



JOCYTEC

Jóvenes en la Ciencia y la Tecnología

Revista de divulgación científica y tecnológica multidisciplinaria



Enero-Junio 2024

Facultad de Ciencias Básicas, Ingeniería y Tecnología

No. 01 - Año. 01

ISSN



Información legal

JOCYTEC, Año 1, número 1, enero-junio 2024, es una publicación semestral, editada por la Universidad Autónoma de Tlaxcala en coordinación con la Facultad de Ciencias Básicas, Ingeniería y Tecnología, Calzada Apizaquito S/N, Apizaco, Tlaxcala, C.P. 90300, Tel. 2414170249, <https://ingenieria.uatx.mx/revistas3.html>, jocytec.editor@uatx.mx, Editor responsable: Dra. Shirley Carro Sánchez, Reserva de Derechos al Uso Exclusivo No. 04-2024-061312031700-102, ISSN: en trámite, ambos otorgados por el Instituto Nacional del Derecho de Autor. Responsable de la última actualización de este número: Universidad Autónoma de Tlaxcala a través de la Facultad de Ciencias Básicas, Ingeniería y Tecnología, Calzada Apizaquito S/N, Apizaco, Tlaxcala, C.P. 90300, México. Tel. 2414170249, Dra. Shirley Carro Sánchez. Fecha de última modificación, 24 de junio de 2024.

La responsabilidad de los textos publicados en la revista JOCYTEC recae exclusivamente en los autores y su contenido no refleja necesariamente el criterio de la Institución. Se autoriza la reproducción total o parcial de los textos aquí publicados siempre y cuando se cite la fuente completa y la dirección electrónica de la publicación.

Revista:
JOCYTEC

Año 1, No. 1
2024 México

Alcance

Revista “JOCYTEC, jóvenes en la ciencia y la tecnología. Revista de divulgación científica y tecnológica multidisciplinaria” es una publicación semestral (Enero-Junio y Julio-Diciembre) de acceso abierto sobre investigación y tecnología multidisciplinarias, relacionada con las Ingenierías y Ciencias Básicas. El objetivo de la revista es ofrecer un espacio en el que se presenten investigaciones científicas y/o tecnológicas llevadas a cabo por estudiantes de licenciatura en conjunto con profesionistas, con el fin de promover el desarrollo científico y tecnológico del país. Se publican revisiones, artículos de investigación original, reportes de investigación corta o de desarrollo tecnológico, en todas las áreas de la Ingeniería. Los artículos pueden ser escritos ya sea en español o en inglés, con título, resumen y palabras clave en ambos idiomas y deberán ser inéditos y no está postulados simultáneamente en otras revistas u órganos editoriales

**Revista:
JOCYTEC**

**Año 1, No. 1
2024 México**

JOCYTEC
Año 1, No. 1
Enero-junio 2024
CONTENIDO

ESTUDIO ECONÓMICO DE LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO Y RECUPERACIÓN DE METALES EN PILAS ALCALINAS Y BATERÍAS DE ION-LITIO USADAS.	1
ECONOMICAL STUDY OF HYDROGEN PRODUCTION AND METAL RECOVERY IN SPENT ALKALINE CELLS AND LITHIUM-ION BATTERIES José Antonio Guevara-García, Maritza Morales Pizarro, Beatriz Morales Chamorro, Yecenia Moreno Macias, Jessica Hernández Cortés.	
DISPOSITIVOS PARA RELEVO (ALIVIO) DE PRESIÓN.	11
PRESSURE RELIEF DEVICES. Ana Lilia de Felipe-Vargas.	
LADRILLOS MÁS, LADRILLOS MENOS: UN MODELO MATEMÁTICO DE LOS MUROS ONDULADOS DE IPSWICH .	16
GIVE OR TAKE A FEW BRICKS: A MATHEMATICAL MODEL OF THE WAVY WALLS OF IPSWICH Ailin Desireé Valencia-Santos, Vanessa Carrasco-Rodríguez, Eduardo López-López, Araceli López-y López	
SIMULADOR DE POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN CON LENGUAJE PYTHON.	22
SIMULATOR FOR SUSPENSION POLYMERIZATION USING PYTHON. Emilia Martínez-Lara, Juan Roberto De la Torre Escareño, Shirley Carro	
DISEÑO POR SIMULACIÓN DE UN SISTEMA DE DESTILACIÓN EXTRACTIVA CONVENCIONAL PARA LA DESHIDRATACIÓN DE ETANOL UTILIZANDO UNISIM DESIGN.	32
SIMULATION DESIGN OF AN CONVENTIONAL EXTRACTIVE DISTILLATION SYSTEM FOR ETHANOL DEHYDRATION USING UNISIM DESIGN. Josué Misael Pérez-Lozada, Elsa Hynmar Fernández-Martínez	

Revista:
JOCYTEC

Año 1, No. 1
2024 México

ESTUDIO ECONÓMICO DE LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO Y RECUPERACIÓN DE METALES EN PILAS ALCALINAS Y BATERÍAS DE ION-LITIO USADAS

ECONOMICAL STUDY OF HYDROGEN PRODUCTION AND METAL RECOVERY IN SPENT ALKALINE CELLS AND LITHIUM-ION BATTERIES

José Antonio Guevara-García, Maritza Morales Pizarro, Beatriz Morales Chamorro, Yecenia Moreno Macias, Jessica Hernández Cortés.

Laboratorio de Investigación en Bioinorgánica y Biotecnología (LIByB), Facultad de Ciencias Básicas, Ingeniería y Tecnología. Universidad Autónoma de Tlaxcala. Carr. A Apizaquito S/N, Apizaco, Tlaxcala. México.

*Email: jaguevarag@garzas.uatx.mx.

Recibido: 22 de septiembre de 2023

Aceptado: 30 de diciembre de 2023

RESUMEN

En este artículo se presenta un estudio económico en base a los resultados en la línea de investigación sobre pilas y baterías usadas que se desarrolla en nuestro grupo de investigación. El objetivo ha sido generar tecnologías de aprovechamiento de estos residuos para producir valor agregado que haga atractivo su reciclado y evitar su disposición final en vertederos en México, generar estadísticas con información relevante sobre las prácticas de uso que aporten elementos para innovar tecnologías y gestionar políticas nacionales al respecto, y aportar proyecciones económicas que faciliten la toma de decisiones e incentiven la inversión en plantas de reciclado de estos residuos. Los resultados obtenidos señalan que existe una sub-utilización de las pilas primarias, las cuales se desechan con cerca del 50% de energía residual, misma que puede ser aprovechada para transformarse en un vector energético, como en el caso del hidrógeno, y que puede ser parte de una primera etapa de un proceso de reciclado, con lo cual se evitaría su impacto ambiental. Si, además, el proceso incluye la recuperación de metales, se tiene el potencial de generar grandes beneficios económicos, sobre todo en el caso de las baterías de ion-Li, con un alto contenido de cobalto. En este sentido, la conclusión más importante de esta investigación es la urgente necesidad que tiene nuestro país de aprovechar los residuos generados por todos los dispositivos portátiles de reserva de energía, de tecnologías anteriores y emergentes, en plantas industriales con tecnología nacional, que, además de los beneficios económicos, eviten seguir impactando al medio ambiente con metales pesados provenientes de estas fuentes.

Palabras Clave: pilas y baterías, ion-Li, hidrógeno, economía.

ABSTRACT

This article presents an economic study based on the results of the line of research on used cells and batteries that is developed in our research group. The objective has been to generate technologies for using this waste to produce added value that makes its recycling attractive and

avoids its final disposal in landfills in Mexico, generating statistics with relevant information on use practices that provide elements to innovate technologies and manage national policies, and provide economic projections that facilitate decision-making and encourage investment in recycling plants for this type of residue. The results obtained indicate that there is an underutilization of primary batteries, which are discarded with about 50% of residual energy, which can be used to produce an energy vector, as in the case of hydrogen, and that can be part of a first stage of a recycling process, thereby avoiding its environmental impact. If, in addition, the process includes the recovery of metals, it has the potential to generate great economic benefits, especially in the case of Li-ion batteries, with a high cobalt content. In this sense, the most important conclusion of this research is the urgent need for our country to take advantage of the waste generated by all portable energy reserve devices, of old and emerging technologies, in industrial plants with national technology, which, in addition of the economic benefits, avoid continuing impacting the environment with heavy metals from this source.

Keywords: cells and batteries, Li-ion, hydrogen, economics.

1. INTRODUCCIÓN

Nos encontramos en una situación mundial en donde la alta demanda de aparatos electrónicos portátiles es cada vez mayor, con ello aumenta la cantidad requerida de pilas y baterías como fuente de alimentación en estos dispositivos, y se incrementa el impacto ambiental por los residuos generados, debido a que la frecuencia de reemplazo del dispositivo, pila o batería es muy alta.

En 2020, se vendieron en la Unión Europea (UE) 229,000 toneladas de baterías portátiles. Ese mismo año, se acopiaron para su reciclaje 99,000 toneladas de pilas portátiles usadas, esta cifra representa cerca de la mitad (47%); mientras que de 2009 a 2020, la cantidad recogida representó casi la mitad (Eurostat, 2023). Este logro se debe a la Directiva sobre Pilas (Directiva 2006/66/CE sobre pilas y acumuladores portátiles) que busca minimizar el impacto negativo de las pilas y acumuladores en el medio ambiente, y que mandata que los residuos de pilas y acumuladores deben recogerse y reciclarse; se debe lograr una alta tasa de recolección y reciclaje para garantizar un alto nivel de protección ambiental y recuperación de materiales. Se proyecta que el mercado mundial de baterías alcalinas crecerá de \$7.76 mil millones de USD en 2021 a \$ 10.86 mil millones de USD en 2028 a una tasa compuesta anual del 4.9% en el período de 2021 a 2028 (Fortune, 2023). A pesar del impacto global de la COVID-19, este mercado prácticamente no se contrajo, al contrario, observó un repentino aumento.

En cuanto a los residuos generados, en 2021, había aproximadamente 63,000 toneladas métricas de chatarra de baterías disponibles para reciclaje en Europa, y se prevé que esta cifra aumente continuamente a lo largo de la década, hasta superar las 260,000 toneladas en 2030. La chatarra de baterías para reciclaje tiene dos fuentes principales: las baterías que llegan al final de su vida útil y los desechos de las fábricas de baterías (Statística, 2023).

Un promedio de ocho pilas alcalinas desechables es consumido por persona al año en los Estados Unidos (EUA) de acuerdo con la USEPA. Con una población de aproximadamente 305 millones de personas, esto se traduce en un estimado de 2,440 millones de pilas utilizadas y eliminadas (Krekeler *et al.*, 2012).

En México una de las principales preocupaciones es la contaminación ambiental producida por la eliminación de pilas y baterías usadas; esto se debe al rápido crecimiento de la demanda de los equipos electrónicos portátiles que las utilizan como fuentes de energía y dado que en México no existe reciclaje de estos residuos, estos se confinan en los rellenos sanitarios en cantidades de cientos de toneladas al año (Guevara García & Montiel Corona, 2012).

Guevara-García y Montiel-Corona (2012) determinaron el voltaje residual de 700 pilas de tipo "AA" seleccionadas al azar de las cuatro marcas de mayor incidencia después de una campaña de recolección de pilas usadas. Sus resultados mostraron que el 36 % de las pilas tuvieron un voltaje residual en el intervalo de 1.2-1.4 V, mientras que 70 % de las pilas tuvo voltajes mayores de 1.0 V, observándose desperdicio de energía en estos dispositivos. Un cálculo aproximado señala que en México se comercializan todos los años alrededor de 420 millones de pilas solo de tipo "AA" (Guevara-García & Montiel-Corona, 2014), de las cuales 189 millones contendrían la energía residual suficiente disponible para otras aplicaciones. La recuperación de la energía residual de las pilas y baterías usadas no se ha tenido en cuenta hasta ahora (Toro *et al.*, 2023), y podría ser económicamente atractivo.

Por otro lado, las baterías de iones de litio (BIL) se han vuelto omnipresentes en la sociedad moderna con una aplicación generalizada en dispositivos electrónicos, vehículos eléctricos y almacenamiento en red a gran escala. Las proyecciones de crecimiento para este mercado no muestran signos de desaceleración, y muchas industrias, particularmente la de movilidad eléctrica, aprovechan el bajo costo, la alta confiabilidad y densidad de energía de estas baterías. A pesar de los beneficios que aportan, el uso cada vez mayor de baterías de iones de litio conducirá inevitablemente a cantidades sustanciales de desechos de baterías. Actualmente se está desarrollando una nueva industria en torno a la recuperación de minerales valiosos de baterías de iones de litio gastadas. Aunque todavía está en su infancia, se prevé que el mercado del reciclaje de baterías experimente un crecimiento considerable durante la próxima década (Statística, 2023).

El valor de mercado del reciclaje de baterías de iones de litio en todo el mundo se estimó en 6,500 millones de USD en 2022. Se prevé que esta cifra crezca con una tasa de crecimiento anual compuesta (CAGR) de más del 20 por ciento en la próxima década, alcanzando los 35,100 millones de USD en 2031 (Statística, 2023). Las Baterías de Ion-Litio gastadas que terminan en tiraderos o simplemente son tiradas de manera irresponsable, son causantes de la contaminación por Co y Li del suelo y de los cuerpos de agua subterránea, ya que cuando llueve sus componentes son lixiviados. Además, la gran demanda de baterías de Ion-Litio traerá consigo el agotamiento de Li y Co, dos recursos no renovables (Parra Degante *et al.*, 2022).

Por otro lado, el hidrógeno puede jugar un papel crucial dentro de una estrategia global de energía sostenible a nivel mundial para cumplir con el doble desafío del cambio climático y la disminución de los recursos de petróleo, ya que es tanto un combustible transportable y un almacenamiento de energía a largo plazo en las principales redes eléctricas y otros sistemas de suministro de energía estacionaria (Montiel Corona *et al.*, 2009; Falcone *et al.*, 2021). La electrólisis del agua es una tecnología muy importante para una producción de hidrógeno a gran escala. Este proceso se propone como parte inicial del reciclado, lo que aunado a la recuperación de metales y producción de materia prima, puede conducir al manejo sustentable de este recurso, y ayudar a evitar que se agoten las reservas de metales como manganeso (Mn) y Li (Guevara-García *et al.*, 2013). Además, este proceso de reciclado integral impulsaría la creación de empresas y la generación de fuentes de trabajo, y evitaría el impacto ambiental de los metales tóxicos en los rellenos.

En México existen argumentos que han evitado el reciclado de pilas, tales como un supuesto balance económico negativo, es decir, las plantas industriales para el reciclado de las pilas no son económicamente viables (Román Moguel, 2008; Parraguirre Cuéllar *et al.*, 2019). Pero existen nuevas consideraciones que cambiaran esta situación, tales como: 1) el incremento en su producción y consumo; 2) la aparición de nuevas tecnologías donde incorporan metales con mejor cotización como el Co y Li; la demanda de materia prima de los productores de pilas, como el dióxido de manganeso electrolítico (DME) y el hidróxido de litio (HL), que en pocos años sobrepasara la producción y las reservas, por lo que se incrementara su precio considerablemente (Wang *et al.*, 2014); 3) el costo ambiental, aquí abordado como la emisión de CO₂-eq que se estima puede evitarse al recuperar metales de residuos y no de la minería.

