



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Veracruz

**SÍNTESIS DEL PROCESO PARA LA PRODUCCIÓN DE UNA
SUSPENSIÓN CONCENTRADA DE EXTRACTO DE VAINILLA
LIBRE DE ALCOHOL**

TESIS

Que para obtener el grado de:

Maestría en Ciencias en Ingeniería Bioquímica

Presenta:

Elizabeth Torres Ramón

Asesores:

Miguel Ángel García Alvarado

Guadalupe del Carmen Rodríguez Jiménez

Marco Antonio Salgado Cervantes

H. VERACRUZ, VER.

Diciembre 2019



"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

H. Veracruz, Veracruz, **13/noviembre/2019**
Div. Estudios de Posgrado e Investigación
OFICIO: ITV/DEPI/No.462/2019
Asunto: Autorización de Impresión de Tesis

**C. ELIZABETH TORRES RAMÓN
PRESENTE**

Por este conducto se le comunica que su tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Bioquímica titulada:

"Síntesis del proceso para la producción de una suspensión concentrada de extracto de vainilla libre de alcohol"

Fue aprobada en su totalidad en cuanto a formato y calidad del contenido a satisfacción del H. Jurado del examen, por lo que está Usted autorizado a editar la presentación definitiva del trabajo.

ATENTAMENTE
Excelencia en Educación Tecnológica®
Antorcha y Luz de Fuego Permanente®

EL. H. JURADO

BENIGNO ORTIZ MUÑOZ
JEFE DE LA DIV. EST. POSG. E INVEST.

DR. MIGUEL ANGEL GARCÍA ALVARADO
PRESIDENTE



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE VERACRUZ
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN

DRA. BEATRIZ TORRESTIANA SÁNCHEZ
SECRETARIO

DR. ZORBA JOSUE HERNÁNDEZ ESTRADA
VOCAL

DRA. GUADALUPE DEL CARMEN RODRÍGUEZ
JIMENES
SUPLENTE 1

DR. MARCO ANTONIO SALGADO CERVANTES
SUPLENTE 2

c. p. Expediente del Estudiante
Archivo
BOM*





EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



Instituto Tecnológico de Veracruz

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

El presente trabajo de tesis titulado: **"Síntesis del proceso para la producción de una suspensión concentrada de extracto de vainilla libre de alcohol"** presentado por el (la) C. **Elizabeth Torres Ramón** ha sido aprobado por su comité tutorial como requisito parcial para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA BIOQUÍMICA

DIRECTOR


DR. MIGUEL ANGEL GARCIA ALVARADO

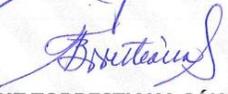
CO-DIRECTORA


DRA. GUADALUPE DEL CARMEN RODRÍGUEZ JIMENES

CO-DIRECTOR


DR. MARCO ANTONIO SALGADO CERVANTES

REVISOR


BEATRIZ TORRESTIANA SÁNCHEZ

REVISOR


DR. ZORBA JOSUE HERNÁNDEZ ESTRADA

BOM*



Calz. Miguel Ángel de Quevedo 2779, Col. Formando Hogar
C.P. 91897, Veracruz, Ver. Tel. (229) 934 1500
www.veracruz.tecnm.mx



DEDICATORIA

Todo lo que conseguimos no es solo esfuerzo de uno, sino la unión de muchas personas y como un barco no se puede gobernar solo, aquí toda la tripulación:

Dios:

Gracias por hacer que cada latido del corazón sea un verdadero milagro.

Mis padres:

Ma. Julieta Ramón Rosas y Simón Torres Castro, gracias por apoyarme a extender las alas y buscar más allá, porque sin escatimar esfuerzo alguno han sacrificado gran parte de su vida para formarme y educarme, nunca podré pagar todo ni con las riquezas más grandes del mundo, por esto y más... GRACIAS.

Mis hermanos:

Verónica y Simón, con ustedes pareciera estar siempre en una batalla campal, sin embargo llega el momento en que nuestra lucha cesa para reír a carcajadas.

Mis abuelitos y tíos:

José, Luisa y Vicenta, Hermelando, Guille y Juanita quienes siempre estuvieron presentes a lo largo de ésta gran experiencia, gracias por brindarme su apoyo.

Gastón Rosales Gómez:

Como forma de gratitud y eterno reconocimiento, gracias por el apoyo que siempre me ha brindado.

Paulita Rosales Gómez:

Gracias por su amistad, por hacernos parte de su familia, por sus buenos consejos, por demostrar que siempre se puede, por el apoyo incondicional.

RECONOCIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo financiero para el desarrollo del presente proyecto de investigación.

Al Dr. Miguel Ángel García Alvarado asesor de este proyecto, gracias por su apoyo, por todas las enseñanzas, por los infaltables consejos y por los recursos intelectuales que se traducen en conocimientos, sin los cuales no hubiera sido posible la realización de éste trabajo.

A la Dra. Guadalupe del Carmen Rodríguez Jiménes, por permitirme formar parte de su equipo de trabajo inicialmente en residencias profesionales y posteriormente como alumna de posgrado, gracias por la confianza.

Al Dr. Marco Antonio Salgado Cervantes por compartir sus conocimientos.

A mis revisores Dra. Beatriz Torrestiana y Zorba Hernández, por su tiempo, cooperación y consejos.

Al cuerpo académico de ingeniería de alimentos integrado por los laboratorios: Bioestadística, Enzimología e Ingeniería.

RESUMEN

Torres Ramón, Elizabeth, M. en C. en Ingeniería Bioquímica. Unidad de Investigación y Desarrollo en Alimentos. Instituto Tecnológico de Veracruz. “SÍNTESIS DEL PROCESO PARA LA PRODUCCIÓN DE UNA SUSPENSIÓN CONCENTRADA DE EXTRACTO DE VAINILLA LIBRE DE ALCOHOL”. Asesores: García Alvarado, Miguel Ángel; Rodríguez Jiménez, Guadalupe del Carmen; Salgado Cervantes, Marco Antonio.

El Cuerpo Académico de Ingeniería de Alimentos de la UNIDA del ITV, desarrolló un nuevo proceso (MX/a/2017/016729) para la producción de una suspensión concentrada de extracto de vainilla libre de etanol. El proceso consiste en tres operaciones unitarias: extracción sólido-líquido en etapas múltiples a contracorriente, evaporación del extracto y condensación del solvente (para su reúso). La optimización del citado proceso requiere el planteamiento de una síntesis de procesos. La síntesis de procesos surge en el año 1960, como respuesta a la búsqueda de alternativas aplicando herramientas de optimización que produzcan intercambios óptimos entre el desempeño ambiental y la maximización de utilidades. Utiliza modelos matemáticos que guían hacia el diagrama de flujo más prometedor para incrementar los rendimientos de eficiencia en cada una de las etapas. Por lo tanto, el objetivo de esta tesis es calcular la secuencia óptima para la producción, según el proceso MX/a/2017/016729, de un concentrado de extracto puro de vainilla libre de alcohol. El análisis del proceso se realizó aplicando de manera conjunta los modelos de extracción sólido-líquido en etapas múltiples a contracorriente de Castillo-Santos *et al.*, (2016) con el modelo de evaporación-condensación de extracto etanólico de vainilla de Aguirre-Alonso *et al.*, (2019) con el objetivo de minimizar el costo total por kilogramo de sólidos seco, manteniendo fija una base de cálculo de 100 kg de vainilla por procesar. El proceso fue simulado utilizando un algoritmo de programación no lineal mixta entera-real (MINLP por su siglas en inglés) desarrollado por el Cuerpo Académico. El resultado de la optimización fue: 100 kg de vainilla extraídos en tres etapas múltiples en contracorriente, con 1373 kg de solvente para obtener 1401 kg de extracto con una fracción másica de sólidos de 0.0260, el cual es evaporado hasta 273 kg con una fracción másica de sólidos de 0.3643. El costo óptimo es \$7491/kg de sólido de extracto.

ABSTRACT

Torres Ramón Elizabeth M. en C. en Ingeniería Bioquímica. Unidad de Investigación y Desarrollo en Alimentos. Instituto Tecnológico de Veracruz. "SYNTHESIS OF THE PROCESS FOR THE PRODUCTION OF A CONCENTRATED SUSPENSION OF ALCOHOL FREE VANILLA EXTRACT". Asesores: García Alvarado, Miguel Ángel; Rodríguez Jiménez, Guadalupe del Carmen; Salgado Cervantes, Marco Antonio.

The Food Engineering academic group of the UNIDA of the ITV, developed a new process (MX / a / 2017/016729) for the production of a concentrated suspension of ethanol free vanilla extract. The process consists of three unit operations: solid-liquid extraction in multiple stages against the current, evaporation of the extract and condensation of the solvent (for reuse). The optimization of the above mentioned process requires the approach of a process synthesis. The synthesis of processes arises in 1960, as a response to the search for alternatives using optimization tools that produce optimal exchanges between environmental performance and profit maximization. It uses mathematical models that guide the most promising flowchart to increase efficiency yields in each of the stages. Therefore, the objective of this thesis is to calculate the optimal sequence for the production, according to the MX / a / 2017/016729 process, of a pure alcohol-free vanilla extract concentrate. The analysis of the process was carried out by applying together the solid-liquid extraction models in multiple stages against the current of Castillo-Santos et al., (2016) with the evaporation-condensation model of vanilla ethanol extract from Aguirre-Alonso et al., (2019) with the objective of minimizing the total cost per kilogram of dry solids, calculation was made with a basis of 100 kg of vanilla to be processed. The process was simulated using a mixed integer-real nonlinear programming algorithm (MINLP) developed by the Academic group. The result of the optimization was: 100 kg of vanilla extracted in three multiple stages in countercurrent, with 1373 kg of solvent to obtain 1401 kg of extract with a mass fraction of solids of 0.0260, which is evaporated to 273 kg with a mass fraction of solids of 0.3643. The optimal cost is \$ 7491 / kg of solid extract.

CONTENIDO

RESUMEN.....	iii
ABSTRACT.....	iv
LISTA DE TABLAS	vii
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE SIMBOLOS	ix
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. ANTECEDENTES.....	3
2.1 Extracto de vainilla	3
2.2 Proceso MX/a/2017/016729.....	5
2.3 Extracción sólido – líquido a contracorriente.....	8
2.4 Evaporación extracto de vainilla.....	11
2.5 Síntesis de procesos.....	15
2.5.1 Modelos matemáticos.....	17
2.5.2 Códigos de ordenador para MINLP	22
2.6 Síntesis de antecedentes.....	35
3. OBJETIVOS.....	37
3.1 Objetivo general	37
3.2 Objetivos específicos	37
4. METODOLOGÍA.....	38
4.1 Análisis matemático del proceso de extracción.....	38
4.2 Análisis matemático del proceso de evaporación.....	38
4.3 Síntesis del proceso.....	38
4.4 Validación experimental de la secuencia óptima.....	39
4.4.1 Obtención del extracto de vainilla.....	39
4.4.2 Evaporación del extracto de vainilla.....	41
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	42

5.1	Análisis matemático del proceso de extracción.....	42
5.2	Dimensionamiento y costos de los extractores	46
5.3	Análisis matemático del comportamiento de evaporación.....	47
5.4	Dimensionamiento y costos del evaporador.....	49
5.5	Evaluación de costos de proceso.....	51
5.6	Costos por kilogramo de sólidos en la suspensión concentrada de extracto de vainilla.	53
5.7	Síntesis de procesos	54
5.8	Validación experimental de la secuencia óptima.....	56
6.	CONCLUSIONES	60
7.	BIBLIOGRAFÍA.....	61

LISTA DE TABLAS

TABLA 2.1. Porcentaje de reducción de impacto ambiental en una planta productora de etileno ¹	27
TABLA 2.2. Rendimiento maximizado y costos minimizados para tres casos de estudio en una biorrefinería donde se calculan las rutas de producción óptimas para etanol, butanol y ácido succínico ²	31
TABLA 5.1. Insumos y productos necesarios para la extracción de 100 kg de vainas de vainilla.	45
TABLA 5.2. Costos por kilogramo de sólido en la suspensión concentrada de extracto de vainilla libre de etanol.	54
TABLA 5.3. Datos simulados y experimentales obtenidos a partir de extracción sólido líquido a contracorriente de vainilla con una alimentación de 20 gramos.	56

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 Estructura química de los principales componentes aromáticos del extracto de vainilla.....	4
FIGURA 2.2 Solicitud de patente (MX/a/2017/016729).	6
FIGURA 2.3. Proceso (MX/a/2017/016729) para la producción de una suspensión concentrada de extracto de vainilla libre de alcohol.	7
FIGURA 2.5. Proceso de extracción a contracorriente en etapas múltiples. 9	
FIGURA 4.1. Obtención de extracto de vainilla en una o múltiples etapas con agitación.....	40
FIGURA 4.2. Contenido de sólidos en el extracto a) extracto evaporado en rota evaporador, b) Refinado en horno de vacío.	40
FIGURA 4.3. Concentración del extracto de vainilla.....	41
FIGURA 5.1. Fracción másica de sólidos en el extracto con respecto a los kilogramos de extracto obtenido en la extracción solido líquido a contracorriente.43	
FIGURA 5.2. Fracción másica de sólidos en el extracto con respecto a los kilogramos de solvente necesario para la extracción solido líquido a contracorriente.	43
FIGURA 5.3. Fracción másica de sólidos en el extracto con respecto a la fracción másica de etanol.....	44
FIGURA 5.4. Evolución de la temperatura durante la evaporación de extracto de vainilla utilizando un coeficiente de transferencia $h = 350Js^{-1}m^{-2}K^{-1}$	57
FIGURA 5.5. Evolución de la temperatura durante la evaporación de extracto de vainilla utilizando un coeficiente de transferencia $h = 220Js^{-1}m^{-2}K^{-1}$	58
FIGURA 5.6. Evolución de la temperatura durante la evaporación de extracto de vainilla utilizando un coeficiente de transferencia $h = 220Js^{-1}m^{-2}K^{-1}$	58
FIGURA 5.7. Evolución de la masa a través del tiempo, durante la evaporación.....	59

LISTA DE SIMBOLOS

E	Extracto	kg
F	Alimentación (vainilla beneficiada)	kg
K_{eq}	Constante de distribución al equilibrio	
L	Solución retenida	kg
M	Solución retenida especifica en la etapa	kg
N	Número de etapas de extracción	
n_{ext}	Número de extractores.	
R_j	Refinado en la etapa j	kg
S	Solvente	kg
V_{ext}	Volumen de tanque extractor	l
$x_{E_{12}}$	Fracción másica de sólidos en el extracto.	
$x_{E_{13}}$	Fracción másica de agua en el extracto.	
$x_{E_{14}}$	Fracción másica de etanol en el extracto.	
x_{S_3}	Fracción másica de agua en el solvente	
x_{S_4}	Fracción másica de etanol en el solvente.	
A_{evap}	Superficie de evaporación	m^2
C_p	Calor especifico	$J (kgK)^{-1}$
e_{evap}	Energía total requerida en la evaporación	$kWh dia^{-1}$
E_c	Suspensión concentrada de extracto de vainilla	kg
E_{evap}	Extracto evaporado	kg
h	Coefficiente de transferencia de calor	$J (sm^2K)^{-1}$
L_t	Longitud de tubos para el evaporador	m^2
\dot{m}	Velocidad de evaporación	$kg s^{-1}$
m_{etc}	Masa de etanol en el la suspensión concentrada,	kg
m_{sec}	Sólidos en la suspensión,	kg
m_{et0}	Masa de etanol en el extracto,	kg
m_{w0}	Masa de agua en el extracto,	kg
p	Presión	$mbar$
q_{in}	Calor	$kJ s^{-1}$
T	Temperatura	K
V_{evap}	Volumen de tanque evaporador	l
V_t	Volumen de tubos para el evaporador	m^3
W	Masa	kg
x	Fracción másica de la fase liquida	

k_1	Costo del tanque	\$
k_2	Variable de costo	
c_{evap}	Costo de tanque evaporador	\$
c_{ext}	Costo de tanque extractor	\$
$costo_{energ}$	Costo energía	$\$ (kW \cdot h)^{-1}$
$costo_s$	Costo de solvente	\$
$costo_v$	Costo de vainilla	\$
c_{mo}	Costo mano de obra	\$
$cm_{sec\ vainilla}$	Costo de vainilla por kg de sólidos en la suspensión concentrada de extracto de vainilla	\$
$cm_{sec\ solvente}$	Costo de solvente por kg de sólidos en la suspensión concentrada de extracto de vainilla	\$
$cm_{sec\ solvente}$	Costo de solvente por kg de sólidos en la suspensión concentrada de extracto de vainilla	\$
F_{total}	Alimentación total	$kg\ año^{-1}$
S_{total}	Solvente total	$kg\ año^{-1}$
$Energia_{total}$	Energía total	$kWh\ año^{-1}$
P_{total}	Producción total de suspensión de extracto concentrado	kg
$P_{m_{sec}}$	Producción total de sólidos	kg
cP_{total}	Costo producción total	\$
c_s	Costo mínimo total de sólidos en el extracto	\$

Griegas

ρ	Densidad	$kg\ m^{-3}$
γ_1	Coeficiente de actividad para la presión de vapor	
γ_2	Coeficiente de actividad para la fracción de etanol	
γ_1	Coeficiente de actividad para el calor latente de evaporación	

Subíndices

e	Etanol
L	Líquido
v	Vapor
w	Agua

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente se ha resaltado la necesidad de desarrollar métodos ambientalmente benignos para la obtención de ingredientes a partir de fuentes naturales, por ello el Cuerpo Académico de Ingeniería de Alimentos de la UNIDA del ITV, desarrolló un nuevo proceso con solicitud de patente (MX/a/2017/016729) para la producción de una suspensión concentrada de extracto de vainilla libre de alcohol, el cual consiste de tres operaciones unitarias: extracción sólido-líquido en etapas múltiples a contracorriente de vainas de vainilla, evaporación del extracto y condensación del alcohol (para su re-uso). En dicho proceso fueron evaluadas las propiedades termodinámicas de equilibrio del sistema vainilla-etanol-agua y la transferencia de masa; la termodinámica y transferencia de masa y energía durante la evaporación del sistema sólidos extraíbles de vainilla-etanol-agua; las propiedades físico-químicas de los extractos obtenidos.

