

## Evaluación del proceso de hidrogenación para la producción de peróxido de hidrógeno en una empresa química

*Zulay Niño, Sergio Pérez, E. Sousa, G. Cisneros*  
*Universidad de Carabobo, Departamento de Ingeniería Química*  
*Email: znino@uc.edu.ve*

### Resumen

El presente trabajo consistió en mejorar el proceso de hidrogenación de la planta de producción de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) de una empresa química, mediante la reformulación de una solución química en base de antraquinona. Se evaluó la influencia de las variables que afectan al proceso, se determinó cuales eran las mejores condiciones operativas, se analizó el rendimiento y se estimó la factibilidad económica en base a las nuevas condiciones establecidas. La parte experimental se desarrolló en cuatro etapas, en la primera se hidrogenó la solución de trabajo en un reactor catalítico a escala piloto. En la segunda, se oxidó la solución de trabajo hidrogenada. En la tercera, se realizó la extracción del  $H_2O_2$ , con ácido fosfórico diluido al 2% ( $H_3PO_4$ ) y en la última etapa se realizó la titulación del  $H_2O_2$  con permanganato de potasio ( $KMnO_4$ ). Las variables más significativas reportadas por el diseño experimental factorial fueron: la concentración de humedad, de EAQ, de NOC y la interacción entre la concentración de humedad, de Shellsol y NOC. Utilizando el programa QSB de programación lineal se encontró que la composición química que logró mayor grado de hidrogenación fue: 1,8g/L de humedad, 20g/L de EAQ, 700,499g/L de Shellsol, 155,516g/L de NOC y 27,6g/L de TOF, con un costo mínimo de 0,30\$; la mejor combinación entre los factores resultó ser el experimento con 2,995g/L de humedad, 25g/L de EAQ, 754,677g/L de Shellsol, 166,5g/L de NOC y 27,6g/L de TOF.

**Palabras clave:** Hidrogenación catalítica, diseño experimental factorial, coeficiente de velocidad de reacción.

## Evaluation of hydrogenation process for the production of hydrogen peroxide in a chemical company

### Abstract

The present work consisted on the improvement in the hydrogenation process in a chemical company for the production of peroxide of hydrogen ( $H_2O_2$ ), by means of the reformulation of a chemical solution in base on antraquinona, The influence of the variables that concern the process were evaluated, best operative conditions were decided, the yield was analyzed and the economic feasibility was estimated based in the new established conditions. The experimental part was developed in four stages, in the first one the working solution was hydrogenated in a catalytic reactor on pilot scale. In the second one, working solution was oxidized. In the third one, the extraction of the  $H_2O_2$  was made with phosphoric acid diluted to 2% ( $H_3PO_4$ ) and in the last stage the titulation of the  $H_2O_2$  was made by permanganate of potassium ( $KMnO_4$ ). The most significant variables reported by the experimental factorial design were: the concentration of water, of EAQ, of NOC and the interaction between the concentration of water, Shellsol and NOC. Using the program QSB of linear programming it was determined that the chemical composition that achieved higher degree of hydrogenation was: 1,8g/L of water, 20g/L of EAQ, 700,499g/L of Shellsol, 155,516g/L of NOC and 27,6g/L of TOF.

**Keywords:** Catalytic hydrogenation, experimental factorial design, coefficient of reaction speed.

### 1. INTRODUCCIÓN

El proceso usado en la planta para la producción de  $H_2O_2$ , mostrado en la Figura 1, es el llamado

“Proceso de Antraquinona”. El principio de este proceso consiste en hidrogenar y luego oxidar la antraquinona disuelta en solventes orgánicos. La solución en la que se encuentra la antraquinona esta formada por tres

tipos de solventes: el Shellsol (marca comercial), que es un hidrocarburo aromático cuya concentración en la solución es aproximadamente de un 82% en volumen, el trioctilfosfato (TOF) cuya concentración es de un 3% en volumen y el n-octil caprolactam (NOC) cuya concentración es de un 15% en volumen. La mezcla de estos solventes con la antraquinona disuelta en ellos se le denomina solución de trabajo (ST). En la primera etapa la antraquinona es hidrogenada a antrahidroquinona con hidrógeno, utilizando catalizadores, los cuales tienen una estructura monolítica (lecho) con la superficie recubierta con paladio. La solución de trabajo es bombeada desde la etapa de hidrogenación a la de oxidación, donde se le inyecta aire comprimido, de esta manera, la antrahidroquinona se oxida a antraquinona y al mismo tiempo el peróxido de hidrógeno es separado y disuelto en la solución. Este proceso ocurre en columnas empacadas operando en paralelo. El gas desprendido que no reaccionó, formado por nitrógeno y oxígeno, se limpia efectivamente en filtros de carbón activado.