Este trabajo compila datos experimentales y la proyección económica como evidencia para ayudar a reevaluar proyectos de plantas industriales para el reciclado de las pilas y baterías usadas. Uno de los objetivos de este trabajo es de establecer la cantidad de energía residual en las pilas usadas y de hacer la proyección económica del uso de esta energía en estos residuos con respecto a su posible aplicación en una planta industrial de reciclado.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1. Valorización económica de pilas alcalinas usadas

Nuestro grupo de investigación reportó la obtención de hidrógeno por electrólisis de agua utilizando la energía residual de las pilas usadas tipo “AA” (Guevara-García *et al.*, 2013; Morales Chamorro, 2015), como etapa inicial de una posible planta de reciclado. Los resultados mostraron un promedio de capacidad eléctrica de 369.4 mAh y potencia fue de 2.00 Wh, por pila usada, esto es, 14.78% y 66.87%, respectivamente, del promedio de capacidad y potencia reportado para pilas y baterías alcalinas de fábrica (Buchmann, 2013).

Tomando como base el tratamiento de una tonelada de pilas usadas y tratando sólo la fracción de las pilas con voltajes entre 1400 – 1600 mV, esto es, el 70% de las pilas “AA”. Podemos aplicar este mismo porcentaje a los otros tipos de pilas, tomando los datos de Guevara-García y Montiel-Corona (2012). Tenemos entonces el número de pilas de cada tipo que pueden procesarse y el porcentaje estimado de mAh y Wh que se pueden recuperarse de cada una.

Los resultados que se obtienen están consignados en la Tabla 1.

Tabla 1. Proyección de los resultados obtenidos de las baterías utilizadas en otros tipos de pilas y baterías y la energía teórica recuperada.

	Pilas “AAA”	Pilas “AA”	Pilas “C”	Pilas “D”	Baterías de 9 Volt	TOTAL
Capacidad ¹	1100 mAh	2500 mAh	7000 mAh	14000 mAh	3600 mAh	
Potencia ¹	1.4 Wh	3 Wh	9 Wh	18 Wh	25.2 Wh	

Capacidad recuperada ²	162.54 mAh	369.4 mAh (14.78%)	1034.32 mAh	2068.64 mAh	531.94 mAh	
Potencia recuperada ²	0.94 Wh	2.00 Wh (66.87%)	6.02 Wh	12.04 Wh	16.85 Wh	
Pilas útiles en 1 Ton ³	2517	9101	770	1428	168	13983
Capacidad recuperada en 1 Ton	409.10 Ah	3361.82 Ah	796.28 Ah	2953.66 Ah	89.16 Ah	7610.01 Ah
Potencia recuperada en 1 Ton	2.37 kWh	18.20 kWh	4.63 kWh	17.19 kWh	2.82 kWh	45.22 kWh

(1) Buchmann, Isidor (2013). Cadex Electronics Inc. Página en internet: http://batteryuniversity.com/learn/article/cost_of_power

(2) Calculado por pila con los resultados de este trabajo a partir del porcentaje recuperado para las pilas tipo "AA (en negritas).

(3) Utilizando el porcentaje por tamaño de pila vs. peso total (%) de Román Moguel (2008) [Tabla 4, pág. 19] se obtiene el peso de cada tipo de pila en 1 Ton, luego, utilizando el peso promedio de pilas individual de Román Moguel (2008) [Tabla 4, pág. 19], se obtuvo el número de pilas de cada tipo en 1 Ton. Finalmente, se utilizó el dato de Guevara-García y Montiel-Corona (2012) de 41.71 % como porcentaje de pilas útiles para recuperación de energía para dar el número de pilas útiles en 1 tonelada.

Los resultados de la Tabla 1 muestran que aproximadamente se puede disponer de cerca de 14,000 pilas de diferentes tamaños para extraer energía de una tonelada de pilas usadas. De estas, obtendríamos 7.6 kAh de corriente y 45 kWh de potencia.

Considerando una planta de reciclado de pilas usadas de 80 toneladas mensuales, se producirían, con una estimación a la baja, 3617 kWh/mes solamente utilizando las pilas usadas entre 1.4 y 1.6 V.

Para darnos una idea de la dimensión que tiene esta cantidad de energía exponemos un par de ejemplos en los que esta energía podría utilizarse. En primer lugar, se podrían recargar 72.35/mes baterías de plomo ácido de 50 kWh de capacidad, y utilizarse para mover vehículos eléctricos dentro y fuera de la planta. También se podrían recargar 861,282 celulares/mes con batería de litio (20 g) con densidad de corriente de 210 Wh/Kg (Zu y Li, 2011). Convirtiendo a corriente, esto resulta en 609 KAh/mes que se puede utilizar en procesos electroquímicos, por ejemplo, para producir aproximadamente 28,000 L de H₂/mes considerando un rendimiento del 10%; o bien, 1.1 toneladas/mes de zinc metálico, a razón de 3.3 Kg de Zn por 1 kWh, según Wiaux y Waefler (1995). Esta cantidad de corriente puede ser utilizada también para producir Dióxido de Manganeso Electrolítico (DME) a partir del reciclado de pilas usadas, que en total ascendería a 103 ton de DME (Xie *et al.*, 2022).

Ahora bien, en cuanto a la factibilidad de recabar 80 toneladas de pilas usadas, según datos de Román Moguel (2008), en el año 2013 se recolectarían 7,633 toneladas de pilas usadas con la infraestructura que cuenta el país. Esta cantidad es muy superior a las 960 toneladas que se podrían reciclar en la planta hipotética, es decir, esta planta solo reciclaría el 12.58% del total de las pilas usadas en 2013. Desafortunadamente, no hay disponibles datos de recolección de pilas usadas

actualizados, sin embargo, para formarse una idea de la energía que podría recuperarse, se realizó el ejercicio del cálculo con los datos proyectados por Román Moguel (2008), y los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Proyección de la energía teórica recuperada que podría obtenerse con los datos de Román Moguel (2008) [Tabla 5, pág. 20]

año	Toneladas	Toneladas	kAh	kWh
	desechadas	recolectadas		
2012	25556	6133	46672.2	277318
2013	27261	7633	58087.2	345144
2014	29169	9334	71031.8	422058
2015	31211	11236	85506.1	508061
2016	33396	13598	103481	614865

Esta Tabla nos muestra con claridad el potencial energético y económico que tiene la recuperación de energía en nuestro país. Actualmente, el reciclado de pilas usadas en México es prácticamente nulo, por lo cual es sumamente importante incorporar prácticas de manejo de estos residuos para aprovecharlos, aunado a la creación de tecnologías y planes de negocios que, a su vez, estén siendo incentivadas por una legislación adecuada para este propósito. Además, hay que señalar el enorme impacto positivo al medio ambiente que tendría lograr un porcentaje importante de recuperación y reciclado. Este impacto también tiene un beneficio económico basado en consideraciones de costos de remediación de, por ejemplo, mantos acuáticos alcanzados por plumas de lixiviado de rellenos sanitarios saturados de metales pesados, una gran cantidad de los cuales provienen de las pilas usadas (Guevara-García *et al.*, 2012).

2.2 Valorización económica de baterías de ion-litio usadas

En cuanto a la BIL, la recuperación de energía no es posible debido a que, en su mayoría, las baterías se encuentran sin carga al momento de ser acopiadas. El principal valor económico reside en la recuperación de metales valiosos, pero también en las emisiones de CO₂-eq que se pueden evitar con la llamada minería urbana, es decir, la extracción de metales de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE).

Parra Degante y col. (2019) hacen una proyección del ahorro de emisiones que se lograría al recuperar los metales componentes de las BIL, en base a las baterías de ion-Li que potencialmente se pueden reciclar en México, sus resultados estiman en 832,500 kg CO₂-eq/Kg de BIL, el ahorro de emisiones, mientras que el valor comercial de los metales recuperados se aproxima a 2.8 millones de USD/año, siendo esta la primera aproximación que se tiene en México.

Un ahorro adicional proveniente de sustituir el calentamiento por parrilla de las soluciones lixiviantes, utilizando la energía proveniente de la entalpía de hidratación del ion Li, y al evitar la

calcinación del material catódico, proceso que destruye la red cristalina que hospeda al ion Li^+ e impide la liberación de la energía de hidratación, permite optimizar el proceso en cuanto a uso de energía eléctrica (Parra de Gante *et al.*, 2022).

Finalmente, los resultados del ahorro de emisiones de $\text{CO}_2\text{-eq}$, la ganancia neta de los metales extraídos y el ahorro económico de energía eléctrica, se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Ahorro energético, ahorro de emisiones y valoración económica del proceso de reciclado de baterías de ion-litio, extrapolado al Total de LIB's susceptibles de ser recicladas en México por año (1).

CONCEPTO	MONTO	UNIDADES
Ahorro de emisiones de $\text{CO}_2\text{-eq}$	832500	Kg
Valor comercial de los metales recuperados	2.8	Millones de USD
Ahorro económico de energía eléctrica	834165	USD

(1) Se calculó que existen 46'620,000 de baterías de ion-Li en México que potencialmente pueden reciclarse. Ref. de Parra Degante y col. (2019).

(2) Cada 14 LIB producen 20 g de material catódico que genera un ahorro de emisiones de $\text{CO}_2\text{-eq}$ de 0.25 Kg, al obtener los metales Co, Ni, y Mn por reciclado y no extraídos de minas.

(3) 14 LIBs generan 0.83 USD de ganancia por el valor comercial de los metales recuperados. Ref. de Parra Degante y col. (2019).

(4) La lixiviación del material catódico de 14 LIBs cuesta 5.00 MN de electricidad.

Es importante mencionar que existen factores que pueden modificar, tanto al alza como a la baja, esta estimación. Por ejemplo: el costo de la infraestructura, consumibles y salarios, implicados en el proceso industrial de la recuperación de metales, además del costo de transporte de la materia prima y las campañas/centros de acopio para una recaudación 100% efectiva de equipos usados. En contraposición tenemos la posibilidad de incrementar las ganancias si se recuperan metales valiosos como el oro, plata y tierras raras, si se recicla también las tarjetas electrónicas de los celulares; aunado a esto, la demanda de baterías de iones de litio aumentará aún más: el precio del carbonato de litio subió un 47% de 2015 al 2017, y se prevé que seguirá incrementándose rápidamente. Además, se encuentra el hecho de que las baterías de ion-litio también se usan para tabletas, computadoras portátiles, otros dispositivos portátiles, y automóviles eléctricos, cuyo número seguramente aumentará.

(1)

3. CONCLUSIONES

Este estudio nos muestra con claridad el potencial energético y económico que tiene la recuperación de energía de las pilas usadas en nuestro país. Actualmente, el reciclado de pilas usadas en México es prácticamente nulo, por lo cual es sumamente importante incorporar prácticas de manejo de estos residuos para aprovecharlos, aunado a la creación de tecnologías y planes de negocios que, a su vez, estén siendo incentivadas por una legislación adecuada para este propósito. Además, hay que señalar el enorme impacto positivo al medio ambiente que tendría lograr un porcentaje importante de recuperación y reciclado. Este impacto también tiene un beneficio económico basado en consideraciones de costos de remediación de, por ejemplo, mantos acuáticos alcanzados por plumas de lixiviado de rellenos sanitarios saturados de metales pesados, una gran cantidad de los cuales provienen de las pilas usadas (Guevara-García, 2012).

El reciclaje de baterías de ion-Li genera varios beneficios: ambiental, económico y social. En el aspecto ambiental, si extrapolamos a las baterías de ion-Li que potencialmente se pueden reciclar en México, esto nos arroja 832,500 kg CO₂-eq/Kg de ahorro de emisiones. En el aspecto económico, el valor comercial de los metales recuperados se aproxima a 2.8 millones de USD, siendo esta una primera aproximación que se presenta. En el plano social, el reciclado puede cumplir un papel adicional al de ser una fuente alterna de materias primas: el de aliviar la presión entrópica en los sitios de extracción, lo cual se traduciría, entre otras cosas, en coadyuvar a recuperar los ecosistemas y mejorar las condiciones de vida de los pobladores de los sitios donde se realiza la extracción de metales y materias primas. Además, en el contexto nacional, la generación de tecnología propia posibilita la creación de empresas, generando empleos, activando la economía y posibilitando las condiciones de independencia tecnológica, política y económica.

CONFLICTO DE INTERESES

Los autores declaran que no existe conflicto de intereses.

REFERENCIAS

Buchmann, Isidor (2013). Cadex Electronics Inc. Página en internet: http://batteryuniversity.com/learn/article/cost_of_power

Eurostat (2023). Waste statistics - recycling of batteries and accumulators. https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Waste_statistics_-_recycling_of_batteries_and_accumulators&stable=0

Falcone, P. M., Hiete, M., & Sapio, A. (2021). Hydrogen economy and sustainable development goals: Review and policy insights. *Current opinion in green and sustainable chemistry*, 31, 100506.

Fortune (2023). Fortune Business Insight. Alkaline Battery Market. <https://www.fortunebusinessinsights.com/alkaline-battery-market-103298>

Guevara-García, J. A., & Montiel-Corona, V. (2012). Used battery collection in central Mexico: Metal content, legislative/management situation and statistical analysis. *J. Environ. Manage.*, 95, S154-S157.

Guevara-García, J. A., Montiel-Corona, V., & Landry, T. D. (2012). Fate and risk evaluation of WEEE including spent batteries and compact fluorescent lamps in Mexico. *International Journal of Environmental Science and Engineering Research*, 3(3), 11-24.

Guevara-García, J.A, Morales Chamorro, B., González Contreras, B.M., Munive Rojas, M.A. (2013). Obtención de hidrógeno utilizando la energía residual de las pilas usadas. *Chemistry Sciences*, 3(4), 35-37.

Guevara-García, J.A., Montiel-Corona, V. (2014). Pushing Mexico to a Recycle Culture. En el Libro *Mexico in Focus: Political, Environmental and Social Issues*. José Galindo (Ed.). Nova Science Publishers, Inc. Hauppauge, NY, USA. Capítulo 6, pp. 141-176. Series: Latin American Political, Economic, and Security Issues. ISBN: 978-1-63321-885-7.

Krekeler MP, Barrett HA, Davis R, Burnette C, Doran T, Ferraro A, Meyer A. (2012). An investigation of mass and brand diversity in a spent battery recycling collection with an emphasis on spent alkaline batteries: Implications for waste management and future policy concerns. *J Power Sources*. 203:222–226. doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.11.040.

Montiel Corona V., Sánchez Camarillo A.R., Guevara García J.A. (2009). El hidrógeno como combustible y su producción biológica: el futuro nos alcanza. Revista *CiBlyT*, Editada por la Universidad Autónoma de Tlaxcala. 3 (11), 35-42.

Morales Chamorro B. (2015). *Estudio de la energía residual y de la obtención de hidrógeno con pilas usadas*. [Tesis de Licenciatura en Química Industrial no publicada]. Universidad Autónoma de Tlaxcala.

Parra Degante J., Rojas Escobar S., Jaramillo Quintero L.P., Munive Rojas M.A., Guevara-García J.A. (2022). Novel economical method for recovering valuable metals from used Li-ion batteries. *Proceedings of 1st. International Conference on Sustainable Chemical & Environmental Engineering*. SUSTENG 2022. Rethymno, Crete, Greece. Pages 265-266. ISBN 978-618-86417-0-9.