La optimización del citado proceso requiere el planteamiento de una síntesis de procesos, éste término surge en el año 1960 (Ignacio E. Grossmann y Türkay, 1996) , cómo respuesta a la búsqueda de alternativas, aplicando herramientas de optimización, que produzcan intercambios óptimos entre el desempeño ambiental y la maximización de utilidades, utiliza modelos matemáticos que guían hacia el diagrama de flujo más prometedor para incrementar los rendimientos de eficiencia en cada una de las etapas, teniendo una ruta de producción sostenible, la cual conduce a la obtención de productos con especificaciones definidas.

En la presente tesis se aplicó de manera conjunta los modelos de extracción sólido-líquido en etapas múltiples a contracorriente de vainas de vainilla de K. Castillo-Santos *et al.*, (2016) con el modelo de evaporación y condensación de extracto de vainilla de Aguirre-Alonso *et al.*, (2019) con el objetivo de calcular la secuencia óptima para la producción de un concentrado de extracto puro de vainilla libre de alcohol. Para conseguir este objetivo se estableció el análisis del proceso de extracción en etapas múltiples a contracorriente, evaporación del extracto y

condensación del solvente en conjunto. Fue necesario expresar el problema de síntesis como un problema de optimización, para eso se desarrolló una representación que con todos los diseños alternativos que deben ser considerados como candidatos para la solución óptima, con el modelo general del proceso se desarrolló la síntesis utilizando un software de MINLP (mixed integral non-linear programming) desarrollado por los profesores del cuerpo académico, finalmente se validara experimentalmente la secuencia optima obtenida.

2. ANTECEDENTES

2.1 Extracto de vainilla

Los extractos de especies naturales se han utilizado tradicionalmente como colorantes, aromatizantes, conservadores, aditivos alimentarios, en productos de confitería y sustancias antiparasitarias, analgésicas, expectorantes, sedantes, antisépticas y antidiabéticas en muchas partes del mundo, a partir de estos usos se han estudiado y comprobado la presencia de compuestos antioxidantes (Onyeagba *et al.*, 2004). A raíz de tales estudios algunos extractos naturales comercializados adquieren mayor importancia, un ejemplo es el caso del extracto de vainilla.

Existen diferentes especies del género de plantas vainilla, sin embargo en distintas publicaciones y de acuerdo a lo reportado por Sostaric *et al.*, (2000) se encuentra que solo tres especies tienen importancia comercial; *Vainilla thaitensis*, *Vainilla pompona* y *Vanilla planifolia*, siendo ésta última la más apreciada por su aroma y sabor característico. La vainilla *planifolia* es una orquídea trepadora tropical nativa de México, sus frutos son vainas que en estado verde no tienen aroma o sabor significativo, los componentes químicos de aroma y sabor se producen durante el proceso denominado beneficio en el cual ocurren cambios enzimáticos. (Ramachandra *et al.*, 2000). El principal producto que se comercializa a partir de vainas beneficiadas es el extracto (Jadhav *et al.*, 2009), debido a la importancia comercial que éste tiene se han realizado diversos estudios, Walton *et al.*, (2003) y Sinha *et al.*, (2008) reportan que los componentes activos contenidos en la vaina son los responsables de sus diversas actividades bioactivas y terapéuticas presentando propiedades tales como actividad microbiana, y antioxidante. Las propiedades particulares de sabor y aroma de los distintos agentes son resultado de la mezcla de componentes presentes, la fragancia frutal y floral de las vainas la convierte en un agente aromático ampliamente aceptado, es considerado el saborizante de mayor importancia y utilizado en diversas industrias como alimentaria, licorera, refresquera y farmacéutica (Sinha *et al.*, 2008). Las normas NOM-139-SCFI-1999 y NMX-F-188-SCFI-2012 definen al extracto como una solución hidroalcohólica color ámbar obtenida a partir de vainas de vainilla beneficiada mediante diferentes procesos tales como; maceración, percolación o

filtración, entre otros. En los extractos la concentración de alcohol etílico no debe ser menor de 35% v/v y debe contener por lo menos una unidad de concentración de vainilla (UCV) que se define como el extracto obtenido a partir de 100 g de vaina beneficiada en un litro de solvente, equivalente a por lo menos 0.11 g de vainillina en 100 mL. La composición de los extractos de vainilla varía de acuerdo a la calidad y el tipo de vaina utilizada para la elaboración, así como del proceso y las condiciones de operación utilizadas para la extracción del producto. Según lo reportado por Sinha *et al.*, (2008) se han encontrado por lo menos 200 componentes presentes en el perfil aromático de la vainilla, Odoux *et al.*, (2003) señalan que la presencia de vainillina (4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído) da aroma y sabor característico al extracto, vainillina es un compuesto que se forma a partir del glucósido glucovainillina mediante la acción de la enzima β -glucosidasa y por medio de hidrolisis se produce glucosa y vainillina, éstas reacciones son producidas durante el proceso llamado beneficio, otros compuestos aromáticos que se encuentran presentes en mayor proporción son ácido vainillico, *p*-hidroxibenzaldehído y ácido *p*-hidroxibenzoico (Ramachandra *et al.*, 2000). La Figura 2.1 muestra las estructuras químicas de los principales componentes aromáticos del extracto de vainilla.

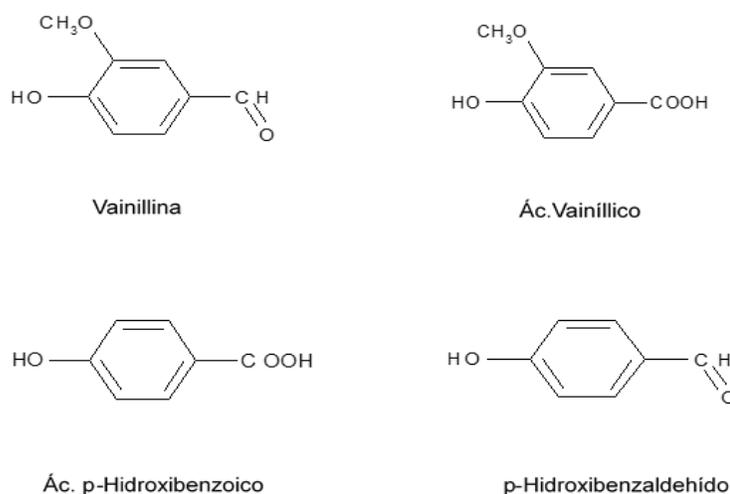


FIGURA 2.1 Estructura química de los principales componentes aromáticos del extracto de vainilla.

Las tendencias actuales en cuanto al consumo de productos naturales van en aumento, existe una creciente preferencia de los consumidores por el uso de sabores naturales, por ello surge la necesidad de ofrecer productos mínimamente procesados, con un alto valor añadido y al mismo tiempo conservando las propiedades organolépticas, siendo seguros para el consumidor (Jadhav *et al.*, 2009).

2.2 Proceso MX/a/2017/016729

La sustentabilidad emerge como un tema clave en la ingeniería revolucionando los procesos, pretende reducir los impactos ambientales asociados con la obtención de los productos generados, a través del uso eficiente de recursos, para que el efecto generado por los productos durante su elaboración, uso y/o disposición final a nivel ambiental, sea positivo y genere valor al producto final.

A partir de los estudios realizados por Castillo-Santos *et al.*, (2016) y Aguirre-Alonso *et al.*, (2019) el Cuerpo Académico de Ingeniería de Alimentos de la UNIDA del ITV, desarrolló un nuevo proceso (MX/a/2017/016729) para la producción de una suspensión concentrada de extracto de vainilla libre de alcohol, cuya solicitud de patente se muestra en la Figura 2.2. El proceso consiste en tres operaciones unitarias, y es ilustrado en la Figura 2.3, inicia con una extracción en etapas múltiple a contracorriente donde la vainilla fresca entra en el primer tanque y se pone en contacto con extracto proveniente del segundo tanque, el solvente fresco entra al último tanque y se pone en contacto con la vainilla extraída del penúltimo tanque, este modo de operación permite usar menos solvente y obtener una corriente de extracto de salida más concentrada. Una vez que se agota la alimentación (vaina fresca) el extracto se lleva hasta un tanque de almacenamiento en el cual es almacenado hasta el paso posterior. El proceso continúa con una etapa de evaporación, donde se obtiene el extracto concentrado libre del alcohol y vapor de solvente, éste último es dirigido hacia un condensador junto con el vapor de solvente que pudiera contener el refinado, por lo tanto, el consumo de solvente será mínimo comparando con el utilizado en una planta de extracción convencional.



Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial

681



INSTITUTO MEXICANO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL
 Dirección Divisinal de Patentes
 OFICINA REGIONAL CENTRO

Solicitud de Patente
 Solicitud de Registro de Modelo de Utilidad

Solicitud de Registro de Diseño Industrial, especifique cuál:
 Modelo Industrial Dibujo Industrial

Antes de llenar la forma lea las consideraciones generales al reverso

Uso exclusivo Delegaciones y Subdelegaciones de la Secretaría de Economía y Oficinas Regionales del IMPI

Sello

15 DIC 2017

Folio de entrada

DELEGACIÓN FEDERAL EN EL ESTADO DE VERACRUZ

Fecha y hora de recepción

12:32 201701812

Solicitud Expediente: **MX/a/2017/016729**
 Fecha: 15/DIC/2017 Hora: 12:32:08
 Folio: **MX/E/2017/034767** 437809



I DATOS DEL (DE LOS) SOLICITANTE(S)	
El solicitante es el inventor <input type="checkbox"/>	El solicitante es el causahabiente <input checked="" type="checkbox"/>
1) Nombre (s): SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA – TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO	
2) Nacionalidad (es): MEXICANA	
3) Domicilio; calle, número, colonia y código postal: ARCOS DE BELÉN #79 PISO 3, COL. CENTRO CP 06010	
Población, Estado y País: DELGACIÓN CUAUHTÉMOC, CIUDAD DE MÉXICO, MÉXICO	
4) Teléfono (clave): 01.55.3601.10.00 EXT. 65064	5) Fax (clave):
II DATOS DEL (DE LOS) INVENTOR(ES)	
6) Nombre (s): GUADALUPE DEL CARMEN RODRÍGUEZ JIMENES MIGUEL ÁNGEL GARCÍA ALVARADO / VÍCTOR JOSÉ ROBLES OLVERA / MARCO ANTONIO SALGADO CERVANTES / KARLA CASTILLO SANTOS / CLAUDIA ALEJANDRA HUESCA OSORIO / RUBÉN ONOFRE AGUIRRE ALONSO / MARTHA MORALES GUILLERMO	
7) Nacionalidad (es): MEXICANA	
8) Domicilio; calle, número, colonia y código postal: AV. MIGUEL ANGELO DE QUEVEDO No. 2779, COL. FORMANDO HOGAR CP 91697	
Población, Estado y País: VERACRUZ, VERACRUZ, MEXICO	
9) Teléfono (clave): (229) 9341469	10) Fax (clave): (229) 9341478
III DATOS DEL (DE LOS) APODERADO(S)	
11) Nombre (s): LIC. BLANDINA OCHOA HERNÁNDEZ	12) R G P: DDAJ-14637
13) Domicilio; calle, número, colonia y código postal: ARCOS DE BELÉN #79 PISO 11 (PH), COL. CENTRO CP 06010	
Población, Estado y País: DELEG. CUAUHTÉMOC, CIUDAD DE MÉXICO, MÉXICO.	
14) Teléfono (clave): 01.55.3601.10.00 EXT. 65064	15) Fax (clave):
16) Personas Autorizadas para oír y recibir notificaciones:	
17) Denominación o Título de la invención: PROCESO PARA LA PRODUCCION DE UNA SUSPENSION CONCENTRADA DE EXTRACTO DE VAINILLA LIBRE DE ALCOHOL	
18) Fecha de divulgación previa Día Mes Año	19) Clasificación Internacional uso exclusivo del IMPI
20) Divisinal de la solicitud Número	21) Fecha de presentación Día Mes Año
22) Prioridad Reclamada: País	Fecha de presentación Día Mes Año
	No. de serie
Lista de verificación (uso interno)	
No. Hojas	No. Hojas
<input type="checkbox"/> Comprobante de pago de la tarifa	<input type="checkbox"/> Documento de cesión de derechos
<input type="checkbox"/> Descripción y reivindicación (es) de la invención	<input type="checkbox"/> Constancia de depósito de material biológico
<input type="checkbox"/> Dibujo (s) en su caso	<input type="checkbox"/> Documento (s) comprobatorio(s) de divulgación previa

FIGURA 2.2 Solicitud de patente (MX/a/2017/016729).

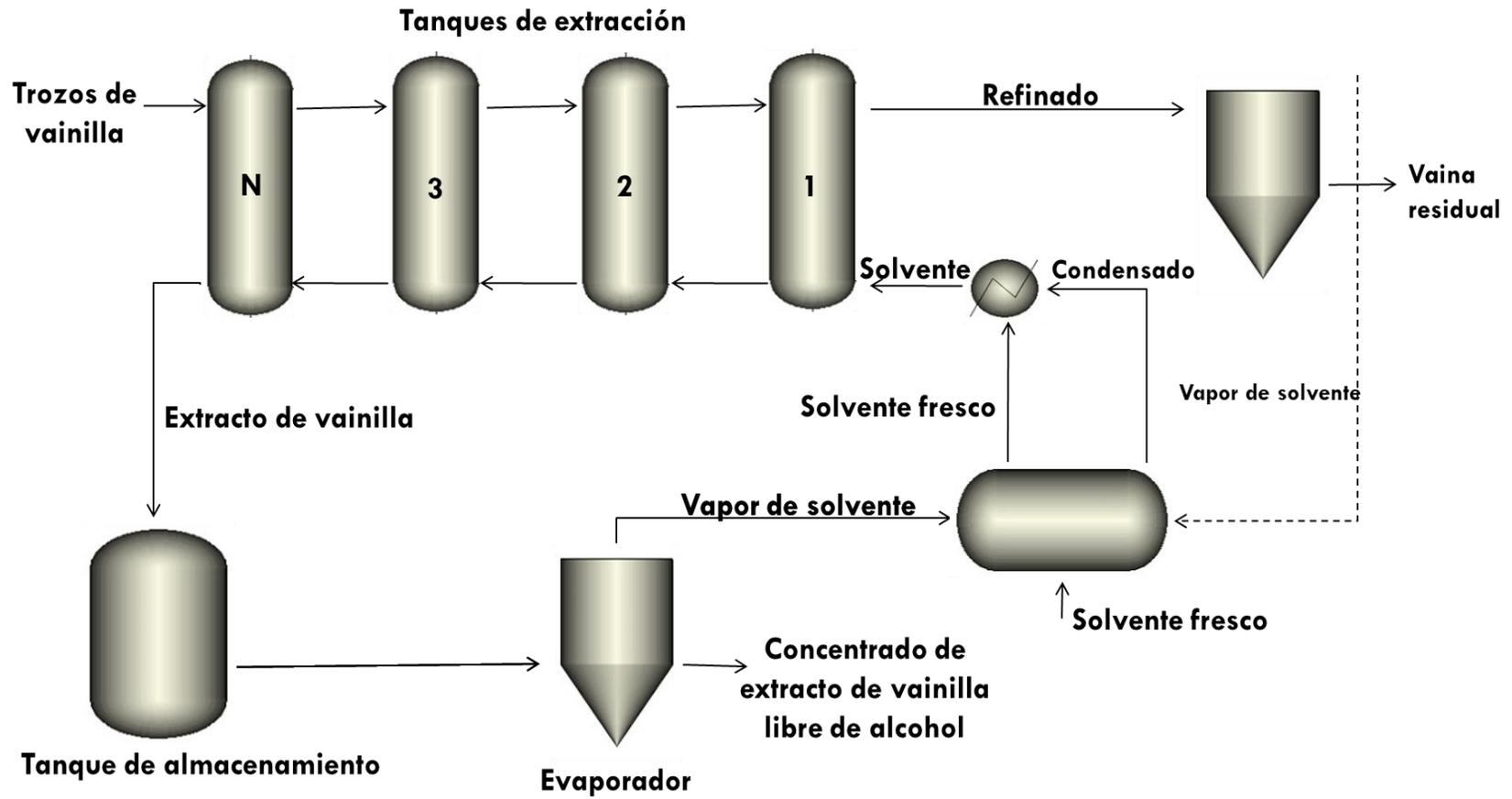


FIGURA 2.3. Proceso (MX/a/2017/016729) para la producción de una suspensión concentrada de extracto de vainilla libre de alcohol.