Después de esta limpieza, el contenido de hidrocarburos en el gas desprendido es menor de 5ppm y puede ser liberado al medio ambiente sin causar daños. La solución de trabajo que ahora contiene peróxido de hidrógeno disuelto, es trasladada al extractor donde el peróxido de hidrógeno es lavado con agua limpia. Se utiliza una columna de platos de extracción líquido-líquido. Por la parte inferior se extrae peróxido de hidrógeno al 35% en peso, y por la parte superior fluye solución de trabajo la cual es conducida al secador donde se seca en columnas especiales mediante los gases desprendidos en la oxidación. Se considera que la operación es aceptable, si la solución de trabajo a la salida del secador posee menos de 2% de agua, ya que la humedad es perjudicial para los lechos catalíticos.

La solución de trabajo después de secada es bombeada hacia la etapa de hidrogenación y así se completa el ciclo. Durante el proceso, se forman pequeñas cantidades de productos derivados, los cuales son restaurados; por esto, la solución de trabajo es tratada con alúmina, en filtros de regeneración, donde los productos derivados se regeneran a la forma antraquinona. El peróxido de hidrógeno es lavado con agua, en el extractor. Esta agua de lavado tiene un contenido de 35% en peso de peróxido de hidrógeno (peróxido de hidrógeno crudo) por lo cual es destilado al vacío a un máximo de concentración de 50% (concentración comercial más frecuente). Para obtener

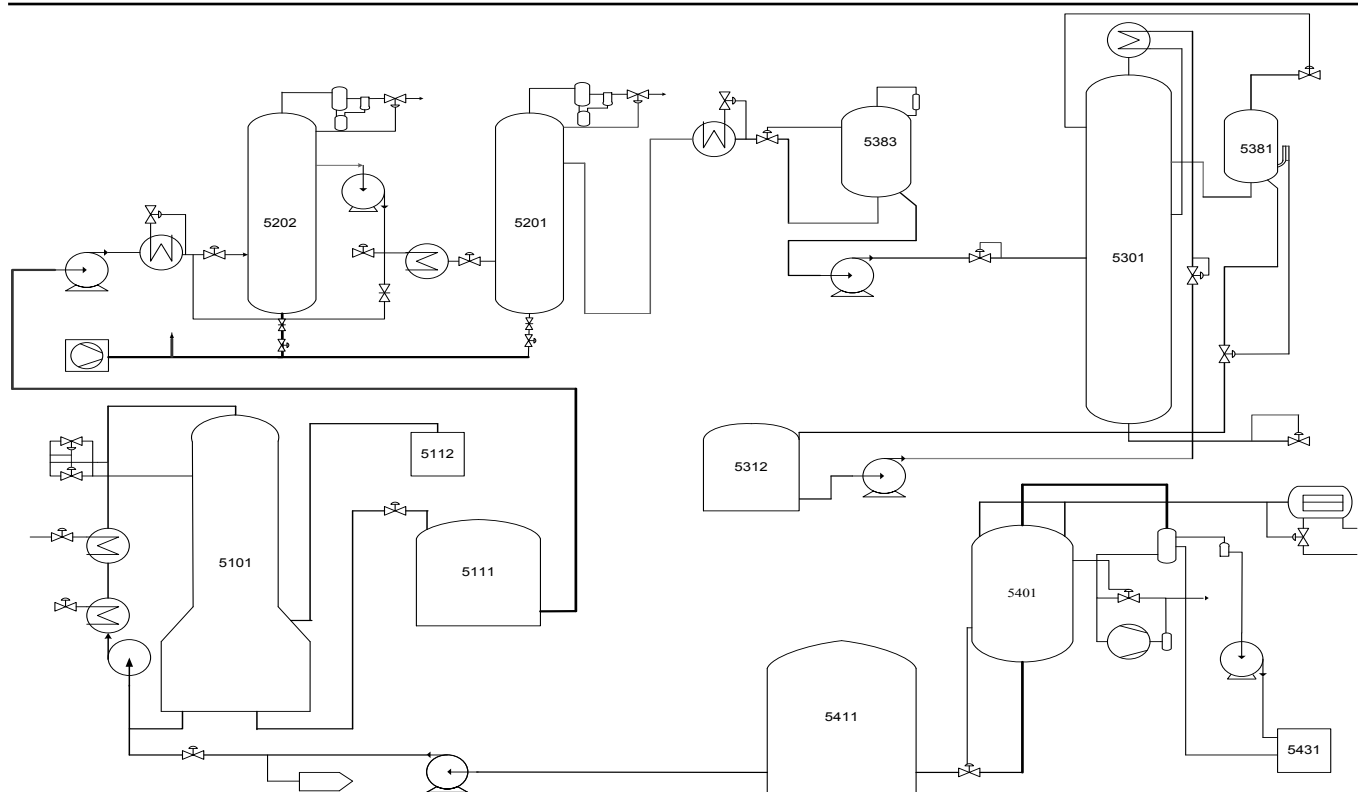
peróxido de hidrógeno con concentración al 70%, se conduce al destilador el peróxido al 50% y se ajustan las condiciones en la torre de destilación.