Parra Degante, J., Hernández, J, Mendoza, G., Guevara, J. A. (2019). Reciclado de pilas y baterías III. Recuperación de metales y manejo sustentable. *Colección Memorias de los Congresos de la Sociedad Química de México*. 54° Congreso Mexicano de Química 38° Congreso Nacional de Educación Química. Trabajos estudiantiles y profesionales de Química Ambiental (QSUS), 18-39. Obtenido de <https://sqm.org.mx/wpcontent/uploads/2021/04/CMC-SQM-2019.pdf>

Parraguirre Cuéllar, K., Sánchez U., Sánchez, P., Gonzales, B. M., & Guevara, J. A. (2019). Reciclado de pilas y baterías II. Economía Energética. *Colección Memorias de los Congresos de la Sociedad Química de México*. 54° Congreso Mexicano de Química 38° Congreso Nacional de Educación Química. Trabajos estudiantiles y profesionales de Química Ambiental (QAMB), 96-99. Obtenido de <https://sqm.org.mx/wp-content/uploads/2021/04/CMC-SQM-2019.pdf>

Román-Moguel, G.J. (2008). Asociación Mexicana de Pilas. DETERMINACIÓN DE PELIGROSIDAD DE PILAS USADAS COMPLEMENTADA CON ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA. http://www.amexpilas.org/amexpilashtml/dwnpdf/nac_ipn_analisis_ciclovida_pilas.pdf

Statista (2023). Battery recycling worldwide - statistics & facts. <https://www.statista.com/topics/9962/li-ion-battery-recycling/#topicOverview>

Toro, L., Moscardini, E., Baldassari, L., Forte, F., Falcone, I., Coletta, J., & Toro, L. (2023). A Systematic Review of Battery Recycling Technologies: Advances, Challenges, and Future Prospects. *Energies*, 16(18), 6571.

Wang, X., Gaustad, G., Babbitt, C. W., & Richa, K. (2014). Economies of scale for future lithium-ion battery recycling infrastructure. *Resources, Conservation and Recycling*, 83, 53-62.

Wiaux J.-P., Waefler J.-P. (1995). Recycling zinc batteries: an economical challenge in consumer waste management. *Journal of Power Sources*. 57 (1995), 61-65.

Xie, Z., Liu, Z., Tao, C., Li, C., & Chang, J. (2022). Production of electrolytic manganese metal using a new hyperchaotic circuit system. *Journal of Materials Research and Technology*, 18, 4804-4815.

Zuab Chen-Xi, Li Hong. (2011). Thermodynamic analysis on energy densities of batteries. *Energy Environ. Sci.* 4, 2614-2624.

1 DISPOSITIVOS PARA RELEVO (ALIVIO) DE PRESIÓN.

2 PRESSURE RELIEF DEVICES.

4 Ana Lilia De Felipe-Vargas*

5 Facultad de Ciencias Básicas, Ingeniería y Tecnología. Universidad Autónoma de Tlaxcala.

6 *analilia.defelipe@uatx.mx

7 Recibido:13-noviembre-2023

Aceptado: 03-febrero-2024

9 RESUMEN

11 El trabajo del ingeniero químico dentro del diseño de procesos, lo lleva a considerar aspectos de
12 seguridad relacionados con los equipos en los que se llevan a cabo las operaciones unitarias. Todos
13 los recipientes (reactores, columnas de separación, tanques flash, entre otros) que operan a una
14 presión mayor que la presión atmosférica deben contar con dispositivos de relevo de presión, los
15 cuales deben actuar cuando la presión interna del recipiente se incremente más allá de la presión
16 considerada normal para operación, poniéndolo en riesgo de sufrir una falla estructural, que derive
17 en una deformación permanente o incluso, en un accidente de consecuencias importantes. Este
18 trabajo consiste en poner de relevancia aspectos importantes en el dimensionamiento y selección
19 de válvulas de seguridad, instrumentos mayormente empleados como dispositivos de relevo de
20 presión en los procesos químicos.

22 **Palabras Clave:** Área nominal, Contrapresión, Presión de ajuste, Presión de Relevo, Válvula de
seguridad

25 ABSTRACT

26 The role of the Chemical engineering in process design needs to consider security aspects related
27 to the equipment where unitary operations take place. All the vessels (reactors, separation
28 columns, flash tanks, among others) that operates a higher pressure than the atmospheric must be
29 equipped with pressure relief devices, which must act when the intern pressure of the vessel is
30 increased over the normal operation pressure with a risk of suffer a structural failure that results in
31 a permanent deformation or even in an accident of significant implications. This work treats about
32 important aspects in dimensioning and selection of safety valves, instruments mostly employed as
33 pressure relief devices in chemical processes.

35 **Keywords:** Nominal area, back pressure, setting pressure, relief pressure, safety valve.

40 1. INTRODUCCIÓN

41 Los dispositivos para relevo de presión son instrumentos cuya función es proteger la integridad
42 física de los equipos ante incrementos de presión anormales, la disminución de presión se logra

mediante el desalojo de fluido (gas o líquido) a través de estos instrumentos. De acuerdo con la Norma Mexicana NOM-093-SCFI-2020, se tiene la siguiente definición:

Dispositivo de relevo de presión. Aquél diseñado para prevenir el incremento de la presión interna de un recipiente más allá de un valor predeterminado. También están diseñados para prevenir excesiva presión de vacío interno. Estos dispositivos pueden ser: -una válvula de relevo, -un dispositivo carente de la posibilidad de re-cierre, o -una válvula de vacío (venteo).

Las causas de tener una presión mayor a la permitida en un proceso pueden ser, entre otras:

- Operaciones de carga y descarga del equipo.
- Exposición al fuego y otras fuentes externas de calor
- Calentamiento de un líquido retenido en alguna sección cerrada, lo cual puede provocar una dilatación hidráulica.
- Falla mecánica de los dispositivos normales de seguridad, mal funcionamiento de los sistemas de control u operación manual incorrecta.
- Falla de servicios.

Los dispositivos de relevo de presión, en general, son de 3 tipos:

- Válvulas de seguridad. Son accionadas por la presión aguas arriba de la válvula, se caracterizan por una rápida apertura audible o disparo súbito. Se utilizan principalmente en el manejo de gases.
- Válvulas de alivio. Abren de forma gradual en proporción al incremento de presión aguas arriba de la válvula. Se utilizan en el manejo de líquidos.
- Discos de Ruptura. Son membranas diseñadas para romperse cuando se someten a una cierta presión

Tanto las válvulas de seguridad como las de alivio, están diseñadas para abrir a una presión determinada y volver a cerrar cuando las condiciones de presión se han restablecido. Esto se lleva a cabo generalmente mediante la acción de un resorte que se gradúa para soportar una determinada presión aguas abajo de la válvula (Figura 1). Cuando la presión del equipo protegido es mayor a la presión de ajuste del resorte, éste se contrae, permitiendo el paso de fluido a través de la válvula.



Figura 1. Válvula de Seguridad operada por resorte

Mientras el equipo protegido permanezca dentro de las condiciones de presión consideradas para operación, el dispositivo de relevo debe permanecer cerrado, éste sólo deberá operar si las condiciones de presión alcanzan o rebasan la presión de diseño mecánico del equipo protegido. Entonces, la presión de diseño del equipo protegido es **la presión de graduación o ajuste** del resorte, esta presión es el límite a partir del cual el dispositivo podrá abrir. Las válvulas de seguridad permanecen cerradas hasta que la presión aguas abajo de la válvula ha rebasado por un determinado porcentaje a la presión de ajuste (a este porcentaje se le llama sobrepresión) y entonces abren súbita y completamente; por su parte las válvulas de alivio empiezan a abrir gradualmente cuando se rebasa la presión de ajuste, llegando a la apertura completa también, cuando la presión del equipo protegido es igual a la presión de ajuste más la sobrepresión



Figura 2. Presión interna del recipiente protegido vs. respuesta de la válvula.

Además de la presión de ajuste y de relevo, se tienen otros parámetros importantes para la selección de dispositivos de relevo de presión:

- Las causas de sobrepresión, ya que de ellas depende la cantidad de fluido que debe desalojarse para restablecer las condiciones de presión, por ejemplo, si la causa de sobrepresión fuera el bloqueo de la salida de materia del recipiente, el flujo a desalojar (relevar) por la válvula debería ser igual al flujo que ha dejado salir.

- La Contrapresión, la cual es la presión del sistema al que descarga la válvula, y que debe ser suficientemente menor a la presión de ajuste del resorte para no disminuir la capacidad de la válvula.

2. Determinación del tamaño de válvulas de seguridad y alivio

Tomando en cuenta los aspectos mencionados en la sección anterior, se calcula el área requerida para relevar el flujo necesario a la presión de ajuste o de relevo (según se trate de válvula de alivio o seguridad)

Para servicio con gases o vapores se calcula mediante:

$$A = \frac{W\sqrt{TZ}}{CKK_bPr\sqrt{M}} \quad (1)$$

$$C = 520 \frac{0.1^{0.25} K^{0.25} 1^{0.25} \frac{(K+1)^{0.25}}{4^{0.25}}}{K+1} \quad (2)$$

donde A es superficie efectiva de descarga (in²), W el flujo a relevar en lb/hr, T la temperatura del gas de entrada (°R), Z el factor de compresibilidad del gas, K el coeficiente para descarga de la válvula (dado por el proveedor ≈ 0.97), K_b es el factor de corrección por contrapresión. Para contrapresiones de hasta $0.5P_{ajuste}$. Pr es la presión aguas arriba de la válvula (presión de relevo en psia), M el peso molecular y k la relación de calores específicos (C_p/C_v) (Greene, 1992).

Para servicio con líquidos:

$$A = \frac{Q\sqrt{S}}{27.2K_pK_wK_vBP_s - P_v} \quad (3)$$

donde Q es el flujo a relevar en galones/minuto, S es la densidad relativa del líquido a la T de flujo, K_p es el factor de corrección por sobrepresión ($K_p=1$ para sobrepresión igual a 25%), K_w es el factor de corrección por contrapresión, K_v el factor de corrección por viscosidad, P_s la presión de ajuste o graduación de la válvula y P_b la contrapresión (Greene, 1992).

Todas estas expresiones, adecuadas con los factores de conversión necesarios para usar y obtener las variables en las unidades indicadas, tienen su fundamento en el modelamiento del flujo adiabático a través de orificios convergentes.

Una vez determinada el área requerida para la válvula, se selecciona el tamaño que cubra dicha área calculada. Las válvulas de seguridad proveen áreas estándar designadas por letras, en la Figura 3 se indican las áreas nominales de acuerdo con un orificio designado (NOM-093-SCFI-2020).

Designación de orificio	Área nominal en cm ² (pulg ²)	Designación de orificio	Área nominal en cm ² (pulg ²)
D	0,71 (0,110)	L	18,41 (2,853)
E	1,26 (0,196)	M	23,23 (3,600)
F	1,98 (0,307)	N	28,00 (4,340)
G	3,24 (0,503)	P	41,16 (6,380)
H	5,06 (0,785)	Q	71,29 (11,050)
J	8,30 (1,287)	R	103,23 (16,000)
K	11,86 (1,838)	T	167,74 (26,000)

122122

123 **Figura 3.** Áreas nominales para válvulas de seguridad y Alivio (NOM-093-SCFI-2020)

124 Se debe elegir el orificio con el área inmediata mayor a la calculada, por ejemplo, si se calcula un
 125 área de 5.4 cm², el orificio seleccionado deberá ser J, que provee un área de 8.30 cm². Los
 126 requerimientos obligatorios para válvulas de relevo de presión, como el tamaño nominal de entrada
 127 y salida de la válvula, así como sus tipos de brida, se pueden obtener del apéndice B de la Norma
 128 NOM-093-SCFI-2020.

129 Para una válvula con los siguientes datos:

- 130 • Orificio: J
- 131 • Temperatura: 80°C
- 132 • Presión de ajuste: 2380 kPa.

133 En el apéndice B, las características para las válvulas con orificio J, se encuentran en la tabla B6,
 134 en la cual, se busca la columna que corresponda a una temperatura mayor a 80°C y la fila con una
 135 presión mayor a 2380 kPa (Figura 2)

Válvulas convencionales y balanceadas				Conv. (3) Bal. (3)		Dimensiones				
de válvula		Clase c.		Límite de		entre caras				
entrada por orificio por		intervalo		presión a		y centro				
salida		de brida		la salida		milímetros				
Materiales		Límites de presión de ajuste								
cuerpo	resorte	milímetros	Entrada	Salida	38 °C	38 °C	Entrada	Salida		
Intervalo de temperatura de -29 °C hasta 232 °C										
Fundición	Acero	51 J 76	150#	150#	1 065	1 276	1 065	1 586	137	124
acero	al	51 J 76	300#	150#	1 065	1 065	1 065	1 586	137	124
		64 J 102	300#	150#	3 165	4 241	1 965	1 586	137	143
		64 J 102	900#	150#	10 208	8 517	1 965	1 586	166	171
		76 J 102	900#	300#	15 309	12 723	1 965	1 586	184	181
		76 J 102	1500#	300#	18 619	18 619	4 138	1 586	184	181

136

137 **Figura 4.** Ejemplo de selección de características de válvula de seguridad. (NOM-093-SCFI-2020)

138 Por lo tanto, la válvula seleccionada será orificio J, con un diámetro de entrada de 64mm (2.5 in)
 139 y un diámetro de salida de 102mm (4 in). Las bridas de entrada y salida serán clase 300# y 150#,
 140 respectivamente.

141 3. CONCLUSIONES

142 La selección de válvulas de seguridad y alivio, requiere que los estudiantes pongan su atención en
 143 situaciones anormales que pueden ocurrir dentro de la operación de los procesos químicos,

144 poniendo de manifiesto la importancia de no centrarse solo en el modelamiento de una operación
145 de proceso particular, sino también considerar la interacción entre diferentes equipos, aspectos de
146 control y monitoreo de las variables de proceso y de seguridad.

147 **CONFLICTO DE INTERESES**

148 La autora declara que no existe conflicto de intereses.

149 **REFERENCIAS**

150 Greene, W. R. (1992) *Válvulas: Selección, Uso y Mantenimiento*, McGrawHill

151151

152 Unidad de Normatividad, Competitividad y Competencia de la Secretaría de Economía (2020). *Válvulas de*
153 *relevo de presión (Seguridad, seguridad-Alivio y alivio)* (NOM-093-SCFI-2020),
154 https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5636307&fecha=25/11/2021#gsc.tab=0
155

LADRILLOS MÁS, LADRILLOS MENOS: UN MODELO MATEMÁTICO DE LOS MUROS ONDULADOS DE IPSWICH .

GIVE OR TAKE A FEW BRICKS: A MATHEMATICAL MODEL OF THE WAVY WALLS OF IPSWICH

Ailin Desireé Valencia-Santos, Vanessa Carrasco-Rodríguez, Eduardo López-López*, Araceli López-y López

Facultad de Ciencias Básicas, Ingeniería y Tecnología Universidad Autónoma deTlaxcala

*Email: eduardo.lopez01@uatx.mx

Recibido:12 de octubre de 2023

Aceptado: 04 de febrero de 2024

RESUMEN

Con la intención de destacar uno de los múltiples usos e interpretaciones de la integral se propuso el análisis de un artículo, a los estudiantes del segundo semestre de Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de Tlaxcala, donde aseguran (sin demostrar) que los famosos muros ondulados *crinkle crankle*, de Ipswich, capital del condado de Suffolk (Inglaterra) Reino Unido ocupan menos material que los muros convencionales. Utilizando la integral de línea demostramos que esta afirmación no es necesariamente cierta. Se deduce la cantidad de ladrillos usados durante la construcción de un muro ondulado y uno convencional de la misma longitud; sin tomar en cuenta factores como resistencia de materiales o reforzamientos aplicados a los muros.

Palabras Clave: Aplicaciones de la Integral, Integrales de línea, Integración numérica, Muros ondulados.