2.3 Extracción sólido – líquido a contracorriente

La extracción sólido-líquido es un proceso muy común en las industrias farmacéutica, cosmética y alimentaria para obtener ingredientes naturales tales como aromatizantes y saborizantes a partir de materias primas naturales. Se considera una operación de transferencia de masa en estado no estacionario, multicomponente y multifase. Dicha operación implica la transferencia de masa del sólido al solvente, es decir, dentro de un medio continuo bajo la presencia de un gradiente de concentración, existe una migración de moléculas de soluto debido al movimiento que se produce a partir de una región de alta concentración a una de menor concentración Geankoplis, (1998). La extracción se ve afectada en dos aspectos: eficiencia y velocidad. Otros factores importantes en la extracción sólido-líquido son el tamaño de partícula, solvente y temperatura, además del número de etapas y el método de operación.

Es imposible que en una sola etapa no se obtenga todo el soluto que se encuentra en un sólido, por ello numerosos procesos a nivel industrial utilizan procesos en etapas múltiples, algunos estudios evalúan el efecto del incremento del número de etapas en sus procesos productivos, sus resultados muestran mayor rendimiento en etapas múltiples. En el modo de operación en contracorriente en la extracción sólido-líquido de múltiples etapas Figura 2.5, el disolvente fresco (S) entra en el recipiente que contiene el sólido más agotado (R_{N-1}). El extracto que se recupera de este recipiente (E_N) se pasa sucesivamente a través de los extractos hasta llegar al recipiente más recientemente cargado con la alimentación (F). El extracto recuperado de éste (E) se descarga para su posterior procesamiento, es decir, la eliminación del disolvente. El propósito de esta operación es aumentar la carga de soluto del disolvente a un valor máximo para la separación posterior del producto y para que la recuperación del disolvente sea lo más económico posible. Esto se consigue debido a que la solución final obtenida se pone en contacto con el sólido más fresco, y el disolvente más fresco se pone en contacto con el sólido del cual ya se ha lixiviado la mayoría del soluto, de tal forma que este modo de

operación permite usar menos solvente y obtener una corriente de extracto de salida más concentrada Geankoplis, (1998).

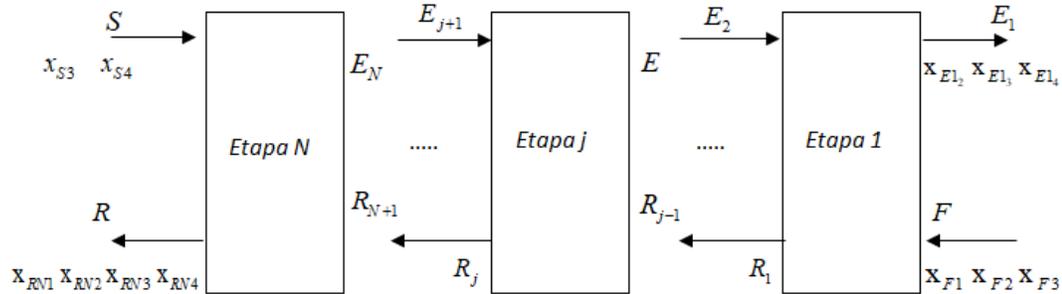


FIGURA 2.4. Proceso de extracción a contracorriente en etapas múltiples.

Castillo-Santos (2012) optimizó del proceso de extracción, posteriormente Castillo-Santos *et al.*, (2016) modelaron el proceso de extracción sólido-líquido en multietapas para la producción de extractos de vainilla. Inicialmente caracterizó las fracciones sólida y líquida del fruto y del solvente de alimentación para poder determinar las propiedades de equilibrio.

La caracterización de la fracción líquida de las vainas de vainilla fue realizada mediante un análisis de humedad, por su parte la fracción sólida (sólidos y extraíbles) fue realizada mediante una extracción exhaustiva, la concentración en el extracto se obtuvo a partir de la concentración de material extraíble en el refinado (mezcla de extracto con los sólidos agotados de vainilla). En el caso del solvente tomando en cuenta que al inicio no contiene sólidos extraíbles, la composición es conocida y se establece con respecto a la proporción agua-solvente, el solvente utilizado en la extracción es etanol y la composición es 60% de éste y 40% de agua, lo cual se maneja como una relación 60:40. Las condiciones de extracción que fueron utilizadas por Castillo-Santos *et al.*, (2017) fueron una temperatura de 50°C, con agitación de 150 rpm durante 24 horas. Los resultados reportan rendimientos del 91% con tres etapas de extracción.

Se estableció un sistema cuaternario (vainilla inerte-sólidos extraíbles-agua-etanol), en el que las propiedades de equilibrio se evaluaron con cinéticas de extracción llevadas a cabo en dos relaciones diferentes. El modelo es un diseño para un sistema de 13N ecuaciones con 13N+7 variables por cada etapa de extracción y los balances de materia en el extracto y en el refinado se describen a continuación:

Balances de materia de la extracción sólido-líquido

$$\text{General:} \quad E_{j+1} + R_{j-1} - E_j - R_j = 0 \quad (2.3-1)$$

$$\text{Sólidos no extraíbles:} \quad R_{j-1}X_{Rj-1} - R_jX_{Rj1} = 0 \quad (2.3-2)$$

$$\text{Sólidos no extraíbles:} \quad R_{j-1}X_{Rj-1} - R_jX_{Rj-1} = 0 \quad (2.3-3)$$

$$\text{Sólidos extraíbles:} \quad E_{j+1}X_{Ej+2} - R_{j-1}X_{Ej2} - E_jX_{Ej2} - R_jX_{Rj2} = 0 \quad (2.3-4)$$

$$\text{Agua:} \quad E_{j+1}X_{Ej+3} + R_{j-1}X_{Rj-3} - E_jX_{Ej3} - R_jX_{Rj3} = 0 \quad (2.3-5)$$

$$\text{Etanol:} \quad E_{j+1}X_{Ej+4} + R_{j-1}X_{Rj-4} - E_jX_{Ej4} - R_jX_{Rj4} = 0 \quad (2.3-6)$$

$$\text{Dónde:} \quad F = R_0 \text{ y } S = E_{N+1}$$

Balances de materia en el refinado

$$\text{General} \quad R_j - L_j - O_j = 0 \quad (2.3-7)$$

$$\text{Sólidos no extraíble} \quad R_jx_{Rj1} - O_jx_{Oj1} = 0 \quad (2.3-8)$$

$$\text{Sólidos extraíbles} \quad R_jx_{Rj2} - L_jx_{Ej2} - O_jx_{Oj2} = 0 \quad (2.3-9)$$

$$\text{Agua} \quad R_jx_{Rj3} - L_jx_{Ej3} = 0 \quad (2.3-10)$$

$$\text{Etanol} \quad R_jx_{Rj4} - L_jx_{Ej4} = 0 \quad (2.3-11)$$

Definición de O: $O_j - F_{xF_1} - O_j x_{Oj_2} = 0$ (2.3-12)

El modelo incluye dos constantes de equilibrio las cuales describen la termodinámica del proceso principalmente la distribución al equilibrio y la solución retenida específica.

Constante de distribución al equilibrio

$$K_{eq} = \frac{x_{Ej_2}}{x_{Oj_2}} \quad (2.3-13)$$

Solución retenida en términos de no extraíbles en cualquier etapa

$$M_j = \frac{L_j}{R_j x_{R_j i}} \quad (2.3-14)$$

Se han realizado otros trabajos de investigación aplicando este arreglo teniendo como objetivo extraer compuestos bioactivos de matrices vegetales, Olguín-Rojas (2014) realizó un estudio con la extracción de chile habanero y demostró un incremento en el rendimiento y por lo tanto una mejora en la eficiencia del proceso de extracción. Vázquez-León (2018) determinó las propiedades necesarias para optimizar el proceso de extracción de compuestos bioactivos a partir de hojas de moringa, concluyendo que el modelo describe exitosamente el proceso de extracción de hojas de moringa, empleando un disolvente compuesto (etanol-agua 80:20 p/p).

2.4 Evaporación extracto de vainilla

McCabe, (1991) señala que el objetivo de la evaporación es concentrar una solución en un soluto no volátil y un solvente volátil, en la mayor parte de las evaporaciones el solvente es agua, normalmente el producto valioso es el líquido concentrado mientras que el solvente evaporado se condensa y se desecha. Por

otra parte en los procesos de evaporación existen casos particulares, soluciones que no pueden ser consideradas como “ideales”, ejemplo de ello es el extracto de vainilla (solución de etanol-agua y sólidos inertes a la evaporación), ésta mezcla al no tener un comportamiento de fluido ideal se deben evaluar como mezcla compleja. Considerando lo anterior Aguirre-Alonso *et al.*, (2019) desarrollaron un modelo dinámico que representa la evaporación de ésta mezcla, considerando las propiedades termo-físicas de un sistema experimental y evaluando estas propiedades por ingeniería inversa.

Como se mencionó anteriormente, la mezcla (compuesta por etanol-agua-sólidos de vainilla) no sigue un comportamiento ideal, por lo tanto fue necesario agregar coeficientes de actividad que representan las desviaciones en este tipo de mezclas, las ecuaciones son las siguientes:

Se agregó un coeficiente de actividad γ_1 , que se utiliza para corregir la presión de vapor.

$$\gamma_1 = 6.0502x_E^3 - 9.2498x_E^{-2} + 4.1078x_E + 1.0123 \quad (2.4-1)$$

El coeficiente de actividad γ_2 se utiliza para corregir las fracciones de etanol de la fase gaseosa

$$\gamma_2 = 4.4942 \exp(-5.505x_E) \quad (2.4-2)$$

Finalmente el coeficiente γ_3 que es utilizado para corregir el vapor latente de vaporización, queda expresado como:

$$\gamma_3 = 0.5978x_E^{-0.176} \quad (2.4-3)$$

En cuanto al cambio de la masa total con respecto al tiempo, se expresa mediante la siguiente ecuación.

$$\frac{dW_L}{dt} = \frac{dW_e}{dt} + \frac{dW_w}{dt} \quad (2.4-4)$$

Donde el balance de etanol en el extracto en estado no estacionario se expresa como:

$$\frac{dW_e}{dt} = -m_e \quad (2.4-5)$$

Mientras tanto el balance de etanol en el extracto en estado no estacionario es representado por:

$$\frac{dW_w}{dt} = -m_w \quad (2.4-6)$$

En las ecuaciones que representan las fracciones molares de etanol y agua en la fase gaseosa fue necesario agregar los coeficientes de actividad ec. (2.4-1) a ec. (2.4-3) por consiguiente después de anexar los coeficientes quedan expresadas de la siguiente forma:

$$\text{Fracción molar de etanol fase gaseosa: } y'_e = \frac{x'_e P_{ve}^0}{\frac{P_v^0}{\gamma_1}} \quad (2.4-7)$$

$$\text{Fracción molar de agua fase gaseosa: } y'_w = 1 - y'_e \quad (2.4-8)$$

Para el cálculo de fracción másica de etanol en fase gaseosa también es necesario agregar un coeficiente de actividad.

$$\text{Fracción másica de etanol fase gaseosa: } y_e = \frac{\gamma_2 y'_e M_e}{y'_e M_e + y'_w M_w} \quad (2.4-9)$$

$$\text{Fracción másica de agua fase gaseosa: } y_w = 1 - y_e \quad (2.4-10)$$

Velocidad de evaporación:

$$\dot{m}_v = \begin{cases} 0 & P_v^0 < P \\ \frac{q_{inR} - q_{outR}}{\Delta H_v - T_L C_{pL}} & P_v^0 \geq P \end{cases} \quad (2.4-11)$$

Velocidad de evaporación del etanol:

$$\dot{m}_e = y_e \dot{m}_v \quad (2.4-12)$$

Velocidad de evaporación del agua:

$$\dot{m}_w = y_w \dot{m}_v \quad (2.4-13)$$

Para el balance de energía:

El calor latente de vaporización del agua pura está dada por:

$$\Delta H_{vw} = C_{p_w}(T_L - T_{ref}) + \Delta H_{vw}^{ref} - C_{p_w} T_L \quad (2.4-14)$$

El calor latente de vaporización del etanol puro está dado por:

$$\Delta H_{ve} = C_{p_{ve}}(T_L - T_{ref}) + \Delta H_{ve}^{ref} - C_{p_e} T_L \quad (2.4-15)$$

Como se menciona desde el inicio, el líquido que se evapora es una mezcla sólidos de vainilla-etanol-agua, por ello es necesario el cálculo del calor latente de vaporización de la mezcla, el cual está dado por la siguiente ecuación:

$$\Delta H_v = \gamma_3 (\Delta H_{vw} x_w + \Delta H_{ve} x_e) \quad (2.4-16)$$

La temperatura cambia al mismo tiempo que la mezcla está evaporando, por lo tanto el balance de energía establece que la derivada de la temperatura con respecto al tiempo es igual a la cantidad de calor que entra menos la cantidad de energía utilizada para evaporar la mezcla:

$$W_L C_{pL} \frac{dT_L}{dt} = q_{inR} - \dot{m}_v \Delta H_v - q_{outR} T_L C_{pL} \frac{dW_L}{dt} \quad (2.4-17)$$

Funciones termodinámicas:

Presión de vapor del agua en función de la temperatura (Perry, 2001):

$$P_{vw}^0 = f_w(T_L) \quad (2.4-18)$$

Presión de vapor del etanol en función de la temperatura (Perry, 2001):

$$P_{ve}^0 = f_e(T_L) \quad (2.4-19)$$

La presión de vapor de la mezcla está expresada:

$$P_v^0 = \gamma_1(P_{vw}^0 x_w' + P_{ve}^0 x_e') \quad (2.4-20)$$

El modelo mecanístico descrito anteriormente predice los cambios de temperatura durante la ebullición que se dan en el extracto de vainilla al cambiar la composición etanol-agua, el cual puede ser aplicado a cualquier mezcla compleja en un sistema de evaporación.

2.5 Síntesis de procesos

El término síntesis, se refiere a la composición de un todo por reunión de sus partes o elementos, se realiza uniendo las partes, fusionándolas u organizándolas de diversas maneras. Según Sirola (1996) la síntesis es una actividad compleja que envuelve un gran número de consideraciones, decisiones, alternativas y acciones. Por otra parte un proceso se define como una secuencia de operaciones que pueden ser físicas, químicas o biológicas ejecutadas para hacer cambios con respecto a su naturaleza, propiedades y composición, otra definición expresa que un proceso es una unidad o sistema de transformación a través del cual los materiales que ingresan se transforman en los productos deseados. De acuerdo con lo reportado por Pinto y Grossmann, (1997) dentro del área de ingeniería el termino síntesis de procesos surge en el año 1960, y la definen como una disciplina que sistemáticamente integra diferentes etapas, con el objetivo de lograr el estado óptimo de un sistema, otra definición es la de Rudd, (1968) quien manifiesta que la

síntesis de procesos se refiere a la tarea de invención de la estructura y determinación de las condiciones operativas de un proceso, por lo tanto podemos definir a la síntesis de procesos como una herramienta poderosa para generar procesos rentables, que aumenta los rendimientos y al mismo tiempo selecciona una ruta de producción sostenible, la cual conduce a la obtención de productos con especificaciones definidas. De acuerdo con Pinto & Grossmann, (1997) el enfoque para los problemas de síntesis consta de los siguientes pasos:

- La formulación del problema de síntesis:

Ésta debe incluir la especificación de las propiedades deseadas del producto final (vinculando el proceso al diseño del producto y viceversa), la detección de posibles alternativas de proceso, diseño y dimensionamiento de equipos conceptuales, y la decisión sobre estrategias operativas favorables. Es muy poco probable que se pueda encontrar una sola formulación integrada de problemas que, por un lado, cubra todas las alternativas posibles en una superestructura y que, por otro lado, aún sea computablemente tratable. No existe un problema general de ingeniería de procesos al que pueda aplicarse una solución normalizada, cada problema está rodeado por circunstancias peculiares.

- Objetivos a ser satisfechos:

Se traducen a un sistema de valores, los cuales proveen criterios para seleccionar la mejor solución. Para satisfacer estos objetivos múltiples, se debe determinar la secuencia del proceso de decisión, sin embargo, la formulación y solución de un algoritmo matemático adecuado es una tarea bastante difícil debido a la naturaleza altamente compleja del proceso (Gómez, 2008).

- Análisis:

Dentro de la síntesis de procesos, verifica el desempeño de cada una de las estructuras generadas, el problema central de la síntesis consiste en obtener, con la menor incertidumbre, las mejores alternativas entre una inmensa cantidad de posibilidades, conocidas las opciones se procede a simular, técnica y

económicamente, cada una de ellas para escoger la mejor según criterios previamente especificados.

