

**ANÁLISIS DE LA OPERACIÓN Y CONTROL
DE LOS SISTEMAS DE SEPARACIÓN-REACCIÓN**

Tesis que presenta:

I.Q. Israel Negrellos Ortiz

Para obtener el grado de:

Maestro en Ciencias (Ingeniería Química)

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por su apoyo con la beca No. 221799 que permitió la realización de este trabajo y la obtención del grado de Maestro en Ciencias.

Al Dr. José de Jesús Álvarez Ramírez y al Dr. Eduardo Salvador Pérez Cisneros, mis asesores, por el tiempo dedicado a este trabajo, por el conocimiento compartido, por sus consejos y amistad.

A la Dra. María Teresa López Arenas y al Dr. Rosendo Monroy Loperena por la revisión y observaciones que ayudaron a mejorar la tesis.

A mis amigos de generación: Gamaliel Che, Oscar A. Luévano, Andrés Tavizón, Miguel A. Sandoval, Alfonso Talavera y Joaquín Marcial.

A mis amigos desde hace ya muchos años (mi otra familia): Abigail Cervantes, Alberto Hernández, Antonio Velázquez, Azahalia A. Pineda, Eulalio Campos, Fernando Bernal, Gustavo Aparicio, Gloria Aca, Isrrael Nájera, Milagros del C. Santos, Teresita del N.J García, Victor Salinas, Viridiana M. De la Cruz.

Finalmente a mi familia, a mis abuelos, mi tía Mari, mis papás, mi hermana, a Marissa, que de formas diferentes han contribuido para que siga adelante.



División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Posgrado en Ingeniería Química

**Análisis de la Operación y Control de los Sistemas
de Separación-Reacción**

Tesis que para obtener el grado de Maestro en Ciencias
(Ingeniería Química)

Presenta:

I.Q. Israel Negrellos Ortiz

Asesores:

Dr. José de Jesús Álvarez Ramírez

Dr. Eduardo Salvador Pérez Cisneros

Abril de 2011

Análisis de la Operación y Control de los Sistemas de Separación-Reacción

Resumen

En el presente trabajo se hizo un análisis de procesos que involucran las operaciones de separación y reacción simultáneas, específicamente el flash reactivo y columnas de destilación binarias y multicomponentes ideales.

Se presenta una breve recopilación de material bibliográfico donde se resaltan las principales características de la tecnología de destilación reactiva, las condiciones en las cuales es posible hacer uso de ella, así como las herramientas y conceptos necesarios para su modelado y simulación.

Se inicia con el flash reactivo, operación en la cual la separación y reacción se llevan a cabo en una única etapa. Los resultados muestran que esta simple operación puede dar ideas significativas para tratar de entender los procesos de destilación reactiva de orden superior. Es de importancia mencionar las interacciones que se llevan a cabo entre los fenómenos de equilibrio de fases y la reacción química.

Posteriormente se hizo un análisis de columnas de destilación binaria y multicomponente ideales, se estudia el comportamiento dinámico y estático de algunas variables importantes, por ejemplo: composiciones, flujos de vapor y líquido, temperaturas. Para la columna binaria multicomponente ideal se encontró que no hay aparición de múltiples estados estacionarios, de acuerdo con los parámetros elegidos para el sistema. Es de importancia la contribución del calor generado por la reacción química en la distribución de los flujos de vapor o líquido a través de la zona de reacción.

La descripción dinámica de las variables nos permite ver cómo responden éstas a perturbaciones externas o cambios en valores de parámetros de operación que pueden ocasionar problemas con el proceso, esto con el objetivo de determinar la mejor forma de controlarlo. Tanto para la columna binaria como para la multicomponente ideales se implementó una configuración de control PI para mantener la composición del producto deseado dentro de valores establecidos manipulando en un caso la relación de reflujo y en otro el reflujo.

En los dos casos se determinó que un controlador PI es suficiente para mantener el valor de la variable controlada dentro del *punto de referencia* establecido.

ÍNDICE GENERAL

Introducción	1
Antecedentes	5
Objetivo General	8
1. Conceptos fundamentales de los procesos de separación-reacción	9
1.1. Características generales	9
1.2. Condiciones favorables y limitaciones de aplicación	11
2. Aspectos sobre el modelado de los procesos de separación-reacción	13
2.1. Equilibrio físico y químico	13
2.2. Separación de fases en sistemas reactivos	15
2.3. Transferencia de masa	16
3. El flash reactivo	20
3.1. Modelo	22
3.2. Modos de operación	22
3.3. Resultados	25
3.4. Discusión de resultados	29
4. Destilación reactiva	32

4.1. Destilación reactiva binaria ideal	32
4.1.1. Resultados del comportamiento dinámico y estacionario	35
4.1.2. Discusión de resultados	43
4.2. Destilación reactiva multicomponente ideal	46
4.2.1. Resultados del comportamiento dinámico y estacionario	49
4.3. Discusión de resultados	56
5. Control de los procesos de separación-reacción	59
5.1. Conceptos básicos de control	61
5.2. Resultados del control de la columna reactiva binaria ideal	64
5.3. Resultados del control de la columna reactiva multicomponente ideal	71
5.4. Discusión de resultados	77
Conclusiones Generales	80
Trabajo a futuro	82
Bibliografía	83

ÍNDICE DE FIGURAS

1.	Esquema de producción de metil acetato. Proceso convencional y destilación reactiva	3
1.1.	Algunos de los procesos que ocurren dentro de una columna de destilación reactiva	10
3.1.	Diagrama de un separador flash con reacción (FR)	21
3.2.	Estados estacionarios de la conversión y la temperatura en función del calor de reacción $\beta_{rxn} \geq 0$ para el FR.	26
3.3.	Diagrama de bifurcación para temperatura y conversión como función de Q . $\beta_{rxn} = 150 (K)$ para el FR	27
3.4.	Estados estacionarios para la conversión y temperatura en función del calor de reacción $\beta_{rxn} \geq 0$ para el FR.	28
3.5.	Estados estacionarios para la conversión y temperatura en función del calor de reacción $\beta_{rxn} \geq 0$ para el FR.	29
4.1.	Diagrama de una columna reactiva binaria ideal (CRBI)	33
4.2.	Composición del producto en la fase líquida por etapas en la CRBI . . .	36
4.3.	Composición del producto en el condensador y rehervidor en la CRBI . .	37
4.4.	Perfil de temperatura para el rehervidor y etapas de la CRBI	37
4.5.	Composición del producto en la fase vapor por etapas en la CRBI	38
4.6.	Flujos de líquido por etapas en la CRBI	39

4.7. Flujos de vapor por etapas en la CRBI	40
4.8. Composición del producto en el rehervidor para diferente relación de re- flujo manteniendo el calor constante en la CRBI.	41
4.9. Composición del producto en el rehervidor variando el flujo de alimentación para diferente calor suministrado en la CRBI	42
4.10. Composición en el líquido para diferente calor de reacción, manteniendo el flujo de alimentación constante en la CRBI.	43
4.11. Diagrama para la columna reactiva multicomponente ideal (CRMI) . . .	47
4.12. Comportamiento dinámico de la composición en fase líquida en el conden- sador para la CMRI	49
4.13. Comportamiento dinámico de la composición en fase líquida en el rehervi- dor para la CMRI	51
4.14. Comportamiento dinámico para la temperatura en la CMRI.	52
4.15. Perfil de temperatura en estado estacionario por etapas en la CRMI. . . .	52
4.16. Perfil de flujos de líquido y vapor en estado estacionario por etapas en la CMRI.	53
4.17. Perfil de composiciones en la fase líquida en estado estacionario por etapas en la CMRI	54
4.18. Composición del producto C en el condensador variando el flujo de ali- mentación para diferente calor suministrado en la CMRI.	55
4.19. Composición del producto C en el condensador variando el calor de reac- ción para diferente flujo de alimentación en la CMRI.	55
5.1. Diagrama de bloques para el control retroalimentado	62
5.2. Ejemplo de una curva de respuesta a una entrada escalón para un proceso que muestre un sobrepaso de 25 %	64
5.3. Esquema de control para la columna de destilación binaria (CCB)	65
5.4. Efecto de la perturbación en el calor sobre la composición para el CCB .	66
5.5. Efecto de la perturbación en el calor sobre la temperatura para el CCB. .	67
5.6. Efecto de la perturbación en la temperatura para el CCB.	67
5.7. Parámetros de control para el CCB	68

5.8. Control de la composición en el condensador para el compuesto más volátil. Se prueban dos <i>puntos de referencia</i> y una perturbación de 20% en la composición de la alimentación para el CCB	68
5.9. Variación de la relación de reflujo para la perturbación en 20% en la composición de la alimentación para el CCB.	69
5.10. Control de la composición en el condensador para el compuesto más volátil para un cambio en el <i>punto de referencia</i> de 0.95 a 0.9 para el CCB . . .	70
5.11. Variación de la relación de reflujo para el cambio de <i>punto de referencia</i> de 0.95 a 0.9 para el CCB	70
5.12. Esquema de control para la columna multicomponente ideal (CCM). . . .	72
5.13. Control de la composición $k_c = 10$ para el CCM.	73
5.14. Respuesta de la variable manipulada $k_c = 10$ para el CCM.	74
5.15. Respuesta de la variable controlada $k_c = 50$ para el CCM.	74
5.16. Respuesta de la variable manipulada $k_c = 50$ para el CCM.	75
5.17. Respuesta de la variable controlada $k_c = 100$ para el CCM.	75
5.18. Respuesta de la variable manipulada $k_c = 100$ para el CCM.	76
5.19. Respuesta de la variable controlada $k_c = 200$ para el CCM.	76
5.20. Respuesta de la variable manipulada $k_c = 200$ para el CCM.	77

ÍNDICE DE TABLAS

4.1. Condiciones de operación para la CRBI	34
4.2. Propiedades físicas del sistema para la CRBI (<i>Sebastiaan Vos y col., 2007</i>)	35
4.3. Condiciones operación para la CMRI	48
4.4. Propiedades físicas del sistema empleado en la CRMI	48

El calentamiento global y sus implicaciones en los ecosistemas (por ejemplo., el derretimiento del hielo en los polos y el incremento del nivel de los océanos) están tomando lugar más allá de toda duda y están causando preocupación a nivel mundial. El nivel de CO_2 actual es alto (aprox. $380ppm$), se ha incrementado casi 40% desde el inicio de la revolución industrial, principalmente debido a la acción antropogénica (Nat. Acad. Press, 2008). Emisiones, tales como partículas y óxidos de nitrógeno (en particular las máquinas en base diesel), poseen varias implicaciones tanto ambientales como en la salud.

El rápido incremento en la demanda energética, asociado al incremento de la población especialmente en países en desarrollo en Asia, y la economía global, en relación con la declinación en las reservas de combustible fósil requieren nuevas estrategias para la producción y utilización de la energía.

Si bien la búsqueda de fuentes de energías alternativas y renovables será muy importante para satisfacer las crecientes necesidades de la energía, un aspecto importante en el suministro de la energía y los cambios en el ambiente será el mejoramiento de los procesos existentes. Esto es particularmente importante debido a que el petróleo aún sigue siendo la columna vertebral del sistema de suministro de las múltiples actividades, tanto industriales como domésticas.

Muchos procesos exhiben bajas eficiencias energéticas. La eficiencia global en la producción de energía eléctrica, iniciando desde la planta de generación que funciona con carbón, terminando en luz doméstica es sólo el 2% : 62% de la energía inicial es perdida

en la planta de generación, 2% en las líneas de transmisión y el 34% como calor en los dispositivos de alumbrado (Nat. Acad. Press, 2008). Entonces, ¿cómo podemos mejorar la eficiencia de los procesos? El mejoramiento de la eficiencia usualmente involucra la optimización de los catalizadores, reactores, unidades de separación y/o diagramas de flujo de los procesos, etc. La selectividad es, por mucho, el factor más importante. Mejorar la selectividad involucra reducir desechos y la reducción o eliminación de las corrientes de las unidades de separación (Nat. Acad. Press. 2008).

Experimentos de altos rendimientos e ideas obtenidas a partir de catálisis computacional prometen el desarrollo de catalizadores más selectivos. Por ejemplo, la epoxidación del etileno a óxido de etileno en catalizadores bimetálicos basados en plata (Dellamorte y col., 2007).

La intensificación de los procesos (IP) involucra el incremento de las velocidades de transporte ó el empleo de equipos que cumplan múltiples funciones en los procesos (Stankiewicz, 2007). El resultado neto puede ser el mejoramiento de la eficiencia del proceso, la reducción en tamaño (con un costo asociado de reducción del capital), o en los costos de la operación. Diversos conceptos para la IP han sido desarrollados en años anteriores. La idea global de los reactores multifuncionales fue hecha popular hace aproximadamente dos décadas (Agar and Ruppel, 1988; Westerterp, 1992). Un ejemplo popular de IP es la separación reactiva, en particular la destilación reactiva.

La destilación reactiva combina la funcionalidad de un reactor continuo con una columna de destilación convencional. Esta fusión de operaciones unitarias no es nueva, ha estado en uso limitado desde 1920 (por ejemplo para la producción de metil acetato), una modificación de este proceso fue desarrollada en la década de 1970, en la cual un catalizador homogéneo fue introducido en la columna; las reacciones se asumieron que ocurrían en todas las etapas. En la Figura 1 se muestra el esquema de este proceso. Una extensión de esta operación unitaria es la columna de destilación catalítica, donde etapas específicas de la columna están llenas con un catalizador heterogéneo para promover la reacción química y actuar como empaque para permitir la separación. En la destilación catalítica se asume que las reacciones toman lugar sólo en el catalizador.

Algunas reacciones limitadas por el equilibrio muestran un mejor rendimiento debido

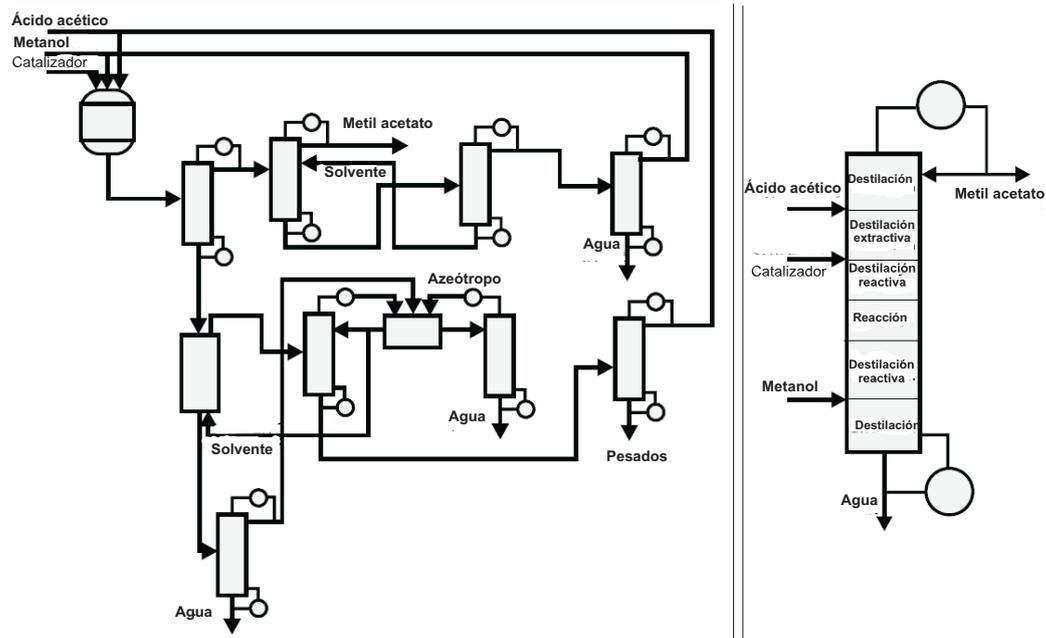


Figura 1: Esquema de producción de metil acetato. Proceso convencional y destilación reactiva

a la remoción continua de los productos de la zona de reacción. Para múltiples reacciones donde un intermedio es el producto deseado, la destilación reactiva puede proveer altas selectividades, esto es llevado a cabo mediante la ventaja de la separación, ya que suprime reacciones laterales.

Combinar reacción química y destilación en una columna ayuda a modificar la dirección de la reacción hacia los productos, por lo tanto, se incrementa el rendimiento y se reducen o eliminan los subsecuentes procesos de recuperación. Por otra parte, la tecnología de destilación catalítica tiene ventajas económicas, ya que se reduce el capital y los costos de operación, así como una reducción en el número de platos requeridos comparado a las técnicas convencionales y la recuperación del calor de reacción empleado en el proceso de destilación para la separación de los componentes.

A pesar de algunas de las ventajas mencionadas anteriormente, la destilación reactiva aún no es extensivamente usada en la industria ya que su operación puede ser más difícil y puede requerir grandes esfuerzos para el diseño y el control del sistema a diferencia de los procesos convencionales en los cuales un reactor es seguido de un tren de colum-

nas de destilación. El comportamiento derivado de dichas condiciones es principalmente atribuido a las complejas interacciones entre los fenómenos físicos que toman lugar en las columnas reactivas (*Georgiadis y col., 2002*).

Debido a las interacciones entre la reacción química y la destilación, la destilación reactiva puede exhibir un comportamiento altamente no lineal (por ejemplo, debido a las expresiones de la velocidad de reacción y las relaciones para el cálculo de equilibrio liquido-vapor cuando se introducen coeficientes de actividad) y múltiples estados estacionarios, en ese sentido hay variables de operación relevantes que pueden conducir a la multiplicidad, por ejemplo: la relación de reflujo en el condensador y en el rehervidor (*Sebastiaan Vos y col., 2007*).

En el presente trabajo se hizo el análisis del flash reactivo y columnas de destilación reactivas binarias y multicomponentes ideales, procesos en los cuales se puede llevar a cabo la separación y reacción simultáneamente. Se inicia con el flash reactivo, el proceso en el cual se lleva a cabo la reacción y separación en una sola etapa. Dicho proceso ha sido comúnmente usado como una herramienta para tratar de comprender la dinámica de los procesos de destilación reactiva de orden superior o industriales.

Posteriormente, se tratan los casos de destilación reactiva binaria y multicomponente ideal, considerando algunos aspectos de operación y control.

Los procesos de DR exhiben un comportamiento altamente no lineal. La no linealidad puede conducir a complicaciones en el arranque de los equipos o transiciones no deseadas entre los múltiples estados estacionarios, comportamiento oscilatorio y difícil control. Multiplicidades en estado estacionario han sido encontradas en una amplia variedad de sistemas reactivos de destilación, por ejemplo, en la síntesis del metil tert-butil éter (MTBE), etilen-glicol, etil ter-butyl éter (ETBE). *Taylor y Krishna (2000)*, *Doherty y Malone (2000)*, *Guttinger y Morari (1999)* han revisado ampliamente la literatura sobre este tipo de procesos.

Rodríguez y col.. (2001), analizaron el proceso más simple de destilación reactiva, el flash reactivo isobárico adiabático. Mostraron que la multiplicidad es causada debido a la interacción entre la reacción y la separación. El mismo sistema fue analizado por *Lakerveld y col., (2005)*, quienes presentaron diagramas de bifurcación que exhiben un máximo de tres estados estacionarios. El reactor de dos fases bajo condiciones de ebullición agrega más complejidad mediante la inclusión de un condensador, el sistema opera a reflujo total (*Waschler y col., 2003*).

Tres condiciones necesarias para la existencia de múltiples estados estacionarios han sido identificadas: el reactivo debe ser el componente más ligero, la diferencia entre puntos de ebullición debe ser significativa, y el mecanismo de reacción debe incluir una forma de autoinhibición (*Waschler y col., 2003*).

Sebastiaan Vos y col., (2007), estudiaron el comportamiento de una etapa de des-

tilación reactiva incluyendo un rehervidor y condensador total, llevándose a cabo una reacción de isomerización con cinética de primer orden. Para grandes valores del número de *Damkohler*, la reacción domina y el comportamiento es similar al flash reactivo. Debido al efecto de retroalimentación introducido por el reflujo del condensador y rehervidor, se observó un comportamiento más complicado.

Hay varios trabajos que analizan las múltiples soluciones en estado estacionario de columnas de destilación reactiva. De acuerdo con *Gani y Jorgensen (1994)*, se pueden encontrar tres tipos de multiplicidades. Multiplicidades de salida que se refiere al caso cuando dados valores específicos en variables de entrada, hay varios posibles conjuntos de valores en las variables de salida. Multiplicidades de entrada ocurren cuando dado un subconjunto de variables de salida, hay varios subconjuntos de valores para las variables de entrada. Finalmente, multiplicidades internas ocurren cuando hay varios posibles valores para el subconjunto de variables que describen el estado interno del proceso para un conjunto específico de variables; por ejemplo, los perfiles de temperatura y composición de la columna.

La naturaleza multifuncional de la destilación reactiva complica el control de dichos procesos. La dinámica y el control de la destilación reactiva son más complicados que aquellos para unidades simples de separación o reacción.

La década pasada ha visto un incremento en el número de trabajos que involucran control de las columnas de destilación reactiva. (*Roat y col., 1986*) son de los primeros en proponer una estructura de control de dos temperaturas para una columna industrial en la cual dos corrientes de alimentación fresca son manipuladas por medio de dos temperaturas de etapas, lo cual es un control poco convencional con respecto al control de la destilación (*Luyben, 1992*). La reacción considerada es la producción de metil acetato con una reacción reversible, dos reactivos y dos productos. La esterificación se lleva a cabo completamente (sin exceso de reactivos), cambia también el diagrama de flujo del proceso, es sólo una unidad a diferencia del diagrama de flujo para un exceso de reactivos, el cual requiere de dos columnas para llevar a cabo una alta pureza y por lo tanto es mas caro. Sin embargo, es de más difícil control debido a que los dos reactivos deben de entrar en la cantidad exacta para satisfacer la estequiometría de la reacción (*Al-Arfaj y*

Luyben, 2000; Kaymak y Luyben, 2004; Kaymak y Luyben, 2005; Sneesby y col., 1999).

Luyben está entre los primeros en reconocer este hecho y, por lo tanto, no son tan convencionales las estructuras de control que resultan. Luyben y colaboradores (2000, 2004, 2005) propusieron ocho estrategias de control para la destilación reactiva que se lleva a cabo completamente. Típicamente, una columna de destilación genérica con una reacción reversible de segundo orden es investigada. Aparte del control para la columna de destilación reactiva para el sistema $A + B \leftrightarrow C + D$, Sneesby y col., (1999) han estudiado el control para la destilación reactiva de algunos éteres (MTBE, ETBE, TAME), los cuales corresponden a cinéticas del tipo $A + B \leftrightarrow C$, con dos reactivos y un producto.

Control lineal y no lineal de destilación reactiva semibatch para la producción de etil acetato ha sido explorada por Engell y Fernholz (2003). Estimación y control no lineal de una reacción de dos etapas ha sido estudiada por Gruner y col., (2003).

OBJETIVO GENERAL

Hacer un análisis de procesos de separación-reacción, en particular para el flash reactivo, columnas de destilación reactivas ideales binarias y multicomponentes. Establecer las condiciones en las cuales se pueden encontrar múltiples estados estacionarios y las implicaciones que pueden tener para la operación y control, en específico de las columnas reactivas binaria y multicomponente ideales.

CAPÍTULO 1

CONCEPTOS FUNDAMENTALES DE LOS PROCESOS DE SEPARACIÓN-REACCIÓN

La combinación de separación y reacción dentro de un mismo dispositivo ha llegado a ser muy popular en años recientes. Las interacciones entre estos dos fenómenos trae consigo la aparición de relaciones y conceptos nuevos que requieren ser interpretados para lograr los mejores beneficios de esta tecnología. En específico, en esta tesis se aborda el estudio de la destilación reactiva con sus características particulares.

1.1. Características generales

La destilación continua de una mezcla que a la vez se encuentra reaccionando dentro de un mismo dispositivo recibe el nombre de destilación reactiva (DR) . Algunos sistemas incluyen un catalizador (homogéneo ó heterogéneo) que acelera la reacción o sistemas de reacción no catalizados. Por lo tanto, en una columna de DR se encuentran interactuando de manera compleja el equilibrio físico y la transferencia de masa entre el líquido y el vapor, la difusión dentro del catalizador (cuando el proceso es catalizado de forma heterogénea) y la cinética química. En la Figura 1.1 se muestran esquemáticamente algunos procesos que ocurren dentro de una columna de destilación reactiva.