ABSTRACT

Aiming to spotlight one of its many uses and interpretations of the integral, an analysis of an article was proposed to the second semester students of Chemical Engineering at the Autonomous University of Tlaxcala, where they assure (without demonstrating) that the famous “crinkle crankle” walls, from Ipswich, the county capital of Suffolk (England) United Kingdom, use fewer bricks than conventional walls. Using the line integral, we prove that this statement is not necessarily true. The quantity of bricks used during the construction of a wavy wall and a conventional one of the same length, is deduced without considering factors such as material resistance or reinforcements applied to the walls.

Keywords: Applications of the Integral, Line Integrals, Numerical Integration, Wavy walls

1. INTRODUCCIÓN

Recientemente, un artículo fue publicado en el sitio web de *The Epoch Times en español*, (Mason, 2023), un medio de comunicación que ofrece noticias internacionales y de última hora en español, en donde la autora muestra la belleza de una singular forma de construir muros: muros ondulados. Se cuenta con registros de este tipo de muros que datan del antiguo Egipto (Roberson, 2014). En Inglaterra fue adoptada aproximadamente durante el siglo XVII.

Las fotografías en el artículo muestran hermosas construcciones de muros que separan jardines de caminos y protegen construcciones de propiedad privada. Aparte de su singular belleza y valor arquitectónico una afirmación en el título llamó nuestra atención "... históricas paredes que usan menos ladrillos..." (Mason, 2023). ¿Es esto posible? Contra toda intuición, la autora del artículo afirma sin demostrar que se usarían menos ladrillos en este tipo de construcción que una convencional de la presente época. Esta frase contraintuitiva es el detonante del presente estudio.

Dado que no tenemos acceso a datos reales de los muros, y recordando que el propósito del estudio es mostrar los usos de la integral, haremos algunas suposiciones:

1. La periodicidad de las ondulaciones en los muros puede ser modelada utilizando una función circular (ver Figura 1).
2. Dado que el muro es periódico, basta con considerar sólo uno de sus arcos.



Figura 1. Muros ondulados en Ipswich, Inglaterra. Tomada de https://es-mb.theepochtimes.com/muros-ondulados-historicas-paredes-que-usan-menos-ladrillos-y-protegen-las-plantas_1115502.html/amp

En este artículo calcularemos la longitud de un arco del muro (utilizando la integral definida) y calcularemos el número de ladrillos que requería construir un muro ondulado similar y un muro recto. Compararemos los resultados y determinaremos si es verdadera o no la afirmación del título del artículo de Mason (2023).

1.1. Una aproximación a la longitud del muro

La distancia que separa dos puntos es fácil de medir si el recorrido es recto; sin embargo, si el recorrido presenta ondulaciones, como en el muro, no es una tarea sencilla. No obstante es posible generalizar la idea de medir un recorrido recto para hacer lo propio en rutas sinuosas. Esta idea no es nueva, ya era conocida y utilizada en época de los griegos (Stillwell, 1989).

Con el propósito de aproximar la longitud del muro, supongamos que tenemos una función con la que podemos representar su forma. Además, supongamos que su derivada es continua (es decir, la función es suave) sobre un intervalo $[a, b]$. Hagamos una partición regular sobre el intervalo

$$a = x_0 < x_1 < x_2 < \dots < x_n = b,$$

donde la distancia entre cada punto de la partición es la misma y está denotada como

$$\Delta x_k = x_k - x_{k-1}.$$

La longitud de la curva se puede aproximar si sumamos cada una de las longitudes de las cuerdas formadas por los puntos $(x_{k-1}, f(x_{k-1}))$ y $(x_k, f(x_k))$ (ver Figura 2)

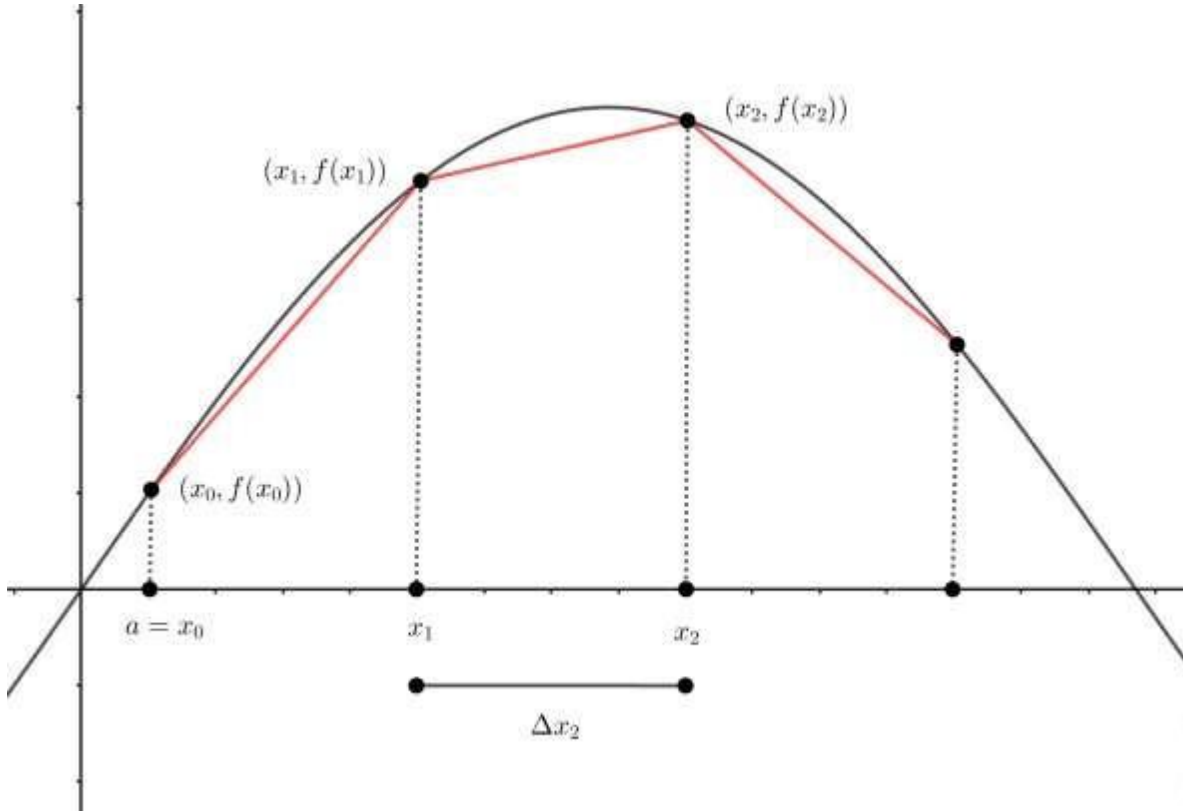


Figura 2. Partición para aproximar la longitud de una curva. Mientras más fina es la partición mejor es la aproximación a la longitud de la curva

Cada longitud de cada cuerda L_k , en rojo en el Figura 2, puede ser calculada mediante la fórmula de distancia entre dos puntos (Lehman, 1989)

$$L_k = \sqrt{(\Delta x_k)^2 + (\Delta y_k)^2} = \sqrt{(x_k - x_{k-1})^2 + (f(x_k) - f(x_{k-1}))^2}, \quad (1)$$

por el teorema del valor medio (Lax, 2014), para cada intervalo (x_{k-1}, x_k) existe un x^* tal que

$$f(x_k) - f(x_{k-1}) = f'(x_k^*)(x_k - x_{k-1}). \quad (2)$$

Sustituyéndolo (2) en (1)

$$L_k = \sqrt{(x_k - x_{k-1})^2 + A(f^B(x_k^*)(x_k - x_{k-1}))^2}$$

factorizando el término común $(x_k - x_{k-1})^2$ se tiene

$$L_k = \sqrt{(1 + (f^B(x_k^*))^2)(x_k - x_{k-1})^2},$$

de esta forma, la longitud de cada segmento se puede calcular usando

$$L_k = \sqrt{(1 + (f^B(x_k^*))^2)(x_k - x_{k-1})} = \sqrt{(1 + (f^B(x_k^*))^2)(\Delta x_k)},$$

y, finalmente, la longitud de la aproximación a la longitud de la curva es

$$L_N = \sum_{k=1}^n L_k = \sum_{k=1}^n \sqrt{(1 + (f^B(x_k^*))^2)(\Delta x_k)} \quad (3)$$

donde el subíndice N se ha usado para denotar que se está partiendo el intervalo (a, b) en n subintervalos de longitud Δx_k ; es decir, aún no hemos calculado la longitud “real” de la curva, sino hemos logrado medir una poligonal, que consiste en la unión de n segmentos rectos, y que está “suficientemente cerca” de la curva que pretendemos medir.

2. MÉTODOS

Para calcular el número de ladrillos que se requiere para construir un muro ondulado puede estimarse la longitud de uno de sus arcos (marcado en rojo en la Figura 3). Con tal propósito haremos crecer arbitrariamente el número de subintervalos en (3); i.e. haremos $n \rightarrow \infty$. Matemáticamente, si L denota la longitud del arco:

$$L = \int_a^b \sqrt{1 + (f^B(x))^2} dx. \quad (4)$$

Supondremos que este arco corresponde a la función seno; es decir, $f(x) = A \sin \alpha x$ con A y α parámetros positivos. En términos simples, el parámetro A representa que tan “estirado” está el arco y α qué tan cerrado está (ver Figura 4). Siguiendo esta idea se tiene que $a = 0$ y $b = \alpha\pi$ por lo que la longitud del arco (4) queda como

$$L = \int_0^{\alpha\pi} \sqrt{1 + (A\alpha \cos \alpha x)^2} dx. \quad (5)$$

Desafortunadamente, como casi todas las integrales de longitud de arco, esta integral no es sencilla de calcular “a mano” pero podemos echar mano de un recurso numérico bastante útil: GeoGebra, que es una herramienta gratuita de matemáticas que permite crear y explorar gráficas, entre otras cosas. Mediante un sencillo código es posible integrar numéricamente (5) para diferentes valores de los parámetros (ver Figura 5)



Figura 3. Para modelar la longitud, es posible considerar sólo un arco (marcado en rojo) debido a la forma periódica del muro. Tomada de https://es-mb.theepochtimes.com/muros-ondulados-historicas-paredes-que-usan-menos-ladrillos-y-protegen-las-plantas_1115502.html/amp

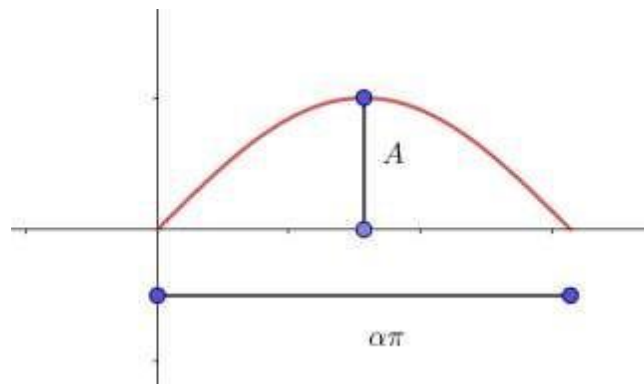


Figura 4. Modelo del arco de muro. Se utiliza la función $f(x) = A \sin \alpha x$, para el intervalo se usa $a = 0$ y $b = \alpha\pi$

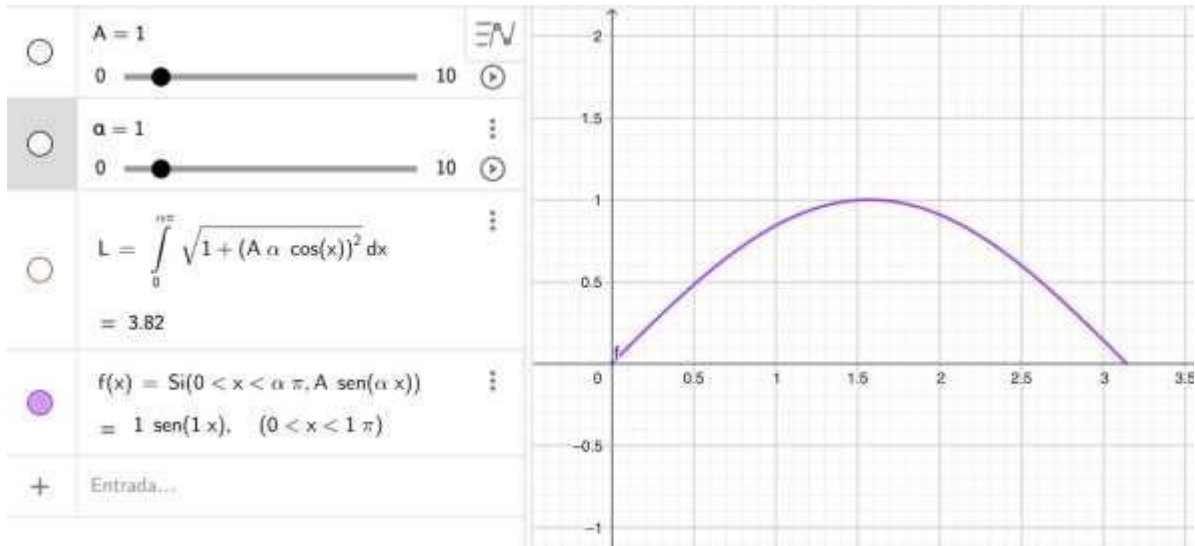


Figura 5. Código usado en GeoGebra para diferentes valores de los parámetros A y α .

Tabla 1. Resultados obtenidos para diferentes valores de los parámetros. La longitud del muro recto es $\alpha\pi$.

Parámetro		Longitud del muro	
A	a	Recto	Ondulado
1	0.1	0.31	0.32
	0.5	1.57	1.72
	1	3.14	3.82
	1.5	4.71	6.87
	2	6.28	10.54

En la Tabla 1, se presentan las longitudes obtenidas para diferentes valores de los parámetros, la longitud del muro recto se calcula mediante la fórmula $\alpha\pi$.

Las dimensiones de un ladrillo rojo convencional son:

- Alto: 9 cm (más 1 cm de junta da 10 cm)
- Ancho: 13 cm (más 2 cm de tarrajeo da 15 cm)
- Largo: 24 cm (más 1 cm de junta da 25 cm)

si suponemos que no llevarán mortero, construir la primer línea de un arco de muro cuya base mida π metros, tomará aproximadamente 13.08 ladrillos si es recto mientras que serán 15.91 ladrillos. Obviamente, mientras más líneas de ladrillos aumentemos, mayor será la diferencia de material usado entre un muro ondulado y uno recto. Este resultado no es sorprendente; es algo que la intuición ya nos prevenía; sin embargo, en esta ocasión se ha demostrado matemáticamente

2. CONCLUSIONES

En este artículo se ha presentado una aplicación de las integrales para calcular la longitud de arco de un muro ondulado, como los que se encuentran en Ipswich, Inglaterra. Se ha demostrado

matemáticamente que un muro recto ocupa menos ladrillos que uno ondulado, bajo la suposición de que la forma de este último se puede modelar usando una función seno. Se han realizado cálculos para diferentes valores de la frecuencia y la amplitud de la onda, resolviendo la integral resultante numéricamente. Los resultados muestran que la longitud de arco del muro ondulado aumenta conforme se incrementan la frecuencia y la amplitud, lo que implica un mayor consumo de material y un mayor costo de construcción. Se sugiere realizar más estudios para analizar otras formas de onda y otros factores que puedan influir en el diseño y la eficiencia de los muros ondulados. El presente estudio se hizo únicamente bajo la hipótesis de longitud, sin considerar resistencia la cual, dados los años en que se han mantenido en pie los muros de Ipswich, es sin lugar a duda superior.