El presente trabajo de investigación se centra en el proceso de hidrogenación. Se desea conocer el porcentaje de humedad y la composición más apropiada de la materia prima a fin de mejorar el proceso de hidrogenación y aumentar la capacidad de producción de peróxido de hidrógeno, ya que a mayor humedad en el reactor de hidrogenación el proceso mejora, pero a su vez, si la misma es muy alta, se daña el catalizador en el reactor, pero lo que se persigue es mejorar el proceso de hidrogenación de la planta de producción de peróxido de hidrógeno. Para ello se propone: a) Evaluar la influencia las variables que afectan al proceso de hidrogenación en la planta de producción de peróxido de hidrógeno. b) Determinar las mejores condiciones operativas en el proceso de hidrogenación. c) Analizar el rendimiento en el proceso de hidrogenación con las condiciones establecidas. d) Estimar la factibilidad económica en base a las nuevas condiciones operativas en la planta de producción de peróxido de hidrógeno.

## 2. METODOLOGÍA

Para el alcance de los objetivos planteados, se elaboró, basándose en la experiencia de los operarios, estudios previos y análisis de la situación, un diagrama Causa-Efecto, a fin de precisar los factores de mayor influencia en el proceso de hidrogenación. Se aplicó entonces, un “diseño experimental factorial de múltiples variables” para determinar la mejor combinación de las variables detectadas a través del análisis causa-efecto como las más influyentes en el proceso.

En el diseño experimental se consideró la influencia de los cinco factores siguientes: la concentración de etilanttraquinona (EAQ), la concentración del n-octil caprolactam (NOC), la concentración de agua, la concentración de Shellsol (solvente comercial) y la concentración del trioctilfosfato (TOF). Se consideraron dos niveles (alto y bajo) para cada uno de los factores, realizándose a escala piloto 32 experimentos, cada uno con concentraciones diferentes y con dos réplicas por experimento, permitiendo obtener suficientes datos sobre el grado de hidrogenación, que permitieran analizar los fenómenos involucrados. El experimento se desarrolló en cuatro etapas, en la primera se hidrogenó la solución de trabajo en un reactor catalítico a escala piloto. En la segunda etapa se oxidó



### Leyenda

5101: Reactor (hidrogenador)

5111: Tanque

5112: Tanque estabilizador neumático

5201 y 5202: Oxidadores

5301: Extractor

5312: Tanque almacén de agua

5381: Filtro de coalescencia

5383: Desgasificador de la ST

5401: Secador

5411: Tanque donde se recircula la ST

5431: Compresor de amoniaco

Figura 1. Diagrama de flujo del Proceso de Hidrogenación para la producción de peróxido de hidrógeno.

la solución de trabajo hidrogenada en un embudo de separación, en el que se suministró un flujo constante de oxígeno. En la tercera etapa se realizó la extracción del peróxido de hidrógeno obtenido en la solución de trabajo sintética, empleando un embudo de separación con ácido fosfórico diluido al 2% ( $H_3PO_4$ ) y en la última etapa se realizó la titulación del peróxido de hidrógeno con permanganato de potasio ( $KMnO_4$ ). Se calculó el grado de hidrogenación para cada una de las 32 combinaciones de los factores utilizados.

Estos resultados fueron sometidos a un análisis de varianza utilizando la F de Fisher como estadístico, a fin de determinar la influencia de cada uno de los factores principales y de sus interacciones.

Se utilizó un programa de programación lineal para estimar la factibilidad económica de una solución

de trabajo dentro de los rangos permisibles de concentraciones, a un menor costo. Finalmente, se compararon desde el punto de vista de costos y considerando el grado de hidrogenación logrado, la solución de trabajo utilizada en planta, la dada por el diseño experimental factorial y la óptima aportada por programación lineal.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A partir de la información recopilada en las empresas manufactureras y de estudios previos relacionados con el proceso se elaboró el diagrama causa-efecto (Ishikawa) en el que se consideraron los siguientes aspectos: la capacidad del reformador y las fallas de instrumentación y equipos en la parte de maquinaria; el flujo de hidrógeno, la purga de gases y la

adición de amoniaco en la parte de metodología y la composición de la solución de trabajo, es decir cantidad de agua, etiltraquinona (EAQ), n-octil caprolactam (NOC), solvente (marca comercial Shellsol), triclorofosfato (TOF) además de la regeneración y tiempo de vida útil de los lechos catalíticos en la parte de materiales. De los factores indicados, en estudios previos [1-6] se determinó que los de mayor influencia sobre el grado de hidrogenación son: la concentración de EAQ y la concentración de NOC.

Por experiencia industrial de la empresa se ha determinado que la concentración de agua, la concentración de Shellsol, y la concentración de TOF son también factores con notoria influencia en el grado de hidrogenación por lo que esos cinco factores fueron los considerados para el diseño experimental.

El ensayo se realizó con dos niveles o intensidad en la aplicación de cada uno de los factores y dos réplicas para cada nivel, La elección de los niveles aplicados, para cada uno de los cinco factores indicados en la Tabla 1 se corresponde con valores extremos dentro de los rangos permisibles (alto y bajo).

El diseño experimental que mejor se ajusta a las condiciones del problema planteado es un diseño experimental factorial [7], ya que permite evaluar el efecto de la variabilidad de cada uno de los factores en la variable respuesta (grado de hidrogenación) y de las distintas interacciones existentes entre ellos.