Como en destilación sin reacción, una columna de destilación reactiva puede ser em-

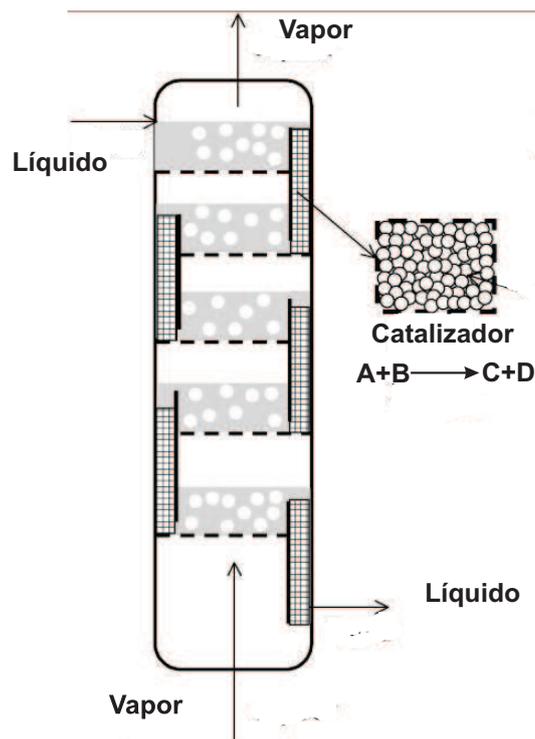


Figura 1.1: Algunos de los procesos que ocurren dentro de una columna de destilación reactiva

pacada y/o de platos, en esta tesis, el análisis se hace suponiendo columnas de destilación de platos.

En la práctica, una columna de destilación reactiva comprende generalmente secciones reactivas y no reactivas, se denominan columnas híbridas a este tipo de configuración. En la fase líquida, sobre los platos o el empaque de una sección reactiva ocurren, simultáneamente, la destilación y la o las reacciones. Para efectos de diseño, los platos dentro de esta sección se denominan etapas reactivas. En la sección no reactiva, solamente sucede la destilación, y los platos dentro de ella se denominan etapas no reactivas.

La generación de productos en cada etapa reactiva depende no sólo de las condiciones de temperatura, presión y composición, sino además, de la configuración del medio en el que la reacción se desarrolla. Si la reacción es homogénea, la cantidad de líquido presente en cada etapa reactiva será determinante, si es heterogénea, la generación dependerá de la cantidad de catalizador sólido (además de su configuración) presente en la columna.

Un parámetro importante a considerar es el "Holdup" o retención, es decir, para reacciones homogéneas en fase líquida, el holdup se establece en moles de líquido, para heterogéneas se fija en cantidad de catalizador.

En algunos sistemas reactivos, la separación con reacción tiene el efecto de eliminar azeótropos normalmente presentes en las correspondientes mezclas no reactivas, también pueden aparecer azeótropos reactivos; es decir, azeótropos debido a la combinación de los fenómenos físicos y químicos (*Barbosa y Doherty, 1988-a y 1988-b*).

1.2. Condiciones favorables y limitaciones de aplicación

De acuerdo a lo descrito anteriormente, las columnas de destilación reactiva se consideran como un conjunto de etapas de contacto donde están en interacción fases en estado líquido y vapor, además, en algunas de ellas sucede al mismo tiempo una o varias reacciones químicas.

Teóricamente, las interacciones se pueden dar en cualquiera de las dos fases, sin embargo, la naturaleza continua del proceso limita fuertemente las posibilidades de la fase vapor como fase reaccionante. El contacto entre los componentes de la mezcla puede ser muy superior en la fase condensada; por ello, esta tecnología es apropiada para sistemas reactivos que pueden alcanzar conversiones aceptables en fase líquida.

El tiempo de residencia en la fase líquida de cada etapa está restringido por la velocidad de los flujos internos y la cantidad de líquido presente en cada etapa. La destilación reactiva es recomendable cuando la conversión del sistema reactivo está limitada por el equilibrio químico, es decir, alcanza rápido el equilibrio; o cuando las velocidades de la reacción son razonablemente grandes bajo condiciones de presión y temperatura en que la destilación es posible (*Towler y Frey, 2000*).

En un proceso de destilación reactiva la separación continua de los productos de la reacción favorece su generación de acuerdo con el principio de Le Chatelier, el cual establece que una reacción en equilibrio puede ser impulsada desde un lado de la reacción incrementando las concentraciones de ese lado, superando así las limitaciones impuestas

por el equilibrio químico (*DeGarmo y col., 1992*).

En las zonas de reacción resulta conveniente que se tengan composiciones de reactivos altas y de productos bajas, para ello, lo más favorable sería que la volatilidad de los reactivos estuviera entre la de los productos.

La separación de especies de naturaleza química parecida (isómeros) con puntos de ebullición muy semejantes puede efectuarse convenientemente vía destilación reactiva. *Saito y col., (1971)* demostraron teórica y experimentalmente que la mezcla m-xileno/p-xileno puede ser separada mediante el uso de un *compuesto de arrastre* reactivo (tert-butil-benceno), el cual forma con el m-xileno un compuesto pesado (tert-butil-m-xileno) que sale por el fondo de la columna de destilación reactiva, permitiendo al p-xileno abandonar dicha columna como destilado. En una segunda columna de destilación reactiva con la reacción inversa ocurriendo (descomposición del producto de la primera columna) se obtiene m-xileno puro como destilado. *Terrill y col. (1985)* confirmaron lo anterior empleando un *compuesto de arrastre* organo-metálico.

El sistema termodinámico y la presión determinan el rango de las composiciones y de temperatura de la destilación, por ello, en una columna de destilación reactiva el calor de reacción no modifica la temperatura y por tanto no afecta el equilibrio de la reacción. El calor de reacción promueve vaporización o condensación (reacciones exotérmicas o endotérmicas, respectivamente); es decir, transferencia de masa adicional entre las fases en relación a la que se produce en destilación sin reacción. La temperatura de la fase donde la reacción se lleva a cabo siempre será la del punto de burbuja (o punto de rocío) correspondiente a la composición de la mezcla (teóricamente uniforme y constante a través de la sección transversal de la columna) y a su presión.

En reacciones exotérmicas el calor se integra directamente al proceso de evaporación ya que el calor liberado se utiliza directamente para la destilación.

Como consecuencia de todo lo dicho hasta aquí, la destilación reactiva puede ofrecer una importante reducción en los costos de instalación, equipo y operación. En algunos casos, una columna de destilación, es decir, un único equipo puede reemplazar el trabajo de todo un conjunto de equipos (reactores, dispositivos de separación de distinto tipo, bombas, etc) que son indispensables en un proceso químico de producción tradicional.

CAPÍTULO 2

ASPECTOS SOBRE EL MODELADO DE LOS PROCESOS DE SEPARACIÓN-REACCIÓN

En este capítulo se hace una breve revisión de los modelos empleados para describir los procesos de separación-reacción. Se describen sólo los modelos que se basan en el equilibrio físico y químico.

2.1. Equilibrio físico y químico

La termodinámica juega un papel muy importante en la comprensión y el diseño de los procesos de separación-reacción, el hecho de que la reacción y la separación ocurren simultáneamente dan lugar a cambios en las investigaciones experimentales y en el modelado de estos procesos. También da las relaciones básicas, tales como balances de energía y las relaciones de equilibrio usados en los modelos. Los modelos de los procesos para destilación reactiva deben de tomar en cuenta tanto los procesos físicos como químicos. Dos modelos básicos son empleados: modelos por etapas, que están basados en la idea de etapa de equilibrio con equilibrio físico entre las corrientes, y los modelos basados en ecuaciones de velocidad, que explícitamente toman en cuenta la transferencia de masa y calor.

En cualquier proceso de separación-reacción las mezclas involucradas sufren cambios

conduciéndolas hacia el equilibrio químico y de fases.

Típicamente, los modelos matemáticos se representan por un conjunto de ecuaciones diferenciales y algebraicas para los modelos dinámicos y un conjunto de ecuaciones algebraicas no lineales para el modelo en estado estacionario. El conjunto de ecuaciones puede ser dividido en subconjuntos, tales como balances de materia y energía, ecuaciones de equilibrio físico o químico, ecuaciones hidráulicas (relaciones entre los flujos del líquido y vapor) y otras ecuaciones (cinética de la reacción, ecuaciones de control y restricciones). Por lo tanto, la mayoría de las ecuaciones y los modelos ya han sido desarrollados (Luyben, 2006; Smith y col., 1996), sólo se describirán brevemente en esta sección.

En el caso de que sólo se considere equilibrio físico, los cálculos del equilibrio de fases involucran la predicción de la temperatura de burbuja y la correspondiente composición de la fase vapor, dada la composición de la fase líquida y la presión.

El término de la reacción en la ecuación de balance está determinado a través de la ecuación cinética.

Para un sistema que se encuentra en equilibrio líquido-vapor, las presiones, las temperaturas y las fugacidades de cada componente deben de ser iguales, tanto en la fase líquida como en la fase vapor. En este trabajo se aplica la formulación "*Gamma-Phi*":

$$y_i \Phi_i p = x_i \gamma_i p_i^s \quad (2.1)$$

Los siguientes modelos termodinámicos fueron usados para la ecuación (2.1):

Fase vapor ideal:

La fase vapor se asume como una mezcla ideal de componentes ideales, por lo tanto, los coeficientes de fugacidad son la unidad, $\Phi_i = 1$, y la ley de Dalton para las presiones de vapor parciales de los componentes resulta: $p_i = p y_i$

Fase líquida ideal:

En este caso, la fase líquida es una mezcla ideal de componentes ideales y por lo tanto, los coeficientes de actividad γ_i son uno. Por lo tanto, las presiones parciales de los

componentes pueden ser calculados usando la Ley de Raoult: $p_i = x_i p_i^s$

Mezcla ideal:

Si tanto la fase vapor como la líquida se comportan idealmente, resulta una mezcla ideal y la ecuación (2.1) se reduce a:

$$p_i = y_i p = x_i p_i^s \quad (2.2)$$

Volatilidades relativas constantes:

Una mezcla bajo esta suposición es un caso especial de una mezcla ideal, donde la relación líquido-vapor entre cualquier componente i y j está dada por:

$$\alpha = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} \quad \text{constante} \quad (2.3)$$

donde α es independiente de la composición, temperatura y presión (*Skogestad, 1997*).

Modelo de Antoine:

Las presiones de vapor de componente puro se calculan mediante la ecuación de Antoine:

$$\ln p_i^s = A_i + \frac{B_i}{T + C_i} \quad (2.4)$$

donde la temperatura T está en Kelvin y la presión en Pa .

2.2. Separación de fases en sistemas reactivos

Un aspecto importante en los sistemas reactivos tiene que ver con la existencia de multiplicidades en la solución de las ecuaciones que describen dichos sistemas. Una de las causas que pueden provocar dicho comportamiento es la posibilidad de múltiples soluciones de la ley de acción de masas. Las dos (o más) fases que coexisten y que tienen la misma temperatura y presión son diferentes, sin embargo, en concentración de los diferentes componentes y, por lo tanto, en llevar a cabo reacciones químicas. Lo anterior significa que la ley de acción de masas $\sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i = 0$ tiene más de una solución a algunas temperaturas y presiones.

Hay que clarificar un poco las razones físicas para la aparición de múltiples soluciones de la ley de acción de masas. Para una reacción que toma lugar en un fluido los potenciales químicos tienen la forma:

$$\mu_i = \mu_i^0(P, T) + K_B T \ln(x_i \gamma_i) \quad (2.5)$$

donde los coeficientes de actividad γ_i determinan la desviación de los sistemas ideales donde $\gamma_i = 1$. Usando (2.5) se puede escribir la ley de acción de masas como:

$$x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2} \cdots x_n^{\nu_n} = K_{id}(P, T) \gamma_1^{-\nu_1} \cdots \gamma_n^{-\nu_n} \equiv K \quad (2.6)$$

La constante de equilibrio químico para el sistema ideal K_{id} es determinada por las funciones μ_i^0 en (2.5), por ejemplo, mediante las propiedades de los componentes individuales, mientras que para sistemas no ideales K depende también de la interacción entre los componentes. Para los sistemas ideales $\gamma_i = 1$, la ecuación (2.6) tiene una simple solución. Para sistemas no ideales los coeficientes de actividad γ_i dependen de las x_i ; por lo tanto, para ciertos valores de P y T , la ecuación (2.6) puede tener más de una solución para la concentración de los reactivos.

Es claro de los argumentos anteriores que un sistema tiene que ser considerablemente no ideal para la existencia de múltiples soluciones de (2.6). Una posibilidad es la interacción entre partículas muy energéticas, por ejemplo, gases que consisten en partículas cargadas (plasma, electrolitos, mezclas de sales). Otra posibilidad es cuando las energías características de las partículas son pequeñas, como en el caso de los isómeros.

2.3. Transferencia de masa

Como se ha señalado, en la destilación reactiva ocurren diferentes fenómenos, tales como: el equilibrio físico, la velocidad de transferencia de masa entre las fases líquidas y vapor, la velocidad con que ocurre la reacción química y si la reacción es heterogénea, la difusión dentro del catalizador. A continuación se presenta una breve descripción de la manera en que este conjunto de interacciones suele ser considerado cuando se requiere

modelar destilación reactiva de una forma rigurosa.

Tomando como referencia a (*Taylor y Krishna, 2000*), cuando el sistema es homogéneo (catalizado), en destilación reactiva las interacciones químicas se dan sólo en la fase líquida. Si la reacción es lenta o moderadamente rápida la reacción puede ocurrir tanto en el seno de la fase líquida como en la película, pero, en el primer caso (reacción lenta), sus efectos sobre el proceso de transferencia de masa pueden ser no importantes e ignorados.

Para la determinación de los fluxes molares, los procedimientos más utilizados (*Taylor y Krishna, 1993*) son:

- a) Ecuaciones de Stefan-Maxwell
- b) Ley de Fick generalizada
- c) Difusividades efectivas

Para los procesos de destilación reactiva, el cambio en los fluxes a través de la película líquida no es significativa, porque los números de *Hatta* son más pequeños que la unidad (*Sundmacher y col., 1994*).

Un enfoque riguroso para modelar sistemas heterogéneos, debería involucrar:

- a) Descripción completa del transporte de masa hacia el catalizador
- b) Difusión y reacción dentro de las partículas de catalizador, si es poroso
- c) Reacción sobre la superficie si el catalizador no es poroso

En uno u otro caso, en virtud de que la reacción sucede sólo en la superficie del catalizador sólido, no hay que considerar la reacción en las películas de líquido y vapor.

Para todos los casos que incluyen una reacción heterogénea, es posible modelar transporte a través de la interfase líquido-vapor usando las ecuaciones de evaluación de los fluxes molares a), b) ó c) citadas en el párrafo anterior, considerando que no ocurre ninguna reacción en la película líquida adyacente a la interfase líquido-vapor.

También se necesita modelar la difusión de los reactivos hacia, y de los productos desde, la superficie del catalizador sólido empleando un conjunto separado de ecuaciones de difusión.

Para los casos en que la reacción ocurre sobre la superficie exterior del catalizador, las condiciones de frontera en la interfase sólido-líquido son determinadas por la cinética de reacción.

Si la reacción ocurre en el interior de un catalizador poroso, se necesita modelar la difusión y reacción dentro del catalizador, además del transporte desde la fase líquida hacia la superficie del catalizador y desde esta superficie hacia la fase líquida.

De los comentarios anteriores, puede apreciarse la importancia que la transferencia de masa tiene en la destilación reactiva puesto que, si ésta no es efectiva, podrían producirse gradientes de concentración excesivos que provocarían disminución en la velocidad de reacción y una pobre selectividad hacia los productos deseados.

Sundmacher y Hoffmann (1994) elaboraron un modelo matemático para analizar la interacción del transporte de masa y de energía internos con la microcinética de una reacción heterogénea. De la solución del modelo derivan un factor de efectividad, el cual toma en cuenta las resistencias a la transferencia de masa dentro del catalizador.

Higler y col., (2000) describen la transferencia de masa dentro del catalizador, implementando una adaptación del modelo de gas "dusty", de manera que sea capaz de describir la difusión de una fase líquida en un medio poroso y lo denominan modelo de fluido "dusty". Señalan además la carencia de métodos para la estimación de coeficientes de difusión dentro del catalizador, así como para evaluar comportamiento termodinámico no-ideal también en el interior del catalizador.

Es importante hacer notar que un modelo de no-equilibrio busca describir una columna real; por lo tanto, su solución exige información acerca de la configuración de la columna y las relaciones para determinar coeficientes de transferencia de masa, áreas entre fases, etc. Cuando la columna es de platos, el tipo de estos, su geometría y dimensiones, son determinantes para el mezclado y del buen contacto entre las fases líquido-vapor.

En destilación catalítica, las características del catalizador empleado y la forma en que se coloca dentro del equipo imponen condiciones para la transferencia de masa, así

como para la eficiencia y selectividad con la que funciona la columna.

Debido a esto, se han desarrollado dispositivos comerciales como los llamados empaques estructurados (*DeGarmo y col., 1992*) que garantizan buenas propiedades de contacto con el catalizador y la transferencia de masa superior, capaces de reducir las dimensiones del equipo y la cantidad de catalizador necesario.

CAPÍTULO 3

EL FLASH REACTIVO

El presente capítulo trata el problema del flash reactivo (Figura 3.1), el cual es la configuración más simple de destilación reactiva, donde la separación es llevada a cabo en una única etapa de vaporización. Dado que involucra aspectos de la configuración de las columnas de destilación reactiva, el flash reactivo ha sido empleado como un modelo simple para tratar de entender el comportamiento dinámico y en estado estacionario de columnas de destilación reactiva de orden superior.

La idea fundamental es que la configuración simple del flash reactivo con una simple etapa de equilibrio de fases pueda ayudar a clarificar el rol de la cinética y el calor de reacción en el proceso de separación y, en ese sentido, obtener condiciones para la existencia de por ejemplo., multiplicidad de estados estacionarios, oscilaciones, etc (*Guttinger y Morari, 1999a, 1999b*). A pesar de esto, el flash reactivo no es solamente un modelo simple para sistemas reactivos de escala mayor, algunas aplicaciones del flash reactivo incluyen la producción de hidrógeno a partir de combustibles renovables no volátiles (*Salge y col., 2006*) y la producción de biocombustibles a partir de celulosa (*Colby y col., 2008*), entre otros.

De acuerdo con análisis del flash reactivo, estudios paramétricos han mostrado que la relación de la energía de activación al calor de vaporización debe ser más grande que uno para que ocurra multiplicidad. Por otra parte, la multiplicidad es posible en sistemas endotérmicos así como en aquellos que tienen un calor de reacción pequeño, los cuales no

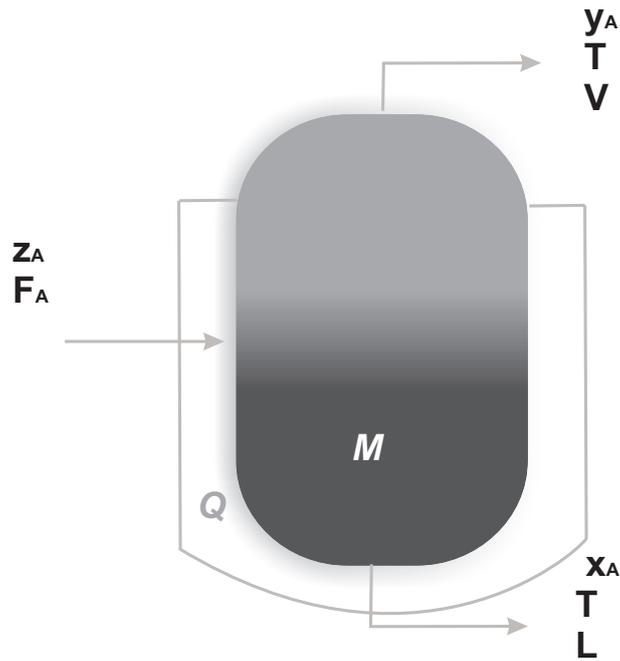


Figura 3.1: Diagrama de un separador flash con reacción (FR)

muestran multiplicidad en reactores CSTR de una fase. *Ruiz y col., (2006)* analizaron el problema del flash reactivo isobárico e isotérmico y mostraron que el proceso reactivo del MTBE exhibe bifurcaciones tipo Hopf.

Estudios previos consideraron la interacción de la ley de velocidad con las propiedades del equilibrio líquido-vapor del sistema (*Rodríguez y col., 2001;2004, Lakerveld y col., 2005*) para mostrar el posible comportamiento dinámico del flash reactivo. Sin embargo, el flash reactivo es un proceso híbrido con potencial operación en una o dos fases. Esto es, bajo parámetros de operación específicos, el flash reactivo puede desplegar puntos de equilibrio que corresponden a condiciones para la existencia de una o dos fases. En este capítulo se muestra que la transición de operación de una a dos fases pasa a través de una singularidad dinámica donde la trayectoria del sistema sufre un régimen tipo deslizamiento. La singularidad dinámica se representa también mediante la evaporación abrupta cuando la temperatura del sistema alcanza el punto de ebullición.

3.1. Modelo

Una reacción química toma lugar en fase líquida homogénea y se considera que la fase vapor y la fase líquida están bien mezcladas. Con el objetivo de enfocarse en las principales interacciones del flash reactivo, el modelo se mantiene tan simple como sea posible considerando una reacción irreversible de isomerización, en la cual los moles no cambian.

Dependiendo de la temperatura en la fase líquida con respecto al punto de ebullición, el sistema puede operar bajo condiciones de una o dos fases. En ese sentido, la descripción del punto de ebullición como una función de la composición y presión se vuelve parte importante del modelado. Sea $x \in \{0,1\}$ y P la fracción mol en el líquido del reactivo A y la presión del sistema, respectivamente. Dado un modelo termodinámico, la temperatura de punto de ebullición T_{bp} está dada en general como una función implícita de la siguiente forma:

$$B(T_{bp}, x, P) = 0 \quad (3.1)$$

la cual, puede ser resuelta numéricamente para dar:

$$T_{bp} = \varphi(x, P) \quad (3.2)$$

Sea T la temperatura de la fase líquida. Si $T < T_{bp}$, la evaporación no es posible y el sistema opera en condición de una fase (líquida). Aquí, el sistema se comporta como un reactor de tanque agitado continuo. En contraste, si $T \rightarrow T_{bp}$, la evaporación se hace presente y el sistema opera como un flash reactivo. A la temperatura $T = T_{bp}$ la evaporación ocurre espontáneamente y, dependiendo del exceso del calor en la fase líquida, la transición de cero a evaporación positiva es discontinua. La ecuación (3.1) juega un rol importante en la estructura de modelado.

3.2. Modos de operación

Operación en una fase

Como se mencionaba anteriormente, la evaporación está ausente para $T < T_{bp}$, así que el sistema opera bajo una sola fase, la líquida. Aquí, el balance de masa total esta dado por:

$$\frac{dM}{dt} = F - L \quad (3.3)$$

donde:

M es el acumulado en el líquido

F es el flujo de alimentacion al flash

L es el flujo de líquido a la salida del flash

El balance del reactivo A esta dado por:

$$\frac{d(xM)}{dt} = Fx_{in} - Lx - MR(x, T) \quad (3.4)$$

donde $R(x, T)$, es la velocidad de reacción de primer orden que está dada por:

$$R(x, T) = k_0 \exp(-T_{Arr}/T) x \quad (3.5)$$

donde T_{Arr} es la temperatura de Arrhenius, El balance de energía del sistema es:

$$\frac{d(MT)}{dt} = FT_{in} - LT + \beta_{rxn}MR(x, T) + q \quad (3.6)$$

donde $\beta_{rxn} = \frac{\Delta H_{rxn}}{C_p}$ que corresponde a la razón del calor de reacción y $q = \frac{Q}{C_p}$ a la razón de intercambio de calor.

Operación en dos fases

A medida que la mezcla llega a su punto de ebullición T_{bp} , la evaporación se lleva a cabo espontáneamente y la operación del sistema se lleva a cabo en dos fases. El balance de masa total del sistema está dado por:

$$\frac{dM}{dt} = F - L - V \quad (3.7)$$

El balance por componente:

$$\frac{dMx}{dt} = Fx_{in} - Lx - Vy - MR(x, T) \quad (3.8)$$

donde la velocidad de reacción se dio anteriormente. La evaporación en el punto donde se lleva a cabo la ebullición es un fenómeno muy complejo que involucra la nucleación y formación de burbujas. En las inmediaciones de la superficie donde el calor es transferido de una fuente externa, el calor se acumula conduciendo a un líquido sobrecalentado debido al rápido incremento de la temperatura. Inmediatamente después, hay una gran generación de pequeñas burbujas, entonces se forma una película de vapor debido a la coalescencia de éstas y cubren la superficie, rápidamente se expande y forma una burbuja de mayor tamaño (*Okuyama y col., 2006*).

Termodinámicamente, la mezcla líquida sufre una transición de fase de primer orden donde la mezcla llega a ser inestable en la vecindad de la superficie debido a las condiciones de sobrecalentamiento. El mecanismo de formación de burbujas cuando la generación de calor es interna, como en las reacciones químicas, es más complejo e involucra dinámica molecular de alta frecuencia para reducir la inestabilidad de la fase (*Collier y Thome, 1994*).

