



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE  
SAN NICOLAS DE HIDALGO**



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**ANÁLISIS DE RIESGO EN PROCESOS DE DESHIDRATACIÓN  
DE BIOETANOL**

**TESIS presentada por:**

**ADRIANA AVILÉS MARTÍNEZ**

**A la División de Estudios de Posgrado de la  
Facultad de Ingeniería Química como  
requisito parcial para obtener el  
grado de:**

**DOCTOR EN CIENCIAS  
EN  
INGENIERÍA QUÍMICA**

**Morelia, Mich.**

**Febrero 2018**

## RESUMEN

### ANÁLISIS DE RIESGO EN PROCESOS DE DESHIDRATACIÓN DE BIOETANOL

Por

Adriana Avilés Martínez

Marzo del 2018

Doctor en Ciencias en Ingeniería Química

Se presenta proyecto de investigación para cuantificar riesgo en proceso optimizado de deshidratación de bioetanol mediante destilación azeotrópica para la obtención de un biocombustible tipo E10. Para evaluar las ventajas del proceso propuesto por comparación, se optimiza proceso convencional de deshidratación mediante destilación extractiva. Estos dos tipos de destilación son viables para la separación de mezclas azeotrópicas agua-etanol con muy bajas concentraciones de alcohol. Se utiliza el simulador Aspen Plus como herramienta para el diseño de los esquemas de separación para una producción de bioetanol de 200 millones de litros, de acuerdo a una licitación del gobierno mexicano de 2016. Se hace estudio considerando tres composiciones a la salida del fermentador, se diseña un esquema para cada caso de mezcla. Se seleccionan isooctano para la destilación azeotrópica y glicerol para la destilación extractiva. Se proponen los esquemas de separación y se minimizan los costos anuales totales mediante un algoritmo metaheurístico, la búsqueda Tabú. Se concluye que el método de deshidratación para producción de gasohol con menor costo total anual (TAC) y menor riesgo es la destilación azeotrópica con isooctano, con la cual se obtiene una mezcla binaria etanol-isooctano que se puede usar directamente como combustible. Los TACs para los tres esquemas de destilación azeotrópica con composiciones de 5, 12 y 22% masa en las alimentaciones son 20 026 770, 14 211 546 y 12 256 502 US\$/año. El riesgo individual estimado es de 0.061 m/año de distancia fatal.

Palabras Clave: Destilación, Bioetanol, Gasohol, Riesgo, Optimización

Dirigida por: Dr. Agustín Jaime Castro Montoya

## ABSTRACT

In this work, individual risk is evaluated for an optimized process to dehydrate bioethanol via azeotropic distillation, having as a product an isooctane- ethanol fuel type E10. On the other hand, a dehydration process through extractive distillation is also optimized and a comparison is made in terms of total annual costs, dioxide emissions and risk. Both azeotropic and extractive distillation are suitable to dehydrate azeotropic mixtures that present low concentration of ethanol. The simulator Aspen Plus is used as tool to design separation sequences to have a production of 200 million liters of ethanol, according to Mexican Government bidding in 2016. Three different compositions in the stream leaving the fermentation step are considered in this study. Thus, a process is designed for each composition. The entrainers used for the separation processes are Isooctane for the azeotropic distillation and glycerol for the extractive distillation. The sequences are optimized using a metaheuristic algorithm, Tabu search. The objective function is the minimization of annual cost. Azeotropic distillation is found as best process to dehydrate ethanol to obtain gasohol, since it presents the lowest risk as long as the minimum cost. The product of this separation design, an isooctane-ethanol blend, can be used directly in vehicles. The TAC's for the three azeotropic distillation schemes with compositions of 5, 12 y 22 weight % in the feed are 20 026 770, 14 211 546 y 12 256 502 US\$/y. The estimated individual risk is 0.061 m/y as fatal distance

Key words: Distillation, Bioethanol, Gasohol, Risk, Optimization

Dedico este trabajo a los seres que más amo y amaré por siempre:

### **A mi mami**

Confío en que desde el cielo veas mi sueño cristalizado, gracias por tu ejemplo de trabajo, responsabilidad, honradez y generosidad. No hay un día que no te piense mami querida.

### **A mi esposo José Gabriel**

“El amor es paciente y bondadoso. No se irrita ni lleva registro de las ofensas recibidas. El amor nunca se da por vencido, jamás pierde la fe, siempre tiene esperanzas y se mantiene firme en toda circunstancia”

A toi  
A la façon que tu as d'être à moi  
A nos nuits, à nos jours  
A la vie, a l'amour  
A l'éternel retour de la chance  
Aux enfants qui sont venus  
Qui nous ressemblent  
Qui sont à la fois toi et moi.

### **A mis hijos**

María José y José Gabriel, son la mayor bendición de mi vida, estoy tan orgullosa de las personas tan hermosas que son. Gracias por hacerme poner los pies en la tierra constantemente. Los amo.

### **A mis hermanos**

Marce, Lucy, Luigui: mi paso por la vida no lo puedo imaginar sin su presencia. Agradezco todo el amor y apoyo que siempre me han brindado. Admiro de ti Marce, tu entrega a los demás, de ti Lucy, tu madurez y congruencia y de ti Luigui, tu valentía y ternura. Gracias Dios por tan bello regalo.

## AGRADECIMIENTOS

A los maestros Luis Arturo Rodríguez Maciel y Salvador Pérez Díaz por haberme inspirado el amor a la Ingeniería Química. Los llevo en el corazón.

Al doctor Medardo Serna González por ser siempre un modelo a seguir en la entrega al estudio. Después, por el apoyo económico que como autoridad universitaria tuvo a bien brindarme en las actividades propias del doctorado.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo y su Sindicato de Profesores por los permisos y apoyos económicos otorgados para poder llevar a cabo mi proyecto.

Al doctor Agustín Jaime Castro Montoya, por su paciencia y por darme libertad en mi trabajo.

Al doctor Arturo Jiménez Gutiérrez y a la doctora Nancy Medina Herrera por introducirme de manera tan afable al área de análisis cuantitativo de riesgos.

Al doctor Juan Gabriel Segovia Hernández y al maestro en ciencias Gabriel Contreras Zarazúa, por el apoyo siempre profesional que me brindaron para poder concluir mi trabajo de tesis.

A mis queridas amigas María del Rosario Gallardo Reyes, Nora Patricia Bautista Villagómez y Mónica Tirado Garibay por acompañarme siempre en mis batallas. Mi eterno amor y agradecimiento.

A mis compañeras de doctorado, Sandra Núñez Hernández y Christian Vianey Paz López por tantos momentos de risa, de charlas amenas, de ratos de reflexión que aligeraron la carga. Las quiero bonitas!

A Juan Carlos Zamora Cervantes y Alfonso Vargas Santillán por su apoyo en el manejo de las computadoras.

## ÍNDICE

<b>Resumen</b>	
<b>Agradecimiento y Dedicatoria</b>	
<b>Contenido</b>	
<b>Lista de Figuras</b>	
<b>Lista de Tablas</b>	
<b>Capítulo 1. Introducción</b>	1
1.1 Planteamiento del problema	3
1.2 Justificación	5
1.3 Hipótesis	6
1.4 Objetivos	6
<b>Capítulo 2. Marco Teórico</b>	7
2.1 Método estocástico de optimización global evolución diferencial con búsqueda tabú	7
2.2 Análisis cuantitativo de riesgos	10
<b>Capítulo 3. Procesos de Deshidratación</b>	19
3.1 Caso Estudio	19
3.2 Destilación azeotrópica	19
3.3 Destilación extractiva	22
<b>Capítulo 4. Optimización de los procesos</b>	24
4.1 Metodología de Optimización	24
4.2 Cálculo de emisiones CO <sub>2</sub>	27
4.3 Resultados y discusión de la optimización de los procesos	28
<b>Capítulo 5. Cuantificación de Riesgo</b>	36
5.1 Metodología de Cuantificación de Riesgo Individual	36
5.2 Cuantificación de Riesgo individual	47
5.3 Discusión	51
Conclusiones	53
Referencias	54

## LISTA DE TABLAS

Rango de búsqueda de las variables (límite inferior – límite superior) .....	26
Parámetros DETL .....	27
Parámetros de diseño para las secuencias de destilación azeotrópica para las diferentes composiciones de etanol. F1 (5%p.), F2 (12%p.) y F3 (22 %p.) .....	31
Flujos máxicos y temperaturas secuencias de destilación azeotrópica .....	31
Parámetros de diseño para las secuencias de destilación extractiva para las diferentes composiciones de etanol. F1 (5%p.), F2 (12%p.) y F3 (22 %p.).....	32
Flujos máxicos y temperaturas en secuencias de destilación extractiva.....	33
Frecuencias de fallo .....	39
Probabilidades estimadas con juicio de Ingeniería para liberación continua.....	40
Probabilidades estimadas para la liberación instantánea.....	41
Parámetros del Modelo Probit .....	48
Tamaño tubería del diseño y probabilidades de ocurrencia.....	49
Distancias fatales y riesgos individuales .....	49
Tamaño tubería del diseño y probabilidades de ocurrencia .....	51
Distancias fatales y riesgos individuales .....	51

## LISTA DE FIGURAS

Diagrama de Flujo de Evolución Diferencial Con Lista Tabú. (DETL).....	9
Diagrama ternario mezcla etanol-agua-isooctano.....	21
Esquema de destilación azeotrópica.....	22
Plataforma mixta para implementar la optimización.....	26
Resultados de la optimización de destilación azeotrópica.....	29
Resultados de la optimización de destilación extractiva.....	29
Requerimientos energéticos para las distintas secuencias.....	33
Costo Total Anual (TAC).....	34
Emisiones de CO <sub>2</sub> para las distintas secuencias.....	34
Ganancia neta de energía para las distintas secuencias.....	35
Árbol de Fallas en el caso de liberación continua.....	37
Árbol de Fallas en el caso de liberación instantánea.....	38
Árbol de eventos para la liberación continua.....	39

## Capítulo 1. Introducción

El análisis cuantitativo de riesgos en los procesos químicos (ACRPQ) es una metodología diseñada para proveer una herramienta que ayude a evaluar de manera integral la seguridad de un proceso. ACRPQ provee un método cuantitativo para evaluar los riesgos e identificar áreas donde pueda haber una reducción económica del riesgo. Esta metodología es probabilística y se basa en procedimientos implementados por el grupo regulatorio de la energía nuclear (*Nuclear Regulatory Group NUREG*).

La base de ACRPQ es identificar los posibles incidentes y evaluar el riesgo, el riesgo está en función de la probabilidad o frecuencia y de las consecuencias de un escenario hipotético (CCPS Guidelines, 2000).

Los desastres históricos más estudiados para comprender mejor los eventos catastróficos son cuatro (Crowl *et al.* 2002), la explosión de aproximadamente 30 toneladas de ciclohexano en una planta productora de caprolactama en Flixborough, Inglaterra en 1974, la liberación tóxica de 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina, llamada habitualmente *TCDD*, subproducto no deseado formado al salirse de control un reactor de triclorofenol en la producción de un bactericida en Seveso, Italia en 1976. Otro grave accidente se originó al producirse una fuga de isocianato de metilo en una fábrica de pesticidas en Bhopal, India en 1983, miles de personas murieron de forma casi inmediata asfixiadas por la nube tóxica. Además, por no seguirse los procedimientos estándar de operación, una planta de polietileno presentó una gran explosión a los dos minutos de liberarse accidentalmente una mezcla inflamable en Pasadena, Texas en 1989.

Cabe mencionar que en Abril del 2013, tuvo lugar el peor accidente industrial de los últimos años, la explosión de nitrato de amonio en una planta de fertilizantes

en West, Texas (Coghlan, 2013), que causó 15 muertes y muchos daños colaterales. En este evento se comprobaron 24 violaciones de seguridad, incluyendo el almacenamiento y manejo no seguro de los materiales.

Los accidentes de la industria química presentan ciertos patrones, por lo que es importante estudiarlos para poder anticipar los tipos de accidentes que pueden ocurrir. Los incendios son los accidentes con mayor probabilidad de ocurrencia, le siguen las explosiones, mientras que las liberaciones de materiales tóxicos tienen menor ocurrencia; pero éstas representan el tipo de accidente que puede causar más muertes.

Las pérdidas económicas son muy altas cuando se presentan accidentes que involucran explosiones. Las liberaciones de material tóxico no dañan de manera significativa los equipos, pero los costos por lesiones, muertes, compensaciones legales y trabajos de limpieza pueden ser muy elevados. La seguridad inherente es la técnica más efectiva para reducir los riesgos en la industria de procesos.

En el presente trabajo, se aplica el análisis cuantitativo de riesgo a procesos de la industria del bioetanol; la cual ha crecido debido tanto a la creciente demanda de este combustible líquido como a los requerimientos de mezclado por parte de políticas ambientales que promueven el uso del gasohol para disminuir la cantidad de compuestos aromáticos y monóxido de carbono liberado a la atmósfera, por lo que su mercado tiene una alta tasa de crecimiento global.

Gomis et al. (2007) obtuvieron experimentalmente los parámetros del equilibrio vapor-líquido-líquido para el sistema agua-etanol-isooctano y propusieron un proceso de deshidratación de etanol, en el cual lo obtenían puro. Font et al. (2003) presentaron una secuencia de deshidratación de etanol cuyo producto tenía una pequeña cantidad de isooctano (2.2. %masa). Posteriormente, Gomis et al. (2015) llevaron a cabo un estudio a escala piloto para deshidratar bioetanol usando nafta, una mezcla de hidrocarburos incluyendo isooctano como acarreador en

destilación azeotrópica. Los resultados probaron que la deshidratación se lleva con éxito.

García-Herreros et al. (2011) optimizaron una secuencia de destilación extractiva para deshidratar etanol con glicerol como extractante. Ellos usaron una combinación de métodos estocásticos con algoritmos determinísticos para optimizar. Sin embargo, en su estudio, no consideraron la columna pre-concentradora, en la que la corriente diluida de etanol se lleva a una composición cercana al azeótropo binario etanol-agua. Se sabe que el diseño de esta primera columna es crítico para obtener un diseño óptimo (Kiss et al. 2013).

Por otro lado, se optimizaron las secuencias de deshidratación de bioetanol con un método heurístico, evolución diferencial con lista tabú, DETL. Este algoritmo comienza con un conjunto inicial de parámetros de diseño (inicialización) y luego busca metódicamente en zonas vecinas el mejor conjunto, lo anterior lo hace realizando diferentes movimientos sobre el conjunto previo para generar un grupo de diversos conjuntos en el vecindario (mutación). Basado en una memoria que mantiene los puntos ya visitados, se crea una nueva generación (recombinación) con conjuntos que no se encuentren en esta lista tabú (TL), y se selecciona el mejor conjunto de acuerdo a la función objetivo (selección). El resto de los puntos se adicionan a la lista tabú y este mejor conjunto reemplaza al previo si y solo si se da una mejora, la búsqueda continúa para un número fijo de generaciones (Rangaiah y Srinivas, 2010). Esta técnica es una herramienta robusta para resolver problemas que involucran ecuaciones no lineales en sus modelos.

## **1.1 Planteamiento del problema**

Los desastres en la industria química han impactado significativamente a la sociedad y han suscitado en la ingeniería química como profesión un nuevo énfasis en el desarrollo de estándares de seguridad. Los procesos químicos

además no deben presentar peligros a corto o a largo plazo, ya sea para el personal de la planta como para la comunidad en general. Aunque los sistemas establecidos para la seguridad, tales como los códigos de ingeniería, las listas de verificación y la gerencia de seguridad de los procesos proveen capas de protección contra accidentes, el potencial de accidentes no se puede eliminar del todo. Por lo anterior, es imprescindible cuantificar el riesgo en los procesos químicos.

En este trabajo, se cuantifica riesgo individual en dos procesos de deshidratación de etanol, destilación azeotrópica y destilación extractiva, para la producción de combustible tipo E10, una mezcla de 90% peso de iso-octano y 10% peso de etanol. Una evaluación de riesgo es aún más necesaria si se trabaja con solventes orgánicos como es el caso de este tipo de destilaciones, puesto que estas sustancias son la fuente más común de fuegos y explosiones en la industria química.

Las ventajas que el etanol ofrece como biocombustible no solo son la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero y la sustentabilidad que trae consigo, sino el beneficio de un octanaje de 113. Al ser una molécula combustible compacta, tiene buenas propiedades antidetonantes en los motores. Así, es un extraordinario aditivo para la gasolina, más seguro y más limpio que el metil - tertbutil-éter y que los compuestos aromáticos (Ethanol Industry Outlook, 2016). Al ser el etanol un excelente combustible, su demanda va en aumento. Sin embargo, un reto a vencer son los altos costos de purificación, pues éste forma un azeótropo con el agua, (95.63 wt. % etanol a 1 atm), elevando así el costo de purificación. Por consiguiente se ha hecho mucha investigación en minimizar costos de deshidratación (Singh y Rangaiah, 2017). Para cuantificar el riesgo en los procesos de deshidratación, ambos deben estar optimizados para que sea válida una comparación; por lo que en este estudio se realiza previamente una optimización.

