoluble en agua y miscible en tolueno y benceno. |

Tabla 6. Especificaciones del ESBO

| Especificación | Referencia internacional | Valor típico comercial | Referencia Pantopox | Típico Pantopox |
|---------------------------------------|--------------------------|------------------------|---------------------|-----------------|
| Índice de oxirano (% en peso) | 6.8% MIN | 6.9 | 6.5 MIN | 6.7 |
| Índice de yodos (cg de yodo/g aceite) | 6 MAX | 3 | 1.8 MAX | 1.4 |
| Índice de acidez (mg KOH /g) | 0.5 MAX | 0.3 | 0.8 MAX | 0.6 |
| Viscosidad (cps) | 600 MAX | 450 | 340 - 480 | 360 |
| Color APHA | 125 MAX | | 250 MAX | |
| Humedad y volátiles | 0.1% MAX | | | |
| Punto de flama | 300 °C MAX | | | |

2.1.4. Epoxidación³

En su forma más genérica, el proceso de epoxidación consiste en la adición de un átomo de oxígeno a los dobles enlaces de un compuesto orgánico para formar un epóxido, también llamado grupo epoxi u anillo oxirano, mediante un agente donador de oxígeno activo, de acuerdo a la siguiente reacción:

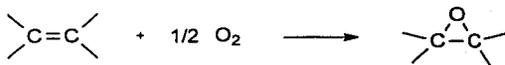


Figura 4. Reacción de epoxidación genérica

Agentes donadores de oxígeno

Los agentes donadores de oxígeno activo más utilizados en procesos industriales para la epoxidación de aceites vegetales son los perácidos o ácidos peroxycarboxílicos, cuya forma general es R-COOOH. Los ácidos peroxycarboxílicos tienen una gran variedad de aplicaciones en la industria química debido a su gran potencial oxidante. Debido a su inestabilidad varios perácidos son generados *in situ*. Entre todos los perácidos existentes, los más usados son el ácido peracético ó peroxiacético, donde R = CH₃, el cual está disponible comercialmente en E.U.A., y el ácido perfórmico ó peroxifórmico, donde R = H, el cual se produce normalmente *in situ*. El proceso que utiliza el ácido perfórmico *in situ* incluye un 60 a 70% del mercado a nivel mundial.

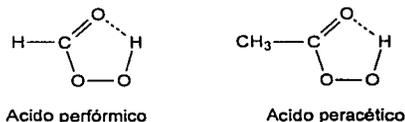


Figura 5. Perácidos orgánicos comunes en la epoxidación de aceites vegetales

Los perácidos se forman por la reacción de peróxido de hidrógeno con un ácido carboxílico. Para acelerar la reacción de ácidos carboxílicos débiles se agregan pequeñas cantidades de ácidos minerales fuertes como el sulfúrico.

Ácido per fórmico⁴

El ácido per fórmico es un compuesto muy inestable, y si se encuentra puro o muy concentrado es explosivo. Es infinitamente soluble en agua y tiene un olor penetrante y desagradable. Entre todos los peróxidos orgánicos, es el compuesto con mayor potencial oxidante, formando ácido fórmico con la liberación de oxígeno activo.

El ácido per fórmico se forma *in situ* a través de la reacción del ácido fórmico con peróxido de hidrógeno. La reacción general se presenta a continuación.



Figura 6. Reacción de formación del ácido per fórmico

Ácido fórmico⁵

El ácido fórmico es el ácido carboxílico utilizado en la mayoría de los procesos *in situ*. También llamado ácido metanoico (HCO_2H), es el más simple de los ácidos carboxílicos, un líquido incoloro de olor penetrante, muy corrosivo y volátil.

En cuanto a seguridad se debe destacar que el ácido fórmico es el ácido orgánico más fuerte que existe, sus vapores irritan las membranas mucosas y su contacto produce ampollas en la piel, por lo cual se debe evitar cualquier inhalación, ingestión o contacto directo.

Es una sustancia combustible, por lo cual no debe exponerse a una flama directa. Por encima de los 69 °C puede formar mezclas explosivas.

Tabla 7. Propiedades fisicoquímicas del ácido fórmico

| Propiedad (unidades) | Valor |
|--------------------------------------|-------------|
| Número CAS | 64-18-6 |
| Masa molecular | 46 |
| Densidad a 15°C (kg/m ³) | 1200 |
| Calor específico (kJ/kg K) | 2.2 |
| Punto de congelación (°C) | 8 |
| Punto de ebullición (°C) | 101 |
| Presión de vapor a 20°C (kPa) | 4.6 |
| Densidad del vapor relativa al aire | 1.6 |
| Punto de flama (°C) | 69 |
| Temperatura de autoignición (°C) | 520 |
| Límite explosivo (% vol en aire) | 18-51 |
| Material de construcción recomendado | Acero Inox. |

Peróxido de hidrógeno⁶

El peróxido de hidrógeno (H₂O₂) es un líquido incoloro producido como una solución acuosa en varias concentraciones. Las soluciones con una concentración superior al 8% son corrosivas para la piel. Comercialmente se vende al 35, 50, 70 y 90 por ciento, con pequeñas cantidades de estabilizadores (sales de estaño y fosfatos) para reducir al máximo la descomposición.

El peróxido de hidrógeno se descompone exotérmicamente (liberando alrededor de 100 kJ/mol) en agua y oxígeno cuando se le calienta o en presencia varios compuestos como sales metálicas de hierro, cobre, manganeso, níquel y cromo. Además reacciona con compuestos orgánicos formando peróxidos. El ritmo de descomposición del peróxido de hidrógeno se duplica con cada 10°C de aumento en la temperatura. A 20°C se pueden producir intoxicaciones por el vapor producido, produce quemaduras en la piel al contacto, no debe ingerirse.

Tabla 8. Propiedades del peróxido de hidrógeno al 70% en agua

| Propiedad (unidades) | Valor |
|--------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| Masa molecular (kg/kmol) | 34 |
| Densidad relativa | 1.3 |
| Calor específico (kJ/kg °K) a 60°C | 2.62 |
| Punto de ebullición (°C) | 125 |
| Punto de congelación (°C) | -39 |
| Presión de vapor a 20°C | 0.1 kPa |
| Densidad del vapor relativa al aire | 1 |
| Solubilidad | Soluble completamente en agua |
| Material de construcción recomendado | Contenedores recubiertos con vidrio (glass-lined), o bien aluminio de alta pureza (99.6%) |

2.1.5. Reacción de epoxidación⁷

La reacción de epoxidación mediante perácidos, conocida como reacción de Prelizhaev, se muestra a continuación:



Figura 7. Reacción de Prelizhaev

El mecanismo de reacción aceptado, el cual fue propuesto por P. D. Bartlett, incluye un estado de transición bicíclico:



Figura 8. Mecanismo de reacción para la reacción de epoxidación

El proceso de epoxidación del aceite de soya puede resumirse a través de la siguiente ecuación:

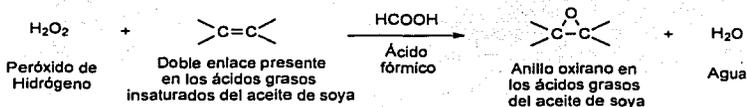


Figura 9. Reacción simplificada de epoxidación del aceite de soya

En realidad, esta reacción se lleva a cabo en dos partes, a través de la formación del ácido per fórmico, que es el compuesto que “transporta” el átomo de oxígeno del peróxido de hidrógeno al doble enlace de la molécula de aceite de soya para formar el anillo oxirano. Al liberar un átomo de oxígeno, el peróxido de hidrógeno es transformado en agua.

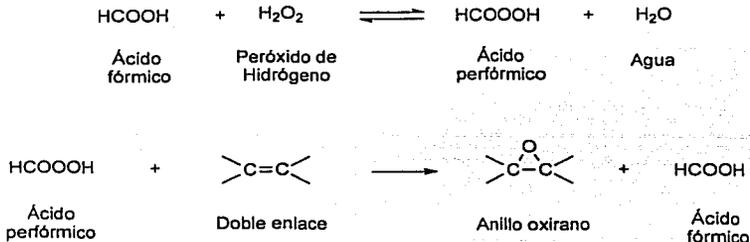


Figura 10. Reacción de epoxidación del aceite de soya desarrollada

La epoxidación es una reacción de segundo orden y muy exotérmica (alrededor de 250 kJ/mol), por lo cual se debe tener un gran cuidado para asegurar una operación segura. La seguridad es especialmente crítica cuando se tienen altas velocidades de epoxidación.

Reacciones secundarias⁸

La reacción de epoxidación es reversible y hay un potencial considerable de reacciones secundarias, por lo que es importante llevar a cabo la epoxidación a la menor temperatura y en el menor tiempo posible de acuerdo con el grado deseado de epoxidación. Como referencia se sabe que el ácido oleico epoxidado tiene un ritmo de apertura de anillo oxirano de 1% en 1 hora a 25°C y del 100% en 1 a 4 horas a una temperatura de 65 a 100°C. La reacción de apertura del anillo oxirano se muestra a continuación:

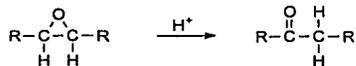


Figura 11. Reacción de apertura de anillo oxirano

Las siguientes reacciones destruyen el anillo oxirano y pueden ocurrir en el proceso, sin embargo el tipo y cantidad de subproductos es difícil de determinar:

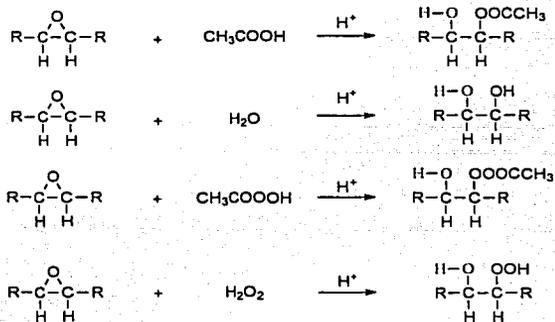


Figura 12. Reacciones secundarias durante el proceso de epoxidación

Para minimizar la apertura del anillo oxirano y la formación de subproductos se recomienda utilizar entre un 25 y 50% de los requerimientos estequiométricos de ácido fórmico, y el uso de

solventes inertes y álcalis en un porcentaje menor al 5% del ácido fórmico.

2.1.6. Procesos de producción para el ESBO⁹

Los procesos industriales para producir el aceite de soya epoxidado se pueden clasificar de varias maneras:

- Procesos preformados ó *in situ*, según se utilice perácido producido previamente en otro proceso o se forme en el mismo lugar donde se lleva a cabo la epoxidación
- Procesos con ácido perfórmico ó con ácido peracético
- Procesos con o sin catalizador
- Procesos con o sin solventes
- Proceso continuo o por lotes

El proceso instalado en RYMSA corresponde a un proceso por lotes con ácido perfórmico formado *in situ*, sin catalizador y sin solvente.

En la práctica la epoxidación del aceite de soya se lleva a cabo disolviendo el ácido fórmico en el aceite de soya y agregando poco a poco el peróxido de hidrógeno. Conforme los reactantes se mezclan, el peróxido de hidrógeno y el ácido fórmico reaccionan para formar el ácido perfórmico.

Para prevenir una reacción exotérmica sin control y para optimizar la epoxidación, el peróxido de hidrógeno se agrega incrementalmente con agitación, y la temperatura de reacción se mantiene entre 50 y 65 °C durante 10 a 40 minutos por adición de peróxido. Como resultado, sólo se forman pequeñas cantidades de ácido perfórmico en la presencia de los dobles enlaces epoxidables del aceite de soya. El ácido perfórmico reacciona con algún doble enlace de la molécula del aceite de soya y de esta manera es rápidamente utilizado, lo cual previene que se acumulen cantidades detonables de ácido perfórmico.

El proceso ocurre en dos fases: una fase acuosa compuesta de agua, ácido fórmico y perfórmico, y la otra aceitosa, compuesta por el aceite de soya y el epoxidado, entre las cuales se forma una emulsión debido a la agitación.

Cuando el índice de yodo de la mezcla reactante se reduce a un nivel deseado, la reacción se para y la fase aceitosa (el aceite de soya epoxidado) es separado de la capa acuosa. La capa acuosa contiene una mezcla de ácido orgánico así como algo de peróxido, el cual puede reciclarse en el siguiente lote como parte de la carga. En la capa de epoxidado, el ácido es neutralizado por una base débil y el peróxido residual se descompone. El compuesto epoxidado es entonces lavado y transferido a un contenedor en donde el agua y otros residuos son removidos.

A continuación se describe un proceso industrial de epoxidación típico:

1. Se prepara en el reactor una mezcla de 400 partes de aceite de soya refinado (con índice de yodos de 135, es decir, 4.68 insaturaciones por mol), 100 partes de heptano de grado comercial (solvente) y 42 partes de ácido acético con 99.7% de pureza (lo cual corresponde a 0.33 mol de ácido acético por mol de insaturación del aceite de soya).
2. Se calienta la mezcla a 56-57 °C con agitación
3. Se prepara una mezcla de 2.25 partes de ácido sulfúrico concentrado (96.5%) y 113.9 partes de peróxido de hidrógeno al 70% en peso en agua (lo cual corresponde a 1.1 mol de peróxido por mol de insaturación en el aceite de soya).
4. Se agrega lentamente la mezcla de peróxido y ácido sulfúrico a la mezcla de aceite con velocidad constante durante 1 h con agitación. La temperatura se mantiene a 56-57 °C con enfriamiento.
5. La reacción se detiene después de 11.5 h, cuando el índice de yodos ha bajado a un valor menor a 6.
6. Una vez terminada la agitación, la fase acuosa se separa y es retirada.
7. Se agrega hidróxido de calcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, (0.4 partes) a la fase aceitosa para neutralizar el ácido sulfúrico (los residuos ácidos perjudican el color y función de los plastificantes epóxicos).
8. Se elimina el agua de la fase aceitosa a una presión de 0.3-0.4 kPa a 107 °C.
9. Se enfría y filtra el aceite epoxidado.

Equipo utilizado

Para la epoxidación se utilizan reactores de acero inoxidable enchaquetados, equipados con agitador, serpentines de enfriamiento, venteo, disco de ruptura, línea de muestreo, termómetro directo y con registrador, líneas de alimentación y agujero pasa-hombres. Además es conveniente que el reactor esté equipado con un sistema automático para inundar el reactor con agua en caso de emergencia.

Materiales de construcción

Idealmente se utilizan contenedores con recubrimiento vitrificado para contener el peróxido de hidrógeno, sin embargo por cuestiones económicas se opta normalmente por contenedores de aluminio de alta pureza (99.6%) para evitar la descomposición del mismo. Para los reactores de epoxidación y demás recipientes de mezcla se deben utilizar los de acero inoxidable (tipos 304 y 316). Las líneas, bombas, válvulas, accesorios, recipientes y reactores deben ser de estos materiales y ser pasivados con ácido fórmico y peróxido de hidrógeno antes de utilizarse para la reacción de epoxidación.

2.1.7. Descripción de los principales procesos industriales de epoxidación¹⁰

A continuación se detallan los aspectos más relevantes de procesos industriales de epoxidación con las variantes y mejoras que diversas compañías han introducido a los mismos.

Proceso con ácido sulfúrico (Archer-Daniels-Midland Company):

1. Se agrega 20% del requerimiento total de peróxido de hidrógeno (al 50%) al aceite de soya y se calienta la mezcla hasta 50°C.
2. Se agrega una solución de ácido acético con cantidades catalíticas de ácido sulfúrico por un periodo de 4 horas con adición separada y simultánea del resto de peróxido de hidrógeno.
3. El lote se mantiene entre 50 y 60°C por cerca de 13 horas.
4. Se detiene la agitación y se separan las fases acuosa y aceitosa. La fase acuosa, que contiene entre 5 y 6% de oxígeno activo sin utilizar, 25 a 30% de ácido acético y 1 a 2% de ácido sulfúrico, se

utiliza para epoxidar parcialmente una nueva carga de aceite de soya. Al hacer esto, la fase acuosa es separada del aceite de soya parcialmente epoxidado (con cerca de 18% de avance), y los peróxidos y el ácido acético son neutralizados y desechados. Entonces el aceite parcialmente epoxidado es tratado con solución fresca de ácido acético y peróxido de hidrógeno. Esta innovación contribuye a la eficiencia y economía de la reacción.

5. La fase aceitosa que contiene al producto epoxidado es refinado y deshidratado.

Proceso con ácido sulfúrico y solvente (FMC Corporation):

1. Se carga una tonelada de aceite de soya al reactor.
2. Se calienta el aceite con vapor aplicado por la chaqueta del reactor y se agregan 180 kg de hexano como solvente.
3. Se agregan 145 kg de ácido acético y luego 361 kg de ácido sulfúrico al 50%.
4. Cuando la temperatura alcanza los 50°C se deja de inyectar vapor a la chaqueta del reactor y se mete enfriamiento a los serpentines y se inicia la adición controlada de peróxido de hidrógeno.
5. Se agregan cerca de 347 kg de peróxido de hidrógeno al 50% en un periodo de 2 horas a 50-60°C.
6. Este rango de temperaturas se mantiene hasta que el peróxido de hidrógeno haya sido consumido.
7. Cuando se termina la reacción, la fase aceitosa es lavada con agua y bombeada a una columna de vacío para remover el agua y el solvente.

Proceso con resina (DuPont):

1. Se carga el aceite al reactor con 12% de resina de poli-(sulfonato ácido de estireno) como catalizador y 0.55 mol de ácido acético por cada mol equivalente de doble enlace.
2. Se agrega lentamente el peróxido de hidrógeno (1.1 mol por cada mol equivalente de doble enlace) de manera que no se exceda la temperatura de reacción de 60°C.
3. Se mantiene el medio reactante a 60°C por un periodo cercano a 4 horas.
4. Se separa el medio reactante de la resina por medio de filtración o decantación. El catalizador de resina se mantiene en el reactor

para corridas posteriores. En este caso el catalizador puede reutilizarse hasta 8 veces.

5. Con este proceso se obtienen los valores máximos de índice de oxirano, muy baja formación de subproductos, bajas temperaturas de reacción (60°C), tiempos de reacción cortos y prácticamente una completa eliminación de las insaturaciones.

Proceso con resina mínima:

1. Se utiliza 2% de resina de poli-(sulfonato ácido de estireno) en lugar de 12% en peso del aceite de soya.
2. La temperatura de reacción es de 75 a 80°C y el tiempo de reacción de 7 a 8 horas para compensar la pérdida de área superficial de catalizador.
3. La eficiencia de este proceso es similar a los procesos con ácido sulfúrico.

2.1.8. Algunos resultados de trabajos previos sobre el proceso de epoxidación del aceite de soya

De la tesis de Robledo Pérez¹¹ (2000) se pueden destacar los siguientes puntos:

- La reacción de epoxidación del aceite de soya es “muy exotérmica” y que “requiere de un sistema de enfriamiento para controlarla, en ausencia de dicho sistema la temperatura sube sin control generando vapores que al combinarse con aire forman mezclas explosivas”.
- La principal desventaja del proceso in situ es “el agua producida como subproducto de la formación del perácido, la cual inhibe la reacción de epoxidación e incluso ataca al grupo epóxico generando glicoles”.
- En los ácidos grasos de aceite de soya, un doble enlace junto a un doble enlace epoxidado resulta muy difícil de epoxidar, por lo cual siempre habrá un índice de yodo residual al final del proceso.
- Mientras menor sea la relación molar entre el ácido fórmico y las insaturaciones, mayor será el tiempo de reacción; sin embargo, también aumenta el índice de oxirano final obtenido. Esto significa que una reacción secundaria importante es la de formación de hidroxiésteres a partir del aceite de soya epoxidado

- y el ácido fórmico. El rango óptimo de dicha relación está entre 0.12 y 0.15 moles de ácido fórmico por mol de insaturación.
- El uso de catalizadores ácidos débiles incrementa notablemente el rendimiento del oxirano.
- Como trabajo futuro propone "implementar un mejor sistema de enfriamiento en el proceso industrial".

De la tesis de Pérez Lara¹² (2001) destacan los siguientes puntos:

- La cinética de la reacción de epoxidación se comporta según un modelo cuadrático respecto a los dobles enlaces.
- La reacción se lleva a cabo en dos fases por lo cual los fenómenos de difusión son importantes en la cinética de la reacción.
- La cinética global obtenida es del tipo $r = k [C^{DE}]^2$.

2.2. Control de Procesos Químicos

La operación y control de los procesos químicos¹³ sencillos ha sido tradicionalmente manual: en la actualidad existe una gran cantidad de procesos en los cuales se utilizan indicadores y registradores que presentan las medidas básicas de temperatura, presión, nivel y flujos, en donde el operador observa las medidas y ajusta las válvulas según sea necesario para lograr los resultados deseados.

Sin embargo, los procesos más complejos y los requerimientos de bajo costo, alta confiabilidad, mayor seguridad y calidad constante, entre otras causas, han hecho poco práctica la regulación manual de los mismos y para esto han sido creados diversos equipos electrónicos, reguladores automáticos, controles computarizados, sistemas de monitoreo analítico avanzado y conceptos avanzados de control.

La mayoría de los procesos se diseñan para operar en ciertas condiciones que se consideran constantes, ya que esto simplifica el estudio inicial de los procesos y tener una base para establecer los tamaños de equipos apropiados y determinar las mejores condiciones constantes de operación. Sin embargo, en la práctica no existen procesos que operen en estado estacionario (donde todas las derivadas respecto al tiempo valen cero), debido a que prácticamente todas las variables externas cambian. Por lo tanto, el diseño de un proceso debe incluir sistemas que respondan a las perturbaciones externas y mantengan la operación del proceso en una región segura

que dé como resultado productos de alta calidad en forma económicamente rentable¹⁴.

2.2.1. Objetivos de control¹⁵

Para lograr una operación segura y rentable en una planta de procesos existen tres elementos críticos:

1. Diseño del equipo
2. Condiciones de operación
3. Control de procesos

Dentro de este esquema, el papel del control de procesos es enfocarse a lograr los siguientes 7 objetivos generales:

1. **Seguridad:** Lo más importante en un proceso químico es que este pueda realizarse sin afectar la seguridad de las personas dentro o alrededor de la planta. La meta de un buen sistema de control de procesos es lograr que el trabajar dentro de una planta industrial sea menos riesgoso que cualquier otra actividad en la vida de una persona. Las plantas están diseñadas para operar de manera segura a ciertas presiones y temperaturas, por lo que una mala operación puede causar fallas en los equipos y la liberación de materiales potencialmente peligrosos. Las estrategias de control de procesos contribuyen a la seguridad global de la planta al mantener las variables clave cerca de sus valores deseados, las cuales son automatizadas para asegurar una implementación rápida y completa. Además la seguridad de la planta depende de su capacidad para responder apropiadamente a incidentes mayores, como fallas de equipo y el que las variables salgan de sus límites aceptables. Por esto es necesaria una capa adicional de control: el sistema de emergencia, en donde se desvía el flujo de material de manera segura o se detiene el proceso cuando ocurren condiciones inaceptables.
2. **Protección ambiental:** Este objetivo es principalmente cuestión de diseño de procesos: el proceso debe tener la capacidad de convertir los compuestos potencialmente tóxicos a materiales benignos. El sistema de control debe contribuir a la operación apropiada de estas unidades, para tener bajas concentraciones de efluentes. Los sistemas de control además pueden desviar los efluentes a recipientes de contención cuando ocurra alguna

contingencia, y así el material puede ser procesado posteriormente una vez que se ha reestablecido la operación normal.

3. **Protección del equipo:** Muchos de los equipos de una planta son caros y difíciles de reemplazar sin demoras costosas. Por lo tanto, deben mantenerse las condiciones de operación dentro de sus límites para prevenir daños. Los tipos de estrategias de control para la protección del equipo son similares a las utilizadas para protección del personal, es decir, controles que mantengan las condiciones cerca de sus valores deseados y controles de emergencia que paran la operación de manera segura cuando el proceso alcance sus valores límites.
4. **Operación suave:** Normalmente una planta química incluye una red compleja de procesos que interactúan entre sí, por lo que es deseable una operación suave del proceso, ya que esto resulta en menores perturbaciones en todas las unidades integradas. Las variables claves en las corrientes dejando el proceso deben mantenerse cerca de sus valores deseados (con poca variación) para prevenir perturbaciones en las unidades corriente abajo. Para lograr esto es necesario que las variables manipuladas cambien lenta y suavemente, esto es, idealmente interesa que al mismo tiempo las variables controladas se mantengan dentro lo más cerca posible de los valores deseados y las variables manipuladas cambien suave y lentamente.
5. **Calidad del producto:** Los productos finales de la planta deben lograr las especificaciones de calidad fijadas por los compradores. Las especificaciones son expresadas en términos de composiciones (porcentaje de cada componente), propiedades físicas (por ejemplo, densidad), propiedades de desempeño (por ejemplo, octanaje o resistencia a la tensión), o una combinación de las tres. El control de proceso contribuye a la buena operación de la planta al mantener las condiciones de operación requeridas para una calidad excelente del producto. El mejorar el control para calidad del producto es uno de los factores más importantes para la aplicación de computadoras digitales y algoritmos avanzados de control para la automatización en las industrias de procesos.

6. **Utilidades:** Naturalmente la meta típica de una planta es tener buenas utilidades. Antes de tratar de incrementar las utilidades de la planta se deben ajustar ciertas variables para satisfacer los 5 objetivos de control anteriores, cuya prioridad es mayor. Es entonces cuando se pueden buscar otras variables independientes que pueden modificarse para aumentar las utilidades sin dejar de satisfacer todos los otros objetivos de control.

7. **Monitoreo y diagnóstico:** Las plantas químicas complejas requieren el monitoreo y diagnóstico por personal tanto como una excelente automatización. El control de la planta y los sistemas de cómputo proveen características de monitoreo para dos conjuntos de personas que realizan dos tipos de funciones: 1) la operación y seguridad inmediata de la planta, por parte de los operadores y 2) el análisis de desempeño a largo plazo de la planta, por parte de los supervisores e ingenieros. Los operadores requieren información rápidamente para poder asegurarse de que las condiciones en la planta se mantengan dentro de límites aceptables. Si alguna situación indeseable ocurre (o mejor aún, antes de que ocurra), el operador es responsable del rápido reconocimiento e intervención para reestablecer el desempeño aceptable. Normalmente el operador tiene que monitorear cientos de variables, por lo que es necesario contar con excelentes despliegues y una característica de alarma para que la atención del operador se centre en las variables que están cerca de sus valores límites. Los supervisores e ingenieros monitorean el desempeño a largo plazo de la planta para identificar oportunidades de mejora y las causas de un mal desempeño. Este grupo de personas utilizan una gran cantidad de datos tomados en un período de tiempo considerable, de manera que los efectos de fluctuaciones pequeñas sean eliminadas al promediarse entre sí. El monitoreo comprende variables medidas y calculadas importantes, incluyendo desempeños de equipos (coeficientes de transferencia de calor) y procesos (balances de materia y rendimientos de reactores).

2.2.2. Determinación de las condiciones de operación de la planta¹⁶

Para determinar las mejores condiciones de operación se consideran dos pasos:

1. **Determinar la región de operación posible:** Algunos de los factores que limitan la operación posible son a) principios físicos b) seguridad, protección ambiental y de equipos c) capacidad de los equipos d) calidad del producto. La región que satisfaga todos estos límites se llama región de operación factible o ventana de operación. Algunos límites se consideran **restricciones flexibles** (*soft constraints*), cuya violación resulta en una baja calidad del producto o reducción de la vida útil de los equipos, por lo tanto estas violaciones están permitidas pero deben evitarse. Otros límites críticos se consideran **restricciones estrictas** (*hard constraints*), cuya violación puede resultar en daños mayores al personal o a los equipos, por lo que estas violaciones no son aceptables bajo cualquier circunstancia previsible y el sistema de control debe tomar acciones agresivas, incluyendo el paro de planta, para prevenir violaciones a estas restricciones.
2. **Determinar el punto de máxima utilidad dentro de la ventana de operación:** normalmente el punto de máxima utilidad de la planta queda fuera de la ventana de operación por lo que en estos casos se deben buscar las condiciones de operación más cercanas a dicho punto con cierta tolerancia, de acuerdo al desempeño del sistema de control. Un adecuado control de procesos puede mejorar el desempeño de la planta al reducir la variación en las variables claves. Cuando se reduce dicha variación, es posible ajustar el valor deseado de la variable controlada para aumentar la utilidad.

2.2.3. Los beneficios del control de proceso¹⁷

Control estadístico de procesos

Para determinar cuantitativamente la calidad de un proceso es frecuente utilizar el histograma de frecuencias, la media y desviación estándar de la variable controlada.

$$\text{Media} = \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

$$\text{Desviación estándar} = \sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

donde

x_i = mediciones de la variable

n = número de mediciones consideradas

Estos valores son importantes ya que permiten conocer el rango de $\pm 3\sigma$ respecto a la media, en el cual están incluidos el 99.7% de los valores de la variable. Cuando se implementa un sistema de control automático de procesos se espera que la media se acerque lo más posible a los valores de máxima utilidad con la mínima variación, es decir que el valor de σ disminuya a un mínimo.

Desempeño en la operación de la planta

El desempeño en la operación de la planta respecto a cada variable se puede determinar mediante una **función de desempeño**. Dicha función de desempeño puede ser la conversión de un reactor, la eficiencia, el ritmo de producción, la utilidad o cualquier otra variable que sea representativa de la calidad de la operación. Al combinar la función de desempeño $P(x)$ con el histograma de frecuencias se puede obtener un valor del desempeño promedio del proceso:

$$P_{\text{prom}} = \sum_{j=1}^M \frac{n_j}{n_{\text{tot}}} P_j$$

donde

P_{prom} es el desempeño promedio del proceso

n_j es el número de datos en el intervalo j

n_{tot} es el número total de puntos

P_j es el desempeño medido a la mitad del intervalo j

M es el número de intervalos en la distribución de frecuencias

Justificación de inversiones

Para obtener una medida cuantitativa del beneficio que se obtiene al implementar una estrategia o modificación al sistema de control de proceso, es necesario traducir la diferencia de desempeños entre los procesos, antes y después de la modificación o implementación, a un aumento en las utilidades en unidades monetarias, lo cual consideramos como el beneficio.

Para justificar una inversión en el área del control de procesos se compara dicho beneficio con los costos del equipo y personal requeridos para llevar a cabo la implementación o modificación propuesta.

2.2.4. Metodología para el diseño del control de proceso¹⁸

El punto inicial para el diseño y análisis de un sistema de control de proceso es un diseño de proceso preliminar, quizás con unos cuantos lazos de control iniciales, junto con la especificación del desempeño de proceso deseado. La información resultante puede ordenarse en una Forma de Diseño de Control (FDC), la cual se muestra a continuación:

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| TITULO: _____ UNIDAD DE PROCESO: _____ DIBUJO: _____ | ORGANIZACIÓN: _____ DISEÑADOR: _____ FECHA ORIGINAL: _____ REVISION No. ____ |
| Objetivos de Control | |
| <ol style="list-style-type: none"> 1. Seguridad del personal 2. Seguridad de los equipos 3. Protección ambiental 4. Operación fácil y uniforme 5. Calidad del producto 6. Eficiencia y optimización 7. Monitoreo y diagnóstico | |

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

| <i>Mediciones</i> | | | | |
|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------------------|
| Variable | Principio de funcionamiento del sensor | Valor nominal y rango del sensor | Información especial | |
| | | | (tiempo de actualización de la información) | |
| <i>Variables Manipuladas</i> | | | | |
| Identificación | Capacidad Máxima (a presión de diseño) | Información especial | | |
| | (% de apertura a condiciones nominales y flujo máximo) | (Rango de control) (en condiciones de diseño se recomienda que la válvula esté abierta a un 60-70% de su capacidad) | | |
| <i>Límites</i> | | | | |
| Variable | Valores límites | Medida/ inferida | Flexible/ estricta | Penalización por exceder el límite |
| | | | | |
| <i>Perturbaciones</i> | | | | |
| Fuente | | Magnitud | Dinámica | |
| | | | (frecuencia y magnitud) | |
| <i>Respuestas dinámicas</i> | | | | |
| Entrada | Salida | Ganancia | Modelo dinámico | |
| (todas las variables manipuladas y perturbaciones) | (todas las variables controladas y límites) | | (cualitativo o cuantitativo) | |
| <i>Consideraciones adicionales</i> | | | | |
| (p.ej.: velocidades límites para ajustar una variable) | | | | |

Conforme se avance en el proceso de diseño se puede ir complementando y actualizando la información contenida en esta forma.

Como una guía para establecer los objetivos específicos de control se cuenta con las siguientes listas de verificación:

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

| <i>Mediciones</i> | | | | | |
|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|--|
| Variable | Principio de funcionamiento del sensor | | Valor nominal y rango del sensor | Información especial | |
| | | | | (tiempo de actualización de la información) | |
| <i>Variables Manipuladas</i> | | | | | |
| Identificación | Capacidad Máxima (a presión de diseño) | | Información especial | | |
| | (% de apertura a condiciones nominales y flujo máximo) | | (Rango de control) (en condiciones de diseño se recomienda que la válvula esté abierta a un 60-70% de su capacidad) | | |
| <i>Límites</i> | | | | | |
| Variable | Valores límites | Medida/ inferida | Flexible/ estricta | Penalización por exceder el límite | |
| | | | | | |
| <i>Perturbaciones</i> | | | | | |
| Fuente | | Magnitud | | Dinámica | |
| | | | | (frecuencia y magnitud) | |
| <i>Respuestas dinámicas</i> | | | | | |
| Entrada | Salida | Ganancia | | Modelo dinámico | |
| (todas las variables manipuladas y perturbaciones) | (todas las variables controladas y límites) | | | (cualitativo o cuantitativo) | |
| <i>Consideraciones adicionales</i> | | | | | |
| (p.ej.: velocidades límites para ajustar una variable) | | | | | |

Conforme se avance en el proceso de diseño se puede ir complementando y actualizando la información contenida en esta forma.

Como una guía para establecer los objetivos específicos de control se cuenta con las siguientes listas de verificación:

Lista de verificación para seguridad, equipo y ambiente (objetivos 1, 2 y 3)

- ✓ Limitaciones en las condiciones de operación debido al equipo, material, etc.
 - Composición
 - Flujo
 - pH
 - Presión
 - Temperatura
- ✓ Explosión
 - Fuente de combustible
 - Fuente oxidante
 - Fuente de energía (chispa)
- ✓ Liberación de material peligroso
 - Falla de equipo de proceso
 - Falla de equipo de control
- ✓ Error humano y sus consecuencias

Lista de verificación para operación uniforme (objetivo 4)

- ✓ Procesos inestables (que no alcanzan un estado estacionario sin control)
 - Niveles
 - Reactores químicos
- ✓ Procesos que son muy sensibles a perturbaciones
 - Máxima razón de cambio en la perturbación
- ✓ Características de integración del proceso que propaga o atenúa las perturbaciones
- ✓ Variables manipuladas que son fácilmente interpretadas por el personal de operación
- ✓ Fuentes de perturbaciones

Lista de verificación para calidad del producto (objetivo 5)

- ✓ Valor promedio objetivo y variabilidad
 - Una o múltiples especificaciones
 - Valor promedio
 - Variabilidad
 - Desviación del valor objetivo al cual el producto es inaceptable
- ✓ Variabilidad en una propiedad que afecta el uso futuro por un cliente
- ✓ Perturbaciones que afectan la calidad
 - Magnitud
 - Frecuencia
- ✓ Factores que afectan el desempeño del control
 - Disponibilidad de mediciones en línea
 - Grados de libertad
 - Controlabilidad
 - Dinámica de retroalimentación
 - Errores de modelado

Lista de verificación para eficiencia y optimización (objetivo 6)

- ✓ Variables externas que no son utilizadas para control, potencialmente para optimizaciones
- ✓ Cambios en valores objetivos o entradas (perturbaciones)
 - Frecuencia
 - Necesidad de optimización
 - Complejidad de la estrategia de optimización
- ✓ Unidades paralelas
 - Diferente calidad de producto
 - Diferente rendimiento
 - Consumo de energía
- ✓ Flujos de recirculación
 - Composición de la recirculación
- ✓ Reactores químicos
 - Conversión
 - Rendimiento
- ✓ Condiciones de operación
 - Operación en un límite

Lista de verificación para monitoreo y diagnóstico (objetivo 7)

- ✓ Desempeño que cambia rápidamente
 - Alarmas
 - Paro de emergencia
 - Violación de límites
 - Calidad del producto
 - Inventarios
- ✓ Desempeño que cambia lentamente
 - Coeficientes de transferencia de calor
 - Actividad de catalizadores
 - Corrosión
 - Ensuciamiento de tuberías
- ✓ Desempeño que requiere cálculos complejos
 - Eficiencia de calentadores a fuego directo
 - Eficiencia de turbinas y compresores
- ✓ Utilización del control
 - Porcentaje del tiempo en automático

Los 6 elementos del diseño del control de proceso

Para establecer una estrategia de control para un proceso químico, se requiere, además de un conocimiento detallado del proceso, tomar decisiones en las 6 áreas siguientes:

1. Diseño de procesos
2. Mediciones
3. Elementos de control final
4. Estructura de control
5. Algoritmos de control
6. Monitoreo del desempeño

A continuación se detallan los aspectos relacionados con cada una de estas áreas:

1. Diseño de procesos

Esta área incluye sugerir cambios en el proceso que permitan un mejor control del mismo mediante el incremento en la velocidad de respuesta del proceso ante el cambio de una variable manipulada o la disminución de la frecuencia y magnitud de las perturbaciones externas.

2. Mediciones

Sólo se puede controlar lo que se mide, por tanto es necesario seleccionar las variables que se desean medir y localizar adecuadamente los sensores. Se deben medir las variables importantes rápidamente y con suficiente precisión, a un costo razonable. Puede haber mediciones directas, inferidas u obtenidas por medio de un análisis en laboratorio; las dos primeras se obtienen en tiempo real y la tercera, aunque normalmente lenta, puede ser realizada lo suficientemente rápido para ser utilizado en el control de proceso.

Las variables más importantes que se regulan en los procesos químicos son los siguientes¹⁹:

- **Flujo:** Para mantener los requisitos del balance de materiales en un proceso es necesaria la regulación del material que fluye. La mayoría de las reacciones químicas son sensibles a la relación de los reactivos, por lo cual es común que se especifique una regulación exacta del flujo para que se puedan cumplir los estándares relativos a la calidad y el rendimiento del producto.
- **Temperatura:** La conversión, los rendimientos y la calidad de los productos son funciones de la temperatura de reacción. Para una exitosa operación en procesos de separación como la cristalización y destilación, es esencial la regulación adecuada de la temperatura.
- **Presión:** Muchas reacciones químicas son sensibles a las condiciones de presión por lo cual su regulación es un requisito en la mayoría de los reactores químicos. La mayor parte de las separaciones químicas también requieren controlar la presión.
- **Nivel de líquido:** El control de nivel se asocia con la regulación del flujo, pero hay casos en que está asociado con la operación adecuada de un determinado equipo.
- **Regulación de la composición:** Se ha logrado por diferentes técnicas dependiendo de las propiedades de las sustancias. La mayoría de estas técnicas se basan en uno de tres diferentes tipos de análisis: análisis de componentes, análisis de propiedades físicas o análisis de propiedades químicas. Los ciclos de regulación más importantes que se basan en análisis de componentes utilizan la técnica analítica de la cromatografía para determinar la composición de las mezclas, aunque también son usados los análisis infrarrojos y otras formas de espectroscopía. Normalmente una mezcla de composición definida posee un

conjunto único de propiedades físicas. Estas pueden formar parte de las especificaciones del producto o bien usarse como una medida de la composición del producto. Algunas de las propiedades físicas más comunes que se miden y utilizan con propósitos de regulación incluyen densidad, puntos de ebullición inicial y final, color, punto de congelación y viscosidad. Con frecuencia la composición de una mezcla se relaciona con un conjunto único de propiedades químicas. Las propiedades químicas que se verifican con propósitos de regulación incluyen el pH, el potencial redox y la conductividad.