CONFLICTO DE INTERESES

Los autores declaran que no existe conflicto de intereses.

REFERENCIAS

- Lax, P. D., & Terrell, M. S. (2014). *Calculus with applications*. New York, NY: Springer.
- Lehmann, C. (1989). *Geometría Analítica*. LIMUSA, S.A. de C.V.
- Mason, A. (30 de marzo de 2023). *Muros ondulados: Históricas paredes que usan menos ladrillos y protegen las plantas*. The Epoch Times. Recuperado el 30 de marzo de 2023. https://es-mb.theepochtimes.com/muros-ondulados-historicas-paredes-que-usan-menos-ladrillos-y-protegen-las-plantas_1115502.html/amp
- Roberson, J. A. (2014). *The Ancient Egyptian Books of the Earth (Vol. 1)*. ISD LLC.
- Stillwell, J., & Stillwell, J. (1989). *Mathematics and its History (Vol. 3)*. New York: Springer.

SIMULADOR DE POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN CON LENGUAJE PYTHON. SIMULATOR FOR SUSPENSION POLYMERIZATION USING PYTHON.

Emilia Martínez-Lara¹, Juan Roberto De la Torre Escareño², Shirley Carro^{1*}

¹Facultad de Ciencias Básicas, Ingeniería y Tecnología. Universidad Autónoma de Tlaxcala.

²Universidad Autónoma de Tamaulipas.

*Email: shirley.carro@utax.mx

Recibido: 17 de diciembre de 2023

Aceptado: 16 de marzo de 2024

RESUMEN

En tiempos recientes se ha demostrado que se requieren herramientas que apoyen al estudiante en su aprendizaje. En la mayoría de los casos, las prácticas de laboratorio son demostrativas y no se permite la profundización, puesto que los costos de adquisición de equipo, materias primas, mantenimiento y energía requerida para estos procesos resultan un obstáculo. En este proyecto se plantea la posibilidad de implementar un simulador para la homopolimerización en suspensión, para solamente tres diferentes monómeros (estireno, metil metacrilato y vinil acetato). Se eligió un modelo simple, sin predicción cuantitativa o exacta de los fenómenos en la polimerización en suspensión, solo cualitativa, para que el usuario comprenda el comportamiento de la variación de parámetros, como la temperatura y las cantidades iniciales de monómero e iniciador. Respecto del tamaño de partícula, se realiza una aproximación para predecir este parámetro al inicio de la reacción (tamaño de gotas) en función de la agitación y no se predice la evolución del tamaño de partícula ni su distribución durante el progreso de la reacción. Tampoco se predice distribución de pesos moleculares

Palabras Clave: python, polimerización, simulación, suspensión.

ABSTRACT

Recently, it has been demonstrated the necessity of the use of tools that help to the students in the learning process. In most of the case, the laboratory practices are just demonstratives, because the acquisition of the equipment, raw materials, maintenance and energy required is extremely expensive. In this project it is implemented a simple model for homopolymerization in suspension polymerization in order to predict qualitatively the behavior of the polymerization phenomenon when parameters as temperature, monomer and initiator concentration are varied. In regard to the particle size an approximation is made, where the droplet diameter at the beginning of the reaction is calculated. Neither the evolution of the particle size nor the molecular weight distribution are calculated.

Keywords: python, polymerization, simulation, suspension.

1. INTRODUCCIÓN

Hoy en día el uso de simuladores es muy importante en la industria química, pues son una herramienta adecuada y oportuna para el diseño, caracterización, optimización y monitoreo del funcionamiento de procesos industriales. Se han hecho indispensables para la solución adecuada de los problemas de procesos, además de que pueden ser útiles en todas las etapas de desarrollo de un proyecto industrial.

En el ámbito académico, los simuladores son empleados con el fin de observar y analizar los fenómenos presentes en diferentes procesos químicos, e incluso físicos, que se estudian en diversas áreas, así como para llevar a cabo ejercicios y otros cálculos matemáticos a partir de los resultados obtenidos en simulaciones.

Los simuladores complementan el aprendizaje teórico sin tener que llevar a la práctica dichos procesos que, si bien, se pueden realizar experimentos en laboratorio para tener un mayor acercamiento a los fenómenos mencionados, el costo suele ser elevado, tanto de los reactivos como de los materiales empleados, así como el tiempo requerido para efectuarlos, por lo que, regularmente, las prácticas de laboratorio resultan ser demostrativas.

En el área de polímeros, el uso de simuladores ayuda a comprender el efecto que tiene el variar diferentes parámetros como la temperatura, concentración y tipo de reactivos como el monómero y el iniciador a emplear, velocidad de agitación, etc., en el avance de la reacción y en las características del producto obtenido.

Existen algunos simuladores de polimerización, como la extensión ASPEN POLYMERS de ASPEN PLUS®, en el cual se pueden utilizar diferentes modelos cinéticos de reacción, así como modelos de equilibrio de fases, mezclas y componentes puros específicos de polímeros y bases de datos integradas para segmentos, iniciadores y componentes poliméricos. Con este simulador es posible caracterizar las propiedades de los polímeros y las distribuciones de peso molecular, predecir la composición, ramificación, tacticidad y otras propiedades estructurales moleculares del polímero

La mayor desventaja de ASPEN POLYMERS es su costo (por ejemplo, en 2008 está reportado como, aproximadamente 70, 000 €), es decir, más de un millón de pesos mexicanos para una licencia de cinco años.

Con referencia al modelado existe un sinnúmero de trabajos reportados, la mayoría de estos trabajos parten desde la programación del simulador de polimerización, similar a lo que se realiza en esta investigación. Como se puede observar, aunque existen simuladores de polimerización que permiten el modelado de un sistema de polimerización, estos son costosos, se requiere de un pago de licencia que a muchas instituciones o universidades no les es posible cubrir. Por eso, el objetivo de este trabajo es crear un simulador de polimerización en suspensión mediante programación con lenguaje Python para uso académico.

2. METODOLOGÍA

La simulación considera solamente tres diferentes monómeros (metil metacrilato, MMA, estireno, S, y Acetato de vinilo, VAc), así como exclusivamente homopolimerización. Se eligió un modelo simple, sin predicción exacta de los fenómenos en la polimerización en suspensión, solo cualitativamente. Respecto del tamaño de partícula, se realiza una aproximación para predecir este parámetro al inicio de la reacción, mediante el cálculo del tamaño de gotas en función de la agitación y no se predice la evolución del tamaño de partícula ni su distribución durante el progreso de la

reacción. No se predice distribución de pesos moleculares. Para crear la interfaz de usuario del simulador se usó la herramienta QtDesigner

2.1. Modelo Cinético

Para la implementación del simulador se tomó como referencia el modelo cinético propuesto por Okullo et al. (2017).

Se toman las siguientes suposiciones:

- 1) El reactor opera isotérmicamente.
- 2) Todos los pasos de reacción en el sistema son irreversibles.
- 3) La transferencia de cadena al monómero es insignificante en comparación con otros pasos de reacción.
- 4) La dispersión generada en el agua aísla al monómero, por lo que la tasa de evaporación es despreciable.
- 5) Cada gota se comporta como un reactor por lotes que opera "en masa".
- 6) La rescisión se debe únicamente a la desproporción.
- 7) El volumen de la fase líquida no se ve afectado por la pequeña cantidad de iniciador.
- 8) No hay polímero al principio del proceso.

La cinética de la polimerización por radicales libres se puede modelar con un conjunto convencional de ecuaciones diferenciales. Su utilidad se mide en términos de su adecuada reproducción de los datos experimentales.

Por lo general, la cinética de la reacción parece no verse afectada por el tamaño de las perlas y el tipo de agente de suspensión. El efecto de los iniciadores y reguladores se puede considerar el mismo en la polimerización en masa y en suspensión, siempre que sean solubles en el monómero.

Las ecuaciones de balance de masa para el iniciador, el monómero y los momentos principales son escritas como:

Balance de masa para el iniciador

$$\frac{dI}{dt} = -K_d I \quad (1)$$

Balance de masa para el monómero

$$\frac{dM}{dt} = -K_p \left(\frac{\lambda M}{V} \right) - K_i \left(\frac{RM}{V} \right) \quad (2)$$

Balance de masa para los radicales libres

$$\frac{dR}{dt} = 2fK_d I - K_i \left(\frac{RM}{V} \right) \quad (3)$$

Entalpía de reacción

$$\frac{dQ}{dt} = -57700 \left[K_p \left(\frac{M\lambda_0}{V} \right) - K_i \left(\frac{RM}{V} \right) \right] \quad (4)$$

donde I es la concentración de iniciador, K_d la constante de descomposición para el iniciador, M la concentración de monómero, K_p la constante de propagación, R la concentración de radicales, t es el tiempo, V el volumen de la mezcla de reacción, λ_0 el momento cero de la distribución de

concentración del polímero creciente, f la eficiencia del iniciador, Q calor de reacción, y K_i la constante de iniciación.

Las ecuaciones de momento describen los desarrollos del peso molecular en un reactor de polimerización y generalmente se derivan de las ecuaciones de balance de especies originales a través de técnicas matemáticas bien establecidas y la definición de los momentos de las distribuciones diferenciales de longitud de cadena numérica (Saldivar y Vivaldo, 2013).

Primeras tres especies radicales

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = K_i \left(\frac{R}{M} \right) - K_t (\lambda_0^2) \quad (5)$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = K_i \left(\frac{R}{M} \right) + K_p \frac{\lambda_0 \lambda_1}{V} - K_t \frac{\lambda_0 \lambda_1}{V} \quad (6)$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = K_i \left(\frac{R}{M} \right) + K_p \frac{\lambda_0 \lambda_2}{V} - K_t \frac{\lambda_0 \lambda_2}{V} \quad (7)$$

Balances de polímero muerto

$$\frac{d\mu_0}{dt} = K_t (\lambda_0^2) \quad (8)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = K_t \frac{\lambda_0 \lambda_1}{V} \quad (9)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = K_t \left(\frac{\lambda_0 \lambda_2}{V} \right)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = K_t \left(\frac{\lambda_0 \lambda_2}{V} \right) \quad (10)$$

donde λ_i es el momento de la especie radical i , μ_i es el momento del polímero muerto i .

En cualquier momento y punto dentro del sistema, las predicciones para la conversión de monómero, los pesos moleculares promedio en número y peso y, por lo tanto, el índice de polidispersidad se calculan de acuerdo con las ecuaciones 11-14, respectivamente:

$$X_m = \frac{M_0 - M}{M_0} \quad (11)$$

$$M_n = \frac{\lambda_1 + \mu_1}{\lambda_0 + \mu_0} \quad (12)$$

$$M_w = \frac{\lambda_2 + \mu_2}{\lambda_1 + \mu_1} \quad (13)$$

$$PDI = \frac{M_w}{M_n}$$

(14)

donde λ_i =Momento de la especie radical i , μ_i = Momento del polímero muerto i , MW_m = Peso molecular del monómero.

En una polimerización es suspensión el tamaño promedio de las perlas producidas se ve influenciado por diferentes factores, siendo uno de los más importantes la agitación. En este trabajo se propone calcular, en función de la velocidad de agitación, el tamaño promedio de las gotas de monómero. Si

bien, este parámetro no corresponde completamente al tamaño de perla, puesto que este último factor se ve influenciado por los diversos fenómenos que ocurren en la polimerización (propagación, terminación, coagulación, contracción del volumen por el cambio de monómero a polímero) es una aproximación a lo que teóricamente podría esperarse como tamaño máximo de la perla. El tamaño promedio de la gota se expresa de la siguiente manera (Sprow 1967):

$$d_{max} = \rho_c^{-0.5} \eta_c^{-0.5} \gamma N^{-3/2} D_i^{-1} f \quad (15)$$

Para la fase continua (agua):

$$\rho_c = [46.64 + 0.0664T - \frac{0.696 \times 10^{-4} T^2}{3350}] \cdot 16.018 \quad (16)$$

$$\eta_c = \{2.419 [\exp(\frac{T}{3350}) - 6.306]\} \cdot 0.0004133 \quad (17)$$

$$f = \frac{1 - \Phi}{F_{kd}} \quad (18)$$

$$\Phi = \frac{V_{monómero}}{V_{monómero} + V_{agua}} \quad (19)$$

donde T es la temperatura, D_i es el diámetro del impulsor, N la velocidad del agitador, γ es la tensión interfacial, F_{kd} el parámetro de Krieger-Dougherty que tiene un valor de 0.63 cuando la velocidad de agitación es menor a 1200 rpm, para velocidades de agitación mayores a 1200 rpm su valor es de 0.73.

En las Tabla 1 y 2 se muestran los parámetros que se introdujeron a la base de datos del simulador de polimerización, así como los datos para el iniciador. Las constantes tienen la forma de la ecuación de Arrhenius.

Tabla 1. Parámetros requeridos en el simulador de polimerización de los tres monómeros a elección.

	Okullo (2017)	Brandrup (1999)	Curteanu (2003)
Parámetro	Metacrilato de metilo	Cloruro de vinilo	Estireno
Kp			
Factor preexponencial (m ³ /mol·min)	2.95x10 ⁴	1.98x10 ⁵	6.31x10 ⁵
Energía de activación (J/mol)	-18200	-15000	-29580
Kt			
Factor preexponencial (m ³ /mol·min)	5.64x10 ⁶	7.8x10 ⁴	7.56x10 ⁷
Energía de activación (J/mol)	-2937	-4200	-7040
Densidad del monómero (kg/m ³)	966.5	911	909
Densidad del polímero (kg/m ³)	1200	1300	1050
Peso molecular (kg/mol)	0.10013	0.0625	0.10415
Cambio de entalpía (J/mol)	68199.2	60249.6	57739.2
Tensión interfacial (N/m)	0.0143	0.030	0.02776
	28		Jóvenes en la ciencia y la tecnología

Tabla 2. Parámetros para calcular el valor de k_d para los iniciadores.

Iniciador	Monómero	Factor preexponencial (1/min)	Energía de activación (J/mol)
Peróxido de benzoilo (BPO)	Metacrilato de metilo	1.01×10^{16}	-125400
Peroxibenzoato de terc-butilo (TBPB)	Estireno	5.06×10^{15}	-134000
Peróxido de amilo (PD)	Cloruro de vinilo	6.32×10^{16}	-15460

3. VALIDACIÓN DEL SIMULADOR

La interfaz se muestra en la Figura 1. El simulador permite analizar el efecto de diferentes condiciones de reacción para tres monómeros y dos iniciadores. Para el caso de MMA, se recomienda emplear únicamente BPO, ya que con AIBN la velocidad de polimerización resultante es muy baja. Sin embargo, pueden elegirse cualquiera de los iniciadores disponibles.



Figura 1. Interfaz del simulador.

Se puede variar la temperatura de reacción, concentración de monómero, la concentración de iniciador, el tipo de monómero y el tipo de iniciador, que influirán en la conversión, calor de reacción y peso molecular obtenidos para cierto tiempo. En resumen, se tienen seis casos con un número infinito de combinaciones para las concentraciones iniciales de monómero e iniciador y temperatura. También se puede variar para los tres tipos de monómero, la velocidad de agitación, la relación volumen de monómero/agua y la relación Dr/Di (diámetro de reactor/diámetro del impulsor) que influyen en el tamaño de gota obtenido. Para este cálculo se emplean parámetros físicos, por lo que la temperatura también influye. A continuación, se presentan resultados para algunos de los casos que pueden estudiarse con ayuda del simulador.