Se utiliza el simulador Aspen Plus en el diseño de los procesos de destilación, esta herramienta resuelve de manera rigurosa el sistema de ecuaciones no lineales, no convexas, formado por los balances de materia, las relaciones de equilibrio, las sumatorias de fracciones molares y los balances de entalpía (sistema de ecuaciones MESH). Con la finalidad de no perder la rigurosidad proporcionada por el simulador, el método estocástico de evolución diferencial con lista tabú resulta apropiado para llevar a cabo la optimización, cuya función objetivo es la minimización del costo total anual (TAC).

Una vez que se tienen los diseños óptimos, se procede a cuantificar riesgo individual y emisiones de dióxido de carbono.

## **1.2 Justificación**

La razón por la cual existe mucha preocupación acerca de la seguridad de las plantas químicas, aun cuando se ha demostrado que el sector químico es de los sectores económicos más seguros en cuanto a siniestralidad laboral en este tipo de empresas, se debe al gran potencial de muertes masivas que posee la industria química. La probabilidad de pérdidas humanas y daños al medio ambiente obliga a los ingenieros químicos a estudiar con mayor profundidad el riesgo que implica toda planta química.

Es evidente que la industria química está en una era de procesos cada vez más complejos, mayores presiones de trabajo, sustancias más reactivas y aportaciones novedosas a la química. Al aumentar la complejidad de los procesos, también aumenta la complejidad de la tecnología y los sistemas de seguridad industrial.

En este estudio se aplican dos principios básicos del diseño inherentemente seguro (Kletz, 1998) que son la simplicidad y la sustitución. Se busca deshidratar bioetanol para la producción de gasohol tipo E10 simplificando el proceso convencional de purificación y sustituyendo el solvente acarreador por componente del gasohol.

En cuanto a la estrategia de optimización utilizada, se ha demostrado que los métodos estocásticos han sido amplia y exitosamente aplicados a problemas de ingeniería química; son efectivos y fáciles de implementar (Srinivas M. y Rangaiiah, 2010).

### 1.3 Hipótesis

La optimización llevada a cabo con método de evolución diferencial con lista tabú es una herramienta útil para encontrar diseños de esquemas de separación con un costo mínimo y que presenten los menores riesgos posibles.

### 1.4 Objetivos

#### General

Analizar y evaluar el riesgo individual en procesos optimizados de deshidratación de bioetanol para la producción de gasohol.

#### Específicos

- Seleccionar solventes para los dos distintos tipos de destilación a estudiar, azeotrópica y extractiva.
- Simular en *Aspen Plus* los esquemas de separación.
- Minimizar Costos Totales Anuales usando algoritmo híbrido de evolución diferencial con búsqueda Tabú, en Excel acoplado algoritmo con simulación rigurosa en *Aspen Plus* y evaluación en *matlab* de los costos anuales mediante método de Guthrie.
- Aplicar metodología de árbol de fallas para identificar los riesgos probables.
- Determinar los radios de afectación a través de modelos matemáticos.
- Cuantificar riesgo individual.

## Capítulo 2. Marco Teórico

### 2.1 Método estocástico de optimización global evolución diferencial con búsqueda tabú

La Evolución Diferencial (ED) es un método de optimización perteneciente a la categoría de computación evolutiva, aplicado en la resolución de problemas complejos. Al igual que otros algoritmos de esta categoría, la ED mantiene una población de soluciones candidatas, las cuales se recombinan y mutan para producir nuevos individuos los cuales serán elegidos de acuerdo al valor de su función de desempeño. Lo que caracteriza a la ED es el uso de vectores de prueba, los cuales compiten con los individuos de la población actual a fin de sobrevivir.

El método arriba mencionado se potencia con la búsqueda Tabú, la cual es una metaheurística conocida desde fines de los ochenta del siglo XX. Es un método de búsqueda "inteligente", la cual se caracteriza por utilizar una estrategia basada en el uso de estructuras de memoria para escapar de los óptimos locales en los que se puede caer al moverse de una solución a otra en el espacio de soluciones.

El método de búsqueda consiste en:

- 1) Dado un problema  $P$  de optimización combinatoria utilizaremos  $x$  para denotar el conjunto de soluciones posibles del problema y  $c$  para la función objetivo.
- 2) Cada solución tiene un conjunto de posibles soluciones asociadas, que se denomina entorno o vecindario de  $x$  y se denota como  $N(x)$ .
- 3) Cada solución del entorno puede obtenerse directamente a partir de  $x$  mediante una operación llamada movimiento.
- 4) La solución Inicial  $x_0$  dependerá del algoritmo específico que la genera, se puede usar una heurística para proporcionar una buena solución inicial o se puede partir de una solución obtenida aleatoriamente, lo usual es utilizar el conocimiento que se tiene de dónde podría haber una buena solución, pero, si

no se tiene ninguna información puede partirse de cualquier valor y mejorarlo en el proceso de solución.

- 5) Un procedimiento de búsqueda local parte de una solución inicial  $\vec{x}_0$ , calcula su vecindario  $N(\vec{x}_0)$  y escoge una nueva solución  $\vec{x}_1$  en ese vecindario, de acuerdo a un criterio de selección pre-establecido. Es decir, realiza un movimiento que aplicado a  $\vec{x}_0$ , da como resultado  $\vec{x}_1$ , este proceso se realiza reiteradamente.
- 6) Se pueden definir diferentes criterios para seleccionar una nueva solución del entorno. Uno de los criterios más simples consiste en tomar la solución con mejor evaluación de la función objetivo, siempre que la nueva solución sea mejor que la actual.

El concepto de “mejor” depende del contexto del problema. El algoritmo se detiene cuando la solución no puede ser mejorada o cuando se cumple el criterio de parada. La Figura 1 muestra el algoritmo de Evolución Diferencial con Lista Tabú (DETL) (Srinivas M. y Rangaiah, 2010).

Los métodos estocásticos se han aplicado a problemas de optimización mono y multi-objetivo en procesos de destilación. Los parámetros más comúnmente usados son el costo total anual, los requerimientos energéticos y las emisiones de gases de efecto invernadero (Errico et al. 2016) (Xu et al. 2014).

Vázquez- Ojeda et al. (2013) probaron que el algoritmo de evolución diferencial es un método robusto para resolver problemas de secuencias de destilación. Ellos estudiaron el proceso de deshidratación de etanol convencional, destilación extractiva con etilenglicol como solvente y compararon estos resultados con un esquema de extracción empleando tres diferentes extractantes, octanol, isooctanol y ácido octanoico. Se consideraron diferentes composiciones de etanol en corriente a deshidratar y las secuencias fueron optimizadas estocásticamente.

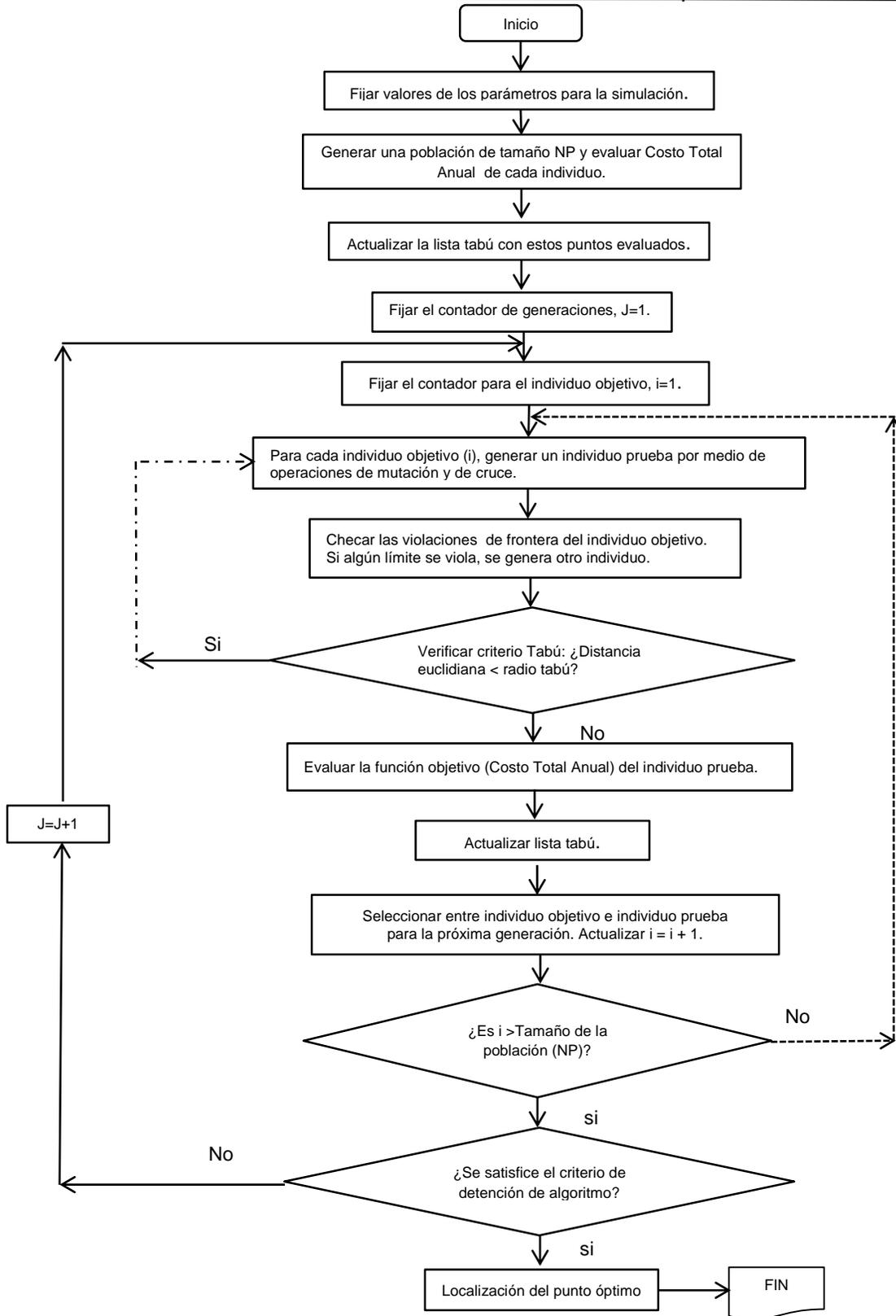


Figura 2.1. Diagrama de Flujo de Evolución Diferencial Con Lista Tabú. (DETL)

## 2.2 Análisis cuantitativo de riesgos

El análisis cuantitativo de riesgos es una combinación de resultados de un análisis probabilístico de accidentes con un análisis de consecuencias. Los primeros estudios que se llevaron a cabo aplicando este tipo de metodología probabilística fueron el reporte Canvey y el informe Rijnmond (1982). El primero de éstos se llevó a cabo en el año de 1976, cuya finalidad era estudiar la posibilidad de revocar permisos otorgados de construcción de una refinería en la isla Canvey, en Inglaterra. Por otro lado, el estudio Rijnmond se realizó en Holanda en 1981. El objetivo de este trabajo fue evaluar los métodos de evaluación de riesgo en las instalaciones industriales para así obtener experiencia en la práctica de estos métodos.

En el estudio Canvey, se identificaron las sustancias peligrosas que estaban almacenadas y en proceso, se recolectaron datos de inflamabilidad y toxicidad. Así mismo se determinaron las formas en que las poblaciones pudieron ser afectadas en caso de que haber accidentes en estas industrias y las posibles causas de estos accidentes, tales como errores de los operadores, desgastes, corrosión, impurezas, incendios, explosiones, etc. Además se cuantificaron las probabilidades de los posibles accidentes y sus consecuencias.

Las acciones más preponderantes de este estudio fueron asignar directamente las frecuencias de los accidentes en base a distintas fuentes bibliográficas, considerar la posibilidad de una interacción entre accidentes y la eventualidad de un efecto dominó, además de determinar los riesgos sociales asociados a los procesos químicos de la zona y los riesgos individuales. También la de implementar mejoras una vez identificados los problemas.

Por otra parte, en el informe Rijnmond, una vez recolectado datos de seis instalaciones, se identificaron los accidentes calculándose su probabilidad, se usaron modelos de los fenómenos físicos, se cuantificaron consecuencias de los efectos físicos sobre las personas. Además se desarrollaron distintas formas de presentación de resultados

finales junto con un análisis de sensibilidad de los resultados con respecto a las variaciones de hipótesis de partida y se estimó la precisión de los resultados.

El estudio Rijnmond se caracterizó por usar árboles de fallos para el cálculo de las frecuencias de accidentes, se usaron curvas de frecuencia de accidente contra número de víctimas para representar el riesgo social y los contornos de riesgo individual. También se estimó la incertidumbre asociada a los resultados.

En el análisis cuantitativo de riesgos en los procesos químicos, las reacciones químicas pueden estar involucradas, los procesos generalmente no están estandarizados, se usan una gran variedad de sustancias y las propiedades de los materiales pueden presentar cierta incertidumbre. Además de que algunos parámetros como lo son el tipo de planta, antigüedad, localización de la población circundante, el tipo de equipo y su grado de automatización varían de manera considerable. Por otro lado, son comunes los impactos múltiples, tales como fuegos, explosiones, toxicidad y la contaminación ambiental. El ACRPQ trata con los peligros agudos de los procesos, esto es, eventos raros y catastróficos. Los efectos crónicos como el cáncer y otros problemas de salud no son normalmente considerados por el ACRPQ.

Como los estándares de la tecnología son cada vez más elevados, se deben abandonar prácticas y rutinas manejadas hasta ahora que no son eficaces para los nuevos estándares. Es así como el fundamento del ACRPQ es identificar escenarios de incidentes, eventos no planeados, para evaluar el riesgo mediante la determinación de probabilidades de fallas con sus consecuencias, así como el impacto potencial de éstas. El riesgo se define como una función de la probabilidad o frecuencia de eventos y de las consecuencias de un escenario de accidente en particular:

$$Riesgo = F(e,c,f) \tag{2-1}$$

Donde:

*e* es el escenario hipotético

*c* es la consecuencia estimada

*f* es la frecuencia estimada

Esta función puede ser extremadamente compleja por lo que pueden existir diferentes medidas de riesgo. Los principales pasos en un análisis cuantitativo de riesgos son:

- 1) Definir las secuencias de eventos e incidentes potenciales, los cuales pueden identificarse con un análisis de riesgo cualitativo.
- 2) Evaluar las consecuencias de los posibles incidentes. Algunas herramientas típicas son los modelos de la dispersión de vapor y de los efectos de fuegos y explosiones.
- 3) Estimar las frecuencias de los posibles incidentes. Los árboles de fallas y bases de datos genéricos se pueden usar para las secuencias de los eventos iniciales. Los árboles de eventos se pueden usar para describir las consecuencias.
- 4) Estimar los impactos de los incidentes en la gente, en el ambiente y en la propiedad.
- 5) Estimar el riesgo mediante una suma de las combinaciones de las consecuencias de los incidentes previstos con las frecuencias de los eventos iniciadores.

Después del análisis de riesgo viene la evaluación de éste. Se identifican las principales fuentes de riesgo y se determina si se pueden hacer modificaciones rentables al proceso o a la planta para que el riesgo disminuya al ser implementadas. Algunas veces, cambios baratos y pequeños al sistema tienen un gran impacto en el riesgo.

El ACRPQ provee a los ingenieros de una herramienta para cuantificar el riesgo y poder analizar las estrategias viables para reducir éste. El enfoque cuantitativo no es ajeno a la industria química, dado que para cada proceso, la cinética de la reacción química, las transferencias de masa y calor, las tasas de corrosión, la dinámica de los fluidos, la resistencia estructural de los recipientes, tuberías y otros equipos se determinan cuantitativamente de manera experimental o por modelos matemáticos basados en una vasta experiencia.

Por ser el análisis cuantitativo de riesgos en los procesos químicos una tecnología relativamente reciente, existen variaciones en la terminología usada para este análisis en la literatura. Kaplan y Garrick (1981) discuten algunas definiciones de riesgo. Lo definen como una combinación de incertidumbre y daño, como una razón de peligros a protecciones, o como una triple combinación de eventos, probabilidades y consecuencias.

Por lo anterior, se escriben a continuación las definiciones de los términos usados e ACRPQ.

**Frecuencia:** Número de eventos que ocurren por unidad de tiempo.

**Peligro:** Una condición física o química que tiene el potencial de causar daño a las personas, a la propiedad o al ambiente. Por ejemplo, un tanque presurizado que contenga 500 toneladas de un material inflamable.

**Incidente:** La pérdida de contenido de materia o energía. Por ejemplo, la fuga de un material tóxico de una tubería que conecta a un tanque formándose una nube de vapor.

**Evento:** Un suceso o hecho dentro o fuera de un sistema que involucra procesos, equipos o acciones humanas, provocando una conmoción en el sistema.