Tabla 1. Niveles de los factores en estudio.

NIVELES	FACTORES Concentración (g/L)				
	Humedad (A)	EAQ (B)	Shellsol (C)	NOC (D)	TOF (E)
1	2,990	17	754,60	129,5	9,2
2	0,998	25	702,99	166,5	27,6
Valor utilizado actualmente	2,6	17,4	660,10	124,3	25,18

En la Tabla 2 se presenta el valor experimental del estadístico F de Fisher para los cinco factores considerados y sus respectivas interacciones [8]. De su análisis y comparación con el valor teórico de Fisher

de 7,50, con un nivel de significancia de 0,01, se obtuvo que las 4 variables significativas, ordenadas por orden jerárquico de significancia son: el porcentaje de humedad (A), la concentración de NOC (D), la concentración de EAQ (B), y la interacción entre el porcentaje de humedad, la concentración de Shellsol y la concentración de NOC (ACD).

Tabla 2. Valor experimental de Fisher para los cinco factores considerados y sus respectivas interacciones.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	Fo EXP
A	2,70489	1	2,70489	40,1677
B	1,25469	1	1,25469	18,6322
C	0,01566	1	0,01566	0,23262
D	1,89619	1	1,89619	28,1585
E	0,46166	1	0,46166	6,85572
AB	0,39807	1	0,39807	5,9114
AC	0,02223	1	0,02223	0,33018
AD	0,29013	1	0,29013	4,30839
AE	0,08842	1	0,08842	1,31308
BC	0,37224	1	0,37224	5,52777
BD	0,05092	1	0,05092	0,75618
BE	0,00257	1	0,00257	0,03815
CD	0,05925	1	0,05925	0,87991
CE	0,06389	1	0,06389	0,94876
DE	0,00981	1	0,00981	0,14574
ABC	0,01735	1	0,01735	0,25763
ABD	0,24919	1	0,24919	3,7005
ABE	0,00911	1	0,00911	0,13522
ACD	0,52586	1	0,52586	7,80903
DBE	0,00379	1	0,00379	0,05622
ACE	0,00246	1	0,00246	0,03649
ADE	0,00808	1	0,00808	0,12001
BCD	0,01074	1	0,01074	0,15944
BCE	0,05258	1	0,05258	0,78082
CDE	0,09334	1	0,09334	1,38606
ABCD	0,02974	1	0,02974	0,44167
ABCE	0,07605	1	0,07605	1,12929
ABDE	0,02201	1	0,02201	0,32687
ACDE	0,01559	1	0,01559	0,23144
BCDE	0,03062	1	0,03062	0,45474
ABCDE	0,02993	1	0,02993	0,44448
Error	2,15488	32	0,06734	
Total	11,0219	63		
Subtotales				
ABCDE	8,86707			

La composición de la solución de trabajo que logró mayor grado de hidrogenación, de las 32 combinaciones entre los niveles de los factores, fue: 166,5g/L de NOC; 27,6g/L de TOF con un  $^{\circ}\text{H} = 1,85842\text{g/L}$  y una densidad a  $20^{\circ}\text{C}$  de  $888,289\text{kg/m}^3$ .

En la Tabla 3, se presentan ordenados jerárquicamente, según el grado de hidrogenación, las 32 combinaciones entre los niveles de los factores. Como puede observarse, las composiciones de las soluciones de trabajo que ocupan las cuatro primeras posiciones en el grado de hidrogenación, tienen una alta concentración de humedad, de EAQ, y de NOC, lo que indica que son los factores principales que deben ser considerados para lograr mejorar el grado de hidrogenación.

Mientras que las últimas posiciones tienen una baja concentración de humedad, EAQ y NOC, siendo éstas, condiciones no deseadas ya que con las mismas se obtiene un grado de hidrogenación insuficiente. Es importante destacar que el experimento número 9, con el cual se obtuvo el mayor grado de hidrogenación, fue aquel que contenía una alta concentración de todos los factores considerados.

Las quinonas hidrogenadas tienen un peso específico y una densidad superior a las quinonas simples sin hidrogenar, por lo tanto, se requiere del solvente NOC para lograr disolver las hidroquinonas formadas en el reactor, ya que el solvente Shellsol que representa el medio de dilución de las quinonas, no disuelve la quinona hidrogenada; por ello se debe mantener presente el NOC dentro de la composición global de la solución de trabajo, ya que dicha proporción establecerá la cantidad máxima de hidroquinonas que pueden ser disueltas y como consecuencia un límite para el grado de hidrogenación, es por ello que al analizar el orden de los experimentos según su grado de hidrogenación, presentados en la Tabla 3, se observa que las primeras cuatro posiciones tienen una alta concentración de NOC.

El TOF interviene en la solubilidad de las hidroquinonas, pero en menor escala. Éste se requiere principalmente para mantener una concentración de fosfatos en el sistema de circulación de la solución de trabajo, a fin de evitar corrosión en el sistema, ya que prácticamente el solvente de dilución de hidroquinonas es el NOC. Sin embargo, el TOF siempre debe mantenerse a  $25\text{g/L}$  (o al 3% en volumen del solvente

total) debido al riesgo de corrosión del equipo de acero limpio.