En las Figuras 2 y 3 se muestran imágenes de la interfaz de usuario de los resultados de la simulación para dos concentraciones iniciales de monómero, MMA, diferentes. Obsérvese que cuando se aumenta la concentración de monómero (Figura 2) la conversión alcanzada para un mismo tiempo es menor, lo cual es esperado, pues se requiere mayor tiempo para consumir mayor cantidad de monómero a una misma velocidad de reacción.

En comparación con Okullo et al. (2017), quienes realizan una simulación para MMA con los datos que se presentan en la Figura 2 y obtuvieron una conversión del 92%, la simulación realizada con el simulador programado, se obtiene una conversión del 80%. Se considera que, como en este modelo cinético no se toma en cuenta el efecto gel, se obtienen menores conversiones. El efecto gel acelera la reacción, por lo que la conversión será más elevada en los casos en que este efecto sea considerado. Por lo tanto, el modelo cinético para este trabajo es válido.



Figura 2. Efecto de la concentración de monómero para la polimerización de MMA.



Figura 3. Efecto de la concentración de monómero para la polimerización de MMA.

Para el efecto de la concentración de iniciador, Figuras 4 y 5. El caso estudio es con monómero estireno y como iniciador TBPB. Los resultados indican que a mayor concentración de iniciador se acelera la reacción (Figura 5) por lo que la conversión alcanzada para un mismo tiempo es mayor. Estos resultados son físicamente congruentes, lo cual es esperado, pues a mayor concentración de radicales (cantidad de iniciador) el consumo de monómero es mayor.



Figura 4. Efecto de la concentración de iniciador para la polimerización de estireno. Concentración inicial 25 mol.



Figura 5. Efecto de la concentración de iniciador para la polimerización de estireno. Concentración inicial 50 mol.

En las Figuras 3 y 6 se muestran pruebas de simulación con metacrilato de metilo y con peróxido de benzoilo como iniciador a una temperatura de 70°C y 80°C, respectivamente. Se observa que al aumentar la temperatura el valor de la conversión incrementa, para un mismo tiempo de reacción de 180 minutos. Esto es esperado, puesto que al aumentar la temperatura se incrementan los valores de las constante cinéticas, acelerando la reacción. Es notorio que la temperatura también tiene efecto en el peso molecular, reflejado en el índice de polidispersidad, en el calor de reacción y en el tamaño y número de gotas.

SIMULADOR DE POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN

Elegir monómero: MMA

Cantidad inicial de monómero (mol): 19974

Elegir iniciador: BPO

Cantidad inicial de iniciador (mol): 83

Velocidad de agitación (rpm): 100

Temperatura (°C): 80

Tiempo de reacción (min): 180

Relación Dr/Di: 2

Relación Volumen Monómero/Agua: 2

El volumen del reactor es de 1 metro cúbico.

Calcular Conversión	0.96784	Mostrar gráfica
Calcular Índice de Polidispersidad	3.21	Mostrar gráfica
Calcular Peso Molecular en peso (kg/mol)	93.28	Mostrar gráfica
Calcular Calor de reacción (J/mol)	1318395513.54	Mostrar gráfica
Calcular Tamaño de gota (mm)	0.045	
Calcular Número de gotas (gotas/L)	1.05E+04	gotas por litro de agua

Figura 6. Polimerización de MMA a 80°C.

En las Figuras 4 y 7, con estireno y peroxibenzoato de terc-butilo, se observa el efecto de la velocidad de agitación sobre el tamaño y número de gotas. A mayor velocidad de agitación, se tienen tamaños de gota cada vez más pequeños por lo que el número de gotas va aumentando.

SIMULADOR DE POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN

Elegir monómero: S

Cantidad inicial de monómero (mol): 9402

Elegir iniciador: TBPO

Cantidad inicial de iniciador (mol): 25

Velocidad de agitación (rpm): 150

Temperatura (°C): 120

Tiempo de reacción (min): 240

Relación Dr/Di: 2

Relación Volumen Monómero/Agua: 2

El volumen del reactor es de 1 metro cúbico.

Calcular Conversión	0.91205	Mostrar gráfica
Calcular Índice de Polidispersidad	2.3	Mostrar gráfica
Calcular Peso Molecular en peso (kg/mol)	49.18	Mostrar gráfica
Calcular Calor de reacción (J/mol)	505453359.96	Mostrar gráfica
Calcular Tamaño de gota (mm)	0.063194	
Calcular Número de gotas (gotas/L)	3.78E+03	gotas por litro de agua

Figura 7. Polimerización de estireno a 150 rpm.

El simulador, además de datos puntuales para el tiempo de reacción fijado, reporta gráficas de la evolución de la conversión, calor de reacción, peso molecular en número y en peso contra tiempo. En la Figura 8 se muestran ejemplos de las gráficas que el usuario puede visualizar mediante la interface, para metacrilato de metilo con 9987 moles iniciales y 41 moles de iniciador, a 180°C y con un tiempo de reacción de 60 minutos.

Una desventaja es que el usuario no podrá descargar los datos para poder realizar sus propias gráficas, por lo que en caso de requerirlo deberá variar el tiempo de reacción y utilizar los datos puntuales calculados para cada caso.

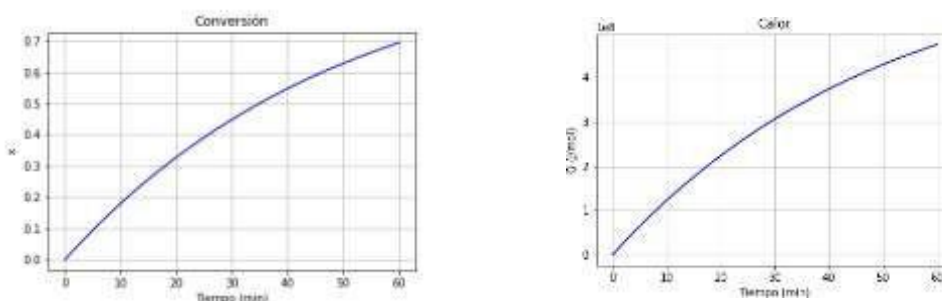


Figura 8. Conversión y calor de reacción contra tiempo. Ejemplo de gráficas generadas por el simulador.

CONCLUSIONES

El simulador creado cumple con el propósito de apoyar en el análisis y comprensión de la evolución de la polimerización en suspensión para tres monómeros diferentes. Esto permite ahorro económico en la adquisición de equipo, materias primas, mantenimiento y energía, así como el pago de licencia de un simulador comercial. Es por ello que su uso es eficiente para los estudiantes, aunque, también podrían obtenerse valores iniciales que se introduzcan a cálculos más complejos que se requieren en el diseño de equipos.

Asimismo, es posible utilizar este simulador de polimerización en suspensión para el diseño de experimentos ya que se pueden hacer varias pruebas, entre ellas el efecto de la variación de la temperatura, velocidad de agitación, las cantidades iniciales de monómero e iniciador y el tiempo en el avance de la reacción en el peso molecular y conversión.

CONFLICTO DE INTERESES

Los autores declaran que no existe conflicto de intereses. Emplear fuente calibri, tamaño 10, texto justificado.

REFERENCIAS

- Brandrup, J. et al. (1999) *Polymer Handbook*. Wiley-Interscience.
- Curteanu, S. (2003). Modeling and Simulation of Free Radical Polymerization of Styrene under Semibatch Reactor Conditions. *Central European Journal of Chemistry* 1, 69-90. <https://doi.org/10.2478/BF02479259>
- Okullo, A., Tibasiima, N. and Barasa, J. (2017) Modeling and Simulation of an Isothermal Suspension Polymerization Reactor for PMMA Production Using Python. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 7, 408-419. <https://doi.org/10.4236/aces.2017.74029>
- Saldivar, E y Vivaldo, E. (2013). *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*. John Wiley & Sons, Inc. Publication
- Sprow, F.B. (1967). Drop Size Distributions in Strongly Coalescing Agitated Liquid- Liquid Systems. *AIChE Journal*. 13, (5), 995-998.

DISEÑO POR SIMULACIÓN DE UN SISTEMA DE DESTILACIÓN EXTRACTIVA CONVENCIONAL PARA LA DESHIDRATACIÓN DE ETANOL UTILIZANDO UNISIM DESIGN.

SIMULATION DESIGN OF AN CONVENTIONAL EXTRACTIVE DISTILLATION SYSTEM FOR ETHANOL DEHYDRATION USING UNISIM DESIGN.

Josué Misael Pérez-Lozada, Elsa Hynmar Fernández-Martínez*

Facultad de Ciencias Básicas, Ingeniería y Tecnología, Universidad Autónoma de Tlaxcala, Calzada Apizaquito S/N, Apizaco, Tlaxcala, 90300, México

*Email: elsahynmar.fernandez@uatx.mx

Recibido: 20 de diciembre de 2023

Aceptado: 21 de marzo de 2024

RESUMEN

En comparación con otros métodos alternativos de deshidratación del etanol, la destilación extractiva ofrece una forma competitiva de crear etanol anhidro, necesario para satisfacer la demanda del mercado de combustibles. La literatura ha demostrado que los acarreadores más eficaces para este fin son los glicoles. Para determinar los parámetros operativos ideales del proceso de destilación extractiva y producir etanol anhidro con una pureza del 99,5% en masa, el diseño se llevó a cabo mediante simulación en UniSim. Como agentes separadores, se utilizaron varios glicoles y mezclas de ellos con distintas composiciones para examinar el impacto en variables importantes del proceso de destilación como las cargas térmicas y la geometría del sistema. Dado que el sistema de mezcla etanol/agua no es ideal, se utilizaron modelos termodinámicos NRTL y UNIQUAC en las simulaciones para realizar comparaciones. Los resultados proporcionan los sistemas de destilación extractiva generados mediante la simulación en UniSim, las variables importantes para determinar las características y requisitos de cada caso de estudio, la verificación de los datos producidos por UniSim para demostrar que proporciona estimaciones precisas, la investigación del impacto del empleo de una mezcla de glicoles como agente de masa en destilación para producir etanol anhidro y la aplicación de las herramientas UniSim para el cálculo del diseño de los equipos.

Palabras Clave: deshidratación de etanol, simulación, Etilenglicol, Glicerol, acarreador.

ABSTRACT

Compared to alternative methods of ethanol dehydration, extractive distillation offers a competitive way to create anhydrous ethanol, which is needed to meet fuel market demand. The literature has shown that the most effective carriers for this purpose are glycols. To determine the ideal operating parameters of the extractive distillation process and produce anhydrous ethanol with a purity of 99.5% by mass, the design was carried out by simulation in UniSim. As separating agents, various glycols and mixtures of them with different compositions were used to examine the impact on important variables of the distillation process such as thermal loads and system geometry. Since the ethanol/water blending system is not ideal, NRTL and UNIQUAC thermodynamic models were used in the simulations for comparisons. The results provide the

extractive distillation systems generated through simulation in UniSim, the variables important in determining the characteristics and requirements of each case study, verification of the data produced by UniSim to demonstrate that it provides accurate estimates, investigation of the impact of using a glycol mixture as a mass agent in distillation to produce anhydrous ethanol, and application of UniSim tools for equipment design calculations.

Keyword: ethanol dehydration, simulation, ethylene glycol, glycerol, carrier.

1. INTRODUCCIÓN

Las técnicas de destilación, en particular para los sistemas azeotrópicos, han mejorado las separaciones desde principios del siglo XX mediante la modificación de las propiedades de la mezcla (Górak y Sorensen, 2014). A Young se le atribuye la primera separación con éxito de una mezcla azeotrópica en 1903; se le concedió una patente por su método de destilación por lotes para producir alcohol anhidro. Más tarde, en 1915, Kubierschky transformó el procedimiento en una destilación continua (Doherty y Malone, 2001).

La industria química y bioquímica ha requerido la purificación de algunos solventes, monómeros y productos de fermentación, por lo que se han desarrollado técnicas de destilación azeotrópica y extractiva hasta el día de hoy. Debido a crisis históricas; tales como el incremento de la demanda de butanol en la primera guerra mundial (obtenido por destilación azeotrópica en ese momento), o la producción de gomas sintéticas durante la segunda guerra mundial, que requerían grandes cantidades de butenos y butadienos (obtenidos por destilación azeotrópica y extractiva) (Doherty y Malone, 2001). Por otro lado, el desarrollo de métodos para la obtención de alcohol anhidro se incrementó debido a otra crisis, energías alternativas a los combustibles fósiles, una búsqueda que continúa hasta estos días mediante la investigación con un enfoque en la intensificación de procesos para poder llevar a cabo ahorros energéticos en esta operación unitaria.

Hablando de la destilación extractiva, este es un método que se aplica para obtener productos con altas purezas de mezclas azeotrópicas mediante la adición de un nuevo componente a la mezcla, el cual recibe el nombre de agente másico y que cambia las propiedades en el equilibrio líquido-vapor del sistema de mezcla a separar (American Chemical Society, 1972). Una de las aplicaciones mayormente utilizadas de la destilación extractiva es en la separación de etanol, una sustancia que, además de tener fines culinarios y farmacéuticos, se puede emplear como un biocombustible y aditivo a la gasolina. No obstante, para utilizarlo con este objetivo es necesario que tenga una pureza de 99% a 99.8% masa (Tututi-Ávila y col., 2014), producto que no se puede obtener mediante métodos de destilación convencional, esto debido a que presenta un comportamiento azeotrópico al estar mezclado con agua, por lo que el etanol sólo se alcanzaría con una pureza máxima de 95.6% masa por destilación convencional (Tututi-Ávila y col., 2014).

El desarrollo de la destilación asistida permitió alcanzar separaciones que no eran posibles con la destilación tradicional. Cuando se combinan componentes con puntos de ebullición similares, volatilidades relativas bajas o existe un comportamiento azeotrópico, se emplea la destilación asistida. La principal diferencia entre estos métodos y la destilación tradicional es la adición de un componente que altera el comportamiento termodinámico de la mezcla. Para ello se emplea la destilación azeotrópica y extractiva, en esta última se emplean acarreadores como sales, solventes, líquidos iónicos y polímeros hiperramificados.

La destilación extractiva es un proceso de destilación en el que, a una mezcla con un comportamiento azeotrópico o de bajas volatilidades relativas entre componentes clave, que se alimenta a un sistema de destilación, se le adiciona una corriente de alta pureza de un agente másico de separación, a este se le denomina solvente. Este solvente debe tener un alto punto de ebullición, y debe alterar el comportamiento de los componentes clave en la mezcla a procesar según Doherty y Malone (2001)

Para que una separación por destilación extractiva se lleve a cabo, tomando como referencia a una mezcla binaria, se requieren dos columnas de destilación conectadas en serie. En la primera columna se alimenta la mezcla a procesar (AB) y también una corriente de solvente, la cual debe alimentarse entre la etapa de alimentación de la mezcla primaria y el condensador. En esta primera columna han de separarse los componentes clave de la mezcla (componentes A y B), teniendo en el producto de destilado al componente clave A, y en el fondo, al componente clave B mezclado con el solvente. El producto de fondo de la primera columna se ha de alimentar a la segunda columna, en la cual se obtiene al componente B como destilado y al solvente en el producto de fondo, el cual debe recircularse a la primera columna. En este proceso, la primera columna recibe el nombre de columna extractiva, mientras que la segunda columna se denomina como columna recuperadora, tal como se muestra en la Figura 1.