3. Elementos de control final

Se deben seleccionar las variables a controlar e indicar los medios (por ejemplo, válvulas) para que éstas sean controladas. Se debe cuidar la adecuada localización y velocidad de respuesta del elemento de control final. Normalmente las válvulas de control de flujo tienen un rango de control del 4 al 100% del rango máximo (por debajo del 4% el control del flujo es muy pobre), y tienen tiempo de respuestas de unos cuantos segundos. La posición a la falla debe seleccionarse para minimizar los daños al personal, equipos y medio ambiente cuando se pierde la señal de control al elemento de control final, este valor puede ser totalmente cerrado (Fail Close) o completamente abierto (Fail Open). Esto implica el conocimiento previo de la manera apropiada de relevar, almacenar o ventear material durante una emergencia, y se requiere que la planta tenga la capacidad para procesar (condensar, quemar o almacenar) el material que no puede ser venteado a la atmósfera.

4. Estructura de control

Se refiere al estudio de las relaciones causa-efecto del sistema para determinar qué elemento(s) final(es) será(n) controlado(s) con qué medición(es). La variable que controla el elemento final se llamará variable manipulada (MV, Manipulated Variable), mientras que la variable medida se llamará variable controlada (CV, Controlled Variable). En general, se tiene que utilizar control automático para todas aquellas variables que no alcanzan por sí mismas el estado estacionario.

Para poder determinar la estructura de control es recomendable tener modelos fundamentales o empíricos de la dinámica del proceso, para

ver cuál es la respuesta de cada salida y variable límite del proceso ante un cambio en las entradas o en alguna perturbación.

Los modelos fundamentales se obtienen utilizando las ecuaciones de conservación y ecuaciones constitutivas pertinentes al caso para obtener una función que muestre la relación que existe entre cierta entrada y alguna salida, considerando constantes todas las demás entradas al sistema. Un modelo empírico es un ajuste que se hace de un proceso a un modelo simplificado considerando la respuesta del mismo ante un cambio de tipo escalón en una entrada.

5. Algoritmos de control

Después de que se escogieron las variables y la estructura de control, se deben elegir las ecuaciones que utilizan las mediciones y los valores deseados para calcular el valor de la variable manipulada (algoritmo de control). Una vez elegidas dichas ecuaciones se procede a ajustar los parámetros incluidos en las mismas para lograr el desempeño requerido. A este proceso de ajuste se le llama sintonización (*tuning*).

La principal forma de control es la de retroalimentación, en donde el valor de una entrada al proceso se ajusta para lograr cierto valor deseado en alguna salida del proceso.

El algoritmo más común y considerado estándar es el PID (proporcional-integral-diferencial), en donde el valor en la variable manipulada (MV) se calcula a partir de la suma ponderada del error entre el valor de la variable controlada (CV) y el punto de operación (SP), la integral y la derivada de dicho error.

$$MV(t) = K_c(E(t) + \frac{1}{T_i} \int_0^t E(t')dt' + T_d \frac{dE(t)}{dt}) + I$$

donde

$E(t) = SP(t) - CV(t) = \text{error}$

$SP(t)$ = punto de operación de la variable controlada

$CV(t)$ = valor actual de la variable controlada

K_c = ganancia del controlador

T_i = Tiempo de integración

T_d = Tiempo de derivación

I = Constante de inicialización

La ventaja principal de este método es que no requiere un gran conocimiento del modelo del proceso controlado y es el algoritmo recomendado en la mayoría de las aplicaciones de control automático de retroalimentación.

Se puede mejorar un lazo de control PID utilizando la técnica de control en cascada en donde la variable manipulada del lazo de control principal es el punto de operación de un lazo de control secundario, el cual utiliza una variable secundaria que presenta grandes variaciones. Para que sea efectiva esta técnica de control el lazo secundario debe tener una dinámica mucho más rápida que el primario.

Hay ocasiones en que no se mide directamente una variable sino que se obtiene por medio de algún cálculo realizado con base en otras variables, más fáciles o económicas de medir; en tal caso se dice que se cuenta con una variable inferida, la cual permite el control inferencial. Por otra parte, cuando alguna variable corriente arriba en el proceso se puede utilizar para prever la necesidad de un ajuste de la variable manipulada, se dice que se utiliza el control de alimentación hacia adelante (*feedforward*), el cual es una mejora al control de retroalimentación cuando la dinámica del proceso incluye tiempos muertos largos (tiempo de espera entre un cambio en la variable manipulada o alguna perturbación y el cambio en la variable controlada).

El método de control según un modelo (MPC, Model Predictive Control) es una forma muy natural de controlar un proceso, ya que está basado en la forma en que un operador humano experimentado realiza el control de forma manual.

Con el tiempo, el operador humano va enriqueciendo su experiencia sobre el proceso y va generando un modelo mental del comportamiento dinámico del mismo, es decir, de cómo se comportan las variables controladas del sistema ante los cambios en las variables manipuladas y las perturbaciones externas, y de cuál es la magnitud y sentido de la respuesta de acuerdo con la magnitud de dichos cambios. Este modelo mental le permite al operador hacer estimaciones de lo que debe hacer en cada momento para mantener el proceso bajo control.

La secuencia general es la siguiente:

1. El operador hace una estimación de acuerdo con un modelo mental para saber qué hacer para controlar el proceso.
2. El operador ejecuta la acción estimada y espera la respuesta del sistema.
3. La diferencia entre la respuesta real y la estimada permite al operador continuar haciendo nuevas estimaciones y ejecutando las acciones correspondientes hasta lograr sus objetivos de control.

Este método de control, al igual que el control con alimentación hacia adelante, se recomienda como una mejora para el control de retroalimentación cuando existen tiempos muertos largos en la dinámica del proceso.

6. Monitoreo del desempeño

Se deben proveer las mediciones y cálculos para el monitoreo y diagnóstico del proceso y del desempeño del control.

El proceso de diseño es un proceso iterativo, en el cual conforme se avanza y se obtiene nueva información sobre el proceso y su comportamiento es necesario regresarse a cambiar algunas consideraciones iniciales hasta lograr un diseño satisfactorio.

2.2.5. Consideraciones sobre la seguridad del proceso

La seguridad de todo el proceso es un asunto de suma importancia y aunque a veces se suponga que el sistema de control incluye todos los dispositivos de seguridad, la realidad es otra. El sistema de seguridad de proceso debe plantearse de manera independiente a la instrumentación y control del proceso, incluyéndola, pero no limitándose a ella. Todo sistema de seguridad de proceso debe incluir las siguientes 5 capas de protección:

1. La primera capa de seguridad es el sistema de control básico del proceso, es decir, el sistema principal de control que mantiene las variables de proceso dentro de una región segura por medio de ajustes suaves en algunas variables manipuladas.
2. La segunda capa es el sistema de alarmas, que deben iniciarse automáticamente cuando las variables exceden los límites especificados, debido a la falla de algún equipo, sensor, controlador, válvula o a una perturbación muy grande. El

propósito de las alarmas es llamar la atención de los operadores para que tomen las acciones necesarias. Una alarma debe permanecer encendida hasta que algún operario la de por enterada, pero la indicación de la alarma no debe desaparecer sino hasta que las condiciones vuelvan a los límites aceptables. Una buena práctica consiste en basar la alarma en un sensor independiente, para aumentar la confiabilidad del sistema. Las alarmas se pueden clasificar en tres niveles de acuerdo a la severidad de las consecuencias potenciales en el proceso: alto, medio y bajo.

3. La tercera capa de seguridad es el sistema de paro de emergencia, el cual funciona automáticamente cuando se viola una restricción estricta (hard constraint), cerrando o abriendo un sistema de válvulas para detener el proceso de manera segura. Los sensores y elementos de control final (válvulas) utilizados deben ser independientes del sistema de control básico y de alta confiabilidad. Normalmente se utilizan válvulas de tipo solenoide para el sistema de paro de emergencia, y debe tener la capacidad para manejar el máximo flujo esperado en una emergencia.
4. La cuarta capa consiste en las válvulas de relevo automático, las cuales se abren automáticamente cuando se ha alcanzado cierta presión. El material que fluye por la válvula de relevo automático puede entonces ser liberado al ambiente en forma segura, procesado (quemado, filtrado, lavado) para eliminar peligros o enviada a algún tanque de contención para un procesamiento posterior.
5. La quinta capa es la contención (por ejemplo, diques) para incidentes mayores. El propósito de esta capa es mitigar la propagación de daños potenciales a otras secciones de la planta o la comunidad cercana.

El correcto funcionamiento de todas estas capas contribuye a la seguridad global de todo el proceso.

2.3. Fundamentos de cinética química

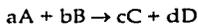
La cinética química de una reacción nos permite saber que tan rápido ocurrirá una reacción química. Los factores más importantes que influyen en la cinética son la temperatura (T), presión (P), la concentración volumétrica de las especies de la mezcla reaccionante (C) y la presencia de catalizadores.

La rapidez de reacción (r) es el cambio en la concentración de un producto o reactivo por unidad de tiempo.

$$r = \frac{dC_i}{dt}$$

Para poder conocer la cinética de reacción es necesario primero conocer el mecanismo de reacción, es decir, la secuencia de eventos químicos individuales cuyo resultado es la transformación de reactivos en productos²⁰.

Para una reacción del tipo:



la rapidez de formación de C está dado por

$$r_c = \frac{dC_c}{dt} = kC_A^\alpha C_B^\beta$$

donde

α es el orden de la reacción con respecto a A

β es el orden de la reacción con respecto a B

Por ejemplo, si la velocidad de producción de C se duplica cuando la concentración de A se duplica significa que el orden de la reacción con respecto a A es 1, pero si por otra parte, al duplicar la concentración de A la velocidad de reacción se cuadruplica, entonces la reacción es de segundo grado respecto a A. El orden global de la reacción se define como la suma de los exponentes en la reacción.

La constante de proporcionalidad k es función de la temperatura de acuerdo a la siguiente ecuación, conocida como ecuación de Arrhenius:

$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

Donde:

E_a es la energía de activación de la reacción.

A es un factor que expresa el número de colisiones efectivas entre las moléculas de reactivos que se transforman en productos.

Cuando las reacciones son reversibles se tienen dos constantes de reacción: una en el sentido directo de la reacción (k) y la otra en sentido inverso (k'). El cociente de estas dos constantes es igual a la constante de equilibrio químico (K) de la reacción.

2.4. Métodos numéricos²¹ y algoritmos avanzados²²

Las tecnologías de la simulación y el control automático de procesos han avanzado muy rápidamente en las últimas décadas, gracias a que existen computadoras cada vez más rápidas que permiten la aplicación de métodos numéricos y algoritmos para encontrar respuestas numéricas a diversos problemas matemáticos. La principal característica de las computadoras modernas que ofrece una ventaja en este aspecto es el gran número de operaciones en punto flotante por segundo (FLOPS, por las siglas del inglés *Floating Point Operations Per Second*) que pueden llevar a cabo.

En la simulación presentada en esta tesis, se utilizan diversos métodos numéricos y algoritmos, de entre los cuales se destacan los siguientes:

2.4.1. Método de Bisección para obtención de raíces de ecuaciones algebraicas

Cuando el rango de búsqueda de la raíz de una ecuación algebraica está bien delimitado se puede utilizar el método de bisección, en donde el intervalo de búsqueda se divide en dos y siempre se conserva la mitad del intervalo de búsqueda en que ocurre el cambio de signo de la función. Este método se detiene al término de un número finito de iteraciones o hasta que el intervalo de cambio de signo es lo suficientemente pequeño.

2.4.2. Método de Newton Raphson para obtención de raíces de ecuaciones algebraicas

Cuando se desconoce el intervalo donde ubicar la raíz, se puede utilizar el método de Newton-Raphson, donde a partir de un valor inicial de x se obtiene una mejor estimación de la raíz dada por:

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)}$$

Las iteraciones se detienen cuando el intervalo $|x_n - x_{n+1}|$ es menor que una determinada tolerancia.

2.4.3. Métodos de Derivación Numérica

Método 1) Cuando se cuenta con pares de valores (t, x) la primera derivada se puede estimar según:

$$\frac{dx}{dt} \approx \frac{x_0 - x_1}{t_0 - t_1}$$

y la segunda derivada según:

$$\frac{d^2x}{dt^2} \approx \frac{\frac{x_0 - x_1}{t_0 - t_1} - \frac{x_1 - x_2}{t_1 - t_2}}{\frac{t_0 - t_2}{2}}$$

Método 2) Para calcular la derivada de una función se puede estimar como:

$$\frac{df(x)}{dx} \approx \frac{f(x + h/2) - f(x - h/2)}{h}$$

2.4.4. Metodo de Runge-Kutta de cuarto orden para resolución de ecuaciones diferenciales simultaneas

El método más utilizado para resolver ecuaciones diferenciales ordinarias es el método de Runge-Kutta de 4º orden. Este método tiene un error del orden de h^5 donde h es el tamaño del paso de integración. El método parte de un sistema de ecuaciones diferenciales como sigue:

$$\frac{dx_1}{dt} = f_1(t, x_1, x_2, \dots, x_n)$$

$$\frac{dx_2}{dt} = f_2(t, x_1, x_2, \dots, x_n)$$

$$\vdots$$

$$\frac{dx_n}{dt} = f_n(t, x_1, x_2, \dots, x_n)$$

Las fórmulas para ecuaciones diferenciales simultáneas son:

$$x_{i+1,j} = x_{i,j} + \frac{1}{6}(k_{1j} + 2k_{2j} + 2k_{3j} + k_{4j})$$

$$k_{1j} = hf_j(t_i, x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{in})$$

$$k_{2j} = hf_j\left(t_i + \frac{h}{2}, x_{i1} + \frac{k_{11}}{2}, x_{i2} + \frac{k_{12}}{2}, \dots, x_{in} + \frac{k_{1n}}{2}\right)$$

$$k_{3j} = hf_j\left(t_i + \frac{h}{2}, x_{i1} + \frac{k_{21}}{2}, x_{i2} + \frac{k_{22}}{2}, \dots, x_{in} + \frac{k_{2n}}{2}\right)$$

$$k_{4j} = hf_j(t_i + h, x_{i1} + k_{31}, x_{i2} + k_{32}, \dots, x_{in} + k_{3n})$$

$$j = 1, 2, \dots, n$$

Este método requiere únicamente los valores iniciales de las variables x_i y los siguientes valores son obtenidos en cada paso de integración, lo cual lo hace ideal para resolver problemas de valor inicial.

2.4.5. Métodos para ajuste de funciones paramétricas a datos experimentales

Un problema numérico muy complejo es el encontrar el valor de los parámetros que ajustan una función a una serie de datos experimentales, debido al problema de interacciones entre los parámetros, es decir, que el ajuste de alguno de ellos afecte en el ajuste de los demás. Por ejemplo, para sintonizar un controlador PI a un proceso determinado se puede ajustar primero la ganancia proporcional hasta obtener una buena respuesta del controlador y luego ajustar el tiempo de reestablecimiento (acción integral), sin embargo, al hacer esto será necesario hacer nuevos ajustes a la ganancia proporcional, seguidos por ajustes a la acción integral, y así sucesivamente, hasta obtener un buen control; esto significa que estos

parámetros no se pueden ajustar de manera aislada para obtener un buen ajuste sino que deben ajustarse simultáneamente.

Un ejemplo contrario sería el ajuste de una recta (*de la forma $y = ax + b$*) a una serie de puntos experimentales, ya que en este caso basta ajustar la pendiente **a**, hasta que corresponda con la que muestran los datos y luego “mover” la recta resultante con el parámetro constante **b**, hasta que los datos experimentales coincidan con la recta. En este caso los parámetros tienen efectos distintos en la curva resultante por lo que el ajuste es relativamente fácil y rápido.

En esta sección se tratarán los métodos para ajuste de funciones paramétricas en el caso más general posible, es decir, una función con cualquier cantidad de parámetros en donde algunos o todos se afectan entre sí.

Ajuste a mano

Este método consiste en mover cada uno de los parámetros de la función de ajuste, observando que efecto tienen en la forma y tamaño de la curva resultante, hasta que la forma y el tamaño de la misma correspondan lo mejor posible con los datos experimentales. Este método es aplicable cuando los parámetros son pocos, sin embargo, es un método que requiere mucho tiempo, y depende de la habilidad y experiencia de la persona encargada de hacer el ajuste.

Método de “fuerza bruta”

Este método consiste en la prueba una por una de todas las combinaciones de valores posibles de los parámetros dentro de un dominio determinado, evaluar el error entre los valores generados y los valores experimentales, y finalmente escoger la combinación que resulte en el mínimo error. Este método se puede automatizar mediante una computadora y dejarla trabajando el tiempo necesario para hallar una buena combinación de parámetros. Su principal desventaja consiste en que puede llevarse muchas horas-máquina y no converger a una solución satisfactoria del problema.

Algoritmos Genéticos

Los algoritmos genéticos están inspirados en los métodos de solución de problemas que ha utilizado la naturaleza para hacer evolucionar a los seres vivos, adaptándolos a los diferentes *entornos* o *hábitats*. La

técnica empleada por la naturaleza consiste principalmente en la codificación de las características de los seres vivos en el genoma, y su evolución a través de la *reproducción sexual* y las *mutaciones*. Esta idea básica, que permite que los seres vivos se adapten al entorno en que viven (y que no es otra cosa que su optimización para unas condiciones de contorno dadas), anima el uso de algoritmos basados en esas técnicas como metodología general de optimización de sistemas. Sobre todo son particularmente útiles para hallar respuestas óptimas a problemas dinámicos no lineales como los que se tratan en la presente tesis.

El proceso de optimización se puede resumir como sigue:

- 1) **Inicialización:** Consiste en generar una población de individuos (controladores) y codificar sus parámetros en un genoma. La parte del genoma que describe a un individuo concreto se denomina genotipo, siendo un controlador concreto un fenotipo, es decir, la expresión de un genotipo.
- 2) **Evaluación:** Consiste en dejar que cada controlador de la población actúe controlando el sistema, normalmente mediante una simulación, siendo evaluados mediante una función de eficiencia o idoneidad.
- 3) **Selección:** En esta fase se simula el proceso de selección natural de los individuos de cada generación. En este sentido, se deben seleccionar qué individuos han de transmitir su genotipo a la generación siguiente. Se puede seleccionar: 1) solo el mejor, donde solamente su genoma es utilizado para crear la siguiente generación, 2) sólo los mejores, donde una parte de la población se elige para crear la siguiente generación, o 3) todos los individuos, donde cada individuo se selecciona con una probabilidad mayor cuando mejor sea su evaluación.
- 4) **Aplicación de operadores genéticos:** Aquí se simula el proceso de reproducción sexual de los seres vivos. Aplicando estos operadores sobre el genoma seleccionado se obtiene un genoma final para la siguiente generación.
- 5) Con el genoma final, correspondiente a las siguientes generaciones, se expresa un fenotipo, reconstruyendo cada uno de los controladores que forman la población y procediendo nuevamente a su evaluación.

Este proceso se repite un número fijo de veces, o bien hasta que la evaluación se estabiliza.

El éxito y la rapidez de convergencia de estos algoritmos dependen del número de individuos en la población inicial seleccionada, del número de cruzamientos y el método utilizado, y del grado de mutaciones, entre otras variantes que definen el algoritmo genético concreto utilizado.

Referencias:

- ¹ "Fats and fatty oils" en Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A10, pp. 173-230.
- ² "Epoxidation" en Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 9, pp. 251-266.
- ³ "Epoxides" en Ullman's encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A9, pp. 531-545.
- ⁴ "Organic Peroxy compounds" en Ullman's encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A.19 pp. 206-207.
- ⁵ "Formic Acid" en Ullman's encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A12 pp. 13-31.
- ⁶ "Hydrogen Peroxide" en Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol 13 pp 12-29. Datos adicionales y propiedades fisicoquímicas de www.h2o2.com.
- ⁷ "Epoxides" en Ullman's encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A9, pp.531-545.
- ⁸ "Epoxidation" en Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 9, pp 251-266.
- ⁹ "Epoxidation" en Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 9, pp. 254-255.
- ¹⁰ "Epoxidation" en Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Volumen 9.
- ¹¹ Robledo Pérez, Juan Manuel, "Optimización de los diferentes tipos de epoxidación de compuestos cicloalifáticos y de ácidos grasos no saturados", Tesis de Maestría, División de Estudios de Postgrado e Investigación, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, México, 2000.
- ¹² Pérez Lara, Luis Fernando, "Diseño de un reactor continuo para producción de aceite epoxidado de soya por el método in situ", Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, México, 2001.
- ¹³ Clausen y Mattson, "Fundamentos de química industrial", Limusa.
- ¹⁴ Marlin, Process Control, pp. 2.
- ¹⁵ Marlin, Process Control, pp. 22-28.
- ¹⁶ Marlin, Process Control, pp 28-31.
- ¹⁷ Marlin, Process Control, pp. 32-36.
- ¹⁸ Adaptado de Marlin, Process Control, pp. 779-870.
- ¹⁹ Clausen y Mattson, "Fundamentos de química industrial", Limusa.
- ²⁰ Smith, J.M. "Ingeniería de la Cinética Química", CECSA, 11ª reimpresión, pp. 25-30, 1998.
- ²¹ Constantinides, Alkis, Applied numerical methods with personal computers, Mc Graw Hill, Singapore, 1987.
- ²² "Algoritmos Genéticos", en Martín del Brio, Bonifacio y Sanz Molina, Alfredo, Redes Neuronales y Sistemas Difusos, 2ª edición, Alfaomega, México, 2002, pp. 287-299.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

3. Descripción detallada del proceso de epoxidación

En este capítulo se muestran los principales aspectos relacionados con el proceso de producción del aceite de soya epoxidado tal como se encuentra implementado industrialmente en las instalaciones de RYMSA.

3.1. Características de las instalaciones y los equipos

La planta cuenta con área de almacenamiento de materias primas y productos, área de reactores, servicios auxiliares (vapor, agua de enfriamiento, aceite térmico), laboratorio de control de calidad y área de oficinas.

Almacenamiento de materias primas y producto

A continuación se enlistan los tanques o recipientes de almacenamiento para algunas materias primas o productos importantes, su capacidad y en algunos casos el material de construcción de los mismos.

- ✓ Aceite de soya
 - Tanque horizontal (salchicha) de 27,000 lts (\approx 2.2 lotes)
 - Tanque vertical de 29,700 lts (\approx 2.4 lotes)
- ✓ Peróxido de hidrógeno
 - Tanque vertical (aluminio al 99.6%) de 15,000 lts (\approx 4.2 lotes)
 - Tanque vertical de 10,000 lts (\approx 2.8 lotes)
- ✓ Ácido fórmico
 - Se almacena en tambores de plástico de 200 lts cada uno (2.2 tambores/lote)

- ✓ Aceite de soya epoxidado
 - Tanque salchicha 40,000 lts (≈ 3.2 lotes)
- ✓ Sosa (NaOH)
- ✓ Antiespumante
- ✓ Hexano
- ✓ Tensoactivo
- ✓ Acido oxálico
- ✓ Dióxido de carbono

Bombas

Las características de las bombas se resumen a continuación:

Tabla 9. Características de las bombas instaladas

| | B-1 | B-2 | B-3 | B-4 | B-5 |
|----------------|----------------------|----------------------|----------------------|------------------|-----------------------|
| Tipo | Centrífuga | Centrífuga | Centrífuga | Engrane | Centrífuga |
| Servicio | Agua de enfriamiento | Agua de enfriamiento | Agua de enfriamiento | Aceite de soya | Peróxido de hidrógeno |
| Flujo | 300 gpm (1136 lpm) | 300 gpm (1136 lpm) | 350 gpm (1325 lpm) | 65 gpm (246 lpm) | 13.2 gpm (50 lpm) |
| Carga dinámica | 200 ft (61 m) | 200 ft (61 m) | 200 ft (61 m) | | |
| Potencia | 25 hp | 25 hp | 30 hp | | |
| Velocidad | 3500 rpm | 3500 rpm | 3500 rpm | | |
| Tamaño | 3x6-7 (in) | 3x6-7 (in) | 2x3-7.75 (in) | | |
| Eficiencia | 60% | 60% | 60% | | |

El flujo de la bomba B-4 (de engranes) se calculó considerando que bombea 11,186 kg de aceite de soya (densidad 914 kg/m³) en 50 minutos, el de la bomba de adición de peróxido, 50 litros (1 porrón) en 1 minuto, y los demás datos se obtuvieron en planta con información proporcionada por el fabricante.

Sistema de agua de enfriamiento y de retorno

En la siguiente página se muestra el diagrama de tubería del sistema de agua de enfriamiento.

Figura 13. Diagrama de tubería del sistema de agua de enfriamiento y agua de retorno

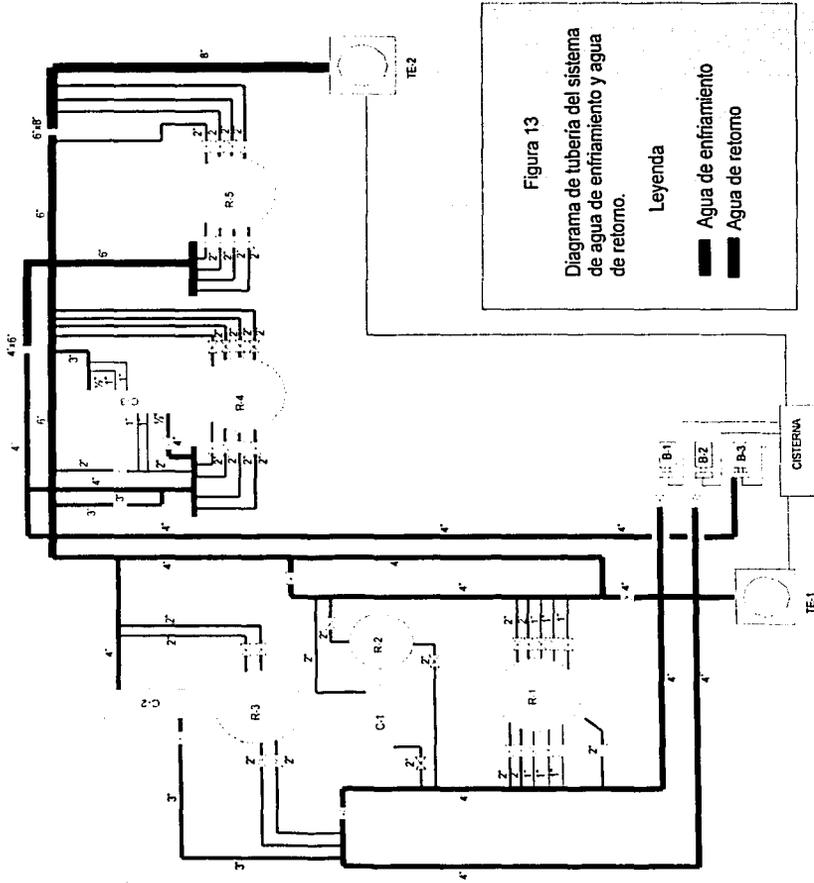


Figura 13
 Diagrama de tubería del sistema
 de agua de enfriamiento y agua
 de retorno.

Leyenda

- Agua de enfriamiento
- Agua de retorno

Torres de enfriamiento

La información siguiente consiste en estimaciones realizadas por los ingenieros de operación del proceso:

Tabla 10. Capacidades de las torres de enfriamiento

| Torre | Capacidad de enfriamiento |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------|
| TE-1 | Diseño: 1465 kW (5'000,000 btu/hr) Actual: (75%) 1099 kW (3'750,000 btu/hr) |
| TE-2 | Diseño: 3809 kW (13'000,000 btu/hr) Actual: (85%) 3238 kW (11'050,000 btu/hr) |

Procedimientos de laboratorio

Tabla 11. Procedimientos de laboratorio utilizados en el proceso

| Parámetro | Unidades | Uso |
|---------------------|----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Índice de yodos | cg I ₂ /g | Conocer el número de dobles enlaces sin epoxidar en la muestra de aceite de soya |
| Índice oxirano | % peso de oxirano | Es una especificación final del producto |
| Índice de peróxidos | % peso de peróxidos | Conocer el porcentaje de peróxidos (peróxido de hidrógeno y ácido peroxifórmico) |
| Índice de acidez | (mg KOH/g) | Calcular la adición de NaOH requerida para destruir los peróxidos y neutralizar al ácido fórmico |

Reactores

Las dimensiones, capacidad y áreas de transferencia de calor se obtuvieron con mediciones en campo.

- **Reactor R-1 (de epoxidación):** Reactor de 20.371 m³, cilíndrico de fondo cónico, enchaquetado, con serpentines de enfriamiento, agitador con motor eléctrico, agujero pasa hombres, medición directa de temperatura y registrador, línea de muestreo, y líneas de carga y descarga. El área total de enfriamiento es de 37.622 m².
- **Reactor R-5 de neutralización:** Reactor de 31.282 m³, cilíndrico de fondo cónico, enchaquetado, con serpentines de enfriamiento, agitador con

motor eléctrico, agujero pasa hombres, medición directa de temperatura, línea de muestreo y líneas de carga y descarga. El área total de enfriamiento es de 40.240 m².

| | R-1 | R-5 | |
|-----------------------|---------------|---------------|----------------------|
| Perímetro | 9.03 | 9.54 | m |
| Espesor de pared | 0.25 | 0.25 | in |
| | 0.006 | 0.006 | m |
| Diametro externo | 2.874 | 3.037 | m |
| Diametro interno | 2.862 | 3.024 | m |
| <i>Sección recta</i> | | | |
| Altura | 3.020 | 4.200 | m |
| Volumen | 19.423 | 30.164 | m ³ |
| <i>Sección cónica</i> | | | |
| Altura | 0.442 | 0.467 | m |
| Volumen | 0.948 | 1.118 | m ³ |
| Volumen Total | 20.371 | 31.282 | m³ |

| | R-1 | R-5 | |
|--------------------------------|---------------|---------------|----------------------|
| <i>Serpentines</i> | | | |
| Diametro nominal | 1 | 2 | in |
| Diametro exterior | 1.315 | 2.375 | in |
| | 0.033 | 0.060 | m |
| Perímetro | 0.105 | 0.190 | m |
| Numero de vueltas | 28 | 19 | |
| Diametro de la vuelta | 2.560 | 2.720 | m |
| Area de los serpentines | 23.630 | 30.770 | m ² |
| <i>Chaqueta</i> | | | |
| <i>Sección recta</i> | | | |
| Altura de la chaqueta | 0.610 | 0.000 | m |
| Diametro | 2.874 | 3.037 | m |
| Area | 5.508 | 0.000 | m ² |
| <i>Sección cónica</i> | | | |
| Altura | 0.442 | 0.467 | m |
| Area | 8.484 | 9.470 | m ² |
| Area total enfriamiento | 37.622 | 40.240 | m² |

3.2. Secuencia de pasos del proceso por lotes

Tabla 12. Secuencia de pasos del proceso por lotes

| Paso | Descripción | Detalles |
|------|------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 | Carga del aceite de soya al reactor | Cargar el reactor 1 al 60% en volumen de aceite de soya o de acuerdo a la orden de producción. Encender el motor del agitador (la agitación del reactor debe ser suficiente para formar una emulsión) |
| 2 | Carga del ácido fórmico | Calcular la cantidad de ácido fórmico con base en el porcentaje del requerimiento estequiométrico. Se utilizan aproximadamente 0.15 moles de ácido fórmico por mol equivalente de doble enlace. |
| 3 | Iniciación de la reacción de epoxidación | Agregar una cantidad estequiométrica de peróxido de hidrógeno relativa a la cantidad de ácido fórmico para que inicien las reacciones de formación de perácido y epoxidación. Aplicar enfriamiento al reactor para que la temperatura no sobrepase 60°C. La mezcla reactante adquiere un color naranja intenso. |

Descripción del proceso

| | | |
|---|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 4 | Adición controlada de peróxido de hidrógeno | Adicionar el peróxido de hidrógeno por porrones de 70 kg cada vez y controlar la temperatura en 60°C durante 30 a 45 minutos por adición de peróxido. La cantidad total de peróxido de hidrógeno a adicionar corresponde aproximadamente a 1.3 moles por cada mol equivalente de doble enlace. |
| 5 | Reacción | Una vez terminado de adicionar el peróxido es necesario dar tiempo para que los dobles enlaces del aceite de soya terminen de reaccionar con el peróxido, manteniendo la temperatura de reacción en 60°C. El color de la mezcla reactante disminuye de tono hasta llegar a un amarillo crema. El índice de yodos debe llegar a un valor menor a 2. |
| 6 | Separación de la fase acuosa (primera neutralización) | Para acelerar la separación de fases se hace una neutralización inicial de la masa reactante de la siguiente manera: a. Cargar 2.5 kg de antiespumante diluido en hexano. b. Cargar lentamente NaOH con enfriamiento hasta que el número de acidez sea de 7 (mgKOH/g). La temperatura puede llegar a 65 °C. c. Agregar agua de lavado y calentar hasta 60°C con agitación d. Cargar 8 kg de tensoactivo e. Apagar el motor del agitador y separar la fase acuosa. |
| 7 | Traslado de la masa reactante al reactor 5 | Prender el agitador del reactor 1. Abrir las válvulas de descarga del reactor 1 y carga del reactor 5. Encender la bomba. Cuando el nivel del reactor toque las aspas del agitador del reactor 5 encender la agitación y parar la agitación en el reactor 1. |

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

| | | |
|----|------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 8 | Segunda neutralización | <p>a. Calentar el epoxidado hasta 62 °C.</p> <p>b. Agregar 2.5 kg de antiespumante diluido en hexano.</p> <p>c. Agregar lentamente NaOH hasta un número de acidez de 0.1. La temperatura puede subir uniformemente hasta 65 °C, pero sin exceder esa temperatura. Se debe cuidar la formación de espuma. Cuando llegue la acidez a 0.1 dejar que siga reaccionando la sosa por lo menos 20 minutos más.</p> <p>d. Cuando desaparezca la espuma calentar hasta 70 °C para que termine de reaccionar la sosa y se destruyan todos los peróxidos.</p> <p>e. Cargar ácido oxálico (aprox. 14 kg) para regresar la acidez de 0.1 hasta 0.8 (equivalente a regresar el pH de 10 hasta 5 unidades)</p> |
| 9 | Lavado y separación | Agregar agua de lavado con agitación por un tiempo, luego apagar la agitación y separar el lavado. |
| 10 | Deshidratación | Deshidratar utilizando vapor, con arrastre de CO ₂ de 120 unidades de rotámetro, llegando hasta 130°C. Enfriar hasta 110°C. Verificar el nivel final de pantopox. |
| 11 | Filtrado | Pasar el producto por el filtro prensa y de ahí hacia el tanque de almacenamiento de producto. |

Todo el proceso se puede resumir en dos etapas principales:

- a) **Reacción:** que consiste en todos los pasos necesarios para producir el aceite de soya epoxidado (pasos 1 a 5).
- b) **Procesamiento secundario:** que consiste en todos los pasos necesarios para neutralizar, separar y filtrar el aceite de soya (pasos 6 a 11)

3.3. Estadísticas de producción y justificación económica de la implementación de un sistema de instrumentación y control automático en RYMSA

A continuación se muestran datos de campo de tiempos de producción detallados para 15 lotes de Pantopox (la marca registrada bajo la cual se comercializa el ESBO en RYMSA), junto con los valores estadísticos relevantes.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 13. Tiempos de producción por etapas para 15 lotes

| Lote # | E1 | E2 | E3 | E4 | E5 | E6 | E7 | E8 | E9 | E10 | Total |
|----------|------|------|-------|-------|------|------|------|-------|------|-------|--------------|
| 1 | 0:50 | 0:45 | 13:35 | 15:45 | 0:45 | 1:50 | 2:25 | 3:55 | 5:05 | 3:00 | 47:55 |
| 2 | 1:05 | 0:30 | 16:15 | 13:50 | 1:20 | 2:00 | 2:55 | 2:35 | 4:55 | 1:45 | 47:10 |
| 3 | 0:45 | 0:30 | 14:30 | 16:30 | 1:00 | 1:30 | 2:10 | 4:40 | 5:10 | 2:35 | 49:20 |
| 4 | 0:50 | 0:30 | 18:45 | 17:15 | 0:45 | 1:45 | 0:50 | 2:35 | 4:05 | 3:15 | 50:35 |
| 5 | 0:45 | 0:20 | 17:30 | 16:00 | 1:45 | 2:10 | 3:05 | 3:20 | 6:10 | 3:15 | 54:20 |
| 6 | 1:00 | 3:00 | 12:30 | 19:30 | 1:40 | 3:40 | 3:50 | 10:20 | 7:05 | 4:00 | 66:35 |
| 7 | 0:45 | 0:30 | 14:45 | 17:30 | 1:20 | 1:35 | 4:40 | 5:25 | 4:30 | 2:20 | 53:20 |
| 8 | 0:54 | 0:15 | 12:15 | 11:30 | 1:10 | 1:45 | 3:30 | 2:45 | 4:40 | 5:00 | 43:44 |
| 9 | 0:40 | 0:20 | 12:15 | 14:00 | 1:00 | 1:25 | 2:15 | 7:05 | 2:10 | 12:00 | 53:10 |
| 10 | 0:55 | 0:25 | 9:50 | 15:25 | 1:15 | 1:40 | 1:40 | 11:40 | 6:00 | 9:00 | 57:50 |
| 11 | 0:50 | 0:15 | 12:00 | 18:30 | 0:40 | 2:00 | 1:50 | 2:05 | 5:10 | 2:55 | 46:15 |
| 12 | 0:45 | 0:30 | 13:20 | 11:00 | 1:20 | 2:05 | 2:50 | 3:15 | 4:45 | 2:45 | 42:35 |
| 13 | 0:50 | 0:20 | 13:35 | 16:00 | 1:05 | 1:15 | 3:10 | 4:15 | 6:05 | 3:10 | 49:45 |
| 14 | 0:55 | 0:45 | 16:30 | 16:15 | 0:45 | 1:40 | 4:10 | 4:40 | 7:30 | 3:30 | 56:40 |
| 15 | 0:45 | 1:10 | 11:50 | 15:45 | 1:30 | 2:00 | 3:00 | 3:15 | 5:15 | 10:00 | 54:30 |
| Promedio | 0:50 | 0:40 | 13:57 | 15:39 | 1:09 | 1:53 | 2:49 | 4:47 | 5:14 | 4:34 | 51:34 |
| Mínimo | 0:40 | 0:15 | 9:50 | 11:00 | 0:40 | 1:15 | 0:50 | 2:05 | 2:10 | 1:45 | 30:30 |
| Máximo | 1:05 | 3:00 | 18:45 | 19:30 | 1:45 | 3:40 | 4:40 | 11:40 | 7:30 | 12:00 | 83:35 |

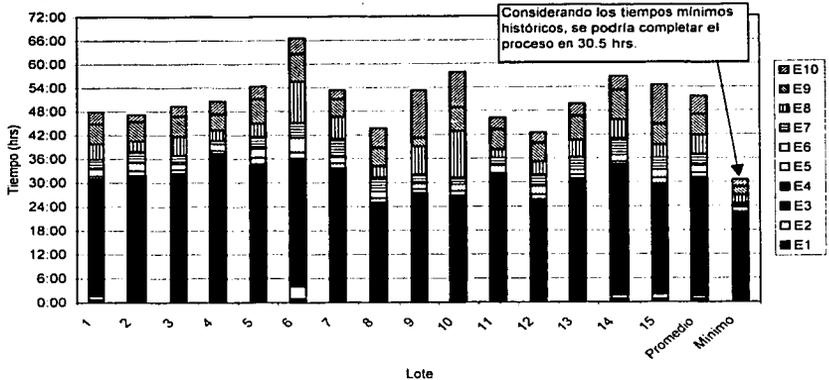
Las etapas consideradas corresponden a:

- E1: Carga del aceite de soya
- E2: Carga del catalizador
- E3: Adición del peróxido de hidrógeno
- E4: Tiempo de reacción
- E5: Primera neutralización
- E6: Traslado al reactor R-105
- E7: Segunda neutralización
- E8: Lavado y separación
- E9: Deshidratación
- E10: Filtración

Estos tiempos son graficados a continuación:

TESIS CON
 FOLIO DE ORIGEN

Gráfica 1. Tiempos de producción detallados para 15 lotes de Pantopox



El promedio de los tiempos totales es de 51 hrs 34 min y la desviación estándar es de 6 hrs 7 min. Los puntos importantes a notar son la gran variabilidad de los tiempos de proceso (el intervalo $\pm 3\sigma$ es de más de 36 horas) y la gran diferencia entre el tiempo promedio de producción y el calculado con la suma de los tiempos mínimos por etapa (21 horas).