- Optimización:

Determinará el mejor diseño y condiciones de operación, se refiere al análisis y resolución de problemas en que se debe tomar una solución entre un conjunto de soluciones factibles. El objetivo es encontrar la mejor solución (no necesariamente única) y las elecciones se comparan de acuerdo con una cierta función, llamada función objetivo. Al final en la evaluación se analiza las consecuencias del proceso de optimización.

Con respecto a lo anterior, podemos decir que la síntesis de procesos comprende la generación de estructuras las cuales satisfacen objetivos previamente establecidos, es una tarea que involucra la selección de la secuencia óptima de las operaciones del proceso las cuales permiten la transformación de materia prima en productos específicos, generando así la estructura y determinación de las condiciones operativas. Es considerada una actividad extremadamente importante, en la que se debe encontrar la mejor configuración (identificando el proceso más eficiente y/o económico) mientras se abordan sub problemas como la minimización del consumo de energía y/o el consumo de insumos, de tal forma que se satisfagan los objetivos preestablecidos.

La síntesis de procesos utiliza modelos matemáticos para representar, analizar y optimizar procesos, es considerada como una de las tareas más importantes en el desarrollo de procesos ya que las elecciones realizadas en la etapa inicial representan aproximadamente el 80% del costo final.

2.5.1 Modelos matemáticos.

La investigación en la formulación, solución y análisis de programas matemáticos ha crecido enormemente en los últimos 25 años, las aplicaciones de optimización son esenciales en todas las áreas, incluidos el diseño, la identificación, el control, la estimación, la programación y la planificación. En aplicaciones científicas y de ingeniería los problemas de decisión óptimos involucran decisiones discretas y dinámicas de sistemas no lineales que afectan el diseño final Belotti,

(2012). En general los modelos de programación matemática se clasifican en tres principales.

- Modelos agregados: Estos se refieren a representaciones de alto nivel en el diseño de problemas de síntesis se simplifica un aspecto u objetivo para dominar el problema.
- Modelos abreviados: Superestructuras detalladas que involucran costos de optimización (inversión y costo de operación), pero en los cuales el rendimiento de las unidades se predice con modelos no lineales relativamente simples para explotar la estructura algebraica de las ecuaciones, especialmente para la optimización global.
- Modelos rigurosos: También se basan en superestructuras detalladas, pero implican modelos rigurosos y complejos para predecir el rendimiento de las unidades. El área de síntesis de secuencias de destilación es la que ha recibido la mayor atención para el desarrollo de modelos rigurosos.

Según el carácter de las variables:

- Problemas lineales generales, si todas sus variables de decisión son continuas, es decir, toman valores en el espacio de números reales \mathbb{R} . Se denominarán simplemente problemas lineales y se denotarán por P L.
- Problemas enteros, si todas sus variables de decisión son enteras, es decir, toman valores en el espacio de números enteros \mathbb{Z} . También se conocen como problemas enteros puros lineales, y se denotan por P E. En particular, se tiene un problema entero 0–1, si todas sus variables son binarias, es decir, toman valores en el conjunto $\{0, 1\}$.
- Problemas mixtos, si tienen variables de decisión tanto continuas como enteras. También se conocen como problemas enteros mixtos lineales, y se denotaran por PM. En particular, un problema mixto 0–1 es aquel que contiene tanto variables continuas como variables binarias.

Con lo anterior tenemos que los modelos abreviados dan lugar exclusivamente a problemas MINLP, por otra parte los modelos agregados dan

lugar a tipos más simples de modelos de optimización (LP, NLP o MILP) que son más fáciles de resolver que los modelos MINLP. Biegler & Grossmann, (2004) mencionan que los problemas de diseño de proceso tienden a dar lugar a problemas de NLP (programación no lineal) y MINLP (programación no lineal de enteros mixtos), la razón de esto según Angira & Babu, (2003) es que los problemas de diseño tienden a depender más de las predicciones de los modelos de proceso que no son lineales, las no linealidades son introducidas por las relaciones de diseño del equipo de proceso (relaciones de equilibrio, balances de masa y calor, etc.) y dan lugar a no convexidades que, a su vez, conducen a múltiples óptimos locales. En el caso de programación no lineal hay dos distinciones importantes a tener en cuenta, la primera es si el problema no lineal es convexo y la segunda es si el problema es diferencial (Biegler & Grossmann, (2004)). Si el problema incluye variables discretas se puede nuevamente distinguir entre problemas lineales con variables enteras (MILP) y problemas no lineales con variables enteras (MINLP) ambas siglas del inglés Mixed Integer (non) Linear Programming, la razón de esto es que los problemas de diseño tienden a depender más de las predicciones de los modelos de proceso, que no son lineales, mientras que en la programación y planificación las predicciones físicas tienden a ser menos importantes, ya que la mayoría de las operaciones se describen a través de requisitos de tiempo y actividades.

De acuerdo a Biegler & Grossmann, (2004) los modelos MINLP generalmente surgen en problemas de síntesis y diseño y en problemas de planificación y programación, proporcionan una flexibilidad de modelado mucho mayor para abordar una gran variedad de problemas. Son métodos iterativos que resuelven una secuencia de subproblemas de programación lineal alternativos con todas las variables 0-1 fijadas y problemas que predicen límites inferiores y nuevos valores para las variables 0-1. La solución de muchos MINLP se hace desafiante no solo por la presencia de variables enteras, sino por las no convexidades en los modelos. En el área de procesos la programación y optimización han sido ampliamente utilizadas para problemas que a menudo tienen muchas soluciones alternativas, por ello no es fácil encontrar la solución óptima, además en muchos

casos encontrar la solución óptima se traduce en grandes ahorros. En los problemas de programación no lineal de enteros mixtos (MINLP) se combina la dificultad combinatoria de la optimización en conjuntos de variables discretas con los desafíos de manejar funciones no lineales. MINLP es uno de los ejemplos de modelado más generales en optimización e incluye tanto la programación no lineal (NLP) como la programación lineal de enteros mixtos (MILP) como subproblemas. Si bien estos requieren que el modelo se exprese explícitamente en forma algebraica, tienen la ventaja de que interactúan automáticamente con códigos para resolver los diversos tipos de problemas. Los MINLPs se expresan convenientemente de forma algebraica como:

$$\begin{array}{ll}
 \text{Sujeto a} & \min : z = f(x, y) \\
 & h(x, y) = 0 \\
 & g(x, y) \leq 0 \\
 & x \in X \subseteq R^n \\
 & y \in \{0,1\}^m \qquad (2.5-1)
 \end{array}$$

Dónde

f representa una función objetivo escalar

h y g son funciones diferenciables y convexas, conjunto de restricciones del problema en forma de igualdades y desigualdades

x son variables continuas (generalmente corresponden a las variables de estado o diseño)

y son variables binarias (en general las variables y podrían tomar cualquier conjunto de valores discretos para definir la selección de un elemento o acción.).

Existen varias estrategias de solución que se pueden utilizar en la optimización de los modelos de programación matemática para el diseño y la síntesis, las dos estrategias principales son la optimización simultánea y la secuencial, ésta última consiste en resolver una secuencia de sub problemas con un nivel cada vez mayor. Sin embargo I. E. Grossmann *et al.*, (2000) concuerdan con que la verdadera optimización es la multi-objetivo, ya que los problemas en general involucran más de un objetivo a la vez. Cuando se aborda el problema de diseño como multi-objetivo, es necesario especificar el intercambio de especificaciones deseadas entre objetivos de diseño. Dichas especificaciones se suelen considerar mediante funciones de agregación antes de la fase de optimización. Una alternativa es considerar por separado cada uno de los objetivos de diseño y optimizarlos simultáneamente. Se habla de un conjunto de soluciones debido a que (generalmente) no existirá una solución que optimice todos los objetivos de diseño, sino varias soluciones con distinto grado de compromiso entre objetivos en conflicto.

Las aplicaciones de optimización son esenciales en todas las áreas de la ingeniería de sistemas de procesos, incluidos el diseño, la identificación, el control, la estimación, la programación y la planificación (Biegler & Grossmann, (2004)). Gran parte de la optimización, particularmente en la programación no lineal, está dirigida a obtener las condiciones necesarias y suficientes que satisface un punto de solución. Para problemas de programación no lineal, la secuencia generalmente nunca llega exactamente al punto de solución, sino que converge hacia él, el proceso se termina cuando se obtiene un punto lo suficientemente cerca del punto de solución. Los algoritmos no se conciben de manera arbitraria, sino que se basan en un análisis del problema de programación y su propia estructura, otro aspecto es la verificación de que en un algoritmo dado generará una secuencia que converge en un punto de solución, éste aspecto se conoce como análisis de convergencia global, ya que aborda la importante cuestión de si el algoritmo cuando inicia lejos del punto de solución, eventualmente convergerá en él, y por último se conoce como análisis de convergencia local o análisis de complejidad y se refiere a la velocidad a la que la secuencia de puntos generada converge en la solución.

2.5.2 Códigos de ordenador para MINLP

El número de códigos de computadora para resolver problemas de MINLP es aún bastante pequeño. Los principales códigos de computadora comerciales para resolver éstos problemas son BARON y GAMS, a continuación se mencionan algunos ejemplos de aplicaciones.

El navegador de optimización de ramificación y reducción por sus siglas en inglés BARON es un código que implementa capacidades de optimización global que facilita la solución de problemas de optimización no convexa a global. Karuppiah & Grossmann, (2005) abordan un problema de síntesis óptima de un sistema integrado de agua, de manera que el costo total de construcción de la red y la operación de manera óptima se minimiza globalmente con una superestructura y modelo de programación no lineal mixta (MINLP). El objetivo fue minimizar la suma de los costos de capital anualizados y los costos de operación de la red en cada escenario $n \in N$. La función objetivo se da de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \min z^P = & AR \left[\sum_i (C_p^i y^i + IP^i (F^i)^\delta) \right] + AR \sum_{\substack{t \in TU \\ i \in I_{out}}} IC^t (F^i)^\alpha + H \\ & \sum_n p_n \sum_i PM^i F_n^i + H \sum_n p_n C_{FW} FW_n + H \sum_n p_n \sum_{\substack{t \in TU \\ i \in I_{out}}} OC^t F_n^i \end{aligned} \quad (2.5-2)$$

Donde AR es el factor anualizado para la inversión en unidades de tratamiento y tuberías, mientras que los balances de flujo deben mantenerse en cada escenario $n \in N$

$$F_n^k = \sum_{i \in m_{ir}} F_n^i \forall m \in MU, k \in m_{out}, \forall_n \in N \quad (2.5-3)$$

$$F_n^k C_{jn}^k = \sum_{i \in m_{ir}} F_n^i C_{jn}^i \forall_j \forall m \in MU, k \in m_{out}, \forall_n \in N \quad (2.5-4)$$

C_{jn}^i es la concentración de contaminante j en el flujo i en la red en el escenario n . Todos los flujos (F_n^i), y concentraciones de contaminantes (C_{jn}^i) en el sistema son no negativos y se encuentran dentro de los límites especificados.

Los balances de flujo y de componentes para cada escenario se dan en las siguientes ecuaciones:

$$F_n^k = \sum_{i \in \delta_{out}} F_n^i \forall s \in SU, k \in s_{in}, \forall n \in N \quad (2.5-5)$$

$$C_{jn}^i = C_{jn}^k \forall s \in SU, \forall i \in s_{out}, k \in s_{in}, \forall n \in N \quad (2.5-6)$$

Las ecuaciones de balance de flujo general y balance de componentes individuales son las siguientes

$$F_n^k = F_n^i = P^p \forall p \in PU, i \in p_{in}, k \in p_{out}, \forall n \in N \quad (2.5-7)$$

$$P^p C_{jn}^i + L_{jn}^p \times 10^3 = P^p C_{jn}^k \forall j, \forall p \in PU, i \in p_{in}, k \in p_{out}, \forall n \in N \quad (2.5-8)$$

Agregaron restricciones con el fin de fortalecer el modelo de MINLP multi escenario

$$\sum_{p \in PU} L_{jn}^p \times 10^3 = \sum_{\substack{t \in TU \\ k \in t_{in}}} (1 - \beta_{jn}^t) F_n^k C_{jn}^k + F_n^{out} C_{jn}^{out} \forall j, \forall n \in N \quad (2.5-9)$$

Las restricciones de diseño implican que si existe una tubería, el flujo máximo en ella puede tomar valores entre los límites especificados, mientras que si no existe, la velocidad de flujo va a cero.

$$\hat{F}^{iL} y^i \leq \hat{F}^i \leq \hat{F}^{iU} y^i \forall i \quad (2.5-10)$$

La restricción significa que la variable de diseño \hat{F}^i , que es el flujo máximo permitido en una tubería i , debe ser mayor que el flujo en esa tubería i en cada escenario $n \in N$

$$\hat{F}^i \geq F_n^i \forall i, \forall n \in N \quad (2.5-11)$$

El modelo multiescenario MINLP comprende las ecuaciones anteriores y fue optimizado globalmente. Para resolver el problema se utilizó el Navegador de optimización de Branch-And-Reduce (BARON). Una vez que se formularon todas las restricciones y se establecieron los límites de las variables encontraron un diseño que minimiza la suma de la entrada de energía positiva en la red. Encontrando que el costo del diseño anualizado es de \$46 159.00/año., el costo operativo es de \$605 538.2/año, y el costo total de la red es de \$651 697.2/año.

El Sistema General de Modelaje Algebraico por sus siglas en inglés GAMS es otro código diseñado específicamente para suplir dos necesidades: modelar problemas de optimización tanto lineales, no lineales y mixtos, y realizar programación matemática, este solucionador se basa en un problema maestro y los sub problemas de programación no lineal, el usuario no necesita especificar un valor entero inicial, la búsqueda finaliza cuando no hay mejoras en los sub problemas factibles. Eliceche *et al.*, (2007) usaron ésta herramienta y desarrollaron una metodología para calcular las condiciones óptimas de operación de una planta productora de etileno, considerando la necesidad de incorporar objetivos ambientales en la optimización de procesos, por lo tanto el objetivo fue seleccionar las condiciones de operación de la planta de servicios públicos, que minimizan el impacto ambiental. Realizaron un modelado detallado de la planta de servicios públicos utilizando una predicción de propiedades de la entalpía, entropía de vapor y agua. La estructura de la planta de servicios mediante el conjunto de unidades $N = \{n\}$, la masa y balances de energía para cada equipo n los expresaron como se muestra a continuación:

$$\sum_{m \in I_n} F_m^n - \sum_{m \in O_n} F_m^n = 0 \quad (2.5-12)$$

$$\begin{aligned} \sum_{m \in I_n} F_m^n h_m - \sum_{m \in O_n} F_m^n h_n + \sum_{m \in QI_n} \left| \dot{Q}_m^n \right| - \sum_{m \in QO_n} \left| \dot{Q}_n^m \right| + \sum_{m \in WI_n} \dot{W}_n \\ - \sum_{m \in WO_n} \left| \dot{W}_n \right| = 0 \end{aligned} \quad (2.5-13)$$

$$S_{nh}(T_{nh}, P_{nh}) = \sum_{i=0}^3 \sum_{l=0}^3 S_{nh}^{il}(T_{nh})^i (P_{nh})^l, i+l \leq 3 \quad (2.5-14)$$

$$h_{nh}(T_{nh}, P_{nh}) = \sum_{i=0}^3 \sum_{l=0}^3 h_{nh}^{il}(T_{nh})^i (P_{nh})^l, i+l \leq 3 \quad (2.5-15)$$

Balance energético:

$$n_{nt} F_{nh}^{nt} (h_{nh} - h_{nh, Iso}) = \dot{W}_{nt}^{lt} \quad (2.5-16)$$

Se introdujeron variables binarias para modelar las opciones de encendido/apagado. Los caudales fueron restringidos por las siguientes desigualdades:

$$y^n F_n^{m, LB} \leq F_n^m \leq y^n F_n^{m, UB} \quad (2.5-17)$$

La potencia se calcula utilizando una función lineal:

$$\dot{W}_m^{np} = a^{np} y^{np} + b^{np} F_{np}^{nb} \quad (2.5-18)$$

$$\dot{W}_m^{na} = a^{na} y^{na} + b^{na} F_{na}^{nb} \quad (2.5-19)$$

Para las calderas

$$\dot{W}_m^n = \dot{W}_{ne}^n + \dot{W}_{nt}^n \quad (2.5-20)$$

$$0 \leq \dot{W}_{ne}^n \leq \dot{W}_{ne}^{UB} (1 - y^{nb}) \quad (2.5-21)$$

$$0 \leq \dot{W}_{nt}^n \leq \dot{W}_{nt}^{UB} y^{nb} \quad (2.5-22)$$

Balance de energía para la caldera

$$\sum_{np} F_{np}^{nb} h_{np} - F_{nb}^{nb} h_{nb} - F_{nb}^p h_p = \eta_{nb} \times F_{NG}^{nb} \times LHV \quad (2.5-23)$$

Rango de operación de las presiones de la caldera

$$h_p = d + eP_{nb} \quad (2.5-24)$$

Costo de operación de la planta

$$C = c_{NG} F_{NG}^{nb} + c_E \dot{W}_{imp}^E + c_{FW} F_{FW}^{np} + c_{CW} F_{CW}^{np} \quad (2.5-25)$$

Donde c_{NG} es el costo del gas natural, c_E es el costo de la energía eléctrica, c_{FW} el costo del agua dulce, c_{CW} es el costo del tratamiento del agua de enfriamiento. Fue implementada una simulación rigurosa de la planta de servicios

públicos y planteando las restricciones en el problema de optimización. La función objetivo fue representada por el impacto ambiental de la planta ψ , las condiciones operativas seleccionadas fueron temperatura y presión, y se formuló el siguiente problema de optimización:

$$\psi = \sum_j \omega_j \psi_j \quad (2.5-26)$$

$$\text{Min } \psi(x; y)$$

$$\text{st. : } h(x) = 0$$

$$g(x) + Ay \leq 0$$

$$x^L \leq x \leq x^U$$

$$x \in R^n$$

$$y \in \{0, 1\}^m \quad (2.5-27)$$

Donde:

x, y son variables continuas y binarias, U y L indican los límites superior e inferior del vector x , las restricciones de igualdad ($h(x) = 0$) conformadas por el sistema de ecuaciones algebraicas no lineales representan el modelo de la planta de proceso, las restricciones de desigualdad ($g(x) + Ay \leq 0$) representan la capacidad mínima y máxima de los equipos además de las restricciones operativas, la matriz A incluye relaciones lineales entre variables binarias como restricciones lógicas. Las variables de optimización continua fueron presión y temperatura, el vector y representa variables enteras para seleccionar controladores y equipos alternativos.