En el proceso de ebullición, incluyendo la película de líquido sobrecalentado y la formación de pequeñas burbujas, son muy rápidos con escalas de tiempo del orden de 10^{-4} segundos.

La inestabilidad de la fase debido al sobrecalentamiento se reduce mediante la formación rápida de burbujas que liberan el estrés térmico en la fase líquida. En este sentido, el objetivo de la formación de las burbujas es capturar el exceso de calor y transferirlo a la fase vapor. Desde un punto de vista macroscópico para el modelado (por ejemplo: escalas de tiempo mayores a un segundo), una aproximación se puede hacer tomando el balance de energía considerando que no hay acumulación, conduciendo a vaporización instantánea. Lo cual nos lleva a:

$$FT_{in} - (L + V)T + \beta_{rxn}MR(x, T) + q - \beta_{ev}V = 0 \quad (3.9)$$

donde $\beta_{ev} = \Delta H_{ev}/C_p$, que corresponde a la entalpía de evaporación.

Para una presión dada P , el estado del sistema para $T < T_{bp}$ está determinado por la cantidad de líquido en el sistema M , la composición x y la temperatura del sistema. La dinámica de esas variables están dadas por el conjunto de tres ecuaciones diferenciales (3.3), (3.4) y (3.6). Por otra parte, el estado del sistema para $T \geq T_{bp}$ está determinado por un conjunto de dos ecuaciones diferenciales para la cantidad de líquido y la composición (ecuaciones (3.7 y (3.8)) y dos relaciones algebraicas, para la temperatura la ecuación (3.2) y para el flujo de vapor la ecuación (3.9). En ese sentido, la dinámica del sistema es singular debido a que el grado diferencial del sistema va de tres a dos a medida que la temperatura del sistema sigue la trayectoria $T \rightarrow T_{bp}$.

Para tener completo el modelo del flash reactivo, las relaciones para el cálculo del punto de ebullición se dan a continuación. El cálculo del punto de ebullición (3.1) está dado como:

$$B(T_{bp}, x, P) = xP_A^{sat} + (1 - x)P_B^{sat} - P \quad (3.10)$$

donde las presiones de saturación están dadas por:

$$\ln P_j^{sat} = a_j - b_j/T, \quad j = A, B \quad (3.11)$$

Por otra parte, para el equilibrio líquido-vapor se utiliza la siguiente expresión, $y = \chi(x, T)$, donde se considera la volatilidad relativa constante.

Las ecuaciones mencionadas se utilizan para obtener el comportamiento en estado estacionario y dinámico del flash reactivo.

3.3. Resultados

Los parámetros considerados para el sistema del flash reactivo son los siguientes: $x_{in} = 1, T_{in} = 350, k_0 = \exp(25), T_{Arr} = 10^4, \beta_{vap} = 125, \tau_F = 1, \alpha_B = 2, P = 5.1 \text{ bar}$. Por otra parte, los parámetros para la presión de saturación Ec. (3.11) son $a_A = 9.63, a_B = 10.39, b_A = b_B = 3682 \text{ K}^{-1}$. Para la presión dada, las temperaturas de ebullición correspondientes para los dos compuestos son: $T_{bp,A} = 460 \text{ K}$ y $T_{bp,B} = 420 \text{ K}$.

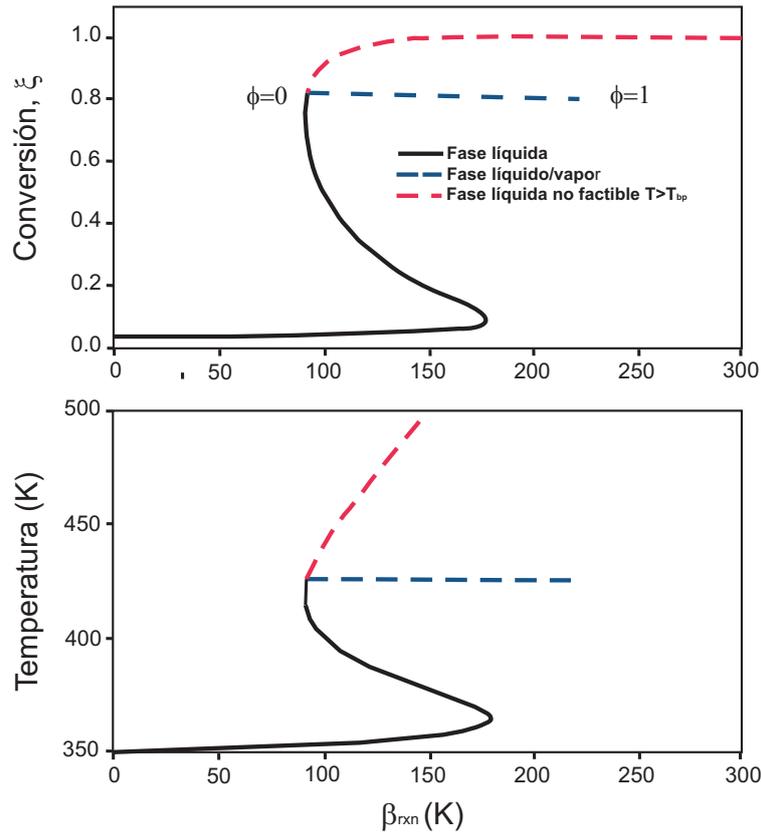


Figura 3.2: Estados estacionarios de la conversión y la temperatura en función del calor de reacción $\beta_{rxn} \geq 0$ para el FR.

Para $Q = 0$ la Figura 3.2 muestra los estados estacionarios en función del calor de reacción, para reacciones exotérmicas. El modo de operación en una fase, como en CSTRs, muestra múltiples estados estacionarios siendo el punto medio inestable. Sin embargo, la operación CSTR no es posible para altas temperaturas a medida que el sistema se acerca a la temperatura de ebullición de la fase líquida. En este punto, la operación en estado estacionario está gobernada por la operación en dos fases.

La Figura 3.3 muestra cinco diferentes regiones de estados estacionarios, las regiones pueden ser descritas brevemente como sigue:

Región I. La conversión es demasiado baja debido a que el exceso de calor de reacción en la fase líquida no es suficiente para incrementar la temperatura por encima del punto de ebullición. Bajo esta condición, el sistema está estancado en un único punto de equilibrio con una razón de vaporización igual a cero.

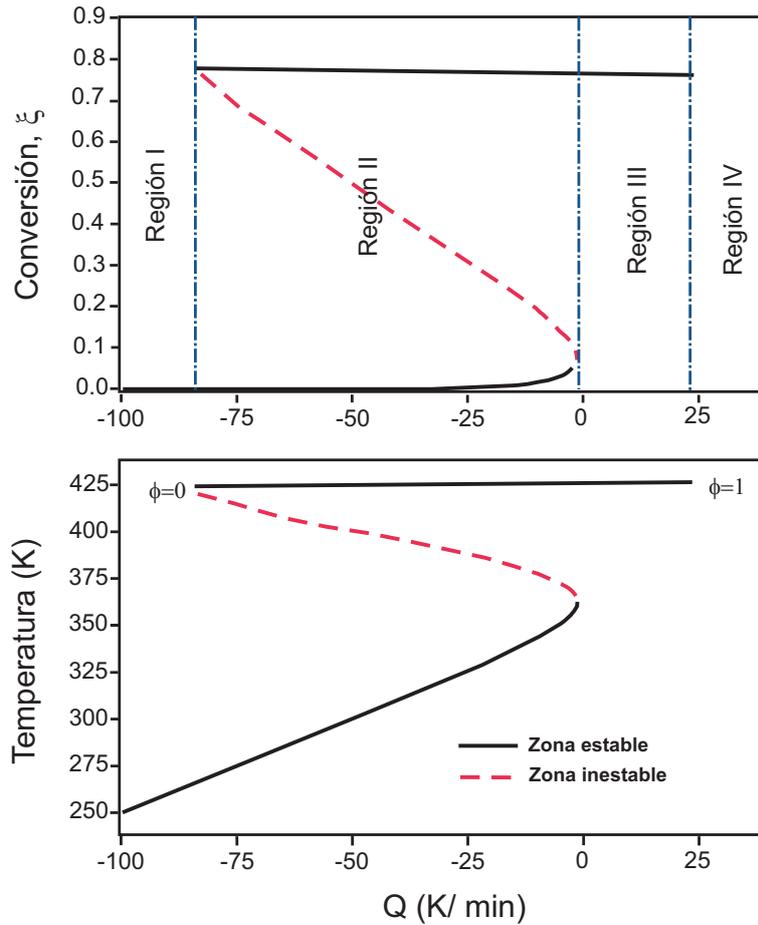


Figura 3.3: Diagrama de bifurcación para temperatura y conversión como función de Q . $\beta_{rxn} = 150 (K)$ para el FR

Región II. Tres puntos de estados estacionarios se encuentran en esta región. Dos de ellos, uno estable y otro inestable, corresponden a la operación en una fase (líquida). El tercero está relacionado a altas conversiones, tal que la reacción puede generar suficiente calor para llevar la temperatura del sistema al punto de ebullición de la mezcla. En tal caso, el sistema puede operar bajo condiciones locales como un flash reactivo.

Región III Esta región muestra un único estado de equilibrio que corresponde a la operación estable del flash reactivo. El calor generado en ésta región es suficiente para equilibrar los flujos de entrada y salida con la razón de vaporización instantánea.

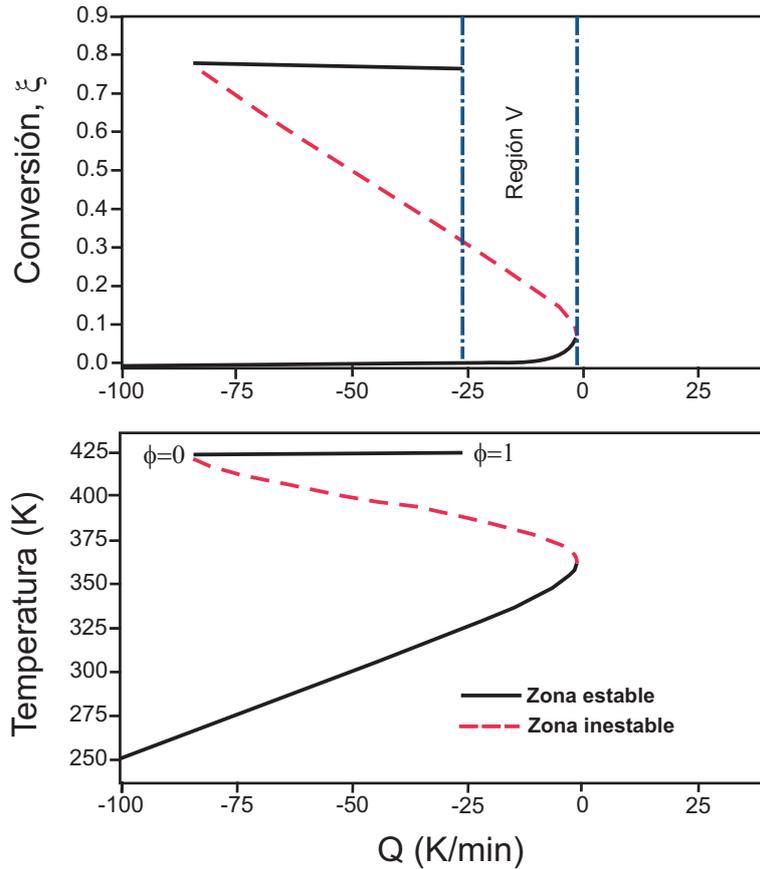


Figura 3.4: Estados estacionarios para la conversión y temperatura en función del calor de reacción $\beta_{rxn} \geq 0$ para el FR.

Región IV Aquí, el calor generado por la reacción es excesivo, en el cual, el flujo de vapor es mucho mayor que el de la alimentación, conduciendo a condiciones globales de operación no factibles. De hecho, dependiendo de las condiciones iniciales, la dinámica del sistema es no factible debido a que la cantidad de líquido presente se hace cero en un tiempo finito por las razones antes mencionadas.

Región V Físicamente, sólo dos puntos de equilibrio son posibles, y esos puntos de equilibrio corresponden a la operación en la fase líquida. La temperatura de estado estacionario intermedia separa los dominios donde la operación del flash reactivo converge a una conversión baja estable o se incrementa demasiado debido a que el líquido acumulado en el equipo se vaporiza, provocando que se seque.

Como se mencionaba en la sección anterior, la transición en la operación de una a

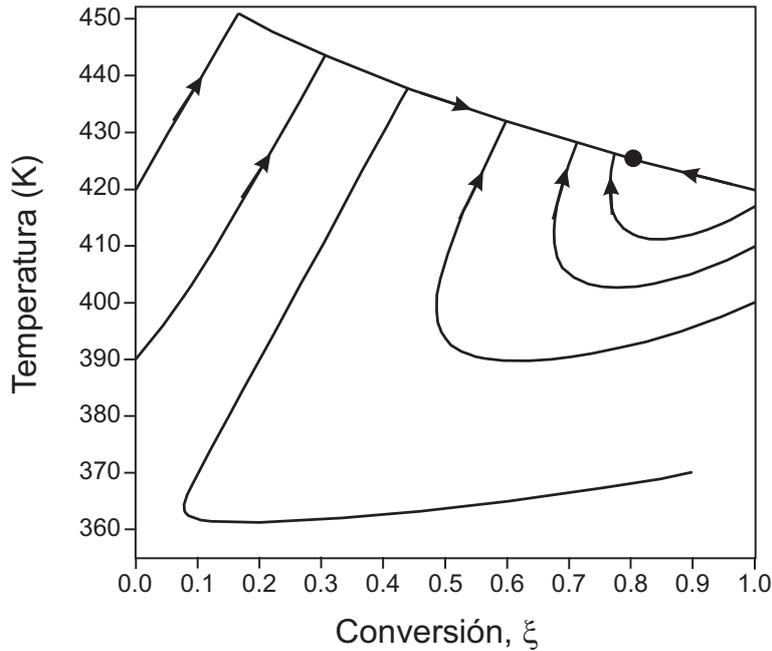


Figura 3.5: Estados estacionarios para la conversión y temperatura en función del calor de reacción $\beta_{rxn} \geq 0$ para el FR.

dos fases, inducida por la evaporación instantánea, se representa como una disminución en el grado dinámico del sistema de ecuaciones diferenciales. Esta característica se ve reflejada como una singularidad en las trayectorias a medida que la dinámica del sistema se aproxima al punto de ebullición. La Figura 3.5 ilustra el fenómeno mostrando el comportamiento de las trayectorias $(x(t), T(t))$ mientras se aproximan al punto de ebullición. Las trayectorias dinámicas muestran un comportamiento de deslizamiento a medida que se acercan al punto de ebullición para converger a un estado de equilibrio.

3.4. Discusión de resultados

Los resultados de la sección anterior muestran que la multiplicidad de estados estacionarios en el modelo del flash reactivo es posible debido a la interacción de la separación líquido-vapor y la transformación química que provee el exceso de calor para conducir a la evaporación. Específicamente, la multiplicidad de estados estacionarios es posible cuando el sistema reactivo opera en condiciones de CSTR. Como una consecuencia, se encuentran multiplicidad de estados estacionarios híbridos, con algunos puntos de equi-

librio que pertenecen a la operación en fase líquida y otros para condiciones del flash reactivo.

Similares resultados fueron reportados por *Rodriguez y col., (2001)*, los resultados presentes muestran que los diagramas de bifurcación son no diferenciables en el punto donde el estado estacionario en dos fases emerge del estado en una fase. Una consecuencia de esto es que las trayectorias dinámicas de la razón de vaporización son no continuas. De hecho, grandes razones de vaporización resultan cuando la temperatura del líquido alcanza el punto de ebullición.

Esto puede imponer algunos problemas en la operación de los flashes reactivos como decrementos abruptos en la cantidad de líquido del equipo. En el peor escenario, si la vaporización instantánea es muy grande, se puede encontrar la sequía del equipo, conduciendo a una operación peligrosa del proceso.

No es claro si pueden o no aparecer escenarios similares en destilación reactiva, los modelos existentes no toman en cuenta las transiciones iniciales de condiciones de una a dos fases (*Ruiz y col., 1988; Reepmeyer y col., 2004*).

Otro aspecto interesante a considerar, de las Figuras 3.2, 3.3 y 3.5, para grandes variaciones de Q o β_{rxn} inducen sólo pequeños cambios en temperatura y composición para los estados estacionarios. Para efectos prácticos, la composición y temperatura son casi constantes para el dominio $\phi \in [0, 1]$. Esto sugiere que, una vez que el sistema ha alcanzado el punto de ebullición, el calor adicional suministrado por la reacción o por intercambio externo es usado para la evaporación.

Finalmente, dado el uso del flash reactivo para algunas importantes aplicaciones, su estabilización y control poseen algunos cambios ya que la región factible de flasheo es débilmente sensible a las variables manipulables como el calor de reacción. Por ejemplo, grandes cambios en q dan pequeños cambios en la temperatura y composición. Esto significa que si la temperatura y composición son consideradas como variables reguladas, son prácticamente insensibles a cambios en las variables manipuladas.

Este problema no está presente en las columnas de destilación reactiva donde las variables reguladas son comúnmente tomadas como temperatura y composición en las etapas no reactivas (*Kumar y Daoutidis, 1999; Al-Arfaj y Luyben, 2000*). De hecho, la

temperatura y composición son más sensibles a cambios en las variables manipuladas (por ejemplo, flujos de vapor y relación de reflujo) en etapas no reactivas que en etapas reactivas.

El flash reactivo es la configuración más simple de los procesos de destilación reactiva, su modelado y análisis proveen importantes ideas para entender el diseño, operación y control de los procesos de orden superior. Los resultados presentes indican que las etapas de destilación reactiva pueden mostrar dinámicas discontinuas representadas mediante abruptos incrementos de la razón de vaporización a medida que el sistema se acerca a la temperatura de ebullición. La operación del flash reactivo puede tener problemas debido a la existencia de múltiples estados estacionarios, con al menos uno de ellos perteneciendo a la operación en una fase del sistema. En ese sentido, un arranque sin cuidado de la operación del sistema de separación reactiva puede conducir a operaciones de flash no factibles.

4.1. Destilación reactiva binaria ideal

Se analizan algunos aspectos de la operación y control de las columnas de destilación reactiva, en este caso se considera el proceso de destilación reactiva binaria para una reacción irreversible exótermica simple. La mezcla binaria se considera ideal. El reactivo A se toma como el componente con el punto de ebullición menor, así que el producto B se obtiene en el fondo de la columna.

Se hace una extensión del trabajo de *Sebastiaan Vos y col. (2007)*, ellos estudiaron el problema de una etapa de reacción-separación con condensador y rehervidor y en el presente trabajo se utilizan los parámetros reportados en dicho artículo. En este caso, se adicionan dos etapas abajo y arriba de la etapa de reacción. Esto con el propósito de estudiar el efecto que tiene el incluir dos secciones más donde sólo ocurre separación para variables como la composición, la temperatura y otras variables, empleando los parámetros del caso de estudio y comparar los resultados.

Un punto importante es que se incluye la contribución de la reacción para el cálculo de los flujos de líquido y vapor en la etapa reactiva, es decir, en la etapa reactiva el flujo de líquido disminuye debido al calor de reacción que evapora parte de éste, en contraparte, el flujo de vapor aumenta.

El reactivo A puro es alimentado en la etapa reactiva, con el flujo F y se alimenta en estado líquido. La reacción irreversible de primer orden $A \rightarrow B$ toma lugar sólo en la etapa reactiva, en la fase líquida. La reacción puede ser por ejemplo, una isomerización.

Adicionalmente, se asume comportamiento ideal en el líquido y en el vapor, las presiones de vapor se calculan mediante la ecuación de Antoine y se considera la capacidad calorífica y calor de vaporización constantes e iguales para los dos componentes.

En la Figura 4.1 se muestra la columna de destilación reactiva binaria, la cual consta de dos etapas de agotamiento, dos de rectificación y una de reacción. La alimentación del reactivo A se hace en la etapa de reacción.

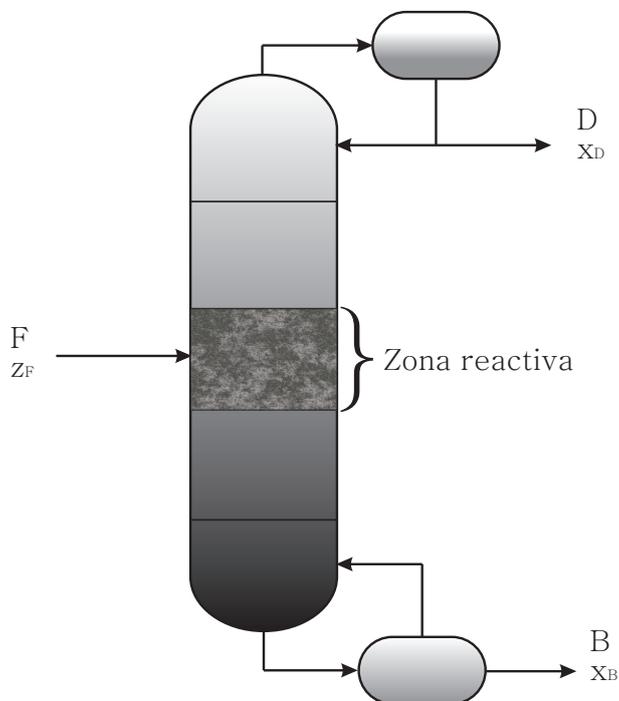


Figura 4.1: Diagrama de una columna reactiva binaria ideal (CRBI)

El sistema puede ser descrito por el siguiente sistema de ecuaciones:

Balance de materia por etapa para el compuesto más volátil:

$$\frac{d(x_{nA}M_n)}{dt} = L_{n+1}x_{n+1,A} + V_{n-1}y_{n-1,A} + R_{nA}M_n - L_nx_{nA} - V_ny_{nA} \quad (4.1)$$

La expresión de velocidad de la reacción es la siguiente:

$$R_{nA}(x, T) = k_0 \exp(-T_{Arr}/T_n) x_{nA} \quad (4.2)$$

El equilibrio líquido-vapor esta dado por la siguiente expresión:

$$P = x_{nA}P_{A(T_n)}^s + x_{nB}P_{B(T_n)}^s \quad (4.3)$$

Los flujos de vapor y líquido en las etapas de reacción se calculan mediante:

$$V_n = V_{n-1} - (R_{nA}\lambda/\Delta H_v)M_n \quad (4.4)$$

$$L_n = L_{n+1} + (R_{nA}\lambda/\Delta H_v)M_n \quad (4.5)$$

En las etapas de rectificación y agotamiento los flujos se consideran constantes.

Del balance de energía en el rehervidor obtenemos la siguiente expresión para el cálculo del flujo de vapor en el fondo de la columna:

$$V_{reb} = cpL_1(T_1 - T_{reb}) + q)/\Delta H_v \quad (4.6)$$

donde: cp es la capacidad calorífica y se considera constante; q es el calor suministrado al rehervidor; T_1 y T_{reb} son las temperaturas de la primera etapa y del rehervidor, respectivamente. ΔH_v es la entalpía de vaporización.

Los valores de los parámetros empleados se muestran en la Tabla 4.1

Num. etapas totales	5
Num. etapas de agotamiento	2 (1-2)
Num. etapas de rectificación	2 (4-5)
Num . etapas de reacción	1 (3)
Acumulado de las etapas (kmol)	5
Presión (bar)	1

Tabla 4.1: Condiciones de operación para la CRBI .

Para el cálculo de las presiones de vapor de los compuestos se emplea la ecuación de Antoine: $p_i^{sat} = \exp(A_i - \Delta H_v/RT)$ donde T está en K y P_j^s está dada en bar. $A_1 = 9.784$; $A_2 = 7.704$. Todos los datos empleados para la simulación fueron tomados de la referencia que se cita al inicio del capítulo.

El conjunto de ecuaciones diferenciales del modelo se resolvió empleando la subrutina DIVPAG (de doble precisión) de la librería numérica de Fortran (IMSL). Dicha subrutina emplea el método de Adams-Moulton o Gear (*Gear, 1971*) para la de solución de ecuaciones diferenciales de valor inicial. El valor de la tolerancia empleada fue de 10^{-6} . Para las condiciones iniciales se consideró que el reactivo entra puro a la columna, es decir, la fracción mol es igual a 1.

4.1.1. Resultados del comportamiento dinámico y estacionario

En la presente sección se analiza el comportamiento dinámico y estático de algunas variables del sistema, tales como las composiciones en el líquido y vapor del producto. El estudio en estado estacionario se hace para determinar las condiciones en las cuales estos se presentan. Los resultados aquí presentados son para el compuesto más pesado, es decir, el producto.