El ESBO en el mercado nacional tiene un precio aproximado de entre 13,000 y 15,000 pesos/ton, dependiendo de la calidad del producto y de la demanda del mismo. Si la automatización del proceso únicamente garantizara que el tiempo de producción promedio fuera el mínimo se tendría un incremento en las ventas anuales (sin considerar problemas de proveedores o ventas) de casi 18.5 MDP (caso 1). Considerando un margen de utilidad neta de 10% esto representa un mínimo de 1.85 MDP al año.

Sin embargo, la automatización y el control automático pueden mejorar o al menos mantener constante la calidad del producto en un nivel que permita venderlo a \$15,000 por tonelada en lugar del valor mínimo (sin considerar la oferta y la demanda), dicha diferencia podría subir a 25.4 MDP al año, que de acuerdo al margen del 10% (valor algo bajo para una industria química) resulta en un incremento de utilidades de 2.54 MDP al año (caso 2).

Tabla 14. Escenarios económicos con el proceso instrumentado

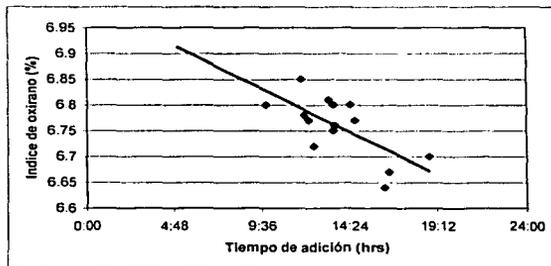
| | Sin automatización | Con automatización (caso 1) | Con automatización (caso 2) |
|-----------------|--------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Horas por año | 8760 | 8760 | 8760 |
| Horas por lote | 51.5 | 30.5 | 30.5 |
| Lotes por año | 170.1 | 287.2 | 287.2 |
| Ton. por lote | 12.1 | 12.1 | 12.1 |
| Ton. por año | 2,058 | 3,475 | 3,475 |
| \$ por ton. | \$ 13,000 | \$ 13,000 | \$ 15,000 |
| Ventas anuales | \$ 26,756,272 | \$ 45,178,623 | \$ 52,129,180 |
| Diferencia | | \$ 18,422,351 | \$ 25,372,908 |
| 10% de utilidad | | \$ 1,842,235 | \$ 2,537,290 |

Si el costo de la instrumentación y control automático se puede pagar entre uno a tres años con el beneficio calculado, entonces quedará justificado económicamente el gasto en este rubro.

3.4. Factores del proceso que afectan la calidad del producto

En la siguiente gráfica obtenida con datos de producción en RYMSA se puede observar que la velocidad de adición de peróxido de hidrógeno tiene una influencia directa en el índice de oxirano final del producto: mientras más rápido se adicione el peróxido, mejor índice de oxirano tendrá el producto, ya que no se dará tiempo para que ocurran reacciones secundarias indeseables.

Gráfica 2. Influencia del tiempo de adición en el índice de oxirano final



3.5. Principales dificultades para el control del proceso de epoxidación

3.5.1. En general

1. La exotermia de la reacción

El proceso de epoxidación del aceite de soya es un proceso difícil de controlar debido a que la reacción es muy exotérmica, es decir, libera una gran cantidad de energía en forma de calor (alrededor de 300 kJ/mol). Una reacción se considera "muy exotérmica" si el calor liberado excede los 100 kJ/mol¹. Como punto de referencia, la combustión del hidrógeno libera 242 kJ/mol y el gas L.P. aproximadamente 2400 kJ/mol. Es decir, epoxidar una carga típica (11 ton) de aceite de soya, equivalen a quemar poco más de dos tanques de 30 kg de gas L.P. En una carga típica se liberan aproximadamente 17 millones de kJ. Considerando el tiempo promedio de epoxidación (adición + reacción) de 29.5 horas, la potencia calorífica promedio generada es de casi 162 kW, aunque en fases iniciales la potencia generada (de acuerdo a la rapidez de adición y por consiguiente a la capacidad de enfriamiento instalada) puede llegar hasta los 300 kW o más.

Es claro que mientras más rápido se lleven a cabo dichos procesos, más riesgo existe. En el caso del proceso de epoxidación el riesgo es que la energía liberada rebase la capacidad de enfriamiento del reactor. En este caso la temperatura del reactor subirá inevitablemente, ya que a mayor temperatura más rápido ocurre la reacción y hay una mayor generación de energía, dando lugar a los siguientes eventos:

1. Aproximadamente a los 70 °C se empieza a formar vapor de ácido fórmico y peróxido de hidrógeno que en contacto con el aire pueden resultar mezclas explosivas.
2. Al llegar a los 80 °C se alcanza la temperatura de descomposición del ácido peróxido de hidrógeno. Esta descomposición es exotérmica y provocará que la temperatura siga aumentando.
3. Conforme la temperatura aumenta el peróxido de hidrógeno se descompone cada vez más rápido, duplicándose el ritmo con cada 10°C de aumento en la temperatura y formando oxígeno libre.
4. El agua de la reacción a los 92°C bajo la presión atmosférica a la altura de la ciudad de México comienza a hervir, formándose la espuma.

En esta situación pueden ocurrir dos cosas:

- Si el recipiente está cerrado, se forma una mezcla explosiva de vapores a alta presión de ácido fórmico, peróxido de hidrógeno y aire húmedo rico en oxígeno proveniente del peróxido de hidrógeno. La sobrepresión puede dañar el reactor y la presencia de alguna chispa puede causar una explosión.
- Si el recipiente está abierto, la espuma causa que el volumen de la masa reactante aumente hasta que ocurre un derramamiento de la misma, o dicho en el argot de las plantas de proceso, el reactor se vomita. Los vapores normalmente se dispersarán en la atmósfera.

Para evitar estas situaciones de peligro se ha establecido que si la temperatura llega de manera incontrolada a los 70°C se debe inundar el reactor con agua fría. Esta medida se debe evitar pues daña al producto.

2. El control estricto de temperatura

La temperatura y el tiempo de reacción son los factores más importantes en una reacción química, y en general se tiene que a mayor temperatura de reacción, menor es el tiempo de reacción. Esto se cumple tanto para la reacción principal como para las reacciones secundarias indeseables. Si la temperatura de reacción es demasiado alta, la reacción fácilmente queda fuera de control (provocando las condiciones inseguras explicadas en el punto anterior) y se descomponen más rápidamente los oxiranos, formando subproductos indeseables. Por otra parte, si la temperatura es muy baja el tiempo de reacción aumenta y también se forman más subproductos al dar mayor tiempo de reacción. Por lo tanto es necesario encontrar experimentalmente una temperatura que permita la máxima formación de anillos oxiranos, con una mínima formación de subproductos, en el menor tiempo de reacción posible, sin comprometer la seguridad.

Se ha determinado experimentalmente en la empresa que la temperatura de 60 °C dentro de un rango de ± 2 °C cumple con estos requerimientos.

3.5.2. En Resinas y Materiales

1. Sistema de enfriamiento complejo e insuficiente

Además de las dificultades inherentes al proceso de epoxidación mencionadas arriba, se añade la complejidad del sistema de enfriamiento instalado en la empresa (ver figura 13), ya que dicho sistema es común para

diferentes procesos, y se carece de la instrumentación necesaria para saber cuánta energía está disipando cada uno. Además se ha señalado en la planta que la capacidad de enfriamiento instalada en las dos torres de enfriamiento de la planta son insuficientes, y que aumentar dicha capacidad aumentaría notablemente la velocidad a la cual se puede llevar a cabo la reacción de oxidación, reduciendo el tiempo de adición del peróxido de hidrógeno de un promedio de 14 horas a 1-2 horas, como se señala en la literatura.

Si tomamos en cuenta el dato mencionado en el inciso anterior (200-300 kW potencia calorífica disipada en la fases iniciales de la reacción), comparada con la potencia calorífica total que se puede disipar (aprox. 4300 kW entre las 2 torres de enfriamiento), podemos suponer que el problema en realidad no es la capacidad de enfriamiento de las torres, sino probablemente el flujo efectivo de agua de enfriamiento al reactor o bien el área de transferencia de calor del reactor, o ambos.

Referencias

¹ Keenan, Kelnfelter, Wood, "Química General Universitaria"

4. Modelos matemáticos de la etapa de reacción del proceso

En este capítulo se presentan los modelos matemáticos de los aspectos químicos y térmicos importantes para el diseño del control y la posterior simulación del proceso. Se presentan además algunos resultados teóricos que se obtienen a partir de dichos modelos y su influencia en el proceso.

4.1. Modelado químico

4.1.1. Nomenclatura

Para el modelado matemático y en el código de simulación, de aquí en adelante se utilizará la siguiente nomenclatura:

Compuestos químicos

AS: Aceite de soya
AE: Aceite de soya epoxidado
DE: Doble enlace
OX: Grupo oxirano
AF: Acido fórmico
AP: Acido per fórmico
PH: Peróxido de hidrógeno
AG: Agua

Propiedades y variables fisicoquímicas

n: moles (kmol)
m: masa (kg)
V: volumen (m³)
MM: masa molar (kg/kmol)
p: densidad (kg/m³)
T: Temperatura
t: tiempo
conc: concentración volumétrica (% en volumen)
k: constante cinética

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

C: concentración molar (kmol/m³)
IY: Índice de yodos
IO: Índice de oxirano
q: flujo volumétrico (m³/s)
Qw: potencia calorífica (kW)
Cp: Calor específico (kJ/kg·K)

4.1.2. Meta del modelado químico

La meta es obtener un modelo dinámico que: 1) muestre la producción de AE tomando en cuenta las variaciones en la adición de PH como función del tiempo, y 2) permita conocer el calor liberado por la reacción como función del tiempo considerando las variaciones en la adición de PH. En el modelo es más importante la dinámica del sistema que la exactitud, es decir, interesa en primer lugar conocer la forma de la respuesta (potencia calorífica generada) ante cambios en la adición de PH, y en segundo lugar su magnitud aproximada.

4.1.3. Información relacionada

Existe un modelo de la cinética (Pérez Lara, 2001) de epoxidación del AS basado en la concentración molar de equivalentes de dobles enlaces, sin embargo este modelo no considera los efectos de la forma en que se adiciona el peróxido de hidrógeno. El modelo fue obtenido experimentalmente a nivel laboratorio y concluye lo siguiente:

$$r = k[C_{DE}]^2$$

donde

r = velocidad de epoxidación (mol/L min)

C_{DE} = Concentración de equivalentes de dobles enlaces (mol/L)

k = Constante cinética experimental (L/mol min)

$$k = A \exp(E_a/R \cdot T)$$

donde

A = 6.285 L/mol min

E_a = 22989 J/mol (energía de activación)

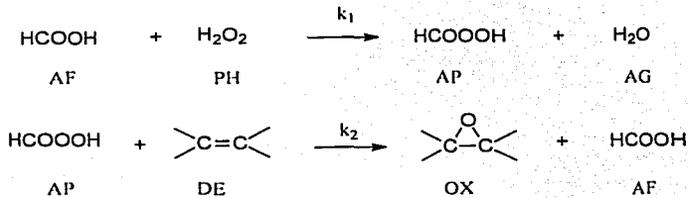
R = 8.314 J/mol·K

T = temperatura de reacción en K

De acuerdo con este ajuste experimental, para una temperatura de 60°C la constante k vale 25.94×10^{-6} (m³/kmol s).

Suposiciones realizadas en el presente modelo:

1. Las reacciones inversas y las secundarias se desprecian para los fines del modelado. Se considera que el proceso de epoxidación del aceite de soya se lleva a cabo únicamente por la acción de las siguientes 2 reacciones principales:



2. La temperatura se considera constante en 60°C, lo cual permite utilizar valores constantes para las propiedades termodinámicas y las constantes cinéticas k1 y k2.
3. La constante k1 se supuso 2 veces mayor a la constante k2, es decir, se está considerando que la reacción de formación de AP es más rápida que la de formación de oxirano.
4. El orden de la reacción respecto a la concentración de dobles enlaces se fijó en 1 ($\alpha = 1$). El orden global de la cinética de reacción sigue siendo de 2.
5. El calor generado por la epoxidación se considera producto exclusivo de la segunda reacción del punto número 1.

Datos:

1. Las cantidades de una carga típica industrial son las siguientes:
 - 11,186 kg de AS con IY de 131
 - 420 kg de AF al 95%
 - 3500 kg de PH al 70%
2. La adición del PH se realiza como sigue: a) Se carga una cantidad estequiométrica respecto al ácido fórmico (aprox. 6 porrones de 70 kg) para iniciar la reacción. b) El resto (44 porrones) se agrega un

- porrón a la vez con un espaciamento entre porrones cada vez menor: desde 60 hasta 8 minutos entre la adición de un porrón y otro.
- Los tiempos promedios de adición y reacción en planta son de 14 y 16 horas, respectivamente.
 - La reacción se considera terminada cuando el índice de yodos llega un valor menor o igual a 2.

4.1.4. Formulación y solución del modelo químico

Utilizando el balance general de materia de acuerdo a :

Acumulación = Adición + Producción - (Consumo + Sustracción)

se tiene:

$$\frac{d}{dt}C_{AP} = k_1 \cdot \underset{\text{producción}}{C_{AF} \cdot C_{PH}} - k_2 \cdot \underset{\text{consumo}}{C_{AP} \cdot C_{DE}^\alpha} \quad (1)$$

$$\frac{d}{dt}C_{OX} = k_2 \cdot \underset{\text{producción}}{C_{AP} \cdot C_{DE}^\alpha} \quad (2)$$

donde α es el orden de la reacción respecto a la concentración molar de equivalentes de dobles enlaces.

Escribiendo las ecuaciones 1 y 2 en términos de moles (n) en lugar de concentraciones según:

$$\frac{dn}{dt} = V \cdot \frac{d}{dt}C + \frac{n}{V} \cdot \frac{d}{dt}V \quad (3)$$

donde V es el volumen de la mezcla reactante. Despreciando el segundo término de 3 y simplificando se tiene:

$$\frac{d}{dt}n_{AP} = \frac{k_1}{V} \cdot n_{AF} \cdot n_{PH} - k_2 \cdot n_{AP} \cdot \left(\frac{n_{DE}}{V} \right)^\alpha \quad (4)$$

$$\frac{d}{dt}n_{OX} = k_2 \cdot n_{AP} \cdot \left(\frac{n_{DE}}{V} \right)^\alpha \quad (5)$$

De acuerdo al balance de materia (sin considerar reacciones secundarias) se tiene:

$$n_{AF} + n_{AP} = n_{AF_inicial} \quad (6)$$

$$n_{DE} + n_{OX} = n_{DE_inicial} \quad (7)$$

Sustituyendo 6 y 7 en 4 y 5 queda

$$\frac{d}{dt} n_{AP} = \frac{k1}{V} \cdot (n_{AF_inicial} - n_{AP}) \cdot n_{PH} - k2 \cdot n_{AP} \cdot \left(\frac{n_{DE_inicial} - n_{OX}}{V} \right)^\alpha \quad (8)$$

$$\frac{d}{dt} n_{OX} = k2 \cdot n_{AP} \cdot \left(\frac{n_{DE_inicial} - n_{OX}}{V} \right)^\alpha \quad (9)$$

Para completar esta descripción se requieren ecuaciones para determinar los moles de PH y el volumen de la mezcla reactante:

$$\frac{d}{dt} n_{PH} = \underset{\text{adición}}{n_{PH_adición}(t)} - \underset{\text{consumo}}{\frac{k1}{V} \cdot (n_{AF_inicial} - n_{AP}) \cdot n_{PH}} \quad (10)$$

Donde $n_{PH_adición}(t)$ representa el flujo molar de PH al reactor. Para el cambio de volumen respecto al tiempo se puede considerar como función únicamente de la adición de PH al reactor (dado que se ha supuesto que la temperatura es constante):

$$\frac{d}{dt} V = n_{PH_adición}(t) \cdot f2 \quad (11)$$

donde $f2$ es un factor para convertir moles a volumen de PH y equivale a:

$$f2 = \frac{MM_{PH}}{\rho_{PH} \cdot conc_{PH}}$$

donde MM es masa molar, ρ es la densidad a 60°C y $conc_{PH}$ es la concentración volumétrica del PH en agua.

Finalmente, para conocer los moles de agua dentro del reactor se agrega la siguiente ecuación:

$$\frac{d}{dt} n_{AG} = \underset{\text{adición}}{n_{PH_adición}(t) \cdot f1} + \underset{\text{producción}}{\frac{k1}{V} \cdot (n_{AF_inicial} - n_{AP}) \cdot n_{PH}} \quad (12)$$

donde f_1 es un factor de equivalencia entre moles de PH adicionados y moles de agua, equivalente a:

$$f_1 = \frac{MM_{PH} \cdot \rho_{AG}(T_{reac})}{MM_{AG} \cdot \rho_{PH}(T_{reac})} \cdot \left(\frac{1}{conc_{PH}} - 1 \right) \quad (13)$$

De esta forma queda completa la descripción química del proceso en términos de un sistema de 5 ecuaciones diferenciales y 2 ecuaciones de balance de materia:

$$\left[\begin{array}{l} \frac{d}{dt} n_{AP} = \frac{k_1}{V} \cdot (n_{AF_inicial} - n_{AP}) \cdot n_{PH} - k_2 n_{AP} \cdot \left(\frac{n_{DE_inicial} - n_{OX}}{V} \right)^{\alpha} \\ \frac{d}{dt} n_{PH} = n_{PH_adición}(t) - \frac{k_1}{V} \cdot (n_{AF_inicial} - n_{AP}) \cdot n_{PH} \\ \frac{d}{dt} n_{OX} = k_2 n_{AP} \cdot \left(\frac{n_{DE_inicial} - n_{OX}}{V} \right)^{\alpha} \\ \frac{d}{dt} n_{AG} = n_{PH_adición}(t) \cdot f_1 + \frac{k_1}{V} \cdot (n_{AF_inicial} - n_{AP}) \cdot n_{PH} \\ \frac{d}{dt} V = n_{PH_adición}(t) \cdot f_2 \end{array} \right] \quad (14)$$

$$n_{AF} = n_{AF_inicial} - n_{AP}$$

$$n_{DE} = n_{DE_inicial} - n_{OX}$$

Función de adición de PH:

Para ajustar las constantes cinéticas se requiere implementar una función de adición de PH. De acuerdo al dato 2 de la sección anterior la función de adición es discontinua. La cantidad de porrones de 70 kg para iniciar la reacción se puede calcular como sigue:

$$\text{Porrones_iniciales} = \frac{m_{AF} \cdot conc_{AF} \cdot MM_{PH}}{MM_{AF} \cdot conc_{PH} \cdot 70} \quad (15)$$

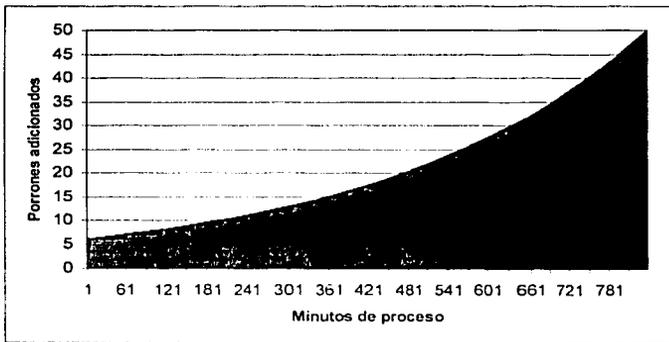
De acuerdo a esta relación, si se agregan 420 kg de AF al 95% y se cuenta con PH al 70% se requieren 6 porrones de 70 kg para iniciar la reacción. La cantidad total de porrones de 70 kg para adicionar son 50, para dar un total de 3500 kg de PH, por lo tanto los 44 porrones restantes se deben agregar de acuerdo con el dato 2 con un espaciamento entre adiciones cada vez menor desde 1 hora al inicio de la reacción hasta 8 minutos al final de la misma, lo cual se representa en la siguiente gráfica.

Gráfica 3. Adición de porrones de 70 kg de PH en el tiempo



Si se grafica la adición acumulada se puede observar la tendencia exponencial del proceso de adición:

Gráfica 4. Total de PH adicionado al reactor en el tiempo



Esta gráfica se puede ajustar a una ecuación del tipo $A \exp(t/\tau)$ donde A se puede evaluar en $t = 0$, $A = 6$ porrones y para la constante τ se sabe que en un tiempo de 840 min (14 horas) la adición total es de 50 porrones, por lo cual despejando se obtiene un valor de $\tau = 396.17$ minutos o 23770 segundos. Para obtener una función de adición en el tiempo es necesario obtener la derivada de esta ecuación que resulta:

$$\text{Adición_PH}(t) = \frac{\Lambda}{\tau} \exp\left(\frac{t}{\tau}\right) \quad (16)$$

Si expresamos la ecuación anterior en términos de moles de PH obtenemos la siguiente fórmula para la adición:

$$n_{\text{PH_adición}}(t) = \frac{n_{\text{AF}} - n_{\text{ini}}}{\tau} \exp\left(\frac{t}{\tau}\right) \quad (17)$$

Para obtener un valor tentativo de las constantes cinéticas k_1 y k_2 se realizó un ajuste por prueba y error, hasta obtener un comportamiento similar al observado en planta en cuanto a los tiempos de adición y reacción (Apéndice B).

Para la constante cinética de la reacción de formación de oxirano se obtuvo un valor de 4.46 veces la constante cinética experimental a 60°C (Perez Lara, 2001). Los valores obtenidos por este método son:

$$k_1 = 0.000231385 \text{ (m}^3/\text{kmol s)}$$

$$k_2 = 0.000115692 \text{ (m}^3/\text{kmol s)}$$

Para cumplir con el segundo punto mencionado al inicio de esta sección se procedió a calcular la entalpía molar de reacción por el método de la energía de formación de enlaces, el cual señala que la entalpía molar de reacción es aproximadamente igual a la diferencia de la energía liberada por la destrucción de enlaces en los reactivos menos la energía absorbida por la formación de enlaces en los productos.

El valor de la energía de formación para los tipos de enlace involucrados en la reacción de epoxidación es:

Tabla 15. Energías de formación de enlace

| Tipo de enlace | Energía de formación |
|----------------|----------------------|
| C=C | 147 (kcal/mol) |
| C-C | 83 (kcal/mol) |
| C-O | 84 (kcal/mol) |
| O-O | 33 (kcal/mol) |

Enlaces destruidos en los reactivos:

$$1 \text{ enlace C=C, } 1 \text{ enlace C-O y } 1 \text{ enlace O-O: } 147 + 84 + 33 = 264 \text{ kcal/mol}$$

Enlaces formados en los productos:

1 enlace C-C y 3 enlaces C-O: $83 + 3(84) = 335$ kcal/mol

$\Delta H_{rxn} = \text{reactivos} - \text{productos} = 264 - 335 = -71$ kcal/mol = $-297,300$ kJ/kmol

Un valor experimental obtenido a nivel laboratorio señala un valor de 68.7 kcal/mol (Perez Lara, 2001), sin embargo para efectos del presente trabajo se tomará como válido el valor teórico.

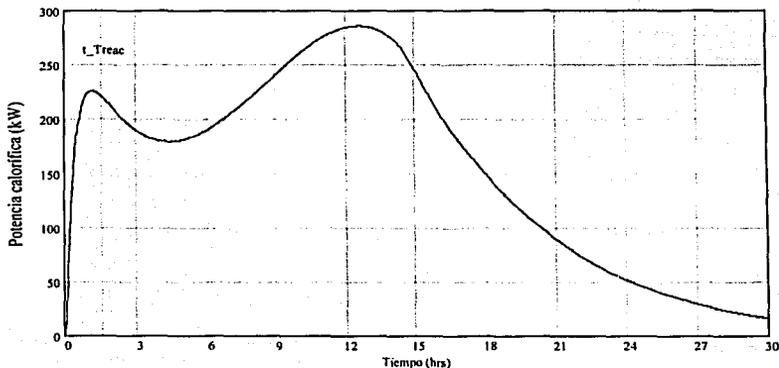
De acuerdo con la suposición 5 de la sección anterior, se puede obtener la potencia calorífica generada por la reacción exotérmica de epoxidación en un momento determinado de acuerdo a:

$$Q_w = \Delta H_{rxn} \frac{dn_{OX}}{dt} \quad (18)$$

donde Q_w es la potencia en kW.

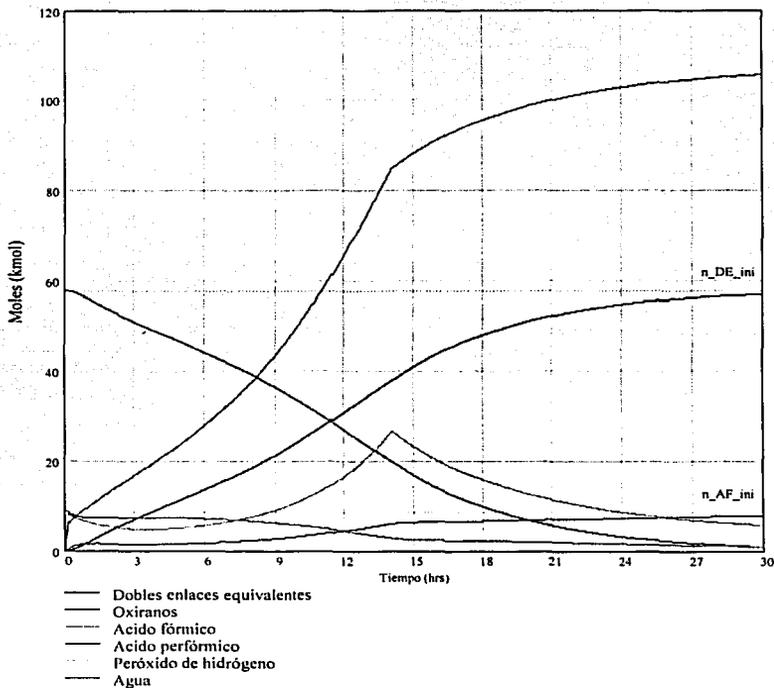
Estos resultados se combinaron en la hoja de trabajo del software Mathcad para simular el proceso típico realizado en la empresa. De esta manera se obtuvieron gráficas de moles y masa de productos y reactivos en el tiempo, el tiempo (mínimo) en que alcanza la masa reactante la temperatura de reacción y la potencia calorífica generada.

Gráfica 5. Potencia calorífica generada por la reacción



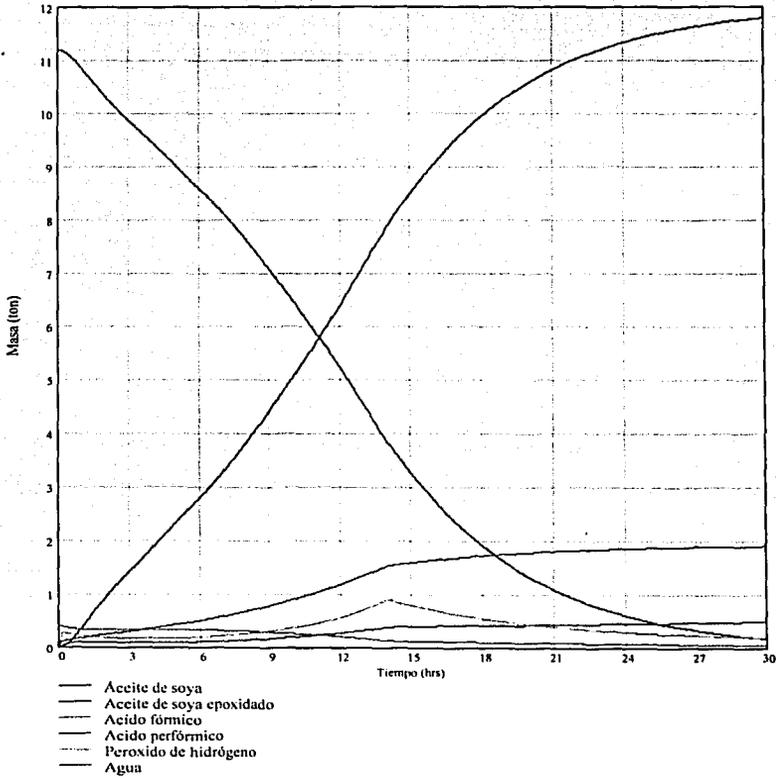
Nota: Para hacer un mejor ajuste de la constante k_1 , cabe señalar que ésta tiene poca influencia en el tiempo total de reacción y mas bien tiene influencia directa en el tiempo que tarda la masa reactante en alcanzar la temperatura de reacción.

Gráfica 6. Moles de reactivos y productos



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Gráfica 7. Masa de productos y reactivos en el tiempo



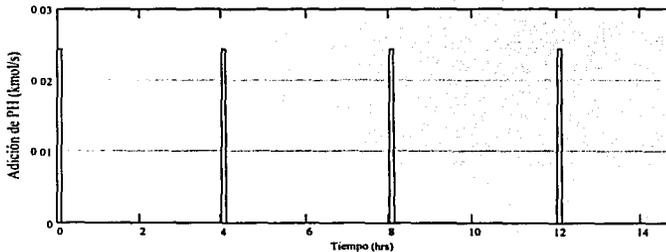
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.1.5. Interpretación de resultados y validación del modelo

El propósito final era obtener un modelo que mostrara lo que pasa dentro del reactor químico y sus efectos hacia el exterior (generación de calor) ante adiciones los cambios en la adición de PH. En las gráficas siguientes se muestra el efecto de adiciones discretas de PH de acuerdo al siguiente esquema:

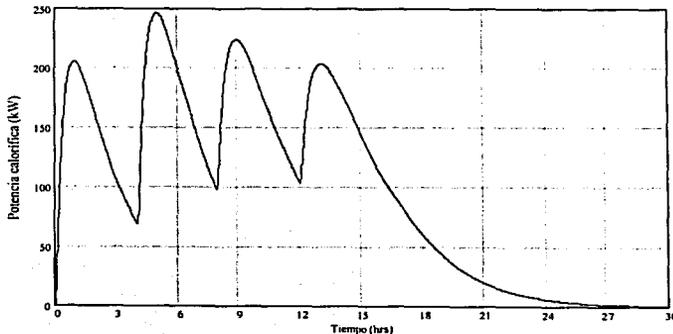
- Adición de 6 porrones a las 0, 4, 8 y 12 horas del tiempo de reacción

Gráfica 8. Adición discreta de PH al reactor para prueba del modelo



La potencia calorífica generada se comporta de la siguiente manera:

Gráfica 9. Potencia calorífica generada de acuerdo a la adición discreta



Se puede observar conforme avanza la reacción el efecto de adicionar una misma cantidad de PH es generar energía producto de la epoxidación en una cantidad cada vez menor. Este comportamiento corresponde con el observado en proceso: conforme la reacción avanza es más fácil controlar la temperatura del reactor porque la potencia calorífica generada es cada vez menor. Cualitativamente el modelo se comporta de la manera esperada, restaría corroborar posteriormente si con las condiciones propuestas, la respuesta cuantitativa es similar.

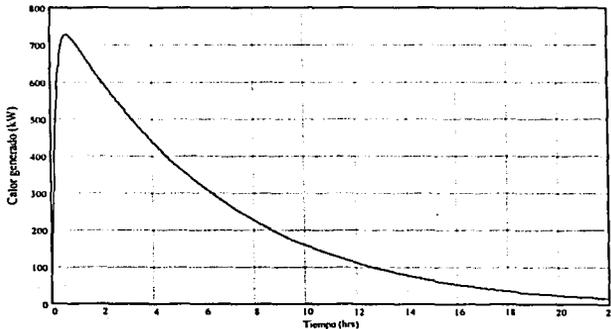
4.1.6. Otros resultados del modelo químico

Utilizando la hoja de trabajo del apéndice B se pueden obtener otros resultados de interés para el proceso.

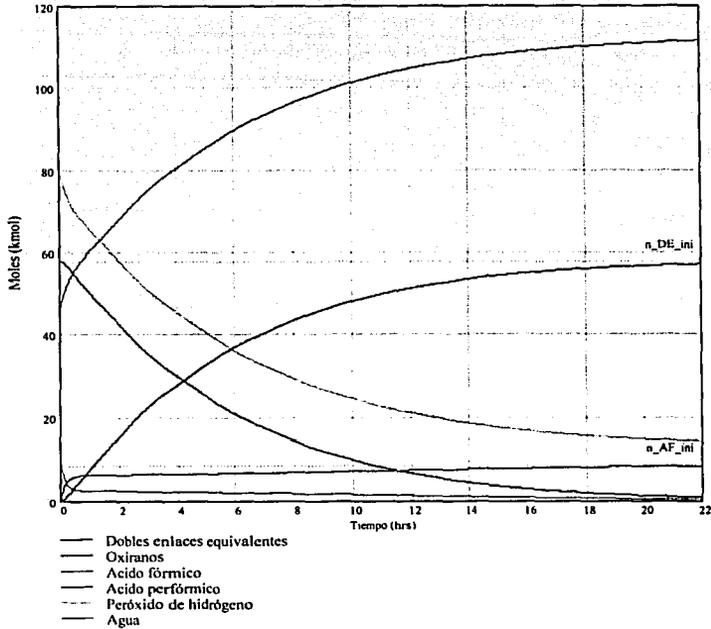
Velocidad máxima de epoxidación

Si se realiza una adición instantánea inicial del peróxido de hidrógeno al reactor (tiempo de adición nulo) se obtiene la máxima velocidad de epoxidación posible. El aceite de soya alcanza un índice de yodos de 2 en 21.4 horas, es decir, se disminuye en un 30% el tiempo de epoxidación. El único problema sería disipar los más de 700 kW de calor generado al inicio de la reacción. Los resultados obtenidos con estas condiciones se representan en las siguientes gráficas:

Gráfica 10. Calor generado en el tiempo



Gráfica 11. Moles de productos y reactivos en el tiempo



El resultado anterior plantea una limitante al tiempo mínimo de epoxidación, ya que, de acuerdo al modelo, por más enfriamiento que tengamos disponible en el reactor, la reacción no estará completa en menos de 21.4 horas, por lo que es necesario hallar otro factor que tenga una influencia en dicho tiempo. Un factor es la temperatura: al aumentar la temperatura necesariamente aceleramos la velocidad de la reacción, sin embargo, podemos afectar la calidad del producto (al incrementar también la velocidad de las reacciones secundarias indeseables) y la seguridad de las instalaciones. Otro factor que podemos modificar es el porcentaje de AF utilizado. Finalmente, el otro factor que se puede modificar pero se encuentra fuera de los alcances del presente trabajo es acelerar la reacción mediante el uso de un catalizador de ácido mineral.

Además es importante señalar que los resultados cuantitativos no serán completamente fieles a la realidad hasta que el modelo sea ajustado apropiadamente con los datos reales del proceso.

Influencia del porcentaje de ácido fórmico en el tiempo de reacción

La relación entre moles de ácido fórmico y dobles enlaces epoxidables en el reactor es otro factor importante en el tiempo de reacción del proceso.

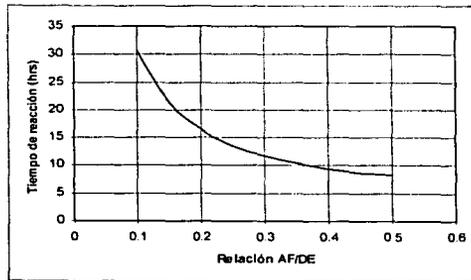
Para mostrar el efecto de dicho porcentaje se ha construido la siguiente tabla utilizando la hoja de trabajo en Mathcad del apéndice B.

Tabla 16. Efectos de la variación de la relación AF/DE en el proceso

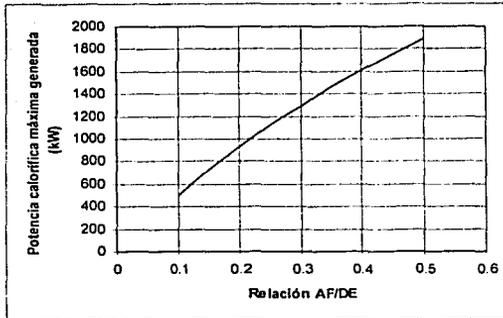
| Relación AF/DE | Tiempo de reacción (hrs) | Potencia calorífica máxima generada (kW) |
|----------------|--------------------------|------------------------------------------|
| 0.10 | 30.7 | 500 |
| 0.15 | 21.4 | 720 |
| 0.20 | 16.5 | 930 |
| 0.25 | 13.6 | 1120 |
| 0.30 | 11.7 | 1290 |
| 0.35 | 10.4 | 1460 |
| 0.40 | 9.4 | 1610 |
| 0.45 | 8.7 | 1750 |
| 0.50 | 8.2 | 1890 |

Con estos datos se construyeron las siguientes gráficas:

Gráfica 12. Tiempo de reacción vs relación molar de AF/DE



Gráfica 13. Potencia calorífica máxima vs relación molar de AF/DE



Se puede observar que el tiempo de reacción presenta una relación inversa con la relación AF/DE, muy notoria en bajos porcentajes y menor a porcentajes mayores; mientras que la potencia calorífica máxima generada tienen una relación directa y casi lineal (aumenta entre 150 y 200 kW por cada 10% de aumento en la relación AF/DE) con la variable mencionada.

En la gráfica anterior se puede destacar que aún con altas relaciones de AF/DE la potencia calorífica máxima generada es menor que la capacidad de enfriamiento de las torres, por lo cual la limitante no es la capacidad de enfriamiento instalada.

Sin embargo, hay que señalar que ya se ha utilizado en el proceso una mayor relación AF/DE, con el resultado negativo de disminuir el índice de oxirano final del producto. Esto se puede deber a que en fases iniciales de la adición una gran parte del ácido fórmico no tiene PH en exceso para formar AP, debido a que si se agrega demasiado PH, con la capacidad limitada de enfriamiento disponible se puede salir de control la reacción. Entonces el ácido fórmico reacciona con los oxiranos que se van formando para formar hidroxiésteres lo cual disminuye el índice oxirano final del producto.

La solución definitiva a este problema será una combinación de mejoras en las condiciones de proceso (tales como el uso de algún catalizador y disminuir la temperatura de reacción en las fases iniciales), y mejoras en el

diseño (aumentar la capacidad de enfriamiento en el reactor aumentando el flujo efectivo de agua y el área de transferencia) y el control del proceso.