Eliceche et al., (2007) formularon y resolvieron el problema de programación no lineal de enteros mixtos (MINLP) para minimizar el impacto ambiental de plantas de proceso por medio del Sistema General de Modelaje Algebraico (GAMS). El sistema fue especialmente útil para solucionar problemas grandes y complejos, permitió construir modelos de gran tamaño que se pueden adaptar rápidamente a

nuevas situaciones. Los resultados obtenidos por Eliceche et al., (2007) que minimizaron el impacto ambiental se muestran en la Tabla 2.1.

TABLA 2.1. Porcentaje de reducción de impacto ambiental en una planta productora de etileno¹.

Variables de optimización	Punto inicial	Solución óptima	% De reducción
Impacto ambiental de LC (PEI / h)	633.09	528.29	16.55
Costo de operación, (\$ / h)	1256.13	1022.66	18.58
Gas natural (toneladas / h)	8.66	7.19	16.99
Potencia eléctrica (kWh)	2315.76	925.60	60.03

¹Tomado de Eliceche *et al.*, (2007)

En el trabajo fueron desarrolladas una nueva metodología y una herramienta computacional para promover el desarrollo sostenible, logrando reducciones significativas en el consumo de combustibles fósiles reduciendo simultáneamente las emisiones de combustión en las calderas.

Consideremos ahora lo reportado por Zondervan *et al.*, (2011), ellos desarrollaron un modelo completo de biorrefinería que puede usarse para calcular las rutas de producción óptimas para el etanol, butanol y ácido succínico, y sus mezclas con gasolina para un objetivo de optimización específico (maximizar el rendimiento o minimizar el desperdicio o los costos). En el modelo de optimización de biorrefinería, la función objetivo está dada como:

$$Z = \sum_n w_n f(y^{kk}, \bar{f}_i^{kk}, \sigma) \quad (2.5-28)$$

Donde:

y^{kk} Variable de decisión relacionada con la conexión entre los intervalos ($y^{kk} \in \{0,1\}$), \bar{f}_i^{kk} Es el flujo del componente deseado i que sale de la planta, σ parámetros conocidos del sistema, w_n pesos de importancia dados a cada uno de los objetivos, que se establecen en cero o uno.

Las restricciones:

$$\sum_{kk} y^{kk} \leq 1 \quad (2.5-29)$$

Los modelos de proceso consisten en el balance de los componentes y se expresan como:

$$h(\gamma_i, kk, r, \theta_m, kk, r, \alpha_j^{kk}, MW_i, SW_j^{kk}, S_i^{kk}, \varepsilon_i^{k,kk}) = 0 \quad (2.5-30)$$

Donde:

γ Representa la estequiometria

θ Fracción del reactivo convertido

α Cantidad de producto químico consumido

MW Peso molecular de los componentes

SW Cantidades producidas de desechos

S_i Factores de división de los componentes que entran en el intervalo

ε Matriz para realizar un intervalo k con kk .

Las restricciones estructurales que establecen los caudales para las rutas de procesamiento seleccionadas:

$$g_1(y^{kk}, \bar{f}_i^{kk}, \sigma) = 0 \quad (2.5-31)$$

$$g_2(y^{kk}, \bar{f}_i^{kk}, \sigma) \leq 0 \quad (2.5-32)$$

Los límites del sistema 5

$$y^1 = y^2 = y^{19} = y^{63} = 1 \quad (2.5-33)$$

$$y^3 + y^4 \leq 1 \quad (2.5-34)$$

Con restricción para el tratamiento previo:

$$y^5 = y^6 = y^7 = y^8 = y^9 \leq 1 \quad (2.5-35)$$

Restricción para el paso de hidrólisis

$$y^{10} = y^{11} = y^{12} = y^{13} = y^{14} = y^{15} = y^{16} = y^{17} \leq 1 \quad (2.5-36)$$

Restricción lógica para la separación

$$y^{26} = y^{27} = y^{12} = y^{28} = y^{29} = y^{30} = y^{31} = y^{32} = y^{33} \leq 1 \quad (2.5-37)$$

Restricciones para la producción de butanol

$$y^{40} + y^{43} + y^{46} \leq 1 \quad (2.5-38)$$

$$y^{54} + y^{55} + y^{56} + y^{57} + y^{58} \leq 1 \quad (2.5-39)$$

Para conectar los flujos a la variable de decisión binaria y evitar las no linealidades entre las variables discretas y continuas, se introdujo:

$$\bar{f}_i^{kk} \leq My^{kk} \quad (2.5-40)$$

El intervalo inicial en la red describe la fuente, cuya composición se conoce como:

$$y^{54} + y^{55} + y^{56} + y^{57} + y^{58} \leq 1 \quad (2.5-41)$$

Las ventas se pueden expresar como:

$$Sales = P3_i^{kk} \times \bar{f}_i^{kk} - Costs \quad (2.5-42)$$

Donde $P3_i^{kk}$ es el parámetro para el precio de los diferentes productos, los costos se dan como

$$Cost = \sum_i P1\Phi_i + \sum_i \sum_{kk} P2_i R_i^{kk} \alpha_i^{kk} + 0.05 \bar{f}_{C_2H_2OH}^{22} + 0.02 \bar{f}_{Gypsum}^6 \quad (2.5-43)$$

Donde P son los factores de costo.

Para costos fijos de equipo se usa la siguiente ecuación:

$$Fixedcost = \sum_{kk} (P4_a^{kk} \times reacflows_{kk}^{n1} + P4_b^{kk} \times sepflows_{kk}^{n2}) \quad (2.5-44)$$

Donde a y b son constantes para costos de reactores y separadores, respectivamente. Los términos $n1$ y $n2$ son los exponentes de costo fijo para los reactores y separadores, respectivamente. Los flujos de reflujos y sepflujos son el caudal de los productos químicos que entran en los reactores y separadores, respectivamente. Estos flujos están dados por las siguientes ecuaciones:

$$reacflows_{kk} = \sum_i (f_i^{kk}) \quad (2.5-45)$$

$$sepflows_{kk} = \sum_i (\bar{f}_i^{kk}) \quad (2.5-46)$$

La función objetivo de este problema se da como:

$$\max Z = w_1(TE + S + B) + w_2 Cost - w_3 Waste - w_4 fixed cost \quad (2.5-47)$$

La tabla 2.2 muestra los resultados numéricos de tres casos de estudio, Caso 1: rendimiento máximo de etanol, Caso 2: rendimiento máximo de etanol y ácido succínico, Caso 3: rendimiento máximo de etanol, butanol y ácido succínico, donde

el rendimiento se maximiza y los costos por el uso de productos químicos disminuyeron de 5.744 USD/100 kg de biomasa a 5.534 USD/kg de biomasa.

TABLA 2.2. Rendimiento maximizado y costos minimizados para tres casos de estudio en una biorrefinería donde se calculan las rutas de producción óptimas para etanol, butanol y ácido succínico²

Caso	Etanol (kg/100 kg biomasa)	Ácido succínico (kg/100 kg biomasa)	Butanol (kg/100 kg biomasa)	Desechos (kg/100 kg biomasa)	Costos de químicos (kg/100 kg biomasa)	Costos de equipamiento (kg/100 kg biomasa)
1	27.835	-	-	484	5.534	78 127
2	25.358	1.982	-	441	5.884	83 780
3	21.711	1.76	2.64	446	5.557	102 960

²Tomado de Zondervan *et al.*, (2011)

Fue desarrollado un modelo MINLP para el cálculo de rutas de procesamiento óptimas formulados en GAMS y resueltos con DICOPT/MINOS, el modelo permite detectar rápidamente muchas rutas de procesamiento alternativas.

Se ha trabajado en el desarrollo de códigos los cuales facilitan la solución de problemas MINLP, sin embargo es importante destacar que Ruiz-López *et al.*, (2006) propusieron un método basado en el método complejo sugerido por Box (1965) para resolver problemas de tipo MINLP, ya que el número de códigos para solucionar este tipo de problemas es bastante reducido. Los problemas de optimización requerían un algoritmo que pudiera manipular la función objetivo y la restricción implícita, el algoritmo clásico propuesto por Box (1965) con modificaciones, no utiliza funciones derivadas, éste puede manipular funciones discontinuas e introducir restricciones implícitas. Para evitar óptimos locales, fue necesario utilizar distintas conjeturas iniciales. Las funciones, restricciones y el algoritmo de optimización fueron programadas en Matlab. Las ecuaciones diferenciales de la dinámica del proceso fueron resueltas con el método Runge-Kutta de cuarto orden, utilizando algoritmos PID discretos. El rendimiento final del sistema de control fue evaluado con el índice de rendimiento cuadrático del error.

Este método es un algoritmo de búsqueda cuyo objetivo es encontrar los elementos del vector x que

$$f(x) \rightarrow \min \quad (2.5-48)$$

$$s. a. \quad x_{min} \leq x \leq x_{max} \quad (2.5-49)$$

$$g_{min j} \leq g_j(x) \leq g_{max j} \text{ para } j = 1, 2, \dots, m \quad (2.5-50)$$

Donde:

$$x, x_{min}, x_{max} \in R^N$$

1. El algoritmo comienza con una variable inicial x^1 (que satisface las ec. 2.5-49 y 2.5-50).
2. Se obtiene un patrón de búsqueda inicial de k puntos aleatorios mediante

$$x_i^n = x_{min i} + r_{in} (x_{max i} - x_{min i}) \text{ para } i = 1, 2, \dots, N \text{ y } n = 2, 3, \dots, k \quad (2.5-51)$$

Donde r_{in} son números aleatorios con distribución uniforme entre 0 y 1, y x son los elementos de los vectores x, x_{min}, x_{max} .

Cada nuevo punto x^n debe validarse con respecto a las restricciones señaladas en la ec. (2.5-50), y debe corregirse si no se satisface cualquiera de las constricciones. El punto corregido se obtiene desplazando el punto a la mitad de la distancia a un punto centroide x^c válido.

$$\text{Si } g_j(x^n) < g_{j min} \text{ o } g_j(x^n) > g_{j max} \quad (2.5-52)$$

Para cualquier $j = 1, 2, \dots, m$ es verdadero, entonces:

$$x^{n\text{ corr}} = 0.5(x^n + x^c) \quad (2.5-53)$$

Dónde

$$x^c = \frac{\left[\sum_{\ell=1}^n (x^\ell) \right]}{(n-1)} \quad (2.5-54)$$

$$\text{Sí } g_j(x^c) < g_{j\text{ min}} \text{ o } g_j(x^c) > g_{j\text{ max}} \quad (2.5-55)$$

Para cualquier $j = 1, 2, \dots, m$ es verdadero, entonces

$$x^{c\text{ corr}} = 0.5(x^c + x^1) \quad (2.5-56)$$

El procedimiento (2.5-55) y (2.5-56) se repite hasta que la ec. (2.5-55) sea falsa. Es importante tener en cuenta que x^1 es válido. Entonces la ecuación ec. (2.5-54) se repite hasta ec. (2.2-55) sería falso. Finalmente, este procedimiento se repite hasta $n = k$

3. Encontrar

$$x^{\text{min}} \rightarrow f(x^{\text{min}}) = \min | f(x^j) | \quad \text{para } j = 1, 2, \dots, k$$

$$x^{\text{max}} \rightarrow f(x^{\text{max}}) = \max | f(x^j) | \quad \text{para } j = 1, 2, \dots, k,$$

4. La convergencia se verifica,

$$E = \frac{|f(x^{\text{max}}) - f(x^{\text{min}})|}{f(x^{\text{min}})} \quad (2.5-57)$$

$$\text{Sí } E < \varepsilon_1 \text{ es cierto entonces,} \quad (2.5-58)$$

$$\text{Sí } M > Mr, \text{ el algoritmo finaliza} \quad (2.5-59)$$

Sí (2.5-56) o (2.5-57) son falsos, el algoritmo continúa.

ε_1 es un límite de tolerancia y Mr es el número de interacción consecutiva en la que (2.5-58) es verdadero.

5. x^{max} es remplazado, validado y corregido

$$x^n = x^c + 1.3(x^c - x^{max}) \quad (2.5-60)$$

$$\text{Sí } x_i^n < x_{\min i} \rightarrow x_i^n = x_{\min i} + \varepsilon_1 \text{ para } i = 1, 2, \dots, N. \quad (2.5-61)$$

$$\text{Sí } x_i^n > x_{\min i} \rightarrow x_i^n = x_{\min i} - \varepsilon_1 \text{ para } i = 1, 2, \dots, N. \quad (2.5-62)$$

$$\text{Sí } g_j(x^n) < g_{(j\min)} \text{ o } g_j(x^n) > g_{j\max} \quad (2.5-63)$$

Para cualquier $j = 1, 2, \dots, m$ es verdadero, entonces

$$x^{n\text{ corr}} = 0.5(x^n + x^c) \quad (2.5-64)$$

La ec. (2.5-63) se repite hasta que la ec. (2.2-62) sea verdadera. El nuevo punto no debe ser el de mayor a la función.

$$\text{Sí } f(x^n) > f(x^{max}), \text{ entonces} \quad (2.5-65)$$

$$x^{n\text{ corr}} = 0.5(x^n + x^{min}) \quad (2.5-66)$$

Y regresa a la ec. (2.2-62). Este procedimiento se repite hasta que (2.5-63) y (2.5-64) sean falsos.

El centroide utilizado en las ecuaciones (2.2-59) - (2.2-65) se evalúa y valida como

$$x^c = \frac{\sum_{\ell=1}^k (x^\ell) - x^{max}}{(k-1)} \quad (2.5-67)$$

$$\text{Sí } g_j(x^c) < g_{j \min} \text{ o } g_j(x^c) > g_{j \max} \quad (2.5-68)$$

Para cualquier $j = 1, 2, \dots, m$ es verdadero, entonces

$$x^{c \text{ corr}} = 0.5(x^c + x^{min}) \quad (2.5-69)$$

La ecuación (2.5-66) se repite hasta que (2.5-65) sea falso.

6. Vuelva al paso 3 hasta que se alcance la convergencia o las iteraciones superen un número definido.

2.6 Síntesis de antecedentes

La síntesis de procesos es la herramienta más poderosa para generar procesos rentables, aumentando los rendimientos y además teniendo una ruta de producción sostenible, la cual conduce a la obtención de productos con especificaciones definidas. Existen varias estrategias de solución que se pueden utilizar en la optimización de modelos de programación matemática para la síntesis de procesos. Los modelos MINLP permiten determinar la solución óptima, la optimización es rigurosa porque todas las restricciones se toman en cuenta simultáneamente. La simulación matemática consiste en experimentar con los modelos generados mediante la programación, asignando valores a las variables de entrada y observando los valores de salida, "se experimenta con información". A través de la simulación matemática se puede plantear la optimización o la búsqueda de la mejor forma de hacer las cosas considerando las restricciones funcionales, técnicas y económicas.

Existe un proceso verde (MX/a/2017/016729) desarrollado por el cuerpo académico de Ingeniería de Alimentos de la UNIDA del ITV para la obtención de un concentrado de extracto de vainilla libre de etanol el cual incluye; la extracción en etapas múltiples, la concentración del extracto y la condensación del solvente. El

referido proceso se fundamenta en los principios termodinámicos reportados por Castillo-Santos et al., (2016), Castillo-Santos *et al.*, (2017) y Aguirre-Alonso et al., (2019) donde se describen las propiedades termodinámicas de equilibrio del sistema vainilla-etanol-agua y la transferencia de masa; la termodinámica y transferencia de masa y energía durante la evaporación del sistema sólidos extraíbles de vainilla-etanol-agua; y las propiedades físico-químicas de los extractos obtenidos.

El proceso de obtención de la suspensión concentrada de extracto de vainilla libre de etanol es un proceso prolongado y por lo tanto de costo elevado, por esta razón las mejoras en cualquiera de sus etapas que disminuyan el tiempo de obtención o aumente los rendimientos representa una ganancia en el proceso.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

Calcular la secuencia óptima para la producción de un concentrado de extracto puro de vainilla libre de alcohol.