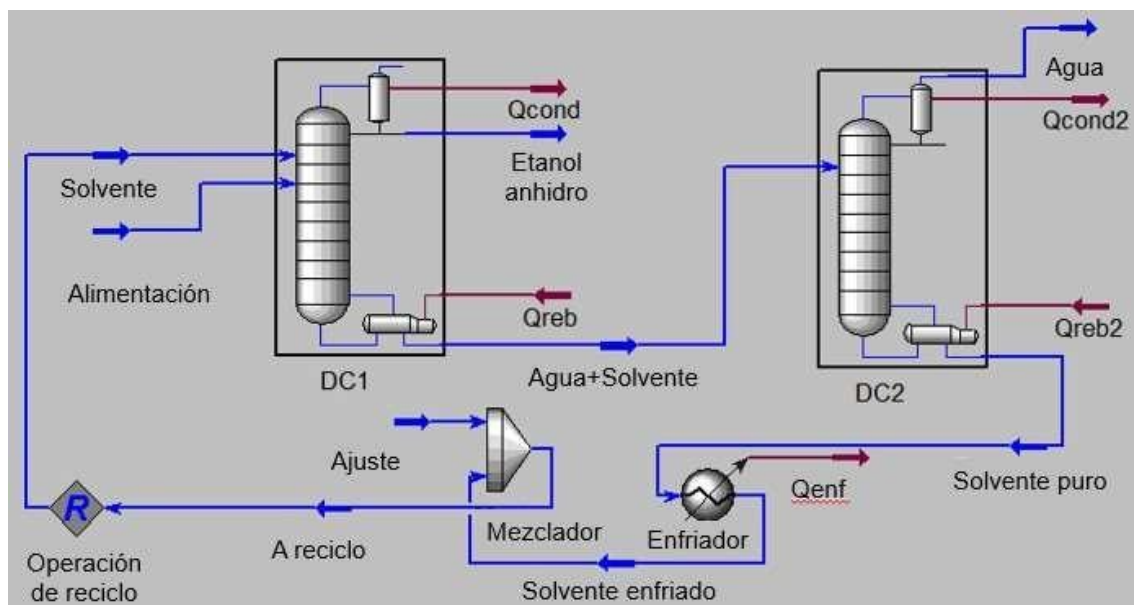


Figura 1. Proceso de destilación convencional extractiva (UniSim).

Cuando se inicia el diseño de un proceso de destilación extractiva, es necesario destacar que una de las variables que más impacta sobre la economía del proceso es la relación de flujo de solvente con el flujo de alimentación (S/F). Así también, en un sistema de destilación extractiva, la relación (S/F) determina el mejoramiento de las volatilidades relativas de la mezcla a procesar (Doherty y Malone, 2001).

Para mezclas binarias que exhiban comportamiento azeotrópico, existe un flujo mínimo de solvente para el que la separación es imposible de llevarse a cabo. A flujos menores o iguales al flujo mínimo, el número de etapas en la columna extractiva es infinito, y decrece rápidamente conforme se aumenta el flujo de solvente (Doherty y Malone, 2001).

Comúnmente, los sistemas de destilación extractiva operan con valores de relación (S/F) de entre 0.2 y 5, lo que se considera como económicamente aceptable, ya que relaciones (S/F) más grandes provocan que el diámetro del equipo aumente, así como también aumenta la temperatura en el rehervidor, lo que genera riesgos de descomposición química y aumento de servicios de calor y enfriamiento (Doherty y Malone, 2001).

El sistema etanol/agua exhibe un comportamiento azeotrópico en el equilibrio (Doherty y Malone 2001), lo que implica que mediante operaciones de destilación convencional no es posible llegar a un etanol puro o más allá de la composición azeotrópica, la cual tiene un valor aproximado de 89% mol de etanol y una temperatura azeotrópica de 78.1°C. (Gil y col., 2012). El azeótropo expuesto en esta mezcla es un homoazeótropo de temperatura de ebullición mínima, es decir, que el azeótropo tiene una sola fase líquida y una sola fase de vapor.

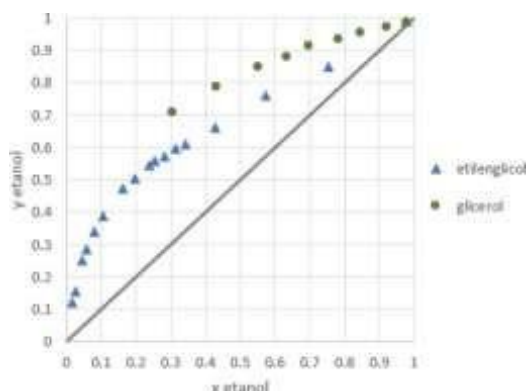


Figura 2. Pseudo-diagrama de equilibrio del etanol con Etilenglicol y Glicerol [Gil y col., 2012]

En la Figura 2, se presenta un pseudo-diagrama de las mezclas etanol/agua/etilenglicol (1) y etanol/agua/glicerol (2), un pseudo-diagrama es una representación gráfica de la interacción binaria de una mezcla con más de dos componentes, para este caso, la interacción entre el etanol y el agua. Se puede notar que el punto azeotrópico en la interacción de la mezcla etanol/agua desaparece, por lo que los solventes alteran el comportamiento no ideal, describiendo algo parecido a un comportamiento ideal. Desde el punto de vista comparativo, el uso de glicerol en el sistema de mezcla provoca una mejor apertura de la curva del equilibrio que la generada con el uso de etilenglicol

2. MATERIALES Y MÉTODOS

En este trabajo se llevaron a cabo simulaciones en estado estable en UniSim Design para la deshidratación de etanol mediante destilación extractiva convencional, Una forma cuantitativa para seleccionar el agente de separación se hizo mediante la realización del diseño por simulación en UniSim Design del proceso de destilación convencional extractiva, haciendo uso de los modelos termodinámicos NRTL y UNIQUAC. La alimentación tiene un flujo de 100 kilomoles por hora de una mezcla al 84% mol de etanol y 16% mol de agua (Tututi-Ávila y col., 2014), es decir, una mezcla con 3869.87 kilogramos por hora de etanol y 288.24 kilogramos por hora de agua. El proceso es simulado en estado estable a una presión de 1 atmósfera en ambas columnas. La corriente de mezcla de etanol/agua se alimenta en su punto de saturación de líquido a la presión atmosférica, es decir, 78.11°C; mientras que la corriente de solvente entra a 80°C (Gil y col., 2012). Esta especificación se utilizó para todos los casos simulados de este trabajo, es decir, para las simulaciones con los

diferentes agentes de separación: etilenglicol, glicerol, dietilenglicol y trietilenglicol seleccionados cualitativamente como se describió en la sección previa.

Se hicieron aproximadamente 600 corridas de simulación con el objetivo de alcanzar una pureza de etanol de 99.5% masa, un producto de agua mayor a 99% masa de pureza, un producto de solvente mayor a 99.9% masa de pureza, de manera que se logre la minimización de los requerimientos energéticos de todo el proceso. Se partió de valores arbitrarios iniciales para las variables a manipular: relaciones de reflujo, relaciones S/F, número de etapas de las columnas y etapas de alimentación de corrientes de ambas columnas; a través de la modificación del valor de las variables mencionadas, se buscó la minimización de las cargas energéticas. Es así como los resultados de número de etapas, cargas energéticas, relaciones S/F y relaciones de reflujo entre otras variables.

Se realizó una comparación entre los parámetros de interacción energética de la literatura y los parámetros proporcionados por el simulador. A continuación, se presentan los parámetros obtenidos por Kamihama y col., (2012) sobre el comportamiento del equilibrio líquido-vapor de la mezcla etanol (1)/ agua (2)/ etilenglicol (3) para los modelos termodinámicos NRTL y UNIQUAC, así también se extrajeron los parámetros de la base de datos de UniSim sobre los mismos modelos para la mezcla en estudio (Tabla 1). Con estos datos se llevaron a cabo las simulaciones del diseño de Tututi-Ávila y col., (2014) y de esta manera poder validar los resultados obtenidos en este trabajo a través de los proporcionados en la literatura.

Tabla 1. Parámetros de modelos para el cálculo de coeficientes de actividad.

Modelo	Sistema	A_{ij} (cal/mol)	A_{ji} (cal/mol)	α_{ij}
NRTL (Kamihama, y otros 2012)	1/2	1242.08891	54.38814	0.40
	1/3	169.30688	247.51434	0.23
	2/3	652.79638	-599.9044	0.33
NRTL (UniSim)	1/2	1332.312	-109.634	0.303
	1/3	-203.769	1644.046	0.370
	2/3	771.662	1715.857	0.858
UNIQUAC (Kamihama, y otros 2012)	1/2	-5.8566	325	-
	1/3	22.1668	184.1993	-
	2/3	-51.1042	-245.435	-
UNIQUAC (UniSim)	1/2	232.009	50.885	-
	1/3	-200.157	818.093	-
	2/3	-464.699	309.528	-

Por otro lado, Gil y col., (2012), obtuvieron un diseño mediante un análisis de sensibilidad de un proceso de destilación convencional extractiva para la deshidratación de etanol utilizando glicerol como solvente, a través del cual analizaron el efecto que presentan ciertas variables como la relación de reflujo, la etapa de alimentación del acarreador, la relación S/F, y la temperatura de entrada del solvente sobre la pureza del producto de etanol y la carga energética del proceso. Mediante esta configuración, Gil y col., (2012) propusieron utilizar al glicerol como una alternativa frente al uso de etilenglicol en la deshidratación de etanol por destilación extractiva, demostrando que se obtienen purzas elevadas en el producto de etanol (99.67% molar), y a la vez generar un diseño con los menores requerimientos energéticos para operar con un flujo de 100 kilomoles por hora de mezcla de etanol (89% molar) y agua (11% molar).

Se analizó el efecto que tiene el cambio de la composición de la mezcla del acarreador sobre las cargas energéticas del proceso, esto con el objetivo de alcanzar purezas másicas definidas en los productos de etanol, de agua y de solvente mediante la modificación de las variables críticas, como son la relación S/F, la relación de reflujo y las etapas de alimentación de las columnas; especificando que la columna extractiva cuenta con 19 etapas y que la recuperadora tiene 12, donde la etapa 0 de cada columna es el condensador, y la etapa $n+1$ es el rehervidor. Se dice que son variables críticas debido a que, como resultado de su modificación, se altera el comportamiento del proceso.

El análisis se realizó a partir de comparaciones entre los perfiles de composición, temperatura y viscosidad de ambas columnas; así también se hace uso de gráficos que permitan visualizar la tendencia de la relación S/F, las relaciones de reflujo, las cargas energéticas del proceso y las etapas de alimentación de las columnas en función de la composición de la mezcla que se consideró como agente de separación.

En este estudio se buscó alcanzar un producto de etanol, agua y solvente con purezas másicas de 99.5%, >99% y 99.99% respectivamente, de esta forma se notó cuál es la mejor mezcla de las seis composiciones propuestas de la mezcla entre etilenglicol y glicerol, cuyos valores fueron propuestos a 5%, 20%, 40%, 60%, 80% y 95% (mol) de etilenglicol. El sistema sigue una estructura de flujo de proceso idéntica a las simulaciones realizadas en este trabajo. Los resultados respecto a perfiles de temperatura, composición y viscosidad.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A partir del análisis sobre la selección del acarreador, tanto el propilenglicol como el butanodiol, se descartaron debido a que son sustancias altamente tóxicas para el ser humano como para el ambiente. El etilenglicol también sería descartado en este trabajo por su alta toxicidad como los compuestos anteriores, sin embargo, por su amplio estudio y referencias en bibliografía referente a sistemas de deshidratación de etanol por destilación extractiva por autores como Tututi-Ávila y col. (2014), Kamihama y col. (2012) o Kiss y Suszwalak, (2012), entre otros, fue considerado como acarreador. El tetraetilenglicol se eliminó, debido a su costo elevado, ya que comúnmente se busca que un proceso sea lo más económico posible. El trietilenglicol y el dietilenglicol poseen características similares, siendo levemente tóxicos y con un costo intermedio y se pueden considerar. Por último, se encuentra al glicerol, que tiene propiedades toxicológicas leves, es decir, contamina menos en comparación con las demás sustancias, sumado a que tiene un bajo costo por tonelada y a que existen autores que lo han estudiado para ser aplicado en un sistema de destilación para deshidratación de etanol, ya que modifica favorablemente el equilibrio de fases, mejor que el etilenglicol.

El análisis se realizó utilizando el modelo NRTL para el sistema con glicerol, etilenglicol y trietilenglicol; mientras que, para el Dietilenglicol, se utilizó el modelo UNIQUAC debido a que presentaba una no convergencia en la columna extractiva, de aquí que se sugiere estudiar este caso a fondo en otro trabajo. Adicionalmente, se concluye que es posible realizar la separación de la mezcla etanol/agua con los glicoles seleccionados debido a que se observó la separación mediante la simulación; en caso de que no se logre separar la mezcla mediante simulación, el solvente seleccionado no ha sido el adecuado (en base a esto, se realizó la selección cualitativa) y la composición más alta a la que podría lograrse la separación es a la composición azeotrópica de la mezcla etanol/agua.

En la Tabla 2 se puede observar que el diseño obtenido con glicerol como solvente tiene un menor número de etapas en las columnas, así como con los menores requerimientos energéticos respecto a los obtenidos con etilenglicol, dietilenglicol y trietilenglicol, por lo que el glicerol resulta ser la opción que otorga los mejores resultados en este análisis para llevar a cabo la separación de la mezcla etanol/agua, esto puede atribuirse al efecto que tiene de modificar la termodinámica de la mezcla azeotrópica.

Tabla 2. Resultados de las simulaciones por solvente

Concepto	Glicerol	Etilenglicol	Dietilenglicol	Trietilenglicol
Modelo termodinámico	NRTL	NRTL	UNIQUAC	NRTL
Relación S/F (kmol/kmol)	0.47	1.8	2.8	0.8
Columna extractiva				
No. Etapas	19	35	55	25
Etapas alimentación mezcla	12	25	39	14
Etapas alimentación solvente	2	3	2	2
Relación de reflujo	0.47	2.5	7.5	2.9
Flujo de destilado (kg/h)	3888	3888	3888	3890
Flujo de fondo (kg/h)	3770.03	11442.56	29984.19	19790.06
Calor de condensador (KW)	1338	3185	7737	3555
Calor de rehvador (KW)	1560	3825	10000	5144
Pureza de producto de etanol (% masa)	99.50	99.51	99.50	99.49
Columna recuperadora				
No. Etapas	12	10	10	9
Etapas alimentación	10	6	6	6
Relación de reflujo	0.30	0.90	0.40	0.40
Flujo de destilado (kg/h)	270.2	270.2	270.4	268.3
Flujo de fondo (kg/h)	3499.9	11172.36	29713.84	19521.76
Calor de condensador (KW)	219.7	321.0	236.7	235.8
Calor de rehvador (KW)	601.5	864.1	1748	2052
Pureza de producto de agua (% masa)	99.59	99.50	99.51	99.50
Pureza de producto de solvente (% masa)	99.99	99.99	100.00	100.00
Utilidades y ajuste				
Calor de enfriador (KW)	597.4	1176	3773	3399
Flujo de ajuste de solvente (kg/h)	0.01	0.6207	0.32	0.3

En la Figura 3. se puede notar que los perfiles obtenidos por simulación mediante UniSim en este trabajo, exhiben la misma tendencia con respecto a los perfiles que obtuvieron los autores, inclusive se observa que los perfiles resultantes de la simulación con los modelos NRTL y UNIQUAC son muy similares. A partir de lo anterior se concluyó que ambos modelos, UNIQUAC y NRTL con los parámetros de UniSim, proporcionan una aproximación numérica entre el conjunto de datos de los autores, por lo que UniSim resulta ser una fuente confiable de parámetros y resultados de simulación.