**Secuencia de eventos:** Una secuencia específica de eventos no planificada compuesta de eventos iniciadores e intermedios que pueden originar un incidente.

**Evento iniciador:** El primer evento en la secuencia de eventos. Por ejemplo, una rotura por corrosión bajo tensión.

**Evento intermedio:** Evento que se propaga o mitiga al evento iniciador durante una secuencia de eventos. Por ejemplo, la válvula de seguridad falla provocando una fuga de material peligroso, por lo que este evento desemboca en un incidente; el evento intermedio sería entonces una liberación continua del material.

**Resultado del incidente:** La manifestación física del incidente. En el caso de materiales tóxicos, el resultado es una liberación tóxica; mientras que para sustancias inflamables, el resultado pueden ser un fuego o una explosión.

**Resultado de un incidente en particular:** La determinación cuantitativa de un resultado único de un incidente con la especificación de suficientes parámetros que permitan diferenciar este resultado en particular de otros posibles resultados de dicho incidente.

**Zona de afectación:** En el caso de liberación de material tóxico, esta zona será el área dentro de la cual la concentración del contaminante en el aire es igual o mayor a un límite determinado. La zona de afectación es diferente para cada caso particular. Por ejemplo, si el evento es una liberación de vapor inflamable y se da una explosión, el efecto se establece con criterios de la sobrepresión en la zona. En el caso de un incidente con pérdida de material que involucre efectos de radiación térmica, el criterio para delimitar la distancia radial de afectación se basa en un flujo radiante dañino específico.

**Probabilidad:** Una expresión de la expectativa de ocurrencia de un evento o secuencia de eventos durante un intervalo de tiempo. Por definición, la probabilidad debe ser expresada como un número de 0 a 1.

**Riesgo:** Es una medida del daño a las personas, al ambiente, a la economía tanto en términos de probabilidad de incidentes como de la magnitud del daño.

**Análisis de riesgo:** El desarrollo de la estimación cuantitativa del riesgo basada en una evaluación ingenieril y técnicas matemáticas para combinar las consecuencias de los incidentes con sus frecuencias.

**Evaluación de riesgo:** El proceso por el cual los resultados del análisis de riesgos se usan para tomar decisiones, ya sea a través de una clasificación relativa de estrategias de reducción de riesgo, o por comparación de medidas límites establecidas de riesgo. Por ejemplo, el riesgo existente por una probabilidad de dañar a 50 personas cuando existe una frecuencia de  $1 \times 10^{-5}$  eventos por año en un incidente dado se considera por arriba del criterio aceptable, por lo que se requerirían medidas de diseño remediales en el proceso.

### 2.2.1 Emisiones al medio ambiente

La mayoría de los accidentes en la industria química resultan en derrames de materiales tóxicos, inflamables y explosivos. Los accidentes comienzan con un incidente como por ejemplo la ruptura de una tubería, un orificio en un tanque o tubería, una reacción fuera de control o fuego externo a un contenedor. Una vez que se determina el incidente, se selecciona un modelo que describe como se liberan las sustancias del proceso. El modelo aporta la velocidad de descarga, cantidad y estado de agregación de la masa liberada o tiempo total de descarga. Estos modelos constan de ecuaciones que representan los procesos fisicoquímicos que ocurren durante los derrames de materiales.

Para poder predecir el comportamiento de un material al ser liberada al medio ambiente, se debe conocer el estado físico de la sustancia dentro del equipo que lo contiene. En nuestros casos de estudio, el material puede ser líquido, gas o mezcla de ambos.

Las sustancias líquidas que se trabajan a bajas temperaturas se calientan al ser liberadas al medio ambiente. Si su punto de ebullición es menor a la temperatura ambiente, razón por lo que a veces se enfrían para disminuir su presión de vapor en los equipos, se calientan hasta su punto de ebullición al ser liberados y comienzan a evaporarse. Por efecto del calor latente de vaporización, estos líquidos se mantienen a su temperatura de ebullición normal. En caso de que se forme un charco, la evaporación mantiene al líquido remanente cerca del punto de ebullición mientras absorbe calor de los alrededores.

Si se libera material que es líquido a presión y temperatura ambiente, éste permanece en fase líquida, como es el caso de la gasolina.

Si un material que es líquido a presión y temperatura ambiente se calienta por alguna razón y es liberado, éste se enfría y sigue en estado líquido si al calentar no alcanzo

punto de ebullición. Pero, si se calienta a una temperatura por arriba de su punto de ebullición, el vapor que está en contacto con líquido estará a una presión mayor a una atmosfera, y el tipo de accidente dependerá de la parte del contenedor que se dañe.

Si el contenedor se fractura en el espacio por arriba del líquido, el vapor se liberará hasta que el líquido se enfríe a una temperatura menor que su punto de ebullición. Por otro lado, si la fractura ocurre por debajo de la superficie del líquido, éste se derrama y parte del líquido se evapora de forma inmediata mientras que el líquido remanente se va enfriando mientras se evapora.

En el caso de un gas licuado comprimido, si hay fractura en contenedor en el área donde hay gas, éste se disipa a través del agujero a gran velocidad con formación de algunas gotitas. La velocidad disminuye mientras el líquido se enfría por la ebullición, aunque la fuga puede continuar hasta que ya no quede líquido por la evaporación.

### **2.2.2 Modelos de dispersión**

Además del modelo fuente o de liberación, se necesita un modelo de dispersión que describa como se transporta y dispersa el material en el aire, desde el sitio del accidente a la planta y a la comunidad. Las sustancias liberadas viajan en el aire en una columna característica o en una nube. Los parámetros que afectan la dispersión son la velocidad del viento, la estabilidad atmosférica, las condiciones del terreno, la altura a la cual se libera el material, el momento y flotabilidad del material.

El enfoque más frecuentemente utilizado para los modelos de emisiones ha sido la formulación de difusión Gaussiana. En los modelos de difusión gaussiana se tiene que la concentración promedio del material en la pluma o masa gaseosa, a una distancia  $x$  viento abajo del punto de emisión o del centro de la pluma, es inversamente proporcional a la cantidad de dispersión de la pluma en las direcciones lateral y vertical ( $y,z$ ) y a la velocidad del viento de transporte.

La estabilidad atmosférica se clasifica como estable, neutral e inestable. Las condiciones atmosféricas estables ocurren bajo cielo claro, velocidad baja del viento y cerca del atardecer o en la noche. Bajo las condiciones anteriores, el suelo pierde calor por radiación. Una capa densa de aire frío permanece cerca del suelo. Esta condición es la más peligrosa en caso de derrame porque la nube tóxica no se dispersa fácilmente y puede desplazarse de manera casi intacta.

La condición atmosférica neutral se da cuando hay viento y cielo nublado, la turbulencia generada por el viento hace que la nube se disperse. La condición atmosférica inestable ocurre durante días soleados y velocidades bajas de vientos, el sol calienta el suelo y se provocan corrientes de viento ascendentes y descendentes. La dispersión es más favorecida bajo estas condiciones que bajo la condición neutral.

Algunas veces, la estabilidad atmosférica la clasifican con las letras A, B, C, D y F dónde A representa la condición más estable, D es la neutral y F es la más estable.

### **2.2.3 Probabilidad de eventos y Análisis de Frecuencia de Fallos**

La técnica del árbol de fallos nació en 1962 con su primera aplicación a la verificación de la fiabilidad de diseño del cohete Minuteman. Posteriormente ha sido aplicada sobre todo inicialmente en el campo nuclear y posteriormente en el campo químico, en estudios como el de Rijnmond. Los árboles de fallos constituyen una técnica ampliamente utilizada en los análisis de riesgos debido a que proporcionan resultados cualitativos y cuantitativos.

Esta técnica consiste en un proceso deductivo basado en las leyes del Algebra de Boole que permite determinar la expresión de sucesos complejos estudiados en función de los fallos básicos de los elementos que intervienen en él y calcular su probabilidad.

Consiste en descomponer sistemáticamente un suceso complejo denominado suceso TOP en sucesos intermedios hasta llegar a sucesos básicos para los cuales se puede calcular la probabilidad de fallos.

#### **2.2.4 Medición de riesgo**

Existen distintos conceptos de riesgos que responden a distintas definiciones y que se complementan entre sí. Así se distingue básicamente entre el riesgo global, individual o social.

El riesgo global corresponde al sumatorio de los riesgos de cada uno de los accidentes calculados. Esto es frecuencia global expresada en ocasiones por año y víctimas por ocasión.

El riesgo individual corresponde a la frecuencia de daño, como consecuencia de un accidente, de una persona situada en un punto determinado del entorno.

El riesgo social agrupa los accidentes por probabilidades de causar un determinado número de víctimas, o expresado de otro modo, como la relación entre el número de víctimas de un accidente y la probabilidad de que tal número sea excedido.

## Capítulo 3. Procesos de Deshidratación

### 3.1 Casos estudio

Se presentan secuencias de separación para la producción de combustible tipo E10. Se propone una secuencia de destilación azeotrópica usando isooctano como molécula modelo de la gasolina por ser una fracción esencial de ésta (Ghosh et al. 2006). El solvente seleccionado para la destilación extractiva es glicerol, pues la tendencia en este tipo de destilación es ya no usar etilenglicol por su toxicidad, además que existe un excedente y una caída de su precio debido al auge de la industria del biodiesel, de la cual es un subproducto (Tan et al. 2013).

Las secuencias de destilación azeotrópica y destilación extractiva se determinaron en base a licitación del gobierno mexicano (Convocatoria 025/2014) para tener una producción anual de etanol de 200 millones de litros. La composición de las corrientes que salen del fermentador se seleccionan para cubrir el rango de composiciones que resultan en los caldos de fermentación para la producción de etanol de primera y segunda generación; las cuales son bajas debido a que cuando la proporción de alcohol etílico en el líquido alcanza niveles bajos, la actividad de las levaduras se inhibe. Así, se establecen los tres distintos esquemas a estudiar de acuerdo a la composición de etanol en la corriente saliente del fermentador como F1 (5% p), F2 (12 % p) y F3 (22 % p) y que entra a la primera columna pre-concentradora. El flujo de etanol en la corriente de alimentación es de 18 796 Kg/h (408 Kmol/h).

### 3.2 Destilación azeotrópica

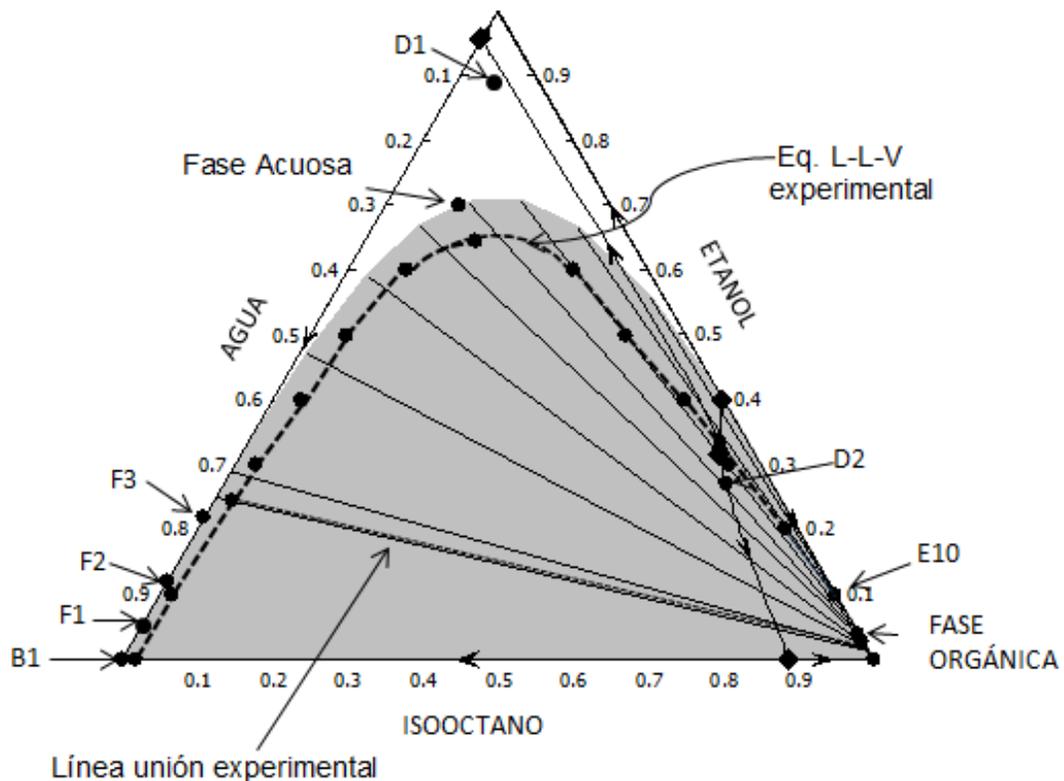
La destilación azeotrópica heterogénea se puede usar para romper y poder separar un azeótropo binario empleando un agente material de separación que forme un azeótropo heterogéneo binario y/o terciario. Así, cuando el vapor que sale de la columna de destilación se condensa y pasa a un decantador, se forman dos fases líquidas. La fase líquida rica en solvente, agente de separación, se

regresa a la columna como reflujo, y la otra fase se envía a columna convencional para su posterior separación. Las composiciones de estas dos fases caen en diferentes regiones del mapa con curvas residuales, por lo que los componentes a separar no necesariamente deben estar en la misma región de destilación (Seader et al., 2011). Los solventes más ampliamente usados para romper el azeótropo etanol-agua y así purificarlo son el benceno, tolueno, n-pentano y ciclohexano. (Cardona et al., 2010).

La Figura 3.1 representa el equilibrio líquido-líquido-vapor del sistema etanol-agua-isooctano con sus tres regiones de destilación. Los puntos normales de ebullición del etanol, agua e isooctano son 78.31, 100 y 99.1 °C, respectivamente. El modelo UNIFAC predice la formación de tres azeótropos homogéneos binarios de punto de ebullición mínimo: uno de etanol y agua a 78.04°C con 4.37 % p de agua, otro formado por agua e isooctano a 78.92 °C con 11.32% p de agua y finalmente la mezcla etanol-isooctano forma azeótropo a 70.43 °C con 39.91%p de etanol. Además, se forma otro azeótropo terciario y heterogéneo con mínimo punto de ebullición, a 68.64 °C con 4.75% p de agua and 31.59 %p de etanol. En la Figura 3.1 se observan los datos experimentales con una predicción aceptable por el modelo usado.

El sistema isooctano-etanol-agua tiene propiedades termodinámicas que hacen posible la deshidratación del etanol. En el diagrama ternario, la mezcla a separar se localiza en lado izquierdo del triángulo, por debajo del azeótropo etanol-agua. Existen, por lo tanto, dos regiones que se pueden explorar para deshidratar etanol; en la región superior, se puede obtener etanol puro. Sin embargo, purificarlo consume grandes cantidades de energía, pues se requieren grandes flujos recirculando en el proceso. Por otro lado, en la región derecha inferior del diagrama, se aprecia la posibilidad de obtener una mezcla deshidratada de etanol e isooctano, lo cual requiere menos energía. Se puede obtener una mezcla similar al biocombustible gasohol más usado, el llamado E10, que es una mezcla de gasolina con alcohol al 10% volumen. Si el bioetanol se obtiene para agregarlo a

la gasolina, el purificarlo al 100% de pureza representa un desperdicio de energía (Stacey et al., 2016).



**Figura 3.1** Diagrama ternario mezcla etanol-agua-isooctano con composiciones de corrientes de secuencia de destilación azeotrópica. Base masa, modelo UNIFAC a 1 atm. Datos experimentales reportados por Gomis et al. (2007).

La Figura 3.2 muestra el diagrama propuesto de destilación azeotrópica, donde C1 es la columna pre-concentradora, C2 es la columna de destilación azeotrópica y T1 es un decantador. La corriente FEED que sale del fermentador entra a la columna C1 para concentrar la mezcla diluida a una composición cercana a la del azeótropo etanol-agua (D1). Esta corriente de destilado es la alimentación a la columna azeotrópica C2, en ésta se lleva el paso de deshidratación y el producto del domo (D2) se localiza en la zona de inmiscibilidad del sistema etanol-agua-isooctano. La corriente D2 se condensa y se envía a un separador líquido-líquido para obtener una fase rica en isooctano, la fase orgánica, la cual funciona como el reflujo de la columna azeotrópica. La fase acuosa se recicla a la columna C1 por

su contenido de etanol. La mezcla isoctano-etanol, biocombustible tipo E10, es la corriente de fondo de la columna C2. La composición de las diferentes corrientes se presenta en la Figura 3.1.