3.2 Objetivos específicos

- Establecer el análisis del proceso de extracción en etapas múltiples a contracorriente, evaporación del extracto y condensación del solvente en conjunto.
- Desarrollar la síntesis del proceso mediante el análisis matemático de las operaciones unitarias que lo conforman.
- Validar experimentalmente la secuencia óptima.

4. METODOLOGÍA

4.1 Análisis matemático del proceso de extracción.

El caso de estudio fue un sistema complejo vainilla-etanol-agua, el proceso inicia con la obtención de un extracto concentrado a partir de extracción multietapas a contracorriente, definido por las ecuaciones 2.3-1 hasta 2.3-15, se trata de un sistema de 13 ecuaciones no lineales, 13 variables de estado y 7 grados de libertad que son usados para definir: 4 variables de alimentación, dos variables correspondientes a la composición del solvente y la variable de composición final del extracto.

4.2 Análisis matemático del proceso de evaporación.

El extracto obtenido fue concentrado por evaporación, la evolución del calor latente de evaporación del extracto, la composición de la fase de vapor y la composición de la fase líquida (la cual está formada por etanol-agua-sólidos de vainilla) durante el proceso se describen en el moldeo de evaporación de mezclas complejas desarrollado por Aguirre *et al.*, (2019) el cual comprende las ecuaciones 2.4-1 a 2.4-20, con esto es posible calcular la composición final del extracto concentrado además de la cantidad de energía requerida para realizar dicha operación. El producto final fue una suspensión concentrada de extracto de vainilla libre de alcohol en la cual existen dos fases y para homogeneizarla es suficiente una agitación manual.

4.3 Síntesis del proceso.

El desarrollo implica el diseño y elaboración del modelo que representa el proceso, en el que se involucran sistemas de ecuaciones no lineales, por ello es necesario desarrollar métodos eficientes desde el punto de vista de la convergencia. La función que describe el proceso es no lineal, con variables de decisión tanto continuas como discretas donde la variable x corresponde a las composiciones del extracto, mientras N representa el número de etapas de extracción, con ello se genera un problema de optimización que es representando en la ecuación 4.3-1, la

función objetivo planteada minimiza el costo total por kilogramo de sólido seco en el extracto, y se presenta algebraicamente como:

$$\min c_s = f(x, N)$$

Sujeto a

$$\begin{aligned} x_{min} &\leq x \leq x_{max} \\ N_{min} &\leq N \leq N_{max} \end{aligned} \quad (4.3-1)$$

El algoritmo y la función objetivo fueron codificados en lenguaje MatLab, éstos posteriormente se invocan desde la secuencia principal para ser ejecutados, el algoritmo funciona de esta manera: hace cálculos iterativos, optimiza dos variables con puntos aleatorios en la región válida, con ello evalúa la función y en base a esos valores identifica la función máxima y la mínima, tomando ésta última para proyectar hacia el valor mínimo, el programa no necesita derivadas, puede usar números enteros y reales, la misma variable la hace real para la búsqueda la vuelve entera una vez que entra a la función.

4.4 Validación experimental de la secuencia óptima.

La validación de la secuencia óptima consta de dos fases, obtención del extracto y evaporación del mismo. En la siguiente sección se muestra detalladamente.

4.4.1 Obtención del extracto de vainilla.

La primera fase consiste en la obtención del extracto en etapas múltiples a contracorriente y fue realizada de acuerdo a lo reportado por Castillo-Santos *et al.*, (2016), reduciendo el tamaño de las vainas a 1 cm aproximadamente, utilizando como solvente una mezcla etanol-agua en proporción 60:40 (p/p). Las extracciones fueron realizadas en un Agitador Orbital Benchtop modelo MaxQ 4450 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, Massachusetts, EE. UU.), temperatura de extracción de 50 ° C y 150 rpm. Una vez alcanzado el equilibrio (24 horas) fue separado el extracto del refinado agotado por decantación.



FIGURA 4.1. Obtención de extracto de vainilla en una o múltiples etapas con agitación.

Se realizó la determinación de la cantidad de sólidos presentes utilizando el método de la AOAC 32.1.03.1995. Fue tomada una muestra del extracto de 5 gramos, posteriormente por medio de evaporación a una presión manométrica de 175 mbar se removi6 la fase líquida, con temperatura de 60 °C. Prosiguiendo con el análisis, la muestra fue llevada a una estufa de vacío marca Lab-Line Instruments modelo 3828-1 a 65 °C hasta llegar a peso constante, el experimento se hizo por triplicado. La humedad fue calculada por pérdida de peso, el porcentaje de sólidos fue determinado por diferencia:

a)



b)



FIGURA 4.2. Contenido de sólidos en el extracto a) extracto evaporado en rota evaporador, b) Refinado en horno de vacío.

4.4.2 Evaporación del extracto de vainilla.

Como parte de la validación experimental del modelo, una vez realizada la caracterización el extracto, éste fue concentrado por medio de evaporación, para ello se utilizó un rota evaporador Büchi R-114, la temperatura del baño fue 70 °C y presión manométrica de 300 mbar. La pérdida de peso a través del tiempo fue monitoreada, en cada experimento se evaporó una muestra de 247 gramos de extracto, vigilando la cantidad de masa evaporada con respecto al tiempo.



FIGURA 4.3. Concentración del extracto de vainilla.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para que el análisis del proceso MX/a/2017/016721 pudiera ser resuelto en el problema de síntesis planteado por la ecuación 4.2-1 fue necesaria una caracterización del comportamiento de cada una de las etapas involucradas en el proceso.

5.1 Análisis matemático del proceso de extracción.

El caso estudiado fue un sistema complejo vainilla-etanol-agua, la descripción de la extracción se da a partir de los balances de materia al final del proceso y se detalla por el modelo de Castillo-Santos *et al.*, (2016), definido en las ecuaciones 2.3-1 a 2.3-15, generando un problema de optimización con $13n+2$ ecuaciones simultáneas por cada etapa de extracción, el cual resulta difícil de resolver debido a la naturaleza no lineal de las ecuaciones implicadas, el algoritmo riguroso no puede ser integrado dentro del problema de síntesis planteado por lo tanto fue necesario resolver el sistema para valores de $N = 1$ a 4 y $x = 0.01$ a 0.09, como software solucionador se utilizó Microsoft Excel para los cálculos de la primera etapa y MatLab para las siguientes etapas. La solución del algoritmo de optimización permitió conocer la cantidad de solvente necesaria para realizar la extracción (S), la cantidad de extracto obtenido (E) además de las fracciones másicas de agua y solvente en el extracto (x_{E3} , x_{E4}). Los resultados de la simulación de las ecuaciones 2.3-1 a 2.3-15 fueron ajustados a funciones polinomiales con el objetivo de describir el comportamiento de la extracción sin tener que recurrir al algoritmo de optimización riguroso y tener que resolver el sistema nuevamente. Las figuras 5.1, 5.2 y 5.3 muestran los resultados de la simulación y el ajuste de las funciones polinomiales los círculos indican los datos obtenidos a partir de la simulación y la línea continua los datos ajustados.

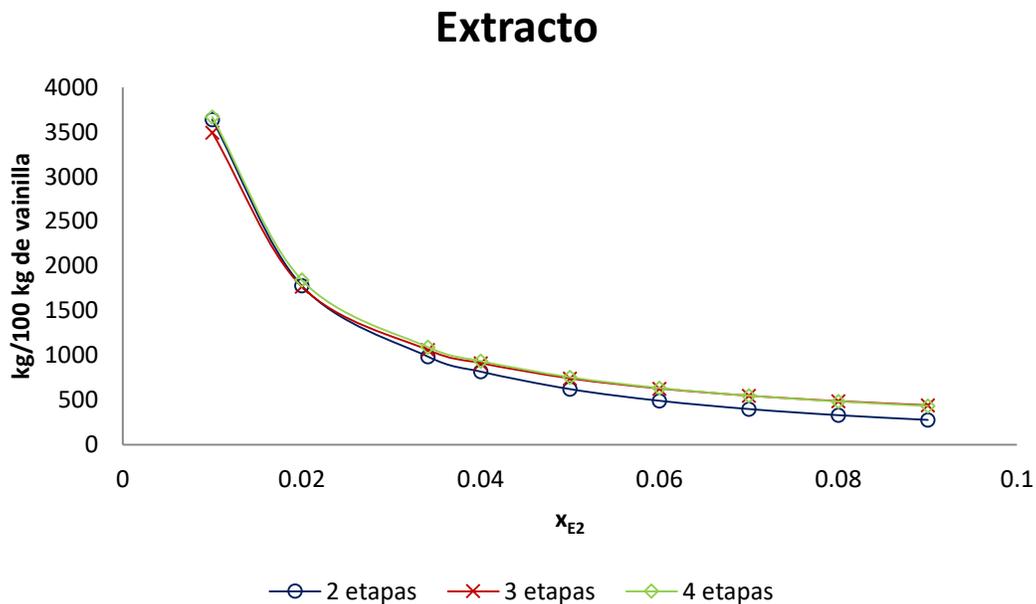


FIGURA 5.1. Fracción másica de sólidos en el extracto con respecto a los kilogramos de extracto obtenido en la extracción sólido líquido a contracorriente.

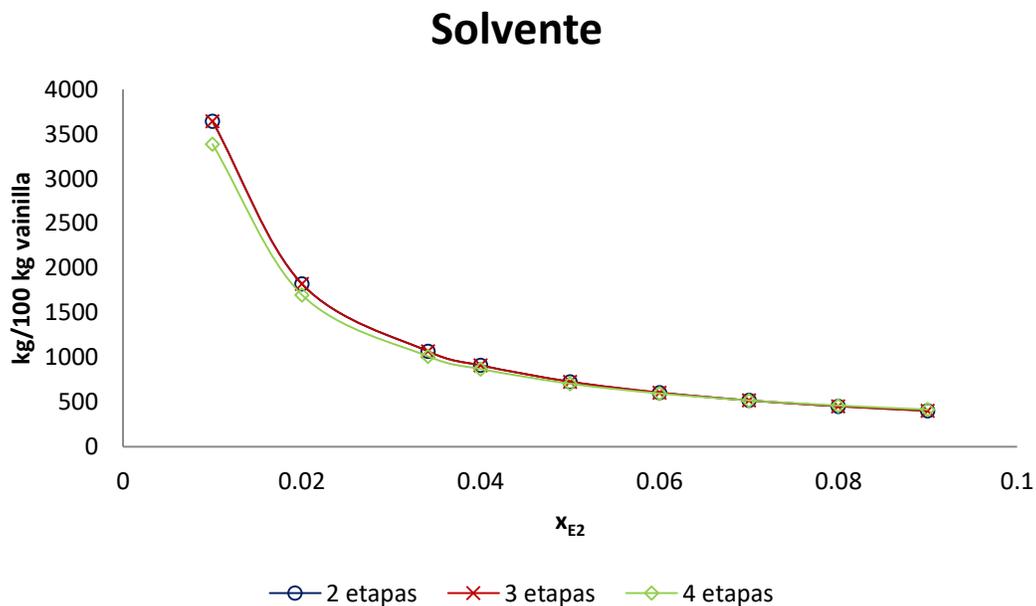


FIGURA 5.2. Fracción másica de sólidos en el extracto con respecto a los kilogramos de solvente necesario para la extracción sólido líquido a contracorriente.

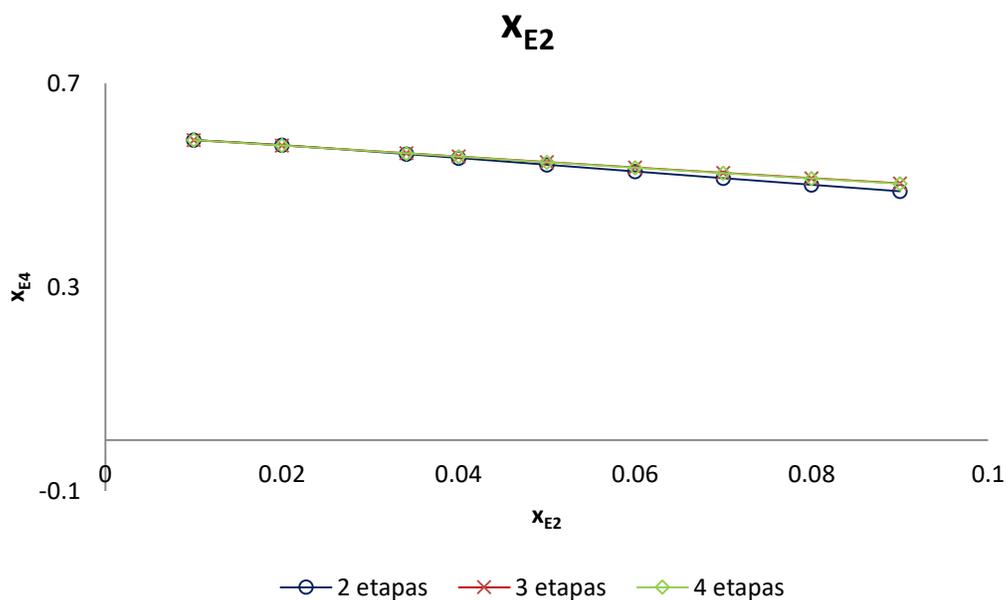


FIGURA 5.3. Fracción másica de sólidos en el extracto con respecto a la fracción másica de etanol.

Las ecuaciones son las siguientes:

Funciones estimadoras para dos etapas de extracción:

$$\text{Solvente: } S = \exp(3.795833 - 4.22164x_{E12} - 0.96794\log(x_{E12})) \quad (5.1-1)$$

$$\text{Extracto: } E = \exp(3.945679 - 6.46251x_{E12} - 0.93782\log(x_{E12})) \quad (5.1-2)$$

Fracción de etanol en el extracto:

$$x_{E14} = \exp(-0.43207 - 2.7587x_{E12} + 0.015258\log(x_{E12})) \quad (5.1-3)$$

Funciones estimadoras para tres etapas de extracción:

$$\text{Solvente: } S = \exp(3.508433 + 1.719933x_{E12} - 1.00606\log(x_{E12})) \quad (5.1-4)$$

$$\text{Extracto: } E = \exp(3.613836 - 0.20057x_{E12} - 0.99638\log(x_{E12})) \quad (5.1-5)$$

Fracción de etanol en el extracto:

$$x_{E14} = \exp(-0.49178 - 2.04894x_{E12} + 0.003693\log(x_{E12})) \quad (5.1-6)$$

Funciones estimadoras para cuatro etapas de extracción:

$$\text{Solvente: } S = \exp(3.5682994 + 0.9090025x_{E12} - 1.0054558\log(x_{E12})) \quad (5.1-7)$$

$$\text{Extracto: } E = \exp(3.4093569 + 1.7566412x_{E12} - 1.0207888\log(x_{E12})) \quad (5.1-8)$$

Fracción de etanol en el extracto:

$$x_{E14} = \exp(-0.491789 - 2.0734409x_{E12} + 0.0036105\log(x_{E12})) \quad (5.1-9)$$

Considerando una alimentación fija de 100 kilogramos de vainilla por procesar y una vez ejecutado el algoritmo se obtienen los resultados que se encuentran resumidos en la tabla 5.1

TABLA 5.1. Insumos y productos necesarios para la extracción de 100 kg de vainas de vainilla.

Insumo/Producto	Cantidad	Unidades
Vainilla	100	kg
Solvente	1373	kg
Refinado	72	kg
Extracto	1401	kg

5.2 Dimensionamiento y costos de los extractores

Considerando los resultados de la solución de las ecuaciones anteriores y tomando en cuenta que uno de los aspectos importantes es el dimensionamiento de los equipos, se plantearon funciones para obtener el volumen en litros, de los tanques extractores, contemplando la densidad del solvente y de las vainas, las ecuaciones generadas se muestran a continuación:

$$\text{Volumen del tanque extractor: } v_{ext} = \left(\frac{S}{\rho_S} + \frac{F}{\rho_F} \right) \quad (5.2-10)$$

Donde:

Densidad del solvente (etanol-agua): $\rho_S = 850 \text{kgm}^3$

Densidad de las vainas de vainilla: $\rho_V = 900 \text{kgm}^3$

De acuerdo a lo anterior se requiere un tanque por cada etapa de extracción con volumen de 2072 litros donde se ponen en contacto 100 kilogramos de vainas de vainilla y 1372 kilogramos de solvente. El valor de las unidades del proceso se estimó utilizando la correlación volumen con respecto al costo, para ello fue utilizada una cotización previa de equipos, además de tomar en cuenta una variable de costo, que generalmente es $\frac{2}{3}$. El costo por cada tanque de extracción es \$105 822, el cual fue calculado como se muestra a continuación:

Costo de tanques de extracción:

$$c_{ext} = n_{ext} \exp(\log k_1 + k_2 \log v_{ext}) \quad (5.2-11)$$

Donde:

El volumen del tanque extractor esta dado en litros y es igual $v_{ext} = 2072$ litros, el costo del tanque obtenido a partir de una cotización es $k_1 = \text{MXN } \$500.00$ y la variable de costo $k_2 = \frac{2}{3}$, finalmente el número de extractores n_{ext} es igual a 3.