En la Tabla 4.2 se dan las propiedades físicas del sistema empleadas para el análisis.

c_p	83.7
ΔH_v (calor de vaporización)	22500
λ (calor de reacción)	-2092
T_{Arr}	6941
k_0 (constante de velocidad)	5.88×10^{10}

Tabla 4.2: Propiedades físicas del sistema para la CRBI (*Sebastiaan Vos y col., 2007*)

En la Figura 4.2 se muestra el comportamiento dinámico de la composición en la fase líquida por etapas para el producto. Para la etapa 3, que es la etapa de reacción, y las

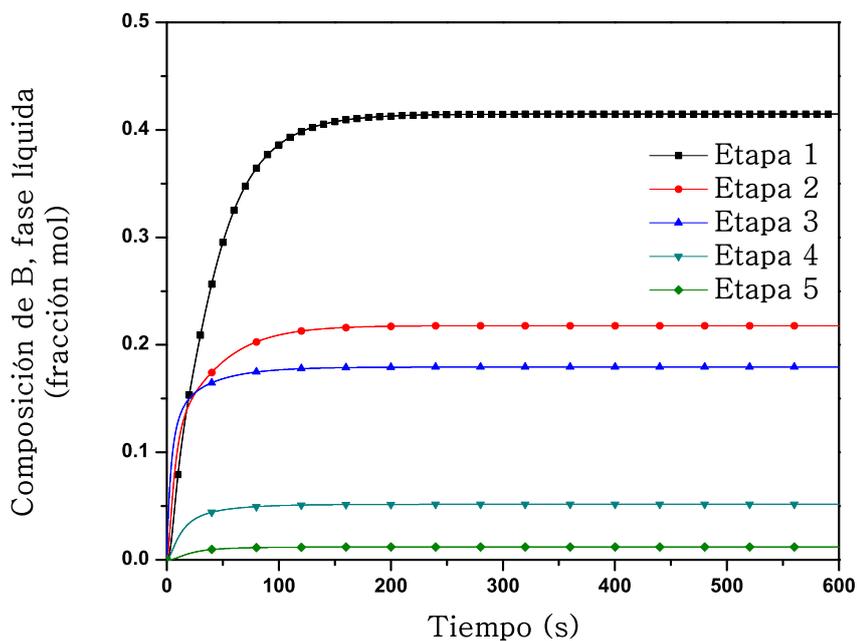


Figura 4.2: Composición del producto en la fase líquida por etapas en la CRBI

etapas 4 y 5, etapas de rectificación, se estabilizan en un tiempo más corto que en las etapas de agotamiento. Es significativa la diferencia de composiciones entre la primera y segunda etapa.

En la gráfica anterior se muestran los resultados en fracción mol del comportamiento dinámico en el rehervidor y condensador. En el rehervidor se alcanza una composición casi del 80%, en el condensador no hay presencia de producto. Debido a la diferencia de volatilidades entre el reactivo y el producto, durante toda la operación no hay presencia del producto en el rehervidor, la separación se lleva a cabo completamente.

En la Figura 4.4 se observa el perfil de temperatura en el rehervidor y en las etapas de la columna. El valor de temperatura más grande se observa en el rehervidor debido a que se suministra calor para ayudar en la evaporación. En la etapa reactiva no se observa un incremento significativo de temperatura, está prácticamente a la mitad entre las temperaturas del rehervidor y el condensador, si bien es cierto que no se muestra la temperatura del condensador, se infiere que, debido a que se consideró un condensador

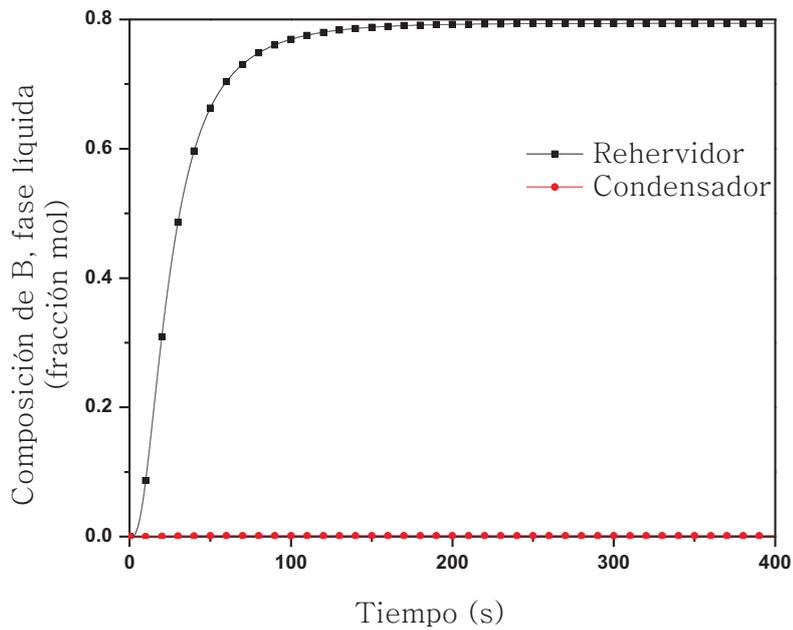


Figura 4.3: Composición del producto en el condensador y rehervidor en la CRBI

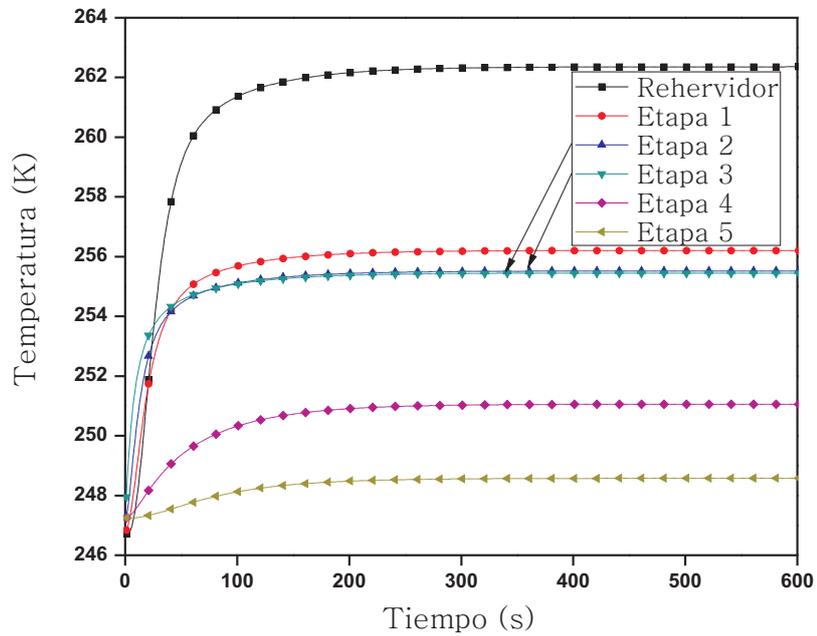


Figura 4.4: Perfil de temperatura para el rehervidor y etapas de la CRBI

total, tiene la misma temperatura que la última etapa.

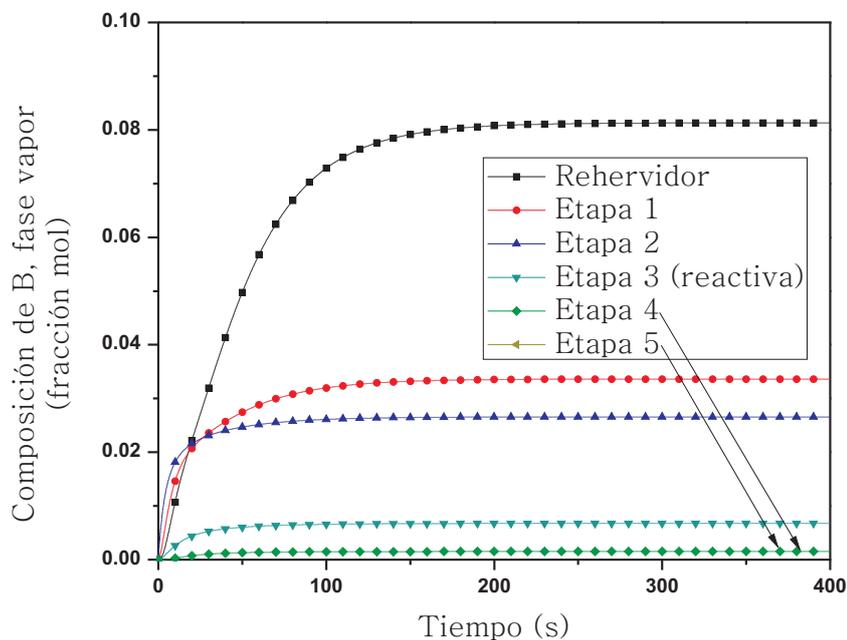


Figura 4.5: Composición del producto en la fase vapor por etapas en la CRBI

Los resultados de la composición en la fase vapor se muestran en la Figura 4.5, se observa una tendencia similar a la que se mostró para la composición en fase líquida. En el rehervidor se observa una mayor concentración del producto, no es significativa ya que la mayor parte de la fase vapor es del compuesto más volátil.

El comportamiento dinámico de los flujos de líquido de las diferentes etapas se muestran en la Figura 4.6, debido a la contribución de la reacción hay una diferencia notable en la cantidad de flujos de líquido de las etapas arriba y abajo de la etapa de reacción. Los flujos de líquido sobre la etapa de reacción disminuyen, debido a que la reacción es exotérmica, lo cual genera calor y vaporiza algo de líquido. La etapa de reacción también tendría que reflejar ese efecto, sin embargo, hay una corriente continua de alimentación de reactivo que entra en esa etapa, por lo tanto, el flujo de líquido se mantiene casi constante. La diferencia en la cantidad de flujo entre las dos secciones de la columna es lo que entra en la alimentación, es decir, 1000 mol/s .

Con respecto a los flujos de vapor (Figura 4.7) en las diferentes etapas sucede lo

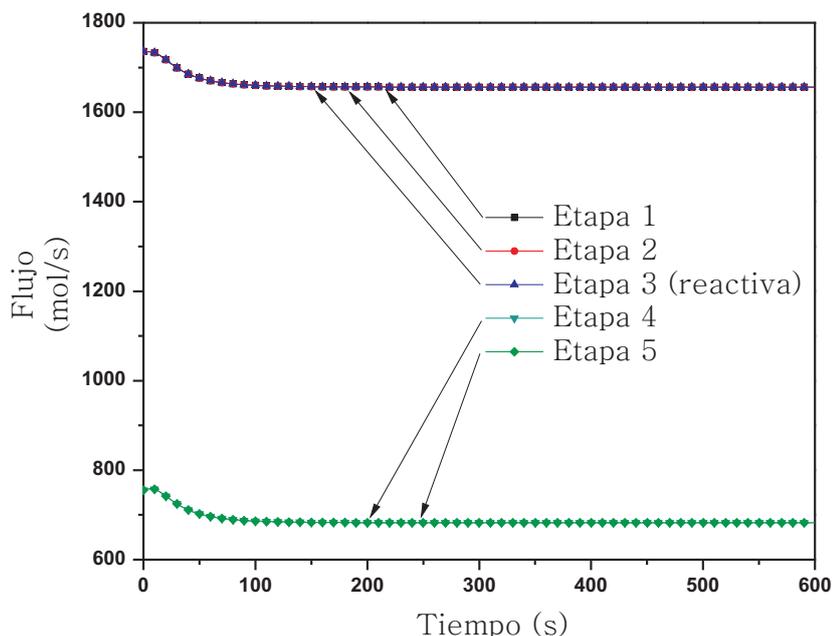


Figura 4.6: Flujos de líquido por etapas en la CRBI

contrario que con los flujos de líquido, los flujos aumentan sobre la etapa de reacción. Las razones por las cuales sucede esto ya se mencionaron anteriormente. A diferencia de los flujos de líquido, donde es significativa la diferencia desde que inicia la operación, en los flujos de vapor existe un intervalo de tiempo en el cual son casi parecidos. Al inicio de la operación, la cantidad de vapor que genera el rehervidor es similar a la que se produce por el calor que genera la reacción. Conforme transcurre el tiempo, el calor que se genera por la reacción evapora líquido de esa etapa e incrementa al generado en el rehervidor, la diferencia entre los flujos de las dos secciones da como resultado el flujo de vapor que genera debido a la reacción química.

Las gráficas anteriores muestran el comportamiento dinámico de algunas variables importantes en la operación de la columna, algunas características de este comportamiento será aprovechado posteriormente para el control de la misma. La dinámica es importante porque nos permite conocer la evolución del sistema y el estado final al que llega, es decir, el estado estacionario. En ese sentido, también es de relevancia analizar los estados estacionarios a los cuales tiende el sistema bajo determinadas condiciones. En las

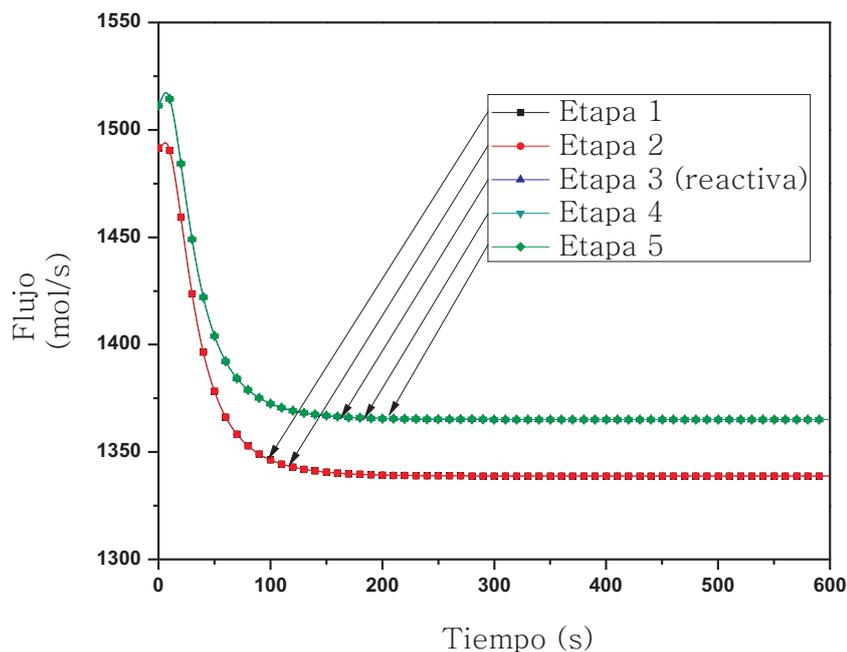


Figura 4.7: Flujos de vapor por etapas en la CRBI

figuras siguientes se muestran algunos diagramas de bifurcación para algunas variables importantes de la columna. La existencia de multiplicidad de estados estacionarios puede originar problemas en la operación y el control de la columna.

La búsqueda de estados estacionarios se hace a través de diagramas de bifurcación, los cuales fueron construidos usando un método de continuación (Guckenheimer y Holmes, 1983). Las variables elegidas para el estudio fueron el flujo de alimentación, el calor de reacción y la relación de reflujo. Cada una de estas variables es de importancia para la operación de la columna, por lo tanto, se debe estudiar el efecto que tiene si su valor se incrementa o disminuye de acuerdo con un parámetro de referencia sobre la variable que nos interesa, en este caso la composición.

La Figura 4.8 muestra el diagrama de bifurcación para la composición del producto en el rehervidor variando la relación de reflujo a una carga térmica constante. En ninguno de los casos se observa la existencia de multiplicidad de estados estacionarios, sin embargo, existe un punto en el cual son iguales los valores de composición para las diferentes

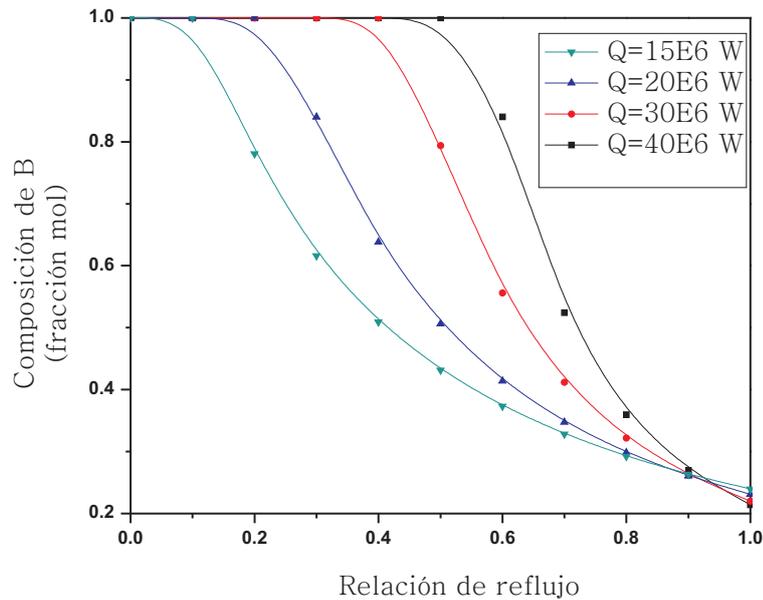


Figura 4.8: Composición del producto en el rehervidor para diferente relación de reflujo manteniendo el calor constante en la CRBI.

cargas térmicas, el punto se encuentra entre los valores de 0.9 y 1 para la relación de reflujo.

En el diagrama de bifurcación para la composición variando el flujo de la alimentación (Figura 4.9) existe una curva en la cual cambia drásticamente el valor de la composición para un mismo valor del flujo de alimentación, el flujo de alimentación se debe controlar de tal forma que cumpla con las especificaciones. Existen condiciones en las cuales, para una misma alimentación se presenta todo un rango de composiciones posibles, que abarca desde, casi 0.65 hasta 1, en fracción mol. Dicho comportamiento se presenta cuando la carga térmica en el rehervidor es de $10 \times 10^6 W$, valor que se encuentra entre $20 \times 10^6 W$ y $15 \times 10^6 W$ y en los cuales no se presenta dicho comportamiento.

Hasta aquí, se han determinado los diagramas de bifurcación para variables que son independientes de la reacción química, es decir, se hicieron los diagramas de bifurcación para la composición variando la relación de reflujo, y el flujo de la alimentación con-

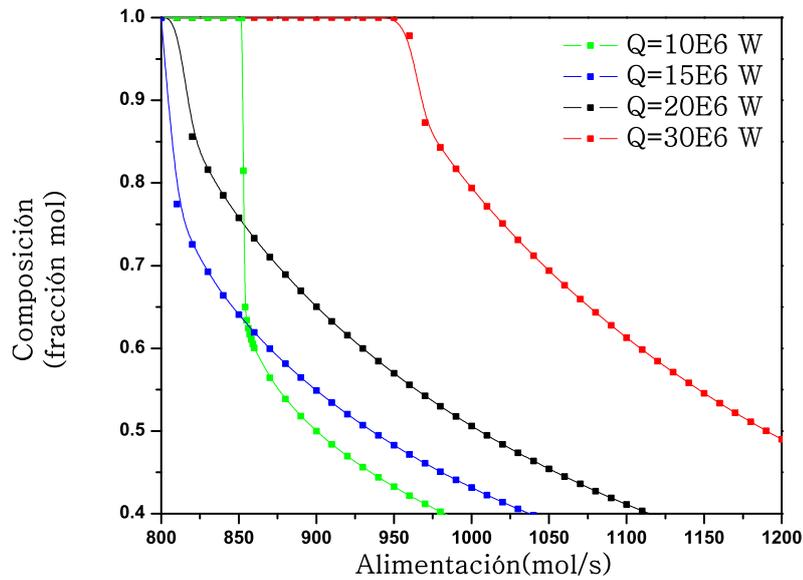


Figura 4.9: Composición del producto en el rehervidor variando el flujo de alimentación para diferente calor suministrado en la CRBI .

siderando la carga térmica en el rehervidor constante. En la Figura 4.10 se muestra el diagrama de bifurcación, pero variando ahora el calor de reacción y manteniendo constante el flujo de alimentación. Se muestran los resultados para cinco valores de la alimentación, si se incrementa el calor de reacción, es decir, en caso de que se llevara a cabo una reacción mucho más exotérmica que la que estamos considerando se obtendrían valores por encima de 0.5 en fracción mol para alimentaciones de 900 , 1000 y 1200 mol/s .

Para el caso de 1500 y 2000 mol/s , la composición que se obtiene aún con calores de reacción muy grandes está por debajo de 0.4 en fracción mol, al menos para el intervalo considerado. En los tres primeros casos se nota también que para un mismo valor del calor de reacción existe un intervalo de composiciones que se pueden cumplir, en este caso, de 0.8 a 1.0.

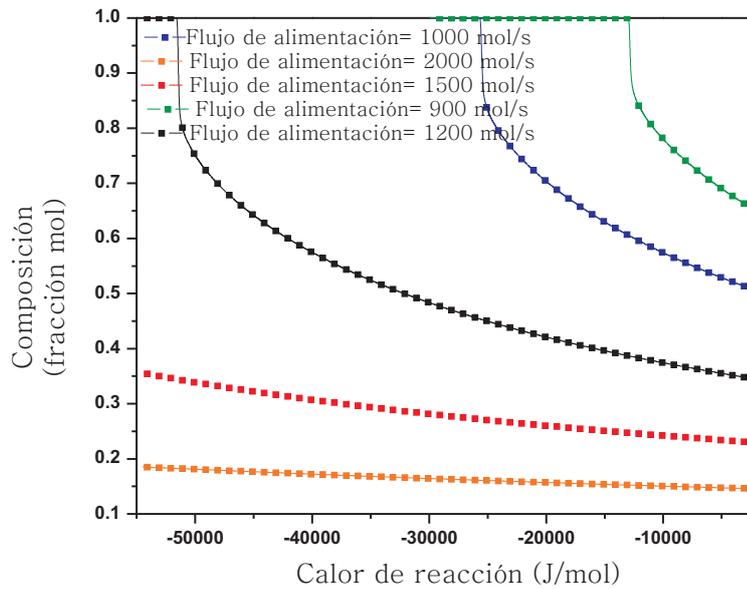


Figura 4.10: Composición en el líquido para diferente calor de reacción, manteniendo el flujo de alimentación constante en la CRBI.

4.1.2. Discusión de resultados

Los resultados de la sección anterior muestran el comportamiento dinámico y estático de una columna de destilación reactiva donde se lleva a cabo una reacción exotérmica con cinética de primer orden, en la cual, el reactivo es el compuesto más volátil. El análisis se hizo para algunas variables de operación que pueden ser importantes para el control de la misma. Los temas de operación y control de los procesos de destilación reactiva se complican aún más debido a la existencia de múltiples estados estacionarios, que son fenómenos que aparecen en este tipo de procesos. Una variedad de modelos está disponible en la literatura para el análisis, diseño y optimización de sistemas de destilación reactiva (*Taylor y Krishna, 2000*).

Cada modelo tiene su lugar en el ciclo de desarrollo del proceso, y la complejidad del modelo debe ser adaptada a los propósitos específicos y a la cantidad disponible de datos. En este estudio, el modelo se basa en el equilibrio entre fases líquido-vapor y en una ley cinética para la reacción química. Esto permite analizar cómo mejorar el diseño

de la columna sobre un amplio rango de variables de operación (por ejemplo, número de etapas, relación de reflujo, flujo de alimentación, etc).

El modelo descrito aquí no toma en cuenta el efecto de los fenómenos internos de la columna (por ejemplo, caídas de presión, inundación o escurrimiento) o la transferencia de masa.

El comportamiento dinámico de las variables de operación para las condiciones establecidas nos da la pauta para entender mejor la respuesta del sistema a lo largo del tiempo. En la mayoría de las gráficas presentadas se observa la respuesta en la composición del producto, en la práctica se necesitaría un analizador que estuviera monitoreando la composición, ya sea en el condensador o en el rehervidor. Se bien conocido que los analizadores en línea son usualmente caros y algunas veces poco fiables. La cuestión de la exactitud del analizador debe ser también abordada. Cualquier desviación de las señales de composición pueden causar problemas, pero la exactitud absoluta del analizador no debe ser un problema debido a que se puede ajustar la señal de los datos en estado estacionario (*Al-Arfaj y Luyben, 2000*).

De las gráficas que se presentaron para la composición se nota que la separación se lleva a cabo completamente, dos etapas de rectificación y agotamiento son suficientes para obtener 80 % del producto en el rehervidor, en la fase líquida. Debido a la diferencia en la temperatura de ebullición de los compuestos, el reactivo es el más volátil, por lo tanto se encuentra en su totalidad en el condensador.

El arranque del equipo no es inestable como se puede observar de las gráficas para las variables dinámicas. Si bien es cierto que la expresión para la reacción química introduce términos no lineales, a lo largo de la operación no se ven reflejados como sucede en otro tipo de sistemas, donde se producen oscilaciones sostenidas en la composición y que, a pesar de ser modestas en tamaño corresponden a diferentes estados internos de la operación de la columna (*Hauan y col., 1997*).