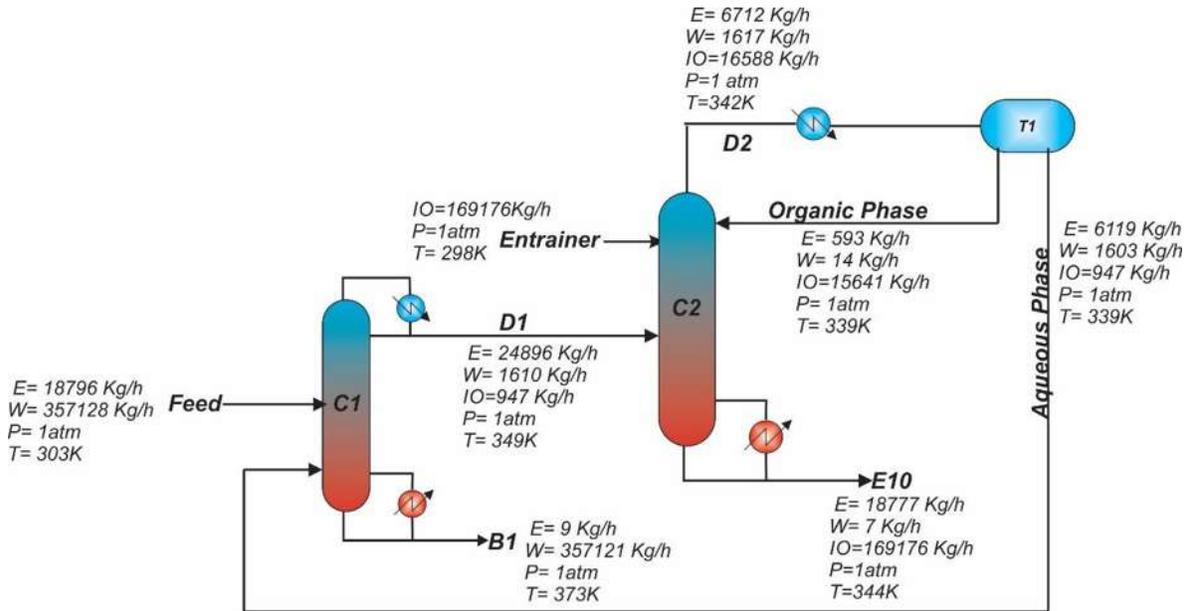
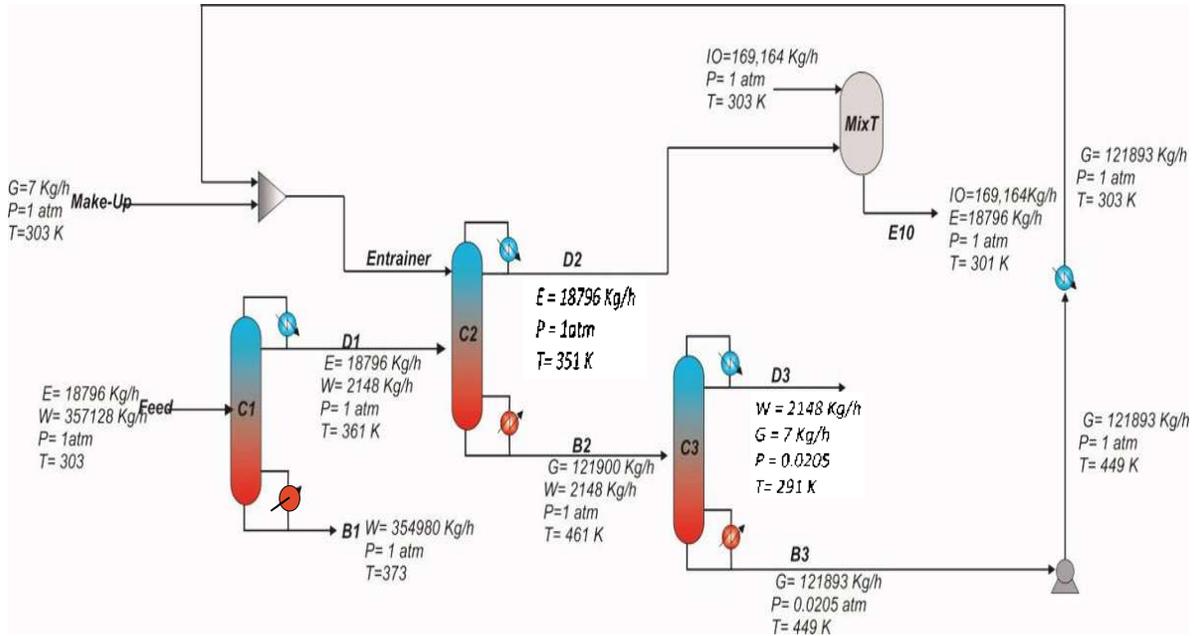


Figura 3.2 Esquema de destilación azeotrópica para secuencia F1.

### 3.3 Destilación extractiva

La destilación extractiva se usa para separar azeótropos y mezclas cuyos componentes claves tengan una volatilidad relativa por debajo de 1.1 sobre un rango amplio de concentración. Si la alimentación es un azeótropo de mínimo punto de ebullición, se requiere un solvente con una volatilidad menor a la de los componentes clave de la mezcla; el cual debe entrar a un plato ya sea por arriba del plato de alimentación o a pocos platos debajo del de alimentación para que el solvente esté presente en la corriente que baja en fase líquida al fondo de la columna; y también para que poca cantidad del solvente sea arrastrado por el vapor que asciende al domo de la columna. Los componentes de la alimentación deben tener diferentes afinidades por el solvente para que éste cause un aumento

en la volatilidad relativa de los componentes clave para que la separación sea factible y económica.



**Figura 3.3** Esquema de destilación extractiva para secuencia F1.

La Figura 3.3 muestra la secuencia convencional para la producción de biocombustible tipo E10. La mezcla acuosa diluida de alcohol entra a una columna C1 de destilación, el destilado es una mezcla concentrada de etanol que va a una columna extractiva C2, en el plato superior entra una corriente de glicerol para modificar las volatilidades relativas del agua y etanol, logrando así una separación del etanol, se obtiene un destilado de puro alcohol, el fondo de esta segunda columna pasa a una tercera columna C3, que trabaja a 0.0205 atm para evitar la descomposición del glicerol (Maturana-Cordoba et al. 2011) y donde se recupera el solvente por el fondo para su recirculación. Este modelo ha sido reportado con buena predicción en este tipo de sistemas (Kuramochi et al.2009).

El destilado (D2) pasa a un tanque mezclador (MixT1) donde se mezcla el etanol puro con isoctano para obtener gasohol tipo E10.

## Capítulo 4. Optimización de los procesos

### 4.1 Metodología de la Optimización

Para generar procesos eficientes, se implementa el método de Evolución Diferencial con lista Tabú (DETL) para producir un biocombustible tipo E10. La función objetivo es la minimización del costo total anual, el cual es estimado con método de Guthrie (Turton et al. 2009) en rutina de Matlab acoplada a Excel.

$$TAC = \frac{\text{Costo de Capital}}{\text{Periodo de amortización}} + \text{Costos de operación} \quad (4-1)$$

Las utilidades consideradas son vapor de baja presión (5.92 atm, 433 K) con un costo de \$ 7.78/GJ, vapor de alta presión (39.2 atm, 523 K) con un costo de \$10.24/GJ y energía eléctrica con un costo de \$ 16.8/GJ. Agua de enfriamiento con temperatura de entrada de 293 K y temperatura de salida de 303 K, con costo unitario de \$ 0.72/GJ. Estos valores fueron tomados de Turton (2009). Los costos se actualizan al año 2015 usan el índice de costes de Ingeniería Química, y un periodo de amortización de 5 años. El material del equipo es acero al carbón, y un tiempo de operación de la planta de 8400 horas por año.

Los diseños óptimos tienen los menores costos anuales posibles satisfaciendo las purezas y flujos requeridos. El problema de optimización a resolver se expresa matemáticamente en la ecuación 4-2.

$$\min Z = TAC \quad (4-2)$$

$$TAC = f(N_n, FS_n, Q_n, RR_n, S)$$

$$\vec{y}_m \geq \vec{x}_m$$

$$\vec{w}_m \geq \vec{u}_m$$

Donde  $N_n$  son el número total de etapas,  $FS_n$  son las etapas de alimentación en cada columna,  $Q_n$  son las cargas térmicas,  $RR_n$  son las razones molares de reflujo,  $S$  es el flujo molar  $y_m$  y  $x_m$  son vectores de las purezas obtenidas y las

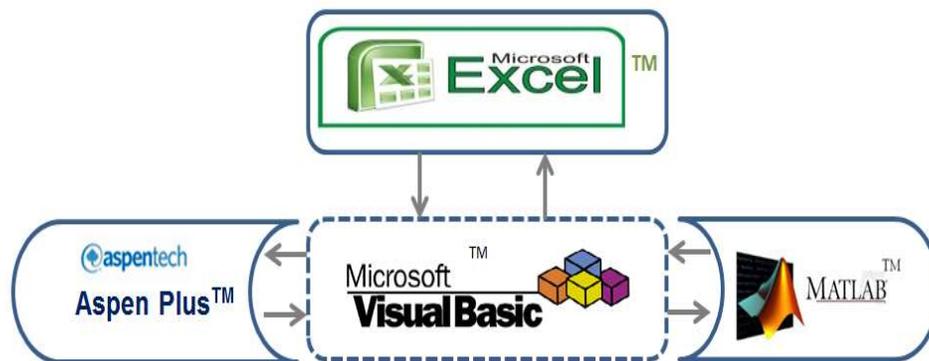
requeridas para los  $m$  componentes, respectivamente; mientras que  $w_m$  y  $u_m$  son las restricciones del flujo másico. La restricción de pureza en destilado D2 en la destilación extractiva es 99% p. de etanol y en la destilación azeotrópica, la restricción es la composición del gasohol tipo E10, 90% p. isooctano y 10% p. etanol. La optimización de la destilación azeotrópica implica la manipulación de 8 variables continuas y discretas; mientras que para la secuencia de destilación extractiva son 13 las variables continuas y discretas involucradas en la minimización del costo total anual (TAC). (Ver Tabla 4.1)

Tabla 4.1. Rango de búsqueda de las variables (límite inferior – límite superior).

Variables de decisión	Destilación Azeotrópica		Destilación Extractiva	
	Continua	Discreta	Continua	Discreta
Número de etapas, C1		10-100		5-100
Número de etapas, C2		10-60		5-100
Número de etapas, C3		-----		4-40
Etapas de alimentación C1		2-99		2-99
Etapas de alimentación C2		1-59		2-99
Etapas de alimentación C3		-----		2-39
Etapas entrada solvente		1-59		2-99
Relación de reflujo C1	0.9-10			0.1-15
Relación de reflujo C2	-----			0.1-15
Relación de reflujo C3	-----			0.3-15
Carga Térmica C1 (kW)	4187-83736			12500-83750
Carga Térmica C2 (kW)	-----			4187-41868
Carga Térmica C3 (kW)	-----			400-18000
Etapas entrada reciclo C1	2-99			-----
Flujo Solvente (kmol/h)	-----			500-2400
Variables Totales		8		14

El rango de búsqueda de las variables se determina tanto con rangos reportados en la literatura (Cardona et al. 2010) como en análisis de sensibilidad llevados a cabo en simulador Aspen-Plus para relación de reflujo, carga térmica, flujo de solvente. El rango para número de etapas se basa en las restricciones físicas para construir columnas reportadas por Gorak (2014).

La Figura 4.1 muestra la plataforma interactiva en la cual se implementa el algoritmo de Evolución Diferencial con Lista Tabú (Srinivas M. y Rangaiah, 2010) para llevar a cabo la optimización. Los parámetros del algoritmo se determinan con un proceso de sintonización, éste evalúa la capacidad del algoritmo para encontrar soluciones que cumplan con todas las restricciones. Estos parámetros se muestran en la Tabla 4.2.



**Figure 4.1** Plataforma mixta para implementar la optimización.

Tabla 4.2. Parámetros DETL.

Parámetro	Valor
Tamaño de la población	120
Factor de mutación	0.6
Constante de hibridación	0.8
Tamaño de la lista Tabú	60
Radio Tabú	2.50E-06
Generaciones	375

Por lo tanto, se realizan 45 000 iteraciones para cada secuencia. Al llegar a este número durante el proceso de sintonización, se garantiza que el valor del costo

total anual (TAC) ya no decrece substancialmente, lo anterior se puede apreciar en las Figuras 4.2 y 4.3.

El algoritmo en MS Excel se acopla al simulador comercial Aspen Plus para hacer las simulaciones usando el modelo riguroso de destilación multietapa. La optimización se implementó en una computadora ensamblada con procesador Intel Core i7, 7ª generación, procesador con 3.6 GHz 12 GB of RAM DDR4, Windows 7 Pro 64 bits, Matlab V8.5.0.197613 (R2015a) y Aspen Plus V8.8.

Una vez realizada la optimización, se estima la ganancia neta de energía (GE), la fuente potencial de energía que posee el bioetanol una vez que se considera el requerimiento energético para su deshidratación:

$$GE = \frac{\text{Flujo másico de etanol} * \Delta H_{comb}}{3600} - \sum Q_n \quad (4-3)$$

Donde GE es la ganancia neta de energía en kW, el flujo másico se da en Kh/h,  $\Delta H_{comb}$  es el calor de combustión del etanol en KJ/Kg y  $Q_n$  son las cargas térmicas del proceso en Kw.

#### 4.2 Cálculo de emisiones CO<sub>2</sub>

El cálculo de emisiones de dióxido de carbono se estima según Gadalla et al. (2005). Se considera al gas natural como combustible para la generación de vapor; se relaciona la cantidad de CO<sub>2</sub> liberado a partir de la energía liberada por la combustión del gas según la ecuación (4-4):

$$CO_2 \text{ emisiones} = \left( \frac{Q_{\text{gas nat.}}}{NHV} \right) \left( \frac{\%C}{100} \right) \left( \frac{3600}{1000} \right) \alpha \quad (4-4)$$

Donde NHV es el poder calorífico del combustible, en nuestro caso gas natural, su valor es 48,900 kJ/kg. El porcentaje de carbono (%C) es 0.41 kg/kg. La razón de pesos moleculares de CO<sub>2</sub> y C,  $\alpha$  es 3.67.

La cantidad de combustible se calcula con la ecuación:

$$Q_{fuel} = \left( \frac{Q_{proc}}{\lambda_{proc}} \right) (h_{proc} - 419) \left( \frac{T_{FTB} - T_0}{T_{FTB} - T_{stack}} \right) \quad (4-5)$$

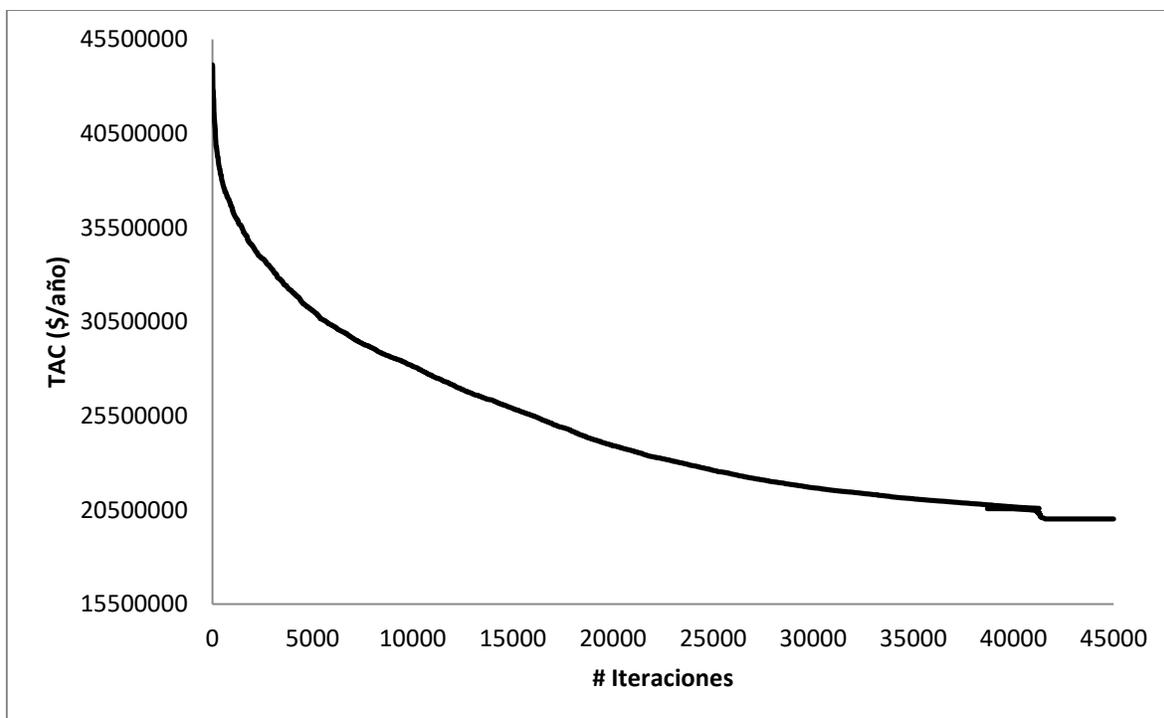
Donde  $Q_{proc}$  es la carga térmica que se necesita en el sistema,  $\lambda_{proc}$  (kJ/kg) y  $h_{proc}$  (kJ/kg) son el calor latente y la entalpía del vapor respectivamente. Las temperaturas de flama, de gas de combustión y la ambiental son  $T_{FTB}$  (2073 K),  $T_{stack}$  (433 K) and  $T_0$  (298 K), respectivamente.