Tabla 3. Grado de hidrogenación obtenido en las experiencias realizadas, ordenados de mayor a menor.

Densidad a $20^{\circ}\text{C}$ $\rho(\text{kg/m}^3)$	Exp	Niveles	Grado de Hidrogenación $^{\circ}\text{H}(\text{g/L})$
888,289	9	A1B2C1D2E2	1,85842
887,954	1	A1B2C1D2E1	1,59739
888,322	20	A1B2C2D2E1	1,32827
888,747	10	A1B2C2D2E2	1,29477
891,338	13	A1B1C1D2E2	1,06636
891,609	27	A2B1C2D2E2	1,02349
888,181	30	A2B2C1D2E2	0,99864
890,722	14	A1B1C2D1E2	0,93590
887,679	12	A1B1C2D1E1	0,91290
891,372	21	A1B1C2D2E1	0,90461
886,896	8	A1B2C1D1E1	0,87517
887,214	15	A1B2C2D1E1	0,83976
891,803	17	A1B1C2D2E2	0,81697
891,000	7	A1B1C1D2E1	0,81499
887,341	6	A1B2C1D1E2	0,81051
887,150	29	A2B2C1D1E2	0,75114
888,125	18	A2B2C2D2E1	0,71810
890,250	19	A1B1C2D1E1	0,70899
888,555	5	A2B2C2D2E2	0,66500
891,173	26	A2B1C2D2E1	0,62901
887,477	32	A2B2C2D1E2	0,57901
891,230	23	A2B1C1D2E2	0,55336
890,379	11	A1B1C1D1E2	0,45240
886,699	28	A2B2C1D1E1	0,45160
890,517	25	A2B1C2D1E2	0,44528
890,185	22	A2B1C1D1E2	0,43771
887,006	31	A2B2C2D1E1	0,41883
887,768	4	A2B2C1D2E1	0,38370
890,811	2	A2B1C1D2E1	0,34391
889,928	16	A1B1C1D1E1	0,31484
889,729	3	A2B1C1D1E1	0,28250
890,039	24	A2B1C2D1E1	0,27236

Los valores bajos obtenidos en el grado de hidrogenación de las soluciones de trabajo, que poseen una concentración de  $0,998\text{g/L}$  en humedad (ver Tabla 3) se debe a que cuando la humedad es muy baja en la solución de trabajo, inferior a  $1,5\text{g/L}$ , disminuye la actividad del catalizador en la hidrogenación. Por otra parte, para una misma composición de la solución de trabajo, se concluye que la actividad del catalizador se incrementa a medida que la humedad aumenta, porque aumenta el grado de hidrogenación. La humedad en la solución de trabajo varía y es

importante mantenerla por debajo del 90% del nivel de saturación, el cual a 20°C (utilizando NOC en la solución de trabajo) es aproximadamente 3,3g/L. Sólo es recomendable que la humedad sea baja, en la etapa de regeneración de la solución de trabajo, oxidada con óxido de aluminio. Los valores típicos para la humedad en la solución de trabajo oxidada está entre (1,8-2,9)g/L. Por otro lado, si la solución de trabajo proveniente del extractor posee mucha cantidad de agua libre ocasiona una disminución en la actividad del catalizador en la etapa de hidrogenación.

De la Tabla 3, se puede observar igualmente que las primeras cuatro posiciones poseen una alta concentración de EAQ, ya que además de ser el único contribuyente para la producción de peróxido de hidrógeno en la solución de trabajo sintética, su presencia es un factor importante para mantener una buena selectividad del catalizador. Si no está presente en una solución de trabajo que contenga Tetraetilantiquinona (THEAQ, como la utilizada en planta), las quinonas activas son convertidas en productos no deseados.

La teoría de que la actividad del EAQ toma parte en la hidrogenación del THEAQ, podría ser debido a la quimisorción de moléculas de EAQ, debido a que estas moléculas presentes estarían actuando como catalizadores al ser adsorbidas por las paredes del catalizador, funcionando como centros activos para la unión entre el THEAQ y la superficie del paladio.

La temperatura juega un rol muy importante tanto en la densidad como en la viscosidad de la solución de trabajo oxidada. Si la temperatura es muy baja puede ocasionar que precipite el b-THEAQ (precipita a una temperatura menor de 20°C) y a su vez que aumenta la densidad de la solución de trabajo oxidada. También, incrementan la densidad y viscosidad en la solución de trabajo, una alta concentración de NOC, TOF y quinonas. Ambas, la densidad y viscosidad de la solución de trabajo, son de gran importancia para la operación del extractor; cuando la solución de trabajo posea una densidad semejante a la densidad del agua, ocasiona un derrame a la salida del extractor del flujo más bajo de la solución de trabajo. Por lo tanto, la concentración de quinonas, NOC, y TOF deben guardarse bajas para evitar una alta densidad y una alta viscosidad en la solución de trabajo.