A partir del diseño de Gil y col. (2012) se elaboró un análisis parecido al realizado con etilenglicol, con la diferencia de que para hacer una simulación en UniSim se fijó el flujo másico de destilado de los productos en las dos columnas y la corriente energética de la operación de condensador de ambas columnas en las operaciones de destilación, de tal forma que se obtuvieron diferentes composiciones de etanol y de agua en los productos utilizando el número de etapas, flujos de alimentación, relación de reflujo, etapas de alimentación, presiones de operación y calores de condensador especificadas por Gil y col. (2012) haciendo uso de los modelos NRTL y UNIQUAC. Se obtuvieron los valores de algunas variables en el proceso mediante simulación mostrados en la Tabla 3.

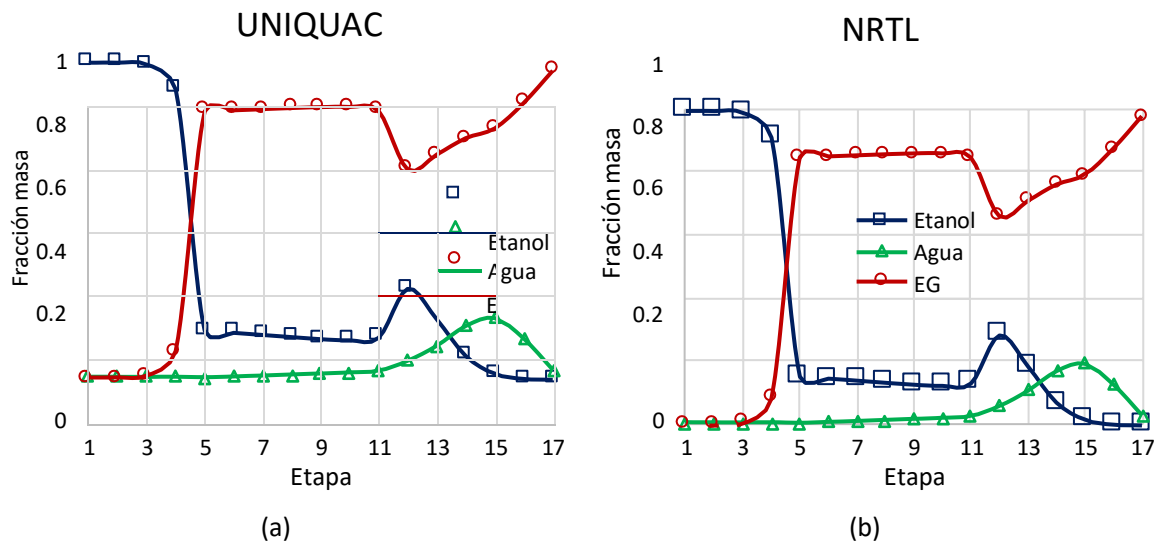


Figura 3. Perfiles de composición obtenidos de la simulación con Etilenglicol

Tabla 3. Resultados de simulaciones con Glicerol.

Concepto	Gil l. y col., (2012)	UniSim, NRTL	UniSim, UNIQUAC
Purezas de producto alcanzadas (% molar)			
Etanol	99.67	98.64	98.05
Agua	98.76	95.90	88.60
Glicerol	99.96	99.97	100.00
Requerimientos de energía (KW)			
Qc extractiva	1304.02	1304.00	1304.00
Qr extractiva	1441.97	1644.00	1624.00
Qc recuperadora	181.09	181.00	181.00
Qr recuperadora	185.83	132.40	152.50
Enfriador	362.00	340.20	360.20

De los valores en la tabla se observó que los resultados referentes a pureza de productos de etanol son aproximados entre sí, y a pesar de que son purezas más pequeñas que las obtenidas por los autores, el producto sigue siendo considerado como etanol anhidro y apto para usarse como combustible, siendo que se requiere que tenga una pureza másica en un intervalo de 99% a 99.8% masa de etanol, donde 99% masa equivale a 97.5% molar.

Se realizó también una comparación entre los perfiles de composición de las columnas extractiva y recuperadora derivados de las simulaciones de UniSim con los reportados por Gil y col., (2012), tal y como se muestra en las Figura 4.

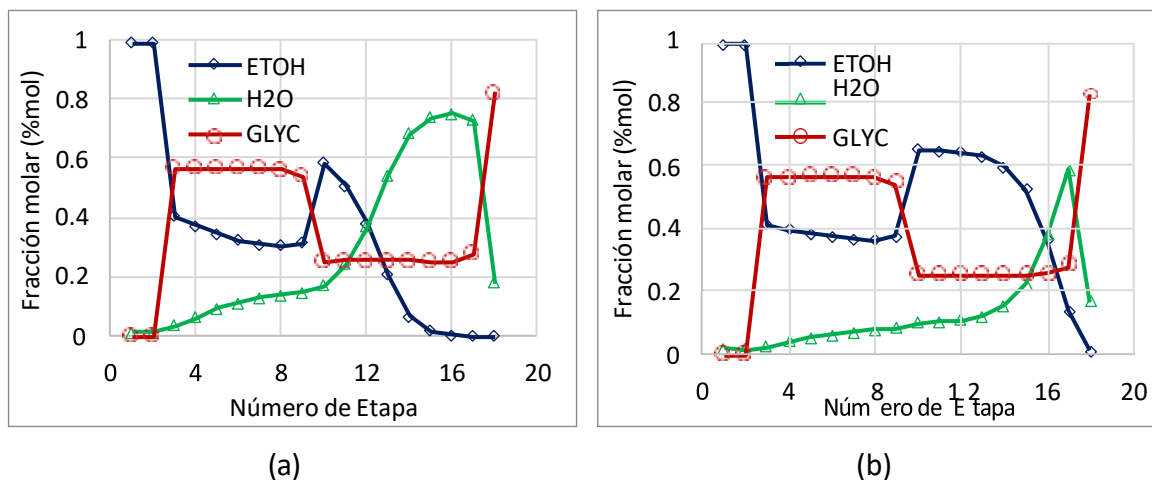


Figura 4. Perfiles de composición obtenidos de la simulación con Glicerol.

De la figura anterior se notó que el perfil modelado con el método UNIQUAC es el que se asemeja más al perfil reportado por los autores, no hay diferencias perceptibles entre ambos gráficos. Este no es el caso que sucede con el modelo NRTL, el perfil difiere del reportado por Gil y col., (2012), especialmente sobre las líneas de etanol y de agua, que pierden su similitud a partir de la etapa 9 de la columna extractiva. Esto sugiere que, en base a los resultados obtenidos, existen diferencias entre los modelos en UniSim. Los picos en los perfiles coinciden con las etapas de alimentación a la columna y se deben a cambios de composición debido a los flujos entrantes..

Se presenta la discusión de los resultados obtenidos del estudio del efecto que provoca la mezcla etilenglicol/glicerol como solvente sobre el proceso de destilación extractiva. Los resultados se generaron a partir de UniSim y fueron representados mediante diagramas y gráficos. En las simulaciones se tomó una corriente de alimentación de la mezcla etanol/agua con un flujo de 100 kmol/h y una composición 84%/16% molar; el objetivo fue obtener un producto de etanol al 99.5% masa, un producto de agua con una pureza mayor a 99% masa y un producto de solvente al 99.99% masa. La columna extractiva tiene 19 etapas y la columna recuperadora 12 etapas, donde la etapa 0 es el condensador, y la etapa n+1 es el rehervidor; todos los casos se simularon haciendo uso del modelo NRTL. Durante el estudio se realizaron aproximadamente 80 corridas para cada una de las 6 simulaciones creadas (una por composición de mezcla). En la columna extractiva, la etapa de alimentación de solvente fue la número 2 en todas las simulaciones, mientras que la de alimentación de corriente de mezcla etanol/agua se encontró en un intervalo de las etapas número 9 a la 12, y la etapa de alimentación a la columna recuperadora se localizó en un intervalo entre las etapas 8 a la 11.

Para la visualización de los resultados obtenidos sobre el consumo energético y de la relación S/F, se obtienen los gráficos de la Figura 5. En la figura es posible notar una proporcionalidad entre el aumento de composición de etilenglicol en la mezcla de solvente con el aumento de la relación S/F y del consumo energético. Lo anterior descrito se debe a que como entra una mayor cantidad en masa de etilenglicol se requiere de una cantidad más grande energía para poder alcanzar la temperatura requerida en el rehervidor de las columnas.

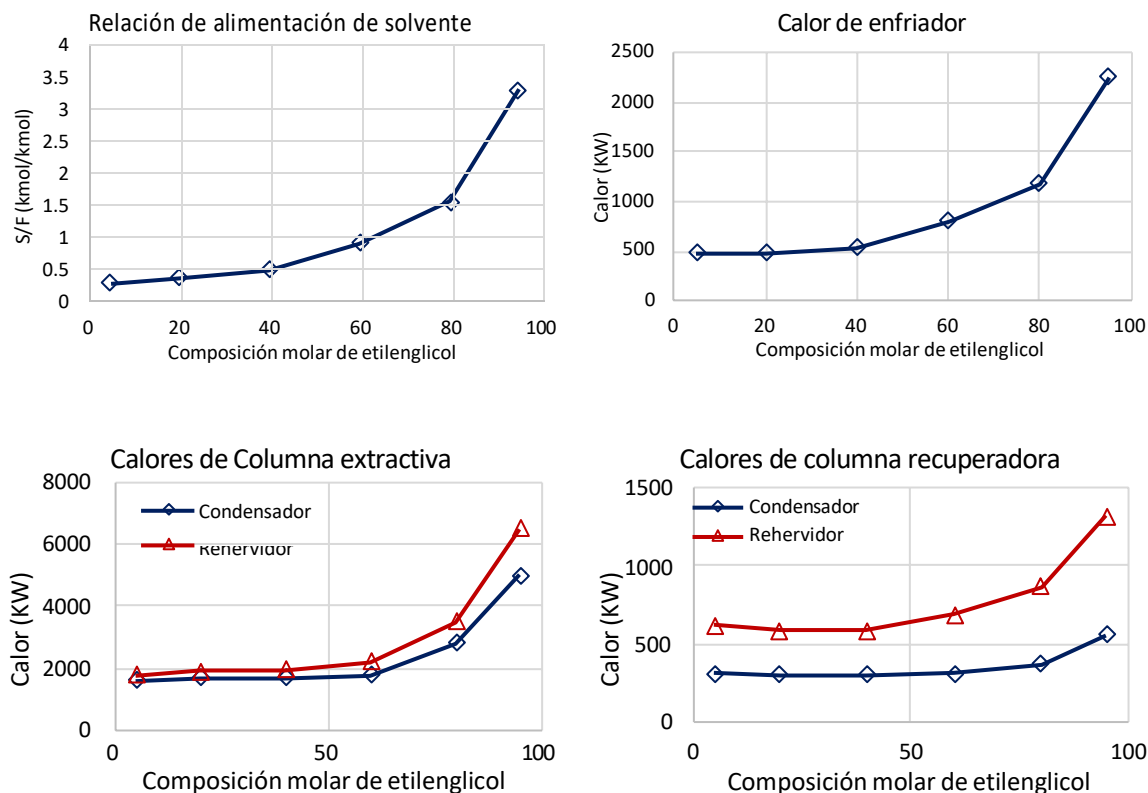


Figura 5. Comparación de consumo energético respecto a la composición de mezcla de acarreador de cada sistema de destilación.

A partir de un análisis con respecto a la viscosidad usando mezcla de acarreadores se concluye que usar una mayor cantidad de glicerol como agente acarreador en una mezcla con etilenglicol, se puede lograr una menor cantidad de calentamiento y enfriamiento para satisfacer al proceso de destilación extractiva y obtener una pureza elevada del producto de etanol, además se requiere una menor cantidad de flujo de solvente para alcanzar los objetivos mencionados. A pesar de que los valores de las viscosidades aumentan en mayor presencia de glicerol, puede considerarse que no son de gran magnitud. Sin embargo, por definición, la viscosidad es la resistencia que opone un fluido a moverse, y ya que el glicerol presenta una viscosidad relativamente alta en el proceso, podrían generarse problemas de operación tales como aumento del consumo energético en el caso del bombeo de los flujos; es por ello que, al combinarse glicerol con etilenglicol, la viscosidad disminuye y habría que analizar u optimizar costos haciendo uso de operaciones de bombeo en el proceso de destilación.

3. CONCLUSIONES

El mejor diseño de proceso de destilación extractiva para la deshidratación de etanol con las mejores condiciones logrado en este trabajo es el que utiliza glicerol puro como solvente, pues su requerimiento energético es el menor de todos los procesos analizados en el presente. El proceso de selección cualitativa del solvente a utilizar en el sistema de destilación extractiva por simulación en UniSim proporciona una visión general de las ventajas que puede ofrecer un agente acarreador con respecto a otro, llámese requerimientos de equipos o necesidades energéticas. Nótese los beneficios del uso de glicerol como agente acarreador sobre las demás sustancias pertenecientes a la misma familia (glicoles) estudiados en este trabajo mediante las simulaciones. Es de suma

importancia el proceso de selección cualitativa de un agente acarreador para el proceso de

destilación extractiva, sobre todo, el poder definir al solvente que presente los menores impactos ambientales, ecológicos, energéticos y con menor daño a la salud de quien lo manipula, ya que, de afectar a cualquiera de estos rubros, se puede provocar un aumento en el costo del proceso. A partir de las simulaciones generadas en este trabajo, se ha notado que los glicoles analizados son efectivos a la hora de separar la mezcla etanol/agua por destilación extractiva debido a que se ha alcanzado con éxito la pureza especificada. Esta conclusión se fundamenta en base a los resultados que se derivaron de las simulaciones en UniSim, ya que, de no existir separación, el simulador arrojaría una pureza máxima de producto de etanol en su composición azeotrópica. Se puede inferir que como el glicerol tienen una temperatura de ebullición más alta, modifica mejor la termodinámica de la mezcla etanol/agua, aunque habría que analizar el cómo lo hacen los demás glicoles mencionados en este trabajo en cuanto a otras propiedades. La validación de los resultados realizada otorgó una guía de los datos que se estimaron mediante los modelos NRTL y UNIQUAC cargados al simulador UniSim, además se notó también una buena aproximación al comportamiento del sistema de destilación estudiado en este proyecto.

CONFLICTO DE INTERESES

Los autores declaran que no existe conflicto de intereses.

REFERENCIAS

- American Chemical Society (Ed.). (1972). Extractive and azeotropic distillation. American Chemical Society.
- Doherty, M. F., Malone, M. F. (2001). Conceptual design of distillation systems (1. ed). McGraw-Hill.
- Gil, I. D., Gómez, J. M., Rodríguez, G. (2012). Control of an extractive distillation process to dehydrate ethanol using glycerol as entrainer. *Computers & Chemical Engineering*, 39, 129-142. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2012.01.006>
- Górak, A., Sørensen, E. (2014). Distillation: Fundamentals and principles. Elsevier Science.
- Kamihama, N., Matsuda, H., Kurihara, K., Tochigi, K., Oba, S. (2012). Isobaric vapor-liquid equilibria for ethanol + water + ethylene glycol and its constituent three binary systems. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57(2), 339-344. <https://doi.org/10.1021/jce2008704>
- Kiss, A. A., Suszwalak, D. J.-P. C. (2012). Enhanced bioethanol dehydration by extractive and azeotropic distillation in dividing-wall columns. *Separation and Purification Technology*, 86, 70-78. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.10.022>
- Tututi-Avila, S., Jiménez-Gutiérrez, A., Hahn, J. (2014). Control analysis of an extractive dividing-wall column used for ethanol dehydration. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 82, 88-100. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2014.05.005>