### 4.3 Resultados y discusión de la optimización de los procesos

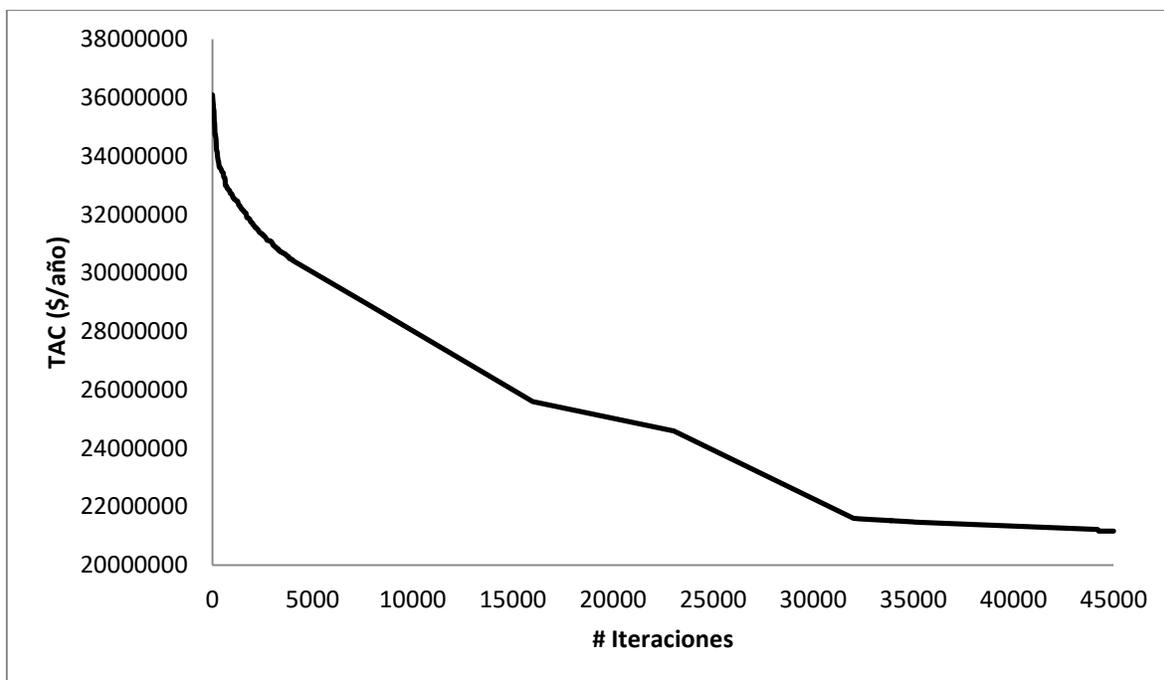
La optimización de los dos procesos de deshidratación se realizó para tres distintas composiciones de etanol para obtener como producto final biocombustible tipo E10. El mínimo TAC calculado en la iteración número 45 000 por el algoritmo implementado se determina como una solución certera, pues no hay después reducciones sucesivas en el costo total anual. El buen desempeño del método DETL se debe a la buena capacidad que tiene para converger obteniendo soluciones apropiadas.

Los valores comparativos de los resultados de la optimización para dos de los casos analizados se observan en las Figura 4.2 y 4.3. Los valores para los otros cuatro esquemas presentan una tendencia similar. Los parámetros de los diseños encontrados junto con flujos de las secuencias se observan en tablas 4.3 a 4.6. Los flujos máxicos, temperaturas y presiones de escenarios F1 se muestran en las Figuras 3.2 y 3.3.

Los diámetros de las columnas pre-concentradoras varían de acuerdo a los flujos, siendo la secuencia F1 la que tiene mayor flujo. Una vez que la mayoría de del agua se elimina, los flujos que van a las segundas columnas son similares.



**Figura 4.2.** Resultados de la optimización de destilación azeotrópica para la secuencia F1.



**Figura 4.3.** Resultados de la optimización de destilación extractiva para la secuencia F3.

**Tabla 4.3.** Parámetros de diseño para las secuencias de destilación azeotrópica para las diferentes composiciones de etanol. F1 (5%p.), F2 (12%p.) y F3 (22 %p.).

<b>Variables de diseño</b>	<b>F1</b>	<b>F2</b>	<b>F3</b>
Número de etapas C1	48	40	42
Diámetro de columna C1 (m)	5.9	4	3.7
Etapas de alimentación C1	41	34	37
Etapas entrada fase acuosa	28	29	35
Carga térmica C1 (KW)	52 050	34 198	27 510
Relación de reflujo C1	2.09	2.09	2.06
Número de etapas C2	24	26	28
Diámetro de columna C2 (m)	3.4	3.4	3.3
Etapas de alimentación C2	10	11	16
Etapas entrada de solvente	1	1	4
Carga térmica C2 (KW)	9 190	9 331	9 067
Flujo del solvente (kmol/h)	1 481	1 481	1 481
Requerimientos energéticos (kWh/ton Etanol)	3 261	2 316	1 950

**Tabla 4.4.** Flujos máscicos y temperaturas secuencias de destilación azeotrópica.

<b>CORRIENTE</b>	<b>FEED</b>	<b>D1</b>	<b>B1</b>	<b>SOL</b>	<b>D2</b>	<b>E10</b>	<b>ORG</b>	<b>AQ</b>
<b>Flujo (Kg/h)</b>								
<b>F2</b>								
<b>Etanol</b>	18 790	25 196	-----	-----	7 030	18 790	618	6 413
<b>Agua</b>	137 843	1 639	137 839	-----	1 650	4	14	1 635
<b>Iso-octano</b>	-----	1 022	-----	169 176	17 107	169 169	16 085	1022
<b>T(K)</b>	303.15	349	344	298.15	342	344	298.15	339.15
<b>F3</b>								
<b>Etanol</b>	18 796	24 639	34	-----	6 449	18 762	573	5 877
<b>Agua</b>	66152	1 589	66 139	-----	1 589	13	13	1 576
<b>Iso-octano</b>	-----	886	-----	169 176	16 145	169 176	15 259	886
<b>T(K)</b>	303.15	349	373	298.15	342	344	339.15	339.15

**Tabla 4.5.** Parámetros de diseño para las secuencias de destilación extractiva para las diferentes composiciones de etanol. F1 (5%p.), F2 (12%p.) y F3 (22 %p.).

<b>Variables de diseño</b>	<b>F1</b>	<b>F2</b>	<b>F3</b>
Número de etapas C1	43	29	48
Diámetro de columna C1	5.8	3.7	3
Etapas de alimentación C1	13	21	40
Carga térmica C1 (KW)	59 740	30 175	21 587
Relación de reflujo C1	4.06	2.32	1.89
Número de etapas C2	63	82	60
Diámetro de columna C2	3	2.9	2.7
Etapas de alimentación C2	52	39	41
Etapas entrada de solvente	4	11	8
Carga térmica C2 (KW)	23 133	22 654	23 066
Número de etapas C3	19	6	16
Diámetro de columna C3	5.54	5.56	4.24
Etapas de alimentación C3	10	3	8
Relación de reflujo C3	3.89	6.89	3.4
Carga térmica C3(KW)	5 896	6 713	908
Flujo del solvente (kmol/h)	1 324	1 163	1410
Energy requirements (kWh/ton Ethanol)	4 723	3 169	2424

El número total de etapas necesarias para deshidratar etanol para ambos procesos no varía mucho para los diferentes escenarios en cada proceso. El número promedio de platos totales para la destilación azeotrópica es 69, y para la destilación extractiva es 122.

El producto de la destilación azeotrópica es directamente el biocombustible tipo E10, mientras que el producto de la destilación extractiva es etanol puro, el cual

debe mezclarse con iso-octano posteriormente para obtener el mismo producto, gasohol tipo E10. Esto implica un desperdicio de energía en purificar, para luego mezclar.

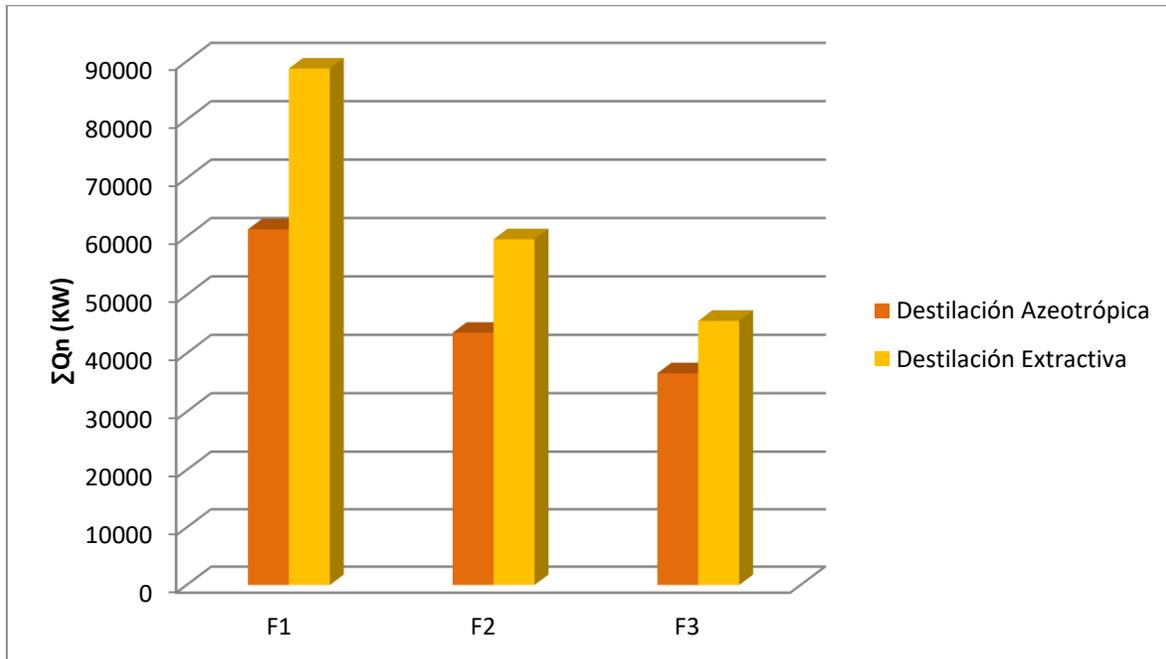
**Tabla 4.6.** Flujos máscicos y temperaturas en secuencias de destilación extractiva.

Corriente Flujo (Kg/h)	FEED	D1	B1	SOL	D2	B2	D3	B3
<b>F2</b>								
<b>Etanol</b>	18 787	18 787	-----	-----	18 787	-----	-----	-----
<b>Agua</b>	137 843	1 591	136 251	-----	4	1 587	1 587	-----
<b>Glicerol</b>	-----	-----	-----	107134	-----	107 134	0.01	107 134
<b>T(K)</b>	303.15	351.3	373.15	303.15	351.5	469	291	449
<b>F3</b>								
<b>Etanol</b>	18 796	18 796	-----	-----	18 793	3	3	-----
<b>Agua</b>	66 152	1 400	64 752	-----	1	1 399	1 399	-----
<b>Glicerol</b>	-----	-----	-----	129 822	-----	129 822	6	129 816
<b>T(K)</b>	303.15	351	373	303.15	351	482	291	449

Las ventajas de usar iso-octano para deshidratar etanol con el objetivo de usar la mezcla producto como biocombustible se aprecian claramente en las tablas y figuras aquí presentadas. Se tienen únicamente dos columnas en proceso de destilación azeotrópica en lugar de las tres columnas que se necesitan para la destilación extractiva. Al obtener directamente con dos columnas de destilación biocombustible tipo E10, se encontró una reducción de aproximadamente 41% en los costos anuales totales. En cuanto a los costos de capital, se observa una reducción del 25% para caso de corriente más diluida, F1, mientras que para escenarios de F2 y F3, los ahorros van hasta un 40%. Este resultado concuerda con lo esperado, pues caso F1 es el esquema con mayor flujo.

En cuanto a requerimientos energéticos, la mayor reducción se observa para caso F1, éstos disminuyen un 31% para la destilación azeotrópica en comparación con la extractiva. Para los escenarios de F2 y F3, las reducciones en los requerimientos son de 26 % y 20% respectivamente (Ver Figura 4.4). Se aprecia la tendencia conocida que el costo de deshidratación aumenta al disminuir

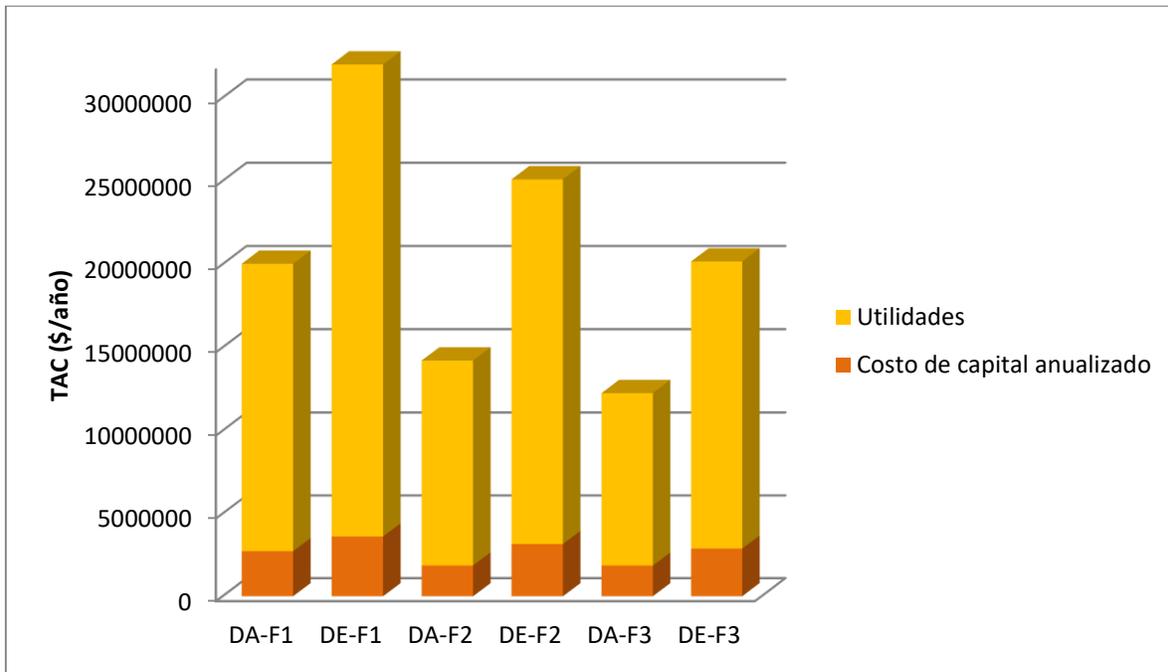
concentración de alcohol en mezcla que sale del fermentador (Ramaswamy et al. 2013).



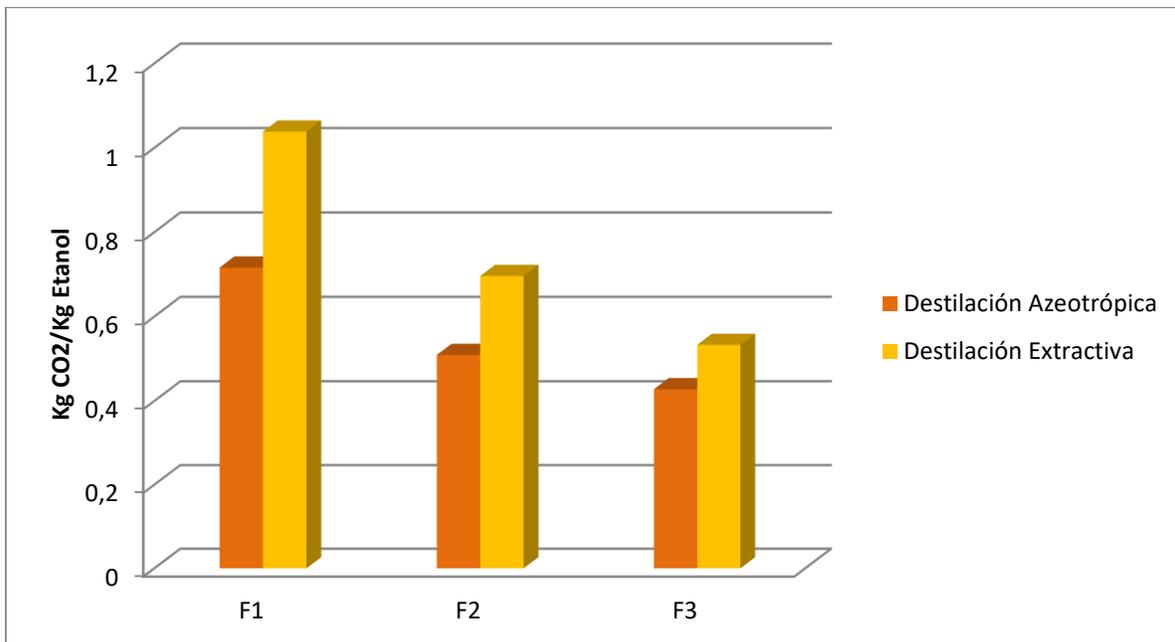
**Figura 4.4.** Requerimientos energéticos para las distintas secuencias.