4.2. Modelado térmico

4.2.1. Meta del modelado térmico

Se pretende obtener un modelo del sistema de enfriamiento del reactor, en donde las variables conocidas sean la temperatura y flujo del agua de entrada a los serpentines y chaqueta de enfriamiento, y los resultados sean la temperatura del agua de salida y calor removido por el agua de enfriamiento.

4.2.2. Información relacionada

Debido a la complejidad del sistema de enfriamiento instalado en la empresa es muy difícil tener un estimado del flujo de calor a través de los serpentines y chaqueta de enfriamiento del reactor. Para poder determinar este flujo de una manera preciso sería necesario desconectar el reactor del sistema general de agua de enfriamiento y tomar mediciones de flujo y temperaturas.

4.2.3. Formulación y solución del modelo térmico

1) Balance térmico global del reactor

$$Q_{W_{gen}} - Q_{W_{sal}} = Q_{W_{acum}} \quad (19)$$

donde:

$Q_{W_{gen}}$: Calor generado por la reacción química

$Q_{W_{sal}}$: Calor extraído del reactor

$Q_{W_{acum}}$: Calor acumulado

Cada uno de estos tres términos queda definido de la siguiente manera:

$$Q_{W_{acum}} = \left(\sum_{i=1}^n m_i \cdot C_{p_i} \right) \frac{dT}{dt} \quad (20)$$

donde:

m_i son las masas de los compuestos presentes en el reactor

C_{p_i} son los calores específicos de cada compuesto

T es la temperatura

t es el tiempo

$$Q_{W_{gen}} = \Delta H_{rn} \cdot \frac{dn_{OX}}{dt} \quad (21)$$

y finalmente $Q_{W_{sal}}$, que es la suma de la pérdida de calor por convección al medio, el calor disipado en los serpentines y chaqueta de enfriamiento y el calor que absorbe la solución de PH al entrar al reactor:

$$Q_{W_{sal}} = Q_{W_{conv,medio}} + Q_{W_{enf}} + Q_{W_{PH}} \quad (22)$$

donde:

$$Q_{W_{enf}} = qm_{agua} \cdot C_{p_{agua}} (T_{agua,sal} - T_{agua,ent})$$

$$Q_{W_{conv,medio}} = h \cdot A \cdot (T_{react} - T_{\infty})$$

$$Q_{W_{PH}} = qm_{PH} \cdot C_{p_{PH}}$$

qm es el flujo másico

T_{∞} es la temperatura del medio ambiente

h es el coeficiente de transferencia de calor por convección al medio

A es el área de transferencia de calor expuesta al medio ambiente

Para efectos de este modelo se despreciará la pérdida de calor por convección al medio, considerándola igual a cero.

Derivación del modelo

Para estudiar la capacidad de enfriamiento de un serpentín se considera que el agua dentro del tubo está constituida por varios bloques discretos de fluido que circulan por el mismo. Se supone para el modelo que existen las condiciones para flujo turbulento y por lo tanto un mezclado perfecto, y que no hay transferencia de materia ni energía en dirección axial (entre un bloque discreto y otro).

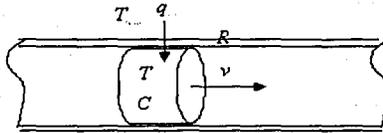


Figura 14. Bloque discreto de fluido para el modelo

El bloque de fluido se encuentra a una temperatura uniforme T gracias al mezclamiento perfecto, tiene una capacitancia térmica C , viaja con velocidad v a través de toda la longitud l del serpentín en un tiempo $t = l/v$, y existe una resistencia térmica R entre el fluido dentro del reactor (a una temperatura uniforme T_{react}) y el fluido en el serpentín.

El modelo funciona de la siguiente manera: el bloque de fluido se mueve a lo largo del serpentín absorbiendo energía debido a la diferencia de temperatura con el fluido dentro del reactor. La temperatura alcanzada depende del tiempo que esté el bloque dentro del reactor, siendo esta última el máximo teórico posible. El calor total retirado por el fluido de enfriamiento equivale a la suma del calor absorbido por los bloques teóricos en que se segmentó el fluido.

Aplicando la ecuación de conservación de energía al elemento discreto de fluido tenemos:

$$Q_{w_{in}} = Q_{w_{acum}} \quad (22)$$

Las ecuaciones constitutivas aplicables son:

$$Q_{w_{in}} = \frac{\Delta T}{R} = \frac{T_{\text{react}} - T}{R} \quad (23)$$

$$Q_{w_{acum}} = C \cdot \frac{dT}{dt} \quad (24)$$

donde

T es la temperatura del cilindro diferencial de agua

T_{react} es la temperatura de la masa reactante

R es la resistencia térmica entre la masa reactante y el cilindro de agua

C es la capacitancia térmica del cilindro de agua

Igualando (23) y (24) de acuerdo a (22) se tiene:

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$$\frac{T_{\text{reac}} - T}{R} = C \cdot \frac{dT}{dt} \quad (25)$$

Definiendo:

$$R \cdot C = \tau \quad (26)$$

donde a τ se le conoce como la constante de tiempo y sustituyendo (26) en (25) queda:

$$\tau \cdot \frac{dT}{dt} + T = T_{\text{reac}} \quad (27)$$

haciendo un cambio de variable en (27) de acuerdo a:

$$\theta_x = T_x - T_{\text{in}} \quad (28)$$

donde T_{in} es la temperatura de entrada del agua de enfriamiento queda:

$$\tau \cdot \frac{d\theta}{dt} + \theta = \theta_{\text{reac}} \quad (29)$$

Para resolver la ecuación (29) aplicamos la transformada de Laplace quedando:

$$\tau \cdot (s \cdot \theta(s) - \theta(0)) + \theta(s) = \frac{\theta_{\text{reac}}}{s} \quad (30)$$

Y como $\theta(0) = 0$ entonces podemos despejar $\theta(s)$ quedando:

$$\theta(s) = \frac{1}{\tau \cdot s + 1} \cdot \frac{\theta_{\text{reac}}}{s} \quad (31)$$

Para regresar la ecuación anterior al dominio del tiempo es necesario hacer una expansión en fracciones parciales de la misma, quedando como sigue:

$$\theta(s) = \left(\frac{1}{s} - \frac{1}{s + \frac{1}{\tau}} \right) \cdot \theta_{reac} \quad (32)$$

La transformada inversa de Laplace de esta expresión es:

$$\theta(t) = \left(1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \right) \cdot \theta_{reac} \quad (33)$$

Aplicando en forma inversa el cambio de variable (28) queda:

$$T(t) = T_{in} + (T_{reac} - T_{in}) \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \right) \quad (34)$$

La derivada respecto al tiempo de la expresión anterior es:

$$\frac{d}{dt} T(t) = \frac{T_{reac} - T_{in}}{\tau} \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (35)$$

Sustituyendo (26) en (35) y el resultado en (24) obtenemos que:

$$Q_{w_{acum}} = \frac{T_{reac} - T_{in}}{R} \cdot \exp\left(\frac{-t}{R \cdot C}\right) \quad (36)$$

El tiempo que el bloque de fluido se encuentra dentro del serpentín es igual a la longitud del tubo (L) entre la velocidad del agua (v):

$$t_{residencia} = \frac{L}{v} \quad (37)$$

Por lo tanto, el calor total acumulado por el cilindro diferencial de agua al salir del serpentín es:

$$Q_{w_{acum}} = \frac{T_{reac} - T_0}{R} \cdot \exp\left(\frac{-\frac{L}{v}}{R \cdot C}\right) \quad (38)$$

Resta obtener una expresión para los valores de R y C. Primeramente el valor de R se define como:

$$R = \frac{1}{U \cdot A_{\text{transf,dL}}} \quad (39)$$

donde

U es el coeficiente global de transferencia de calor

$A_{\text{transf,dL}}$ es el área de transferencia de calor del cilindro diferencial

Esta área de transferencia equivale a:

$$A_{\text{transf,dL}} = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot dL \quad (40)$$

donde

r es el radio del tubo del serpentín

dL es el ancho diferencial del elemento discreto de fluido (la diferencial de la longitud del tubo)

Por otra parte, el valor de C equivale a:

$$C = m \cdot C_p = \rho \cdot V \cdot C_p = \rho \cdot \pi \cdot r^2 \cdot dL \cdot C_p \quad (41)$$

donde

m es la masa del elemento diferencial

V es su volumen

ρ es su densidad

Combinando las expresiones (40) y (41) en (38), después de reordenar la expresión queda:

$$Q_{w_{\text{acum}}} = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot dL \cdot U \cdot (T_{\text{reac}} - T_{\text{in}}) \cdot \exp\left[\frac{-(U \cdot 2 \cdot \pi \cdot r \cdot L)}{v \cdot \rho \cdot \pi \cdot r^2 \cdot C_p}\right] \quad (39)$$

como $2\pi rL$ es igual al área de transferencia de calor A y además $v\pi r^2$ es igual al flujo másico q_m de agua de enfriamiento, entonces la expresión (39) se puede escribir como:

$$Q_{w_{\text{acum}}} = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot dL \cdot U \cdot (T_{\text{reac}} - T_{\text{in}}) \cdot \exp\left(-\frac{U \cdot A}{q_m \cdot C_p}\right) \quad (40)$$

Sumando (integrando) el calor acumulado por todos los elementos cilíndricos de fluido a lo largo de todo el serpentín se tiene:

$$Q_{W_{acum, tot}} = \int_0^L 2 \cdot \pi \cdot r \cdot U \cdot (T_{reac} - T_{in}) \cdot \exp\left(-\frac{U \cdot A}{q_m \cdot C_p}\right) dL \quad (41)$$

Resolviendo la expresión anterior queda:

$$Q_{W_{acum, tot}} = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot L \cdot U \cdot (T_{reac} - T_{in}) \cdot \exp\left(-\frac{U \cdot A}{q_m \cdot C_p}\right) \quad (42)$$

Recordando que $2\pi rL = A$, la expresión anterior queda finalmente como:

$$Q_{W_{out}}(q_m, T_{in}) = U \cdot A \cdot (T_{reac} - T_{in}) \cdot \exp\left(-\frac{U \cdot A}{q_m \cdot C_p}\right) \quad (43)$$

Por otra parte, para obtener el valor de la temperatura de salida del agua de enfriamiento T_{out} , se establece la siguiente igualdad a partir del balance global de energía en el tubo de enfriamiento:

$$q_m \cdot C_p \cdot (T_{out} - T_{in}) = U \cdot A \cdot (T_{reac} - T_{in}) \cdot \exp\left(-\frac{U \cdot A}{q_m \cdot C_p}\right) \quad (44)$$

De esta expresión se despeja T_{out} para obtener:

$$T_{out}(q_m, T_{in}) = T_{in} + (T_{reac} - T_{in}) \cdot \frac{U \cdot A}{q_m \cdot C_p} \cdot \exp\left(-\frac{U \cdot A}{q_m \cdot C_p}\right) \quad (45)$$

En esta expresión A es un valor constante, C_p se puede considerar constante evaluada a una temperatura promedio, T_{reac} se considera constante a 60°C , y q_m y T_{in} son datos.

Extensión del modelo a la chaqueta de enfriamiento

El modelo obtenido para un serpentín de enfriamiento puede utilizarse para las chaquetas de enfriamiento instaladas, ya que de hecho son serpentines exteriores, en donde sólo una parte de los mismos está en contacto con la masa reactante, por lo cual el área de transferencia es mejor. Para simplificar los cálculos se desprecia la transferencia de calor por convección al medio

desde la chaqueta de enfriamiento. Esta última suposición tiene la ventaja adicional de dar un margen de seguridad a los resultados obtenidos, pues el calor extraído por la chaqueta sería ligeramente mayor que el valor aquí calculado.

Determinación del coeficiente global de transferencia de calor

La expresión general para el coeficiente U es:

$$U = \frac{1}{\frac{1}{h_{\text{ext}}} + \frac{1}{\frac{k}{\text{esp}}} + \frac{1}{h_{\text{int}}}} \quad (46)$$

donde

h es el coeficiente de transferencia de calor por convección

k es la conductividad térmica del metal del tubo

esp es el espesor del metal del tubo de enfriamiento

Para determinar los coeficientes de transferencia de calor por convección existen expresiones empíricas en términos de los números adimensionales de Nusselt (Nu), Reynolds (Re) y Prandtl (Pr). Estas relaciones tienen la forma general:

$$Nu = f(Re, Pr) \quad (47)$$

Los números de Nusselt, Reynolds y Prandtl están definidos de la siguiente manera:

$$Nu = \frac{h \cdot D}{k} \quad (48)$$

$$Re = \frac{v \cdot D \cdot \rho}{\mu} \quad (49)$$

$$Pr = \frac{C_p \cdot \mu}{k} \quad (50)$$

donde

D es el diámetro o alguna longitud característica del sistema

k es la conductividad térmica del fluido

v es la velocidad característica del sistema

p es la densidad del fluido

μ es la viscosidad del fluido

C_p es la capacidad térmica específica del fluido

Expresiones para obtener h_{int}

Para flujo turbulento en el interior de un tubo se tiene la siguiente expresión:

$$Nu = 0.023 \cdot Re^{0.8} \cdot Pr^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{\mu}{\mu_s} \right)^{0.14} \quad (51)$$

Esta expresión se conoce como la ecuación de Sieder-Tate, válida para $Re > 10,000$, $0.7 < Pr < 700$ y $L/D > 60$, donde las propiedades deben evaluarse a la temperatura promedio. μ y μ_s son las viscosidades del fluido a una temperatura promedio y a la temperatura de pared, respectivamente.

La ecuación anterior se aplica para tubos rectos y para aplicarla en el flujo interior de un serpentín de enfriamiento es necesario multiplicar el valor de Nu obtenido en la ecuación (51) por $(1 + 3.5 D/D_{serp})$ donde D_{serp} es el diámetro del serpentín.

Expresiones para obtener h_{ext}

a) Para flujo exterior a una chaqueta en un reactor con agitación se tiene la siguiente expresión:

$$Nu = 0.36 \cdot Re^{\frac{2}{3}} \cdot Pr^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{\mu}{\mu_s} \right)^{0.21} \quad (52)$$

Las condiciones para aplicar esta ecuación son: agitador tipo remo, $300 < Re < 300,000$ y mezclado perfecto.

b) Para el flujo exterior a un serpentín en un reactor con agitación se tiene:

$$Nu = 0.87 \cdot Re^{0.62} \cdot Pr^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{\mu}{\mu_s} \right)^{0.14} \quad (53)$$

Las condiciones para aplicar esta ecuación son: agitador tipo remo, $300 < Re < 400,000$ y mezclado perfecto.

Cálculo del coeficiente de transferencia de calor por convección dentro de los serpentines (h_{int})

Las propiedades termodinámicas siguientes corresponden a las del agua a una temperatura promedio de 30°C excepto donde se indique lo contrario:

$$\begin{aligned} \rho &= 996 \quad (\text{kg}/\text{m}^3) \\ \mu &= 0.00085 \quad (\text{kg}/\text{m s}) \\ C_p &= 4181 \quad (\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}) \\ k &= 0.613 \quad (\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}) \\ \mu_s &= 0.00065 \quad (\text{kg}/\text{m s}) \quad \text{a } 45^\circ\text{C} (T_s) \end{aligned}$$

El serpentín del reactor R-1 es de 1" de diámetro nominal estándar (DI = 1.049 in). El rango recomendado de velocidades de flujo en una tubería es de 0.5 a 2.5 m/s.

Los datos son:

$$\begin{aligned} v_1 &= .5 \\ v_2 &= 2.5 \quad (\text{m}/\text{s}) \\ D &= 1.049 \cdot 0.0254 \quad D = 0.027 \quad (\text{m}) \\ D_{serp} &= 2.56 \quad (\text{m}) \end{aligned}$$

De aquí calculamos los números de Reynolds y Prandtl:

$$\begin{aligned} Re_2 &= \frac{\rho \cdot v_2 \cdot D}{\mu} \quad Re_2 = 7.805 \times 10^4 \\ Pr &= \frac{C_p \cdot \mu}{k} \quad Pr = 5.797 \end{aligned}$$

Finalmente calculamos el valor de h_{int} de acuerdo a:

$$\begin{aligned} h_{int} &= \frac{k}{D} \cdot \left[0.36 \cdot Re_2^{\frac{2}{3}} \cdot Pr^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{\mu}{\mu_s} \right)^{0.21} \right] \cdot \left(1 + 3.5 \cdot \frac{D}{D_{serp}} \right) \\ h_{int} &= 2.98 \times 10^4 \quad (\text{W}/\text{m}^2\text{K}) \end{aligned}$$

Si consideramos el valor mínimo para la velocidad del fluido obtenemos:

$$Re_{\min} = \frac{\rho \cdot v_l \cdot D}{\mu} \quad Re_{\min} = 1.561 \times 10^4$$

$$hint_{\min} = \frac{k}{D} \cdot \left[0.36 \cdot Re_{\min}^{\frac{2}{3}} \cdot Pr^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{\mu}{\mu_s} \right)^{0.21} \right] \cdot \left(1 + 3.5 \cdot \frac{D}{D_{\text{serp}}} \right)$$

$$hint_{\min} = 1.019 \times 10^4 \quad (W/m^2K)$$

Cálculo del coeficiente de transferencia de calor por convección fuera de los serpentines (h_{ext})

Para calcular el valor de h_{ext} consideramos que en el exterior de los serpentines solo hay aceite de soya (lo cual representa el peor caso). Se considera la temperatura promedio de 60°C y la temperatura de pared de los serpentines en 45 °C. Las propiedades termodinámicas a estas temperaturas son:

$$\rho_{\text{aceite}}(t) = 933.4 - 0.657 \quad (\text{kg/m}^3)$$

$$k_{\text{aceite}}(t) = 0.181 - 0.00025 \cdot t \quad (W/m \cdot K)$$

$$\mu_{\text{aceite}}(t) = 10^{-0.9215 - 0.0138 \cdot t} \quad (\text{kg/m s})$$

$$Cp_{\text{aceite}} = 2000 \quad (J/kg \cdot K) \text{ a } 60^\circ\text{C}$$

Otros datos necesarios son:

$$L_p = 2 \quad \text{diámetro del agitador en (m)}$$

$$N_s = 1 \quad \text{velocidad del agitador en (rev/s)}$$

$$D_{\text{reac}} = 2.862 \quad \text{diámetro interno del reactor (m)}$$

Calculamos los números de Reynolds y Prandtl:

$$Re_2 = \frac{L_p^2 \cdot N_s \cdot \rho_{\text{aceite}}(60)}{\mu_{\text{aceite}}(60)} \quad Re_2 = 2.009 \times 10^5$$

$$Pr_2 = \frac{Cp_{\text{aceite}} \cdot \mu_{\text{aceite}}(60)}{k_{\text{aceite}}(60)} \quad Pr_2 = 214.497$$

Finalmente obtenemos el valor de h_{ext} :

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$$h_{ext} = \frac{k_{aceite(60)}}{D_{react}} \cdot \left[0.87 \cdot Re_2^{0.62} \cdot Pr_2^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{\mu_{aceite(60)}}{\mu_{aceite(45)}} \right)^{0.14} \right]$$

$$h_{ext} = 548.162 \quad (W/m^2 \cdot K)$$

Cálculo del coeficiente global de transferencia de calor U en el serpentín

Con los resultados anteriores y además sabiendo que para el tubo de acero inoxidable se tiene:

$$k_{metal} = 63.9 \quad (W/m \cdot K)$$

$$esp = 0.1330 \cdot 0.0254 \quad esp = 3.378 \times 10^{-3} \quad \text{espesor en (m)}$$

Se pueden obtener los siguientes resultados:

$$U_{serp_max} = \frac{1}{\frac{1}{h_{int}} + \frac{esp}{k_{metal}} + \frac{1}{h_{ext}}} \quad U_{serp_max} = 523.367 \quad (W/m^2K)$$

$$U_{serp_min} = \frac{1}{\frac{1}{h_{int_min}} + \frac{esp}{k_{metal}} + \frac{1}{h_{ext}}} \quad U_{serp_min} = 506.258 \quad (W/m^2K)$$

Cálculo del coeficiente de transferencia de calor por convección dentro de la chaqueta de enfriamiento (h_{int})

Tomando en cuenta que la chaqueta de enfriamiento es básicamente un serpentín en la parte exterior del recipiente se tiene:

$$\text{Para un tubo de 2" (ID: 2.067 in):} \quad D = 2.067 \cdot 0.0254 \quad D = 0.053 \quad (m)$$

$$Re = \frac{\rho \cdot v_2 \cdot D}{\mu} \quad Re = 1.538 \times 10^5$$

$$Pr = \frac{C_p \cdot \mu}{k} \quad Pr = 5.797$$

$$D_{serp} = 2.874 \quad (m)$$

$$h_{int_chaq} = \frac{k}{D} \cdot \left[0.36 \cdot Re^{\frac{2}{3}} \cdot Pr^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{\mu}{\mu_s} \right)^{0.21} \right] \cdot \left(1 + 3.5 \cdot \frac{D}{D_{serp}} \right)$$

$$h_{int_chaq} = 2.44 \times 10^4 \quad (W/m^2K)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tomando en cuenta la velocidad mínima del fluido (0.5 m/s) se tiene el siguiente resultado:

$$Re_{min} = \frac{\rho \cdot v_l \cdot D}{\mu} \quad Re_{min} = 3.076 \times 10^4$$

$$hint_{chaq_{min}} = \frac{k}{D} \cdot \left[0.36 \cdot Re_{min}^{\frac{2}{3}} \cdot Pr^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{\mu}{\mu_s} \right)^{0.21} \right] \cdot \left(1 + 3.5 \cdot \frac{D}{D_{serp}} \right)$$

$$hint_{chaq_{min}} = 8.344 \times 10^3 \quad (W/m^2K)$$

Cálculo del coeficiente de transferencia de calor por convección fuera de la chaqueta de enfriamiento (h_{ext})

Utilizando la expresión apropiada se tiene:

$$h_{ext_{chaq}} = \frac{k_{aceite(60)}}{D_{reac}} \cdot \left[0.36 \cdot Re_2^{\frac{2}{3}} \cdot Pr_2^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{\mu_{aceite(60)}}{\mu_{aceite(45)}} \right)^{0.21} \right]$$

$$h_{ext_{chaq}} = 387.856 \quad (W/m^2K)$$

Cálculo del coeficiente global de transferencia de calor U en la chaqueta

Obtenemos de manera similar a los serpentines los siguientes valores, considerando que el espesor es:

$$esp_2 = .25 \cdot 0.0254 \quad esp_2 = 6.35 \times 10^{-3} \quad (m)$$

Con estos datos y los resultados anteriores podemos calcular:

$$U_{chaq_{max}} = \frac{1}{\frac{1}{hint_{chaq}} + \frac{esp_2}{k_{metal}} + \frac{1}{h_{ext_{chaq}}}} \quad U_{chaq_{max}} = 367.831 \quad (W/m^2K)$$

$$U_{chaq_{min}} = \frac{1}{\frac{1}{hint_{chaq_{min}}} + \frac{esp_2}{k_{metal}} + \frac{1}{h_{ext_{chaq}}}} \quad U_{chaq_{min}} = 357.462 \quad (W/m^2K)$$

Cálculo de un coeficiente U promedio

Para promediar los valores obtenidos en el serpentín y la chaqueta se toman en cuenta las áreas de transferencia de calor de ambos:

$$A_{\text{serp}} = 23.63 \quad (\text{m}^2)$$

$$A_{\text{chaq}} = 13.992$$

Con estos valores se pueden obtener los siguientes promedios ponderados:

$$U_{\text{max}} = \frac{U_{\text{chaq_max}} \cdot A_{\text{chaq}} + U_{\text{serp_max}} \cdot A_{\text{serp}}}{A_{\text{chaq}} + A_{\text{serp}}} \quad U_{\text{max}} = 465.521 \quad (\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K})$$

$$U_{\text{min}} = \frac{U_{\text{chaq_min}} \cdot A_{\text{chaq}} + U_{\text{serp_min}} \cdot A_{\text{serp}}}{A_{\text{chaq}} + A_{\text{serp}}} \quad U_{\text{min}} = 450.919 \quad (\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K})$$

Finalmente, para efectos de cálculo se tomará un valor de U de 450 ($\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$).

Cálculo del flujo máximo de agua de enfriamiento

Considerando que la velocidad máxima recomendada para flujo de agua en tuberías es de 2.5 m/s, se puede calcular el flujo máximo a través de serpentines y chaqueta de enfriamiento como sigue:

$$DI1 = 1.049 \quad (\text{in})$$

$$DI2 = 2.067 \quad (\text{in})$$

$$v_{\text{max}} = 2.5 \quad (\text{m}/\text{s})$$

$$\rho_{\text{AG}} = 1000 \quad (\text{kg}/\text{m}^3)$$

$$A1 = \frac{\pi \cdot (DI1 \cdot 0.0254)^2}{4}$$

$$A1 = 5.576 \times 10^{-4} \quad (\text{m}^2)$$

$$A2 = \frac{\pi \cdot (DI2 \cdot 0.0254)^2}{4}$$

$$A2 = 2.165 \times 10^{-3} \quad (\text{m}^2)$$

$$A_{\text{tot}} = 3 \cdot A1 + 2 \cdot A2$$

$$A_{\text{tot}} = 6.003 \times 10^{-3} \quad (\text{m}^2)$$

$$q_{\text{max}} = A_{\text{tot}} \cdot v_{\text{max}}$$

$$q_{\text{max}} = 0.015 \quad (\text{m}^3/\text{s})$$

$$q_{\text{m_max}} = q_{\text{max}} \cdot \rho_{\text{AG}}$$

$$q_{\text{m_max}} = 15.006 \quad (\text{kg}/\text{s})$$

Resumen

Las ecuaciones para el modelo térmico del sistema de enfriamiento son:

$$Q_{\text{Wout}}(q_{\text{m}}, T_{\text{in}}) = U \cdot A \cdot (T_{\text{rec}} - T_{\text{in}}) \cdot \exp\left(-\frac{U \cdot A}{q_{\text{m}} \cdot C_p}\right) \quad (43)$$

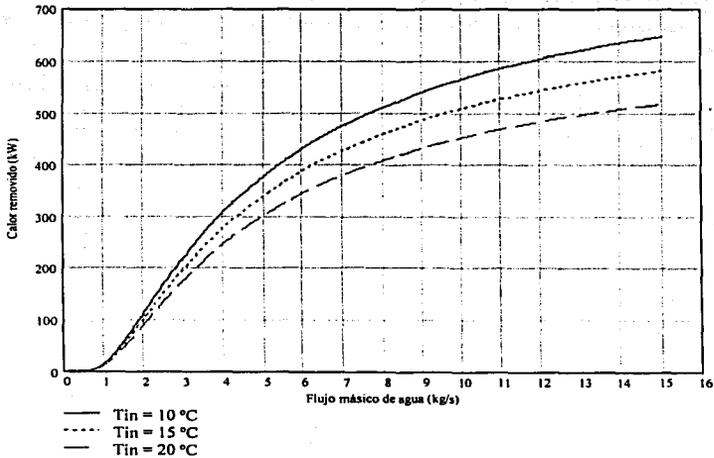
$$T_{out}(q_m, T_{in}) = T_{in} + (T_{rec} - T_{in}) \cdot \frac{U \cdot A}{q_m \cdot C_p} \cdot \exp\left(-\frac{U \cdot A}{q_m \cdot C_p}\right) \quad (45)$$

Ambas expresiones están en términos de la temperatura de entrada y el flujo másico de agua de enfriamiento, donde:

- $U = 0.45 \quad (\text{kW}/\text{m}^2 \cdot \text{K})$
- $A = 37.622 \quad (\text{m}^2)$
- $T_{rec} = 60 \quad (^\circ\text{C})$
- $C_p = 4.195 \quad (\text{kJ}/\text{kg} \cdot \text{K})$

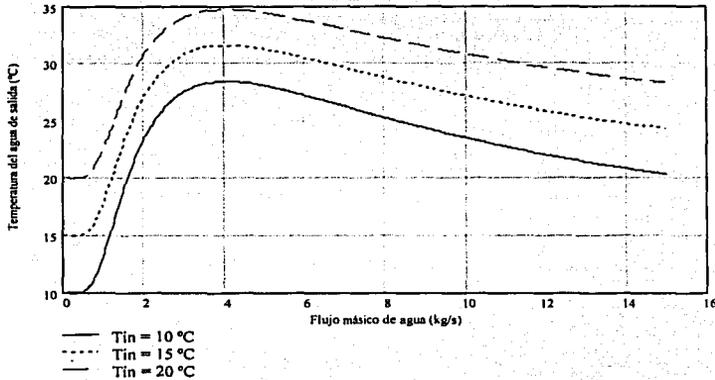
De aquí podemos graficar estas ecuaciones con flujos de 0 a 15 kg/s (el flujo máximo calculado) y para temperaturas de entrada de 10, 15 y 20°C.

Gráfica 14. Calor removido por los serpentines de enfriamiento a diferentes flujos y temperaturas



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Gráfica 15. Temperatura de salida del agua de enfriamiento a diferentes temperaturas y flujos



4.2.4. Interpretación de resultados y validación del modelo

Se pueden obtener los valores límites de las expresiones obtenidas para obtener que:

$$\lim_{qm \rightarrow \infty} Q_w(qm) = U \cdot A \cdot (T_{\text{reac}} - T_{\text{in}}) = \frac{\Delta T_{\text{max}}}{R}$$

$$\lim_{qm \rightarrow \infty} T_{\text{out}}(qm) = T_{\text{in}}$$

Como se puede observar los valores límites para el calor removido por lo serpentines y la temperatura de salida del agua de enfriamiento son los valores esperados, es decir $\Delta T_{\text{max}}/R$ y T_{in} , respectivamente, donde $R = 1/UA$. Aunque para efectos prácticos el límite para el calor removido a flujo máximo de 15 kg/s está entre los 500 y 650 kW, dependiendo de la temperatura de entrada del agua.

Es muy probable que el calor removido sea muy inferior a estos valores ya que se requeriría una gran presión de agua en la línea de enfriamiento para poder asegurar este flujo. El flujo de 15 kg/s equivale a 900 lpm de agua, es decir, que todo el flujo de una de las bombas instaladas en la planta se

mande al reactor R-1, por lo cual sería muy conveniente aislar el sistema de enfriamiento del reactor R-1 del resto de la planta.

Por otra parte, el incrementar el área de enfriamiento del reactor (instalando un segundo serpentín de enfriamiento en el mismo) resultaría en una mejora directa en la capacidad de enfriamiento.

Las dos estrategias anteriores combinadas resultarían en una mejora notable en el proceso, ya que permitirían adicionar el peróxido de hidrógeno a un ritmo acelerado que asegure siempre un exceso respecto al requerimiento estequiométrico en relación con el ácido fórmico, propiciando la formación de ácido per fórmico. Esto por una parte acelera la reacción y por otra evita que el ácido fórmico pueda reaccionar con los grupos oxiranos previamente formados.

Por otra parte, se puede apreciar que mientras mayor sea la temperatura de entrada, será menor la cantidad de calor que remueva el serpentín y será menor la diferencia máxima de temperaturas entre la entrada y la salida del agua de enfriamiento (que ocurre en un punto cercano a los 4 kg/s).

Además es importante señalar que de acuerdo al modelo no hay transferencia significativa de calor con flujos de agua menores a ≈ 0.8 kg/s.

5. Diseño del sistema de control de proceso

En este capítulo se plantea un diseño para el sistema de control de proceso, para lo cual se utilizaron las guías metodológicas mostradas en el marco teórico. Además para simplificar el trabajo, se consideró primero cada paso del proceso por separado y posteriormente se integraron todos los sistemas generados.

5.1. Objetivos de control

Para tener un panorama general de lo que se espera con el control del proceso, se enlistan a continuación los objetivos particulares de control en las 7 áreas mencionadas en el marco teórico.

1. Seguridad del personal

- a) El nivel del reactor no debe superar el nivel máximo
- b) La temperatura debe estar bajo control en todo momento (no debe superar por ningún motivo los 70 °C)
- c) No debe excederse la capacidad de enfriamiento del sistema instalado
- d) El tanque de peróxido de hidrógeno no debe calentarse
- e) El tanque de ácido fórmico no debe calentarse
- f) El peróxido de hidrógeno debe añadirse en pequeñas cantidades de manera controlada al reactor cargado previamente con aceite de soya y ácido fórmico
- g) No deben acumularse grandes cantidades de ácido perfoómico en el reactor
- h) El peróxido de hidrógeno no debe entrar en contacto con la piel, ni ser inhalado o ingerido por el personal
- i) El ácido fórmico no debe entrar en contacto con la piel, ni ser inhalado o ingerido por el personal

2. Protección ambiental

- a) El material del reactor no debe derramarse
- b) El peróxido de hidrógeno no debe derramarse

- c) El ácido fórmico no debe derramarse
- d) Los productos de desecho del proceso deben minimizarse

3. Protección del equipo

- a) El flujo de la bomba de agua de enfriamiento siempre debe ser mayor o igual a un mínimo

4. Operación fácil y uniforme

- a) Los volúmenes de adición de reactivos deben mantenerse bajo control y sin excederse
- b) Se debe mantener la secuencia correcta entre los pasos del proceso
- c) La temperatura del reactor debe mantenerse constante a la temperatura de proceso
- d) La adición de H_2O_2 debe tener una variación suave
- e) El flujo de agua de enfriamiento al reactor debe tener una variación suave

5. Calidad del producto

- a) El índice de oxirano debe ser el máximo
- b) El índice de yodos debe alcanzar un valor mínimo

6. Eficiencia y optimización (utilidades)

- a) Se debe aprovechar al máximo la capacidad de las torres de enfriamiento
- b) Se debe aprovechar al máximo la capacidad del reactor de epoxidación
- c) Se debe minimizar el exceso de peróxido de hidrógeno y la cantidad de ácido fórmico utilizado (minimizar desperdicios)
- d) La reacción debe llevarse a cabo en el menor tiempo posible para evitar reacciones secundarias
- e) La reacción debe llevarse a cabo a la menor temperatura posible para evitar reacciones secundarias

7. Monitoreo y diagnóstico

- a) Se deben proporcionar al operador despliegues para las variables de proceso importantes y los rangos aceptables para las mismas, junto con las alarmas correspondientes
- b) Se debe mantener un registro histórico de las variables de proceso de cada lote producido

- c) Se deben contar con sistemas de monitoreo de la calidad del producto y de la eficiencia química y térmica del proceso.

Los 6 elementos del diseño de control de proceso serán mostrados a través del diseño de los sistemas de control automático para cada paso, según se requiera o sea aplicable cada aspecto.

5.2. Sistemas de control automático para la etapa de reacción del proceso

5.2.1. Pasos previos a la producción

- a) Determinación de los parámetros de producción:

- Relación molar entre dobles enlaces epoxidables y catalizador
- Exceso de peróxido de hidrógeno respecto al requerimiento estequiométrico
- Temperatura de reacción

Estos parámetros son fundamentales para el proceso y se obtienen previamente mediante simulaciones, pruebas de laboratorio, pruebas en planta piloto y experiencias de producción en planta.

Región de operación posible

Para relación AF/DE 10% a 50%

Para relación PH/DE 100% a 150%

Para temperatura de operación 50 a 65 °C

Punto de operación

Relación AF/DE: 12%

Relación PH/DE: 130%

Temperatura de operación: 60 °C

- b) Toma de muestra de los reactivos para determinación del índice de yodos inicial del aceite de soya
c) Cálculo de la orden de producción:

Se establece un nivel máximo seguro en el reactor, que corresponde al 75-80% de su capacidad, con lo cual se puede calcular la carga de aceite de soya al reactor, la cantidad de AF y PH total a utilizar.

Se debe asegurar que el requerimiento de materias primas se pueda abastecer con el inventario de materias primas en los tanques de almacenamiento, es decir, que el volumen de materias primas almacenadas sea mayor que el volumen de materias primas requeridas.

5.2.2. Paso 1: Carga del aceite de soya

Diseño de proceso

La carga se puede automatizar y controlar instalando un sistema de dosificación de acuerdo al siguiente esquema:

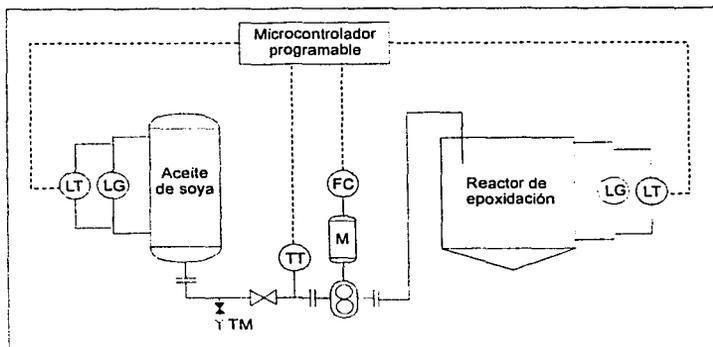


Figura 15. Sistema de dosificación de aceite de soya

Mediciones

| Variable | Principio de funcionamiento del sensor | Valor nominal y rango del sensor | Información especial |
|-------------------|----------------------------------------|----------------------------------|----------------------|
| Nivel del tanque | Presión diferencial | 0-100% del nivel máximo | |
| Nivel del reactor | Presión diferencial | 0-100% del nivel máximo | |

| | | | |
|--------------------------|-----------------------------------------------------------------|-------------------------|--|
| Temperatura del reactivo | RTD | 0-100 °C | |
| Flujo de reactivo | Velocidad angular del motor x volumen desplazado por revolución | 0-100% del flujo máximo | |

Elementos de control final

| Identificación | Capacidad máxima | Información especial |
|--------------------|------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Bomba dosificadora | 240 lpm | Puede usarse la bomba de engranes existente conectada con un motor con variador de velocidad para controlar el flujo |

Límites

| Variable | Valores límites | Medida/inferida | Flexible/estricta | Penalización por violar el límite |
|-------------------|-------------------------------|-----------------|-------------------|-----------------------------------|
| Nivel del reactor | Alto, 80% de capacidad máxima | Medida | Flexible | Posible derrame de material |
| Nivel del tanque | Alto, 80% de capacidad máxima | Medida | Flexible | Posible derrame de material |

Perturbaciones

| Fuente | Magnitud | Dinámica |
|------------------------------------------------------------------------|----------------|----------------|
| Flujo a través de toma de muestra | Bajo flujo | Poco frecuente |
| Flujo de entrada de reactivo al tanque (durante la recarga del tanque) | Flujo moderado | Poco frecuente |

Respuestas dinámicas

| Entradas | Salidas | Ganancia | Modelo dinámico |
|----------|------------------------------|----------------|------------------------|
| Flujo | Niveles del tanque y reactor | Igual al flujo | Proceso de integración |

Estructura de control

La dosificación es controlada por un microcontrolador programable. El microcontrolador, con una adecuada programación, puede determinar en forma muy exacta la masa total dosificada mediante una función de la densidad respecto de la temperatura del reactivo. El programa incorporado debe incluir una función para dosificación controlada cuyos parámetros sean la masa total a dosificar y una función del porcentaje de flujo máximo de la bomba respecto al tiempo (puede ser constante). Se elige un microcontrolador programable en lugar de un Controlador Lógico Programable (PLC) debido a la mayor flexibilidad de programación que tiene el primero.

Algoritmos de control

Adicionar a flujo máximo el volumen solicitado hasta llegar a un 99.5% del total a adicionar, entonces reducir gradualmente el flujo hasta 0 de acuerdo con el porcentaje que falta por adicionar. Si el volumen que falta por adicionar es menor al volumen de reactivo actual en el tanque o el nivel del reactor excede el 80% de su capacidad, hay que parar la adición. La velocidad angular del motor (señal de salida del controlador) equivale al flujo calculado dividido entre el volumen desplazado por revolución en la bomba.