Por otra parte, la precipitación de cristales en la solución de trabajo hidrogenada consta de b-

THEAHQ, que es el contribuyente más fuerte en la producción de peróxido de hidrógeno; los factores principales de dicha precipitación son: un alto grado de hidrogenación y las composiciones bajas de NOC y TOF en la solución de trabajo; por lo tanto hay que mantener las concentraciones de NOC y TOF dentro de los rangos permisibles.

Si en un momento determinado se tiene un grado de hidrogenación de 11g/L, se está produciendo teóricamente 77,6g/L de hidroquinonas, que son fácilmente disueltas con la composición de 16,65% de NOC y 2,76% de TOF (experimento 9 de las 32 combinaciones), debido a que permite un grado de solubilidad hasta de un máximo de 88,98g/L. A medida que se permita una reducción de esta concentración en la solución de trabajo, por debajo de las concentraciones de diseño, en esa misma medida se reduce el límite de solubilidad de 88,98g/L y por ende a su vez se reduce el grado de hidrogenación, que permita mantener un margen entre la producción y la capacidad real de solubilidad de Hidroquinonas.

Los primeros experimentos tienen una alta concentración de EAQ (25g/L), por lo cual, hay mayor probabilidad de obtener más moléculas de EAHQ formadas en la solución de trabajo y un mayor grado de hidrogenación que en otra solución donde haya menos concentración de EAQ. Es importante tener presente, que la composición de los solventes juega un rol importante en la hidrogenación del EAQ, ya que mientras se mantenga la concentración de NOC alta (dentro de los rangos permisibles), entonces las moléculas de EAHQ estarán más disueltas en la solución de trabajo y por tanto, dichas moléculas estarán más dispersas permitiendo de esta manera la hidrogenación del EAQ.

En el caso especial de la hidrogenación de la solución de trabajo, se comprobó que la concentración del EAQ y la temperatura de reacción intervienen de manera directa en la hidrogenación, siendo a su vez factores significativos en la velocidad de reacción.

Por otra parte, para el mejoramiento del proceso de hidrogenación se buscó cual es la combinación entre las concentraciones de humedad, EAQ, Shellsol, NOC y TOF que minimice costos.

En la Tabla 4 se presentan los costos de la materia prima y el costo energético para mantener la concentración de agua (humedad).

Tabla 4. Costos de la materia prima y costo energético para mantener la humedad.

FACTORES	SÍMBOLO (g)	COSTO (\$/g)
Mantenimiento de la humedad	X <sub>1</sub>	0,00100
EAQ	X <sub>2</sub>	0,00774
Shellsol	X <sub>3</sub>	0,00101
NOC	X <sub>4</sub>	0,01000
TOF	X <sub>5</sub>	0,00270

Al realizar los 32 experimentos la mejor combinación de los factores, para obtener un mayor grado de hidrogenación fue A1B2C1D2E2 (experimento 9), con un costo de materia prima de:

$$Z = 2,995 \frac{\$/L}{L} \times 0,001 \frac{\$/g}{g} + 25 \frac{\$/L}{L} \times 0,00774 \frac{\$/g}{g} + 754,677 \frac{\$/L}{L} \times 0,00101 \frac{\$/g}{g} + 166,5 \frac{\$/L}{L} \times 0,0100 \frac{\$/g}{g} + 27,6 \frac{\$/L}{L} \times 0,0027 \frac{\$/g}{g}$$

$$Z = 2,6982 \frac{\$/L}{L} \cong 2,7 \frac{\$/L}{L}$$

Utilizando la técnica de programación lineal [9] se determina la mejor solución, la cual será aquella que satisfaga tanto las restricciones del problema, como la función objetivo dada a continuación:

$$Z_{min} = X_1 \frac{\$/L}{L} \times 0,001 \frac{\$/g}{g} + X_2 \frac{\$/L}{L} \times 0,00774 \frac{\$/g}{g} + X_3 \frac{\$/L}{L} \times 0,00101 \frac{\$/g}{g} + X_4 \frac{\$/L}{L} \times 0,0100 \frac{\$/g}{g} + X_5 \frac{\$/L}{L} \times 0,0027 \frac{\$/g}{g}$$

Con las siguientes restricciones, las cuales incluyen los aspectos ya considerados en la discusión previa y las condiciones de diseño estipuladas por la empresa:

- $X_1 \leq 2,97 \frac{gH_2O}{LST}$
- $X_1 \geq 1,8 \frac{gH_2O}{LST}$
- $X_2 \leq 40 \frac{gEAQ}{LST}$
- $X_2 \geq 20 \frac{gEAQ}{LST}$
- $X_3 \times 0,24269 \frac{gQuinonas}{gShellsol} \leq 165,19 \frac{gQuinonas}{LST}$
- $X_3 \times 0,24269 \frac{gQuinonas}{gShellsol} \geq 142,68 \frac{gQuinonas}{LST}$

$$7. X_4 \times 0,5276 \frac{gHidroquinonas}{gNOC} + X_5 \times 0,3043 \frac{gHidroquinonas}{gTOF} \geq 77,64 \frac{gHidroquinonas}{LST}$$