La Figura 4.5 muestra la conveniencia de obtener gasohol a partir de corrientes muy diluidas de agua-etanol. La disminución de los costos de las utilidades al comparar con destilación extractiva es en promedio de 42% para los tres escenarios. Así no se requiere de un agente de separación externo, pues el mismo combustible deshidrata la mezcla etanol-agua, y se evita el mezclado posterior que es necesario en la destilación extractiva para obtener mismo producto.

Desde el punto de vista ambiental, se observa en Figura 4.6 que hay una reducción en las emisiones de dióxido de carbono al obtener directamente el gasohol de 31%, 27% and 20% para F1, F2 y F3 respectivamente. Es evidente entonces la conveniencia de proceso de destilación azeotrópica para deshidratar etanol, sin necesidad de purificarlo para la producción de gasohol. Además se elimina el uso de otro solvente orgánico como es el caso de la destilación extractiva, reduciendo así los riesgos y contaminación que éste pueda implicar.



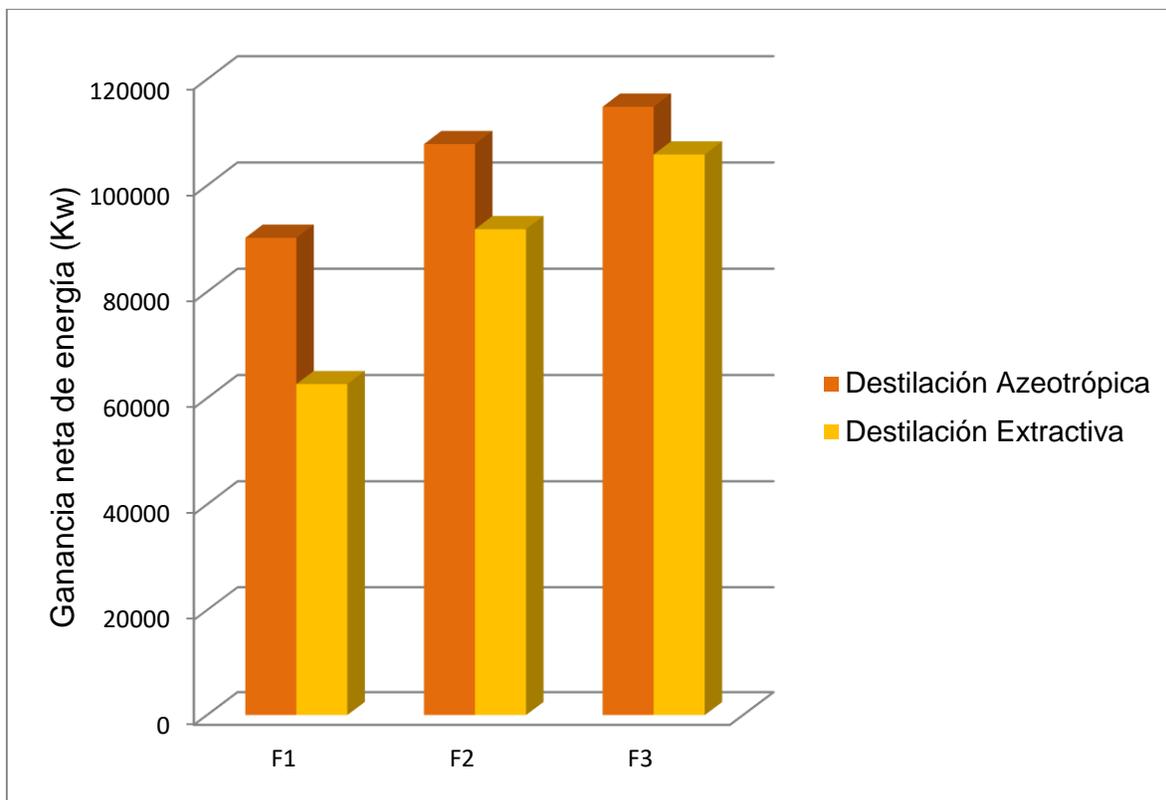
**Figura 4.5.** Costo Total Anual (TAC) para la destilación azeotrópica (DA) y destilación extractiva (DE) para las distintas composiciones de etanol.



**Figura 4.6.** Emisiones de CO<sub>2</sub> para las distintas secuencias.

La Figura 4.7 presenta las ganancias netas de energía para los seis escenarios.

La ganancia obtenida para los esquemas de destilación azeotrópica son muy atractivos, en comparación con la destilación extractiva. Aunque los requerimientos energéticos reportados por Vázquez-Ojeda et al. (2013) usando etilenglicol como solvente en destilación extractiva para deshidratar bioetanol son de alrededor de 33% menos que los reportados en este trabajo para los escenarios de F1 y F2, y 14% menos para caso F3, los resultados indican que el glicerol es buen candidato para deshidratar etanol por destilación extractiva si hay disponibilidad de éste, además de que este solvente no es tóxico como lo es el etilenglicol.



**Figura 4.7.** Ganancia neta de energía para las distintas secuencias.

## Capítulo 5. Cuantificación de Riesgo

La cuantificación de los riesgos individual y social se realiza conforme a la metodología propuesta por Medina-Herrera *et al.* (2014) que se describe a continuación. El riesgo se calcula combinando un análisis de frecuencia con un análisis de consecuencias. El riesgo total es la suma de todos los escenarios catastróficos, cada uno es el producto de su probabilidad ( $P_i$ ) y de su consecuencia.

### 5.1 Metodología de Cuantificación de Riesgo Individual

El análisis cuantitativo de riesgo se divide en dos partes. La primera parte es un análisis de frecuencias, en el cuál se identifican los eventos catastróficos y sus probabilidades de ocurrencia se cuantifican usando metodología BowTie. La segunda parte consiste en un análisis de consecuencias, en el cual se cuantifican los efectos por medio de un modelo matemático que incluye la fuente, la dispersión y los efectos para cada escenario catastrófico identificado en diagrama BowTie. El riesgo total es la suma de riesgos de todos los eventos catastróficos considerados dentro del estudio.

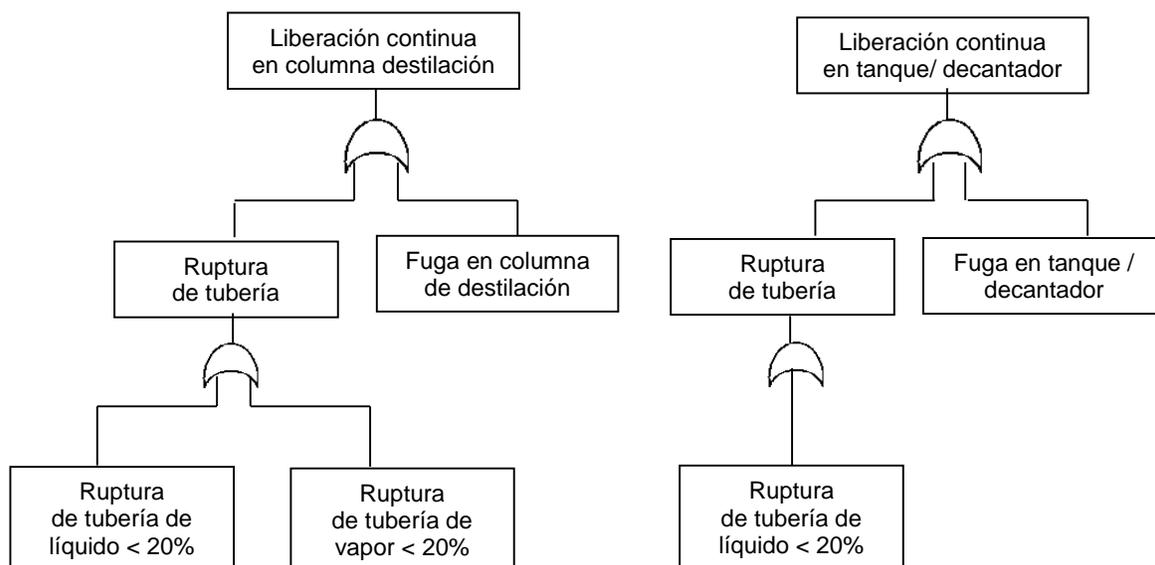
En el análisis BowTie llevado a cabo en este trabajo se consideran dos tipos de liberaciones, continua e instantánea, y se identifican seis escenarios catastróficos. A partir de una liberación continua, dardo de fuego, incendio de charco, y llamarada son los resultados catastróficos potenciales de los incidentes analizados. En el caso de la liberación instantánea, los resultados posibles identificados son expansión explosiva del vapor de un líquido en ebullición (*BLEVE*; por sus siglas en inglés), explosión de una nube no confinada de gas inflamable (*UVCE*) y llamarada.

El riesgo individual (ecuación 5-1) se relaciona con el radio de efecto,  $D_i$ , y representa un riesgo de muerte del 50% para la persona expuesta durante la totalidad del evento.

$$R_{individual} = \sum_i^n P_i D_i \quad (5-1)$$

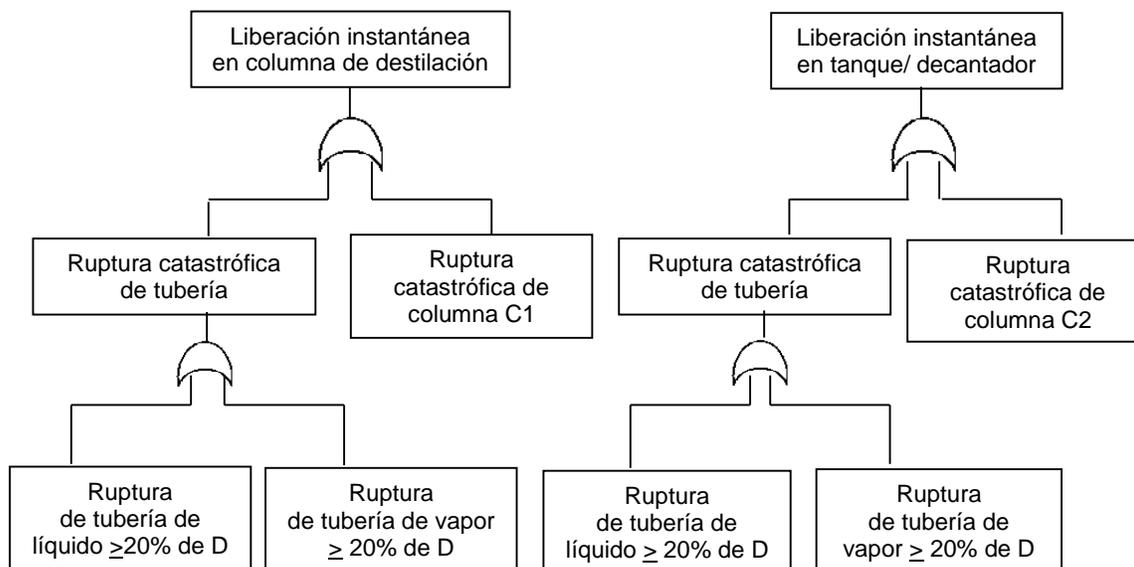
### 5.1.1 Análisis de frecuencias y árbol de eventos

El análisis de frecuencias identifica los eventos resultantes y muestra la probabilidad del riesgo para todos éstos. Se toman en cuenta las fallas más frecuentes que producen graves consecuencias, éstas son las rupturas en equipos del proceso y en tuberías, con líquido o vapor; dependiendo del tamaño de la ruptura se producen dos tipos de liberación. Liberación continua cuando la ruptura es parcial (menor al 20% del diámetro) y liberación instantánea cuando la ruptura es total (20% del diámetro o mayor). Las Figuras 5-1 y 5-2 muestran el análisis de árboles de fallas.



**Figura 5.1** Árbol de Fallas en el caso de liberación continua.

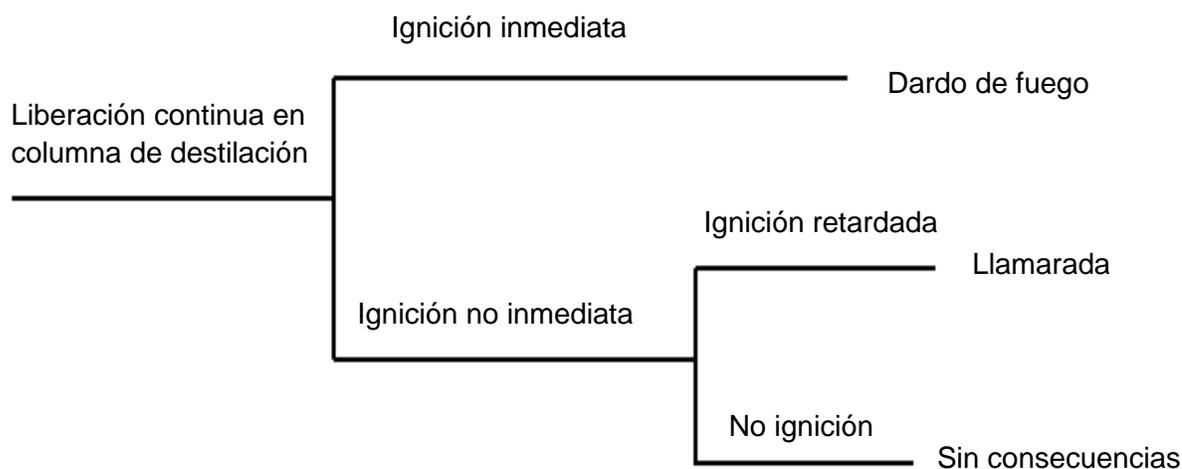
Los valores de las frecuencias para las rupturas en las Figuras 5.1 y 5.2 se toman de registros históricos reportados en el estudio piloto de la zona de Rijnmond (COVO Commitee, 1982). Las Figura 5-3 y 5-4 muestran los árboles de eventos para los dos tipos de liberación.



**Figura 5.2** Árbol de Fallas en el caso de liberación instantánea.

**Tabla 5.1** Frecuencias de fallo.

Evento básico	Tipo	Frecuencia de fallo
Recipiente de proceso	Catastrófico	$6.5 \times 10^{-6} \text{ y}^{-1}$
	Parcial	$1 \times 10^{-5} \text{ y}^{-1}$
Tubería con líquido	Catastrófico	$2.6 \times 10^{-7} \text{ m/y}$
	Parcial	$5.3 \times 10^{-6} \text{ m/y}$
Tubería con vapor	Catastrófico	$8.8 \times 10^{-8} \text{ m/y}$
	Parcial	$2.6 \times 10^{-6} \text{ m/y}$

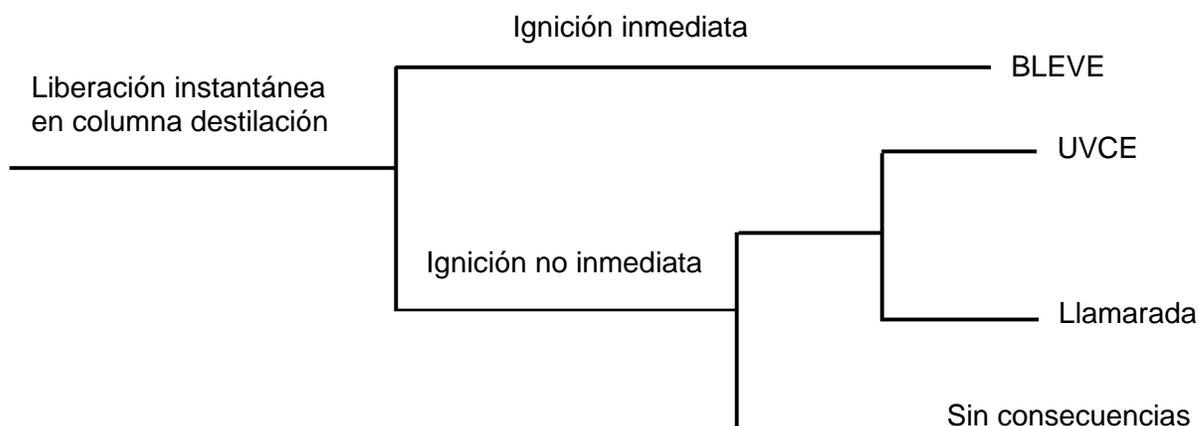


**Figura 5-3.** Árbol de eventos para la liberación continua.

Las probabilidades que se asignarán en cada rama se basan en el juicio ingenieril tomadas de la guía *AICHe* (2000).