5.3 Análisis matemático del comportamiento de evaporación.

La siguiente operación unitaria dentro del proceso es la evaporación del extracto el cual se considera como una mezcla compleja compuesta por vainilla-etanol-agua, para predecir los cambios de temperatura durante la ebullición que se dan en el extracto al cambiar la composición, fue utilizado el modelo de Aguirre-Alonso *et al.*, (2019), el cual describe la dinámica del proceso, es decir la variación de la masa y temperatura. En el proceso el calor suministrado es en forma de vapor, la masa evaporada es cero mientras la presión de vapor sea menor que la presión total (valor asignado por el programador) la presión de vapor depende de la temperatura y a su vez de la cantidad de calor suministrado, si la presión de vapor del sistema es menor que la presión total no hay evaporación, en el momento en que la presión de vapor sea mayor o igual a la presión del sistema toda la energía suministrada es utilizada en la evaporación de la mezcla, de lo contrario la energía solo es utilizada en calentamiento, la ecuación tiene una corrección debido a la variación del c_p en la composición de la mezcla. La evaporación se da en régimen intermitente, es decir se detiene cuando se haya eliminado la mayor cantidad de etanol, con el objetivo de recuperar la mayor cantidad de etanol posible. Las ecuaciones diferenciales que representan los cambios durante el proceso se presentan a continuación:

De acuerdo a la ecuación de transferencia de calor:

$$q_{in} = hA(T_V - T_L) \quad (5.3-1)$$

Velocidad de la masa evaporada, ecuación corregida por la variación de c_p :

$$\dot{m}_v = \begin{cases} 0 & p_v^0 < p \\ \frac{q_{inR}}{\Delta H_v - T_L C_{pL}} & p_v^0 \geq p \end{cases} \quad (5.3-2)$$

Variación de la temperatura con respecto al tiempo:

$$W_L C_{pL} \frac{dT_L}{dt} = q_{in} - \dot{m}_v \Delta H_v - q_{in} - T_L C_{pL} \frac{dW_L}{dt} \quad (5.3-3)$$

Cambio de la masa total con respecto al tiempo:

$$\frac{dW_L}{dt} = \frac{dW_e}{dt} + \frac{dW_w}{dt} \quad (5.3-4)$$

Masa de etanol en el extracto concentrado:

$$m_{etc} = m_{et0}(0.005) \quad (5.3-5)$$

La energía total de evaporación suministrada debe ser 682.02 kWh/día valor obtenido a partir de la ec. (5.3-6) la cual toma en cuenta la de transferencia de calor durante la evaporación:

$$\text{Energía total de evaporación: } e_{evap} = \int_{T_0}^{T_{evap}} q_{in} \quad (5.3-6)$$

El extracto obtenido fue caracterizado para tener un panorama más general de su naturaleza a la entrada, los resultados indican que la cantidad de extracto obtenido es 1401 kg de los cuales 563 kg corresponden a masa de agua, 801 kg de masa de etanol y 36 kg de solidos de vainilla, valores obtenidos a partir de la solución de las siguientes ecuaciones:

$$\text{Composición del extracto: } E = Ex_{E2} + Ex_{E3} + Ex_{E4} \quad (5.3.7)$$

$$\text{Masa de agua en el extracto: } m_{w0} = Ex_{E3} \quad (5.3.8)$$

$$\text{Masa de etanol en el extracto: } m_{et0} = Ex_{E4} \quad (5.3-9)$$

Al final de la evaporación se obtiene una suspensión concentrada de extracto de vainilla, la cantidad obtenida finalizado el proceso se calcula como se muestra en la ec. (5.3-1), mientras que los sólidos presentes en la suspensión son representados por la ec. (5.3-2), las cuales se muestran a continuación:

Suspensión concentrada de extracto de vainilla:

$$E_c = x_{1(3)} E \quad (5.3-10)$$

Sólidos en la suspensión:

$$m_{\text{sec}} = (x_{1(3)} - x_{1(1)} - x_{1(2)}) E \quad (5.3-11)$$

Los resultados indican que tras la evaporación de 1401 kg de extracto se obtienen 273 kg de extracto concentrado con una fracción másica de sólidos de 0.3643. De la evaporación se recuperan 1127 kg de condensado con fracción másica de agua y etanol de 0.2929 y 0.7071 respectivamente, es importante saber que reciclar el solvente no pone en peligro la viabilidad del proceso, por lo tanto solo es necesario agregar 245 kg de solvente fresco (mezcla hidroalcohólica en proporción 60:40 p/p).

5.4 Dimensionamiento y costos del evaporador

El volumen del tanque evaporador es calculado igual que en el caso de los tanques extractores como se indica en la ec. (5.4-1).

Volumen del tanque de evaporación:

$$v_{\text{evap}} = \frac{E}{\rho_E} \quad (5.4-1)$$

Dentro del tanque evaporador se encuentran tubos a través de los cuales se hace pasar vapor. El radio de los tubos fue considerado de 0.01 metros, por

otra parte la longitud, volumen y costo de los tubos se menciona en las ecuaciones siguientes:

Longitud de los tubos de evaporación:

$$L_t = \frac{A_{evap}}{2\pi R} \quad (5.4-2)$$

Volumen de tubos de evaporación:

$$vol_t = \pi r_t^2 L_t \quad (5.4-3)$$

Costo de tubos:

$$costo_{tubos} = \exp(\log k_1 + k_2 \log vol_{tanque}) \quad (5.4-4)$$

La superficie de evaporación, definida por la ec. (5.4-5) fue calculada suponiendo un estado pseudoestable, donde $E = 1401 \text{ kg}$, el valor para $C_p = 2302 \text{ Jkg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, el coeficiente de transferencia de calor determinado por correlaciones empíricas de condensación de vapor $h = 500 \text{ Jsm}^2 \text{ K}^{-1}$ y la diferencia de temperatura de operación y de temperatura de evaporación:

$$A_{evap} = \frac{EC_p}{h(T_v - T_L)} \quad (5.4-5)$$

Donde:

Masa del extracto E

Calor específico C_p

Coficiente de transferencia h

Diferencia de temperatura $T_v - T_L$

Para realizar la evaporación es necesario adicionar 1401 kg de extracto en un tanque evaporador, el volumen requerido es 1978 litros con un área de transferencia de 12.73 m^2 , considerando tubos para el evaporador con volumen de 0.05 m^3 y longitud total de 178.31 m.

El valor del evaporador fue estimado igual que en el caso de la extracción, utilizando la correlación volumen con respecto al costo, fue necesaria una cotización previa de evaporadores, además se toma en cuenta una variable de costo cuyo valor es $\frac{2}{3}$. De acuerdo a estos requerimientos mencionados anteriormente el costo del evaporador fue de MXN \$102,696, el valor se obtuvo a partir de la ec. (5.4-6) la cual se muestra a continuación:

$$\text{Costo del evaporador: } c_{\text{evap}} = \exp(\log k_1 + k_2 \log v_{\text{ext}}) \quad (5.4-6)$$

Donde:

Volumen del tanque de almacenamiento. v_{ext}

Costo del tanque (valor tomado de una cotización). $k_1 = \text{MXN } \$500$

Variable de costo. $k_2 = \frac{2}{3}$

5.5 Evaluación de costos de proceso

Los costos para vainas de vainilla y etanol se obtienen de cotizaciones, encontrando que el valor de un kilogramo de vainilla es MXN \$2000, por su parte el valor de un kilogramo de etanol es MXN \$97 y se definen a continuación:

$$\text{costo}_v = \text{MXN } \$2000.00 \quad (5.5-1)$$

$$\text{costo}_{\text{energ}} = \text{MXN } \$5.00 \quad (5.5-2)$$

$$\text{costo}_s = \text{MXN } \$96.87 \quad (5.5-3)$$

La mano de obra se considera como el esfuerzo humano que interviene en el proceso de transformar las materias primas en productos terminados, sin el cual no sería posible la transformación de los materiales, este costo fue estimado con la ec (5.5-4), encontrando un valor de MXN \$2167 por día.

$$\text{Mano de obra: } c_{mo} = \frac{c_{mopd} 3\text{ciclos}}{\text{producto}} \quad (5.5-4)$$

Fue calculada la cantidad de recursos (vainilla, etanol y energía) necesaria para la producción durante un año.

$$\text{Vainilla (kg/año): } F_{total} = F 3\text{ciclos} \quad (5.5-5)$$

$$\text{Etanol (kg/año): } S_{total} = S_{nuevo} x_{G4} 3\text{ciclos} \quad (5.5-6)$$

$$\text{Energía (kWh/año): } \text{energía} = e_{evap} 3\text{ciclos} \quad (5.5-7)$$

La producción se calcula tomando en cuenta una recuperación de la inversión de 5 años, considerando una ganancia del 30% y que funciona en 3 ciclos, es decir tres meses por año. El producto total de extracto concentrado obtenido se da en kilogramos por año y es expresada como se muestra a continuación:

Producción total de suspensión de extracto concentrado (kg/año):

$$P_{total} = E_c 3\text{ciclos} \quad (5.5-8)$$

Producción de solidos (kg/año):

$$P_{m_{sec}} = m_{sec} 3\text{ciclos} \quad (5.5-9)$$

Toda actividad productiva se encuentra sujeta a un punto de referencia en función del cual se evalúa su factibilidad, el aspecto económico constituye la fuente cuya opinión resulta inevitable de considerar dentro del proceso, por lo tanto, los costos de operación, inversión, etc., son criterios que generalmente se tienen en cuenta en la función objetivo a optimizar.

5.6 Costos por kilogramo de sólidos en la suspensión concentrada de extracto de vainilla.

A partir de los costos de materia prima y mano de obra se calculan los costos por kilogramo de sólido en el extracto necesarios para mantener la línea de procesamiento en función, la descripción se da en las siguientes ecuaciones:

$$\text{Costo de vainilla:} \quad \text{costo}_{\text{vainas}} = \frac{\text{cm}_{\text{sec}} F}{\text{producto}} \quad (5.6-1)$$

$$\text{Costo de etanol:} \quad \text{costo}_{\text{etanol}} = \frac{\text{costo}_s S}{\text{producto}} \quad (5.6-2)$$

$$\text{Energía:} \quad c_{\text{energía}} = \frac{ec_{\text{energía}}}{\text{producto}} \quad (5.6-3)$$

$$\text{Ganancia:} \quad m_{\text{gan}} = 0.30 \quad (5.6-4)$$

El costo total se da a partir de la suma de las ecuaciones 5.6-1, 5.6-2, 5.6-3, 5.2-11, 5.4-6, 5.2-11, 5.5-4, que a su vez son multiplicadas por la ecuación 5.6-4.

$$c_{\text{total}}^P = (\text{costo}_{\text{vainilla}} + \text{costo}_{\text{etanol}} + c_{\text{energía}} + c_{\text{ext}} + c_{\text{evap}} + c_{\text{alm}} + c_{\text{mo}})(1 + 0.30) \quad (5.6-5)$$

Considerando la ecuación anterior fue calculada el costo total por kilogramo de sólidos en el extracto, el cual se definió como el costo por producción total entre la producción por kilogramo de sólido en el extracto, fue expresado como c_s y se muestra en la ecuación 5.6-6.

Costo total por kilogramo de sólidos en el extracto

$$c_s = \frac{cP_{total}}{P_{m_{sec}}} \quad (5.6-6)$$

De acuerdo a lo anterior, los costos por kilogramo de sólidos en el extracto y consumibles por año para la obtención de 273 kg de extracto concentrado con una fracción másica de 0.3643 se muestran en la tabla 5.2, podemos observar que el costo de vainilla es el mayor contribuyente seguido de la ganancia y la energía, finalmente el costo total por kilogramo de producto obtenido fue MXN \$998.

TABLA 5.2. Costos por kilogramo de sólido en la suspensión concentrada de extracto de vainilla libre de etanol.

Insumos	Costos (MXN \$)
Vainilla	731.72
Etanol	9.35
Energía	14.97
Mano de obra	7.92
Recuperación extractor	2.58
Recuperación tanque almacenamiento	0.64
Recuperación tanque evaporación	0.83
Ganancia	230.40 (30%)
Costo total/kg producto	998.45

Considerando el funcionamiento durante un año, son necesarios 9000 kg de vainilla y 2377 kg de solvente anuales, la energía suministrada debe ser 73659 kWh/año, de acuerdo a lo anterior, la producción total será de 24599 kg de extracto/año, obteniendo 3279 kg de sólidos en la suspensión/año de sólidos.

5.7 Síntesis de procesos

La síntesis de procesos se traduce en la optimización integral de un proceso de extracción de vainilla con varias unidades, teniendo como función objetivo minimizar el costo total por kilogramo de sólido seco, es decir una función matemática que para los mejores valores de las variables de decisión alcanza un

mínimo. El problema 4.2-1 se resolvió con el algoritmo de programación no lineal entera mixta programado en MatLab (MINLP) detallado en las ec. (2.4-14), (2.4-15) y (5.1-1) a (5.6-6). El proceso fue simulado y a continuación se presentan los resultados obtenidos, donde x_{E_2} como se ha mencionado anteriormente representa la fracción másica de sólidos en el extracto, N el número de etapas de extracción y finalmente c_s el valor de la función objetivo. Para realizar una extracción multietapas tomando como base de cálculo una alimentación de 100 kilogramos de vainas de vainilla por procesar, son necesarias 3 etapas múltiples a contracorriente con 1373 kilogramos de solvente (mezcla etanol-agua en proporción 60:40 p/p) para obtener 1401 kilogramos de extracto con una fracción másica de sólidos de 0.0260, el extracto obtenido es evaporado hasta 273 kilogramos con una fracción másica de sólidos de 0.3643.

$$(x_{E_2}, N) = (0.0260, 3.4536)$$

El costo mínimo (óptimo) de dicho proceso para la obtención de una suspensión concentrada de extracto de vainilla libre de alcohol está dado por las ec. (5.6-5) y (5.6-6), éstas representan la evaluación económica del proceso considerando una escala industrial, se calculó el precio de los equipos, los costos fijos y variables, las inversiones totales y las ganancias y la evaluación se realizó estudiando el comportamiento del tiempo de retorno de la inversión fijada en 5 años.

$$c_s = \text{MXN } \$7491$$

Los resultados obtenidos indican que el costo mínimo fue MXN \$7491 por kilogramo de sólidos en el extracto, para llegar a este resultado la función fue evaluada 47 veces, eso indica que el algoritmo es de eficiencia alta, el propósito de este tipo de funciones es el de guiar al proceso de búsqueda en la dirección más provechosa. Podemos decir que el proceso es eficiente, ya que con los recursos proporcionados se obtiene la mayor producción posible.

5.8 Validación experimental de la secuencia óptima.

En cuanto a la validación experimental de la secuencia óptima fue utilizada una alimentación de 20 gramos de vainas, el nuevo valor de alimentación fue sustituido en el algoritmo para posteriormente ser ejecutado. Los resultados obtenidos dan a conocer la cantidad de solvente necesario para extraer la nueva cantidad de vaina alimentada, además proporcionan información sobre la cantidad de extracto y refinado obtenido. Posteriormente se realizó la determinación de sólidos extraíbles, eliminando previamente el solvente por medio de evaporación. La tabla 5.3 muestra los valores obtenidos experimentalmente y los predichos con el simulador; 20 g de vainas extraídas con tres etapas múltiples en contracorriente con 286 g de solvente para obtener 275 g de extracto con una fracción másica de 0.0253.

TABLA 5.3. Datos simulados y experimentales obtenidos a partir de extracción sólido líquido a contracorriente de vainilla con una alimentación de 20 gramos.