Un aspecto interesante a considerar tiene que ver con los estados estacionarios, la Figura 4.9 presenta un comportamiento interesante, existe una región en la cual, para una carga térmica en el rehervidor de $10 \times 10^6 W$ con pequeñas variaciones en el flujo de alimentación (en el rango de $850 mol/s$) se llega a un nuevo estado estacionario. El

valor de la carga térmica es el más pequeño de los considerados.

Otro punto importante a destacar es la comparación de los resultados obtenidos en este trabajo con los resultados reportados en el artículo del cual se tomaron los datos para el caso de estudio. En dicho artículo se hace el análisis de una etapa reactiva con un condensador y un rehervidor. La diferencia con este trabajo es la inclusión de etapas abajo y arriba de la etapa de reacción. Los parámetros fueron elegidos de tal forma que permitieran dar cuenta de la complejidad del sistema que en apariencia se muestra sencillo. En ese sentido, el número de patrones de comportamiento se incrementa si el calor de la reacción es alto, si la energía de activación es alta así como la volatilidad relativa de alguno de los compuestos (*Rodríguez y col., 2001; Rodríguez y col., 2004; Lakerveld y col., 2005*). El parámetro que ellos consideraron para la realización de los diagramas de bifurcación fue el flujo de alimentación y la composición, variaron el flujo de alimentación y observaron cómo variaba la composición del producto, en uno de esos diagramas (Figura 2) se observa que variando el flujo de alimentación y manteniendo la carga térmica constante para valores pequeños, es la región donde inicia la ocurrencia de estados estacionarios, algo que también ocurre en este estudio para el mismo diagrama de bifurcación. Eso quiere decir que independientemente del número de etapas de separación el comportamiento es similar (sólo para este caso de estudio con los parámetros dados), para diferentes valores del flujo alimentación porsupuesto.

Para los diagramas de bifurcación tomando en cuenta el calor de reacción no hay ocurrencia de estados estacionarios, algo que tampoco ocurre en este estudio. En la conclusión de su trabajo afirmaron que dichos resultados podían extenderse a sistemas reactivos de varias etapas, algo que se ha constatado en el presente análisis.

4.2. Destilación reactiva multicomponente ideal

En la siguiente sección se estudia el comportamiento de una columna de destilación en la cual ocurre la siguiente reacción, $A + B \leftrightarrow C + D$. Las volatilidades relativas son favorables para llevar a cabo la destilación reactiva; los reactivos tienen puntos de ebullición intermedios entre el producto ligero C y el producto pesado D . Se consideran propiedades físicas ideales, la cinética de la reacción no es muy complicada y se supone que existe equilibrio líquido-vapor.

En la Figura 4.11 se muestra de forma esquemática una columna de destilación reactiva, se divide en tres zonas: la zona de agotamiento, la zona de reacción y la de rectificación. Hay cinco etapas de rectificación, 10 de reacción y 5 de agotamiento, las cuales se numeraron de abajo hacia arriba de la columna. La carga de catalizador es de 1 kmol por etapa reactiva.

El reactivo pesado B es alimentado en la parte superior de la zona de reacción, mientras que el reactivo ligero A es alimentado en la parte inferior de la zona de reacción. Los dos alimentaciones se introducen estequiométricamente a una velocidad de 12.6 mol/s .

Se ha tomado la idea y los parámetros de diseño de la columna de destilación multicomponente del trabajo de *Al-Arfaj y Luyben (2000)*.

Las ecuaciones que describen el modelo son las siguientes:

El balance dinámico para el componente C en la etapa n es:

$$\frac{d(x_{nC}M_n)}{dt} = L_{n+1}x_{n+1,C} + V_{n-1}y_{n-1,C} + R_{Cn} - L_nx_{nC} - V_ny_{nC} \quad (4.7)$$

donde la expresión de velocidad de reacción con respecto al componente C en la etapa n es:

$$R_{Cn} = M_n (k_{Fn}x_{nA}x_{nB} - k_{Bn}x_{nC}x_{nD}) \quad (4.8)$$

Balances similares se aplican para los otros tres componentes con el apropiado signo para el término de reacción. El acumulado en la fase vapor y la caída de presión son

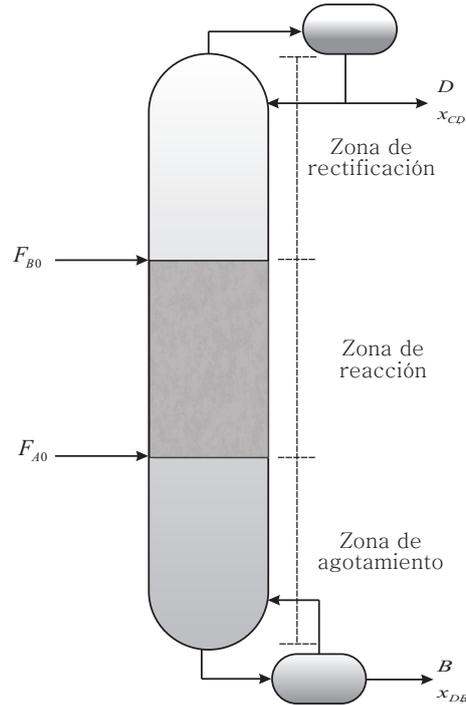


Figura 4.11: Diagrama para la columna reactiva multicomponente ideal (CRMI)

despreciados.

Para el equilibrio liquido-vapor, tenemos la siguiente relación:

$$P = x_{nA}P_{A(T_n)}^s + x_{nB}P_{B(T_n)}^s + x_{nC}P_{C(T_n)}^s + x_{nD}P_{D(T_n)}^s \quad (4.9)$$

la presión total P y la presión de vapor P^s están en bar. La presión de la columna se fija en 5 bar. Los flujos de líquido y vapor a través de las secciones de rectificación y agotamiento se consideran constantes. Sin embargo, esos flujos cambian de etapa a etapa en la sección de reacción debido a que el calor de reacción vaporiza una cantidad pequeña de líquido en cada etapa.

Por lo tanto, para el flujo de vapor y líquido en las etapas de reacción tenemos:

$$V_n = V_{n-1} - R_{Cn}\lambda/\Delta H_v \quad (4.10)$$

$$L_n = L_{n+1} + R_{Cn}\lambda/\Delta H_v \quad (4.11)$$

Núm. etapas totales	19
Núm. etapas de agotamiento	5 (1-5)
Núm. etapas de rectificación	5 (15,20)
Núm. etapas de reacción	9 (6-14)
Acumulado de las etapas (kmol)	1
Flujo de alimentación de A (kmol/s)	0.0126
Flujo de alimentación de B (kmol/s)	0.0126
Presión (bar)	8

Tabla 4.3: Condiciones operación para la CMRI .

Energía de activación (cal/mol)	Hacia adelante	30000
	Hacia atrás	40000
Calor de reacción (cal/mol)		-10000
Calor de vaporización (cal/mol)		6944
Volatilidades relativas	α_C	8
	α_A	4
	α_B	2
	α_D	1

Tabla 4.4: Propiedades físicas del sistema empleado en la CRMI

Las velocidades de reacción específica hacia adelante y hacia atrás, siguiendo la ley de Arrhenius, están dadas por:

$$k_F = a_F \exp(-E_F/RT) \quad (4.12)$$

$$k_R = a_R \exp(-E_R/RT) \quad (4.13)$$

La velocidad de reacción hacia adelante se especifica como $0.008 \text{ kmol s}^{-1}$ a 366K . Para los cálculos de los factores preexponenciales tomamos $(K_{EQ})_{366}$ igual a 2 (*Luyben y col., 2004*).

Al igual que el caso anterior, el conjunto de ecuaciones diferenciales del modelo se resolvió empleando la subrutina DIVPAG (de doble precisión) de la librería numérica de Fortran (IMSL). Dicha subrutina emplea el método de Adams-Moulton o Gear (*Gear, 1971*) para la de solución de ecuaciones diferenciales de valor inicial. El valor de la tolerancia empleada fue de 10^{-6} . Los valores de las condiciones iniciales para la composición de los cuatro componentes se tomó de Kaymak y Luyben (2004).

4.2.1. Resultados del comportamiento dinámico y estacionario

En la siguiente sección se muestran gráficas del comportamiento dinámico y estático de algunas variables de operación de la columna multicomponente. Nos interesa la composición del producto C en el condensador. Debido a que la cantidad de composiciones es muy grande (4 composiciones por etapa), nos concentraremos únicamente en el comportamiento de las composiciones en el condensador y el rehervidor.

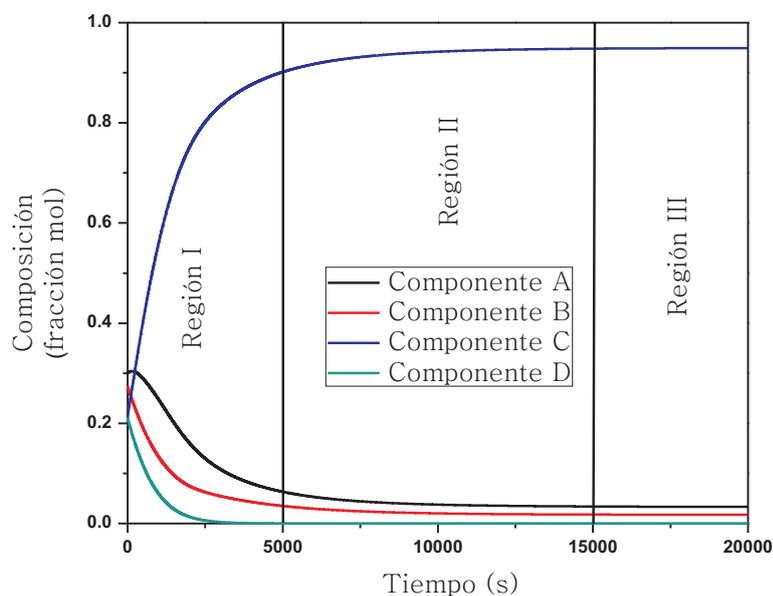


Figura 4.12: Comportamiento dinámico de la composición en fase líquida en el condensador para la CMRI

La Figura 4.12 muestra los resultados de la simulación en términos de fracción mol

para la composición en el condensador de los cuatro componentes en fase líquida. Para ciertas condiciones iniciales ($x_{A0} = 0.3005$, $x_{B0} = 0.2750$, $x_{C0} = 0.2122$, $x_{D0} = 0.2122$) se realizó la simulación hasta un tiempo en el cual se alcanza el estado estacionario, en este caso, $t = 20000$ s. El comportamiento dinámico desde el inicio de la operación es suave, no presenta cambios repentinos. La composición en el condensador cuando se alcanza el estado estacionario es la siguiente: $x_A = 0.03292$, $x_B = 0.01765$, $x_C = 0.9494$ y $x_D = 0.0004$.

En la gráfica se pueden distinguir tres regiones:

Región I. En este intervalo de tiempo (5000 s) las composiciones cambian rápidamente, la tendencia está de acuerdo con lo esperado, hay una mayor composición del producto C

Región II. Los cambios en esta región ya no son muy significativos, se muestra una clara tendencia al estado estacionario

Región III. Se alcanza el estado estacionario

El comportamiento dinámico para las composiciones en el rehervidor se presenta en la Figura 4.13. Para las mismas condiciones iniciales se observan los siguientes resultados. El compuesto más pesado se observa en mayor cantidad en el rehervidor. La composición en el rehervidor cuando se ha alcanzado el estado estacionario es la siguiente: $x_A = 0.0152$, $x_B = 0.0301$, $x_C = 0.0001$ y $x_D = 0.95469$. De acuerdo con los resultados se puede observar que es una columna en la cual se obtiene una alta pureza de los productos de reacción.

En este caso se distinguen también tres regiones, se puede decir lo mismo que para la gráfica del condensador, lo que cambia es que ahora se obtiene el producto pesado D en el rehervidor.

Otra variable importante a considerar es la temperatura, cuyo comportamiento se presenta en la Figura 4.14, se presenta únicamente para el rehervidor y el condensador. Como es de esperar, en la parte superior se tiene una menor temperatura que en el fondo de la columna.

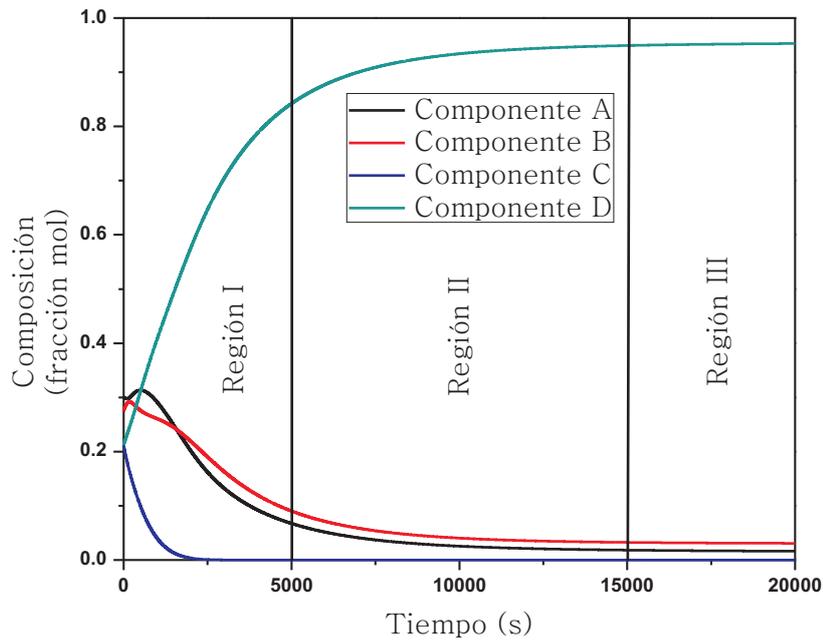


Figura 4.13: Comportamiento dinámico de la composición en fase líquida en el rehervidor para la CMRI

Desde la perspectiva de control, la multiplicidad de estados estacionarios son clasificados como multiplicidades de salida y entrada. Algunos autores se refieren a las múltiples salidas como los diferentes valores que se obtienen para un mismo valor de entrada, mientras que las múltiples entradas se refieren a los diferentes valores que se obtienen para un mismo valor de salida. En el caso de multiplicidades de salida, un lazo de control retroalimentado asegura que el proceso permanece en el estado estacionario deseado y no hace la transición a otro estado diferente. Por otra parte, las multiplicidades de entrada, resultan en la posibilidad de una acción de control errónea o transiciones entre estado estacionarios incluso con control retroalimentado (*Roat y col, 1986; Pavan Kumar y Kaistha, 2008*). Por lo tanto, las multiplicidades de entrada pueden severamente comprometer la robustez del sistema de control.

En la Figura 4.15 se presenta el estado estacionario para la variable temperatura por etapas, en la zona de agotamiento se observa una disminución hasta llegar a las etapas de reacción, donde, en las primeras cuatro etapas hay un ligero incremento, pero empieza

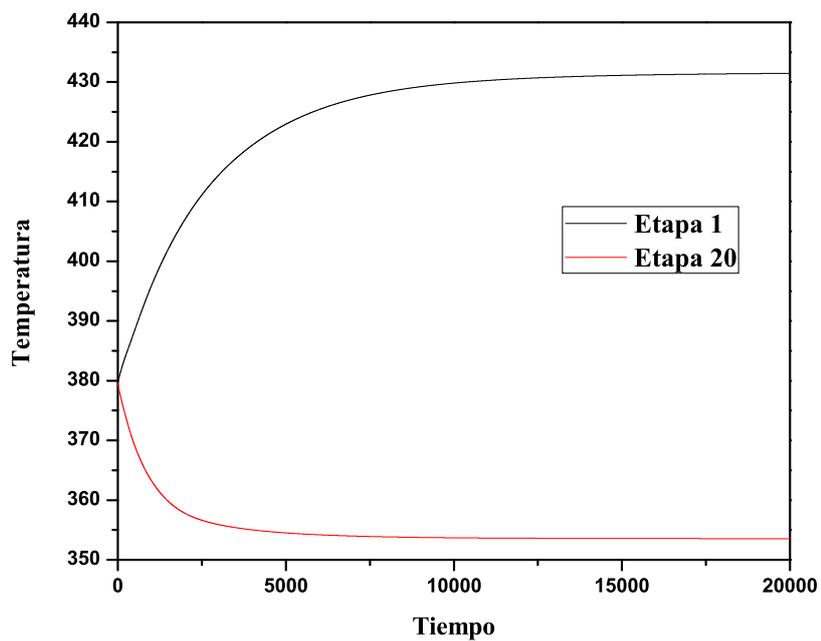


Figura 4.14: Comportamiento dinámico para la temperatura en la CMRI.

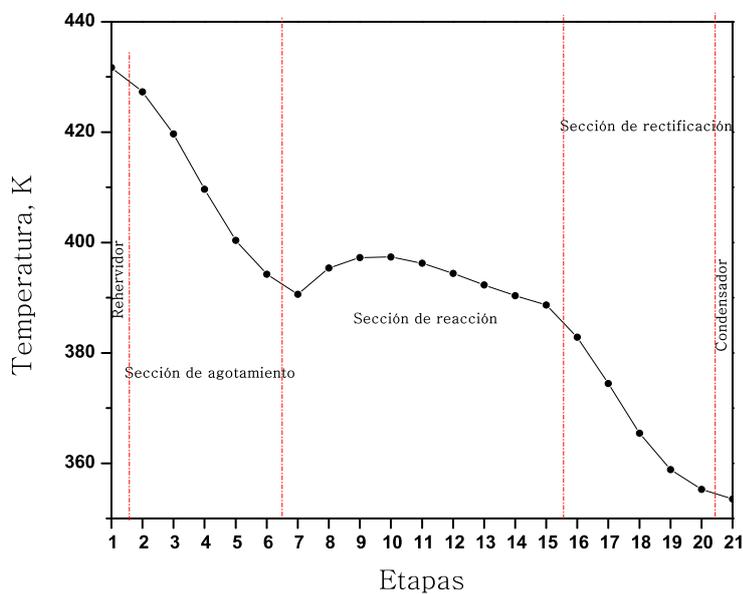


Figura 4.15: Perfil de temperatura en estado estacionario por etapas en la CRMI.

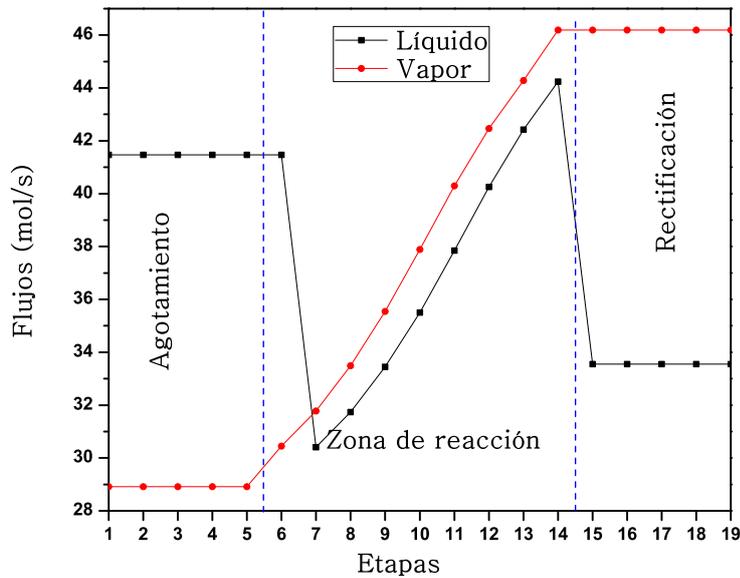


Figura 4.16: Perfil de flujos de líquido y vapor en estado estacionario por etapas en la CMRI.

a disminuir en las últimas etapas; en la zona de rectificación la temperatura disminuye hasta llegar a la temperatura del producto C que ya es casi puro.

Los flujos de vapor y líquido presentan un comportamiento interesante para la zona de reacción (Figura 4.16). Tanto en las etapas de rectificación como en las de agotamiento los flujos de vapor y líquido son constantes, más no iguales.

En la Figura 4.17 se muestran los resultados para la composición de los cuatro compuestos en todas las etapas de la columna. Para el compuesto A , en la zona de agotamiento hay un incremento en la composición, en las etapas de reacción al contrario se consume casi todo en la última (etapa 15), en la zona de rectificación casi no varía. La composición del compuesto B se mantiene casi constante a lo largo de las etapas de agotamiento, se incrementa considerablemente en la zona de reacción pero en las etapas de rectificación disminuye, hasta casi no encontrarse en el condensador. El producto de reacción C , el compuesto más ligero se encuentra en pequeña proporción en las etapas de agotamiento, en la zona de reacción hay un incremento significativo y a lo largo de las etapas de rectificación se va concentrando hasta encontrarse cercano a la pureza en el

condensador. El otro producto de reacción, D , el compuesto más pesado se encuentra en mayor proporción en el rehervidor, la proporción disminuye en las etapas de agotamiento así como en las etapas de reacción, la fracción mol de éste en el condensador es insignificante.

En las Figuras 4.18 y 4.19 se presentan diagramas de bifurcación para variables que pueden ocasionar la aparición de estados estacionarios, en este caso, el flujo de alimentación y el calor de reacción, manteniendo constante en el primer caso el calor suministrado al rehervidor y en el segundo, el flujo de alimentación.

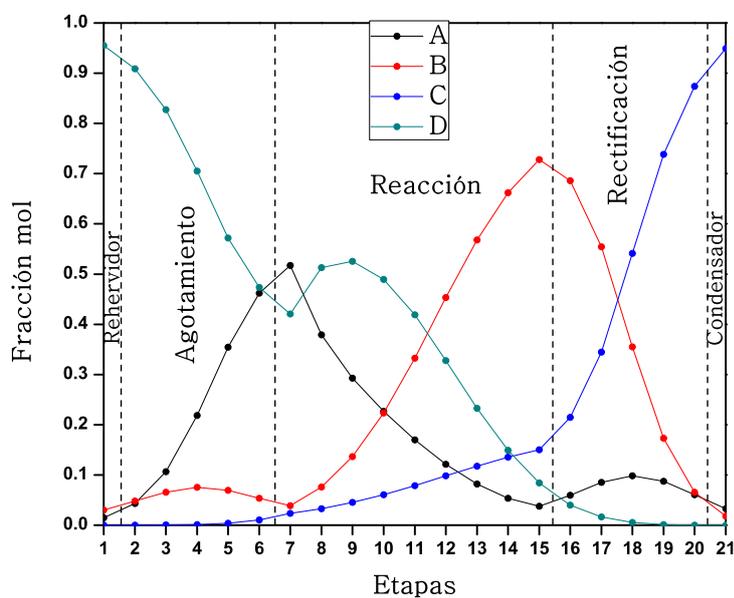


Figura 4.17: Perfil de composiciones en la fase líquida en estado estacionario por etapas en la CMRI

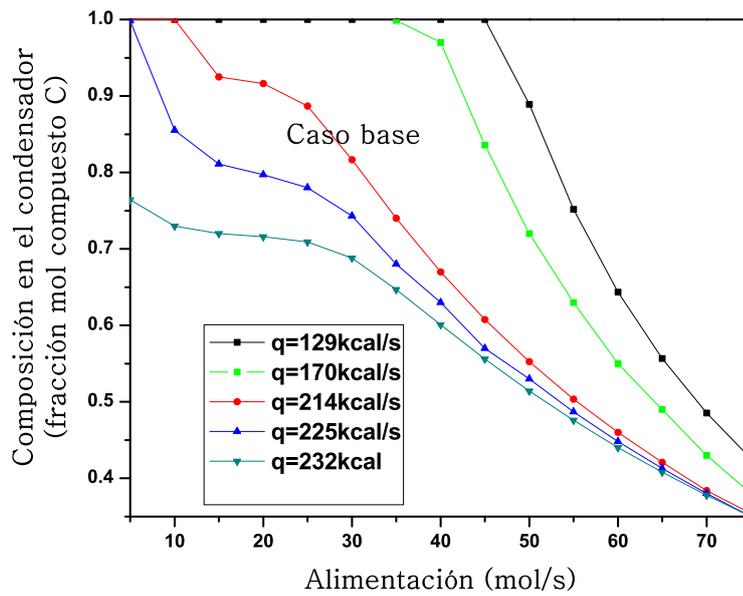


Figura 4.18: Composición del producto C en el condensador variando el flujo de alimentación para diferente calor suministrado en la CMRI.