Monitoreo del desempeño

El volumen dosificado puede determinarse de tres maneras: a través del nivel del tanque, a través del nivel del reactor e integrando el flujo de la bomba dosificadora. Las tres lecturas deben coincidir, excepto la del nivel del reactor, si se está dosificando simultáneamente el ácido fórmico.

El microcontrolador puede proporcionar lecturas de niveles, temperatura, flujo, masa de reactivo en el tanque y adicionada a un Sistema de Supervisión de Control y Adquisición de Datos (abreviado SCADA, por sus siglas del inglés *Supervisory Control and Data Acquisition*).

Seguridad

Los transmisores de nivel proporcionan al controlador los niveles iniciales y actuales del tanque y el reactor para tener un adecuado control de inventarios y aumentar la seguridad de esta etapa, impidiendo al operador el sobrellenado accidental del reactor o previniendo instrucciones incoherentes como la solicitud de dosificar más reactivo del disponible en el tanque de almacenamiento.

Control del agitador del reactor

El agitador se puede automatizar y controlar de acuerdo con el siguiente sistema:

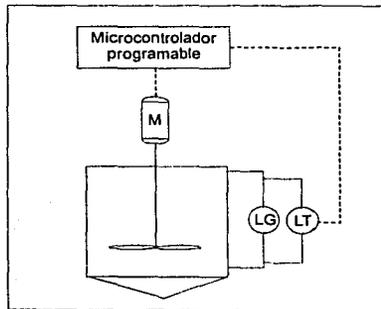


Figura 16. Sistema de agitación

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Mediciones

El transmisor de nivel puede ser el mismo utilizado para controlar la adición del aceite de soya.

Variables manipuladas

Encendido/apagado del motor del agitador.

Estructura de control y seguridad

El agitador, al estar asociado con el transmisor de nivel, sólo se encenderá cuando el nivel esté por encima de la altura de las aspas del agitador para que el motor no trabaje en vacío.

Monitoreo del desempeño

El microcontrolador puede proporcionar a un sistema SCADA el estado del motor (encendido y apagado).

5.2.3. Paso 2: Carga del ácido fórmico

Para este paso se puede utilizar un sistema análogo al del paso anterior. Sin embargo, se puede utilizar un microcontrolador maestro para realizar simultáneamente la dosificación del aceite de soya y el catalizador, ajustando proporcionalmente el flujo de las bombas dosificadoras. Esto ahorraría algo de tiempo de producción.

El flujo de la bomba de ácido fórmico deberá ser igual al flujo de la bomba de aceite de soya multiplicado por la relación entre el volumen total de ácido fórmico y el volumen total de aceite de soya a adicionar.

La seguridad relacionada con el manejo de esta sustancia peligrosa aumenta notablemente con este sistema, pues al no ser manejado en forma manual se disminuye la probabilidad de derrames o accidentes por contacto o inhalación.

5.2.4. Paso 3: Inicio de la reacción

Diseño de proceso

Para automatizar y controlar este paso se propone combinar el sistema de dosificación (aplicado al tanque de peróxido de hidrógeno) con un esquema de control en cascada de temperatura a flujo.

Para el adecuado control de la temperatura del reactor se propone además desconectar el sistema de enfriamiento del reactor de los demás equipos, asignando una bomba exclusivamente para la alimentación de agua de enfriamiento al reactor de epoxidación. Al utilizar este esquema es necesario instalar una válvula reguladora de presión que recircule el agua a la succión de la bomba en caso de que la válvula del agua de enfriamiento hacia el reactor esté cerrada.

El diseño propuesto se resume en el siguiente diagrama:

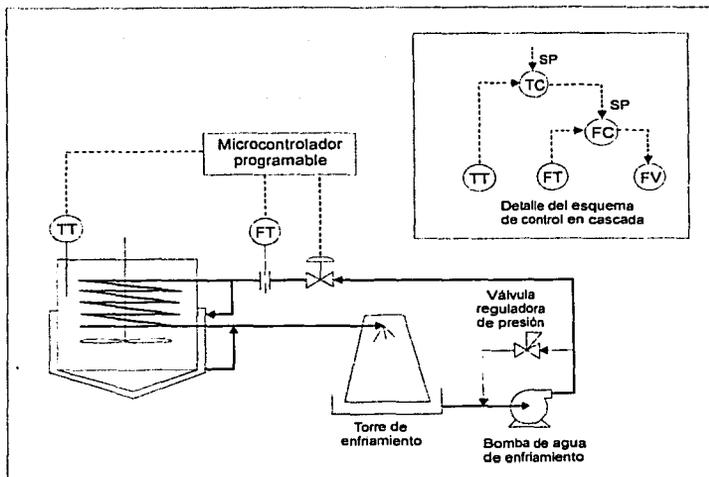


Figura 17. Sistema de control de temperatura del reactor

Mediciones

Además de las mediciones del sistema de dosificación del peróxido de hidrógeno están:

| Variable | Principio de funcionamiento del sensor | Valor nominal y rango del sensor |
|-------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------|
| Temperatura del reactor | RTD | 60, 0-200 °C |
| Flujo de agua de enfriamiento | Placa de orificio | 810, 0-900 lpm |

Variables manipuladas

| Identificación | Capacidad máxima | Información especial |
|--------------------------------------------------------------------|------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Válvula automática para controlar el flujo de agua de enfriamiento | 900 lpm con 100% de apertura | Instalar el regulador de presión para mantener la presión constante |
| Flujo de la bomba dosificadora de | 50 lpm | |

| | |
|-----------------------|--|
| peróxido de hidrógeno | |
|-----------------------|--|

Detalles de la válvula de control

Para simplificar la figura anterior no se han incluido los accesorios necesarios en una instalación real de una válvula de control, es decir, las purgas, reducciones, válvulas accesorias y la válvula del directo para control manual en caso de requerir mantenimiento la válvula automática. La instalación típica completa se muestra a continuación:

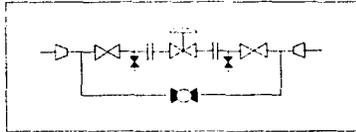


Figura 18. Detalle de instalación de una válvula automática

La posición de falla de la válvula de control deberá ser en abierto, para que en caso de algún problema con el suministro de aire para la válvula el sistema enfríe a toda capacidad el reactor.

Límites

| Variable | Valores límites | Medida/inferida | Flexible/estricta | Penalización por violar el límite |
|-------------------------------|------------------------------------------------|-----------------|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Flujo de agua de enfriamiento | Alto, 810 lpm 90% de apertura de la válvula | Medida | Flexible | Exceder la capacidad de enfriamiento disponible, aumento incontrolado de temperatura en el reactor |
| Temperatura del reactor | Alto, 70 °C | Medida | Estricta | Derrame de material (el reactor se vomita) |

Perturbaciones

La principal perturbación es la temperatura de entrada del agua de enfriamiento, ya que si por algún motivo llega más caliente el agua de enfriamiento, la capacidad de enfriamiento del reactor disminuirá.

Respuestas dinámicas

Ver los resultados de los modelos químico y térmico del proceso

Algoritmo de control

El control en cascada se implementa de la siguiente manera: el control de temperatura se establece con un algoritmo PID (Proporcional-Integral-Derivativo) en su forma de velocidad y su salida determina el punto de consigna (Set Point) para el control de flujo, el cual cuenta con un algoritmo tipo PI (Proporcional-Integral).

La selección del algoritmo PID en su forma de velocidad se justifica debido a que es un algoritmo fácil de implementar y no tiene el problema denominado *Wind-Up* que consiste en una excesiva integración del error al estar la variable controlada muy lejana al punto de consigna (por ejemplo, al arrancar el reactor). Este problema se observa como un retardo en la acción del controlador, es decir, cuando se inicia el lote la acción integral del controlador acumula un error negativo por mucho tiempo de tal forma que cuando la variable tiene un error positivo (la temperatura del reactor sobrepasa el punto de consigna) el controlador no actúa hasta que el error positivo haya contrarrestado la integral del error negativo.

Análisis del algoritmo PID en su forma de velocidad

El algoritmo PID en su forma de velocidad para sistemas digitales está dado por:

$$\Delta MV_N = K_c \cdot \left[CV_N - CV_{N-1} + \frac{\Delta t}{T_I} \cdot (CV_N - SP_N) + \frac{T_d}{\Delta t} \cdot (CV_N - 2 \cdot CV_{N-1} + CV_{N-2}) \right]$$

$$MV_N = MV_{N-1} + \Delta MV_N$$

Donde

MV es la variable manipulada

SP es el punto de consigna

CV es la variable controlada

K_c es la ganancia del controlador

T_i es el tiempo integral

T_d es el tiempo derivativo

Δt es el intervalo de tiempo de muestreo de la señal de CV

Si dividimos la expresión anterior entre Δt queda:

$$\frac{\Delta MV_N}{\Delta t} = K_c \cdot \left[\frac{CV_N - CV_{N-1}}{\Delta t} + \frac{1}{T_i} \cdot (CV_N - SP_N) + \frac{T_d}{\Delta t^2} \cdot (CV_N - 2 \cdot CV_{N-1} + CV_{N-2}) \right]$$

$$\frac{\Delta MV_N}{\Delta t} = K_p \cdot (CV_N - SP_N) + K_v \cdot \frac{CV_N - CV_{N-1}}{\Delta t} + K_a \cdot \frac{(CV_N - 2 \cdot CV_{N-1} + CV_{N-2})}{\Delta t^2}$$

posición

velocidad

aceleración

donde:

$$K_p = \frac{K_c}{T_i} \quad \text{Ganancia de posición}$$

$$K_v = K_c \quad \text{Ganancia de velocidad}$$

$$K_a = K_c \cdot T_d \quad \text{Ganancia de aceleración}$$

Los dos últimos sumandos del lado derecho de la expresión anterior son en realidad la primera y segunda derivada de la variable controlada respecto al tiempo en forma numérica, de manera que se puede reescribir como:

$$\frac{d}{dt} MV = K_p \cdot (CV - SP) + K_v \cdot \frac{d}{dt} CV + K_a \cdot \frac{d^2}{dt^2} CV$$

posición

velocidad

aceleración

De esta manera se puede observar que el algoritmo de control PID expresado como velocidad es una función de la posición, velocidad y aceleración de la variable controlada. Aplicado al reactor quiere decir que hay que abrirle más rápido a la válvula de agua de enfriamiento mientras más arriba esté la temperatura de la deseada o mientras más rápido cambie la temperatura.

5.2.5. Paso 4: Adición controlada

El principal problema de este paso es hallar una forma de adicionar lo más rápidamente posible sin que la generación de energía resultante rebase la capacidad de enfriamiento disponible. Para resolver esta situación se propone el siguiente sistema:

Sistema de control basado en el balance de energía

Para poder hacer un balance de energía en tiempo real en el reactor de epoxidación se requiere la siguiente instrumentación:

1. Flujo volumétrico (q_{PH}) y temperatura (T_{PH}) del peróxido de hidrógeno
2. Flujo volumétrico (q_{AG}) y temperaturas de entrada ($T_{AG,entra}$) y salida ($T_{AG,sale}$) del agua de enfriamiento
3. Temperatura del reactor (T_{reac})

Además se requiere contar con los siguientes valores:

$C_p(T)$ para el peróxido de hidrógeno
 $C_p(T)$ para el agua de enfriamiento
 $C_p(T)$ para la masa reactante
 $\rho(T)$ de la solución de PH
 $\rho(T)$ del agua

El balance global de energía en el reactor es:

$$Q_{gen} - (Q_{enf} + Q_{PH}) = Q_{acum} \quad (54)$$

Donde

Q_{gen} es la potencia calorífica generada por la reacción
 Q_{enf} es la potencia calorífica disipada por el sistema de enfriamiento
 Q_{PH} es la potencia calorífica absorbida por el flujo de PH frío al reactor
 Q_{acum} es la potencia calorífica acumulada en el reactor

Resolviendo la expresión anterior para Q_{gen} queda:

$$Q_{gen} = Q_{enf} + Q_{PH} - Q_{acum} \quad (55)$$

Donde cada elemento puede expresarse en función de las mediciones en campo y datos experimentales mencionados anteriormente de la siguiente manera:

$$Q_{PH} = q_{PH} \rho_{PH}(T_{prom}) C_{PPH}(T_{prom}) (T_{PH} - T_{reac})$$

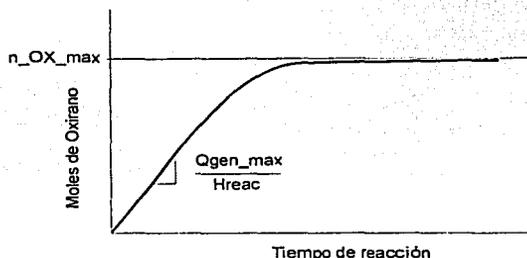
$$Q_{enf} = q_{AG} \rho_{AG}(T_{prom}) C_{PAG}(T_{prom}) (T_{AG,entra} + T_{AG,sale})$$

$$Q_{acum} = m_{reac} C_{P_{reac}}(T_{reac}) dT_{reac}/dt$$

La ecuación (55) implica que es posible estimar el calor generado por la reacción mediante mediciones relativamente sencillas (flujos y temperaturas). Al obtener el calor generado por la reacción se puede obtener una medida de la velocidad y avance de la reacción, dividiendo este valor entre la entalpía molar de reacción.

La idea del control de adición automático de peróxido de hidrógeno es hacer que la respuesta del sistema se parezca lo más posible a la siguiente curva:

Figura 19. Comportamiento dinámico ideal del proceso de epoxidación



El aspecto más importante de esta curva es la pendiente inicial de la misma. Esta pendiente es igual a la máxima posible de acuerdo a la capacidad de enfriamiento disponible, es decir $Q_{gen_max}/\Delta H_{rxn}$ o bien en términos de la capacidad de enfriamiento $Q_{enf_max}/\Delta H_{rxn}$. El no exceder esta pendiente reduce el riesgo de tener algún problema relacionado con el control de la temperatura del proceso.

Ajuste fino de los parámetros de los modelos

Antes de adicionar peróxido de hidrógeno al reactor en modo automático es necesario hacer un ajuste fino de los parámetros de modelado, principalmente las dos constantes cinéticas, la entalpía de reacción y el coeficiente global de transferencia de calor del sistema de enfriamiento del reactor.

El procedimiento para hacer este ajuste es el siguiente:

- 1) Instrumentar completamente el reactor con los medidores de flujo y temperatura indicados anteriormente. Instalar el controlador de temperatura del reactor en cascada en modo automático previamente sintonizado con el proceso.
- 2) Correr un lote adicionando el peróxido en modo manual por porrones registrando todos los flujos y temperaturas involucrados, y muestreando continuamente (cada hora o media hora) la masa reactante para determinar el avance de la reacción real mediante análisis de laboratorio (índice de yodos, índice de oxiranos e índice de peróxidos).
- 3) Los resultados de esta experiencia deber ser representados en gráficas respecto al tiempo de todas las variables químicas y térmicas importantes.
- 4) Los parámetros de los modelos se ajustarán mediante un método iterativo hasta obtener el mínimo error entre el comportamiento calculado a través de los modelos y el comportamiento obtenido en campo.

El método iterativo consiste en dar valores a los parámetros de los modelos en forma aleatoria dentro de cierto rango y obtener una respuesta dinámica teórica. Luego se calcula una medida del error de la respuesta teórica respecto a la respuesta real (por ejemplo: la integral del tiempo del error instantáneo al cuadrado (ITEIC)). Esto se debe hacer la mayor cantidad de veces posible (se puede programar el algoritmo en una computadora personal y dejar el método iterando varias horas) para obtener una tabla los valores utilizados en los parámetros del modelo y la medida del error correspondiente. Al final se elegirán los valores de los parámetros que dieron la respuesta con el menor error.

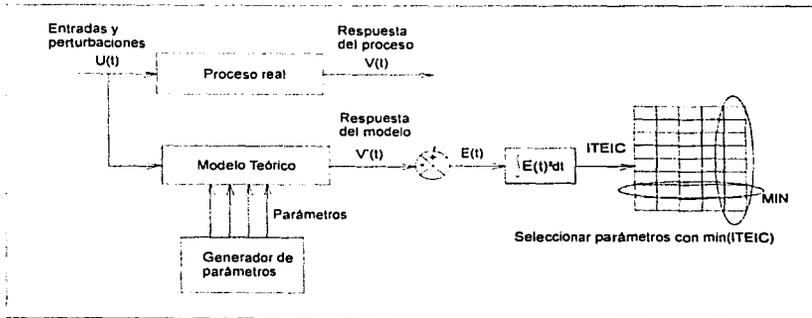


Figura 20. Esquema del algoritmo de búsqueda para ajuste fino de parámetros

Aquí cabe mencionar que puede darse el caso que incluso después de miles de iteraciones no se obtengan parámetros adecuados para los modelos, lo cual indicaría que la forma del modelo, y no los parámetros, es lo que requiere modificarse. Entonces sería necesario estudiar mejor el proceso para reformular el modelo correspondientemente. Normalmente esto implica elaborar un modelo más riguroso y detallado.

Adición controlada en modo automático

Ya que se ha hecho un ajuste fino de los parámetros de los modelos, el microcontrolador debe programarse para controlar la adición de PH al reactor de manera que el tiempo de adición sea el mínimo y se aproveche al máximo la capacidad de enfriamiento disponible.

De aquí en adelante se pueden escoger dos caminos según se pueda o no garantizar una capacidad de enfriamiento razonablemente constante durante la etapa de reacción del proceso. Esto es, si el sistema de enfriamiento se comparte entre varios procesos, entonces existe una gran variación en la presión en la línea y la temperatura de entrada del agua de enfriamiento, por lo cual no se puede garantizar una capacidad de enfriamiento constante y se tendrá que seguir el segundo camino.

METODO 1a: Capacidad de enfriamiento constante con función de adición paramétrica

Si es posible garantizar una capacidad de enfriamiento constante, entonces se puede calcular un esquema de adición que minimice el tiempo de adición del PH aprovechando al máximo posible el enfriamiento disponible (con cierto margen de seguridad). Para obtener este esquema se puede proceder como sigue:

- a) Calcular la capacidad de enfriamiento máxima de acuerdo con las condiciones instaladas en la planta. Para ello se deben obtener el flujo máximo de agua a través de los serpentines y chaqueta, y la temperatura de entrada máxima del agua de enfriamiento, y con estos datos se calcula dicha capacidad.
- b) Restar al valor anterior un determinado porcentaje como margen de seguridad (por ejemplo, 10%).
- c) En el modelo matemático de la reacción introducir una función paramétrica para el flujo de PH respecto al tiempo de reacción (puede ser una función exponencial, cuadrática u otra similar).

d) Se ajustan los parámetros en el modelo mediante el algoritmo expuesto anteriormente hasta hacer que la curva de la potencia calorífica generada por la reacción se acerque el mayor tiempo posible al valor obtenido en el inciso b)

Ejemplo:

Utilizando los parámetros del modelo cinético obtenidos con anterioridad, y como datos una capacidad de enfriamiento de 333 kW (300 kW al 90%) y un flujo molar máximo a través de la bomba de adición de PH de 0.025 kmol/s (50 lpm), proponer y ajustar una función paramétrica para el flujo molar de adición del PH.

El modelo que se propone es el siguiente:

$$n_{PH\text{-adición}}(t) = \begin{cases} f_{max_PH} & \text{if } 0 \leq t \leq t1 & \dots \text{ 1. Iniciación de la reacción} \\ A + \frac{B}{\tau} \cdot \exp\left(\frac{t-t2}{\tau}\right) & \text{if } t2 < t \leq t3 & \dots \text{ 2. Adición controlada} \\ 0 & \text{otherwise} & \dots \text{ 3. Fin de la adición} \end{cases}$$

donde se tiene:

Datos:

$f_{max_PH} = 0.025$ (kmol/s) ... flujo molar máximo de PH a través de la bomba de adición

Parámetros a ajustar:

$A = 0.001155$ (kmol/s) ... flujo molar constante

$B = 0.095$ (kmol/s) ... coeficiente para flujo molar exponencial

$t1 = 8.99960$ (s) ... tiempo de adición inicial a flujo molar máximo de PH

$t2 = 55.60$ (s) ... tiempo de inicio para adición incremental

$t3 = 10.773600$ (s) ... tiempo de fin de la adición incremental

Los parámetros fueron ajustados a tanteo hasta obtener una respuesta satisfactoria. El parámetro $t1$ es el más fácil de ajustar, pues con todos los demás parámetros en cero, se obtuvo como el máximo valor que se le puede dar para que la curva de generación de calor se acerque lo más posible al valor máximo. Los otros 4 parámetros restantes se ajustaron a mano hasta acercarse lo más posible a la siguiente respuesta ideal representada en la figura 19.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Función de adición:

$$f_{add}(t) = A + \frac{B}{\tau} \cdot \exp\left(\frac{t}{\tau}\right)$$

Función acumulativa de adición:

$$add(t) = \int f_{add}(t) dt \quad add(t) = A \cdot t + B \cdot \exp\left(\frac{t}{\tau}\right)$$

Se debe cumplir que:

$$add(t_3 - t_2) = n_{PH_tot} - f_{max_PHI1}$$

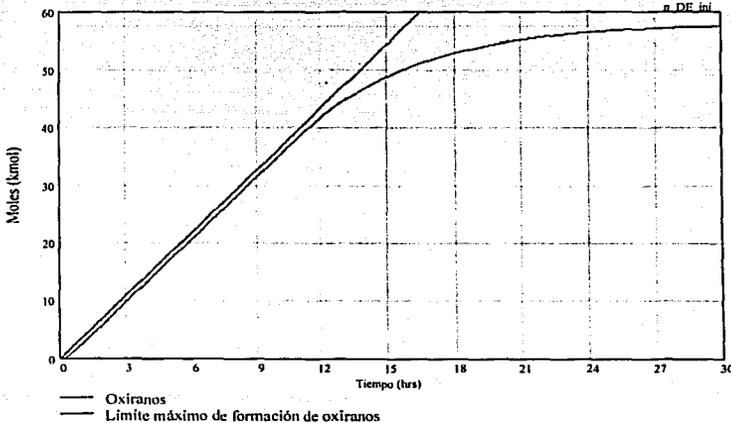
de aquí se obtiene que:

$$\tau = \frac{t_3 - t_2}{\ln\left[\frac{n_{PH_tot} - f_{max_PHI1} - A \cdot (t_3 - t_2)}{B}\right]} \quad \tau = 6362.473 \quad (s)$$

La respuesta obtenida con lo valores ajustados es:

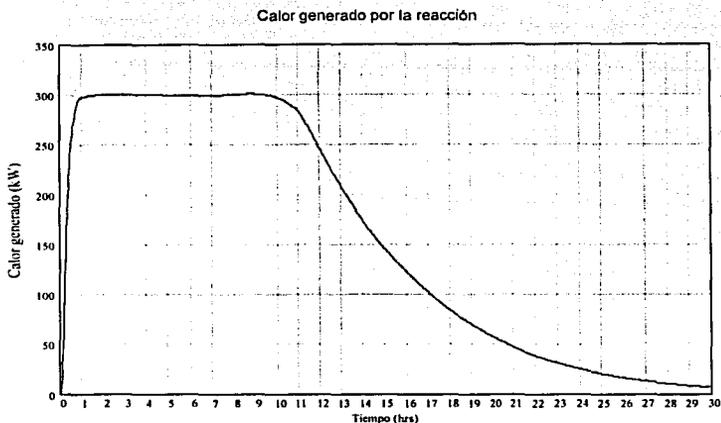
Gráfica 16. Respuesta en moles de oxirano del esquema de adición propuesto

Moles de oxiranos respecto al tiempo



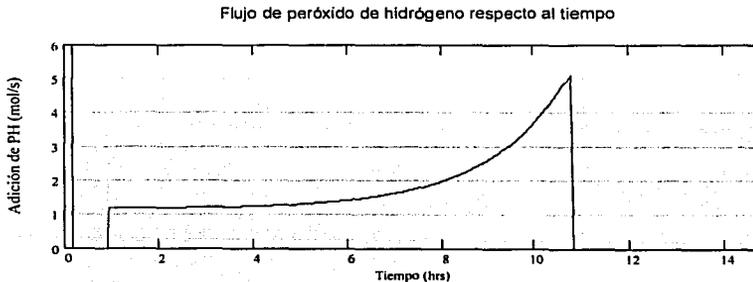
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Gráfica 17. Calor generado por la reacción con el esquema de adición de peróxido propuesto



Se puede observar en la primera gráfica que la pendiente de la curva de formación de oxirano no excede el ritmo máximo obtenido al dividir el calor máximo generable entre el calor de reacción, y en la segunda gráfica que se maximiza el tiempo que entra en contacto la línea que representa el calor generado y el valor máximo de éste (300 kW). La gráfica del flujo molar de PH respecto al tiempo obtenida mediante esta ecuación paramétrica es:

Gráfica 18. Esquema de adición de peróxido de hidrógeno propuesto



METODO 1b: Capacidad de enfriamiento constante con vector de adición

Una variante del método anterior consiste en utilizar un vector A cuyos elementos a_i correspondan al flujo molar de PH (valor que debe estar entre 0 y el flujo máximo que da la bomba) que se debe adicionar en el minuto i . Para hallar un esquema de adición optimizado se pueden utilizar los llamados *algoritmos genéticos*, descritos en el marco teórico.

La aplicación práctica de los algoritmos genéticos al problema en cuestión sería como sigue:

Empezar con unos 30 vectores de adición, donde cada elemento del vector será el análogo de un gen. Estos vectores se pueden obtener con cifras aleatorias en cada elemento, o bien utilizar esquemas discretos, obtenidos de cualquier forma, que se sepa que funcionan relativamente bien (por ejemplo, el esquema paramétrico obtenido del método 1a) y variándolos un poco entre sí.

Luego se debe utilizar cada vector como función de adición en el modelo cinético y determinar un índice de error respecto a la respuesta ideal mostrada en la figura 19.

Posteriormente se tomarán, por ejemplo, unas tres parejas de vectores y se entrecruzarán sus elementos para obtener otras tres nuevas parejas de vectores (se puede tomar la mitad inicial de valores de un vector y unirlos con la mitad final de otro vector o ir tomando un elemento de un vector y uno del otro para este fin), y eliminar los 6 vectores menos aptos. Las tres parejas de vectores padres, los 6 vectores hijos y el resto de los vectores formarán una nueva población. Una mutación equivaldría a hacer un cambio aleatorio en un valor de algún vector.

Finalmente, se repetirá la evaluación y el cruzamiento hasta que se establezcan los parámetros.

METODO 2: Capacidad de enfriamiento variable

Si no es posible garantizar una capacidad de enfriamiento constante entonces se puede implementar el siguiente esquema de control para la adición del PH:

a) Una vez estabilizada la temperatura del reactor en 60°C se calcula la capacidad máxima de enfriamiento del reactor a flujo máximo de agua, de

acuerdo a la presión de la línea del agua de enfriamiento y la temperatura de dicha agua

b) Al valor anterior se le resta un determinado porcentaje de margen de seguridad (por ejemplo, 10%)

c) Cada periodo de tiempo determinado (por ejemplo, 5 minutos), se calcula mediante iteración en el modelo matemático el flujo máximo de PH que se puede suministrar por un cierto periodo de tiempo (por ejemplo, 1 hora) de tal manera que la potencia calorífica generada durante todo el tiempo de adición no exceda el valor calculado en el inciso anterior.

d) Repetir los pasos anteriores hasta completar la adición.

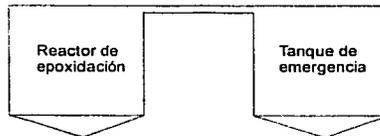
Para ilustrar una posible implementación de este método de adición, se ha programado un simulador dinámico para la etapa de reacción, el cual será mostrado en el siguiente capítulo.

Seguridad

En esta etapa hay un riesgo muy alto de exceder la capacidad de enfriamiento instalada, causando un aumento incontrolado en la temperatura del reactor y la presión dentro del mismo. Para controlar esta situación es necesario contar con un sistema de protección adicional que incluya

- Un sistema de paro de emergencia cuando la temperatura alcance 70°C, que detenga la adición y posicione la válvula del agua de enfriamiento en 100% abierto.
- Un tanque de agua fría listo para inundar el reactor
- Un tanque conectado al reactor para contener el material de manera segura en caso de sobrepresión. Para este fin se pueden conectar los reactores R1 y R5 por la parte superior para que en caso de una emergencia el contenido se vaya al otro reactor.

Figura 21. Tanque de seguridad en caso de emergencias



5.2.6. Paso 5: Reacción

Para este paso se propone utilizar el sistema de control de temperatura descrito en la sección 5.2.4 combinado con un sistema indirecto para determinar el avance de la reacción.

El avance de la reacción se puede determinar de manera indirecta a través del calor generado por la reacción: esto es, la integral de la potencia calorífica generada por la reacción (valor calculado según la ecuación 55) dividido entre la entalpía de reacción, resulta en un buen estimado del número de moles equivalentes de dobles enlaces que han sido epoxidados. Cuando el número de moles equivalentes que han reaccionado sea mayor o igual a un porcentaje mínimo del total entonces la etapa de reacción ha concluido y deberá de procederse a la etapa de procesamiento secundario del producto.

$$n_{\text{Dobles Enlaces}} \approx \frac{\int Q_{\text{gendt}}}{\Delta H_{\text{rxn}}}$$

5.2.7. Esquema final de instrumentación y control automático para la etapa de reacción

Integrando los sistemas de control e instrumentación descritos en las secciones previas se puede crear el esquema ilustrado en la figura 22 (en la siguiente página) para la etapa de reacción del proceso (pasos 1 a 5).

El equipo requerido y modificaciones al proceso, para convertir el proceso actual (mostrado en la figura 23) al esquema propuesto, se enlistan a continuación.

Equipo

- 1 Tanque de 1000 lts de acero inoxidable para el ácido fórmico
- 2 Bombas dosificadoras para el PH y el AF con variadores de velocidad en los motores
- 1 Motor con controlador de velocidad para la bomba de engranes del aceite de soya existente

Instrumentación

4 Transmisores-indicadores de nivel con salida de 4-20 mA
6 Transmisores-indicadores de temperatura con salida de 4-20 mA
1 Transmisor-indicador de flujo con salida de 4-20 mA
1 Válvula de control inteligente para el agua de enfriamiento
1 Sensor de velocidad angular para la flecha del motor del agitador
1 Sensor de corriente para el motor del agitador
1 Sensor de voltaje para el motor del agitador
5 Microcontroladores programables
1 Computadora industrial para el sistema SCADA con los puertos de entrada requeridos

Modificaciones al proceso (ver figura 22)

- Instalar el tanque de AF como se muestra en la figura
- Conectar el tanque de PH con el reactor a través de una bomba dosificadora como se muestra en la figura
- Instalar los instrumentos en las líneas de proceso de acuerdo a la figura
- Conectar los instrumentos a los microcontroladores
- Conectar los microcontroladores a la computadora SCADA
- Implementar en cada microcontrolador y en la computadora SCADA los algoritmos descritos en las secciones anteriores.

El esquema de control propuesto, si se instala y programa adecuadamente, puede cumplir prácticamente con todos los objetivos de control propuestos al inicio de este capítulo.

Queda como trabajo futuro realizar una ingeniería de detalle para implementar finalmente todos los esquemas de instrumentación y control automático propuestos en el presente trabajo.

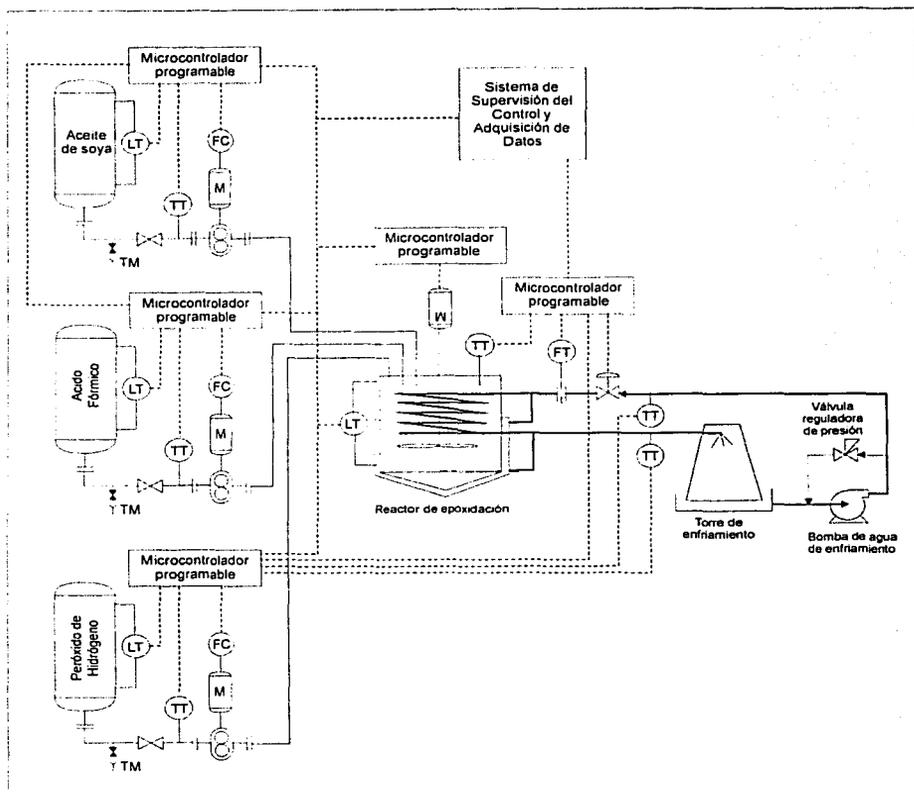


Figura 22. Sistema de control automático para la etapa de reacción del proceso de producción del aceite de soya epoxidado

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

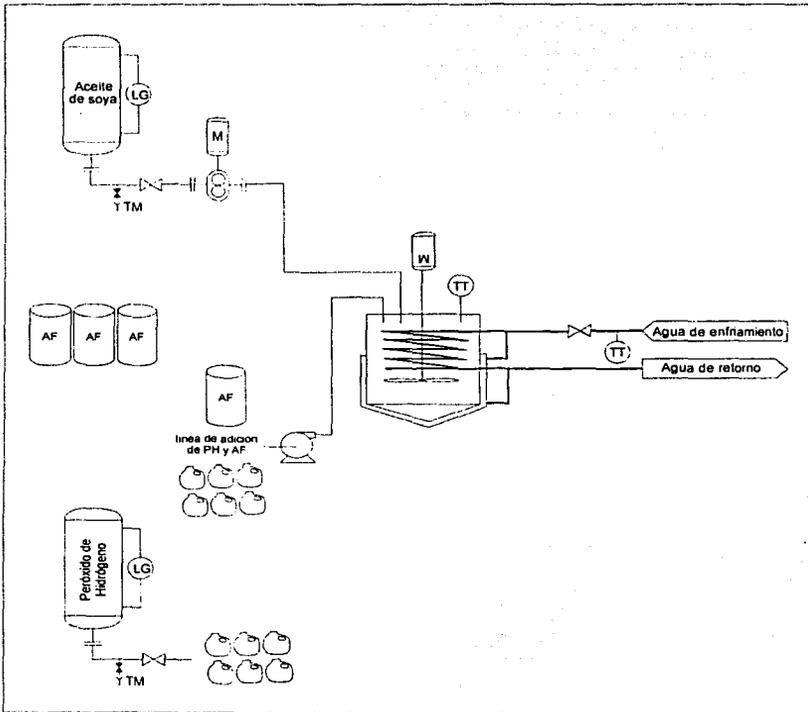


Figura 23. Esquema de control actual para la etapa de reacción del proceso de producción del aceite de soya epoxidado

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.2.8. Instrumentación y control automático para la etapa de procesamiento secundario

Sugerencia para una modificación importante del proceso

Una alternativa para la etapa de procesamiento secundario (pasos 6 a 11) sería adquirir una centrífuga, la cual permite una separación rápida y eficiente basado en la diferencia de densidades: el corte superior sería el aceite de soya epoxidado, seguido del agua y al fondo el catalizador y el peróxido sin utilizar. Además el fondo del centrifugado podría reciclarse como parte de una nueva carga al reactor, aumentando la economía y eliminando en parte los subproductos de desecho del proceso.

Instrumentación y control automático de la etapa tal como está

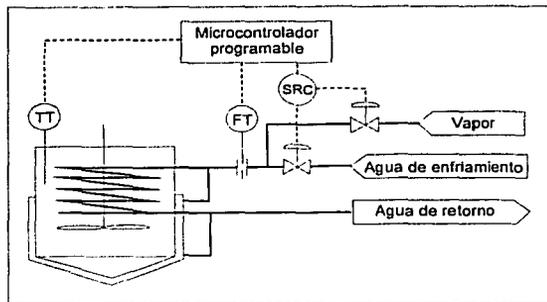
Ante la posibilidad de realizar una modificación substancial al proceso mediante el uso de una centrífuga como se señala arriba, únicamente se propondrá un esquema de control sin mayor detalle para el proceso actual.

Las modificaciones requeridas en el proceso se enlistan a continuación:

- 1.- Instalar sistemas dosificadores con tanques previamente cargados con los reactivos en solución (antiespumante diluido en hexano, NaOH en solución, tensoactivo, ácido oxálico y agua de lavado).
- 2.- Equipar los serpentines con un control de calentamiento mediante vapor. Se puede usar un control de rango dividido (*split-range control*, SRC) para conectar las válvulas de agua de enfriamiento y vapor a una misma señal de control, como se muestra en el siguiente diagrama. El punto de consigna (*set point*) del controlador de temperatura deberá ajustarse según se requiere en cada paso.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 24. Control de rango dividido para la temperatura del reactor



3.- Instalar un controlador de pH para regular la adición de sosa. El control de pH es un asunto delicado pues al acercarse al pH deseado la adición tiene que hacerse cada vez más lentamente para no tener un cambio brusco de pH y minimizar la formación de espuma.

4.- El sistema SCADA llevará el control secuencial de los pasos del proceso por lotes, evaluando el avance de cada uno y regulando los parámetros de los controladores instalados. Por ejemplo, la separación de fases se puede basar en el balance de materia del reactor en un simulador paralelo al proceso. Conociendo la composición del reactor, se deja un tiempo el reactor sin agitación y luego se calcula un tiempo de separación de acuerdo al flujo de la bomba a la salida del tanque R1.

Proceso con separador centrífugo

El proceso con la centrífuga consistiría en dosificar la masa reactante a la centrífuga para separar la parte menos densa (el aceite de soya epoxidado), mandar el aceite separado al reactor 5 para ajustar su nivel de acidez final y finalmente filtrarlo a través del filtro prensa. Naturalmente, el ajuste de la acidez del aceite epoxidado y el proceso de filtración serán más simples, rápidos y utilizarán menos aditivos, dependiendo de la eficiencia del separador centrífugo.

6. Simulador de epoxidación

Para demostrar el funcionamiento del esquema de control propuesto y una implementación práctica de los algoritmos utilizados se ha programado, en lenguaje Visual Basic, un simulador para la etapa de reacción del proceso (el listado completo del programa se encuentra en el apéndice A)

6.1. Aplicación de los métodos numéricos

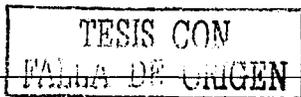
Para calcular el flujo máximo de PH hacia el reactor en un momento determinado, sin sobrepasar el 90% de la capacidad de enfriamiento del reactor, se utilizó el método de bisección, mientras que para encontrar el tiempo máximo inicial de adición de peróxido de hidrógeno al reactor se utilizó el método de Newton-Raphson.