**Tabla 5.2.** Probabilidades estimadas con juicio de Ingeniería para liberación continua.

Rama	Probabilidad	Fundamento
Ignición inmediata	0.1	Probabilidad baja debido al bajo número de fuentes de ignición en zona cercana.
Ignición no inmediata	0.9	$\sum P_i = 1$
Ignición retardada	0.75	La probabilidad de ignición aumenta en zona con gente debido a un mayor número de fuentes de ignición.
No ignición	0.25	$\sum P_i = 1$



**Figura 5.4.** Árbol de eventos para la liberación instantánea.

**Tabla 5.3.** Probabilidades estimadas con juicio de Ingeniería para la liberación instantánea.

Rama	Probabilidad	Fundamento
Ignición inmediata	0.25	Fuego en los alrededores causa la ebullición de líquidos, esto aumenta la presión y provoca falla en el recipiente.
Ignición no inmediata	0.75	$\sum P_i = 1$
Ignición retardada	0.9	La probabilidad aumenta cuando la nube alcanza la zona con gente porque hay más posibles fuentes de ignición.
No ignición	0.1	$\sum P_i = 1$
Condiciones que favorecen UVCE	0.5	Probabilidad alta debido a la gran cantidad de masa Liberada.
Condiciones que favorecen llamarada	0.5	$\sum P_i = 1$

### 5.1.2 Análisis de consecuencias

Para realizar el análisis de consecuencias se cuantifica la masa liberada, se selecciona un modelo de dispersión y se determinan las variables que caracterizan los 5 posibles eventos resultantes que son la explosión de vapores *BLEVE*, la deflagración explosiva de una nube no confinada de gas inflamable *UVCE*, la llamarada (*Flash Fire*) y el dardo de fuego (*Jet-Fire*).

Para determinar la masa derramada ya sea de una tubería o de alguna de las columnas cuando se tiene una liberación continua,  $\dot{m}_r$ , se tiene el modelo de la ecuación (3-2) según la guía del Centro para la Seguridad de Procesos Químicos (CCPS).

$$\left. \begin{aligned} \dot{m}_{\text{líquido}} &= \rho A C_D \sqrt{2 \left( \frac{g_c P_g}{\rho} + g h_L \right)} \\ \dot{m}_{\text{vapor}} &= C_D A P_1 \sqrt{\frac{k g_c M}{R_g T_1} \left( \frac{2}{k+1} \right)^{(k+1)/(k-1)}} \\ \dot{m}_r &= \frac{\dot{m}_{\text{líquido}} + \dot{m}_{\text{vapor}}}{2} \end{aligned} \right\} \quad (5-2)$$

Dónde:

$\dot{m}$  = Flujo másico (Kg/s)

$\dot{m}_r$  = Masa derramada por liberación continua (Kg/s)

$A$  = Área transversal del orificio de la ruptura (m<sup>2</sup>)

$h_L$  = Altura de la columna de líquido (0 m)

$P_g$  = Presión manométrica corriente arriba (bar)

$P_1$  = Presión absoluta corriente arriba (bar)

$k$  = Relación de capacidades caloríficas (Cp/Cv)

$\rho$  = Densidad (Kg/m<sup>3</sup>)

$g_c$  = Factor de conversión gravitacional

$g$  = Aceleración de la gravedad

$R_g$  = Constante universal de los gases

$M$  = Peso Molecular (Kg/Kmol)

$T_1$  = Temperatura corriente arriba (K)

$C_D$  = Coeficiente de descarga

La masa liberada se toma como el promedio del flujo en estado vapor y del flujo en estado líquido. El flujo de vapor se considera bajo condiciones de flujo sónico.

Para cuantificar la masa liberada cuando se da de manera instantánea, se considera la cantidad total dentro de cada columna del sistema de la destilación extractiva para tener un resultado conservador. La masa dentro de cada columna se calcula a partir del volumen de la columna de forma cilíndrica, de las fracciones y densidades de vapor y de líquido. Las capacidades del tanque de reflujo y del hervidor se toman como 12 y 6 minutos del flujo de alimentación; las masas dentro de estos equipos se suponen a su máxima capacidad. La masa total liberada,  $Q^*$ , es entonces la suma de la masa dentro de la columna, del tanque de reflujo y del hervidor. Los cálculos se hacen con ecuación (5-3).

$$\left. \begin{aligned} H_c &= 0.61 \left( \frac{S}{\eta} \right) + 4.27 \\ V_{columna} &= H_c * \pi \left( \frac{D_c}{2} \right)^2 \\ m_{columna} &= (\rho_{líquido} * f_{líquido} + \rho_{vapor} * f_{vapor}) V_{columna} \\ m_{cond} &= F * 720 \\ m_{reb} &= F * 360 \\ Q^* &= m_{columna} + m_{cond} + m_{reb} \end{aligned} \right\} \quad (5-3)$$

Dónde:

$D_c$  = Diámetro de la columna (m)

$H_c$  = Altura de la columna (m)

$S$  = Número ideal de etapas en la columna

$f$  = Fracción masa

$\eta$  = Eficiencia de los platos

El modelo de dispersión a usar será el propuesto por Pasquill-Gifford (1982), éste es un modelo simple que supone dispersión pasiva, se supone el peor escenario con condiciones rurales, condición atmosférica clase F y velocidad del viento de 1.5 m/s. La ecuación (5-4) modela la dispersión cuando se presenta la liberación continua.

$$\left. \begin{aligned} \langle C_c \rangle (x, 0, 0) &= \frac{\dot{m}_r}{\pi \sigma_y \sigma_z u} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left[ \frac{y^2}{\sigma_y^2} + \frac{z^2}{\sigma_z^2} \right] \right\} \\ \sigma_x &= 0.14x^{0.92} \\ \sigma_y &= 0.14x^{0.92} \\ \sigma_z &= 0.53x^{0.73} \end{aligned} \right\} \quad (5-4)$$

Dónde:

$C_c$  = Concentración en dirección del viento (Kg/m<sup>3</sup>)       $u$  = velocidad del viento (m/s)  
 $x$  = distancia medida en dirección del viento (m)       $y$  = distancia perpendicular al viento (m)  
 $z$  = distancia sobre el nivel del terreno (m)       $\sigma_y$  = Coef. de dispersión en la dirección y (m)  
 $\sigma_z$  = Coeficiente de dispersión en la dirección z (m)

La ecuación (5-5) representa el modelo de la liberación instantánea a nivel del suelo.

$$\left. \begin{aligned} \langle C_i \rangle (x, 0, 0, t) &= \frac{Q^*}{\sqrt{2}(\pi)^{1.5} \sigma_x \sigma_y \sigma_z} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left[ \left( \frac{x-ut}{\sigma_x} \right)^2 + \frac{y^2}{\sigma_y^2} + \frac{z^2}{\sigma_z^2} \right] \right\} \\ \sigma_x &= 0.024 * x^{0.89} \\ \sigma_y &= 0.024 * x^{0.89} \\ \sigma_z &= 0.05 * x^{0.61} \end{aligned} \right\} \quad (5-5)$$

Dónde:

$t$  = tiempo (s)  
 $\sigma_x$  = Coeficiente de dispersión en la dirección x (m)

Los modelos que caracterizan los eventos resultantes están representados de la ecuación (5-6) a la (5-10).

La explosión de vapores *BLEVE* tiene dos riesgos principales, proyectiles y radiación térmica. El daño por proyectiles, aunque es importante por el efecto dominó, esta fuera del alcance de este trabajo. La ecuación (5-6) muestra el modelo para este tipo de explosión basado en ecuaciones empíricas y de radiación. El riesgo de la irradiancia,  $E_r$ , es básicamente una función de la masa liberada,  $Q^*$ , del diámetro de la bola de fuego,  $D_{max}$ , de la duración,  $t_{BLEVE}$ , y de la emitancia radiante,  $E$ . La expresión para la presión parcial,  $P_w$ , como función de la humedad relativa,  $RH$ , y de la temperatura del aire,  $T_a$ , esta dada por Mudan y Croce (1998).

Hymes (1983) sugirió tomar  $R$ , la fracción de la radiación del calor de combustión, de 0.3 a 0.4; para tener un resultado conservador se tomara  $R$  de 0.4

$$\left. \begin{aligned}
 D_{max} &= 5.8Q^{*1/3} \\
 t_{BLEVE} &= 0.45Q^{*1/3} \text{ for } Q^* < 30000 \text{ Kg} \\
 t_{BLEVE} &= 2.6Q^{*1/6} \text{ for } Q^* > 30000 \text{ Kg} \\
 H_{BLEVE} &= 0.75D_{max} \\
 D_{initial} &= 1.3D_{max} \\
 X_s &= \sqrt{L^2 + H_{BLEVE}^2} - \frac{D_{max}}{2} \\
 P_w &= 1013.25(RH) \exp\left(14.4114 - \frac{5328}{T_a}\right) \\
 \tau_a &= 2.02(P_w X_s)^{-0.09} \\
 \text{For } L > \frac{D_{max}}{2} &\left\{ F_{21} = \frac{L \left(\frac{D_{max}}{2}\right)^2}{(L^2 + H_{BLEVE}^2)^{1.5}} \right. \\
 \text{For } L < \frac{D_{max}}{2} &\left\{ F_{21} = \frac{H_{BLEVE} \left(\frac{D_{max}}{2}\right)^2}{(L^2 + H_{BLEVE}^2)^{1.5}} \right. \\
 E &= \frac{RQ^* H_{comb}}{\pi D_{max}^2 t_{BLEVE}} \\
 E_r &= \tau_a E F_{21}
 \end{aligned} \right\} (5-6)$$

Donde:

$X_s$  = Distancia del centro de la bola de fuego al objetivo.  $F_{21}$  = Factor de vista

$L$  = Distancia del incidente al objetivo (m)

$\tau_a$  = Coeficiente de transmisión atmosférica

$H_{BLEVE}$  = Altura al centro de la bola de fuego (m)

$H_{comb}$  = Energía de combustión (KJ/Kg)

La ecuación (5-7) modela la deflagración explosiva de una nube no confinada de gas inflamable (*UVCE*), el principal riesgo de este fenómeno es el estallido producido por la explosión. La sobrepresión,  $p^o$ , esta en función de la masa liberada,  $Q^*$ , y del calor de combustión,  $H_{comb}$ . Este es un modelo de equivalencia de TNT, así, el producto de la masa del combustible y su calor de combustión,  $Q^*H_{comb}$ , multiplicados por un factor de la eficiencia de la explosión,  $\eta_e$ , se igualan al producto de una masa de TNT,  $W$ , por su calor de combustión,  $H_{TNT}$ .

$$\left. \begin{aligned}
 W &= \frac{\eta_e Q^* H_{comb}}{H_{TNT}} \\
 Z &= \frac{R_o}{W^{1/3}} \\
 \log_{10}(p^o) &= \sum_{i=0}^{12} c_i (a + b \log_{10} Z)^i \\
 a &= -0.2144 \\
 b &= 1.3503 \\
 c_i &= [2.7808, -1.6959, -0.1542, 0.5141, 0.0989, -0.2939, \\
 &\quad 0.0268, 0.1091, 0.0016, -0.0215, 0.0001, 0.0017]
 \end{aligned} \right\} (5-7)$$

Dónde:

$R_o$  = Distancia al objetivo (m)

$W$  = Masa equivalente de TNT

$\eta_e$  = Eficiencia empírica de la explosión (adimensional)  $H_{TNT}$  = Calor de combustión del TNT

$Z$  = Distancia estandarizada

$a, b, c_i$  = Parametros del estallido

La llamarada (FF) es un fenómeno complejo que carece de un modelo de caracterización bien aceptado debido a su complejidad. En este trabajo se tomará como distancia de afectación al límite inferior de flamabilidad (LFL), una persona dentro de esta distancia se toma como una fatalidad (Rew et al., 1996). Las ecuaciones (5-4) y (5-5) se usan para calcular las distancias,  $x$ , los coeficientes de dispersión para la liberación instantánea de la ecuación (5-5) son propuestos por Mannan *et al.* (2005).

Un dardo de fuego (JF) se produce por la combustión de una fuga de un tanque presurizado. En general, las consecuencias del dardo de fuego son de consideración solo en áreas vecinas, pero el área afectada puede ser mayor en función de las variables de diseño como la presión de una columna, por ejemplo. La radiación térmica es el peligro más característico de este incidente. La radiación recibida,  $E_r$ , es una función del flujo liberado,  $\dot{m}_r$ , del tamaño de la flama,  $L_{flame}$ , del calor de combustión,  $H_{comb}$ , del factor de vista puntual,  $F_p$ , con el cual se considera que toda la radiación proviene de un solo punto y el objeto que lo recibe está perpendicular a ésta. La ecuación (5-8) modela el dardo de fuego.

$$\left. \begin{aligned} \frac{L_{flame}}{d_j} &= \frac{15}{C_T} \sqrt{\frac{M_a}{M_f}} \\ X_s &= \sqrt{L^2 + L_{flame}^2} \\ P_w &= 1013.25(RH) \exp\left(14.4114 - \frac{5328}{T_a}\right) \\ \tau_a &= 2.02(P_w X_s)^{-0.09} \\ F_P &= \frac{1}{4\pi x^2} \\ E_r &= \tau_a \eta_j \dot{m}_r H_{comb} F_P \end{aligned} \right\} (5-8)$$

Dónde:

$M_a$  = Peso molecular del aire (Kg/Kmol)

$X_s$  = Distancia recorrida de la fuente al objetivo (m)

$\eta_j$  = Fracción de la energía total convertida a radiación

$d_j$  = diámetro del dardo, diámetro de la boquilla (m)

$C_T$  = Fracción mol del combustible en mezcla estequiométrica aire-combustible

### 5.1.3 Cuantificación de Consecuencias

Un modelo Probit se usará para calcular los efectos de todos los eventos resultantes. Los métodos Probit proveen una función dependiente del tiempo, éstos pueden ser aplicados para cuantificar las consecuencias de naturaleza térmica y de estallidos tratadas en este trabajo. La variable Probit,  $Y$ , es una función del logaritmo de la variable causativa,  $\ln V$ , y dos constantes, y puede ser correlacionada con el porcentaje de muertes,  $P$ . La ecuación (5-9) representa el modelo Probit a usar. La Tabla 5-4 contiene las constantes y la variable causativa para cada evento.

$$\left. \begin{aligned} Y &= k_1 + k_2 \ln V \\ P &= 50 \left[ 1 + \frac{Y-5}{|Y-5|} \operatorname{erf} \left( \frac{|Y-5|}{\sqrt{2}} \right) \right] \end{aligned} \right\} (5-9)$$

El riesgo individual se calcula con las ecuaciones (5-1) a (5-9) dónde  $D_i$  de ecuación (5-1) es la variable  $L$  en ecuación (5-6) y (5-8) para la BLEVE y el dardo de fuego respectivamente, variable  $R_o$  en ecuación (5-7) para la UVCE, variable  $x$  en ecuación (5-

4) y (5-5) para las Llamadas con liberación continua e instantánea respectivamente. Este modelo sigue la guía del Centro para la Seguridad de Procesos Químicos (CCPS) del Instituto Americano de Ingenieros Químicos (AIChE).

**Tabla 5.4** Parámetros del Modelo Probit

Tipo de Evento	$k_1$	$k_2$	$V$
Radiación Térmica	-14.9	2.56	$\left(\frac{t_e * E_r^{4/3}}{10^4}\right)$
Sobrepresión	-77.1	6.91	$p^o$

## 5.2 Cuantificación de Riesgo Individual

En esta sección se presentan los resultados de la cuantificación de riesgo en los dos procesos de deshidratación estudiados, destilación azeotrópica y destilación extractiva. En ambos procesos se tiene una columna pre-concentradora, en la que se lleva la corriente diluida de agua-etanol a una concentración cercana al azeótropo. El riesgo no se evalúa en columna pre-concentradora al no tener riesgo de fuego, pues tiene gran contenido de agua.

### 5.2.1 Destilación Azeotrópica

La Figura 3.2 muestra la deshidratación de etanol vía destilación azeotrópica, cuyo producto es gasohol tipo E10. Se cuantifica riesgo únicamente para columna azeotrópica y decantador. La Tabla 5.5 muestra las longitudes de tubería usadas para este proceso, así como las probabilidades de ocurrencia de cada evento.

Las distancias fatales y el riesgo encontrado para los tres escenarios con distintas composiciones de etanol en la corriente de entrada se muestran en la tabla 5.6.