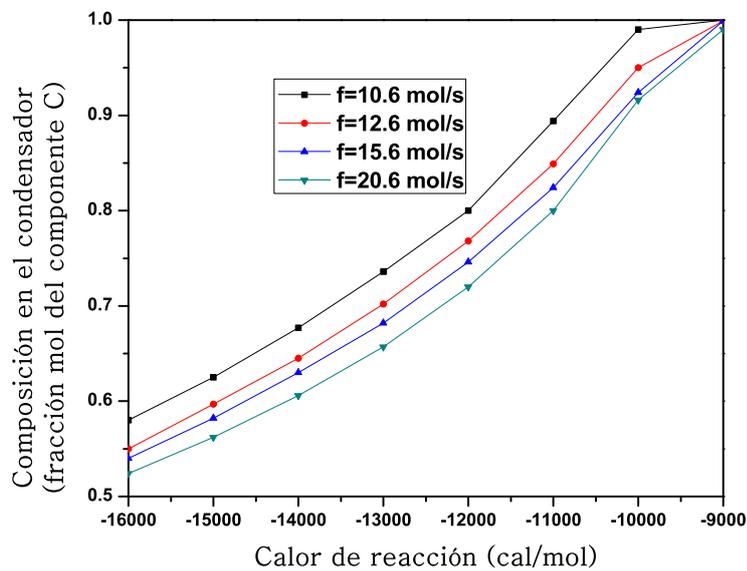


Figura 4.19: Composición del producto C en el condensador variando el calor de reacción para diferente flujo de alimentación en la CMRI.

4.3. Discusión de resultados

Los resultados de la sección anterior muestran el comportamiento dinámico y en estado estacionario de una columna de destilación reactiva multicomponente ideal dividida en tres secciones: sección de agotamiento, sección de reacción y sección de rectificación. En la sección de reacción se produce una reacción exotérmica reversible de la forma $A + B \leftrightarrow C + D$. Se presentan los resultados dinámicos para la composición del producto C en el condensador, así como para la temperatura. También se muestran los perfiles en estado estacionario para la temperatura, la composición, los flujos de líquido y vapor en las diferentes etapas.

Para las condiciones iniciales establecidas se hace la simulación del sistema obteniéndose los diferentes diagramas que representan el comportamiento de las variables. El modelo descrito aquí no toma en cuenta el efecto de los fenómenos internos de la columna (por ejemplo, caídas de presión, inundación o escurrimiento de las etapas) o la transferencia de masa.

Los productos de reacción presentan una pureza casi del 100 % tanto en el rehervidor como en el condensador para el compuesto menos y más volátil, respectivamente.

Las gráficas que muestran los resultados dinámicos para la composición del compuesto C en el condensador presentan un comportamiento suave, es decir, no se presentan cambios abruptos en el tiempo en que se llega al estado estacionario. Se pueden distinguir tres regiones en las cuales ocurren cambios importantes, la primera es la más importante, ya que es donde se marca la tendencia que siguen los valores a medida que tienden al estado estacionario.

En el rehervidor ocurre algo similar sólo que para el compuesto D . La temperatura también está de acuerdo con lo esperado, es decir, el rehervidor se encuentra a mayor temperatura debido a que ahí se suministra calor para evaporar la mezcla y, en el condensador se tiene la menor temperatura debido a la condensación.

En la fase líquida, los flujos en las etapas de la sección de agotamiento tienen un valor menor que en la zona de rectificación y son constantes, esto debido a que hay una alimentación en la zona donde inicia la sección de agotamiento; para la zona de

reacción, existe un flujo de alimentación que entra en la última etapa, a medida que va descendiendo el flujo se va consumiendo parte del reactivo, el producto pasa a la fase vapor, por lo tanto el flujo disminuye a medida que baja las etapas de reacción.

Para los flujos de vapor ocurre lo contrario, en la zona de rectificación se encuentra el mayor flujo, a diferencia de los flujos de líquido, el incremento del flujo de vapor a medida que se sube las etapas es gradual. El incremento del flujo de vapor se debe al calor que produce la reacción, el cual contribuye a vaporizar parte del líquido. La diferencia entre los valores de flujos de líquido y vapor no son muy significativos.

En la Figura 4.18 se muestra el efecto sobre la composición del componente C en el condensador al variar el flujo de alimentación manteniendo constante la cantidad de calor suministrado.

Se puede observar que para alimentaciones pequeñas y grandes cantidades de calor, la composición es menor que para valores de calor pequeños, de hecho, con respecto al valor anterior hay una diferencia significativa. Por otra parte, para valores del calor suministrado pequeños y grandes cantidades de alimentación la composición disminuye considerablemente, en algunos casos por debajo de 0.5. Para valores pequeños del flujo de alimentación y calor suministrado prácticamente se obtiene puro el componente C .

Lo anterior tiene importantes implicaciones para la operación de la columna, ya que un alto flujo de alimentación puede provocar la inundación de las etapas, independientemente de la cantidad de calor suministrado.

A diferencia de la columna binaria donde se observa una operación anormal debido a que pequeños cambios en el flujo de alimentación provocan grandes cambios en la composición, en esta columna no se presenta tal comportamiento. A pesar de que el sistema considerado en la columna binaria es mucho más simple, para condiciones específicas su comportamiento es muy variable.

Lo anterior puede ser debido al número de componentes que están en juego, esto quiere decir que en la columna binaria sólo hay dos compuestos, uno más volátil que el otro y con puntos de ebullición muy separados. En la columna multicomponente existen cuatro compuestos, sus puntos de ebullición no están tan separados, lo cual quiere decir que se pueden evaporar simultáneamente para específicas condiciones de calor y alimentación.

El caso base es el punto de referencia, ya que dentro de esos valores están los que se tomaron para la simulación en estado dinámico.

Con respecto a cómo varía la composición si se modifica el calor de reacción se presentan los resultados de la simulación en la Figura 4.19, se puede observar que grandes calores de reacción provocan que la composición disminuya, esto puede ser debido a que es una reacción altamente exotérmica la cual genera grandes cantidades de calor que provoca que se vaporicen también los otros compuestos disminuyendo la fracción mol del producto deseado. Esto sucede para diferentes valores de alimentación a la columna. Por otra parte, para valores pequeños del calor de reacción y alimentación se obtienen fracciones mol cercanas a 1.0 del producto deseado.

Los elevados calores de reacción pueden provocar que se vaporice no sólo el compuesto mas volátil sino también los compuestos que están tienen un punto de ebullición cercano a éste. Si el calor es muy grande puede ocasionar una mala operación debido a que puede haber sequía de las etapas.

CAPÍTULO 5

CONTROL DE LOS PROCESOS DE SEPARACIÓN-REACCIÓN

La operación de las columnas de destilación reactiva ha recibido creciente interés en la literatura debido a los descubrimientos de múltiples estados estacionarios en el comportamiento de este tipo de sistemas.

El objetivo de la operación y control de los procesos de separación-reacción, en este caso la destilación reactiva, es llevar a cabo las especificaciones deseadas del producto y la eficiencia de la operación a pesar de la inexactitud de la información usada en el diseño, cambios en las propiedades de los componentes en la alimentación, degradación del equipo y perturbaciones externas.

El principal objetivo del control, ya sea manual o automático es mantener el cambio de variabilidad en los alrededores. Por ejemplo, para mantener la temperatura de una corriente constante, es necesario variar el flujo de calor suministrado al rehervidor.

Un principio estándar empleado cuando se crean estructuras de control es localizar perturbaciones donde sea posible. Esto significa que una desviación de la variable de su valor deseado en una parte del proceso se compensa mediante mediciones locales tomadas con la intención de que las salidas del proceso se mantengan constantes. Por lo tanto, las variaciones no deben propagarse a otras partes del sistema, y el tiempo de retraso entre la medida de una variación y el efecto de la variable manipulada se debe mantener

lo más pequeño posible, permitiendo un rápido control.

La integración de los procesos por una parte requieren del uso de un control más preciso, debido a que requiere una conjunción precisa de diferentes efectos, por ejemplo., la cinética de la reacción y la transferencia de masa.

La literatura sobre control en destilación reactiva puede ser clasificada en general en control PI tradicional (*Al-Arfaj y Luyben, 2000; Huang y col., 2006*) y modelos avanzados de control (*Sneesby y col., 1999; Vora y Daoutidis, 2001; Gruner y col., 2003*). En aplicaciones prácticas, los lazos basados en el control tradicional PI siguen siendo preferidos debido a la simplicidad de su estructura de diseño.

El procedimiento de diseño de la estructura de control consiste en la obtención de la sensibilidad de las diferentes salidas con respecto a las entradas disponibles para llevar a cabo los propósitos de control.

Para una columna de destilación, las salidas (potenciales variables controlables) son la temperatura o composición de las etapas y las entradas (variables que se pueden manipular) son los flujos de alimentación, la carga térmica del rehedidor y la razón o flujo de reflujo.

El conjunto de variables de salida puede ser agrandado para incluir pseudo salidas, que son una combinación de dos o más salidas, por ejemplo: una combinación lineal de la temperatura de las etapas. Hay dos tareas básicas de regulación que deben ser llevadas a cabo para un control efectivo de la columna. El primero es ajustar los flujos internos de la columna de tal manera que la separación se lleve a cabo. La segunda es mantener el balance estequiométrico de la alimentación, cualquier exceso de un reactivo puede causar contaminación de la corriente de producto.

5.1. Conceptos básicos de control

Es necesario definir algunos términos que se usan en el campo de control de procesos. El primer término es variable controlada, ésta es la variable que se debe mantener o controlar dentro de algún valor deseado o de referencia. El segundo término es punto de control, el valor que se desea tenga la variable controlada. La variable manipulada es la variable que se utiliza para mantener a la variable controlada en el punto de control. Finalmente, cualquier variable que ocasiona que la variable de control se desvíe del punto de control se define como perturbación.

El objetivo del sistema de control automático de procesos es utilizar la variable manipulada para mantener a la variable controlada en el punto de control o referencia a pesar de las perturbaciones.

Para lograr este objetivo se debe diseñar e implementar un sistema de control. En todo sistema de control se encuentran cuatro componentes básicos, los cuales son:

Sensor, que también se conoce como elemento primario.

Transmisor, el cual se conoce como elemento secundario.

Controlador, que es el cerebro del sistema de control.

Elemento final de control, frecuentemente se trata de una válvula de control aunque no siempre.

El esquema de control que se muestra a continuación se conoce como *feedback* (control retroalimentado), también se llama circuito de control por retroalimentación. La ventaja del control retroalimentado consiste en que es una técnica muy simple que compensa todas las perturbaciones. Cualquier perturbación puede afectar a la variable controlada, cuando ésta se desvía del punto control, el controlador cambia su salida para que la variable regrese al punto de control. El circuito de control no detecta qué tipo de perturbación entra al proceso, únicamente trata de mantener la variable controlada en el punto de control y de esta manera compensar cualquier perturbación. La desventaja del control por retroalimentación estriba en que únicamente puede compensar la perturbación hasta

que la variable controlada se ha desviado del punto de control, esto es, la perturbación se debe propagar por todo el proceso antes de que la pueda compensar el control por retroalimentación (*Smith y Corripio, 1991*).

El control por retroalimentación es la estrategia de control más común en las industrias de procesos. Una vez que se ha elegido el esquema de control se debe elegir el tipo de controlador a emplear y el conjunto de parámetros para ser ajustado al proceso.

La mayoría de procesos en industrias químicas pueden ser satisfactoriamente controlados empleando controladores de retroalimentación proporcionales (P) ó proporcionales-integrales (PI). *Luyben (1990, 2002)* ha listado algunas configuraciones predeterminadas para lazos de control de flujo, nivel, presión y temperatura, los cuales representan buenos valores iniciales para la configuración del controlador.

La siguiente Figura muestra un esquema de un lazo de control retroalimentado. Los símbolos, $r, Y, y e$ representan el punto de referencia, la variable controlada y el error, respectivamente. La perturbación (d) entra a la unidad de proceso; la variable manipulada es denotada por U .

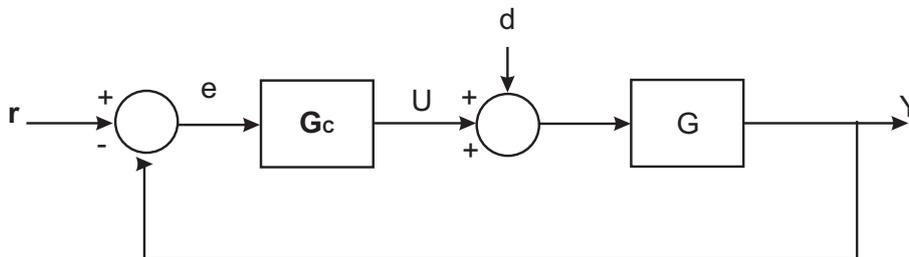


Figura 5.1: Diagrama de bloques para el control retroalimentado

Existen muchos controladores diferentes, pero el control retroalimentado más ampliamente usado utiliza una definición proporcional-integral (PI).

Existen muchas variaciones, pero un controlador PI tiene la siguiente estructura:

$$u(t) = u_{nom} + K_c(e(t)) + K_i \int_0^t (e(t)) dt \quad (5.1)$$

Donde:

$$e(t) = (x_{ref} - x(t)) \quad (5.2)$$

$$K_c = \left[\frac{\tau}{K_p \tau_c} \right] \text{ y } K_i = \left[\frac{K_c}{\tau_i} \right] \quad (5.3)$$

$u(t)$ es la variable que vamos a manipular para controlar a $x(t)$. u_{nom} es el valor nominal de la variable manipulada. El término $K_c e(t)$ proporciona una acción de control proporcional al error. x_{ref} es el *punto de referencia* de la variable a controlar.

K_p es la ganancia del proceso en estado estacionario, τ el tiempo característico del proceso, τ_i el tiempo integral.

El término integral ajusta la salida del controlador en forma continua hasta que el error llega a cero.

Para nuestro caso, $u(t)$ es la relación de reflujo, la variable a controlar es la composición del más volátil en el condensador.

Al aplicar la transformada de Laplace a la ecuación (5.1), llegamos a:

$$u(s) = \left[K_c + \frac{K_i}{s} \right] e(s) \quad (5.4)$$

El término entre corchetes se denomina función de transferencia y la salida se calcula siempre como el producto de la función de transferencia por la entrada. Una tarea importante es definir la forma del controlador (por ejemplo PI) y elegir valores apropiados para las constantes del controlador. La ventaja del controlador PI es su simplicidad.

El proceso de seleccionar los parámetros del controlador que cumplan con las especificaciones de desempeño se conoce como sintonización del controlador. *Ziegler y Nichols (1942)* sugirieron reglas para sintonización de controladores (lo cual significa establecer valores para K_p, τ , etc) con base en las respuestas escalón experimentales o basadas en el valor de K_p que se produce en la estabilidad marginal cuando sólo se usa la acción del controlador proporcional (*Ogata, 1998*).

El primer método, la respuesta de la planta a una entrada escalón se obtiene de manera experimental. Si la planta no contiene integradores ni polos dominantes complejos conjugados, la curva de respuesta puede tener forma de S como se observa en la Figura 5.2, tales curvas de respuesta se generan experimentalmente o a partir de una simulación dinámica del proceso.

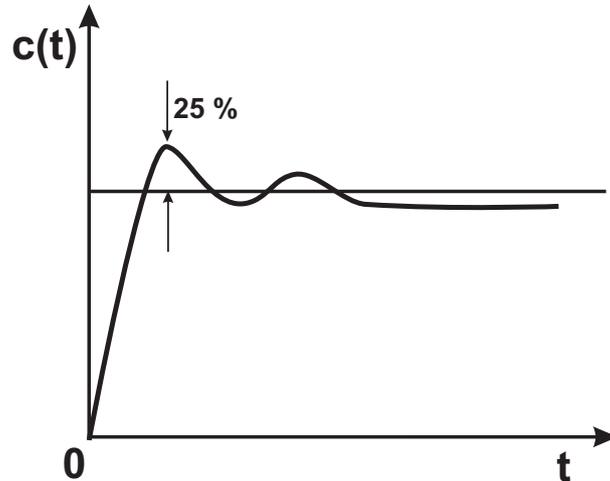


Figura 5.2: Ejemplo de una curva de respuesta a una entrada escalón para un proceso que muestre un sobrepaso de 25 %

La curva S se caracteriza por dos parámetros: el tiempo de retardo y la constante de tiempo

5.2. Resultados del control de la columna reactiva binaria ideal

La completa realización de los beneficios económicos se basa en el sistema de control robusto de los procesos que mantiene la pureza de composición y conversión para grandes perturbaciones, tales como cambios en la composición de la alimentación. El acoplamiento de reacción y separación en una misma columna reduce el número de válvulas disponibles para el control (*Engell y Fernholz, 2003*).

La Figura 5.3 muestra el esquema de control empleado en este estudio.

En la siguiente sección se documenta una serie de simulaciones que se llevaron a cabo para examinar el esfuerzo de control asumiendo que ha sido sintonizado para proveer igual desempeño que cuando se implemente en un controlador digital.

En las siguientes gráficas se muestra la respuesta a perturbaciones para las variables que pueden ser controladas, tal como la temperatura de las etapas o la composición. Las perturbaciones se hacen sobre las variables: carga térmica y relación de reflujo.

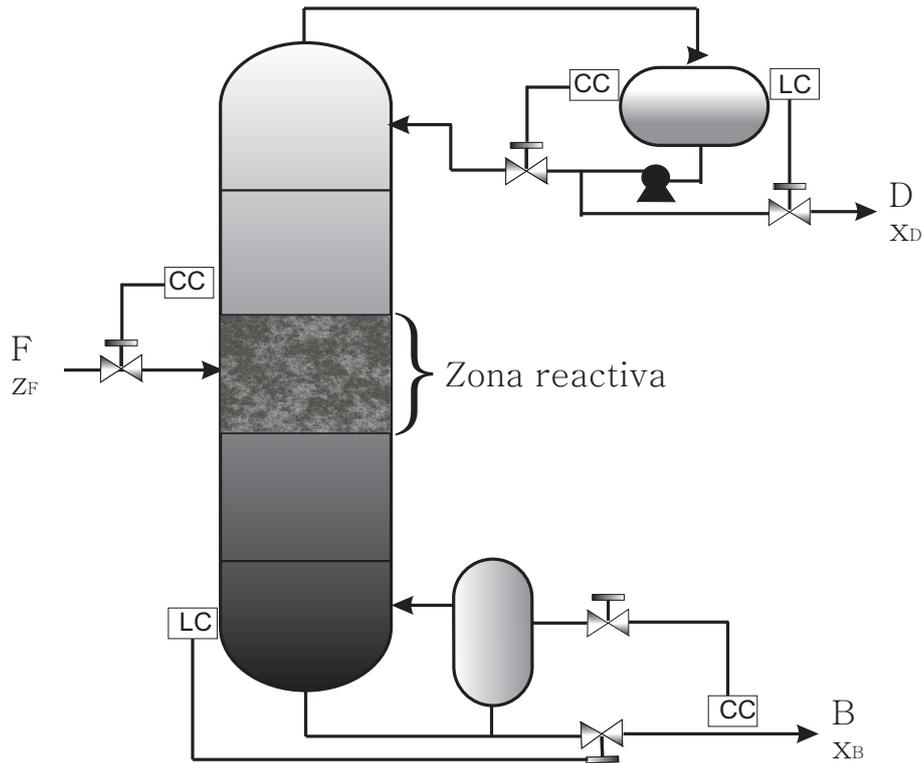


Figura 5.3: Esquema de control para la columna de destilación binaria (CCB)

En la Figura 5.4 se observa la respuesta de la composición a la perturbación en la carga térmica del rehervidor, la cual se incrementó un 50 % con respecto al valor nominal ($30 \times 10^6 W$). Se dejó correr la simulación y una vez que alcanzó el estado estacionario (1000 s) se introdujo la perturbación. El efecto inmediato es en el rehervidor, en el cual, la composición del producto aumenta debido a que una mayor cantidad de calor ocasiona que se vaporice el compuesto más volátil. A partir de la primera etapa la perturbación se va amortiguando, casi hasta desaparecer en el condensador. A diferencia del rehervidor, donde la concentración aumenta, en la etapa de reacción y en las de rectificación sucede lo contrario, aunque la variación no es significativa, hay una disminución en la composición.

El efecto de la perturbación sobre la temperatura es similar al comportamiento para la composición, debido a que están relacionadas, al haber una mayor composición del producto la temperatura aumenta (ver Figura 5.3). Inmediatamente después de la perturbación, en menos de 200 s se alcanza nuevamente otro estado estacionario.

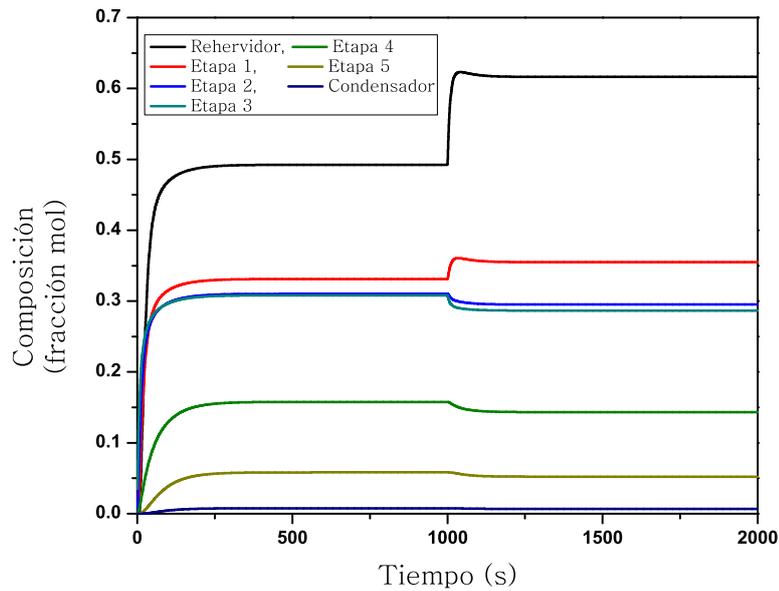


Figura 5.4: Efecto de la perturbación en el calor sobre la composición para el CCB

Debido a que la cantidad de vapor aumenta en las etapas por la adición de calor, la concentración del compuesto más volátil aumenta tanto en la fase líquida como en la fase vapor. En la etapa reactiva, la reacción se lleva a cabo en fase líquida, por lo tanto no se observa un incremento en la composición del producto.

En las Figuras 5.4 y 5.5 se observa el comportamiento dinámico de la composición y la temperatura una vez que se ha perturbado la carga térmica. A la curva obtenida se le realizó un ajuste a una función exponencial, ya que es la mejor función que predice el comportamiento de la variable una vez que se realizó la perturbación, esto para conocer los parámetros que son necesarios para el control, por ejemplo: el tiempo característico del proceso.

En la Figura 5.7 se muestra el resultado del ajuste con una función exponencial a la perturbación en la composición, en el cual es importante señalar el valor del tiempo característico $\tau_c = 10.77$, los demás parámetros para el control se calcularon mediante las relaciones dadas en la sección anterior.

En el presente trabajo se utilizó control PI lineal para mantener la composición del compuesto más volátil en el condensador dentro de las especificaciones a pesar de las

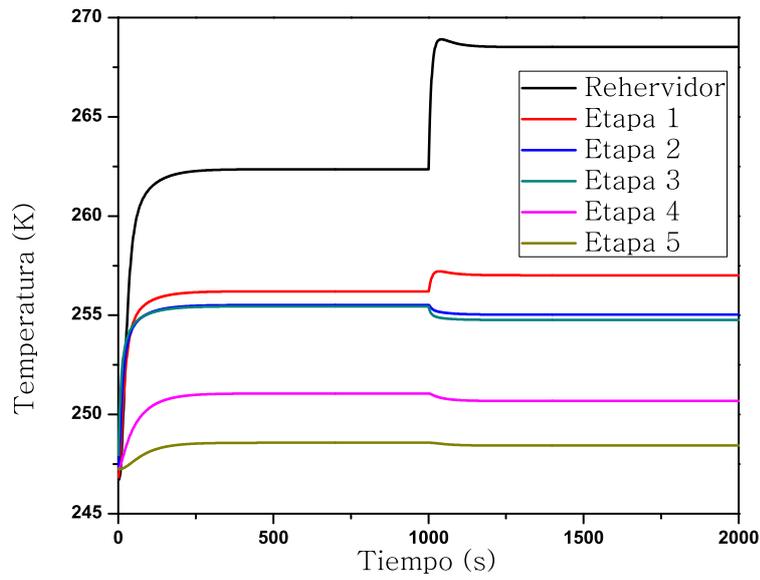


Figura 5.5: Efecto de la perturbación en el calor sobre la temperatura para el CCB.