La "velocidad" y "aceleración" de la temperatura en el control de temperatura se obtuvieron con el primer método mostrado en el marco teórico. La pendiente de la función utilizada en el método de Newton-Raphson se calculó mediante el segundo método de esta misma sección.

Finalmente, para la solución del sistema de ecuaciones diferenciales que modelan la cinética se utilizó el método de Runge-Kutta de cuarto orden.

6.2. Descripción y operación del simulador

Para utilizar el simulador es necesario primero ajustar los parámetros que aparecen en la pantalla de configuración inicial mediante los selectores de cada variable (ver figura 25). De esta forma se pueden simular diferentes escenarios, variando las condiciones de proceso, los parámetros de control y el flujo máximo de agua de enfriamiento.



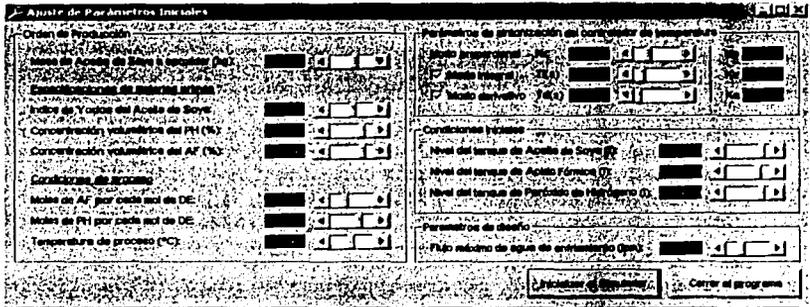


Figura 25. Pantalla de ajuste de parámetros iniciales del simulador

En la sección de orden de producción puede ajustarse la cantidad de aceite de soya a epoxidar, el índice de yodos del mismo, la concentración volumétrica del peróxido de hidrógeno y el ácido fórmico; y ajustar las condiciones de proceso principales, es decir, la relación entre moles de ácido fórmico y peróxido de hidrógeno a moles equivalentes de dobles enlaces, y la temperatura de proceso. El ajuste de dichas variables se hace mediante la barra de desplazamiento a la derecha de cada valor correspondiente.

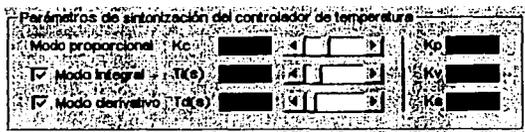
Figura 26. Sección de orden de producción



En la sección de parámetros de sintonización del controlador de temperatura se pueden ajustar los valores de la ganancia del controlador (K_c), el tiempo de integración (T_i) y el tiempo de derivación (T_d). Además se

pueden activar o desactivar los modos integral y derivativo del mismo. Los parámetros K_p , K_v y K_a son las constantes correspondientes a la "posición", "velocidad" y "aceleración" de la temperatura en el algoritmo de control implementado.

Figura 27. Sección de parámetros de sintonización del control de temperatura



Después de ajustar estos parámetros se hace clic en botón de Inicializar el Simulador, para mostrar la pantalla principal del simulador:

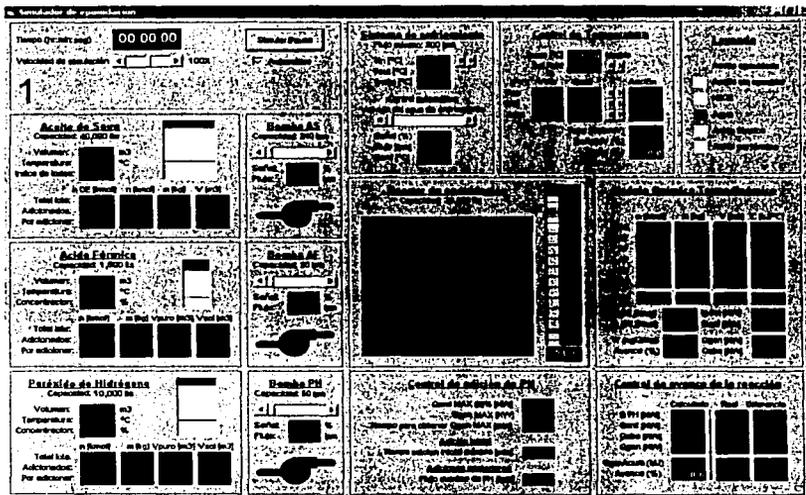


Figura 28. Pantalla principal del simulador de epoxidación

Existen dos modos de operación en el simulador: automático y manual.

Para operar el simulador en forma manual es necesario hacer clic en la casilla de verificación que dice "Automático", abajo del botón

“Simular/pausa”, y luego hacer clic en el botón anterior. En este modo se pueden agregar manualmente los ingredientes al reactor y también controlar en forma manual la válvula del agua de enfriamiento (haciendo clic antes en la casilla de verificación que dice “Control automático” dentro del marco del sistema de enfriamiento).

Para operar el simulador en forma automática únicamente se hace clic en el botón “Simular/pausa” y el lote se ejecutará de manera automática.

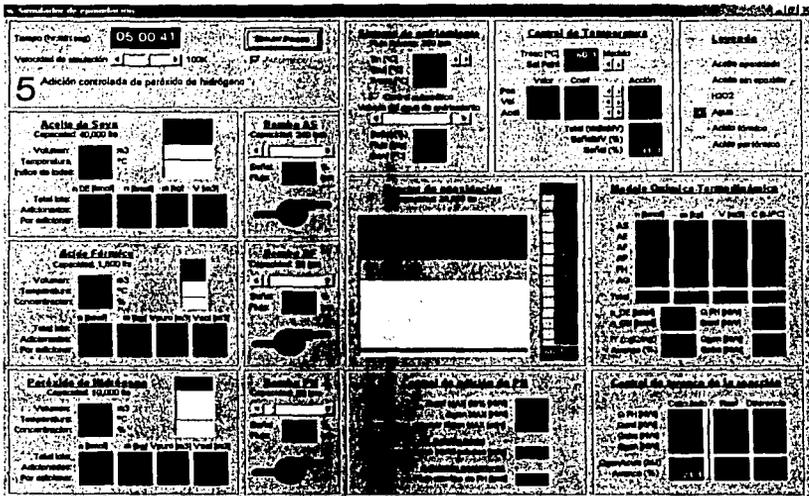


Figura 29. Pantalla principal del simulador durante la operación

En la pantalla principal del simulador se pueden ver los diferentes componentes del sistema en cada marco (de arriba abajo y de izquierda a derecha):

- **El control del simulador:** Aquí se muestra el tiempo simulado, se puede seleccionar la velocidad de simulación (el cual depende de la velocidad del procesador utilizado), se muestra número de paso (dentro de la secuencia del lote) y la descripción del mismo, y se puede iniciar y pausar el simulador. La selección del modo manual/automático sólo puede realizarse antes de iniciar por primera vez el simulador.

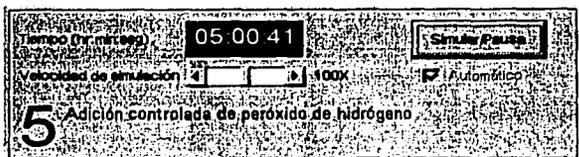


Figura 30. Control del simulador

- Los tanques de almacenamiento de reactivos: En donde se muestran las variables más importantes en cada caso, incluyendo el volumen total a adicionar al reactor, el volumen total adicionado y el volumen que falta por adicionar. En la gráfica se muestra el nivel del tanque y con una línea el nivel mínimo requerido para completar la carga de acuerdo a las condiciones de proceso y la orden de producción.

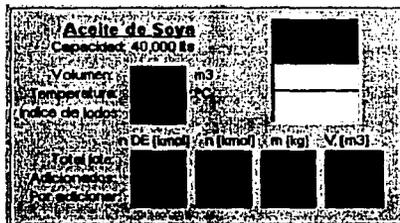
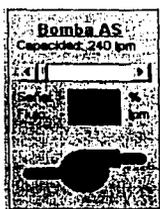


Figura 31. Tanques de almacenamiento de reactivos en el simulador

- Las bombas de adición de reactivos: Cuando está activado el modo manual se puede controlar el flujo de cada reactivo al reactor mediante los selectores dentro de cada marco. Cuando está en modo automático, el simulador controlará automáticamente la posición de dichos selectores para ajustar correspondientemente el flujo de cada reactivo al reactor.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 32. Bombas de adición de reactivos en el simulador

- El sistema de enfriamiento: Aquí se muestra la temperatura de entrada y salida del agua de enfriamiento, la temperatura del reactor, el flujo de agua de enfriamiento y el calor que sale con dicho flujo. La casilla de verificación permite controlar en forma manual la válvula del agua de enfriamiento.

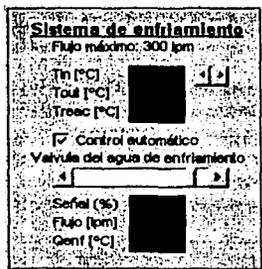


Figura 33. Sistema de enfriamiento del reactor en el simulador

- El reactor de epoxidación: Se muestra gráficamente el volumen de cada especie reactiva en el reactor (ver leyenda) y la temperatura de la masa reactante.



Figura 34. Reactor de epoxidación en el simulador

- El control de adición del peróxido de hidrógeno, donde se pueden apreciar las iteraciones realizadas para calcular el tiempo máximo de adición inicial a flujo máximo (cálculo realizado una sola vez al terminar de

adicionar el aceite de soya y el catalizador al reactor) y el flujo máximo de adición posterior (cálculo realizado cada 5 minutos).

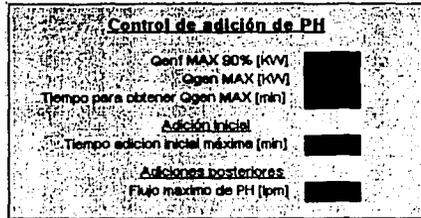


Figura 35. Control de la adición de PH en el simulador

- El control de temperatura del reactor: Aquí se muestran la señal de entrada, los cálculos de control y la señal de salida del controlador de temperatura.

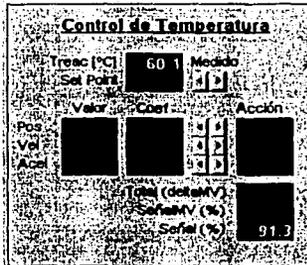


Figura 36. Control de temperatura del reactor en el simulador

- El modelo químico-termodinámico del reactor donde se muestra el balance de materia y energía dentro del reactor de manera detallada.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

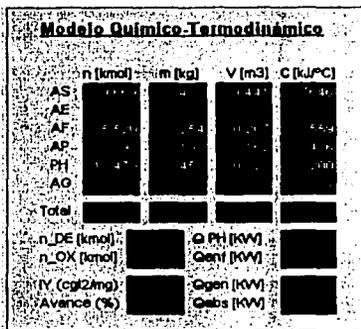


Figura 37. Modelo químico-termodinámico en el simulador

- El control de avance de la reacción, donde se muestra un cálculo de la energía generada por el reactor a partir de variables fáciles de medir (temperaturas y flujos) y una comparación con el valor real (simulado) de dichas variables.

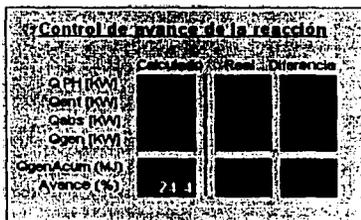


Figura 38. Avance de la reacción en el simulador

- Finalmente, la leyenda, donde se muestra el código de colores utilizado para representar en el reactor a las diferentes especies reactantes.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

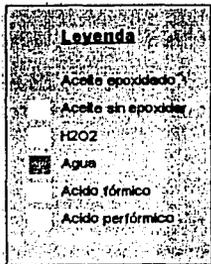


Figura 39. Leyenda del simulador

Al salir del programa o al terminar un lote aparecerá una ventana con el programa Microsoft Excel en donde se habrán registrado los valores más importantes del simulador con un intervalo de 5 segundos entre cada registro, junto con gráficas del comportamiento de dichos valores como se muestra en la siguientes figuras:

| DG | A | B | C | D | E | F | G | H |
|----|--------------|--------------|--------------|--------------|----------------|----------------|----------------|-------------|
| 1 | Tiempo (hrs) | AS adicionad | AF adicionad | PH adicionad | Flujo AS (ppm) | Flujo AF (ppm) | Flujo PH (ppm) | Dobles Enta |
| 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2.40E+02 | 6.60E+00 | 0 | 0 |
| 3 | 0.00138889 | 0.02 | 0.00055 | 0 | 2.40E+02 | 6.60E+00 | 0 | 0.0921815 |
| 4 | 0.00277778 | 0.04 | 0.0011 | 0 | 2.40E+02 | 6.6 | 0 | 0.1843631 |
| 5 | 0.00416667 | 0.06 | 0.00165 | 0 | 2.40E+02 | 6.60E+00 | 0 | 0.2765446 |
| 6 | 0.00555556 | 0.08 | 0.0022 | 0 | 2.40E+02 | 6.60E+00 | 0 | 0.3687262 |
| 7 | 0.00694444 | 0.1 | 0.00275 | 0 | 2.40E+02 | 6.6 | 0 | 0.4609077 |
| 8 | 0.00833333 | 0.12 | 0.0033 | 0 | 2.40E+02 | 6.6 | 0 | 0.5530893 |
| 9 | 0.00972222 | 0.14 | 0.00385 | 0 | 2.40E+02 | 6.6 | 0 | 0.6452708 |
| 10 | 0.01111111 | 0.16 | 0.0044 | 0 | 2.40E+02 | 6.6 | 0 | 0.7374524 |
| 11 | 0.0125 | 0.18 | 0.00495 | 0 | 2.40E+02 | 6.6 | 0 | 0.8296339 |
| 12 | 0.01388889 | 0.2 | 0.0055 | 0 | 2.40E+02 | 6.6 | 0 | 0.9218155 |
| 13 | 0.01527778 | 0.22 | 0.00605 | 0 | 2.40E+02 | 6.6 | 0 | 1.0139970 |
| 14 | 0.01666667 | 0.24 | 0.0066 | 0 | 2.40E+02 | 6.6 | 0 | 1.1061786 |
| 15 | 0.01805556 | 0.26 | 0.00715 | 0 | 2.40E+02 | 6.6 | 0 | 1.1983601 |
| 16 | 0.01944444 | 0.28 | 0.0077 | 0 | 2.40E+02 | 6.6 | 0 | 1.2905417 |
| 17 | 0.02083333 | 0.3 | 0.00825 | 0 | 2.40E+02 | 6.6 | 0 | 1.382723 |
| 18 | 0.02222222 | 0.32 | 0.0088 | 0 | 2.40E+02 | 6.6 | 0 | 1.4749048 |
| 19 | 0.02361111 | 0.34 | 0.00935 | 0 | 2.40E+02 | 6.6 | 0 | 1.567086 |
| 20 | 0.025 | 0.36 | 0.0099 | 0 | 2.40E+02 | 6.6 | 0 | 1.6592679 |
| 21 | 0.02638889 | 0.38 | 0.01045 | 0 | 2.40E+02 | 6.6 | 0 | 1.7514495 |
| 22 | 0.02777778 | 0.4 | 0.011 | 0 | 2.40E+02 | 6.6 | 0 | 1.8436310 |
| 23 | 0.02916667 | 0.42 | 0.01155 | 0 | 2.40E+02 | 6.6 | 0 | 1.9358126 |

Figura 40. Aplicación Microsoft Excel mostrando la hoja de registro de variables de proceso.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Los valores mostrados en esta hoja son:

- Tiempo (hrs)
- AS adicionado (m^3)
- AF adicionado (m^3)
- PH adicionado (m^3)
- Flujo de AS (lpm)
- Flujo de AF (lpm)
- Flujo de PH (lpm)
- Moles equivalentes de dobles enlaces en el reactor (kmol)
- Moles equivalentes de oxiranos en el reactor (kmol)
- Moles de Aceite de soya en el reactor (kmol)
- Moles de Aceite de soya epoxidado en el reactor (kmol)
- Moles de Acido fórmico en el reactor (kmol)
- Moles de Acido per fórmico en el reactor (kmol)
- Moles de Peróxido de hidrógeno en el reactor (kmol)
- Moles de Agua en el reactor (kmol)
- Volumen de la masa reactante (m^3)
- Temperatura del reactor ($^{\circ}C$)
- Indice de yodos en el reactor
- Avance de la reacción
- Capacidad térmica del reactor ($kJ/^{\circ}C$)
- Calor absorbido por el PH (kW)
- Calor generado por la reacción (kW)
- Calor absorbido (kW)
- Calor eliminado por enfriamiento (kW)
- % valvula de enfriamiento
- Flujo de agua de enfriamiento (lpm)

Las gráficas son representaciones XY donde el eje X corresponde al tiempo y el eje Y es cualquiera de las variables anteriores.

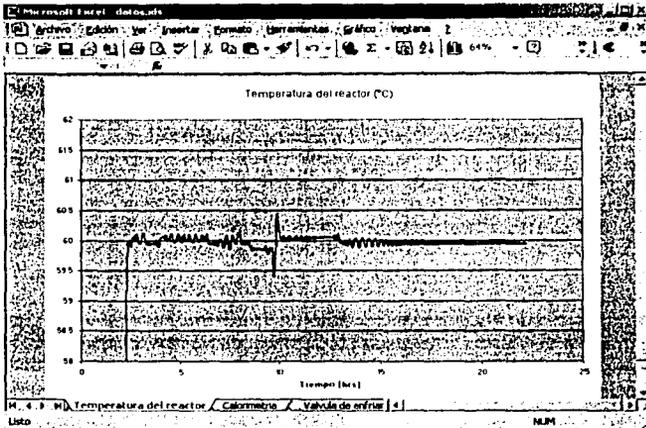


Figura 41. Aplicación Microsoft Excel mostrando la gráfica de la temperatura del reactor en el tiempo.

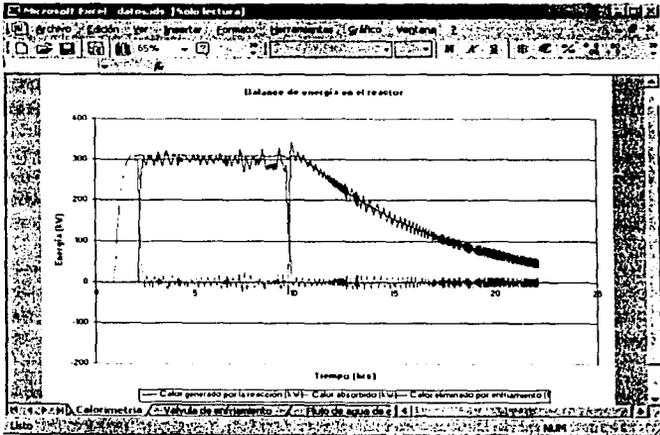


Figura 42. Aplicación Microsoft Excel mostrando la gráfica del balance de energía dentro del reactor en el tiempo.

6.3. Ventajas y limitaciones del simulador

La principal ventaja de este simulador es que permite hacer cambios en los diferentes parámetros y condiciones de proceso y generar escenarios del tipo "¿qué pasa si ...?" para observar el comportamiento de todo el sistema modelado sin tener que hacer el experimento físicamente. El generar estos escenarios, *previo ajuste experimental de los parámetros del modelo e inclusión de la variación de las propiedades y constantes cinéticas con la temperatura*, permitiría hacer varias optimizaciones en el proceso. Así mismo se pueden modificar en el programa a partir del código fuente y ver que pasaría, por ejemplo, si se incrementara la capacidad de alguna bomba o el área de enfriamiento del reactor.

La principal limitación del simulador proviene de las suposiciones ideales realizadas en su construcción. Las principales idealizaciones realizadas junto con una posible implementación más apegada a la realidad se muestran a continuación:

1) No considera la variación de las propiedades de las sustancias debido a la temperatura y de las constantes cinéticas, por lo que la simulación de la fase inicial de la reacción, en la cual la temperatura sube de la temperatura ambiente hasta la temperatura de reacción, no estará adecuada a la realidad. Este problema se puede corregir sustituyendo el valor constante de las propiedades de las sustancias involucradas por funciones de la temperatura del tipo $x(T) = a + bT + cT^2 + dT^3$, donde a, b, c y d son constantes que varían según la sustancia; y sustituyendo el valor de las constantes cinéticas por la ecuación de Arrhenius, es decir, $K(T) = A \exp(-E_a/R \cdot T)$, donde los parámetros a determinar son A y E_a . Para obtener los valores de A y E_a de las dos constantes cinéticas se requerirían muchos más datos de proceso, a diferentes temperaturas de operación, de manera que se puedan ajustar mediante los algoritmos expuestos en el capítulo anterior.

2) Se ha supuesto que la válvula que regula el flujo de agua de enfriamiento al reactor lo hace con precisión de acuerdo al porcentaje de apertura (una válvula ideal de igual porcentaje). Para superar esta deficiencia, una solución sería incluir la siguiente función en el modelo:

$$q = kv \sqrt{\frac{\Delta p}{\rho}}$$

donde

- q es el flujo a través de la válvula
- k es la constante de la válvula
- v es el porcentaje de apertura de la válvula
- Δp es la diferencial de presión a través de la válvula
- ρ es la densidad del líquido que fluye por la válvula

3) No se consideran reacciones secundarias en el modelo cinético, por lo cual el modelo no simula el hecho de que a mayor avance de la reacción las reacciones secundarias cobran importancia destruyendo los oxiranos previamente formados, disminuyendo el rendimiento final del proceso. Aunque el tener un mejor modelo que considere estos factores sería muy ventajoso, complicaría en gran medida el ajuste de todos los parámetros a datos experimentales.

4) El modelo utilizado por el simulador y el controlador de PH es el mismo, por lo cual el controlador para la adición del PH "sabe" exactamente en que punto va la reacción, cual es la composición exacta del reactor, y cuál es la respuesta teórica exacta del reactor ante una adición discreta de PH, por lo cual puede calcular qué pasaría exactamente si se adiciona cierta cantidad de PH durante unos minutos a un flujo determinado. Es necesario notar que a la hora de aplicar este modelo en el mundo real, los resultados diferirán en algún grado, por lo cual siempre será necesario hacer ajustes en el resultado obtenido a través del modelo. Una opción sería detener o acelerar el transcurrir del tiempo en el modelo a través de un mecanismo de realimentación basado entre el error de la respuesta del modelo respecto a la respuesta real observada. En el siguiente diagrama se muestra gráficamente esta estrategia para corregir esta cuestión:

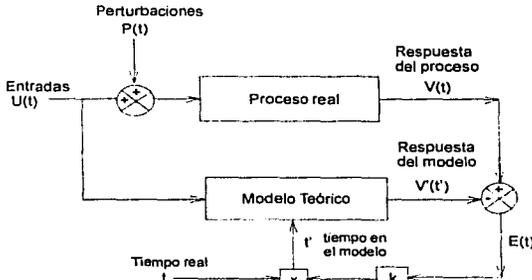


Figura 43. Esquema para corregir la diferencia de respuestas entre el modelo y el proceso

Este esquema de control tiene ciertas semejanzas con el Controlador de Modelo Interno y el de Predicción-Corrección de Smith¹, en cuanto que utilizan un modelo del proceso y un mecanismo de realimentación para corregir las desviaciones entre la respuesta del modelo y la del proceso.

6.4. Algunos resultados obtenidos con el simulador

Nota: Los resultados obtenidos no pueden tomarse como cuantitativamente exactos, debido a las limitaciones expuestas en la sección anterior, sin embargo pueden darnos una idea semicuantitativa de qué pasaría en cada escenario.

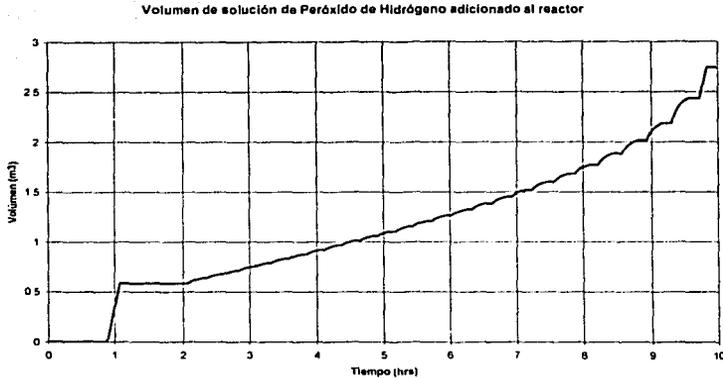
Algunas preguntas interesantes que se pueden hacer al simulador son:

- 1) ¿Cómo es la forma del esquema de adición óptimo de PH al reactor?
- 2) ¿Qué pasaría si se pudiera duplicar el flujo máximo de agua de enfriamiento al reactor?

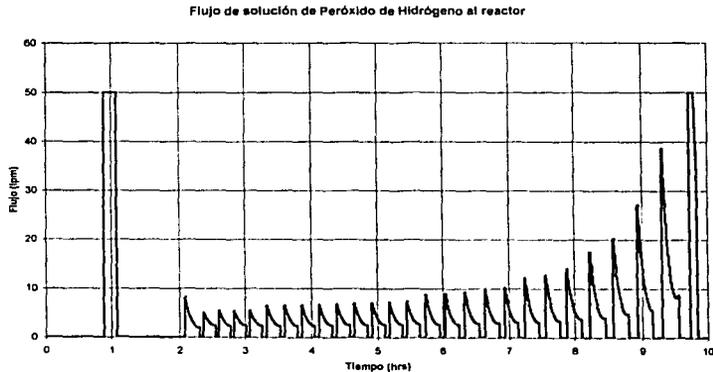
Las respuestas obtenidas mediante el simulador son:

Esquema ideal continuo de adición de PH

Para responder la primera pregunta nos podemos basar en la forma de la gráfica de volumen de peróxido de hidrógeno adicionado al reactor y la del flujo calculado por el simulador.



Gráfica 19. Volumen de solución de peróxido de hidrógeno adicionado al reactor obtenido al usar el control de adición del simulador de epoxidación.



Gráfica 20. Flujo de peróxido de hidrógeno al reactor obtenido al usar el control de adición del simulador de epoxidación.

Observando las pendientes de la gráfica 19 se puede observar que existe una adición inicial a flujo máximo durante un tiempo, luego ninguna adición, seguida de una adición a bajo flujo durante la mayor parte del tiempo

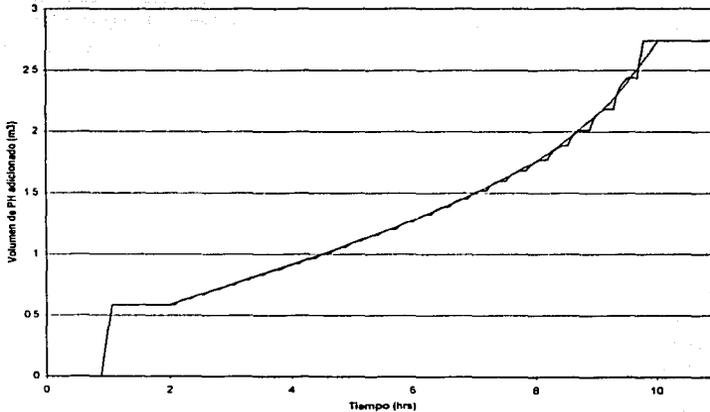
(pendiente ligera) y finalizada por una rampa exponencial en el flujo sin pasarse de la pendiente máxima (equivalente al flujo máximo de la bomba dosificadora de PH). El comportamiento anterior también puede observarse en la gráfica 20 si se suaviza mediante un promedio para el flujo de cada adición discontinua. De aquí que se pueda sugerir que la forma ideal continua de adición de PH es muy similar la de la ecuación paramétrica presentada en el capítulo anterior.

La ecuación que mejor encaja en el esquema de adición es en realidad una ecuación exponencial cuadrática sumada a una constante, como se muestra a continuación:

$$n_{PH_adición}(t) = \begin{cases} \text{fmax_PH} & \text{if } 0 \leq t \leq t_1 & \dots \text{ 1. Iniciación de la reacción} \\ A + \frac{B}{\tau} \cdot \exp\left(\frac{t-t_2}{\tau}\right)^2 & \text{if } t_2 < t \leq t_3 & \dots \text{ 2. Adición controlada} \\ 0 & \text{otherwise} & \dots \text{ 3. Fin de la adición} \end{cases}$$

En la siguiente gráfica puede observarse el ajuste realizado:

Gráfica 21. Ajuste de la función de adición



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Influencia de la capacidad de enfriamiento en el tiempo de reacción

Para contestar a la segunda pregunta se ha construido la siguiente tabla:

| | Escenario 1 | Escenario 2 | Escenario 3 |
|--------------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Flujo máximo de agua de enfriamiento | 300 lpm | 600 lpm | 900 lpm |
| Capacidad máxima de enfriamiento | 345 kW | 540 kW | 627 kW |
| Tiempo de adición de PH | 9:03 hrs | 3:30 hrs | 2:00 hrs |
| Tiempo de reacción | 12:15 hrs | 15:08 hrs | 16:15 hrs |
| Tiempo total de proceso | 22:11 hrs | 19:31 hrs | 19:10 hrs |

De aquí se puede observar que para las mismas condiciones de proceso el duplicar el flujo máximo de agua de enfriamiento a través de los serpentines inicialmente resulta en una mejora de casi 3 horas en el tiempo de proceso, sin embargo el triplicar dicha capacidad, que representa el flujo máximo admisible dada el área transversal de los tubos, no hay una mejora notable.

Referencias

¹ Marlin, Process Control, pp.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

7. Conclusiones

Como resultado del presente estudio se tienen las siguientes conclusiones:

1. El control automático del proceso por sí mismo podría asegurar una disminución en el tiempo de procesamiento de 20 horas y mantener constante la calidad del proceso en el nivel máximo obtenido al operar de forma manual. Esto permitiría duplicar el volumen de ventas por año.
2. Para reducir el tiempo de adición es necesario incrementar la capacidad de enfriamiento del reactor aislando el circuito de agua de enfriamiento del reactor de epoxidación y/o incrementando el área de transferencia de calor del reactor, mediante la adición de un segundo serpentín de enfriamiento. La capacidad de las torres de enfriamiento instaladas, de acuerdo a los datos proporcionados, es suficiente para el proceso de epoxidación.
3. Por más enfriamiento que se tenga disponible, dadas las condiciones actuales del proceso, se tiene un límite teórico para el tiempo de epoxidación que depende de la relación molar entre el ácido fórmico y los dobles enlaces epoxidables. Para poder disminuir aún más el tiempo de producción sería necesario implementar mejoras en las condiciones de proceso, por ejemplo, el uso de catalizadores para acelerar la reacción.
4. Se debe mantener siempre un exceso de peróxido de hidrógeno respecto a la cantidad de ácido fórmico en el reactor para evitar que este último reaccione con los grupos oxirano formados en lugar de reaccionar con el peróxido de hidrógeno para formar ácido per fórmico y continuar con la epoxidación del aceite de soya.
5. La capacidad de enfriamiento del reactor depende más del área de enfriamiento que del flujo de agua que pase a través de los serpentines y chaqueta, pues conforme aumenta la velocidad del fluido el aumento en el calor efectivo removido del reactor disminuye hasta llegar a un límite teórico que depende del área de enfriamiento, el coeficiente global de transferencia de calor y la

- diferencia máxima de temperaturas entre el agua de enfriamiento y el contenido del reactor.
6. El diseño propuesto para el equipo de control de proceso, una vez instalado, puede programarse para implementar el proceso de diferentes maneras, por ejemplo, adicionando simultáneamente el aceite de soya y el peróxido de hidrógeno. Una ventaja adicional de instrumentar el proceso es que permitiría evaluar directamente en planta las mejoras introducidas al establecer nuevas condiciones de reacción o por el uso de nuevos catalizadores y solventes.
 7. El máximo aprovechamiento de la capacidad de enfriamiento del reactor se obtiene con un esquema de adición exponencial iniciado una vez que se estabiliza la temperatura del reactor.
 8. Se requieren algoritmos numéricos avanzados para calibrar y ajustar los modelos teóricos al proceso real. El éxito de dicho ajuste permitiría implementar un esquema de control de predicción, basado en el modelo matemático del proceso, en tiempo real, para la adición de peróxido de hidrógeno. Con este esquema se incrementaría notablemente la seguridad del proceso, evitando que la temperatura del mismo se salga de control.
 9. Los sistemas de seguridad (que deben ser independientes del sistema de control básico del proceso) pueden ayudar a incrementar el nivel de seguridad en la operación del proceso, al manejar adecuadamente las situaciones de emergencia que se pudieran dar aún con el control automático.
 10. La instrumentación propuesta en el proceso permitiría conocer el avance de la reacción de manera indirecta a través del balance de energía en el reactor, para tener un mejor control, conocer en detalle cómo se llevó a cabo la reacción y saber cuándo finalizar la reacción de una forma eficiente.
 11. El simulador de epoxidación permite calcular un esquema óptimo de adición que minimice el tiempo de reacción dada una cierta capacidad de enfriamiento.
 12. El simulador de epoxidación puede servir como base para una interfaz de usuario del proceso o sistema SCADA, implementando previamente las mejoras sugeridas en la sección 6.3
 13. El presente trabajo es una fuente de ingeniería básica para la instrumentación y control automática del proceso, por lo cual puede utilizarse en el desarrollo de una ingeniería de detalle y su implementación final en el proceso.

Comparación del control automático y la operación manual

| Aspecto | Operación manual | Control automático |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Seguridad | Existe un elevado riesgo de que algo pase mal y se afecte la producción, el equipo, las instalaciones, a los trabajadores o a la comunidad. El nivel de confiabilidad del ser humano indica que de cada 10 veces que realiza una tarea repetitiva por estadística falla una. El descuido, el cansancio y el desconocimiento de la dinámica del proceso, entre otros, son factores que contribuyen a dichos problemas. | La instrumentación y control automático disminuyen el riesgo en la operación de la planta al aumentar la confiabilidad de que se realizan los pasos del proceso como fueron programados. Además la selección de los modos de falla de los actuadores en el sistema permite que ante una falla en la computadora de control, por ejemplo, el proceso tienda a una situación segura, ya que si no hay señales de la computadora o microcontrolador de proceso, la válvula de enfriamiento permanecerá en una posición totalmente abierta y la bomba de adición de peróxido de hidrógeno permanecerá apagada. En concreto, mediante el control automático se puede disminuir el riesgo de sobrepresión debido a una exotermia incontrolada. |
| Calidad | Se puede llevar a cabo el proceso y obtener un producto de muy buena calidad, aunque difícilmente ésta sea constante | Una vez programado adecuadamente el sistema de control automático se puede garantizar una calidad constante y al nivel máximo alcanzado en la operación manual (por ejemplo, un índice de oxirano de 6,9%). La experiencia obtenida en la operación manual es de mucha utilidad para programar correctamente las condiciones de operación y la secuencia de operaciones. |
| Volumen de producción | Se puede ver afectado por errores u omisiones durante el proceso | Se mantiene constante y al máximo (considerando que se tiene un adecuado mantenimiento preventivo de los equipos e instrumentos). Se pueden garantizar 20 horas menos en el tiempo promedio de proceso, de acuerdo a las estadísticas presentadas en este trabajo. |

Trabajo futuro propuesto

- a) Incluir en la cinética la reacción de ataque del grupo oxirano por el ácido fórmico y la reacción inversa a la formación de ácido perfórmico.
- b) Simular diferentes esquemas de adición de reactivos, por ejemplo, adicionar simultáneamente los tres reactivos en una proporción determinada al reactor.
- c) Analizar el esquema de control para la etapa de procesamiento secundario utilizando un separador centrífugo.
- d) Desarrollar un simulador que tome en cuenta las limitaciones descritas en el capítulo anterior
- e) Establecer una estrategia gradual para adquirir e instalar el equipo necesario para el control automático del proceso en RYMSA.