$$8. X_4 \geq 104,0 \frac{gNOC}{LST}$$

$$9. X_5 \leq 23,7 \frac{gTOF}{LST}$$

Al resolver el sistema de ecuaciones, las concentraciones de los factores que minimizan los costos de materia prima y el costo energético fueron:

$$X_1 = 1,8 \text{ g / L Humedad}$$

$$X_2 = 20 \text{ g / L EAQ}$$

$$X_3 = 587,911 \text{ g / L Shellsol}$$

$$X_4 = 133,488 \text{ g / L NOC}$$

$$X_5 = 23,70 \text{ g / L TOF}$$

Con un costo mínimo de  $Z_{min} = 2,15 \frac{\$/L}{L}$

Al analizar los valores reportados por la programación lineal se consiguió que para un menor, se requiere una concentración baja tanto para la humedad, como para el EAQ, NOC y el Shellsol, y una concentración alta para el TOF en la solución de trabajo; es decir, de los experimentos realizados, resulto ser la solución de trabajo con la combinación A2B1C2D-1E2, con un grado de hidrogenación de 0,44528 g/L, ocupando la posición 25 según el grado de hidrogenación. Se procedió entonces a estandarizar los valores obtenidos por programación lineal y planta utilizando el siguiente criterio:

- Establecer un intervalo de clase para cada uno de los factores. Los límites máximos y mínimos de cada intervalo se corresponden con los niveles mínimos y máximos fijados por el diseño experimental factorial.
- Se compara el valor del factor con la marca (valor medio) del intervalo de clase correspondiente.
- Si el valor está por debajo de la marca, se selecciona como valor estandarizado el límite inferior del intervalo. Si el valor se encuentra por encima de la marca se selecciona el límite superior del intervalo como valor estandarizado.

En la Tabla 5 se presentan los niveles que permiten estandarizar los valores obtenidos por programación lineal y planta.

Tabla 5. Criterios utilizados en la estandarización de las concentraciones obtenidas tanto en planta como por programación lineal.

FACTORES	NIVEL MINIMO (g/L)	VALOR MEDIO (g/L)	NIVEL MAXIMO (g/L)
<b>Humedad</b>	0,998	1,9965	2,995
<b>EAQ</b>	17	21	25
<b>Shellsol</b>	702,99	728,833	754,6
<b>NOC</b>	129,5	148	166,5
<b>TOF</b>	9,2	18,4	27,6

En la Tabla 6 se presentan los valores estandarizados de las concentraciones, obtenidas por la programación lineal y en planta, a los niveles fijados en el diseño experimental factorial:

Tabla 6. Valores estandarizados de las concentraciones obtenidas por programación lineal y en planta.

FACTOR	PROGRAMACIÓN LINEAL		PLANTA	
	OBTENIDO (g/L)	ESTANDARIZADO (g/L)	OBTENIDO (g/L)	ESTANDARIZADO (g/L)
<b>Humedad</b>	1,8	0,998	2,6	2,995
<b>EAQ</b>	20	17	17,4	17
<b>Shellsol</b>	587,91 1	702,99	810	754,677
<b>NOC</b>	133,48 8	129,5	158	166,5
<b>TOF</b>	23,7	27,6	32	27,6

El costo obtenido para los valores estandarizados, a partir de los obtenidos por programación lineal fue de  $Z = 2,21\%$  mientras que para la estandarización de los valores de planta fue de  $Z = 2,62\%$ .

Para establecer la combinación de factores que garantice una mejora del proceso de hidrogenación para la producción de  $H_2O_2$  a un bajo costo, se quiere comparar los costos de materia prima y el grado de hidrogenación entre los valores estandarizados de planta, los obtenidos por programación lineal y los obtenidos del diseño factorial utilizado. La Tabla 7 resume las diferencias, expresadas como porcentaje, para el costo (incluyendo materia prima y el costo energético de mantener el contenido de agua) y el grado de hidrogenación obtenido.

Al analizar estas diferencias, se observa que la combinación A2B1C2D1E2 (obtenida por programación lineal) tiene un grado de hidrogenación muy lejano al de la combinación utilizada en planta estandarizada (A1B1C1D2E2) con una diferencia de costos de 19,46%; resultando la combinación obtenida por programación lineal un poco más económica, en materia prima, pero con menor grado de hidrogenación. Por lo tanto, entre estas dos alternativas es más ventajosa la que se está empleando actualmente en planta.

Tabla 7. Comparación de los resultados obtenidos para la combinación de factores que ofrece el mejor grado de hidrogenación (diseño factorial) y la de menor costo (obtenida por programación lineal) con los resultados obtenidos de la opción estandarizada empleada actualmente en planta.

ALTERNATIVAS COMPARADAS	DIFERENCIAS (%)	
	Costo	Grado de hidrogenación
Estandarizado de planta y obtenido por programación lineal	-19,46	139,7
Obtenido por programación lineal y obtenido por diseño experimental (experimento 9)	-22,17	317,38
Estandarizado de planta y obtenido por diseño experimental (experimento 9)	-2,27	74,28

Se observa también en la Tabla 7 que el experimento 9 aumenta considerablemente el grado de hidrogenación (un 317,38% con respecto a la composición aportada por la programación lineal) a un costo más alto, equivalente al 25,06%. Por lo tanto, entre las dos propuestas la mejor combinación de los factores, para aumentar el grado de hidrogenación, es la combinación A1B2C1D2E2 (experimento 9) a pesar de que un poco más costosa para la empresa.