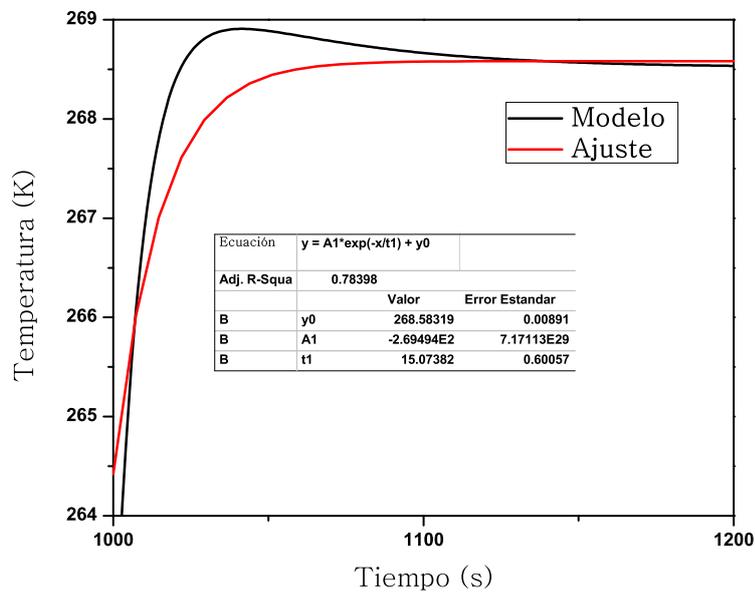


Figura 5.6: Efecto de la perturbación en la temperatura para el CCB.

perturbaciones externas que se puedan presentar.

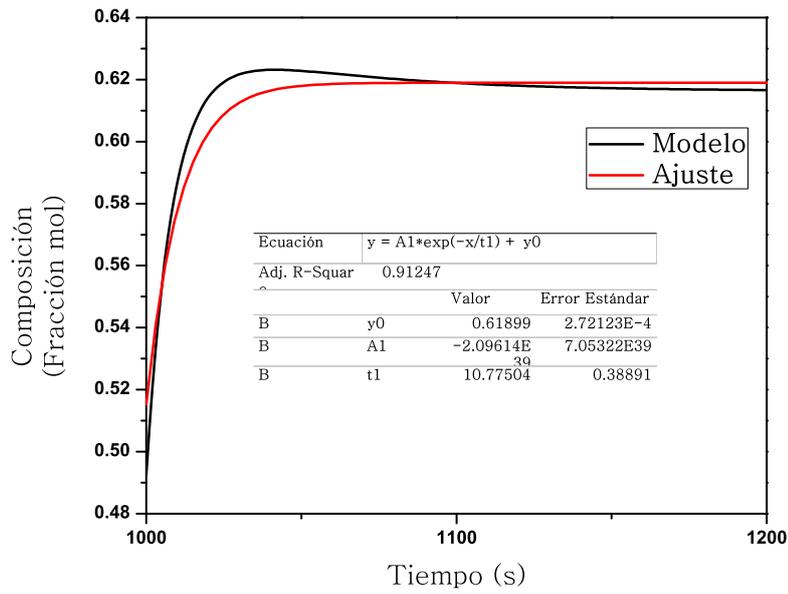


Figura 5.7: Parámetros de control para el CCB

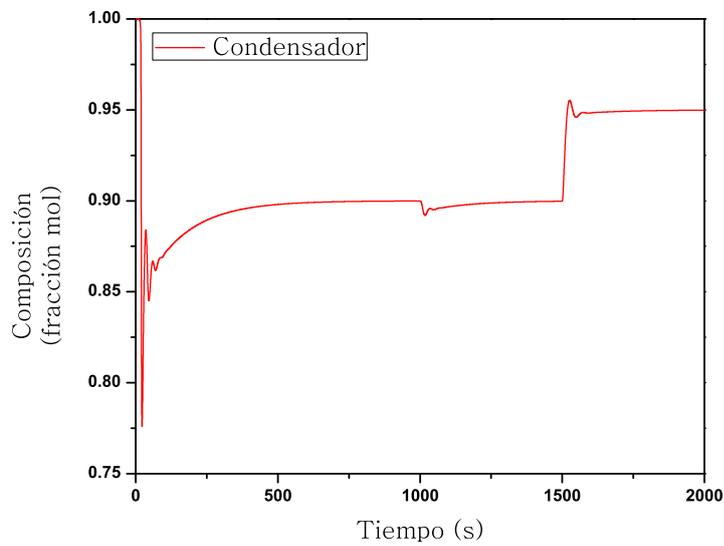


Figura 5.8: Control de la composición en el condensador para el compuesto más volátil. Se prueban dos *puntos de referencia* y una perturbación de 20% en la composición de la alimentación para el CCB

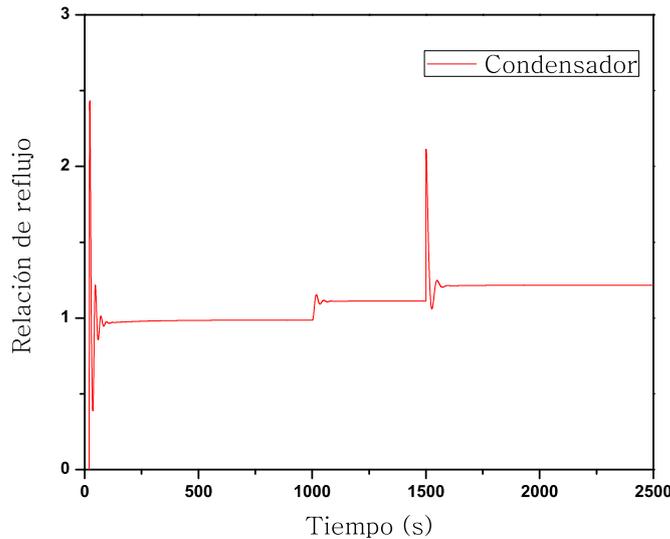


Figura 5.9: Variación de la relación de reflujo para la perturbación en 20% en la composición de la alimentación para el CCB.

En la Figura 5.8 se muestra el control de la columna para dos *puntos de referencia* diferentes y una perturbación en la composición de la alimentación. Al inicio de la operación el *punto de referencia* de la composición se fija en 0.9 fracción mol, una vez que se estabiliza se perturba la composición en la alimentación, se disminuye un 20% su valor, es decir, ahora la composición del flujo de la alimentación contiene también producto. La respuesta del controlador a la perturbación es muy rápida, no se ve afectada la composición del más volátil en el rehervidor. Posteriormente, se estabiliza de nuevo la composición y se cambia el *punto de referencia*, ahora es de 0.95 en fracción mol, la respuesta a la perturbación es inmediata, no se presentan oscilaciones.

El comportamiento dinámico de la respuesta de la variable manipulada (relación de reflujo) se presenta en la Figura 5.9. En la Figura 5.10 se presenta otra simulación para el control de la composición, en este caso se inicia con un *punto de referencia* de 0.95 fracción mol, una vez que se estabiliza se cambia por un *punto de referencia* de 0.9. Para los dos casos considerados el tiempo de respuesta es corto y hay leves oscilaciones que se amortiguan rápido para llegar al estado estable de operación. En la gráfica 5.11 se presenta la respuesta de la variable manipulada para el segundo caso.

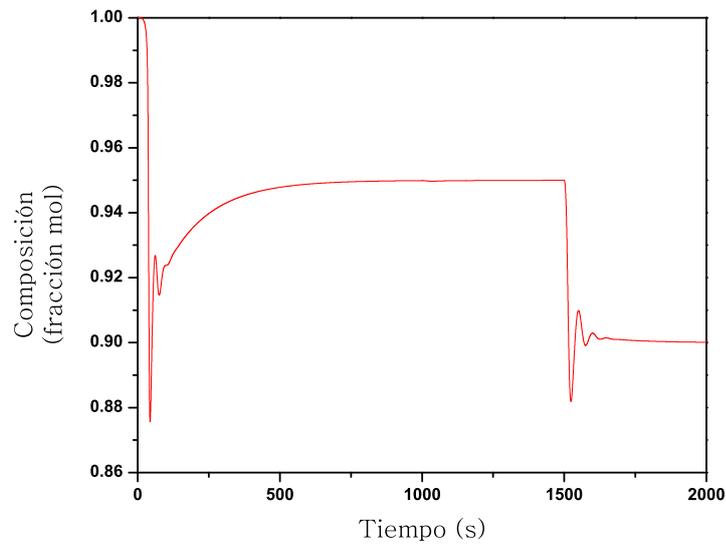


Figura 5.10: Control de la composición en el condensador para el compuesto más volátil para un cambio en el *punto de referencia* de 0.95 a 0.9 para el CCB

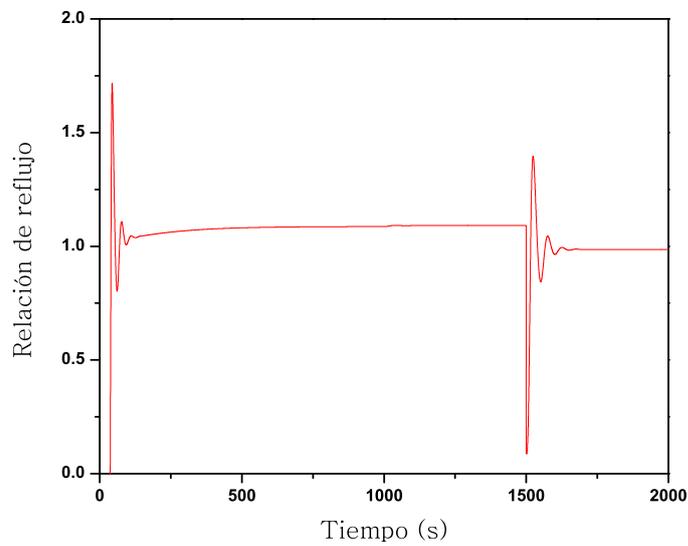


Figura 5.11: Variación de la relación de reflujo para el cambio de *punto de referencia* de 0.95 a 0.9 para el CCB

5.3. Resultados del control de la columna reactiva multicomponente ideal

Este trabajo aborda el problema de control de la columna de reacción multicomponente ideal, se pueden evitar algunos problemas si se simplifican los modelos, dejando las características más importantes. En este caso una suposición importante es la que implica las relaciones que se dan entre los compuestos en el seno del líquido y en el vapor, es decir, las interacciones a nivel molecular entre los distintos componentes en la mezcla. Dichas interacciones se miden con los coeficientes de actividad y fugacidad para la fase líquida y vapor, respectivamente. Las expresiones matemáticas para dichos parámetros en muchos sistemas son muy complicadas, involucrando relaciones no lineales, por lo tanto el nivel de no idealidad aumenta considerablemente. En algunas ocasiones las expresiones para las cinéticas de las reacciones también involucran dichos parámetros, por lo tanto, la contribución a la no idealidad aumenta.

Se implementó un controlador PI para mantener la composición del compuesto C en el condensador manipulando el reflujo. La presión de la columna se mantiene constante, es una razonable suposición debido a que la dinámica de la presión es mucho más rápida que la dinámica de la temperatura en las etapas.

En muchas aplicaciones prácticas puede ser necesario usar medidas de temperatura en lugar de mediciones de composición. Sin embargo, en este estudio suponemos que podemos medir cualquier composición.

Bajo ese esquema también se hacen las siguientes suposiciones:

- a) La presión se controla mediante la remoción de calor en el condensador
- b) El nivel en el rehervidor está controlado mediante la manipulación de los flujos de salida del mismo
- c) La concentración del reactivo A en la etapa de alimentación se mide y controla mediante la manipulación del flujo de alimentación

En la elección de los lazos anteriores hay algunos inconvenientes, principalmente en el último, ya que requiere un analizador de composición para mantener monitoreado A en el sistema. En las corrientes de producto se encuentran pequeñas cantidades de reactivos.

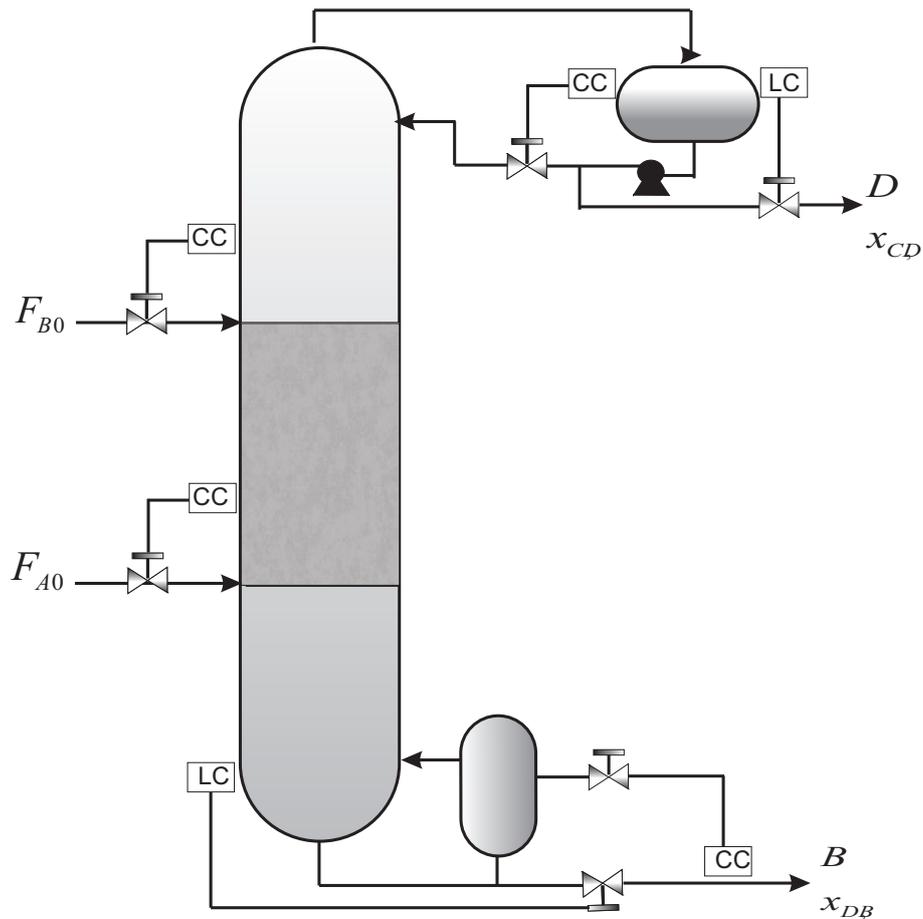


Figura 5.12: Esquema de control para la columna multicomponente ideal (CCM).

De acuerdo con la estequiometría, se requiere exactamente de 1 *mol* de *A* por cada *mol* de *B* alimentado. Por lo tanto, alguna información de retroalimentación acerca del contenido de los reactivos dentro del sistema se puede requerir para un mejor sistema de control (Luyben y col., 1999).

Al igual que lo que se hizo para el control de la columna binaria, en este sistema se introdujeron perturbaciones para ver la respuesta de las variables que nos interesan. En este caso, la composición de *C* en el rehervidor manipulando el reflujo. Se determinaron los parámetros necesarios para llevar a cabo el control. Diversas simulaciones se hicieron variando el valor de la ganancia para ver la respuesta de la variable controlada y manipulada de acuerdo a las perturbaciones, sobretodo en el flujo de alimentación así como cambios en el *punto de referencia*.

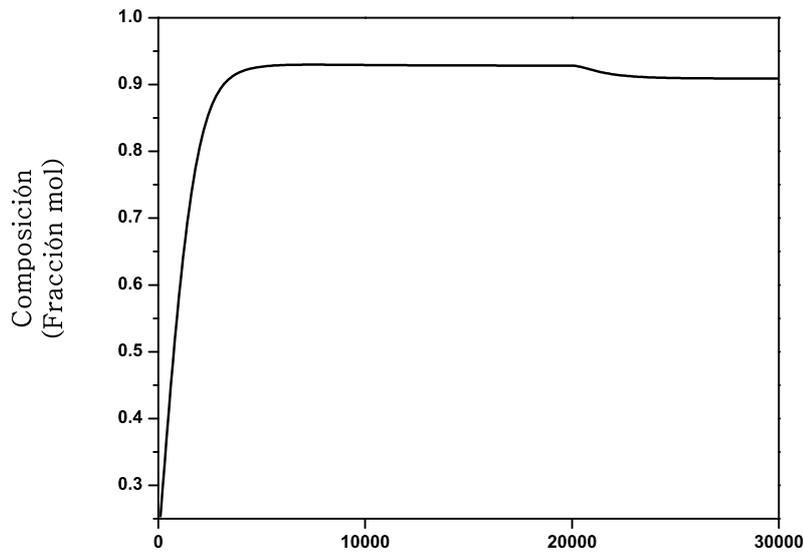


Figura 5.13: Control de la composición $k_c = 10$ para el CCM.

En la Figura 5.13 se presenta la respuesta de la variable controlada para un valor de $k_c = 10$, para un valor pequeño de la ganancia proporcional no se observa una respuesta favorable al control, ya que en el cambio de *setpoint* la diferencia entre el anterior y el nuevo no corresponde con la establecida.

La respuesta de la variable manipulada (reflujo) se presenta en la Figura 5.14, el cambio en el *punto de referencia* ajusta el reflujo para el valor al cual se modifica la composición. El cambio de *punto de referencia* no ocasiona oscilaciones a medida que el reflujo alcanza el nuevo estado estacionario. La diferencia entre el valor nuevo y el anterior no es muy significativa, es menor a 1 mol/s .

Para un valor de la ganancia proporcional de $k_c = 50$, se presenta en la Figura 5.15 la respuesta de la variable controlada y en la Figura 5.16 la respuesta de la variable manipulada.

Los casos para valores de ganancia más grande se presentan en las siguientes figuras.

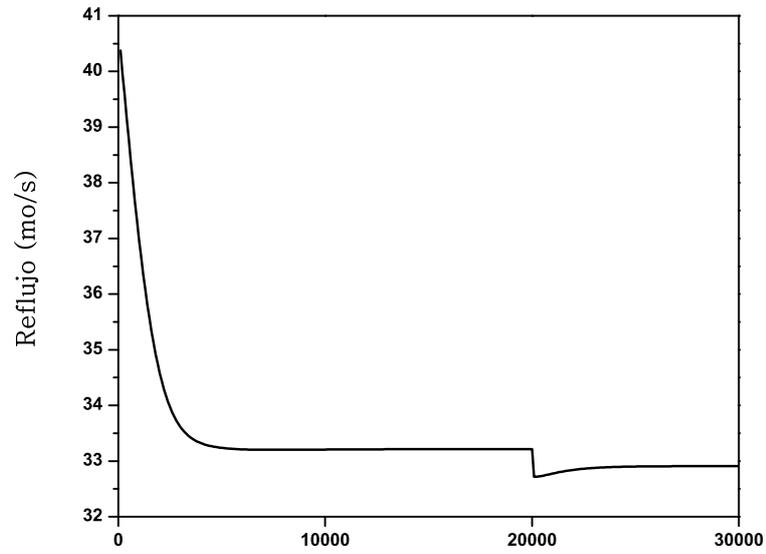


Figura 5.14: Respuesta de la variable manipulada $k_c = 10$ para el CCM.

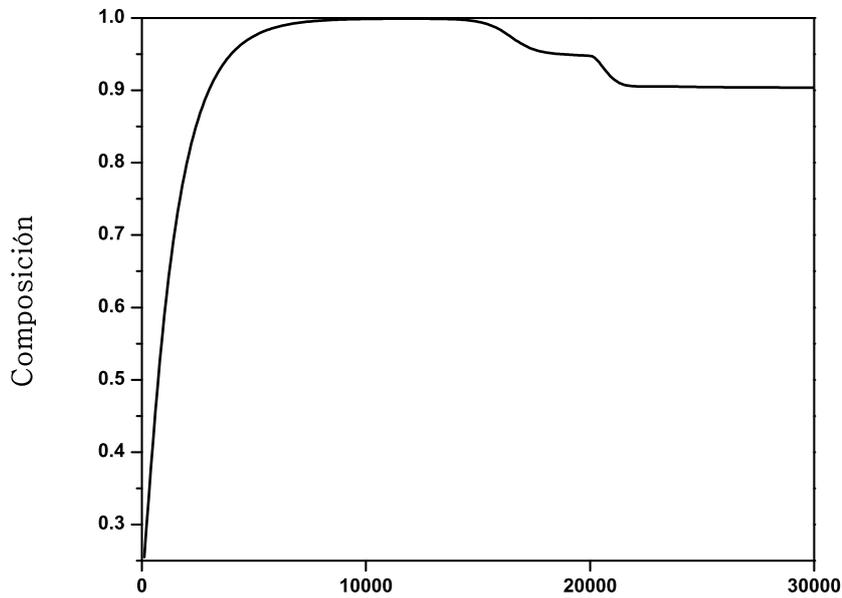


Figura 5.15: Respuesta de la variable controlada $k_c = 50$ para el CCM.

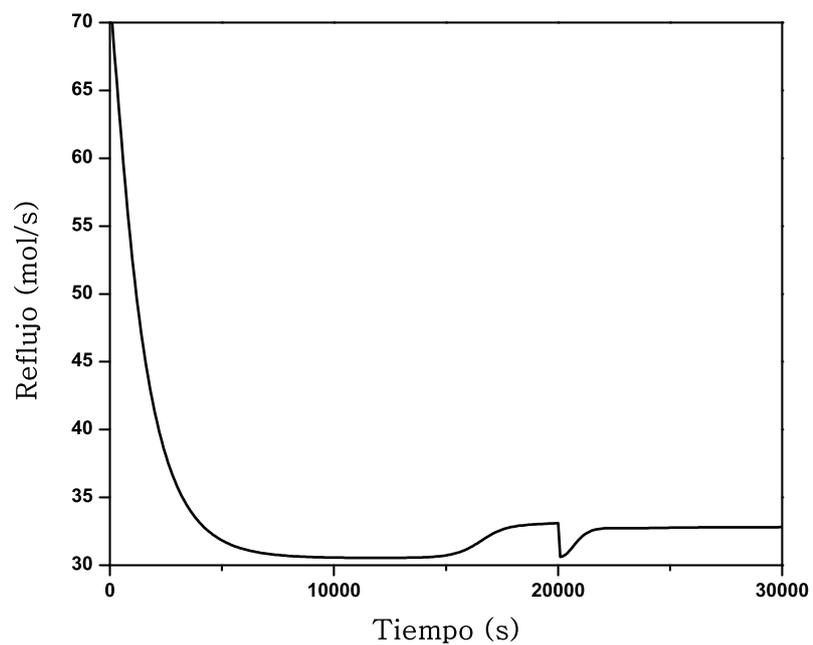


Figura 5.16: Respuesta de la variable manipulada $k_c = 50$ para el CCM.

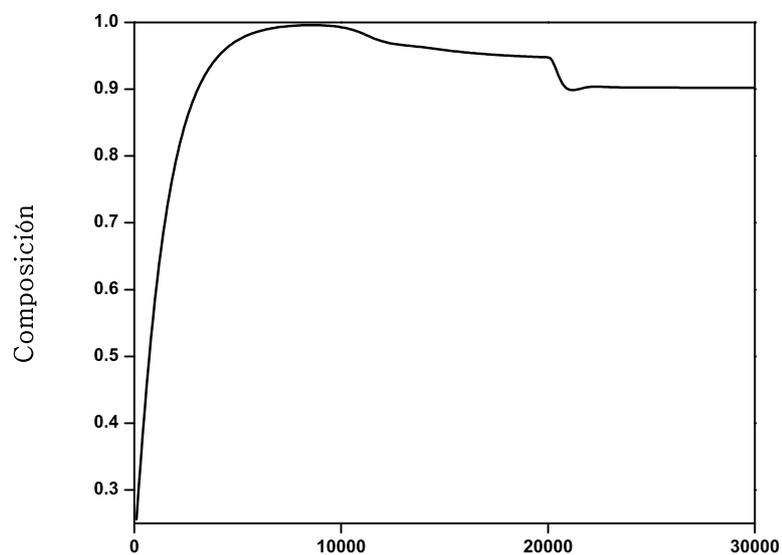


Figura 5.17: Respuesta de la variable controlada $k_c = 100$ para el CCM.

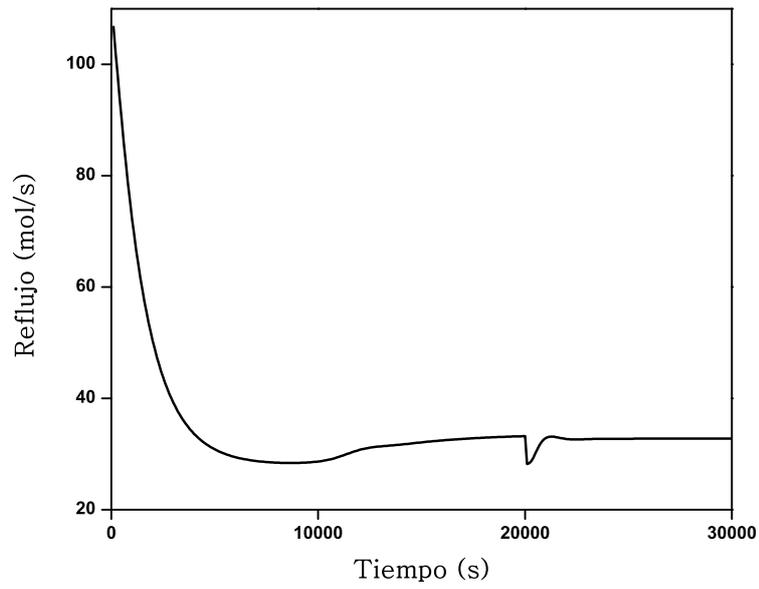


Figura 5.18: Respuesta de la variable manipulada $k_c = 100$ para el CCM.