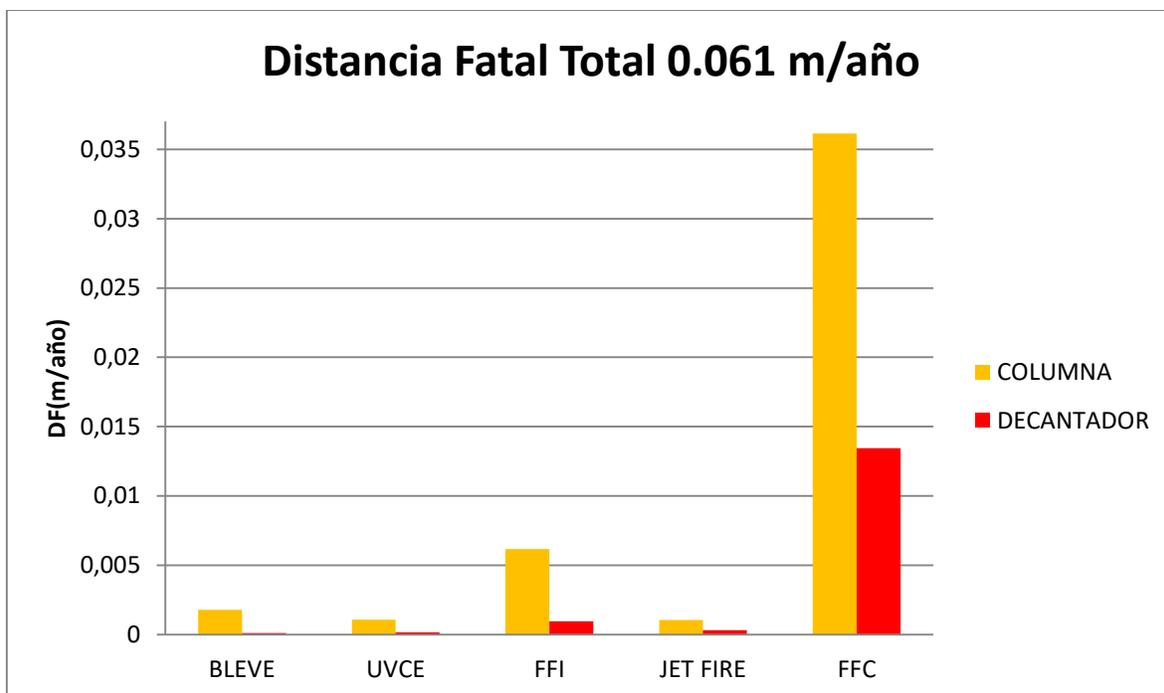
La Figura 5.5 muestra el riesgo individual promedio de los diez escenarios involucrados para la producción de gasohol usando destilación azeotrópica.

**Tabla 5.5** Tamaño tubería del diseño y probabilidades de ocurrencia.

Destilación Azeotrópica	Columna	Decantador
Longitud tubería para líquido (m)	55	20
Longitud tubería para vapor (m)	25	0
Resultado de incidente	Probabilidad de Ocurrencia	(10 <sup>-6</sup> ,año <sup>-1</sup> )
BLEVE	5.7	2.93
UVCE	7.7	3.95
FFI	7.7	3.95
JF	36.65	11.6
FFC	247.4	78.3

**Tabla 5.6** Distancias fatales y riesgos individuales.

	<b>F1</b> Ri = 0.061		<b>F2</b> Ri = 0.062		<b>F3</b> Ri = 0.061	
	Di (m) Columna	Di (m) Decantador	Di (m) Columna	Di (m) Decantador	Di (m) Columna	Di (m) Decantador
BLEVE	307	41	318.4	42	315.5	40.4
UVCE	140.5	44	142	44.7	142.8	43.5
FFI	789	241.4	810.4	243.1	811.1	245.3
JF	29	27.4	29.6	27.4	28.8	27.2
FFC	145.4	171.85	148.5	171.1	144.4	172.51



**Figura 5.5** Riesgo individual en destilación azeotrópica.

### 5.2.1 Destilación Extractiva

La deshidratación del etanol por medio de destilación extractiva se puede observar en la Figura 3.3. La purificación del etanol lleva a cabo en tres columnas. La columna preconcentradora, la extractiva y la columna recuperadora del solvente. El riesgo se evalúa en la segunda y tercera columnas. Se estima además el riesgo del tanque mezclador para la producción de gasohol tipo E10.

La Tabla 5.7 muestra los tamaños de las tuberías consideradas en riesgo y las probabilidades de ocurrencia de los cinco eventos considerados en análisis.

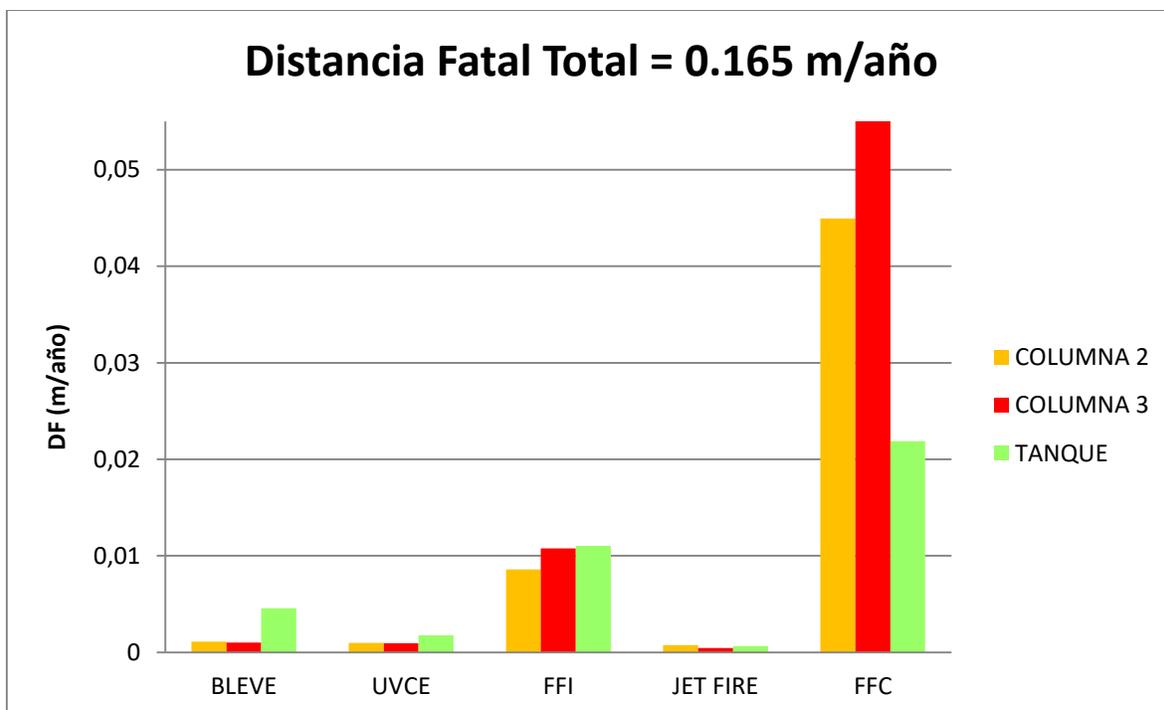
**Tabla 5.7** Tamaño tubería del diseño y probabilidades de ocurrencia.

Destilación Extractiva	Columnas C2 y C3	Tanque Mezclador
Longitud tubería para líquido (m)	55	40
Longitud tubería para vapor (m)	25	0
Resultado incidente	Probabilidad de Ocurrencia	(10 <sup>-6</sup> ,año <sup>-1</sup> )
BLEVE	5.7	4.2
UVCE	7.7	5.7
FFI	7.7	5.7
JF	36.65	22
FFC	247.4	149

La tabla 5.8 muestra las distancias estimadas para cada evento, a las cuales existe una posibilidad de muerte del 50%. Se reportan también los riesgos individuales para los tres procesos estudiados con distintas composiciones de etanol, y el riesgo evaluado para tanque mezclador. El riesgo total que corresponde a la destilación extractiva se aprecia en la Figura 5.6.

**Tabla 5.8** Distancias fatales y riesgos individuales.

	F1		F2		F3		Tanque
	Ri = 0.1275		Ri = 0.1237		Ri = 0.1236		Ri=0.04
	Di (m) C2	Di (m) C3	Di (m) C2	Di (m) C3	Di (m) C2	Di (m) C3	Di (m)
<b>BLEVE</b>	200.8	213	197.7	155.7	191.5	162.8	1083
<b>UVCE</b>	130	136.7	128.5	114.8	125.8	117.42	309.3
<b>FFI</b>	1147.6	1822	1107.5	1182.2	1099.1	1195.6	1933
<b>JF</b>	20.5	20.1	20.6	20.2	20.5	20.25	29.8
<b>FFC</b>	183.6	215.5	179.03	228	182.4	224	146



**Figura 5.6** Riesgo individual en destilación extractiva.

### 5.3 Discusión

El riesgo estimado en cada proceso para los tres esquemas de composición resulta ser similar, esto se debe a que las composiciones de las corrientes que entran a la columna azeotrópica y a la extractiva son similares, una vez que ya se ha eliminado la mayor cantidad de agua. Los resultados indican que el proceso propuesto para la obtención de gasohol por destilación azeotrópica usando iso-octano como acarreador para la deshidratación de etanol involucra un menor riesgo. Es claro que el proceso mostrado en Figura 3.3 represente mayor riesgo pues se evalúan dos columnas de destilación, la extractiva y la recuperadora de solvente, en lugar de solo una en proceso Figura 3.2.; además del riesgo añadido por etapa de mezclado. Sin embargo, se debe hacer notar que la columna azeotrópica C2 presenta menor riesgo, 0.046 m/año, que la columna extractiva C2, 0.056 m/año. La razón es porque la masa que se libera en columna extractiva es mayor que la que se libera en la columna azeotrópica, resultado que se

puede inferir de Tablas 4.3 y 4.5, donde los tamaños de las columnas C2 de los diseños para la destilación extractiva son mayores.

Tanto en la Figura 5.5 como en Figura 5.6 se aprecia que el resultado de incidente con mayor riesgo presente en ambos procesos es la llamarada cuando se tiene liberación continua de material. Esto es porque este fuego resulta de una ignición retardada donde la nube de material inflamable puede alcanzar zona con mayor probabilidad de la presencia de fuente de ignición. Por esto, la probabilidad de la llamarada retardada es mayor en Tablas 5.6 y 5.8.

## **Conclusiones**

La conclusión final de este trabajo es que si la deshidratación de etanol se lleva a cabo para producir gasohol, la mejor opción es deshidratar con destilación azeotrópica usando como acarreador el mismo combustible presente en la mezcla combustible gasolina-alcohol. Se propone un proceso con costo y riesgo mínimos; pues no es necesario purificar el etanol para luego mezclarlo.

Además se demuestra que la optimización realizada con métodos estocásticos es válida y funcional para procesos de destilación, cuando no se quiere perder la rigurosidad que presentan simuladores comerciales como es el caso de Aspen Plus.

Por otro lado, el proceso optimizado con menor costo, resulta ser el que presenta menor riesgo individual. Lo anterior es porque al minimizar costos, va implícito una minimización de cargas térmicas y flujos en el proceso, lo cual impacta de manera directa en riesgo.

## REFERENCIAS

- Aiche. (2000). "Guidelines for Chemical Process Quantitative Risk Analysis", (2 ed.). New York: AIChE.
- Cardona, C. A.; Sánchez, Ó.J; Gutiérrez. L.F. (2010), "Process Synthesis for Fuel Ethanol Production", Boca Raton, Florida, CRC Press Taylor & Francis Group.
- Crowl, D.A., Louvar, J.F. (2011), "Chemical process safety: Fundamentals with applications", 3rd Edition. Prentice Hall International Series.
- Errico, M., Sanchez-Ramirez, E., Quiroz-Ramírez, J. J., Segovia-Hernández, J. G., Rong, B. G. (2016), "Synthesis and design of new hybrid configurations for biobutanol purification", Computers and Chemical Engineering, 84, 482-492.
- Font, A., Asensi, J.C. , Ruiz, F., Gomis, V. (2003), "Application of Isooctane to the Dehydration of Ethanol. Design of a Column Sequence to Obtain Absolute Ethanol by Heterogeneous Azeotropic Distillation", Ind. Eng. Chem. Res., 42, 140-144.
- Gadalla, M. A., et al. (2005), "Reducing CO<sub>2</sub> emissions and energy consumption of heat-integrated distillation systems. Environmental science & technology, 39(17), 6860-6870.
- Garcia-Herreros, P., Gomez, J. M., Gil, I. D., Rodriguez, G. (2011), "Optimization of the Design and Operation of an Extractive Distillation System for the Production of Fuel Grade Ethanol Using Glycerol as Entrainer". Ind. Eng. Chem. Res., 50, 3977-3985.

- Ghosh, P., Hickey, K. J., Jaffe, S. B. (2006), "Development of a detailed gasoline composition-based octane model", *Industrial & engineering chemistry research*, 45(1), 337-345.
- Gifford, F.A.,(1961), "Use of Routine Meteorological Observation for Estimating Atmospheric Dispersion", *Nuclear Safety*, 2(4):47.
- Gomis, V., Pedraza, R., Francés, O., Font, A., Asensi, J.C.( 2007), "Dehydration of Ethanol Using Azeotropic Distillation with Isooctane", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46,4572-4576.
- Górak, A., Olujic, Z. (2014), "Distillation: equipment and processes". Academic Press.
- Kaplan,S., Garrick,B.J. (1981), "On the Quantitative Definition of Risk", *Risk Analysis* 1 (1), 1-27.
- Kletz, T.A.(1998), "Process Plants: A Handbook for Inherently Safer Design", Taylor and Francis, Philadelphia, PA.
- Kuramochi, H., Maeda, K., Kato, S., Osako, M., Nakamura, K., Sakai,S. (2009), "Application of UNIFAC models for prediction of vapor-liquid and liquid-liquid equilibria relevant to separation and purification of crude biodiesel fuel", *Fuel*,88, 1472-1477.
- Mannan, S. (2012). "Lees' loss prevention in the process industries. Hazard identification, assessment, and control", 4<sup>th</sup> Edition. Amsterdam, Boston, Elsevier Butterworth-Heinemann.
- Maturana-Cordoba, A.Y.; Davilson, P.J. (2011), "Thermal decomposition behavior of crude Glycerine", 21<sup>st</sup> Brazilian Congress of Mechanical Engineering.

Medina-Herrera, N., Jiménez-Gutiérrez, A., & Mannan, M.S. (2014), “Development of inherently safer distillation systems”, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 29, 225-239.

Petróleos Mexicanos. Diario Oficial de la Federación. Convocatoria 025/2014.  
[http://dof.gob.mx/nota\\_detalle.php?codigo5363440&fecha=09/10/2014&print=true](http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo5363440&fecha=09/10/2014&print=true) (accessed August 2017).

Ramaswamy, S.; Huang, H.J.; Ramarao, B.V. (2013), “Separation and Purification Technologies in Biorefineries”, John Wiley & Sons, 490-492.

Renewable Fuels Association. Fueling a High Octane Future: 2016 Ethanol Industry Outlook, 2016, <http://ethanolrfa.org/wp-content/uploads/2016/02/Ethanol-Industry-Outlook-2016.pdf>. (accessed August 2017).

Rijnmond Public Authority. (1982). “Risk analysis of six potentially hazardous industrial objective in the Rijnmond area - A pilot study”, Dordrecht, Holland: Reidel Publishing Company.

Secretaría de Energía de los Estados Unidos Mexicanos. (2016), “Análisis y Propuesta para la Introducción de Etanol Anhidro en Las Gasolinas que Comercializa Pemex”

Singh, A., Rangaiah, G.P. (2017), “Review of Technological Advances in Bioethanol Recovery and Dehydration”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 56, 5147–5163.

Stacey, N.T.; Hadjitheodorou, A.; Glasser, D. (2016), “Gasoline Preblending for Energy-Efficient Bioethanol Recovery”, *Energy Fuels*, 30, 8286-8291.

Srinivas M. and Rangaiah G.P. (2010), *Differential Evolution with Tabu List for Global Optimization: Evaluation of Two Versions on Benchmark and Phase Stability*

Problems, in “Stochastic Global Optimization: Techniques and Applications in Chemical Engineering” edited by G.P. Rangaiah, World Scientific, Singapore.

Tan, H.W., Abdul-Aziz, A.R., Aroua, M.K. (2013), “Glycerol Production and its Applications as a Raw Material: A Review”, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 27, 118-127.

Turton, R., Bailie, R. C., Whiting, W. B., & Shaeiwitz, J. A. (2009), “ Analysis, Synthesis and Design of Chemical Process”, Third ed.; Prentice Hall: USA.

Vázquez-Ojeda, M., Segovia-Hernández, J.G., Hernández, S., Hernández-Aguirre, A., Kiss, A.A. (2013), “Design and Optimization of an Ethanol Dehydration Process Using Stochastic Methods”, *Separation and Purification Technology*, 105, 90-97.

Xu, H., Ye, Q., Zhang, H., Qin, J., Li, N. (2014), “Design and control of reactive distillation–recovery distillation flowsheet with a decanter for synthesis of N-propyl propionate”, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 85, 38-47.