A. Código fuente del simulador

variables.bas

```
Public Type typeTanqueAceite
  Capacidad As Double
  Vol As Double
  Temp As Double
  IY As Double
  DEporMol As Double
  DE_tot As Double
  DE_adic As Double
  DE_falta As Double
  n_tot As Double
  n_adic As Double
  n_falta As Double
  m_tot As Double
  m_adic As Double
  m_falta As Double
  V_tot As Double
  V_adic As Double
  V_falta As Double
End Type

Public Type TypeTanqueSolucion
  Capacidad As Double
  Vol As Double
  Temp As Double
  Conc As Double
  n_tot As Double
  n_adic As Double
  n_falta As Double
  m_tot As Double
  m_adic As Double
  m_falta As Double
  V_tot As Double
  V_adic As Double
  V_falta As Double
  Vsol_tot As Double
  Vsol_adic As Double
  Vsol_falta As Double
End Type

Public Type typeBomba
  Capacidad As Double
  Flujo As Double
  Senal As Double
  Automatico As Boolean
End Type

Public Type typeReactor
  Capacidad As Double
  ' moles de cada sustancia
  n_AS As Double
  n_AE As Double
  n_AF As Double
  n_AP As Double
  n_PH As Double
  n_AG As Double
  ' masa de cada sustancia
  m_AS As Double
  m_AE As Double
  m_AF As Double
  m_AP As Double
```

```
m_PH As Double
m_AG As Double
' volumen de cada sustancia
V_AS As Double
V_AE As Double
V_AF As Double
V_AP As Double
V_PH As Double
V_AG As Double
' capacidad térmica de cada sustancia
C_AS As Double
C_AE As Double
C_AF As Double
C_AP As Double
C_PH As Double
C_AG As Double
' Temperatura del reactor
Treatc As Double
' Totales
ntot As Double
mtot As Double
Vtot As Double
Ctot As Double
' Moles equivalentes
n_DE As Double
n_OX As Double
n_DE_tot As Double
n_AF_tot As Double
' Potencia calorífica absorbida por reactivos
QAS As Double
QAF As Double
QPH As Double

Qgen As Double ' Potencia calorífica generada en el reactor
Qabs As Double ' Potencia calorífica absorbida en el reactor
QgenAcum As Double ' Calor generado acumulado
IY As Double ' Índice de iodios del aceite en el reactor
Avance As Double ' Avance de la reacción
End Type

Public Type typeEnfriamiento
Tin As Double
Tout As Double
U As Double
A As Double
Qenf As Double
Señal As Double
Flujo As Double
FlujoMax As Double
End Type

Public Type typeControl
T0 As Double
T1 As Double
T2 As Double
tiempo0 As Double
tiempo1 As Double
tiempo2 As Double
deltat As Double
SP As Double
Pos As Double
Vel As Double
Acel As Double
```

```

    KP As Double
    KV As Double
    KA As Double
    AccPos As Double
    AccVel As Double
    AccAcel As Double
    DeltaMV As Double
    SeñalMV As Double
End Type

Public Type typeControl2
    Tin As Double
    Tout As Double
    Flujo As Double
    Qenf As Double
    T0 As Double
    T1 As Double
    tiempo0 As Double
    tiempo1 As Double
    velT As Double
    Qabs As Double
    TPH As Double
    Treac As Double
    FlujoPH As Double
    QPH As Double
    Qgen As Double
    QgenAcum As Double
    Avance As Double
End Type

Public tanqueAS As typeTanqueAceite
Public tanqueAF As typeTanqueSolucion
Public tanquePH As typeTanqueSolucion
Public bombaAS As typeBomba
Public bombaAF As typeBomba
Public bombaPH As typeBomba
Public reactor As typeReactor
Public enfria As typeEnfriamiento
Public Control As typeControl
Public Control2 As typeControl2

Public Tiempo As Double
Public pasoActual As Long

Public percent_AF As Double
Public percent_PH As Double
Public factor1 As Double
Public factor2 As Double
Public factor3 As Double

Public Flujo90 As Double
Public Qout90 As Double
Public QgenMax As Double
Public QgenMin As Double
Public QgenMaxTime As Double
Public flujo_n_PHmax As Double
Public flujo_n_PH As Double
Public flujoCalc As Double
Public bombaAFMax As Double
Public xn As Double
Public xsig As Double
Public fxn As Double
Public dfxn As Double

```

```

Public hNR As Double
Public xini As Double
Public fxini As Double

' Variables para calculo de la cinetica
Public l As Long
Public j As Long
Public k As Long
Public X(1 To 5) As Double
Public delta_x(1 To 5) As Double
Public C1(1 To 5) As Double
Public c2(1 To 5) As Double
Public c3(1 To 5) As Double
Public c4(1 To 5) As Double
Public delta_AP As Double
Public delta_PH As Double
Public delta_OX As Double
Public delta_AG As Double
Public delta_V As Double

' Para control de adic:ion
Public Adiccion As Double
Public AdiccionMax As Double
Public AdiccionMin As Double
Public AdiccionMed As Double
Public adiccion_PH As Double
Public AddTime As Double
Public MaxQgenTime As Double

' Objetos de excel para registro de variables
Public xlApp As Excel.Application
Public xlBook As Excel.Workbook
Public xlSheet As Excel.Worksheet
Public xlButton As Excel.Button

' Capacitancias térmicas @ 60°C [kJ/(kg*K)]
Public Const Cp_AF As Double = 2.2
Public Const Cp_AP As Double = 2.2
Public Const Cp_AS As Double = 2.093
Public Const Cp_AE As Double = 2.093
Public Const Cp_AG As Double = 4.187
Public Const Cp_PH As Double = 2.62
' Masa molecular (kg/kmol)
Public Const MM_AF As Double = 46
Public Const MM_AP As Double = 62
Public Const MM_AG As Double = 872
Public Const MM_AE As Double = 933
Public Const MM_AG As Double = 18
Public Const MM_PH As Double = 34
' Densidades a 60°C [kg/m³]
Public Const rho_AF As Double = 1225
Public Const rho_AP As Double = 1225
Public Const rho_AS As Double = 893
Public Const rho_AE As Double = 971
Public Const rho_AG As Double = 980
Public Const rho_PH As Double = 1398

' Constantes cinéticas a 60°C
Public Const k1 As Double = 0.00020572 '(2 veces k1)
Public Const k2 As Double = 0.00010376 '(4 veces la constante k2 experimental)

' Constantes varias
Public Const TIME1 As Double = 60 ' segundos entre cada calculo de flujo maximo

```

Public Const TIME2 As Double = 300 ' segundos de adición para QgenMax

Public Const h As Double = 1 ' Intervalo de integración (seg)

Public Sub CalculosSecundarios()

```
' masas
reactor.m_AS = reactor.n_AS * MM_AS
reactor.m_AE = reactor.n_AE * MM_AE
reactor.m_AF = reactor.n_AF * MM_AF
reactor.m_AP = reactor.n_AP * MM_AP
reactor.m_PH = reactor.n_PH * MM_PH
reactor.m_AG = reactor.n_AG * MM_AG
' volumenes
reactor.V_AS = reactor.m_AS / rho_AS
reactor.V_AE = reactor.m_AE / rho_AE
reactor.V_AF = reactor.m_AF / rho_AF
reactor.V_AP = reactor.m_AP / rho_AP
reactor.V_PH = reactor.m_PH / rho_PH
reactor.V_AG = reactor.m_AG / rho_AG
' capacidades termicas
reactor.C_AS = reactor.m_AS * Cp_AS
reactor.C_AE = reactor.m_AE * Cp_AE
reactor.C_AF = reactor.m_AF * Cp_AF
reactor.C_AP = reactor.m_AP * Cp_AP
reactor.C_PH = reactor.m_PH * Cp_PH
reactor.C_AG = reactor.m_AG * Cp_AG
' totales
reactor.ntot = reactor.n_AS + reactor.n_AE + reactor.n_AF + reactor.n_AP +
reactor.n_PH + reactor.n_AG
reactor.mtot = reactor.m_AS + reactor.m_AE + reactor.m_AF + reactor.m_AP +
reactor.m_PH + reactor.m_AG
reactor.Vtot = reactor.V_AS + reactor.V_AE + reactor.V_AF + reactor.V_AP +
reactor.V_PH + reactor.V_AG
reactor.Ctot = reactor.C_AS + reactor.C_AE + reactor.C_AF + reactor.C_AP +
reactor.C_PH + reactor.C_AG
End Sub
```

Public Sub CalculaUnPasoCinetica()

```
Dim T As Double
T = Tiempo
' Método de Runge-Kutta de 4° orden
For j = 1 To 5
  C1(j) = h * f(j, T, X(1), X(2), X(3), X(4), X(5))
Next j
For j = 1 To 5
  c2(j) = h * f(j, T + h / 2, X(1) + C1(1) / 2, X(2) + C1(2) / 2, X(3) +
C1(3) / 2, X(4) + C1(4) / 2, X(5) + C1(5) / 2)
Next j
For j = 1 To 5
  c3(j) = h * f(j, T + h / 2, X(1) + c2(1) / 2, X(2) + c2(2) / 2, X(3) +
c2(3) / 2, X(4) + c2(4) / 2, X(5) + c2(5) / 2)
Next j
For j = 1 To 5
  c4(j) = h * f(j, T + h, X(1) + c3(1), X(2) + c3(2), X(3) + c3(3), X(4) +
c3(4), X(5) + c3(5))
Next j
For j = 1 To 5
  delta_x(j) = (1 / 6) * (C1(j) + 2 * c2(j) + 2 * c3(j) + c4(j))
  X(j) = X(j) + delta_x(j)
Next j
End Sub
```

' Funciones fi utilizadas en el algoritmo de Runge-Kutta para la cinética

```

Public Function f(i, T, x1, x2, x3, x4, x5) As Double
  Select Case i
    Case 1
      f = (k1 / x5) * (reactor.n_AF_tot - x1) * x2 - k2 * x1 *
(reactor.n_DE_tot - x3) / x5
    Case 2
      f = adiccion_PH - (k1 / x5) * (reactor.n_AF_tot - x1) * x2
    Case 3
      f = k2 * x1 * (reactor.n_DE_tot - x3) / x5
    Case 4
      f = adiccion_PH * factor1 + (k1 / x5) * (reactor.n_AF_tot - x1) * x2
    Case 5
      f = adiccion_PH * factor2
  End Select
End Function

Public Function miQgenMax(miadiccion) As Double
  Dim miQgen As Double
  Dim miQgenOld As Double
  Dim count As Long
  X(1) = reactor.n_AP
  X(2) = reactor.n_PH
  X(3) = reactor.n_OX
  X(4) = reactor.n_AG
  X(5) = reactor.Vtot
  miQgenMax = 0
  miQgenOld = 0
  miQgen = 0
  count = 0
  Do
    If count <= TIME2 Then adiccion_PH = miadiccion Else adiccion_PH = 0
    CalculaUnPasoCinetica
    miQgen = 297000 * delta_x(3)
    If miQgen > miQgenMax Then
      miQgenMax = miQgen
      QgenMaxTime = count
    End If
    count = count + 1
  Loop Until count > 3600
End Function

Public Function miQgenMax2(Tiempo) As Double
  Dim miQgen As Double
  Dim miQgenOld As Double
  Dim count As Long
  X(1) = reactor.n_AP
  X(2) = reactor.n_PH
  X(3) = reactor.n_OX
  X(4) = reactor.n_AG
  X(5) = reactor.Vtot
  miQgenMax2 = 0
  miQgenOld = 0
  miQgen = 0
  count = 0
  Do
    miQgenOld = miQgen
    If count <= Tiempo Then adiccion_PH = flujo_n_PHmax Else adiccion_PH = 0
    CalculaUnPasoCinetica
    miQgen = 297000 * delta_x(3)
    If miQgen > miQgenMax2 Then
      miQgenMax2 = miQgen
      QgenMaxTime = count
    End If
  Do

```

```

    count = count + 1
  Loop Until miQgen < miQgenOld
End Function

Public Function explicacion(paso) As String
  Select Case paso
    Case 1
      explicacion = "Carga simultánea de aceite de soya y ácido fórmico al
reactor con flujos proporcionales"
    Case 2
      explicacion = "Cálculo de la adición inicial de peróxido de hidrógeno
considerando el 90% de la capacidad de enfriamiento instalada"
    Case 3
      explicacion = "Adición inicial de peróxido de hidrógeno"
    Case 4
      explicacion = "Espera a que el calor generado por la reacción llegue
a su máximo"
    Case 5
      explicacion = "Adición controlada de peróxido de hidrógeno"
    Case 6
      explicacion = "Adición de peróxido de hidrógeno completada. Esperando
a que termine la reacción"
    Case 7
      explicacion = "Reacción de epoxidación concluida."
  End Select
End Function

```

frmInIt.frm

```
Option Explicit
```

```
Private Sub chkDmode_Click()
  hscParameter_Change 13
End Sub

```

```
Private Sub chkImode_Click()
  hscParameter_Change 12
End Sub

```

```
Private Sub cmdCerrar_Click()
  End
End Sub

```

```
Private Sub cmdInicializar_Click()
  tanqueAS.m_tot = Val(lblParameter(0))
  tanqueAS.IY = Val(lblParameter(1))
  tanquePH.Conc = Val(lblParameter(2)) / 100
  tanqueAF.Conc = Val(lblParameter(3)) / 100
  percent_AF = Val(lblParameter(4))
  percent_PH = Val(lblParameter(5))

```

```
' Factores para calculos
```

```
factor1 = ((MM_PH * rho_AG) / (MM_AG * rho_PH)) * (1 / tanquePH.Conc - 1)
factor2 = MM_PH / (rho_PH * tanquePH.Conc)
factor3 = ((MM_AF * rho_AG) / (MM_AG * rho_AF)) * (1 / tanqueAF.Conc - 1)

```

```
' Inicializar tanque de AS
```

```
tanqueAS.Capacidad = 40 ' m3
tanqueAS.Vol = Val(lblParameter(6)) / 1000 ' m3
tanqueAS.DE_tot = tanqueAS.m_tot * tanqueAS.IY / 25381
tanqueAS.DEporMol = tanqueAS.IY * MM_AS / 25381
tanqueAS.n_tot = tanqueAS.DE_tot / tanqueAS.DEporMol
tanqueAS.V_tot = tanqueAS.m_tot / rho_AS

```

```
tanqueAS.DE_adic = 0
tanqueAS.n_adic = 0
tanqueAS.m_adic = 0
tanqueAS.V_adic = 0
tanqueAS.DE_falta = tanqueAS.DE_tot
tanqueAS.n_falta = tanqueAS.n_tot
tanqueAS.m_falta = tanqueAS.m_tot
tanqueAS.V_falta = tanqueAS.V_tot
tanqueAS.Temp = 15 ' °C

' Inicializar tanque de AF
tanqueAF.Capacidad = 1.5 ' m3
tanqueAF.Vol = Val(lblParameter(7)) / 1000 ' m3
tanqueAF.n_tot = tanqueAS.DE_tot * percent_AF
tanqueAF.m_tot = tanqueAF.n_tot * MM_AF
tanqueAF.V_tot = tanqueAF.m_tot / rho_AF
tanqueAF.Vsol_tot = tanqueAF.V_tot / tanqueAF.Conc
tanqueAF.n_adic = 0
tanqueAF.m_adic = 0
tanqueAF.V_adic = 0
tanqueAF.Vsol_adic = 0
tanqueAF.n_falta = tanqueAF.n_tot
tanqueAF.m_falta = tanqueAF.m_tot
tanqueAF.V_falta = tanqueAF.V_tot
tanqueAF.Vsol_falta = tanqueAF.Vsol_tot
tanqueAF.Temp = 15 ' °C

' Inicializar tanque de PH
tanquePH.Capacidad = 10 ' m3
tanquePH.Vol = Val(lblParameter(8)) / 1000 ' m3
tanquePH.n_tot = tanqueAS.DE_tot * percent_PH
tanquePH.m_tot = tanquePH.n_tot * MM_PH
tanquePH.V_tot = tanquePH.m_tot / rho_PH
tanquePH.Vsol_tot = tanquePH.V_tot / tanquePH.Conc
tanquePH.n_adic = 0
tanquePH.m_adic = 0
tanquePH.V_adic = 0
tanquePH.Vsol_adic = 0
tanquePH.n_falta = tanquePH.n_tot
tanquePH.m_falta = tanquePH.m_tot
tanquePH.V_falta = tanquePH.V_tot
tanquePH.Vsol_falta = tanquePH.Vsol_tot
tanquePH.Temp = 15 ' °C

' Inicializar bombas
bombaAS.Automatico = True
bombaAS.Capacidad = 240 'lpm
bombaAS.Flujo = 0
bombaAS.Señal = 0

bombaAF.Automatico = True
bombaAF.Capacidad = 50 'lpm
bombaAF.Flujo = 0
bombaAF.Señal = 0

bombaPH.Automatico = True
bombaPH.Capacidad = 50 'lpm
bombaPH.Flujo = 0
bombaPH.Señal = 0

' Inicializar reactor
reactor.Capacidad = 20 ' m3
reactor.Treac = 15
```

```

reactor.n_AS = 0
reactor.n_AE = 0
reactor.n_AF = 0
reactor.n_AP = 0
reactor.n_PH = 0
reactor.n_AG = 0
reactor.m_AS = 0
reactor.m_AE = 0
reactor.m_AF = 0
reactor.m_AP = 0
reactor.m_PH = 0
reactor.m_AG = 0
reactor.V_AS = 0
reactor.V_AE = 0
reactor.V_AF = 0
reactor.V_AP = 0
reactor.V_PH = 0
reactor.V_AG = 0
reactor.C_AS = 0
reactor.C_AE = 0
reactor.C_AF = 0
reactor.C_AP = 0
reactor.C_PH = 0
reactor.C_AG = 0
reactor.n_DE = 0
reactor.n_OX = 0
reactor.n_DE_tot = 0
reactor.n_AF_tot = 0

' Inicializa sistema de enfriamiento
enfria.U = 0.45 'Coeficiente global de transf. de calor (kW/m^2*K)
enfria.A = 37.622 'Area de transferencia de calor (m^2)
enfria.FlujoMax = Val(lblParameter(9)) 'lpm
enfria.Tin = 15
enfria.Tout = 15
enfria.Senhal = 0
enfria.Flujo = 0
enfria.Qenf = 0

' Inicializar controlador de temperatura
Control.T0 = 15
Control.T1 = 15
Control.T2 = 15
Control.tiempo0 = 0
Control.tiempo1 = -1
Control.tiempo2 = -2
Control.deltat = 1
Control.SP = Val(lblParameter(10)) ' °C
Control.KP = Val(lblParameter(14))
Control.KV = Val(lblParameter(15))
Control.KA = Val(lblParameter(16))
Control.Pos = Control.T0 - Control.SP

' Inicializar controlador de avance de reaccion
Control2.T0 = 15
Control2.T1 = 15
Control2.tiempo0 = 0
Control2.tiempo1 = -1

' Inicializar variable contador de tiempo
Tiempo = 0

' Paso inicial del controlador de lote

```

```

pasoActual = 1

' Abrir hoja de excel para registrar las variables de proceso
Set xlApp = New Excel.Application
Set xlBook = xlApp.Workbooks.Open(App.Path & "\datos.xls")
Set xlSheet = xlBook.Worksheets(1)

xlSheet.Cells(1, 1) = "Tiempo (hrs)"
xlSheet.Cells(1, 2) = "AS adicionado (m3)"
xlSheet.Cells(1, 3) = "AF adicionado (m3)"
xlSheet.Cells(1, 4) = "PH adicionado (m3)"
xlSheet.Cells(1, 5) = "Flujo AS (lpm)"
xlSheet.Cells(1, 6) = "Flujo AF (lpm)"
xlSheet.Cells(1, 7) = "Flujo PH (lpm)"
xlSheet.Cells(1, 8) = "Dobles Enlaces (kmol)"
xlSheet.Cells(1, 9) = "Oxiranos (kmol)"
xlSheet.Cells(1, 10) = "Aceitu de soya (kmol)"
xlSheet.Cells(1, 11) = "Aceite de soya epoxidado (kmol)"
xlSheet.Cells(1, 12) = "Acido fórmico (kmol)"
xlSheet.Cells(1, 13) = "Acido perfoómico (kmol)"
xlSheet.Cells(1, 14) = "Peróxido de hidrogeno (kmol)"
xlSheet.Cells(1, 15) = "Agua (kmol)"
xlSheet.Cells(1, 16) = "Volumen en el reactor (m3)"
xlSheet.Cells(1, 17) = "Temperatura del reactor (°C)"
xlSheet.Cells(1, 18) = "Indice de Iodos en el reactor"
xlSheet.Cells(1, 19) = "Avance de la reacción"
xlSheet.Cells(1, 20) = "Capacidad térmica del reactor (kJ/°C)"
xlSheet.Cells(1, 21) = "Calor absorbido por el PH (kW)"
xlSheet.Cells(1, 22) = "Calor generado por la reacción (kW)"
xlSheet.Cells(1, 23) = "Calor absorbido (kW)"
xlSheet.Cells(1, 24) = "Calor eliminado por enfriamiento (kW)"
xlSheet.Cells(1, 25) = "% valvula de enfriamiento"
xlSheet.Cells(1, 26) = "Flujo de agua de enfriamiento (lpm)"
Load frmSimul
frmSimul.Show
Unload Me
End Sub

Private Sub hscParameter_Change(Index As Integer)
    Select Case Index
        Case 0, 1, 2, 3, 9, 10, 12, 13
            lblParameter(Index) = hscParameter(Index).Value
        Case 4, 5, 11
            lblParameter(Index) = hscParameter(Index).Value / 1000
        Case 6, 7, 8
            lblParameter(Index) = Val(hscParameter(Index).Value) * 100
    End Select
    If chk1mode = 1 Then lblParameter(14) = lblParameter(11) / lblParameter(12)
Else lblParameter(14) = 0
    lblParameter(15) = lblParameter(11)
    If chkDmode = 1 Then lblParameter(16) = lblParameter(11) * lblParameter(13)
Else lblParameter(16) = 0
End Sub

Private Sub hscParameter_Scroll(Index As Integer)
    hscParameter_Change Index
End Sub

frmSimul.frm

Option Explicit

Private Sub cmdSimuPausa_Click()

```

```

tmrSimulador.Enabled = Not tmrSimulador.Enabled
chkAutomatico.Enabled = False
End Sub

Private Sub Form_Load()
picTanqueAS.Scale (0, 100)-(100, 0)
picTanqueAF.Scale (0, 100)-(100, 0)
picTanquePH.Scale (0, 100)-(100, 0)
picTemp.Scale (0, 70)-(100, 10)
picRl.Scale (0, 20)-(100, 0)
shpAF.Left = 0
shpAP.Left = 0
shpAG.Left = 0
shpPH.Left = 0
shpAE.Left = 0
shpAS.Left = 0
shpAF.Height = 20
shpAP.Height = 20
shpAG.Height = 20
shpPH.Height = 20
shpAE.Height = 20
shpAS.Height = 20
shpAF.Width = 110
shpAP.Width = 110
shpAG.Width = 110
shpPH.Width = 110
shpAE.Width = 110
shpAS.Width = 110
lblFlujoMaxEnf = "Flujo máximo: " & enfria.FlujoMax & " lpm"
For i = 0 To 14
    linTempInd(14 - i).Y1 = (3 + i) * 4
    linTempInd(14 - i).Y2 = linTempInd(14 - i).Y1
Next i
Tiempo = 0
ActualizaPantalla
End Sub

Private Sub ActualizaPantalla()
lblTiempo = Format(Fix(Tiempo / 3600), "00") & ":" & _
Format((Fix(Tiempo / 60)) Mod 60, "00") & ":" & _
Format(Tiempo Mod 60, "00")
' Actualizar datos del tanque de AS
lblTanqueAS(0) = Format(tanqueAS.Vol, "0.000")
lblTanqueAS(1) = Format(tanqueAS.Temp, "0.0")
lblTanqueAS(2) = Format(tanqueAS.IY, "0")
lblTanqueAS(3) = Format(tanqueAS.DE_tot, "0.000")
lblTanqueAS(4) = Format(tanqueAS.DE_adic, "0.000")
lblTanqueAS(5) = Format(tanqueAS.DE_falta, "0.000")
lblTanqueAS(6) = Format(tanqueAS.n_tot, "0.000")
lblTanqueAS(7) = Format(tanqueAS.n_adic, "0.000")
lblTanqueAS(8) = Format(tanqueAS.n_falta, "0.000")
lblTanqueAS(9) = Format(tanqueAS.m_tot, "0")
lblTanqueAS(10) = Format(tanqueAS.m_adic, "0")
lblTanqueAS(11) = Format(tanqueAS.m_falta, "0")
lblTanqueAS(12) = Format(tanqueAS.V_tot, "0.000")
lblTanqueAS(13) = Format(tanqueAS.V_adic, "0.000")
lblTanqueAS(14) = Format(tanqueAS.V_falta, "0.000")
' Actualizar datos del tanque de AF
lblTanqueAF(0) = Format(tanqueAF.Vol, "0.000")
lblTanqueAF(1) = Format(tanqueAF.Temp, "0.0")
lblTanqueAF(2) = Format(tanqueAF.Conc * 100, "0")
lblTanqueAF(3) = Format(tanqueAF.n_tot, "0.000")
lblTanqueAF(4) = Format(tanqueAF.n_adic, "0.000")

```

```

1b1TanqueAF(5) = Format(tanqueAF.n_falta, "0.000")
1b1TanqueAF(6) = Format(tanqueAF.m_tot, "0")
1b1TanqueAF(7) = Format(tanqueAF.m_adic, "0")
1b1TanqueAF(8) = Format(tanqueAF.m_falta, "0")
1b1TanqueAF(9) = Format(tanqueAF.V_tot, "0.000")
1b1TanqueAF(10) = Format(tanqueAF.V_adic, "0.000")
1b1TanqueAF(11) = Format(tanqueAF.V_falta, "0.000")
1b1TanqueAF(12) = Format(tanqueAF.Vsol_tot, "0.000")
1b1TanqueAF(13) = Format(tanqueAF.Vsol_adic, "0.000")
1b1TanqueAF(14) = Format(tanqueAF.Vsol_falta, "0.000")
' Actualizar datos del tanque de PH
1b1TanquePH(0) = Format(tanquePH.Vol, "0.000")
1b1TanquePH(1) = Format(tanquePH.Temp, "0.0")
1b1TanquePH(2) = Format(tanquePH.Conc * 100, "0")
1b1TanquePH(3) = Format(tanquePH.n_tot, "0.000")
1b1TanquePH(4) = Format(tanquePH.n_adic, "0.000")
1b1TanquePH(5) = Format(tanquePH.n_falta, "0.000")
1b1TanquePH(6) = Format(tanquePH.m_tot, "0")
1b1TanquePH(7) = Format(tanquePH.m_adic, "0")
1b1TanquePH(8) = Format(tanquePH.m_falta, "0")
1b1TanquePH(9) = Format(tanquePH.V_tot, "0.000")
1b1TanquePH(10) = Format(tanquePH.V_adic, "0.000")
1b1TanquePH(11) = Format(tanquePH.V_falta, "0.000")
1b1TanquePH(12) = Format(tanquePH.Vsol_tot, "0.000")
1b1TanquePH(13) = Format(tanquePH.Vsol_adic, "0.000")
1b1TanquePH(14) = Format(tanquePH.Vsol_falta, "0.000")
' Actualizar datos de bombas
1b1BombaAS(0) = Format(bombaAS.Señal * 100, "0.0")
1b1BombaAS(1) = Format(bombaAS.Flujo, "0.0")
1b1BombaAF(0) = Format(bombaAF.Señal * 100, "0.0")
1b1BombaAF(1) = Format(bombaAF.Flujo, "0.0")
1b1BombaPH(0) = Format(bombaPH.Señal * 100, "0.0")
1b1BombaPH(1) = Format(bombaPH.Flujo, "0.0")
' Actualizar datos del reactor
' moles
1b1Reactor(0) = Format(reactor.n_AS, "0.000")
1b1Reactor(1) = Format(reactor.n_AE, "0.000")
1b1Reactor(2) = Format(reactor.n_AF, "0.000")
1b1Reactor(3) = Format(reactor.n_AP, "0.000")
1b1Reactor(4) = Format(reactor.n_PH, "0.000")
1b1Reactor(5) = Format(reactor.n_AG, "0.000")
' masas
1b1Reactor(6) = Format(reactor.m_AS, "0")
1b1Reactor(7) = Format(reactor.m_AE, "0")
1b1Reactor(8) = Format(reactor.m_AF, "0")
1b1Reactor(9) = Format(reactor.m_AP, "0")
1b1Reactor(10) = Format(reactor.m_PH, "0")
1b1Reactor(11) = Format(reactor.m_AG, "0")
' volúmenes
1b1Reactor(12) = Format(reactor.V_AS, "0.000")
1b1Reactor(13) = Format(reactor.V_AE, "0.000")
1b1Reactor(14) = Format(reactor.V_AF, "0.000")
1b1Reactor(15) = Format(reactor.V_AP, "0.000")
1b1Reactor(16) = Format(reactor.V_PH, "0.000")
1b1Reactor(17) = Format(reactor.V_AG, "0.000")
' capacidades térmicas
1b1Reactor(18) = Format(reactor.C_AS, "0")
1b1Reactor(19) = Format(reactor.C_AE, "0")
1b1Reactor(20) = Format(reactor.C_AF, "0")
1b1Reactor(21) = Format(reactor.C_AP, "0")
1b1Reactor(22) = Format(reactor.C_PH, "0")
1b1Reactor(23) = Format(reactor.C_AG, "0")
' totales

```

```

lblReactor(24) = Format(reactor.ntot, "0.000")
lblReactor(25) = Format(reactor.mtot, "0")
lblReactor(26) = Format(reactor.Vtot, "0.000")
lblReactor(27) = Format(reactor.Ctot, "0")
' Equivalentes
lblReactor(28) = Format(reactor.n_DE, "0.000")
lblReactor(29) = Format(reactor.n_OX, "0.000")
lblReactor(30) = Format(reactor.Qgen, "0.0")
' Termodinámica
lblReactor(33) = Format(reactor.QPH, "0.0")
lblReactor(34) = Format(enfria.Qenf, "0.0")
lblReactor(35) = Format(reactor.Qabs, "0.0")
lblReactor(36) = Format(reactor.Treac, "0.0") & "°C"
' Otros
lblReactor(37) = Format(reactor.IY, "0.0")
lblReactor(38) = Format(reactor.Avance * 100, "0.0")

' Actualizar datos del sistema de enfriamiento
lblEnfriamiento(0) = Format(reactor.Treac, "0.0")
lblEnfriamiento(1) = Format(enfria.Tin, "0.0")
lblEnfriamiento(2) = Format(enfria.Tout, "0.0")
lblEnfriamiento(3) = Format(enfria.Flujo, "0.0")
lblEnfriamiento(4) = Format(enfria.Qenf, "0.0")
lblEnfriamiento(5) = Format(enfria.Senhal * 100, "0.0")

' Actualizar datos del controlador de temperatura
lblControl(0) = Format(Control.SP, "0.0")
lblControl(1) = Format(Control.Pos, "0.0000")
lblControl(2) = Format(Control.Vel, "0.0000")
lblControl(3) = Format(Control.Acel, "0.0000")
lblControl(4) = Format(Control.KP, "0.000")
lblControl(5) = Format(Control.KV, "0.000")
lblControl(6) = Format(Control.KI, "0.000")
lblControl(7) = Format(Control.AccPos * 100, "0.000")
lblControl(8) = Format(Control.AccVel * 100, "0.000")
lblControl(9) = Format(Control.AccAcel * 100, "0.000")
lblControl(10) = Format(Control.DeltaMV * 100, "0.000")
lblControl(11) = Format(Control.SenhalMV * 100, "0.000")
lblControl(12) = Format(Control.SenhalMV * 100, "0.0")
lblControl(13) = Format(Control.TO, "0.0")

' Actualizar datos del controlador de avance
lblControl2(2) = Format(Control2.QPH, "0.0")
lblControl2(3) = Format(Control2.Qenf, "0.0")
lblControl2(4) = Format(Control2.Qabs, "0.0")
lblControl2(5) = Format(Control2.Qgen, "0.0")
lblControl2(8) = Format(reactor.QPH, "0.0")
lblControl2(9) = Format(enfria.Qenf, "0.0")
lblControl2(10) = Format(reactor.Qabs, "0.0")
lblControl2(11) = Format(reactor.Qgen, "0.0")
lblControl2(14) = Format(reactor.QPH - Control2.QPH, "0.0")
lblControl2(15) = Format(enfria.Qenf - Control2.Qenf, "0.0")
lblControl2(16) = Format(reactor.Qabs - Control2.Qabs, "0.0")
lblControl2(17) = Format(reactor.Qgen - Control2.Qgen, "0.0")
lblControl2(18) = Format(Control2.QgenAcum / 1000, "0")
lblControl2(19) = Format(reactor.QgenAcum / 1000, "0")
lblControl2(20) = Format(reactor.QgenAcum / 1000 - Control2.QgenAcum / 1000,
"0")
lblControl2(21) = Format(Control2.Avance * 100, "0.0")
lblControl2(22) = Format(reactor.Avance * 100, "0.0")
lblControl2(23) = Format(reactor.Avance * 100 - Control2.Avance * 100, "0.0")

' Dibujos

```

```

Me.AutoRedraw = False
shpLiquidoAS.Top = Int((tanqueAS.Vol / tanqueAS.Capacidad) * 100)
linNivelMinAS.Y1 = Int((tanqueAS.V_tot / tanqueAS.Capacidad) * 100)
linNivelMinAS.Y2 = linNivelMinAS.Y1
shpLiquidoAF.Top = Int((tanqueAF.Vol / tanqueAF.Capacidad) * 100)
linNivelMinAF.Vsol_tot = Int((tanqueAF.Vsol_tot / tanqueAF.Capacidad) * 100)
linNivelMinAF.Y2 = linNivelMinAF.Y1
shpLiquidoPH.Top = Int((tanquePH.Vol / tanquePH.Capacidad) * 100)
linNivelMinPH.Y1 = Int((tanquePH.Vsol_tot / tanquePH.Capacidad) * 100)
linNivelMinPH.Y2 = linNivelMinPH.Y1
If bombaAS.Senál > 0 Then
    shpBombaAS(0).BackColor = vbGreen
    shpBombaAS(1).BackColor = vbGreen
Else
    shpBombaAS(0).BackColor = vbRed
    shpBombaAS(1).BackColor = vbRed
End If
If bombaAF.Senál > 0 Then
    shpBombaAF(0).BackColor = vbGreen
    shpBombaAF(1).BackColor = vbGreen
Else
    shpBombaAF(0).BackColor = vbRed
    shpBombaAF(1).BackColor = vbRed
End If
If bombaPH.Senál > 0 Then
    shpBombaPH(0).BackColor = vbGreen
    shpBombaPH(1).BackColor = vbGreen
Else
    shpBombaPH(0).BackColor = vbRed
    shpBombaPH(1).BackColor = vbRed
End If
shpAP.Top = reactor.V_AP
shpAF.Top = reactor.V_AF + shpAP.Top
shpAG.Top = reactor.V_AG + shpAF.Top
shpPH.Top = reactor.V_PH + shpAG.Top
shpAS.Top = reactor.V_AS + shpPH.Top
shpAE.Top = reactor.V_AE + shpAS.Top
lineTemp.Y1 = reactor.Treac
lineTemp.Y2 = reactor.Treac
Me.AutoRedraw = True
End Sub

Private Sub Form_Unload(Cancel As Integer)
    xlApp.Visible = True
End Sub

Private Sub hscBombaAF_Change()
    bombaAF.Senál = Val(hscBombaAF) / 1000
    bombaAF.Flujo = bombaAF.Senál * bombaAF.Capacidad
End Sub

Private Sub hscBombaAF_Scroll()
    hscBombaAF_Change
End Sub

Private Sub hscBombaAS_Change()
    bombaAS.Senál = Val(hscBombaAS) / 1000
    bombaAS.Flujo = bombaAS.Senál * bombaAS.Capacidad
End Sub

Private Sub hscBombaAS_Scroll()
    hscBombaAS_Change

```

```

End Sub

Private Sub hscBombaPH_Change()
    bombaPH.Señal = Val(hscBombaPH) / 1000
    bombaPH.Flujo = bombaPH.Señal * bombaPH.Capacidad
End Sub

Private Sub hscBombaPH_Scroll()
    hscBombaPH_Change
End Sub

Private Sub hscEnfriamiento_Change()
    enfria.Señal = Val(hscEnfriamiento) / 1000
    enfria.Flujo = enfria.FlujoMax * enfria.Señal
End Sub

Private Sub hscEnfriamiento_Scroll()
    hscEnfriamiento_Change
End Sub

Private Sub hscKA_Change()
    Control.KA = Val(hscKA) / 1000
End Sub

Private Sub hscKP_Change()
    Control.KP = Val(hscKP) / 1000
End Sub

Private Sub hscKV_Change()
    Control.KV = Val(hscKV) / 1000
End Sub

Private Sub hscSP_Change()
    Control.SP = hscSP
End Sub

Private Sub hscTin_Change()
    enfria.Tin = hscTin
End Sub

Private Sub hscVelSim_Change()
    lblVelSim = hscVelSim & "X"
    tmrSimulador.Interval = Int(1000 / hscVelSim)
End Sub

Private Sub hscVelSim_Scroll()
    hscVelSim_Change
End Sub

Private Sub tmrSimulador_Timer()
    Dim volumenAS As Double
    Dim volumenAF As Double
    Dim volumenPH As Double
    Dim precisionTmedida As Long

    ' .....
    ' Inicia Simulación
    volumenAS = 0
    volumenAF = 0
    volumenPH = 0
    reactor.QAS = 0
    reactor.QAF = 0
    reactor.QPH = 0

```

```

If bombaAS.Fluj o > 0 Then
  volumenAS = bombaAS.Fluj o / 60000 ' m^3/s
  tanqueAS.Vol = tanqueAS.Vol - volumenAS
  tanqueAS.V_ adic = tanqueAS.V_ adic + volumenAS
  tanqueAS.V_ falta = tanqueAS.V_ falta - volumenAS
  tanqueAS.m_ adic = tanqueAS.V_ adic * rho_ AS
  tanqueAS.m_ falta = tanqueAS.V_ falta * rho_ AS
  tanqueAS.n_ adic = tanqueAS.m_ adic / MM_ AS
  tanqueAS.n_ falta = tanqueAS.m_ falta / MM_ AS
  tanqueAS.DE_ adic = tanqueAS.n_ adic * tanqueAS.DEporMol
  tanqueAS.DE_ falta = tanqueAS.n_ falta * tanqueAS.DEporMol
  reactor.n_ AS = reactor.n_ AS + volumenAS * rho_ AS / MM_ AS
  reactor.n_ DE_ tot = reactor.n_ DE_ tot + (volumenAS * rho_ AS / MM_ AS) *
tanqueAS.DEporMol
  reactor.QAS = volumenAS * rho_ AS * Cp_ AS * (reactor.Treac -
tanqueAS.Temp)
  End If
  If bombaAF.Fluj o > 0 Then
    volumenAF = bombaAF.Fluj o / 60000 ' m^3/s
    tanqueAF.Vol = tanqueAF.Vol - volumenAF
    tanqueAF.Vsol_ adic = tanqueAF.Vsol_ adic + volumenAF
    tanqueAF.Vsol_ falta = tanqueAF.Vsol_ falta - volumenAF
    tanqueAF.V_ adic = tanqueAF.Vsol_ adic * tanqueAF.Conc
    tanqueAF.V_ falta = tanqueAF.Vsol_ falta * tanqueAF.Conc
    tanqueAF.m_ adic = tanqueAF.V_ adic * rho_ AF
    tanqueAF.m_ falta = tanqueAF.V_ falta * rho_ AF
    tanqueAF.n_ adic = tanqueAF.m_ adic / MM_ AF
    tanqueAF.n_ falta = tanqueAF.m_ falta / MM_ AF
    reactor.n_ AF = reactor.n_ AF + volumenAF * tanqueAF.Conc * rho_ AF / MM_ AF
    reactor.n_ AF_ tot = reactor.n_ AF_ tot + volumenAF * tanqueAF.Conc * rho_ AF
/ MM_ AF
    reactor.n_ AG = reactor.n_ AG + volumenAF * (1 - tanqueAF.Conc) * rho_ AG /
MM_ AG
    reactor.QAF = volumenAF * (reactor.Treac - tanqueAF.Temp) *
(tanqueAF.Conc * rho_ AF * Cp_ AF + (1 - tanqueAF.Conc) * rho_ AG * Cp_ AG)
    End If
    If bombaPH.Fluj o > 0 Then
      volumenPH = bombaPH.Fluj o / 60000 ' m^3/s
      tanquePH.Vol = tanquePH.Vol - volumenPH
      tanquePH.Vsol_ adic = tanquePH.Vsol_ adic + volumenPH
      tanquePH.Vsol_ falta = tanquePH.Vsol_ falta - volumenPH
      tanquePH.V_ adic = tanquePH.Vsol_ adic * tanquePH.Conc
      tanquePH.V_ falta = tanquePH.Vsol_ falta * tanquePH.Conc
      tanquePH.m_ adic = tanquePH.V_ adic * rho_ PH
      tanquePH.m_ falta = tanquePH.V_ falta * rho_ PH
      tanquePH.n_ adic = tanquePH.m_ adic / MM_ PH
      tanquePH.n_ falta = tanquePH.m_ falta / MM_ PH
      'reactor.n_ PH se actualiza al simular la reacción
      'reactor.n_ AG se actualiza al simular la reacción
      reactor.QPH = volumenPH * (reactor.Treac - tanquePH.Temp) *
(tanquePH.Conc * rho_ PH * Cp_ PH + (1 - tanquePH.Conc) * rho_ AG * Cp_ AG)
      End If
      If enfria.Fluj o > 0 Then
        enfria.Tout = enfria.Tin + ((enfria.U * enfria.A) / ((enfria.Fluj o / 60)
* Cp_ AG) * (reactor.Treac - enfria.Tin) * Exp(-enfria.U * enfria.A /
((enfria.Fluj o / 60) * Cp_ AG))
        enfria.Qenf = (enfria.Fluj o / 60) * Cp_ AG * (enfria.Tout - enfria.Tin)
      Else
        enfria.Tout = enfria.Tin
        enfria.Qenf = 0
      End If
      adic ion_ PH = volumenPH * tanquePH.Conc * rho_ PH / MM_ PH
      CalculosSecundarios
    
```

```

If reactor.Vtot > 0 Then
  X(1) = reactor.n_AP
  X(2) = reactor.n_PH
  X(3) = reactor.n_OX
  X(4) = reactor.n_AG
  X(5) = reactor.Vtot
  CalculaUnPasoCinetica
  reactor.n_AP = X(1)
  reactor.n_PH = X(2)
  reactor.n_OX = X(3)
  reactor.n_AG = X(4)
  reactor.Vtot = X(5)
  reactor.n_DE = reactor.n_DE_tot - reactor.n_OX
  reactor.n_AF = reactor.n_AF_tot - reactor.n_AP
  reactor.n_AS = reactor.n_DE / tanqueAS.DEporMol
  reactor.n_AE = reactor.n_OX / tanqueAS.DEporMol
  CalculosSecundarios
  reactor.Qgen = 297000 * delta_x(3)
  reactor.QgenAcum = reactor.QgenAcum + reactor.Qgen

  reactor.Qabs = reactor.Qgen - (enfria.Qenf + reactor.QAS + reactor.QAF +
reactor.QPH)
  reactor.Treac = reactor.Treac + reactor.Qabs / reactor.Ctot

  If reactor.n_DE_tot > 0 Then
    reactor.Avance = reactor.n_OX / reactor.n_DE_tot
    reactor.IY = tanqueAS.IY * (1 - reactor.Avance)
  End If
End If
' Termina Simulación
' .....

' Control automatico de temperatura CAT
precisionTmedida = 1
If Round(reactor.Treac, precisionTmedida) <> Control.T0 Then
  Control.T2 = Control.T1
  Control.T1 = Control.T0
  Control.T0 = Round(reactor.Treac, precisionTmedida)
  Control.tiempo2 = Control.tiempo1
  Control.tiempo1 = Control.tiempo0
  Control.tiempo0 = Tiempo
  Control.Pos = Control.T0 - Control.SP

  Control.Vel = (Control.T0 - Control.T1) / (Control.tiempo0 -
Control.tiempo1)
  Control.Acel = ((Control.T0 - Control.T1) / (Control.tiempo0 -
Control.tiempo1) - (Control.T1 - Control.T2) / (Control.tiempo1 -
Control.tiempo2)) / ((Control.tiempo0 - Control.tiempo2) / 2)
  End If
  Control.AccPos = Control.Pos * Control.KP
  Control.AccVel = Control.Vel * Control.KV
  Control.AccAcel = Control.Acel * Control.KA
  Control.DeltaMV = Control.AccPos + Control.AccVel + Control.AccAcel
  ' limitador de velocidad de valvula
  If Control.DeltaMV > 0.01 Then Control.DeltaMV = 0.01
  If Control.DeltaMV < -0.01 Then Control.DeltaMV = -0.01
  Control.SeñalMV = Control.SeñalMV + Control.DeltaMV * Control.deltat
  ' limitador de rango de valvula
  If Control.SeñalMV > 1 Then Control.SeñalMV = 1
  If Control.SeñalMV < 0 Then Control.SeñalMV = 0
  If chkEnfriamiento = 1 Then
    hscEnfriamiento = Control.SeñalMV * 1000
  End If