Insumo/Producto	Simulado	Experimental
Solvente	286.63 g	286.00 g
Extracto	280.64 g	275 g ± 1.7461
Refinado	25.99 g	26 g ± 1.0531
X _{E2}	0.026	0.0253 ± 0.0026

Antes de realizar las pruebas de evaporación fue necesario hacer el cálculo de un nuevo coeficiente de transferencia de calor, tomando como referencia una nueva área y volumen, considerando que la evaporación fue realizada en un matraz balón. A partir de la ecuación de transferencia de calor ec (5.6-1) y con los experimentos realizados con agua (monitoreando la variación de temperatura con respecto al tiempo) se obtiene por ingeniería inversa el valor del coeficiente de transferencia correspondiente al matraz utilizado. De acuerdo a la ecuación de transferencia de calor:

$$mC_p \frac{dT}{dt} = hA(T_\infty - T) \quad (5.8-1)$$

Y considerando:

$$\tau = \frac{mC_p}{Ah} \quad (5.8-2)$$

Donde el calor específico $C_p = 4185 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, área de transferencia de calor $A = 0.016493 \text{ m}^2$, volumen del matraz $V = 0.000303 \text{ m}^3$ y masa evaporada $m = 0.27 \text{ kg}$

Posteriormente fue sustituida τ en la ec. (5.8-1), la función se integra y con los despejes correspondientes se obtiene:

$$T = T_\infty - (T_\infty - T_0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (5.8-3)$$

Después de obtener la ecuación fueron probados distintos valores para el coeficiente de transferencia (h), en las figuras 5.4, 5.5 y 5.6 se representan los datos obtenidos con $h = 350, 220$ y 200 respectivamente, encontrando que el valor que mejor se ajustó a los datos experimentales fue $h = 220 \text{ Js}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ K}^{-1}$

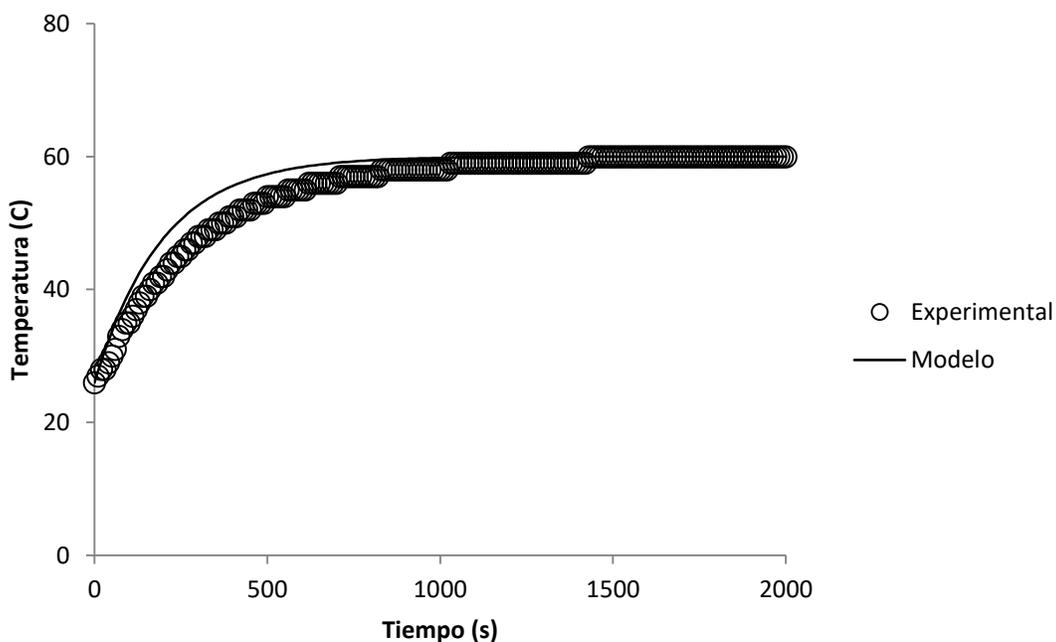


FIGURA 5.4. Evolución de la temperatura durante la evaporación de extracto de vainilla utilizando un coeficiente de transferencia $h = 350 \text{ Js}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ K}^{-1}$.

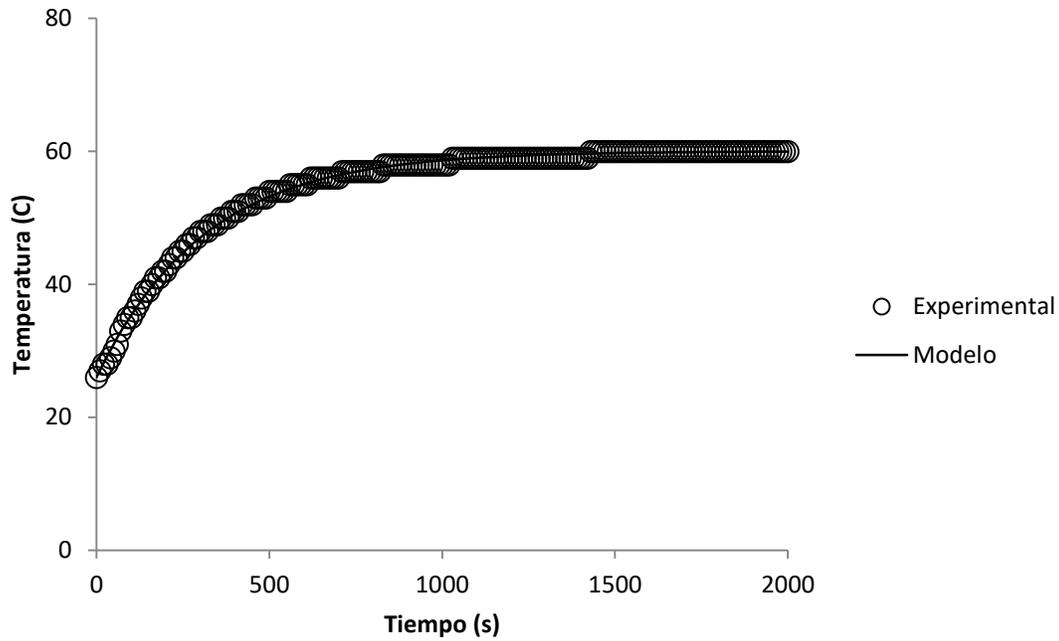


FIGURA 5.5. Evolución de la temperatura durante la evaporación de extracto de vainilla utilizando un coeficiente de transferencia $h = 220Js^{-1}m^{-2}K^{-1}$

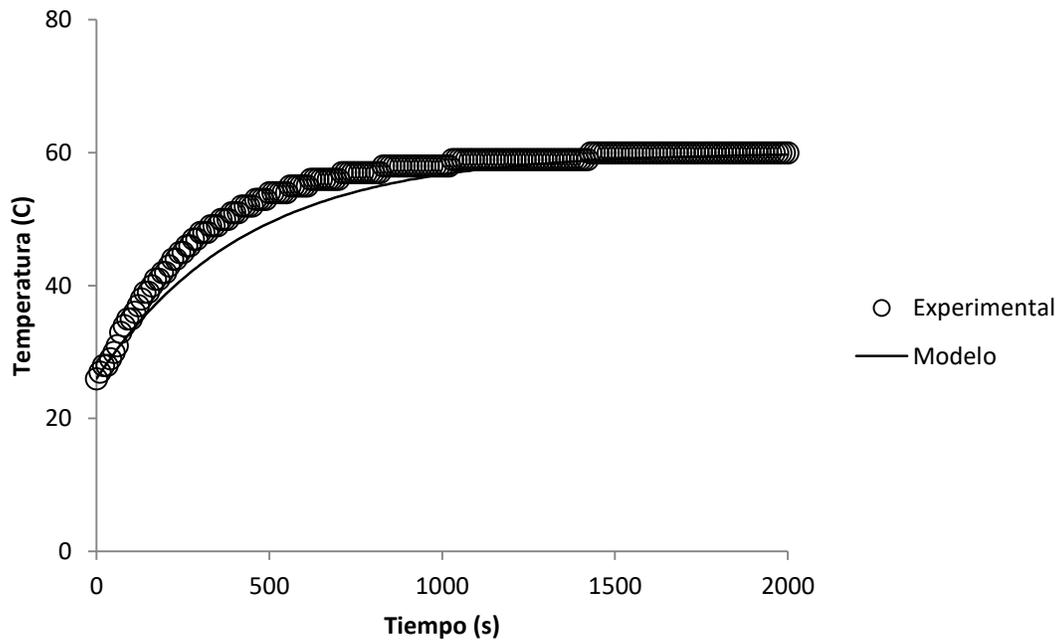


FIGURA 5.6. Evolución de la temperatura durante la evaporación de extracto de vainilla utilizando un coeficiente de transferencia $h = 220Js^{-1}m^{-2}K^{-1}$

Una vez calculado el nuevo coeficiente de transferencia, se sustituye en el algoritmo y se resuelve nuevamente. Los resultados de la optimización indican que después de evaporar 247 g de extracto se obtienen 70 g de extracto concentrado. Para corroborar éste dato y validar la capacidad de predicción en la evaporación, del algoritmo, se realizaron pruebas de evaporación de extracto de vainilla como se indica en la sección de metodología.

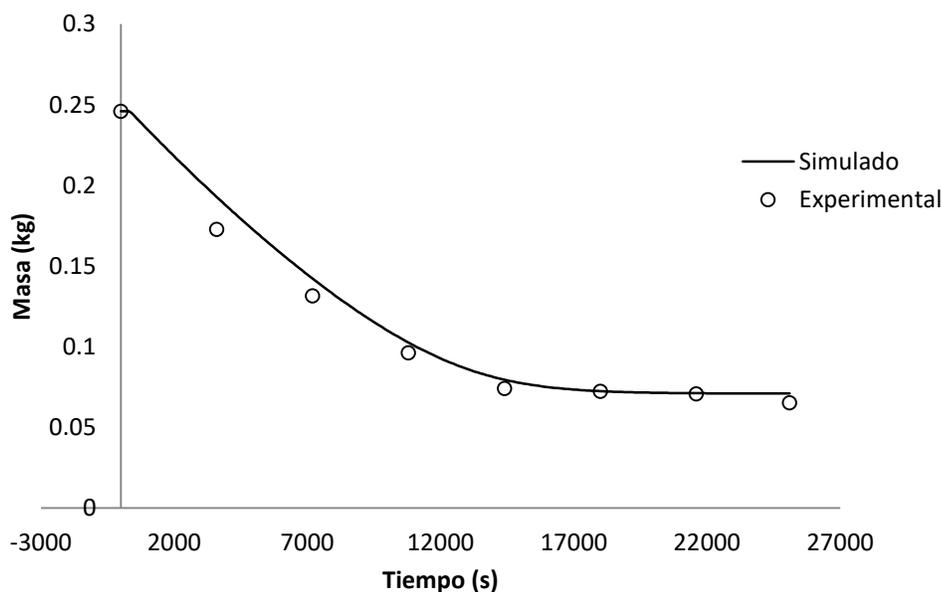


FIGURA 5.7. Evolución de la masa a través del tiempo, durante la evaporación.

El comportamiento de extracto se muestra en la figura 5.7, se observa la pérdida de masa a través del tiempo, donde la línea continua nos indica los datos simulados y los círculos señalan los datos obtenidos experimentalmente. Se observa que los datos experimentales obedecen la misma tendencia que los obtenidos con el modelo, no se realiza ningún ajuste, se trata de una predicción pura, esto indica que el modelo está reproduciendo satisfactoriamente el comportamiento de la evaporación.

6. CONCLUSIONES

En base a la solicitud de patente MX/a/2017/016729, se realizó el análisis del proceso que permite plantear un problema de optimización para obtener un extracto concentrado de vainilla libre de alcohol, el cual podrá ser utilizado para el consumo humano, en la industria alimentaria. El problema de optimización cuya la función objetivo minimiza el costo total por kilogramo de sólido seco en el extracto, fue simulado utilizando un algoritmo de programación MINLP (debido a la naturaleza no lineal de las ecuaciones involucradas), que al ser resultado se obtienen las condiciones óptimas de operación del proceso, siendo éstas las que condujeron al mejor resultado.

El diseño del proceso fue eficiente, económicamente competitivo y sostenible además con la aplicación de la metodología propuesta se aumentó la eficiencia de producción de extracto de vainilla concentrado libre de alcohol con un costo mínimo. Con la optimización se produjo el rendimiento máximo de extracción, los resultados de la optimización indican que: 100 kg de vainilla extraídos en tres etapas múltiples en contracorriente con 1373 kg de solvente, para obtener 1401 kg de extracto con una fracción másica de sólidos de 0.0260, el cual fue evaporado hasta 273 kg con una fracción másica de 0.3643, donde el costo óptimo fue MXN \$7491 /kg de solido de extracto.

La secuencia óptima fue evaluada experimentalmente observando un buen ajuste entre los valores experimentales y los predichos, el algoritmo

7. BIBLIOGRAFÍA

- Aguirre-Alonso, R. O., Huesca-Osorio, C. A., Salgado-Cervantes, M. A, Tejero-Andrade, J. M., Rodríguez-Jiménes, G. C., y García-Alvarado, M. A. (2019). State-space thermodynamic modeling of vanilla ethanolic extract spray drying with heat pump and N₂. *J. Food Eng.*, **(243)** 70–81.
- Angira R. y Babu B. V. (2003). Evolutionary computation for global optimization of non-linear chemical engineering processes. *Proceedings of International Symposium on Process Systems Engineering and Control*, 87-91.
- Belotti, P. (2012) Disjunctive cuts for nonconvex MINLP. 117-1192.
- Biegler, L. T., y Grossmann, I. E. (2004). Retrospective on optimization *Comput. Chem. Eng.*, **(28)** 1169-1192.
- Castillo-Santos, K., Aguirre-Alonso, R. O., Rodríguez-Jiménes, G. C., Robles-Olvera, V. J., Salgado-Cervantes, M.A. y García-Alvarado, M. A. (2016). An optimization based algorithm from solving design problems of counter-current multistage batch solid-liquid extractors for complex systems: Applications to vanilla extract. *Comput. Chem. Eng.*, **(89)** 53-61.
- Castillo-Santos, K., Ruiz-López, I. I., Rodríguez-Jiménes, G. C., Carrillo-Ahumada, J., y García-Alvarado, M. A. (2017). Analysis of mass transfer equations during solid-liquid extraction and its application for vanilla extraction kinetics modeling. *J. Food Eng.*, **(192)** 36-44.
- Eliceche, A. M., Corvalán, S. M. y Martínez, P. (2007) Environmental life cycle impact as a tool for process optimization of a utility plant. *Comput. Chem. Eng.*, **(31)** 648-656.
- Geankoplis, C. J. "Procesos de transporte y operaciones unitarias" CECSA 3ª edición 2003.
- Gómez, S. K., y De la Cruz, J. F., (2008), Application of heuristic rules in the process synthesis, 155-166.
- Grossmann, I. E., Caballero, J. A., y Yeomans, H. (2000). Advances in mathematical

- programming for the synthesis of process systems. *Latin American Applied Research*, (4) 263-284.
- Grossmann, I. E., y Türkay, M. (1996). Solution of algebraic systems of disjunctive equations. *Comput. Chem. Eng.*, (96) 339-344.
- Jadhav, D., B. N., R., Gogate, P. R. y Rathod, V. K. (2009). Extraction of vanillin from vanilla pods: A comparison study conventional soxhlet and ultrasound assisted extraction. *J. Food Eng.*, (4) 421-426.
- Karuppiah, R. y Grossmann, I. E. (2006). Global optimization for the synthesis of integrated water systems in chemical processes. *Comput. Chem. Eng.*, (4), 650-673.
- Odoux, E., Escoute, J., Verdeil, J. L., y Brillouet, J. M. (2003). Localization of β -D-glucosidase activity and glucovanillin in vanilla bean (*Vanilla planifolia Andrews*). *Annals of botany*. (3) 437-444.
- Olguín-Rojas J.A. 2014 Optimización del proceso de extracción de la oleoresina de chile habanero (*Capsium chinense*) Veracruz, México; Tesis de maestría. Instituto Tecnológico de Veracruz.
- Onyeagba, R. A., Ugbogu, O. C., Okeke, C. U., e Iroakasi, O. (2004). Studies on the antimicrobial effects of garlic (*Allium sativum Linn*), ginger (*Zingiber officinale Roscoe*) and lime (*Citrus aurantifolia Linn*). *Afr. J. Biotechnology*, (10) 552-554.
- Pinto, J. M. y Grossmann, I. E. (1997). A logic-based approach to scheduling problems with resource constraints. *Comput. Chem. Eng.*, (8) 801-818.
- Ramachandra Rao, S., y Ravishankar, G. A. (2000). Vanilla flavor: production by conventional and biotechnological routes. *J. Sci. Food Agric.*, (3) 289-304.
- Rudd, D. F. (1968). The synthesis of system designs: I. Elementary decomposition theory. *AIChE Journal*. (2), 343-349.
- Ruiz-López, I. I., Rodríguez-Jiménes, G. C. y García-Alvarado, M. A. (2006). Robust MIMO PID controllers tuning based on complex/real ratio of the characteristic matrix eigenvalues. *Chem. Eng. Sc.*, (13), 4332-4340.
- Sahinidis, N. V. (1996). BARON: A general purpose global optimization software

- package. *J. Glob. Optim.*, (2), 201-205.
- Siirola, J. J. (1996). Strategic process synthesis: Advances in the hierarchical approach. *Comput. Chem Eng.*, (20) S1637-S1643.
- Sinha, A. K., Sharma, U. K., y Sharma, N. (2008). A comprehensive review on vanilla flavor: extraction, isolation and quantification of vanillin and others constituents. *Int. J. Food Sci. Nutr.*, (4), 299-326.
- Sostaric, T., Boyce, M. C., y Spickett, E. E. (2000). Analysis of the volatile components in vanilla extracts and flavorings by solid-phase microextraction and gas chromatography. *J. Agric. Food Chem.*, (12), 5802-5807.
- Vázquez L.A. 2018 Termodinámica del proceso de obtención de extractos secos de *Moringa oleífera*. Veracruz, México; Tesis de doctorado. Instituto Tecnológico de Veracruz.
- Walton, N. J., Mayer, M. J., y Narbad, A. (2003). Vanillin. *Phytochemistry*, (5) 505-515.
- Harriott, P., McCabe, W. L., y Smith, J. C. (1991). Operaciones unitarias en ingeniería química 4ta Ed.
- Zondervan, E., Nawaz, M., de Haan, A. B., Woodley, J. M., y Gani, R. (2011). Optimal design of a multi-product bio refinery system. *Comput. Chem Eng.*, (9) 1752-1766.