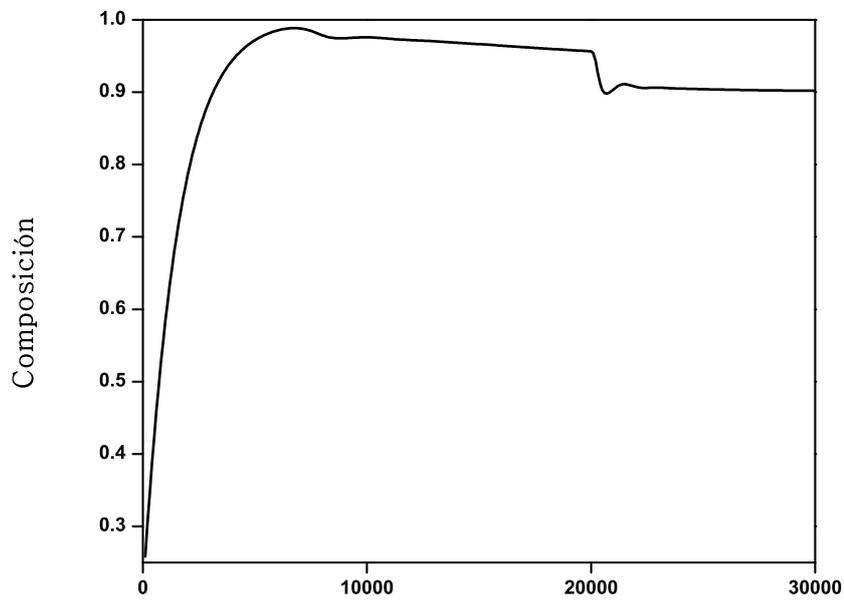


Figura 5.19: Respuesta de la variable controlada $k_c = 200$ para el CCM.

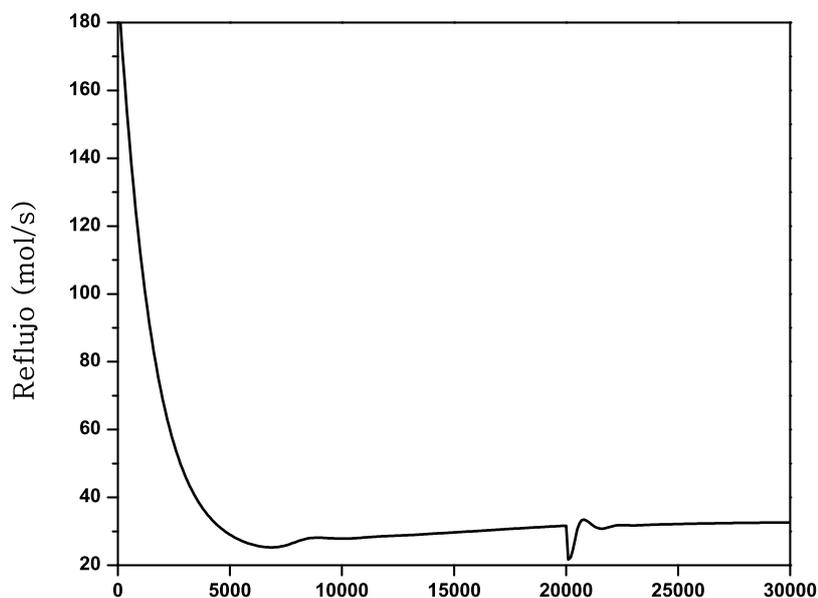


Figura 5.20: Respuesta de la variable manipulada $k_c = 200$ para el CCM.

5.4. Discusión de resultados

La columna de destilación reactiva actúa como una planta completa para llevar a cabo tanto la separación como la reacción química para obtener productos de alta pureza. A diferencia de los procesos convencionales, el reciclado de los reactivos es a través de recirculaciones internas.

La principal tarea del controlador PI es rechazar el efecto de las perturbaciones y mantener la variable controlada en el *setpoint*, de tal forma que se mantenga la magnitud del error tan pequeño como sea posible.

El objetivo de control para este estudio fue regular la pureza del compuesto más volátil del destilado manipulando la relación de reflujo, tanto para la columna binaria como la multicomponente. Para ciertas condiciones iniciales se determinaron los parámetros de control introduciendo perturbaciones al proceso se vió la respuesta de las variables involucradas. Una vez determinados los parámetros se hicieron simulaciones para ver su funcionamiento. Los resultados se presentaron en la sección anterior mostrando gráficos

para la respuesta de la variable controlada y la manipulada.

De los resultados de la columna binaria se puede comentar lo siguiente:

En la Figura 5.8 se presenta la respuesta de la variable controlada a dos distintos *puntos de referencia* y una perturbación en la alimentación. Con las condiciones iniciales se establece también el *punto de referencia* de la composición, el cual es de 0.9. Después, el siguiente conjunto de perturbaciones a los valores nominales fueron aplicados: -20% en la composición de la alimentación a $t = 1000\text{ s}$; cambio en el *punto de referencia* de 0.9 a 0.95 a $t = 1500\text{ s}$. El comportamiento dinámico de la composición en el destilado es oscilatorio al inicio de la operación y se va suavizando conforme avanza el tiempo. Una vez que se ha estabilizado la columna en el *punto de referencia* inicial se introduce la perturbación en la alimentación. A diferencia de la respuesta al *punto de referencia* de la composición, donde hay oscilaciones al principio, la respuesta a la perturbación es muy suave desde el principio y se estabiliza en un tiempo muy corto.

El comportamiento dinámico de la variable manipulada se muestra en la Figura 5.9 en la misma secuencia que para la variable controlada, al inicio de la operación presenta oscilaciones pero converge rápidamente al estado estacionario. Para la perturbación en la alimentación el control es muy rápido. En el cambio de *setpoint* provoca un cambio abrupto en la relación de reflujo pero se mitiga en un corto tiempo.

Se determinaron otras simulaciones pero para diferentes condiciones. Los resultados de dichas simulaciones se presentan en las Figuras 5.10 y 5.11. A diferencia del caso anterior donde el cambio en el *setpoint* de la composición fue de un valor menor a uno mayor, es decir, de 0.9 a 0.95, en este caso se consideró lo contrario, de un valor menor a uno mayor para ver la respuesta del sistema. El conjunto de las condiciones se dan a continuación: al inicio de la operación, junto con las condiciones iniciales se fija también el *punto de referencia* en la composición, el cual es de 0.95 en fracción mol, al inicio presenta oscilaciones pero se va suavizando a medida que converge al estado estacionario, el cual se alcanza en un corto tiempo (menos de 100 s); a $t = 1500\text{ s}$ se cambia el *punto de referencia* inicial, pasando de 0.95 a 0.9, al igual que en los casos anteriores hay oscilaciones al inicio del cambio pero la respuesta del control es inmediata, logra estabilizar la composición en menos de 100 s. La respuesta dinámica de la variable

manipulada se presenta en la Figura 5.11.

De acuerdo a los resultados de la simulación de la columna de destilación multicomponente se puede comentar lo siguiente:

Se tomó a la ganancia del proceso como parámetro para ver la respuesta de las variables que se tomaron como variable controlada y variable manipulada, en este caso, la composición y el reflujo, respectivamente. Un valor de la ganancia pequeño ($k_c = 10$) del controlador no logra estabilizar el valor de la variable controlada en el *setpoint* especificado. El *punto de referencia* fijado al inicio de la operación es de 0.9, a $t = 20000$ s se cambia a 0.95. De hecho, el controlador no es capaz de mantener la composición en el *punto de referencia* inicial, ya que el valor es ligeramente mayor a 0.9 (*Graph:cmult1*). La respuesta de la variable manipulada para el mismo valor de la ganancia presenta un comportamiento sin oscilaciones, es decir, en el cambio de *setpoint* se produce un cambio repentino en el valor del reflujo pero en el transcurso para alcanzar el nuevo estado estacionario no se presentan fluctuaciones.

Para un valor de la ganancia de $k_c = 50$ la respuesta dinámica de las variables es muy distinta, en este caso la composición antes de estabilizarse llega hasta una fracción mol de 1.0, en un corto tiempo se estabiliza en el valor del *setpoint* inicial 0.95, a un tiempo de $t = 20000$ s se cambia el valor, se fija ahora en 0.9, el cambio es suave, no hay oscilaciones, a diferencia del caso anterior, se logra estabilizar en el valor establecido. Con respecto al reflujo, hay un cambio repentino cuando se cambia de *punto de referencia* pero se estabiliza en un corto tiempo e incluso regresa al mismo valor. Los resultados se muestran en las Figuras 5.15 y 5.16 para la variable controlada y manipulada, respectivamente.

Con respecto a los casos en los cuales el valor de la ganancia es grande, $k_c = 100$ y $k_c = 200$ se observa una mejor respuesta al control, las Figuras 5.17, 5.18, 5.19 y 5.20 muestran la respuesta de la variable controlada y manipulada.

Los parámetros obtenidos para los dos sistemas se emplearon para simular el control de una columna de destilación reactiva binaria y multicomponente ideales de alta pureza. Los resultados numéricos mostraron que el controlador PI es capaz y suficiente para mantener la composición a pesar de las perturbaciones y los cambios de *punto de referencia*, tanto en la columna binaria como en la multicomponente.

CONCLUSIONES GENERALES

Se hizo un análisis de procesos que involucran la separación y reacción de forma simultánea, en específico, el flash reactivo y columnas de destilación reactiva.

El modelo del flash reactivo como sistema que puede operar en una o dos fases nos da ideas significativas sobre las relaciones que se dan entre la separación y reacción, así como las regiones en las cuales se puede operar para no ocasionar problemas de operación en el equipo. La multiplicidad de estados estacionarios es posible cuando el sistema reactivo funciona en condiciones de CSTR. Se encontraron multiplicidad de estados estacionarios híbridos con algunos puntos de equilibrio que pertenecen a la operación en fase líquida y otros para condiciones del flash reactivo.

Las trayectorias dinámicas de la razón de vaporización son no continuas y grandes razones de vaporización resultan cuando la temperatura del líquido alcanza el punto de ebullición. Esto puede imponer algunos problemas en la operación del flash reactivo como decrementos abruptos en la cantidad de líquido en el equipo. En el peor escenario, si la vaporización es muy grande se puede encontrar la sequía del equipo, conduciendo a una operación peligrosa del proceso.

Para grandes variaciones del calor suministrado o del calor de reacción inducen pequeños cambios en temperatura y composición para los estados estacionarios. La temperatura y composición son casi constantes. Esto sugiere que cuando el sistema ha alcanzado el punto de ebullición, el calor adicional suministrado por la reacción o por intercambio externo es usado para la evaporación.

Para la columna de destilación reactiva binaria ideal se obtuvo el comportamiento dinámico y estacionario para una reacción exotérmica con reacción de primer orden, en la cual el reactivo es el compuesto más volátil.

La separación se lleva a cabo casi completamente, dos etapas de rectificación y dos de agotamiento son suficientes para obtener 80 % del producto en el rehervidor en fase líquida.

La columna de destilación reactiva binaria ideal presenta algunas características a resaltar, si comparamos las gráficas de calor suministrado contra composición para las dos diferentes columnas observamos que para la columna binaria existe una región en la cual hay presencia de multiplicidad de estados estacionarios si hay pequeñas variaciones en el flujo de alimentación, fenómeno que no sucede en la columna multicomponente.

La columna de destilación reactiva multicomponente ideal, en términos de operación no presenta un comportamiento como la columna binaria a pesar de que la expresión de reacción es más complicada, lo cual introduce términos no lineales que podrían ocasionar un extraño comportamiento para algunas variables

El efecto del número de componentes tiene también importancia, en la columna binaria hay solamente dos compuestos con puntos de ebullición separados, lo cual ocasiona que únicamente el más volátil se evapore. En la columna multicomponente hay cuatro compuestos con puntos de ebullición no tan separados, por lo tanto, bajo condiciones específicas pueden evaporarse simultáneamente.

Después del análisis en estado dinámico y en estado estacionario para las dos columnas se propusieron esquemas de control para las dos columnas. Para los dos casos se propusieron controladores de tipo PI esto debido a la simplicidad de los controladores y a que son los que se emplean más comunmente para el control de procesos a escala industrial. Se determinaron los parámetros pertinentes para su sintonización y se llevaron a cabo simulaciones para ver su funcionamiento.

Tanto para la columna binaria como para la multicomponente el tipo de control propuesto demostró una eficaz respuesta a las perturbaciones hechas sobre el sistema así como a los cambios de *punto de referencia*.

TRABAJO A FUTURO

- Llevar a cabo un estudio similar pero para sistemas más cercanos a la realidad, iniciando por la adición de coeficientes de actividad y fugacidad para la predicción de las fases líquida y vapor.
- Hacer la implementación de este tipo de procesos en simuladores comerciales para aprovechar las librerías de métodos numéricos o de propiedades físicas con que cuentan.
- Tomar en cuenta la influencia de la transferencia de masa en el proceso.
- Proponer estrategias de control más avanzadas.

Agar, D. W., Ruppel, W. 1988. Multifunctional reactors for heterogeneous catalysis. *Chem. Ing. Tech.* 60(10), 731–741.

Al-Arfaj, M., Luyben, W.L. Comparison of alternative control structures for an ideal two-product reactive distillation column. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, 39, 3298.

Al-Arfaj, M.A., Luyben, W.L. Comparative control study of ideal and methyl acetate reactive distillation. *Chem Eng Sci.* 2002. 57:5039-5050.

Baur, R., Higler, A.P., Taylor, R., Krishna, R., 2000. Comparison of equilibrium stage and nonequilibrium stage models for reactive distillation. *Chemical Engineering Journal* 76, 33.

Barbosa, D., Doherty, M. F. 1988-a. The influence of equilibrium chemical reactions on vapor-liquid phase diagram, *Chem. Eng. Sci.* 43, 3, 529.

Barbosa, D., Doherty, M. F 1988-b. The simple distillation of homogeneous reactive mixtures. *Chem. Eng. Sci.*, 43, 3, 541.

Cárdenas-Guerra, J.C., López-Arenas, T., Lobo-Oehmichen, R., Pérez-Cisneros, E.S. A reactive distillation process for deep hydrodesulfurization of diesel: Multiplicity and operation aspects. *Comp. Chem Eng.*, 43, 2, 123-127.

Chen, F., Huss, R.S., Malone, M.F., Doherty, M.F., 2002. Multiple steady states in reactive distillation: kinetic effects. *Computers and Chemical Engineering* 26, 81.

Ciric, A.R., Miao, P., 1994. Steady state multiplicities in an ethylene glycol reactive distillation column. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 33, 2738.

Colby, J.L., Dauenhauer, P.J., Schmidt, L.D. 2008. Millisecond autothermal steam reforming of cellulose for synthetic biofuels by reactive flash volatilization. *Green Chem.* 10, 773.

Collier, J.G, Thome, J.R. 1994. *Convective Boiling and Condensation*. Third Edition. Oxford University Press. Oxford, England.

DeGarmo, J. L., Parulekar, V. N., Pinjala V. 1992. Consider reactive distillation. *Chem. Eng. Prog.*, March, 43.

Dellamorte, J.C.,Lauterbach, J.A.,Barteau, M.A., 2007. Rhenium promotion of Ag and Cu–Ag bimetallic catalysts for ethylene epoxidation. *Catal.Today*102(2), 182–185

Devrim B. Kaymak and William L. Luyben. 2004. Quantitative comparison of reactive distillation with conventional multiunit reactor/column/recycle systems for different chemical equilibrium constants. *Ind. Eng. Chem. Res*, 43, 2493-2507.

Doherty, M.F., Malone, M.F. 2000. Reactive distillation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 4325-4334.

Engell, S., Fernholz, G. 2003. Control of a reactive separation process. 42, 201-210.

Gani,R. and S.B.Jorgensen, 1994. Multiplicity in numerical solutions of nonlinear models: Separation processes, *Computers and Chem. Eng.* 18 Suppl., S55-S61.

Gear, C.W. 1971. *Numerical initial value problems in ordinary differential equations*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.

Gehrke, V., Marquardt, W., 1997. A singularity theory approach to the study of reactive distillation. *Computers and Chemical Engineering* 21, S1001.

Georgiadis, M.C., Schenk, M., Pistikopoulos, E.N., Gani, R. 2002. The interaction of design, control and operability in reactive distillation systems. *Computers and Chemical Engineers* ,26, 735-746

Grosser, J.H., Doherty, M.F., Malone, M.F., 1987. Modeling of reactive distillation systems. *Industrial andEngineering Chemistry Research* 26, 983.

Gruner, S., Mohl, K.D, Kienle, A., Gilles, E.D., Fernholz, G., Friedrich, M. 2003. Nonlinear control of a reactive distillation column. *Control Engineering Practice* 11, 915–925.

Guckenheimer, J., Holmes, P. 1983. *Nonlinear oscillations, dynamical systems and*

bifurcations of vector fields. New York: Springer–Verlag.

Guttinger, T.E., Morari, M., 1999a. Predicting multiple steady states in equilibrium reactive distillation. 1. Analysis of nonhybrid systems. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 38, 1633.

Guttinger, T.E., Morari, M., 1999b. Predicting multiple steady states in equilibrium reactive distillation. 2. Analysis of hybrid systems. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 38, 1649.

Hauan, S., Schrans, S.M., and Lien, K.M. 1997. Dynamic evidence of multiplicity mechanism in methyl tert-butyl ether reactive distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 3995-3998.

Higler, A., Krishna, R., Taylor, R. 2000. Non-equilibrium modeling of reactive distillation: A dusty fluid model for heterogeneously catalysed processes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 6, 1596.

Huang, K., Nakaiwa, M., Tsutsumi, A. 2006. Towards further internal heat integration in design of reactive distillation columns—Part II. The process dynamics and operation. *Chemical Engineering Science* 61, 5377–5392.

Kaymak, D. B., Luyben, W.L. 2004. Quantitative comparison of reactive distillation with conventional multiunit reactor/column/recycle systems for different chemical equilibrium constants. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43. 2493-2507.

Kaymak, D. B., Luyben, W. L. 2005. Comparison of two types of two-temperature control structures for reactive distillation columns. *Ind Eng Chem Res.* 44:4625-4640.

Kumar, A., Daoutidis, P., 1999. Modeling, analysis and control of ethylene glycol reactive distillation column. *A.I.Ch.E. Journal* 45, 51.

Lakerveld, R., Bildea, C. S., Almeida-Rivera, C. P. 2005. Exothermic isomerization reaction in a reactive flash: Steady-state behaviour. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 3815.

Luyben, W. L. 1990. *Process modeling, simulation and control for chemical engineers*, 2nd ed.; McGraw-Hill:New York.

Luyben, W. L. 2002. *Plantwide dynamics simulator in chemical processing and control*; Marcel-Dekker: New York.

Luyben, W. L. 1992. *Practical Distillation Control*. New York, NY: Van Nostrand

Reinhold.

Luyben, W. L., Luyben, M. L. 1997. Essentials of process control. McGraw-Hill Book Co-Singapore

Luyben, W. L., Tyreus, B. D., Luyben, M. L. 1999. Plantwide Process Control; McGraw Hill Book Co.: New York.

Luyben, W.L. 2006. Distillation design and control using *AspenTM* simulation. John Wiley and Sons, Inc.

Nat.Acad.Press. 2008. What you need to know about energy. National Academies Press.

Ogata, K. 1998. Ingeniería de control moderna. 3a. Ed. Prentice- Hall, Inc. México.

Okuyama, K., Mori, S., Sawa, K., Iida, Y. 2006. International Journal of Heat and Mass Transfer. Dynamics of boiling succeeding spontaneous nucleation on a rapidly heated small surface. 49, 2771.

Pavan Kumar, M. V.; Kaistha, N. 2008. Role of multiplicity in reactive distillation control structure design. J. Process Control. 18, 692-706

Rahul, M., Kumar, M.V.P., Dwivedi, D., Kaisth, N. 2009. An efficient algorithm for rigorous dynamic simulation of reactive distillation columns. Comp. Chem. Eng. 33, 1336.

Reepmeyer, F., Repke, J.-U., Wozny, G. 2004. Time optimal start-up strategies for reactive distillation columns. Chemical Engineering Science, 59, 4339.

Roat, S.; Downs, J.; Vogel, E.; Doss, J. 1986. Integration of rigorous dynamic modeling and control system synthesis for distillation columns. In Chemical Process Control , CPC III; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands; p 99.

Rodriguez, I.E., Zheng, A., Malone, M.F., 2001. The stability of a reactive flash. Chemical Engineering Science 56, 4737.

Rodriguez, I.E., Zheng, A., Malone, M.F., 2004. Parametric dependence of solution multiplicity in reactive flashes. Chemical Engineering Science 59, 1589.

Ruiz, C.A., Cameron, I.T., Gani, R. 1988. A generalized dynamic model for distillation columns — III. Study of startup operations. Computers and Chemical Engineering, 12, 1.

Ruiz, G., Sridhar, L.N., Rengaswamy, R. 2006. Isothermal isobaric reactive flash problem. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 6550.

Saito, S., Micheshita, T., Maeda, S. 1971. Separation of m- and p-xilene mixture by distillation accompanied by chemical reaction. *J. Chem. Eng. Jpn.*, 4.37.

Salge, J.R., Dreyer, B.J., Dauenhauer, P.J., Schmidt, L.D. 2006. Renewable hydrogen from nonvolatile fuels by reactive flash volatilization. *Science*. 314, 801.

Sebastiaan Vos, F., Sorin, C. 2007. Exothermic isomerization in one-stage reactive distillation: steady state behaviour. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46. 203-210.

Skogestad, S. 1997. Dynamics and control of distillation columns—a critical survey. *Modelling, Identification and Control*, 18, 177–217.

Smith, C.A., Corripio, A.B. 1991. *Control automático de procesos. Teoría y práctica.* Editorial Limusa. México

Smith, J. M., Van Ness, H. C., Abbot, M. M. 1996. *Introduction to chemical engineering thermodynamics.* McGraw-Hill, Inc.

Sneesby, M.G., Tade, M.O., Smith, T.N.1999. Two-point control of a reactive distillation column for composition and conversion. *Journal of Process Control* 9, 19–31.

Stankiewicz, A. 2007. On the applications of alternative energy forms and transfer mechanisms in microprocessing systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 4232–4235.

Sundmacher, K., Hoffmann, U. 1994. Macro-kinetic analysis of MTBE synthesis in chemical potentials. *Chem. Eng. Sci.*, 49, 18, 3077.

Sundmacher, K., Rihko, L. K., Hoffmann, U. 1994. Classification of reactive distillation processes by dimensionless numbers. *Chem. Eng. Comm.*, 127, 151.

Taylor, R., Krishna, R. 1993. *Multicomponent mass transfer.* New York. Wiley.

Taylor, R., Krishna, R. 2000. *Modelling reactive distillation.* *Chemical Engineering Science*, 55, 5183-5229.

Terrill, D. L., Sylvestre, F. L., Doherty, M.F. 1985. Separation of closely boiling mixtures by reactive distillation. 1. Theory. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 24, 4, 1072.

Towler, G. P., Frey, S. J. 2000. Reactive distillation. In S. Kulprathipanja, *Reactive separation processes.* Philadelphia: Taylor and Francis (Chapter 2).

Vora, N., Daoutidis, P. 2001. Dynamics and control of an ethyl acetate reactive distillation column. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 40, 833–849.

Waschler, R., Pushpavanam S., Kienle, A. 2003. Multiple steady states in two-phase reactors under boiling conditions. *Chem. Eng. Sci.* 58, 2203.

Westerterp, K. R. 1992. Multifunctional reactors. *Chem. Eng. Sci.* 47 (9–11), 2195–2206.

Ziegler, J. G., Nichols, N. B. 1942. Optimum settings for automatic controllers. *Trans. ASME*, 64, 759.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00061

Matrícula: 208382068

ANALISIS DE LA OPERACION Y CONTROL DE LOS SISTEMAS DE SEPARACION-REACCION

En México, D.F., se presentaron a las 12:00 horas del día 15 del mes de abril del año 2011 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DR. ROSENDO MONROY LOPERENA
- DRA. MARIA TERESA LOPEZ ARENAS
- DR. EDUARDO SALVADOR PEREZ CISNEROS

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: ISRAEL NEGRELLOS ORTIZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



ISRAEL NEGRELLOS ORTIZ
ALUMNO

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JOSE ANTONIO DE LOS REYES
HEREDIA

PRESIDENTE

DR. ROSENDO MONROY LOPERENA

VOCAL

DRA. MARIA TERESA LOPEZ ARENAS

SECRETARIO

DR. EDUARDO SALVADOR PEREZ
CISNEROS