La combinación obtenida a partir del diseño experimental (experimento 9) aumenta el grado de hidrogenación (74,28%) con respecto a la composición empleada en la planta con una diferencia de costos muy pequeña (-2,27%). Por lo tanto, la mejor combinación para aumentar el grado de hidrogenación es la combinación A1B2C1D2E2 (experimento 9) a pesar que es un poco más costosa para la empresa, ya que aumenta la productividad en gran escala.



#### 4. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos y de su análisis se obtienen las siguientes conclusiones:

Las variables más significativas reportadas por el diseño experimental factorial en el proceso de hidrogenación son: el porcentaje de humedad, la concentración de EAQ, la concentración de NOC y la interacción entre el porcentaje de humedad, la concentración de Shellsol y la concentración de NOC.

A mayor concentración de NOC (dentro de los rangos permisibles), las moléculas de EAHQ estarán más disueltas en la solución de trabajo, y por tanto dichas moléculas estarán más dispersas permitiendo de esta manera la hidrogenación del EAQ.

A mayor concentración de EAQ (25g/L) en la solución de trabajo, al hidrogenarse se obtiene una mayor proporción de EAHQ formado con respecto a otra solución donde su concentración de EAQ sea menor. Por tanto, se obtendrá un mayor grado de hidrogenación en aquellas soluciones de trabajo, donde la concentración de EAQ sea mayor.

La humedad muy baja en la solución de trabajo, inferior 1,5 g/L, disminuye la actividad del catalizador en la hidrogenación. En el análisis de los resultados, para una misma composición de solución de trabajo, se concluye que la actividad del catalizador se incrementa a medida que la humedad aumenta, obteniéndose un mayor grado de hidrogenación.

La composición de la solución de trabajo que logró mayor grado de hidrogenación, de las 32 combinaciones entre los niveles de los factores, fue: 2,995g/L de humedad, 25g/L de EAQ, 754,677g/L de Shellsol, 166,5g/L de NOC y 27,6g/L de TOF con un  $\rho_H = 1,85842\text{g/L}$  y una densidad a 20°C de 888,289 kg/m<sup>3</sup> (experimento 9).

Utilizando un programa de programación lineal se obtuvieron las siguientes concentraciones: 1,8g/L de humedad, 20g/L de EAQ, 587,911g/L de Shellsol, 133,488g/L de NOC y 23,7g/L de TOF; con un costo mínimo de Zmin de 2,15\$/L.

La diferencia de costos entre la combinación A2B1C2D1E2 la cual se obtiene estandarizando los valores obtenidos por la programación lineal y la combinación A1B1C1D2E2 (en planta) es de 19,46%;

resultando la combinación obtenida por programación lineal un poco más económica, en materia prima, pero con menor grado de hidrogenación. Por lo tanto, entre estas dos alternativas es más ventajosa la que se está empleando actualmente en planta.

La mejor combinación entre los factores es el experimento 9 (A1B2C1D2E2) ya que el mismo aumenta considerablemente el grado de hidrogenación en un 74,28% con respecto a la composición empleada en planta a pesar de que es un poco más costoso para la empresa, 2,27% más del costo actual

#### 5. REFERENCIAS

- [1] Londoño, L (1994). "Optimización de la reacción de hidrogenación en la producción de peróxido de hidrógeno". Trabajo de Grado no publicado. Universidad Simón Bolívar. Caracas. Pág.: 11-14, 21-23, 25-33.
- [2] Avila, J. y Pacheco C. (1998). "Evaluación del proceso de purificación de una planta productora de peróxido de hidrógeno". Trabajo de Grado no publicado. Universidad de Carabobo. Valencia. Pág.: 9-21.
- [3] AKZO NOBEL (1999). "Guía de las reacciones principales y laterales de la solución de trabajo para la producción de peróxido de hidrógeno por el proceso de antraquinona". Suecia. Título original: Main and Side Reactions of the Working Solution for the Production of Hydrogen Peroxide by the Anthraquinone Process.
- [4] AKZO NOBEL (2001). "Manual de producción de peróxido de hidrógeno". Suecia. Título original: Production Handbook Hydrogen Peroxide.
- [5] AKZO NOBEL (1996). "Manual de Operaciones de la solución de trabajo en la etapa de hidrogenación". Suecia.
- [6] AKZO NOBEL (1996). "Manual de Operaciones de los sistemas involucrados en el proceso de producción de peróxido de hidrógeno". Suecia.

- [7] Montgomery, D. (1991). "Diseño y análisis de experimentos". Primera Edición. Editorial Iberoamericana S.A. México. Pág.:204-209.
- [8] Miliani, E. y Solovey, I. (1990). Modelos matemáticos de programación lineal aplicados a la administración". Universidad de Carabobo. Pág.: 9-19, 65, 69-71, 213.