```

```

' Monitoreo de avance de la reacción
Control2.Tin = Round(enfria.Tin, 1)
Control2.Tout = Round(enfria.Tout, 1)
Control2.Flujo = Round(enfria.Flujo, 0)
Control2.Qenf = (Control2.Flujo / 60) * Cp_AG * (Control2.Tout -
Control2.Tin)
If Round(reactor.Treac, 1) <> Control2.T0 Then
Control2.T1 = Control2.T0
Control2.T0 = Round(reactor.Treac, 1)
Control2.tiempol = Control2.tiempo0
Control2.tiempo0 = Tiempo
Control2.velT = (Control2.T0 - Control2.T1) / (Control2.tiempo0 -
Control2.tiempol)
End If
Control2.Qabs = reactor.Ctet * Control2.velT
Control2.TPH = tanquePH.Temp
Control2.Treac = Round(reactor.Treac, 1)
Control2.FlujoPH = Round(bombaPH.Flujo, 0)
Control2.QPH = (Control2.FlujoPH / 60000) * (tanquePH.Conc * rho_PH * Cp_PH +
(1 - tanquePH.Conc) * rho_AG * Cp_AG) * (Control2.Treac - Control2.TPH)
Control2.Qgen = Control2.Qenf + Control2.QPH + Control2.Qabs
Control2.QgenAcum = Control2.QgenAcum + Control2.Qgen
If reactor.n_DE_tot > 0 Then Control2.Avance = Control2.QgenAcum /
(reactor.n_DE_tot * 297000)

' Control del lote
If chkAutomatico = 1 Then
Select Case pasoActual
Case 1 ' adición de AS y AF
' Control de adición de AS y AF
bombaAFMax = (tanqueAF.Vsol_tot / tanqueAS.V_tot) *
(bombaAS.Capacidad / bombaAF.Capacidad) * hscBombaAF.Max
If tanqueAS.V_falta > tanqueAS.V_tot * 0.005 Then
hscBombaAS.Value = hscBombaAS.Max
hscBombaAF.Value = bombaAFMax
Else
hscBombaAS.Value = (tanqueAS.V_falta / tanqueAS.V_tot) * 200 *
hscBombaAS.Max
hscBombaAF.Value = (tanqueAF.Vsol_falta / tanqueAF.Vsol_tot) *
200 * bombaAFMax
End If
hscBombaPH = 0
If Round(tanqueAS.V_falta, 3) = 0 Then
hscBombaAS.Value = 0
hscBombaAF.Value = 0
pasoActual = 2
End If
Case 2 ' calculo de adición inicial de PH
' calcular tiempo maximo de adición inicial a flujo maximo y tiempo
para el pico maximo
Flujo90 = (0.9 * enfria.FlujoMax) / 60 ' kg/s
Qout90 = enfria.U * enfria.A * (Control.SP - enfria.Tin) * Exp(-
enfria.U * enfria.A * (Flujo90 * Cp_AG)) ' kW
Flujo_n_PHmax = (bombaPH.Capacidad / 60000) * tanquePH.Conc * rho_PH
/ MM_PH

' metodo de Newton-Raphson
xsig = 1
Do
xn = xsig
QgenMax = miQgenMax2(xn)
fxn = Qout90 - QgenMax

```

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

```

dfxn = miQgenMax2(xn - 0.5) - miQgenMax2(xn + 0.5)
xsiq = xn - fxn / dfxn
lblControl3(0) = Format(Qout90, "0.0")
lblControl3(1) = Format(QgenMax, "0.0")
lblControl3(2) = Format(QgenMaxTime / 60, "0.00")
lblControl3(3) = Format(xn / 60, "0.00")
DoEvents
Loop Until Abs(xsiq - xn) < 1
If xn > (tanquePH.Vsol_tot * 60000 / bombaPH.Capacidad) Then
  xn = tanquePH.Vsol_tot * 60000 / bombaPH.Capacidad
  QgenMaxTime = 5400
End If

```

```

AddTime = Tiempo + xn
MaxQgenTime = Tiempo + QgenMaxTime

```

```

hscBombaPH = hscBombaPH.Max
pasoActual = 3

```

```

Case 3 ' adición inicial de PH

```

```

  If Tiempo > AddTime Then
    hscBombaPH = 0
    pasoActual = 4
  End If

```

```

Case 4 ' espera a llegar a Qgen maximo

```

```

  If Tiempo > MaxQgenTime Then pasoActual = 5

```

```

Case 5

```

```

  ' adición controlada

```

```

  If Tiempo Mod TIME1 = 0 Then

```

```

    ' calcular el flujo maximo que puedes agregar sin pasarte de

```

Qout90

```

    QgenMax = miQgenMax(flujo_n_PHmax)

```

```

    QgenMin = miQgenMax(0)

```

```

    If QgenMax <= Qout90 Then

```

```

      Adicion = flujo_n_PHmax

```

```

      lblControl3(0) = Format(Qout90, "0.0")

```

```

      lblControl3(1) = Format(QgenMax, "0.0")

```

```

      lblControl3(2) = Format(QgenMaxTime / 60, "0.00")

```

```

      flujoCalc = Adicion * (MM_PH * 60000) / (rho_PH *

```

tanquePH.Conc)

```

      lblControl3(4) = Format(flujoCalc, "0.000")

```

```

    ElseIf QgenMin >= Qout90 Then

```

```

      Adicion = 0

```

```

      lblControl3(0) = Format(Qout90, "0.0")

```

```

      lblControl3(1) = Format(QgenMin, "0.0")

```

```

      lblControl3(2) = Format(QgenMaxTime / 60, "0.00")

```

```

      flujoCalc = Adicion * (MM_PH * 60000) / (rho_PH *

```

tanquePH.Conc)

```

      lblControl3(4) = Format(flujoCalc, "0.000")

```

```

    Else

```

```

      ' Metodo de bisección

```

```

      AdicionMin = 0

```

```

      AdicionMax = flujo_n_PHmax

```

```

      For k = 0 To 11

```

```

        AdicionMed = (AdicionMax + AdicionMin) / 2

```

```

        QgenMax = miQgenMax(AdicionMed)

```

```

        lblControl3(0) = Format(Qout90, "0.0")

```

```

        lblControl3(1) = Format(QgenMax, "0.0")

```

```

        lblControl3(2) = Format(QgenMaxTime / 60, "0.00")

```

```

        flujoCalc = AdicionMed * (MM_PH * 60000) / (rho_PH *

```

tanquePH.Conc)

```

        lblControl3(4) = Format(flujoCalc, "0.000")

```

```

        If Qout90 <= QgenMax Then

```



```

        AdicionMax = AdicionMed
    Else
        AdicionMin = AdicionMed
    End If
    DoEvents
    Next k
    Adicion = (AdicionMax + AdicionMin) / 2
End If
' Actualizar la señal de control de la bomba de PH
hscBombaPH = Int((Adicion / flujo_n_PHmax) * 1000)
End If
If Round(tanquePH.Vsol_falta, 3) = 0 Then
    pasoActual = 6
    hscBombaPH = 0
End If
End If
Case 6 ' etapa de reacción
    If reactor.Avanace > 0.95 Then
        pasoActual = 7
    End If
Case 7 ' Fin de la reacción
    tmrSimulador.Enabled = False
    xlApp.Visible = True
    xlBook.SaveAs App.Path & "\datos " & Format(Now(), "d-mmm-yyyy h-mm")
& " hrs.xls"
End Select
Label1.Caption = pasoActual
lblExplicacion = explicacion(pasoActual)
End If

' Registro de variables en Excel
If Tiempo Mod 5 = 0 Then
    xlSheet.Cells(Int(Tiempo / 5) + 2, 1) = Tiempo / 3600
    xlSheet.Cells(Int(Tiempo / 5) + 2, 2) = tanqueAS.V_adic
    xlSheet.Cells(Int(Tiempo / 5) + 2, 3) = tanqueAF.Vsol_adic
    xlSheet.Cells(Int(Tiempo / 5) + 2, 4) = tanquePH.Vsol_adic
    xlSheet.Cells(Int(Tiempo / 5) + 2, 5) = bombaAS.Flujo
    xlSheet.Cells(Int(Tiempo / 5) + 2, 6) = bombaAF.Flujo
    xlSheet.Cells(Int(Tiempo / 5) + 2, 7) = bombaPH.Flujo
    xlSheet.Cells(Int(Tiempo / 5) + 2, 8) = reactor.n_DE
    xlSheet.Cells(Int(Tiempo / 5) + 2, 9) = reactor.n_OX
    xlSheet.Cells(Int(Tiempo / 5) + 2, 10) = reactor.n_AS
    xlSheet.Cells(Int(Tiempo / 5) + 2, 11) = reactor.n_AE
    xlSheet.Cells(Int(Tiempo / 5) + 2, 12) = reactor.n_AF
    xlSheet.Cells(Int(Tiempo / 5) + 2, 13) = reactor.n_AP
    xlSheet.Cells(Int(Tiempo / 5) + 2, 14) = reactor.n_PH
    xlSheet.Cells(Int(Tiempo / 5) + 2, 15) = reactor.n_AG
    xlSheet.Cells(Int(Tiempo / 5) + 2, 16) = reactor.Vtot
    xlSheet.Cells(Int(Tiempo / 5) + 2, 17) = reactor.Treac
    xlSheet.Cells(Int(Tiempo / 5) + 2, 18) = reactor.IV
    xlSheet.Cells(Int(Tiempo / 5) + 2, 19) = reactor.Avanace
    xlSheet.Cells(Int(Tiempo / 5) + 2, 20) = reactor.Ctot
    xlSheet.Cells(Int(Tiempo / 5) + 2, 21) = reactor.QPH
    xlSheet.Cells(Int(Tiempo / 5) + 2, 22) = reactor.Qgen
    xlSheet.Cells(Int(Tiempo / 5) + 2, 23) = reactor.Qabs
    xlSheet.Cells(Int(Tiempo / 5) + 2, 24) = enfria.Qenf
    xlSheet.Cells(Int(Tiempo / 5) + 2, 25) = enfria.Señal
    xlSheet.Cells(Int(Tiempo / 5) + 2, 26) = enfria.Flujo
End If

Tiempo = Tiempo + 1
ActualizaPantalla
End Sub

```

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

**B. Hoja de trabajo Mathcad del modelo
químico del proceso**

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Hoja de trabajo Mathcad del modelo químico de la etapa de reacción del proceso de epoxidación del aceite de soya

NOTACIÓN: Símbolos utilizados

Sustancias Químicas:

AS: Aceite de soya

AF: Acido fórmico (catalizador)

PH: Peróxido de Hidrógeno

DE: Dobles enlaces (moles)

AE: Aceite de soya epoxidado

AP: Acido per fórmico

AG: Agua

OX: Oxiranos (moles)

Variables y propiedades fisicoquímicas

n: moles (kmol)

m: masa (kg)

V: volumen (m³)

MM: masa molar (kg/kmol)

ρ : densidad (kg/m³)

T: Temperatura (°C)

t: Tiempo (s)

conc: concentración volumétrica (% en volumen)

q: cantidad de calor (kJ)

Qw: potencia calorífica (kW)

Cp: Calor específico (kJ/kg·K)

C: Calor específico (kJ/K)

k: constante cinética

C: Concentración molar (kmol/m³)

IY: Índice de yodos

IO: Índice de oxirano

Orden de producción

| | | | |
|------------------------------------|--------------|------|-----------------------|
| Carga de aceite de soya | m_AS = 11186 | (kg) | (Valor promedio real) |
| Índice de yodos del aceite de soya | IY = 131 | | (Valor promedio real) |

Condiciones de operación

| | | |
|------------------------------------------------|----------------|-------------------|
| Temperatura de reacción | T_reac = 60 | (°C) |
| Temperatura de almacenamiento de reactivos | T_alm = 20 | (°C) |
| Concentración volumétrica del catalizador (AF) | conc_AF = 0.95 | |
| Porcentaje de catalizador respecto a los DE | %_AF = 0.1517 | (kmol AF/kmol DE) |
| Concentración volumétrica del PH en agua | conc_PH = 0.7 | |
| Porcentaje de PH total respecto a los DE | %_PH = 1.3775 | (kmol PH/kmol DE) |

Especificaciones del producto

| | |
|------------------------------------------------------------|--------------|
| Índice de oxirano (% de oxígeno de oxirano en peso) MINIMO | IO_min = 6.9 |
| Índice de yodos MAXIMO | IY_max = 2.0 |

Propiedades fisico-químicas de las sustancias

Masas moleculares (kg/kmol)

$$MM_{PH} = 34$$

$$MM_{AG} = 18$$

$$MM_{AF} = 46$$

$$MM_{AP} = 62$$

$$MM_{AS} = 872 \quad (\text{valor típico})$$

$$MM_{AE} = MM_{AS}(1 + 0.07) \quad MM_{AE} = 933.04$$

Densidades de sustancias puras y soluciones (valores validos entre 15 y 75°C) (kg/m³)

$$\rho_{AS}(T) = 920 - 0.6(T - 15)$$

$$\rho_{AS}(T_{alm}) = 917$$

$$\rho_{AE}(T) = 999.33 - 0.633(T - 15)$$

$$\rho_{AE}(T_{alm}) = 996.165$$

$$\rho_{PH}(T) = 1470 - 1.2 \cdot T$$

$$\rho_{PH}(T_{alm}) = 1446$$

$$\rho_{AG}(T) = 1000 - 0.337 \cdot T$$

$$\rho_{AG}(T_{alm}) = 993.26$$

$$\rho_{AF}(T) = 1225$$

$$\rho_{AF}(T_{alm}) = 1225$$

$$\rho_{AP}(T) = \rho_{AF}(T)$$

$$\rho_{AP}(T_{alm}) = 1225$$

NOTA: La densidad del AP se supuso igual al AF por falta de datos disponibles.

Densidad de las soluciones de PH y AF

$$\rho_{PH_sol}(T) = \text{conc}_{PH} \cdot \rho_{PH}(T) + (1 - \text{conc}_{PH}) \cdot \rho_{AG}(T) \quad \rho_{PH_sol}(T_{alm}) = 1310.178$$

$$\rho_{AF_sol}(T) = \rho_{AF}(T) \cdot \text{conc}_{AF} + \rho_{AG}(T) \cdot (1 - \text{conc}_{AF}) \quad \rho_{AF_sol}(T_{alm}) = 1213.413$$

Calor específico promedio entre 20 y 60 °C (kJ/kg·K)

$$Cp_{AS} = 2.093$$

$$Cp_{AF} = 2.2$$

$$Cp_{AG} = 4.187$$

$$Cp_{PH} = 2.62$$

Calor específico de la solución de PH

$$Cp_{PH_sol} = Cp_{PH} \cdot \text{conc}_{PH} + Cp_{AG} \cdot (1 - \text{conc}_{PH})$$

$$Cp_{PH_sol} = 3.09$$

Calculo de numero de moles, masas y volumenes de reactivos necesarios

Aceite de Soya:

$$\text{Volumen a T de almacenamiento} \quad V_{AS} = \frac{m_{AS}}{\rho_{AS}(T_{alm})} \quad V_{AS} = 12.198 \quad (m^3)$$

$$\text{Moles de DE equivalentes} \quad n_{DE_ini} = \frac{m_{AS} \cdot IY}{25381} \quad n_{DE_ini} = 57.735 \quad (kmol)$$

Catalizador (Acido Fórmico):

$$\text{Moles requeridos:} \quad n_{AF} = n_{DE_ini} \cdot \%_{AF} \quad n_{AF} = 8.758 \quad (kmol)$$

$$\text{Masa equivalente (puro):} \quad m_{AF} = n_{AF} \cdot MM_{AF} \quad m_{AF} = 402.885 \quad (kg)$$

$$\text{Volumen equivalente (puro):} \quad V_{AF} = \frac{m_{AF}}{\rho_{AF}(T_{alm})} \quad V_{AF} = 0.329 \quad (m^3)$$

$$\text{Volumen equivalente (solución):} \quad V_{AF_sol} = \frac{V_{AF}}{conc_{AF}} \quad V_{AF_sol} = 0.346 \quad (m^3)$$

$$\text{Masa equivalente (solución):} \quad m_{AF_sol} = V_{AF_sol} \cdot \rho_{AF_sol}(T_{alm})$$

$$m_{AF_sol} = 420.078 \quad (kg)$$

Peróxido de Hidrógeno:

$$\text{Moles} \quad n_{PH_tot} = n_{DE_ini} \cdot \%_{PH} \quad n_{PH_tot} = 79.53 \quad (kmol)$$

$$\text{Masa (puro)} \quad m_{PH_tot} = n_{PH_tot} \cdot MM_{PH} \quad m_{PH_tot} = 2704.008 \quad (kg)$$

$$\text{Volumen (puro)} \quad V_{PH_tot} = \frac{m_{PH_tot}}{\rho_{PH}(T_{alm})} \quad V_{PH_tot} = 1.87 \quad (m^3)$$

$$\text{Volumen (solución)} \quad V_{PH_tot_sol} = \frac{V_{PH_tot}}{conc_{PH}} \quad V_{PH_tot_sol} = 2.671 \quad (m^3)$$

$$\text{Masa (solución)} \quad m_{PH_tot_sol} = V_{PH_tot_sol} \cdot \rho_{PH_sol}(T_{alm})$$

$$m_{PH_tot_sol} = 3500.031 \quad (kg)$$

Agua

$$\text{En el catalizador} \quad V_{AG_AF} = V_{AF_sol} - V_{AF}$$

$$V_{AG_AF} = 0.017 \quad (m^3)$$

$$\text{Moles iniciales en el reactor} \quad n_{AG_ini} = \frac{V_{AG_AF} \cdot \rho_{AG}(T_{alm})}{MM_{AG}}$$

$$n_{AG_ini} = 0.955 \quad (kmol)$$

Resumen: Masa y volumen de reactantes

| | (kg) | (litros) |
|-----------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| Aceite de soya | $m_{AS} = 11186$ | $V_{AS-1000} = 12198.473$ |
| Solución de catalizador (ácido fórmico) | $m_{AF_sol} = 420.078$ | $V_{AF_sol-1000} = 346.195$ |
| Total de Peróxido de Hidrógeno | $m_{PH_tot_sol} = 3500.031$ | $V_{PH_tot_sol-1000} = 2671.416$ |

Otros cálculos:

Volumen total al inicio de la reacción, volumen agregado y volumen final antes de la reacción de (se están despreciando los cambios de densidad, pero es una buena aproximación):

$$V_{ini} = V_{AS} + V_{AF_sol} \quad V_{ini} = 12.545 \quad (m^3)$$

$$V_{add} = V_{PH_tot_sol} \quad V_{add} = 2.671 \quad (m^3)$$

$$V_{tot} = V_{ini} + V_{add} \quad V_{tot} = 15.216 \quad (m^3)$$

Moles iniciales:

$$n_{AF_ini} = n_{AF}$$

$$n_{AF_ini} = 8.758 \quad (\text{kmol})$$

$$n_{DE_ini} = 57.735 \quad (\text{kmol})$$

$$n_{AG_ini} = 0.955 \quad (\text{kmol})$$

Moles de dobles enlaces equivalentes por mol de AS:

$$\text{equivalentes} = \frac{n_{DE_ini}}{\frac{m_{AS}}{MM_{AS}}} \quad \text{equivalentes} = 4.501$$

Masa de agua en el reactor al inicio de la reacción:

$$m_{AG_ini} = n_{AG_ini} \cdot MM_{AG} \quad m_{AG_ini} = 17.193 \quad (\text{kg})$$

Función de adición de peróxido de hidrógeno en el tiempo

Función de adición:
$$fadd(t) = \frac{n_{AF_ini}}{\tau} \cdot \exp\left(\frac{t}{\tau}\right)$$

Función acumulativa de adición:
$$add(t) = \int fadd(t) dt \quad add(t) = n_{AF_ini} \cdot \exp\left(\frac{t}{\tau}\right)$$

Se debe cumplir que:
$$add(t_2 - t_1) = n_{PH_tot} - n_{AF_ini}$$

donde:

Tiempo de adición para iniciar la reacción $t_1 = 6-60$ (s)

Tiempo total de adición $t_2 = 14-3600$ (s)

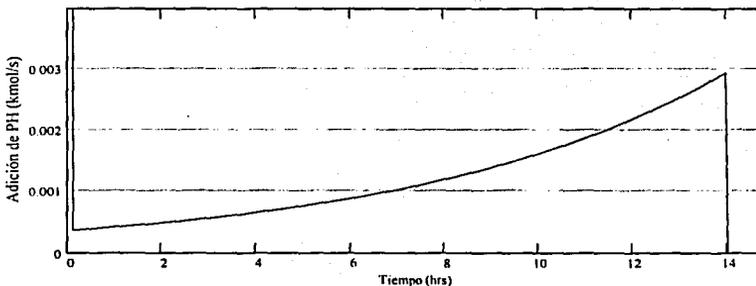
de aquí se obtiene que:

$$\tau = \frac{t_2 - t_1}{\ln\left(\frac{n_{PH_tot} - n_{AF_ini}}{n_{AF_ini}}\right)} \quad \tau = 23948.954 \text{ (s)}$$

Modelo para la adición de PH (kmol/s):

$$n_{PH_adición}(t) = \begin{cases} \frac{n_{AF_ini}}{t_1} & \text{if } 0 \leq t \leq t_1 & \dots \text{ 1. Iniciación de la reacción} \\ \frac{n_{AF_ini}}{\tau} \cdot \exp\left(\frac{t-t_1}{\tau}\right) & \text{if } t_1 < t \leq t_2 & \dots \text{ 2. Adición controlada} \\ 0 & \text{otherwise} & \dots \text{ 3. Fin de la adición} \end{cases}$$

Rango de tiempo a graficar: $t_{fin} = 30-3600$ $t = 0, \frac{t_{fin}}{1000}, t_{fin}$



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Modelo químico:

Orden de la reacción respecto a DE $\alpha = 1$

$$r_1 = \frac{MM_{PH} \cdot \rho_{AG}(T_{reac})}{MM_{AG} \cdot \rho_{PH}(T_{reac})} \cdot \left(\frac{1}{conc_{PH}} - 1 \right) \quad r_1 = 0.567 \quad (\text{moles de agua por moles de PH adicionado})$$

$$r_2 = \frac{MM_{PH}}{\rho_{PH}(T_{reac}) \cdot conc_{PH}} \quad r_2 = 0.035 \quad (\text{volumen de solución de PH por mol de PH})$$

Constantes cinéticas (ajustadas por iteración) [m3/(kmol·s)]:

$$k_2 = 0.00002594 \cdot 4.46 \quad \text{Constante cinética de la reacción de formación de AP} \quad k_2 \cdot 10^6 = 115.692$$

$$k_1 = 2 \cdot k_2 \quad \text{Constante cinética de la reacción de formación de OX} \quad k_1 \cdot 10^6 = 231.385$$

$$\text{Moles iniciales de AF} \quad n_{AF_ini} = 8.758 \quad (\text{kmol})$$

$$\text{Moles iniciales de DE} \quad n_{DE_ini} = 57.735 \quad (\text{kmol})$$

Sistema de ecuaciones diferenciales para la cinética química de la reacción de epoxidación:

$$D3(t, x) = \begin{bmatrix} \frac{k_1}{x_4} \cdot x_1 \cdot (n_{AF_ini} - x_0) - k_2 \cdot x_0 \cdot \left(\frac{n_{DE_ini} - x_2}{x_4} \right)^\alpha & \dots x_0 = \text{moles de AP } (n_{AP}) \\ n_{PH_adición}(t) - \frac{k_1}{x_4} \cdot x_1 \cdot (n_{AF_ini} - x_0) & \dots x_1 = \text{moles de PH } (n_{PH}) \\ k_2 \cdot x_0 \cdot \left(\frac{n_{DE_ini} - x_2}{x_4} \right)^\alpha & \dots x_2 = \text{moles de OX } (n_{OX}) \\ n_{PH_adición}(t) \cdot r_1 + \frac{k_1}{x_4} \cdot x_1 \cdot (n_{AF_ini} - x_0) & \dots x_3 = \text{moles de AG } (n_{AG}) \\ n_{PH_adición}(t) \cdot r_2 & \dots x_4 = \text{Volumen total} \end{bmatrix}$$

Las condiciones iniciales son:

$$x = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ n_{AG_ini} \\ V_ini \end{pmatrix} \quad x = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0.955 \\ 12.545 \end{pmatrix} \quad \begin{matrix} (\text{kmol de AP}) \\ (\text{kmol de PH}) \\ (\text{kmol de OX}) \\ (\text{kmol de AG}) \\ (m^3) \end{matrix}$$

Solución mediante el algoritmo Runge-Kutta de 4o. orden:

$$Z = \text{rkfixed}(x, 0, t_{fin}, 1000, D3)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Vectores de resultados:

$$T = Z \langle 0 \rangle$$

$$n_{OX} = Z \langle 3 \rangle$$

$$n_{AP} = Z \langle 1 \rangle$$

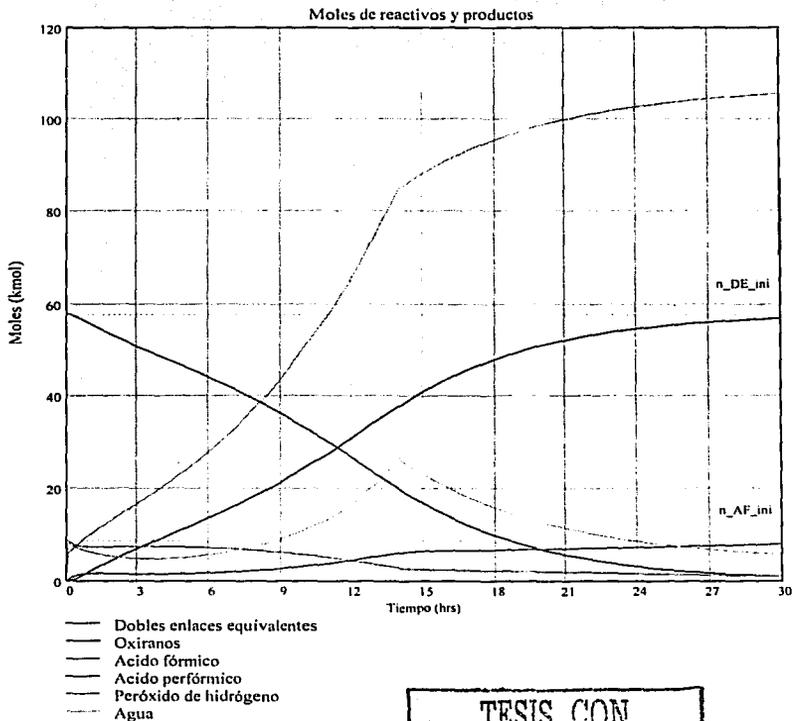
$$n_{DE} = n_{DE_ini} - n_{OX}$$

$$n_{AF} = n_{AF_ini} - n_{AP}$$

$$n_{AG} = Z \langle 4 \rangle$$

$$n_{PH} = Z \langle 2 \rangle$$

$$V = Z \langle 5 \rangle$$



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Interpolación del vector de resultados para obtener curvas suaves:

$$\begin{aligned}
 SP1 &= \text{lspline}(T, n_DE) & n_DE_interp(t) &= \text{interp}(SP1, T, n_DE, t) \\
 SP2 &= \text{lspline}(T, n_OX) & n_OX_interp(t) &= \text{interp}(SP2, T, n_OX, t) \\
 SP3 &= \text{lspline}(T, n_AF) & n_AF_interp(t) &= \text{interp}(SP3, T, n_AF, t) \\
 SP4 &= \text{lspline}(T, n_AP) & n_AP_interp(t) &= \text{interp}(SP4, T, n_AP, t) \\
 SP5 &= \text{lspline}(T, n_PH) & n_PH_interp(t) &= \text{interp}(SP5, T, n_PH, t) \\
 SP6 &= \text{lspline}(T, n_AG) & n_AG_interp(t) &= \text{interp}(SP6, T, n_AG, t) \\
 SP7 &= \text{lspline}(T, V) & V_interp(t) &= \text{interp}(SP7, T, V, t)
 \end{aligned}$$

Indice de yodos $IY(t) = \frac{n_DE_interp(t) \cdot 25381}{m_AS}$

Tiempo para lograr las especificaciones:

$$IY_max = 2 \quad guess_IY = 30 \times 3600$$

Given

$$IY(guess_IY) = IY_max$$

$$t_reac_IY = \text{Find}(guess_IY)$$

$$\frac{t_reac_IY}{3600} = 29.986 \quad (\text{hrs})$$

Nota: Este último valor fue utilizado en la iteración para ajustar la constante cinética k2

Otros cálculos:

Concentraciones molares en el reactor (kmol/kg):

$$\begin{aligned}
 C_PH(t) &= \frac{n_PH_interp(t)}{V_interp(t)} & C_AF(t) &= \frac{n_AF_interp(t)}{V_interp(t)} & C_DE(t) &= \frac{n_DE_interp(t)}{V_interp(t)} \\
 C_AG(t) &= \frac{n_AG_interp(t)}{V_interp(t)} & C_AP(t) &= \frac{n_AP_interp(t)}{V_interp(t)} & C_OX(t) &= \frac{n_OX_interp(t)}{V_interp(t)}
 \end{aligned}$$

Masa de cada compuesto en el reactor:

$$masa_AS(t) = \frac{n_DE_interp(t)}{\text{equivalentes}} \cdot MM_AS$$

$$masa_AE(t) = \frac{n_OX_interp(t)}{\text{equivalentes}} \cdot MM_AE$$

$$masa_PH(t) = n_PH_interp(t) \cdot MM_PH$$

$$masa_AG(t) = n_AG_interp(t) \cdot MM_AG$$

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

$$\text{masa_AF}(t) = n_{\text{AF_interp}}(t) \cdot \text{MM_AF}$$

$$\text{masa_AP}(t) = n_{\text{AP_interp}}(t) \cdot \text{MM_AP}$$

Volumenes a la temperatura de reacción (60°C):

$$V_{\text{AS}}(t) = \frac{\text{masa_AS}(t)}{\rho_{\text{AS}}(T_{\text{reac}})}$$

$$V_{\text{AE}}(t) = \frac{\text{masa_AE}(t)}{\rho_{\text{AE}}(T_{\text{reac}})}$$

$$V_{\text{PH}}(t) = \frac{\text{masa_PH}(t)}{\rho_{\text{PH}}(T_{\text{reac}})}$$

$$V_{\text{AG}}(t) = \frac{\text{masa_AG}(t)}{\rho_{\text{AG}}(T_{\text{reac}})}$$

$$V_{\text{AF}}(t) = \frac{\text{masa_AF}(t)}{\rho_{\text{AF}}(T_{\text{reac}})}$$

$$V_{\text{AP}}(t) = \frac{\text{masa_AP}(t)}{\rho_{\text{AP}}(T_{\text{reac}})}$$

Volumen total: $V_{\text{tot}}(t) = V_{\text{AS}}(t) + V_{\text{AE}}(t) + V_{\text{PH}}(t) + V_{\text{AG}}(t) + V_{\text{AF}}(t) + V_{\text{AP}}(t)$

Cálculos termodinámicos

Temperatura inicial de la masa reactante y de los reactivos $T_{\text{ini}} = 20$ (°C)

Calor molar de la reacción de epoxidación $\Delta H_{\text{rxn}} = 297300$ (kJ/kmol)

Calor total liberado $q(t) = \Delta H_{\text{rxn}} \cdot n_{\text{OX_interp}}(t)$ (kJ)

Al término del tiempo de reacción se han liberado $q(t_{\text{reac_fY}}) = 1.69 \times 10^7$ (kJ)

Cantidad de calor requerido para elevar la temperatura de la masa reactante hasta la temperatura de reacción (se consideran los 6 porrones de 70 kg para iniciar la reacción):

$$C_{\text{ini}} = C_{\text{p_AS}} \cdot m_{\text{AS}} + C_{\text{p_AF}} \cdot m_{\text{AF}} + C_{\text{p_AG}} \cdot m_{\text{AG_ini}} + C_{\text{p_PH_sol}} \cdot 6 \cdot 70$$

Capacidad calorífica al inicio de la reacción: $C_{\text{ini}} = 25668.474$ (kJ/K)

$$q_{\text{ini}} = C_{\text{ini}} \cdot (60 - T_{\text{ini}}) \quad q_{\text{ini}} = 1.027 \times 10^6 \quad (\text{kJ})$$

Tiempo para llegar a la temperatura de reacción

$$\text{guess_t} = 1.3600 \quad \text{Given} \quad q(\text{guess_t}) = q_{\text{ini}} \quad t_{\text{q_ini}} = \text{Find}(\text{guess_t})$$

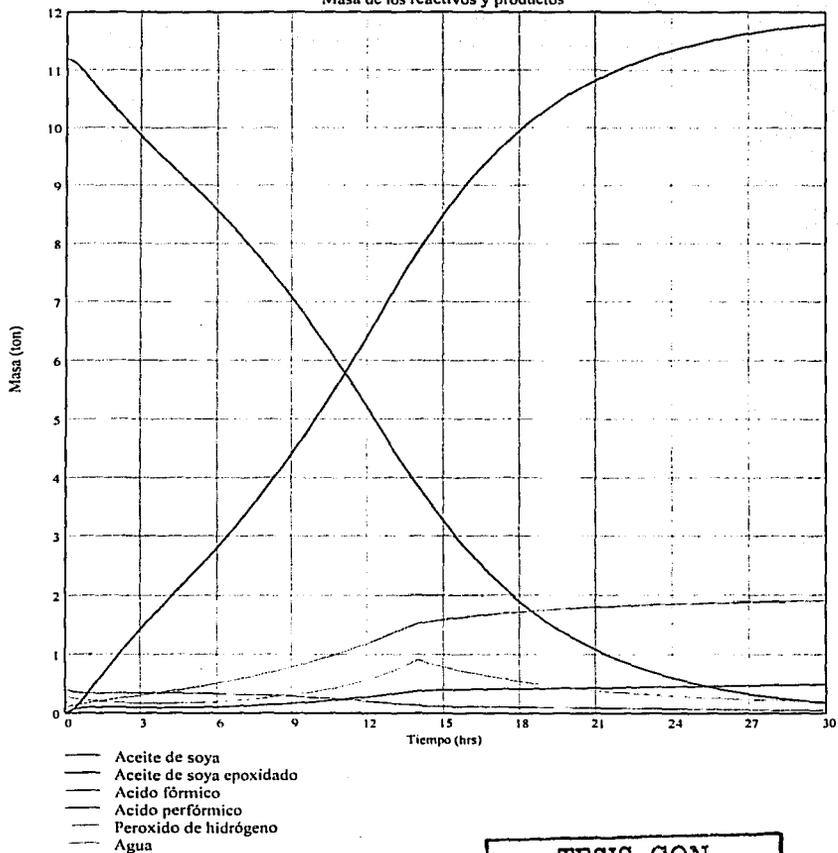
$$\frac{t_{\text{q_ini}}}{60} = 94.871 \quad (\text{minutos})$$

Potencia calorífica generada por la reacción: $Q_w = \Delta H_{\text{rxn}} \frac{d}{dt} n_{\text{OX}}$

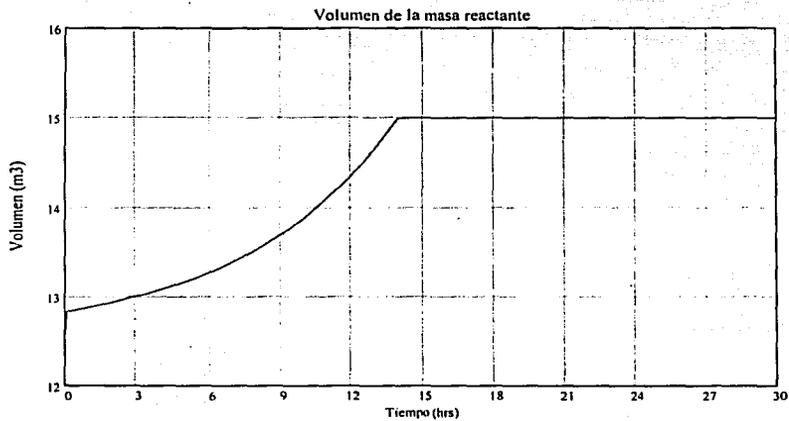
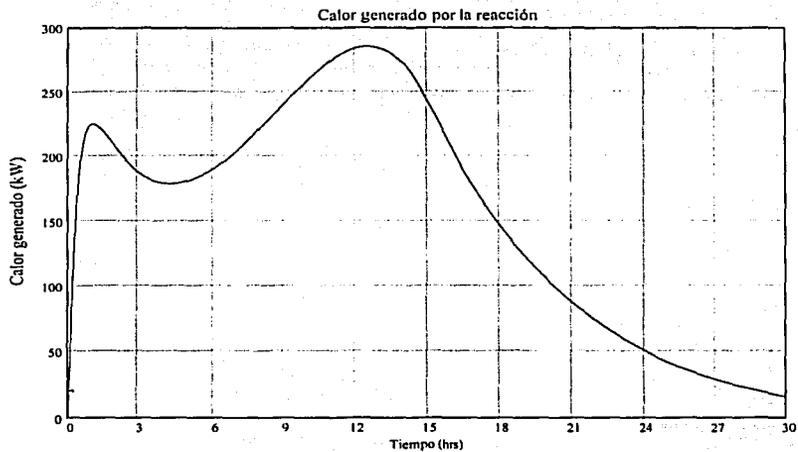
$$Q_{w_gen}(t) = \Delta H_{\text{rxn}} \cdot \left[k2 \cdot n_{\text{AP_interp}}(t) \cdot \left(\frac{n_{\text{DE_ini}} - n_{\text{OX_interp}}(t)}{V_{\text{interp}}(t)} \right)^u \right] \quad (\text{kW})$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Masa de los reactivos y productos



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN