

UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

CAMPUS GUANAJUATO

DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

“DISEÑO Y CONTROL DE UNA COLUMNA DE DESTILACIÓN REACTIVA
MULTITAREA PARA LA PURIFICACIÓN DE SILANO, DICLOROSILANO Y
MONOCLOROSILANO”

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA QUÍMICA
(Integración de Procesos)

Presenta:

I.Q. César Ramírez Márquez

Guanajuato, Gto., Enero de 2016

DECLARATORIA

Por medio de la presente me responsabilizo de la autenticidad y originalidad del presente trabajo titulado:

“DISEÑO Y CONTROL DE UNA COLUMNA DE DESTILACIÓN REACTIVA
MULTITAREA PARA LA PURIFICACIÓN DE SILANO, DICLOROSILANO Y
MONOCLOROSILANO”

Dr. Juan Gabriel Segovia Hernández
Director de Tesis

Dr. Jorge Armando Cervantes Jáuregui
Codirector de Tesis

Dra. Nelly Ramírez Corona
Codirector de Tesis

Guanajuato, Gto., Enero de 2016

Miembros del Jurado del Examen Profesional que para obtener el título de Ingeniero Químico presenta el I.Q. César Ramírez Márquez, con el trabajo titulado:

“DISEÑO Y CONTROL DE UNA COLUMNA DE DESTILACIÓN REACTIVA
MULTITAREA PARA LA PURIFICACIÓN DE SILANO, DICLOROSILANO Y
MONOCLOROSILANO”

Dr. Alberto Florentino Aguilera Alvarado
Presidente

Dr. Salvador Hernández Castro
Secretario

Dr. Fernando Israel Gómez Castro
Vocal

Guanajuato, Gto., Enero de 2016

“DISEÑO Y CONTROL DE UNA COLUMNA DE DESTILACIÓN REACTIVA MULTITAREA PARA LA PURIFICACIÓN DE SILANO, DICLOROSILANO Y MONOCLOROSILANO”

Bajo la dirección de: Dr. Juan Gabriel Segovia Hernández
Dr. Jorge Armando Cervantes Jáuregui
Dra. Nelly Ramírez Corona

Presenta: César Ramírez Márquez

RESUMEN

Las energías renovables, como la energía fotovoltaica, representan una fuente de energía inagotable que puede promover la autosuficiencia nacional y social, y al mismo tiempo reducir el impacto ambiental. En las últimas décadas, la producción de celdas solares, junto con las tecnologías asociadas se ha convertido en temas de investigación importantes en el campo de la ingeniería química, debido a la creciente aplicación de la energía solar. La fabricación de celdas solares se basa en el silicio de grado solar, que se puede obtener por descomposición proporcional del triclorosilano a silano. El costo de producción de este componente es altamente dependiente de las purezas requeridas. Se presenta la propuesta de un diseño conceptual de una columna de destilación reactiva (DR) multitarea para la producción de silano de alta pureza, así como de monoclorosilano y diclorosilano. Estos últimos también siendo productos de gran interés comercial e industrial en el sector energético. También se fijó como objetivo la calendarización de las condiciones de operación para garantizar su óptimo desempeño dinámico. Se utilizaron estrategias de intensificación de procesos, para generar un diseño de bajo costo de operación, asumiendo como objetivos la recuperación de los tres productos de interés, así como el impacto ambiental. Se ha demostrado que es factible obtener un diseño único multitarea, en el cual se obtienen los tres productos de interés en el domo de la columna, esto variando condiciones de operación como los son el reflujo y la carga térmica de tal manera que se mantenga la controlabilidad del sistema. Se logró obtener purzas de 99.5% para los tres productos y una conversión completa de triclorosilano a silano por medio de una columna de destilación reactiva. En este trabajo, también se evaluaron las propiedades de control de la citada columna. Varias estrategias de control se estudiaron con la finalidad de definir el mejor comportamiento dinámico que permite hacer el cambio de un producto a otro y por lo tanto garantizar la obtención de los tres productos en la misma columna. Con el fin de observar el comportamiento dinámico de la columna de destilación reactiva multitarea, este sistema fue sometido a diversas estrategias de control: temperatura, composición y en cascada (temperatura / composición). Los resultados del control muestran que la estructura de control en temperatura es la mejor configuración, pues proporciona ventajas dinámicas, así como ventajas técnicas en la operación industrial, esto con la finalidad concretar el cambio de un producto a otro con dicha estructura de control.

DEDICATORIA

Dedico el presente trabajo a mi querida madre, que con su demostración de una madre ejemplar me enseñó a no desfallecer ni rendirme ante nada y siempre perseverar.

AGRADECIMIENTOS

En la vida te das cuenta de lo que en verdad es importante y del valor de las personas que te rodean. Es por eso que le doy muchas gracias a Dios por haberme dado a Valeria que me acompañó día a día en este camino, porque a su lado comprendí que el verdadero amor no es otra cosa que el deseo inevitable de ayudar al otro para que sea quien es, muchas gracias flaca!!!

También quiero agradecerles a esas personas que de una u otra manera estuvieron pendientes a lo largo de este proceso, brindado todo su apoyo incondicional.

A mis amigos Benjamín, Brenda, Eduardo, Evaristo, Juan José, Julián, Soraya porque siempre estuvieron pendientes de mi progreso día con día y me dieron su apoyo cuando lo necesite sin pedirme nada a cambio. Ustedes me acompañaron a lo largo de este proceso estuvieron pendientes de que todas las cosas me salieran bien y de que no tomara una mala decisión, les agradezco la confianza que depositaron en mí para poder estar siempre en las buenas y las malas juntos. Gracias por confiar y creer en mí y haber hecho esta etapa un trayecto de vivencia que nunca voy a olvidar.

De manera especial y sincera agradezco al Dr. Juan Gabriel Segovia Hernández por su presencia incondicional, sus apreciados y relevantes aportes, críticas, comentarios y sugerencias durante el desarrollo de esta investigación.

Contenido

1	Introducción	1
1.1	Justificación	3
1.2	Hipótesis	3
1.3	Objetivo General	3
1.3.1	Objetivos Particulares	3
2	Desarrollo y potencial de la producción de silicio grado electrónico a partir de silano, diclorosilano y monoclorosilano	4
2.1	Proceso convencional para la producción de silano, diclorosilano y monoclorosilano por descomposición proporcional del triclorosilano	6
3	Intensificación de procesos	7
3.1	Introducción	7
3.2	¿Qué es la intensificación de procesos?	7
3.3	Destilación Reactiva	9
3.3.1	Introducción	9
3.3.2	Tipos de sistemas de destilación reactiva	10
3.3.2.1	Columnas de destilación reactiva con una sola alimentación	10
3.3.2.2	Reacción irreversible con producto pesado	11
3.3.2.3	Operación ordenada frente al reactivo en exceso	12
3.3.3	Ventajas y desventajas de la destilación reactiva	14
3.3.4	Destilación reactiva multitarea	14
4	Destilación reactiva para la producción de silano	15
4.1	Potencial económico de la destilación reactiva para la producción de silano	17
5	El problema de control de columnas de destilación	19
5.1	Variables en un problema de control	19
5.1.1	Controladas	20
5.1.2	Manipuladas	20
5.1.3	Perturbaciones	20
5.2	Perfiles de composición y temperatura	21
6	Metodología	23
6.1	Introducción	23
6.2	Caso de estudio	23

6.3 Armado de la columna de destilación reactiva	26
6.4 Descomposición de valores singulares (DVS).....	29
6.5 Estrategia de control a lazo cerrado.....	30
6.6 Condiciones de operación.....	32
6.7 Estrategias de control de composición, temperatura y cascada.....	32
6.7.1 Instalación de los controladores de temperatura, composición y cascada.....	32
6.7.1.1 Control de temperatura	32
6.7.1.2 Control de composición.....	34
6.7.1.3 Control de cascada	35
6.8 Procedimiento de estimación de costo total anual.....	35
6.9 Metodología para obtener el CO ₂ emitido	36
6.10 Cambio de producto generado en la columna de destilación reactiva multitarea.....	37
7 Resultados.....	39
7.1 Columna de destilación reactiva multitarea	39
7.2 Efecto de la presión de operación en la columna de destilación reactiva multitarea... 41	
7.2.1 Resultados de lazo abierto con respecto a la presión de operación de la columna DR multitarea.....	41
7.2.2 Resultados de lazo cerrado con respecto a la presión de operación de la columna DR multitarea.....	44
7.2.3 Resultados de carga térmica con respecto a la presión de operación de la columna DR multitarea.....	46
7.2.4 Resultados de producción con respecto a la presión de operación de la columna DR multitarea.....	46
7.2.5 Resultados de costo total anual con respecto a la presión de operación de la columna DR multitarea	47
7.2.6 Efecto la presión para las emisiones de CO ₂	48
7.3 Simulación Dinámica	48
7.3.1 Estructura de control de temperatura	48
7.3.1.1 Resultados estructura de control de temperatura para el silano	51
7.3.1.2 Resultados estructura de control de temperatura para el diclorosilano	53
7.3.1.3 Resultados estructura de control de temperatura para el monoclorosilano	55
7.3.2 Estructura de control de composición	58
7.3.2.1 Resultados estructura de control de composición para el silano	59
7.3.2.2 Resultados estructura de control de composición para el diclorosilano	61
7.3.2.3 Resultados estructura de control de composición para el monoclorosilano.....	63
7.3.3.1 Resultados estructura de control en cascada para el silano.....	67

7.3.3.2 Resultados estructura de control en cascada para el diclorosilano	69
7.3.3.3 Resultados estructura de control en cascada para el monoclorosilano	71
7.4 Resultados de cambio de producto	74
8 Conclusiones	76
9 Referencias	77

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Demanda y disponibilidad de silicio policristalino en la década pasada.....	1
Tabla 1.2. Etapas del trabajo.....	2
Tabla 6.1. Parámetros cinéticos para la descomposición proporcional del triclorosilano en fase líquida.....	25
Tabla 6.2. Datos para el diseño independiente de la columna de destilación reactiva para la producción de silano.....	27
Tabla 6.3. Datos para el diseño independiente de la columna de destilación reactiva para la producción de monoclorosilano.....	28
Tabla 6.4. Datos para el diseño independiente de la columna de destilación reactiva para la producción de diclorosilano.....	28
Tabla 7.1. Condiciones de operación de la columna DR para purificar silano, diclorosilano y monoclorosilano.....	40
Tabla 7.2. Resultado de lazo cerrado para la producción de silano.....	44
Tabla 7.3. Resultado de lazo cerrado para la producción de diclorosilano.....	45
Tabla 7.4. Resultado de lazo cerrado para la producción de monoclorosilano.....	45
Tabla 7.5. Resultado de las emisiones de CO ₂ para la producción de silano, monoclorosilano y diclorosilano.....	48
Tabla 7.6. Temperatura correspondiente al componente y plato a controlar.....	74

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Silicio grado solar: disponibilidad y demanda 1995-2015.....	4
Figura 2.2. Estructura del proceso para la producción de silicio a través de la descomposición proporcional del triclorosilano.....	5
Figura 2.3. Proceso convencional para la producción de silano, diclorosilano y monoclorosilano.....	6
Figura 3.1. Intensificación de procesos y sus componentes.....	8
Figura 3.2. Destilación Reactiva Ideal.....	10
Figura 3.3. Metátesis de olefinas.....	11
Figura 3.4. Destilación reactiva para la producción de etilenglicol.....	12
Figura 3.5 Esquema con el exceso de reactivo B.....	13
Figura 3.6. Esquema operación ordenada.....	13
Figura 4.1. Equilibrio químico de la descomposición proporcional del triclorosilano.....	15
Figura 4.2. Proceso de destilación reactiva para la producción de silano.....	16
Figura 4.3. Comparación Económica del proceso de destilación reactiva y el proceso convencional para la producción de silano: los costos estimados de producción y equipos.....	18
Figura 6.1. Metodología general del trabajo presentado.....	23
Figura 6.2. Esquema para diseño y control de una columna de destilación reactiva para la producción de silano, monoclorosilano y diclorosilano.....	25
Figura 6.3. Esquema para diseño de una columna de destilación reactiva.....	26
Figura 6.4. Esquema independiente de destilación reactiva para la producción de silano.....	27
Figura 6.5. Esquemas independientes de destilación reactiva para la producción de monoclorosilano y diclorosilano.....	29
Figura 6.6. Esquema de control de lazo cerrado.....	31
Figura 6.7. Metodología de sintonización a lazo cerrado.....	31
Figura 6.8. Esquema de control de temperatura.....	33
Figura 6.9. Esquema de control de composición.....	34
Figura 6.10. Esquema de control de cascada (composición/temperatura).....	35
Figura 6.11. Datos requeridos para el cálculo de costos por el método de Guthrie.....	36
Figura 6.12. Cambio de componente a componente.....	37
Figura 6.13. Estructura de temperatura para cambio de componente.....	38
Figura 6.14. Metodología para cambio de componente.....	38
Figura 7.1. Columna de destilación reactiva (DR) multitarea para la producción de silanos.....	39
Figura 7.2. Valor singular mínimo para silano.....	41
Figura 7.3. Número de condición para silano.....	42
Figura 7.4. Valor singular mínimo para monoclorosilano.....	42
Figura 7.5. Número de condición para monoclorosilano.....	43

Figura 7.6. Valor singular mínimo para diclorosilano.....	43
Figura 7.7. Número de condición para diclorosilano.....	44
Figura 7.8. Gráfico de IAE vs presión por componente.....	45
Figura 7.9. Gráfico de carga térmica en [kW] vs presión por componente.....	46
Figura 7.10. Gráfico de producción [kg/y] vs presión por componente.....	47
Figura 7.11. Gráfico de costo anual [\$/año] vs presión por componente.....	47
Figura 7.12. Gráficos emisiones de CO ₂ vs presión por componente.....	48
Figura 7.13. Análisis de sensibilidad ΔT para el silano.....	49
Figura 7.14. Análisis de sensibilidad ΔT para el monoclorosilano.....	49
Figura 7.15. Análisis de sensibilidad ΔT para el diclorosilano.....	49
Figura 7.16. Estructura de control de temperatura.....	50
Figura 7.17. Perturbación en el caudal de alimentación ($\pm 10\%$ F) para el silano [temperatura].....	51
Figura 7.18. Composición de alimentación que tiene una impureza de silano (0,95 SiHCl ₃ , 0,05 SiH ₄) [temperatura].....	52
Figura 7.19. Perturbación en el caudal de alimentación ($\pm 10\%$ F) para el diclorosilano [temperatura].....	53
Figura 7.20. Composición de alimentación que tiene una impureza de diclorosilano (0,95 SiHCl ₃ , 0,05 SiH ₂ Cl ₂) [temperatura].....	54
Figura 7.21. Perturbación en el caudal de alimentación ($\pm 10\%$ F) para el monoclorosilano [temperatura].....	55
Figura 7.22. Composición de alimentación que tiene una impureza de monoclorosilano (0,95 SiHCl ₃ , 0,05 SiH ₃ Cl) [temperatura].....	56
Figura 7.23. Estructura de control de composición.....	58
Figura 7.24. Perturbación en el caudal de alimentación ($\pm 10\%$ F) para el silano [composición].....	59
Figura 7.25. Composición de alimentación que tiene una impureza de silano (0,95 SiHCl ₃ , 0,05 SiH ₄) [composición].....	60
Figura 7.26. Perturbación en el caudal de alimentación ($\pm 10\%$ F) para el diclorosilano [composición].....	61
Figura 7.27. Composición de alimentación que tiene una impureza de diclorosilano (0,95 SiHCl ₃ , 0,05 SiH ₂ Cl ₂) [composición].....	62
Figura 7.28. Perturbación en el caudal de alimentación ($\pm 10\%$ F) para el monoclorosilano [composición].....	63
Figura 7.29. Composición de alimentación que tiene una impureza de monoclorosilano (0,95 SiHCl ₃ , 0,05 SiH ₃ Cl) [composición].....	64
Figura 7.30. Estructura de control en cascada.....	66
Figura 7.31. Perturbación en el caudal de alimentación ($\pm 10\%$ F) para el silano [cascada].....	67
Figura 7.32. Composición de alimentación que tiene una impureza de silano (0,95 SiHCl ₃ , 0,05 SiH ₄) [cascada].....	68
Figura 7.33. Perturbación en el caudal de alimentación ($\pm 10\%$ F) para el diclorosilano [cascada].....	69
Figura 7.34. Composición de alimentación que tiene una impureza de diclorosilano (0,95 SiHCl ₃ , 0,05 SiH ₂ Cl ₂) [cascada].....	70

Figura 7.35. Perturbación en el caudal de alimentación ($\pm 10\%$ F) para el monoclorosilano [cascada].....	71
Figura 7.36. Composición de alimentación que tiene una impureza de monoclorosilano (0,95 SiHCl ₃ , 0,05 SiH ₃ Cl) [cascada].....	72
Figura 7.37. Gráfico de cambio de componentes en la columna DR multitarea.....	74

Nomenclatura

\$	Dólar
°C	Grados Centígrados
AlR ₂ Cl	Alquilo de Aluminio
AlR ₂ H	Hidruro de alquil de aluminio
atm	Atmósferas
C ₄	Olefina butano
C ₄ H ₁₀	Butano
C ₅	Olefina pentano
C ₆	Olefina hexano
cat	Catalizador
C _b	Factor de módulo desnudo
C _{fob}	Costos de transporte
Cl	Cloro
CO ₂	Dióxido de carbono
D	Destilado
DR	Destilación Reactiva
F	Alimentación
g _{i,j}	Funciones de transferencia
GW	Gigawatt
h	Hora
H ₂	Hidrógeno
H ₂ O	Agua
IAE	Error de valor absoluto
J	Joule
K	Constante de equilibrio
k	Constante de reacción
K	Kelvin
k _c	Ganancia
kg	Kilogramos
kmol	Kilomol
kPa	Kilopascales
kW	Kilowatts
LiCl	Cloruro de litio
LiH	Hidruro de litio
min	Minutos
N/sqm	Newton por metro cuadrado
O ₂	Oxígeno
PV	Fotovoltaico
R	Constante de gas ideal
r _n	Velocidades de reacción
s	Segundo
S	Separación
Si	Silicio
SiCl ₄	Tetracloruro de silicio
SiH ₂ Cl ₂	Diclorosilano
SiH ₃ Cl	Monoclorosilano
SiHCl ₃	Triclorosilano

SiO_2	Dióxido de silicio
SVD	Descomposición de valores singulares
T	Temperatura
t	Toneladas
Tn	Tonelada métrica
U	Matriz de ganancias
V	Matriz de vectores izquierdos singulares
V	Vapor
x_n	Fracción molar
W	Matriz de vectores derechos singulares

DEL ALFABETO GRIEGO

Σ	Matriz diagonal de valores singulares
γ^*	Número de condición
σ^*	Valor singular máximo
σ_*	Valor singular mínimo
τ_i	Tiempo integral
α	Volatilidad
ΔH	Entalpía
σ	Matriz de valores singulares
ω	Frecuencia

1 Introducción

1 INTRODUCCIÓN

1 Introducción

La energía solar fotovoltaica al igual que otras energías renovables, constituye frente a los combustibles fósiles, una fuente inagotable de energía, contribuyendo al autoabastecimiento energético mundial y por lo tanto social, con un impacto comparativamente mucho menor que las fuentes convencionales de energía.

A nivel mundial con la reducción de las reservas de los combustibles fósiles (petróleo particularmente), la necesidad urgente de contar con fuentes alternas de energía que sean preferentemente renovables, limpias y económicamente viables tales como la eólica, la hidroeléctrica y la solar, ha tomado gran relevancia. La búsqueda de estas fuentes alternas es uno de los más importantes retos que enfrenta actualmente la humanidad. En particular, la energía solar está siendo explotada de varias formas, pero el método más conocido usa celdas solares basadas en silicio donde la transformación directa de la luz del sol en electricidad se realiza a través del efecto fotovoltaico (efecto PV por sus siglas en inglés).

El crecimiento en el interés en la obtención de silicio como materia prima para celdas solares ha evolucionado de manera importante en las últimas décadas (Ver Tabla 1.1), y se espera un incremento en la demanda de alrededor del 30% (Braga et al., 2008). Un análisis un poco más detallado señala que el mercado fotovoltaico ha crecido a una velocidad promedio de 45% por año en la última década, pero con un crecimiento entre 2007 a 2011 de aproximadamente el 70% por año; con una disminución del 15% en el 2012 debido a que algunos países europeos redujeron los incentivos. Mientras que los números hablan de gran crecimiento, la capacidad instalada de 27 GW en 2011 es solamente una fracción que representa el 1% del total de la cantidad de energía que fue generada por todas las fuentes, indicando con ello que hay muchísimo campo para que continúe el desarrollo en el futuro inmediato (Zweibel et al, 2008; Wolden et al, 2011).

Tabla 1.1. Demanda y disponibilidad de silicio policristalino en la década pasada (Braga et al, 2008).

Año	Capacidad [Tn]	Demanda (Como semiconductor) [Tn]	Demanda (Fotovoltaico) [Tn]	Disponibilidad (Fotovoltaico) [Tn]
2003	26,700	17,000	9,000	9,700
2004	28,800	19,350	14,032	9,450
2005	30,200	20,085	18,181	10,115
2006	34,500	21,166	16,705	13,334
2007	38,050	23,071	17,435	14,979
2008	48,550	26,301	24,089	22,249
2009	53,800	26,837	28,233	26,973
2010	58,800	27,632	32,108	31,168

Aun cuando las celdas de silicio se encuentran compitiendo en la actualidad con otro tipo de celdas de materiales avanzados, se ha predicho que las celdas solares de silicio continuarán con una contribución importante al mercado en función de la madurez de la tecnología, de su disponibilidad y principalmente si se presentan desarrollos tecnológicos que reduzcan su costo (Morales-Acevedo y Casados-Cruz, 2013). En la actualidad hay celdas de silicio policristalino, monocristalino y amorfo, siendo las primeras las que más se emplean dado su costo. Sin embargo, es importante saber que el alto costo del silicio policristalino se debe tanto al proceso de obtención del mismo como al proceso de producción de su materia prima, el silano, diclorosilano y el monoclorosilano (Pizzini et al., 2005). Uno de los procesos desarrollados hace ya tiempo pero vigente en la actualidad para la producción de silano involucra la descomposición proporcional del triclorosilano (que se obtiene a partir de la reacción entre silicio grado metalúrgico y cloruro de hidrógeno. El silicio metalúrgico es el resultado a su vez de la reducción carbotérmica del cuarzo natural) hacia silano y tetracloruro de silicio (Bakay,

1 INTRODUCCIÓN

1976; Lorenz, 1983). Se ha analizado que para un panel solar basado en silicio, cerca del 40% de la energía requerida para su fabricación es consumida en la producción del precursor. Por ello, la reducción del consumo de energía en esta etapa es crucial para minimizar el módulo de retorno y con ello el costo de la tecnología (Werner et al, 2013). La reacción consiste en tres etapas: en la primera etapa, el triclorosilano (SiHCl_3) se convierte en diclorosilano (SiH_2Cl_2) y tetracloruro de silicio (SiCl_4). Posteriormente, el diclorosilano reacciona para obtener monoclorosilano (SiH_3Cl) y triclorosilano. Finalmente, el monoclorosilano es transformado en silano (SiH_4) y diclorosilano.

Las reacciones del sistema Si-H-Cl son muy complejas y pocos son los estudios que han abordado el llamado proceso Siemens (que es el proceso mediante el cual se deposita el silicio a partir del silano) por medio de cálculos basados en la selección de datos termodinámicos (Jun Jian et al., 2007).

Por lo anterior, este trabajo centra su atención en la obtención de productos precursores del silicio de grado electrónico y solar para elaboración de celdas solares: el silano (SiH_4), diclorosilano (SiH_2Cl_2), y el monoclorosilano (SiH_3Cl).

Los esquemas de producción del silano, diclorosilano y monoclorosilano son, sin duda, procesos que presentan muchos inconvenientes, principalmente, en el costo para su obtención debido a que se requieren purzas bastante elevadas. La destilación reactiva es un buen método para la obtención de silano, diclorosilano y monoclorosilano en una sola columna, bajando los precios de producción en comparación del proceso convencional.

El presente trabajo presenta la propuesta de un diseño conceptual de una columna única de destilación reactiva para la producción de silano, diclorosilano y monoclorosilano de alta pureza, productos con interés comercial e industrial, utilizando estrategias de intensificación de procesos y estrategias de control de composición, temperatura y cascada (temperatura/composición), asumiendo como objetivos el maximizar la conversión y recuperación de los productos de interés, obtener el diseño con mejor desempeño dinámico, y el minimizar el impacto ambiental, la Tabla 1.2 nos presenta un breve esbozo del presente trabajo.

Tabla 1.2. Etapas del trabajo.

Actividad	
1	Lectura sobre los procesos de obtención de silano, diclorosilano y monoclorosilano convencionales.
2	Lectura sobre los procesos de destilación reactiva.
3	Armado de columna DR para producción de silano.
4	Armado de columna DR para producción de diclorosilano.
5	Armado de columna DR para producción de silano.
6	Armado de columna multitarea DR para producción de silano, diclorosilano o monoclorosilano.
7	Fijar una de las condiciones de operación para facilitar el cambio de producto, para esto se recurrió a técnicas de lazo abierto, lazo cerrado, costo de columna, producción, carga térmica de la columna, cantidad de CO_2 producido.
8	Elaboración de estructura de control de temperatura.
9	Elaboración de estructura de control de composición.
10	Elaboración de estructura de control de cascada.
11	Con las tres estrategias anteriores se definió cual era la conveniente para el cambio de producto.
12	Con la estrategia de control de temperatura se hace el cambio de producto.

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Justificación

El interés en la obtención de silicio como materia prima para celdas solares ha aumentado de manera importante en las últimas décadas, y se espera un incremento en la demanda aún mayor. Mientras que los números hablan de un gran crecimiento, la capacidad energética instalada es solamente una fracción del total de la cantidad de energía que fue generada por todas las fuentes, indicando con ello que hay muchísimo campo para que continúe el crecimiento en el futuro inmediato.

Actualmente las celdas de silicio se encuentran compitiendo con celdas de materiales policristalinos y otro tipo de celdas avanzadas, se prevé que las celdas solares de silicio continuarán con una contribución importante al mercado, esto por supuesto si se exhiben desarrollos tecnológicos que reduzcan su precio. El alto costo del silicio policristalino se debe tanto al proceso de elaboración del mismo como al proceso de producción del silano, diclorosilano y monoclorosilano. Es por ello que el uso de la destilación reactiva constituye una herramienta importante para hacer de ésta tecnología rentable y competitiva para la producción de los silano, diclorosilano y monoclorosilano, destinados a usos en el sector energético.

1.2 Hipótesis

El uso de la destilación reactiva representa una herramienta importante en la búsqueda de tecnologías rentables y competitivas para la producción del silano y sus precursores destinados a usos en el sector energético. Así pues, por medio de estrategias de intensificación que involucre estudios termodinámicos, diseño conceptual y estrategias de control, se pueda desarrollar un sistema de destilación reactiva capaz obtener silano, diclorosilano o monoclorosilano en el domo de la columna, cambiando condiciones de operación. El proceso de separación a desarrollarse en el presente proyecto presentará menores requerimientos de servicios que el proceso convencional, generando un proceso sustentable y competitivo con respecto al proceso tradicional.

1.3 Objetivo General

Diseñar una columna de destilación reactiva multitarea para producir silano, diclorosilano o monoclorosilano; así como llevar a cabo la calendarización de las condiciones de operación para garantizar su óptimo desempeño dinámico.

1.3.1 Objetivos Particulares

- 1** Determinar el diseño conceptual de una columna de destilación reactiva para la producción de silano, monoclorosilano y diclorosilano de alta pureza, empleando estrategias de intensificación de procesos, teniendo como premisa la recuperación de productos de interés e impacto ambiental.
- 2** Realizar un estudio de control adecuado a las condiciones de producción industrial, que cuantifique el desempeño dinámico del sistema.
- 3** Proponer los cambios de condiciones convenientes para obtener cualquiera de los productos de interés en el domo de la columna, teniendo en cuenta que este cambio no debe afectar el desempeño dinámico de dicha columna.

2 Desarrollo y potencial de la producción de silicio grado electrónico a partir de silano, diclorosilano y monoclorosilano

2 Desarrollo y potencial de la producción de silicio grado electrónico a partir de silano, diclorosilano y monoclorsilano

La creciente importancia de las aplicaciones fotovoltaicas conduce a un aumento en la demanda de silicio de grado solar. Se espera que la industria fotovoltaica crezca más de 15% por año (Block and Wagner, 2000).

Hoy en día, la industria fotovoltaica utiliza principalmente silicio proporcionado por la industria electrónica. Suponiendo que la cantidad de silicio disponible fuera a permanecer constante, habrá una creciente demanda adicional de silicio puro. La Figura 2.1 muestra que la demanda adicional se espera se acercará a 5.000 t en 2010 y 7.500 t en 2015 (Block and Wagner, 2000). Estas cifras motivan el desarrollo de procesos económicamente atractivos para la producción de silicio grado solar. Es importante tener en cuenta que estas cifras ya incluyen la creciente importancia de la tecnología de película delgada para la producción de celdas solares. Se supone que la importancia de la tecnología de película delgada se acercará a 10% del mercado en 2010 y 30% del mercado en 2015.

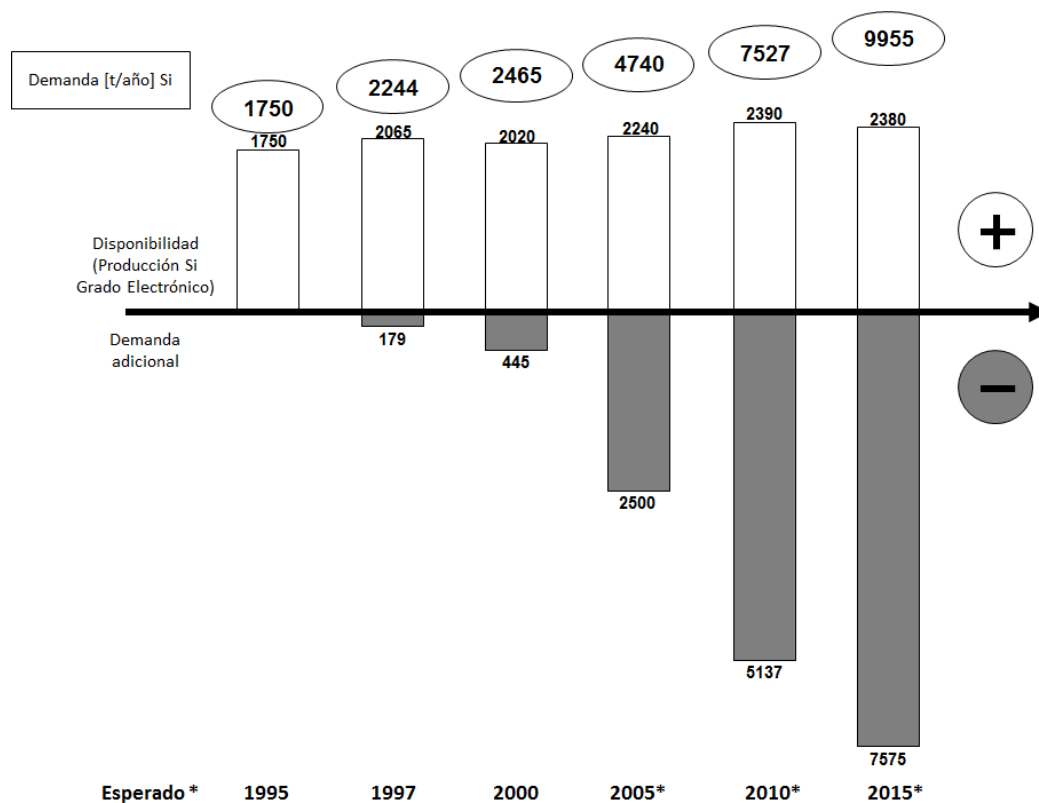
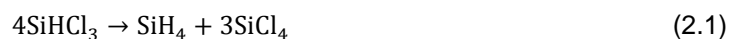


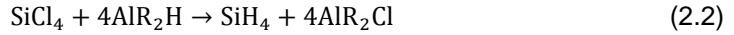
Figura 2.1. Silicio grado solar: disponibilidad y demanda 1995-2015 (Block and Wagner, 2000).

Para la producción de silicio puro se han propuesto diferentes procesos. En general, estos procesos incluyen la producción de silano a partir de la descomposición de silicio e hidrógeno. Para la síntesis de silano se utilizan diferentes rutas, por ejemplo:

- Triclorosilano se convierte en tetracloruro de silicio y silano (Bakay, 1976):



- El tetracloruro de silicio u otro polihalosilano se reduce con un hidruro de alquil de aluminio, por ejemplo, dimetil hidruro de aluminio o hidruro de dietil-aluminio (Iwao et al., 1983):



- El tetracloruro de silicio se trata con hidruro de litio, siendo el medio de reacción cloruro de litio fundido y cloruro de potasio (Sundermeyer, 1960; Litz y Ring, 1964; Klockner y Eschwey, 1988):



En la producción de silicio puro a partir de diclorosilano, el paso principal es la pirólisis del diclorosilano en un aparato tubular modificado. El diclorosilano se prepara por hidrogenación del tetracloro silicio y la descomposición proporcional del triclorosilano resultante. Por lo tanto, el paso inicial es la misma que en el proceso de silano, y el paso final es la misma que en el proceso de triclorosilano. La recuperación de silicio a partir del diclorosilano purificado es del 40%. La pureza del silicio resultante corresponde con el grado semiconductor (Gribov y Zinov'ev, 2003). Al igual que el silano y el diclorosilano, el monoclorosilano se utiliza como precursor de silicio grado solar. La etapa inicial y final es la misma que en el proceso del silano y el diclorosilano.

En numerosos trabajos se lleva a cabo la síntesis de silano, diclorosilano y monoclorosilano a través de la descomposición proporcional de triclorosilano, esto porque se considera al triclorosilano como el precursor más importante para producir silicio puro. La Figura 2.2 muestra la estructura global correspondiente a todo el proceso de producción de silicio grado solar a partir de silicio de grado metalúrgico (Block y Wagner, 2000). El proceso incluye cuatro etapas principales: En la primera etapa el silicio metalúrgico es reciclado del tetracloruro de silicio e hidrógeno para producir triclorosilano. En la segunda etapa el triclorosilano se convierte en silano y tetracloruro de silicio por reacciones de descomposición proporcional. En la tercera etapa el silano se purifica, y finalmente en la cuarta etapa el silano se descompone a silicio grado solar e hidrógeno. Esta reacción comprende tres etapas de descomposición proporcional.

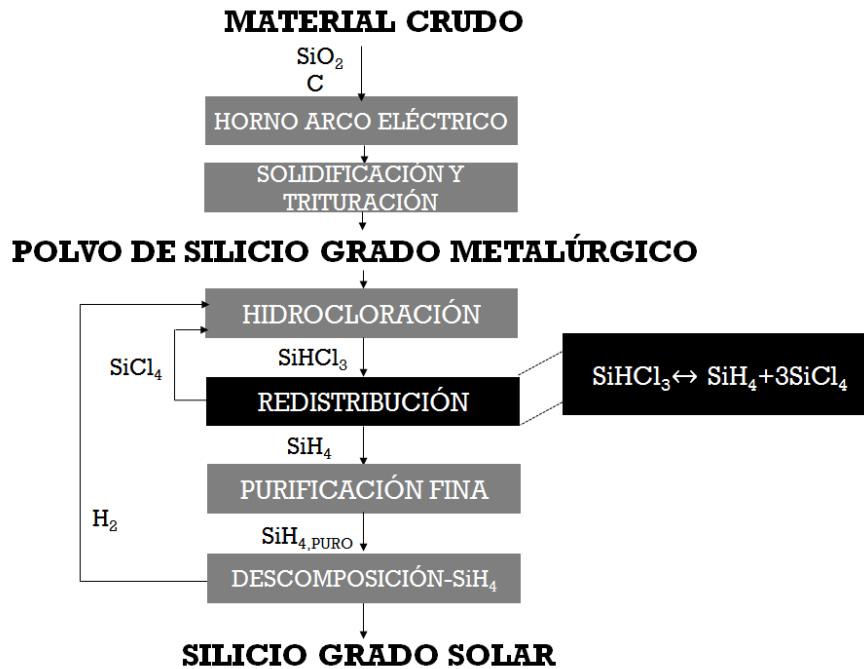
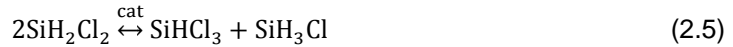


Figura 2.2. Estructura del proceso para la producción de silicio a través de la descomposición proporcional del triclorosilano.

En primer lugar, el triclorosilano se convierte en diclorosilano y tetracloruro de silicio:



En segundo lugar, se convierte el diclorosilano en triclorosilano y monoclorosilano:



Y en tercer lugar, el monoclorosilano se convierte en silano y diclorosilano:



2.1 Proceso convencional para la producción de silano, diclorosilano y monoclorosilano por descomposición proporcional del triclorosilano

El proceso convencional para la producción de silano, diclorosilano y monoclorosilano por descomposición proporcional del triclorosilano consiste en dos reactores y múltiples columnas de destilación (JPL, 1979; Coleman, 1982; Breneman, 1983). La Figura 2.3 muestra el proceso típico que puede servir como un caso base mejorable. Aquí, un primer reactor se utiliza para la primera reacción de descomposición proporcional del triclorosilano a diclorosilano y un segundo reactor que combina ambos para dar paso a las siguientes reacciones de descomposición proporcional. Además, de cuatro columnas de destilación que se utilizan para separar los productos a partir de los reactivos, que luego se reciclan.

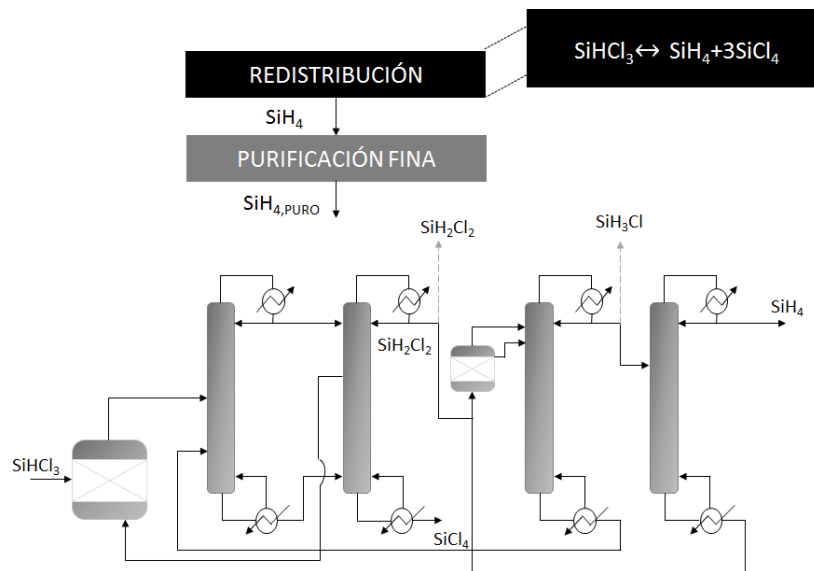


Figura 2.3. Proceso convencional para la producción de silano, diclorosilano y monoclorosilano.

Tal proceso convencional tiene la desventaja de que las tasas de reciclaje son extremadamente altas. Por ejemplo, en un proceso de producción de silicio con una capacidad de silicio de 5,000 t/año, el reciclo que se requiere es de 94 t/h de triclorosilano. Estas tasas de reciclaje generan que el equipo sea muy grande y que los costos de la energía sean altos.

La necesidad de las altas tasas de reciclaje en el proceso convencional de producción de silano, diclorosilano y monoclorosilano, surge del equilibrio químico desfavorable. El proceso convencional resulta ser un proceso con altos costos, esto debido al reciclo que se mencionó anteriormente, el cual, como se mencionó, ocasiona altos costos de capital y de operación.

3 Intensificación de procesos

3 INTENSIFICACIÓN DE PROCESOS

3 Intensificación de procesos

3.1 Introducción

Hoy en día, estamos siendo testigos de importantes novedades que van más allá de la ingeniería química "tradicional". Los ingenieros de muchas universidades y centros de investigación industrial están trabajando en equipos novedosos y técnicos que podrían transformar nuestro concepto de las plantas químicas convencionales en plantas compactas, seguras, eficientes energéticamente y amistosas al medio ambiente. Estos desarrollos comparten un enfoque común sobre la "intensificación de procesos", un enfoque que ha existido desde hace bastante tiempo, pero se ha convertido en realidad sólo en los últimos años como una disciplina especial e interesante de la ingeniería química.

3.2 ¿Qué es la intensificación de procesos?

En 1995, en la apertura de la primera Conferencia Internacional sobre la intensificación de procesos en la industria química, Ramshaw, uno de los pioneros en el campo, definió la intensificación de procesos como una estrategia para hacer reducciones dramáticas en el tamaño de una planta de productos químicos con el fin de llegar a un determinado objetivo de producción (Ramshaw, 1995). Estas reducciones pueden provenir de reducir el tamaño de las piezas individuales del equipo o también de reducir el número de operaciones unitarias o aparatos implicados. En cualquier caso, el grado de reducción debe ser significativa.

Ramshaw habla de reducción de volumen del orden de 100 o más, lo cual es un número difícil. En otras opiniones, una disminución en un factor de dos ya tiene todos los atributos de un cambio drástico y, por tanto, debe ser considerada como la intensificación del proceso.

Por otra parte, la definición de Ramshaw es bastante estrecha, la cual describe la intensificación de procesos exclusivamente en términos de la reducción en el tamaño de la planta o equipo. De hecho, esto es simplemente uno de los varios posibles efectos deseados. Claramente, un aumento dramático en la capacidad de producción dentro de un volumen dado de equipos, una disminución en el consumo energía por tonelada de producto, o incluso una marcada reducción en los residuos o subproductos, también califica como la intensificación del proceso.

No en vano, la intensificación de procesos, está siendo impulsada por la necesidad de cambios innovadores en las operaciones, centrándose principalmente en nuevos métodos y equipos.

En general se puede decir que la intensificación de procesos consiste en el desarrollo de nuevos equipos y técnicas que, en comparación con los comúnmente utilizados en la actualidad, se espera que traigan mejoras en la fabricación y procesamiento, que disminuyan sustancialmente la relación tamaño/producción, el consumo de energía o la producción de residuos, y en última instancia, resulta en procesos más baratos, y tecnologías sostenibles.

Como se muestra en la Figura 3.1, todo el campo general se puede dividir en dos áreas:

- Equipos de proceso de intensificación, tales como nuevos reactores, equipos de mezclado intensivo, equipos de transferencia de calor y equipos de transferencia de masa; y
- Métodos de intensificación procesos, tales como nuevos equipos o equipos híbridos de separación, la integración de la reacción y la separación, intercambio de calor, o de transición de fase (en los llamados reactores multifuncionales), técnicas de uso de fuentes alternativas de energía (luz, ultrasonidos, etc.).

3 INTENSIFICACIÓN DE PROCESOS

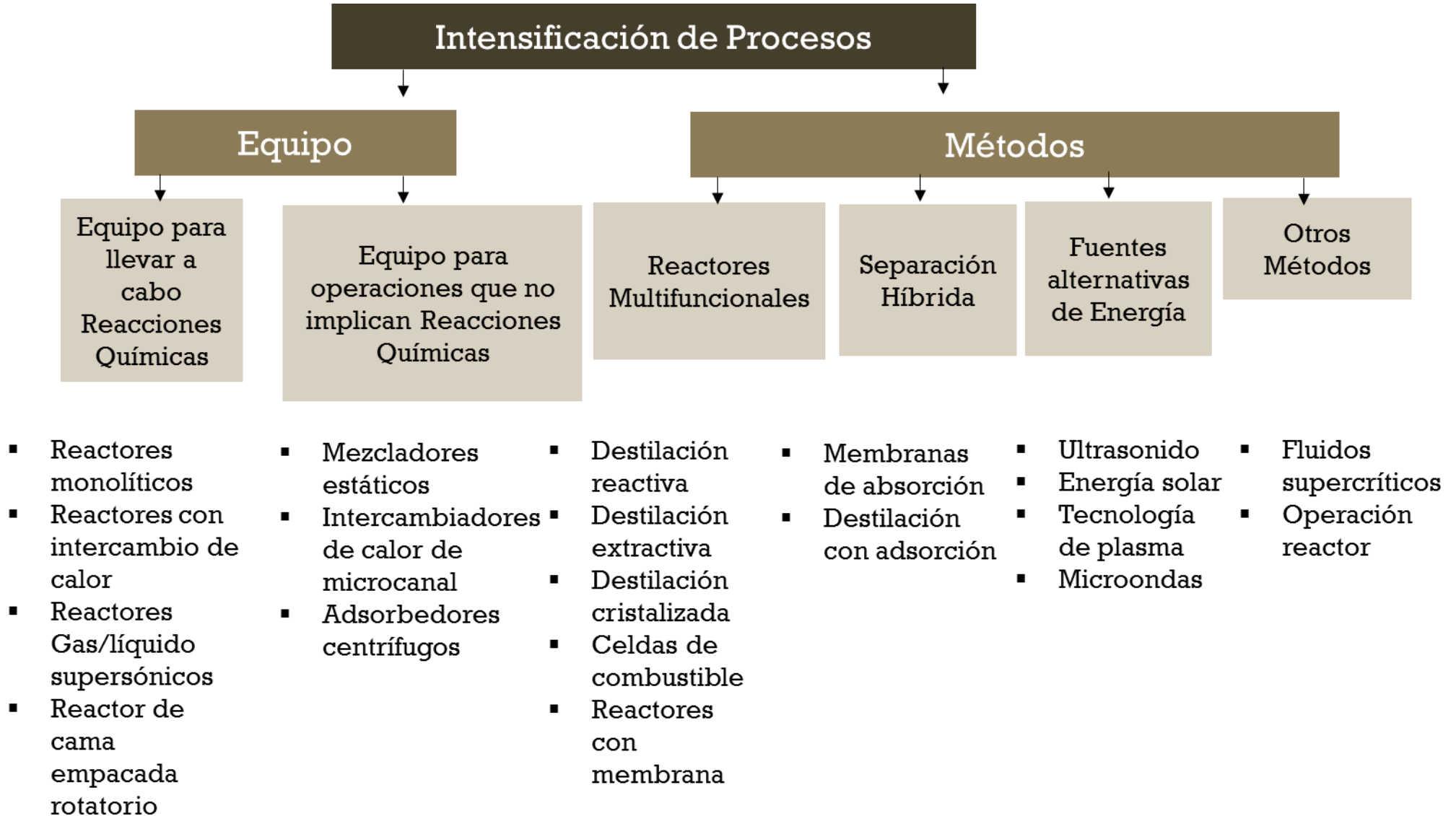


Figura 3.1. Intensificación de procesos y sus componentes.

3 INTENSIFICACIÓN DE PROCESOS

3.3 Destilación Reactiva

3.3.1 Introducción

Uno de los ejemplos más prometedores de la intensificación de procesos, es el proceso integrado reacción-separación, el cual combina la operación de reacción y separación en un solo equipo. Una de las aplicaciones industriales más importantes del concepto de separación reactiva integrada es la destilación reactiva, en la que la reacción y la destilación se producen al mismo tiempo y en la misma ubicación.

Harmsen (2007) incluso se refirió a la destilación reactiva, como pionera de la intensificación de procesos industriales. El mismo autor afirma que la aplicación de la tecnología de destilación reactiva puede suponer un ahorro de hasta el 80% de los costos de la energía final de capital asociado con secuencias de separación reactiva. Asimismo, el uso de la destilación reactiva permite superar las limitaciones debidas al equilibrio químico, mejorar la selectividad cuando se tienen múltiples reacciones químicas, así como utilizar el calor liberado por las reacciones exotérmicas, reduciendo los requerimientos de energía (Kiss et al., 2009).

Las columnas de destilación reactiva incorporan tanto la separación de fases y la reacción química. Tienen ventajas económicas en algunos sistemas de reactores convencionales, de separación y/o reciclaje convencionales, particularmente para reacciones reversibles en el que las restricciones de equilibrio químico limitan la conversión en un reactor convencional. Debido a que tanto la reacción y la separación se producen en un solo recipiente que funciona a una cierta presión, las temperaturas de reacción y la separación no son independientes. Por lo tanto, la destilación reactiva se limita a sistemas en los que las temperaturas propicias para la reacción son compatibles con las temperaturas propicias para la separación de vapor-líquido.

En el diseño de destilación convencional por lo general se establece la presión mediante una temperatura mínima en el tanque de reflujo (de modo que se pueda utilizar agua como refrigerante) o una temperatura máxima en el rehervidor (para evitar el ensuciamiento o de la descomposición térmica). El establecimiento de la presión óptima en una columna de destilación reactiva es más complejo debido a la interacción entre la reacción y la separación de fases. La mayoría de las relaciones de fase vapor-líquido de equilibrio muestran un aumento en la volatilidad con la disminución de la temperatura. Por otro lado, las velocidades de reacción disminuyen con la disminución de la temperatura. Si la reacción es exotérmica, la química de equilibrio aumenta con la disminución constante de la temperatura. Así que la presión o la temperatura que facilita la separación de fases, puede requerir una gran cantidad de catalizador o una alta retención para compensar las bajas velocidades de reacción.

En el diseño de destilación convencional, la retención no tiene ningún efecto sobre la composición de estado estacionario. En la destilación reactiva, la retención (o la cantidad de catalizador) tiene un profundo efecto sobre la conversión, la composición del producto, y los perfiles de composición de la columna. Así, además de los parámetros de diseño normales de relación de reflujo, el número de platos, la ubicación del plato de alimentación, y la presión, las columnas de destilación reactiva tienen el parámetro de diseño adicional de retención. Si existieran dos corrientes de alimentación de reaccionantes, un parámetro de diseño adicional sería la ubicación de la segunda alimentación.

La destilación reactiva se aplica generalmente a sistemas en los que las volatilidades relativas de los reactivos y los productos son tales que los productos pueden ser bastante fácil de extraer de la mezcla de reacción, manteniendo los reactivos dentro de la columna. Por ejemplo, considere el sistema de destilación reactiva clásico con reactivos A y B que reaccionan para formar productos C y D en una reacción reversible.

3 INTENSIFICACIÓN DE PROCESOS



Para que la destilación reactiva sea eficaz, las volatilidades de los productos C y D debe ser mayores o menores que las volatilidades de los reactivos A y B. Supongamos que las volatilidades son:

$$\alpha_C > \alpha_A > \alpha_B > \alpha_D \quad (3.2)$$

El reactante A se alimenta a la sección inferior de una columna reactiva con flujo ascendente; el reactivo B se introduce en la sección superior con flujo descendente. Como los componentes reaccionan se produce C, el cual se separa por destilación y se retira en la parte superior de la columna, y el producto D se retira por la parte inferior. Los reactivos pueden ser retenidos dentro de la columna por la carga térmica administrada y el reflujo, mientras que los productos se retiran. La Figura 3.2 ilustra este caso ideal.

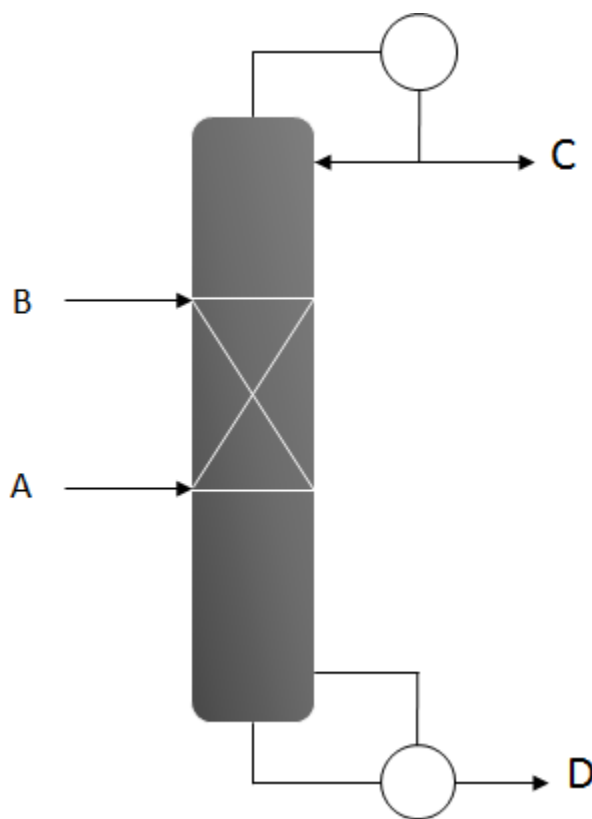


Figura 3.2. Destilación Reactiva Ideal.

3.3.2 Tipos de sistemas de destilación reactiva

Hay muchos tipos de sistemas de destilación reactiva debido a la existencia de varios tipos de reacciones se llevan a cabo en columnas reactivas. También hay varios tipos de estructuras de procesos que se utilizan, algunos con el reciclo de un exceso de reactivo y otros sin ningún reciclo reactivo (Luyben, 2006).

3.3.2.1 Columnas de destilación reactiva con una sola alimentación

Son reacciones con un solo reactivo, el cual origina dos productos, estas son fáciles de diseñar y de controlar, debido a que no hay necesidad de equilibrar la estequiometría:

3 INTENSIFICACIÓN DE PROCESOS



Sólo un reactivo se alimenta a la columna. Los dos productos se retiran en los dos extremos de la columna. Un ejemplo de estas columnas de destilación reactiva es la metátesis de las olefinas. La Figura 3.3 ilustra este sistema. Una olefina C₅ reacciona para formar una olefina C₄, que se retira en el destilado, y una olefina C₆ pesada, que se retira en los fondos (Luyben, 2006).

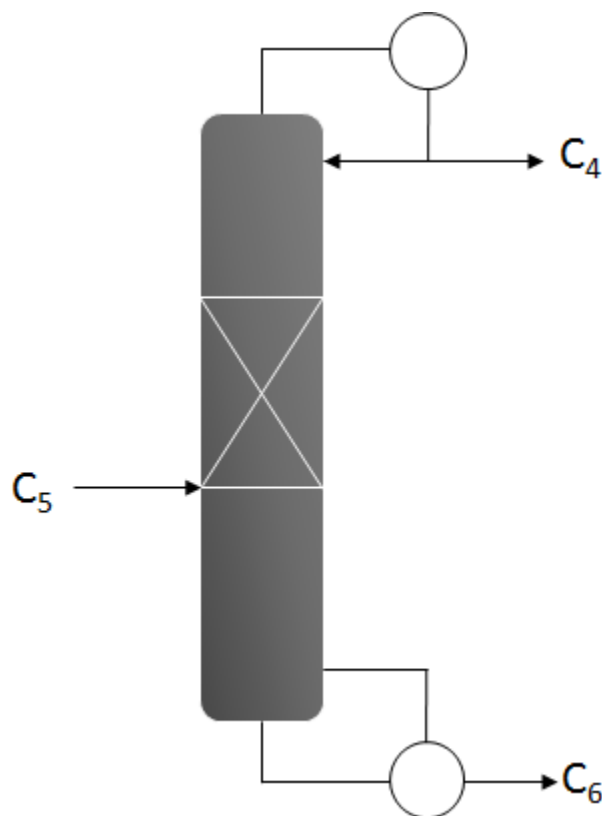


Figura 3.3. Metátesis de olefinas.

3.3.2.2 Reacción irreversible con producto pesado

El sistema de destilación reactiva para la producción etilenglicol es un ejemplo de una destilación reactiva sistema con dos reactivos que se consumen en una reacción rápida e irreversible.



La Figura 3.4 muestra el sistema, el óxido de etileno es muy volátil y el etilenglicol es muy pesado, por lo que el producto se retira desde la parte inferior de la columna. El óxido de etileno se concentra en la parte superior de la columna; se recircula el producto del destilado. La alimentación de agua se introduce para mantener el nivel de líquido en el tanque de reflujo (Luyben, 2006).

3 INTENSIFICACIÓN DE PROCESOS

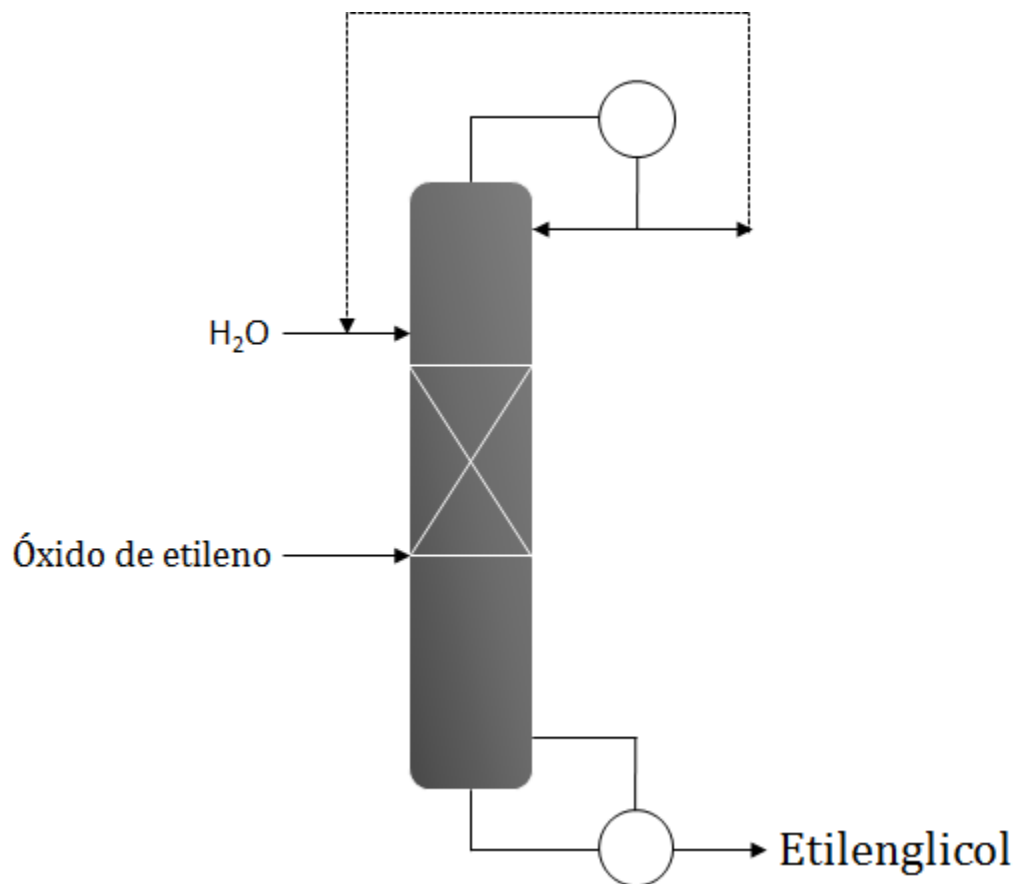


Figura 3.4. Destilación reactiva para la producción de etilenglicol.

3.3.2.3 Operación ordenada frente al reactivo en exceso

Si la reacción involucra dos corrientes de alimentación de reactantes, se utilizan dos diagramas de flujo básicos. Considere la reacción $A + B \leftrightarrow C + D$. Una manera de diseñar el proceso es alimentar uno de los reactivos en exceso en la columna de destilación reactiva junto con el otro reactivo. La Figura 3.5 muestra un sistema en el que se alimenta un exceso de reactivo (B). En la mayoría de los casos este exceso debe ser recuperado. Una segunda columna de destilación se utiliza en la Figura 8 para lograr esta recuperación. La alimentación fresca de reactivo B se mezcla con el reciclado de B procedente de la columna de recuperación.

El diagrama de flujo alternativo utiliza sólo una columna y es más económico, pero presenta un problema mucho más difícil de control. La operación es "limpia", lo que significa que las cantidades de los dos reactivos alimentados se equilibran exactamente con el fin de satisfacer la estequiometría de la reacción. La Figura 3.6 ilustra el sistema para el caso cuando la reacción produce dos productos ($A + B \leftrightarrow C + D$), que salen los dos extremos de la columna. Con dos productos, la información de la temperatura de la columna se puede utilizar para detectar la cantidad de reactivo a alimentar. La producción de acetato de metilo y agua a partir de metanol y ácido acético es un ejemplo de este tipo de sistema de destilación reactiva.

En la operación ordenada de que los reactivos deben equilibrarse hasta la última molécula. Esto sólo se puede lograr mediante el uso de algún tipo de información de retroalimentación del proceso que indica una acumulación o el agotamiento de la sustancia reaccionante.

3 INTENSIFICACIÓN DE PROCESOS

Sin embargo, se considera el caso cuando hay un solo producto: la reacción $A + B \leftrightarrow C$. Ahora, la información de la temperatura de la columna no es lo suficientemente basta como para equilibrar la estequiometría. Un ejemplo de este tipo de sistema es la producción de ETBE a partir de etanol e isobuteno produce un producto pesado, que sale por la parte inferior de la columna (Luyben, 2006).

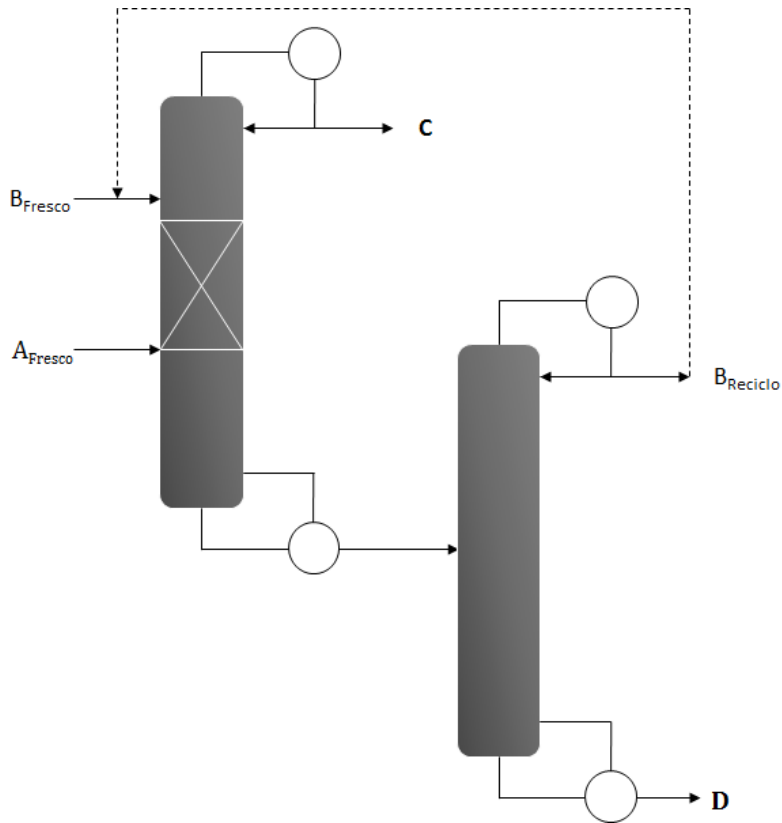


Figura 3.5. Esquema con el exceso de reactivo B.

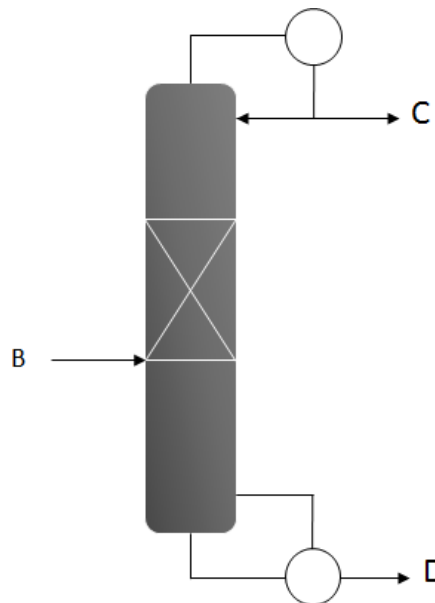


Figura 3.6. Esquema operación ordenada.

3 INTENSIFICACIÓN DE PROCESOS

3.3.3 Ventajas y desventajas de la destilación reactiva

La destilación reactiva ha atraído gran atención, especialmente para reacciones de equilibrio químico limitado, y para reacciones en fase líquida que convencionalmente requieren un gran exceso de uno de los reactivos (Górak, 2014). Las ventajas tecnológicas de la destilación reactiva pueden resumirse de la siguiente manera:

- **El aumento de la conversión.** Para las reacciones limitadas por el equilibrio químico, el retirar uno o más productos de la fase líquida reactiva provoca que se restablezca el equilibrio químico con una tasa de conversión más elevada, y se puede alcanzar una conversión cercana al 100% del reactivo.
- **El aumento de la selectividad.** Reacciones secundarias no deseadas se suprimen mediante la eliminación del producto deseado de la zona reactiva de la columna.
- **Reducción del consumo de energía.** Para las reacciones exotérmicas, el calor de reacción se puede utilizar directamente para proporcionar el calor de vaporización. En consecuencia, la potencia del hervidor se reduce, y se evitan los puntos calientes debido a la vaporización de la fase líquida.
- **La superación de azeótropos.** La selección cuidadosa de las condiciones de destilación reactiva permite que los azeótropos se superen, debido a la reacción que se produce en la fase líquida.
- **Separación simplificada de los componentes con punto de ebullición cercano.** Se puede utilizar un agente de arrastre reactivo para reaccionar con uno de los componentes, para formar un producto intermedio cuyo punto de ebullición facilita la separación. La reacción inversa del producto intermedio se lleva a cabo en una columna de destilación reactiva sucesiva.
- **Ahorros de capital.** La simplificación o eliminación del sistema de separación pueden conducir a una reducción significativa en los costos de la planta.

Algunas de las limitaciones son las siguientes:

- **Limitaciones en la volatilidad.** Una aplicación económica de destilación reactiva requiere volatilidades apropiadas para asegurar altas concentraciones de reactivos y bajas concentraciones de productos en la zona reactiva.
- **Limitaciones en la ventana operación.** Debido a que la reacción y la destilación se producen simultáneamente, ambos procesos se llevan a cabo a la misma presión y temperatura. En consecuencia, las reacciones deben exhibir conversiones razonables en los niveles de presión y temperatura que son adecuados para la destilación.
- **La aparición de azeótropos reactivos.** Un azeótropo reactivo se forma cuando el cambio en la concentración provocada por la destilación, está completamente compensado por la reacción.
- **La aparición de múltiples estados estacionarios.** La compleja interacción simultánea de la reacción y la separación, resulta en un comportamiento del proceso fuertemente no lineal, que puede ser la consecuencia de múltiples estados estacionarios.

3.3.4 Destilación reactiva multitarea

Para lograr el objetivo de tener una sola columna de destilación reactiva con cambio de productos, se han propuesto estrategias que incluyen equipos multitarea y la integración de procesos. La estructura básica de la mayoría de los procesos de producción consiste en un recipiente, donde una reacción química tiene lugar, el consumo de reactivos y la producción de uno o más productos deseados y un poco de subproducto no deseado.

4 Destilación reactiva para la producción de silano

4 DESTILACIÓN REACTIVA PARA LA PRODUCCIÓN DE SILANO

4 Destilación reactiva para la producción de silano

La destilación reactiva es una tecnología particularmente atractiva para las reacciones como la descomposición proporcional del triclorosilano. La idea básica, como se menciona en el capítulo anterior, es combinar la reacción y la destilación en una sola columna.

Sin embargo, en contra de estas ventajas descritas de la destilación reactiva hay una serie de posibles limitaciones y dificultades a considerar en una columna de destilación reactiva para la descomposición proporcional del triclorosilano (Taylor y Krishna, 2000). Las limitaciones generales y sus consecuencias para la producción de silano son las siguientes:

En primer lugar, se tiene que revisar la volatilidad relativa de los componentes. Los reactivos y los productos deben tener la volatilidad adecuada para mantener altas concentraciones de reactivos y bajas concentraciones de productos de la zona de reacción. En la Figura 4.1 se pueden ver los puntos de ebullición de silano, triclorosilano y tetracloruro de silicio para una presión de 5 bares. Las diferencias de punto de ebullición son muy grandes. Por lo tanto, la separación por destilación es en estos casos muy simple. Por lo tanto, la volatilidad relativa es favorable para la aplicación de destilación reactiva.

	ALIMENTACIÓN		PRODUCTO DE DOMO		PRODUCTO DE FONDO
Reacción	4 SiHCl ₃	=	SiH ₄	+	3 SiCl ₄
Punto de ebullición a 5 bar	87.2 °C	=	-77.7°C	+	116.8 °C

Equilibrio químico a 80°C

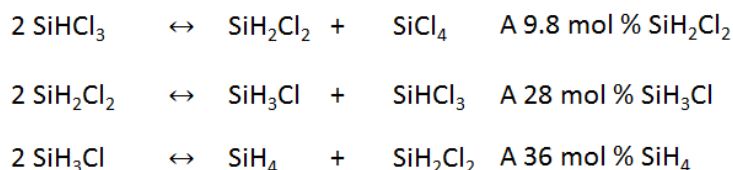


Figura 4.1. Equilibrio químico de la descomposición proporcional del triclorosilano.

Además, es importante que las altas velocidades de reacción pueden obtenerse en condiciones de destilación. Aquí es importante tener en cuenta, que las reacciones de descomposición proporcional deben llevarse a cabo en un pequeño intervalo de temperaturas. Si la temperatura es demasiado baja, entonces las reacciones requieren tiempos de residencia lentos y altos. Las altas temperaturas causan tasas de desactivación del catalizador no deseados. El rango óptimo de temperatura depende del catalizador. Los datos experimentales muestran que las velocidades de reacción razonables se alcanzan a temperaturas debajo de los 100 ° C, que pueden ser fácilmente establecidos en las columnas de destilación operados entre 1 y 10 bares (Huang et al., 2013).

Entonces, hay limitaciones de tiempo de residencia: si el tiempo de residencia para la reacción es largo, se necesitarán un tamaño de columna grande y valores grandes de retención; por lo que podría ser más económico utilizar un arreglo reactor separador convencional. Sin embargo, un diseño detallado requiere datos cinéticos y por lo tanto un estudio cinético para el catalizador elegido en condiciones de destilación.

4 DESTILACIÓN REACTIVA PARA LA PRODUCCIÓN DE SILANO

Una restricción final puede ser la desactivación del catalizador. El uso del catalizador en empaçado para la destilación reactiva podría no ser adecuado dependiendo la configuración de la columna, es importante tener la posibilidad de sustituir el catalizador de manera fácil y que no resulte costoso.

Teniendo en cuenta todo lo anterior la destilación reactiva es técnicamente posible y atractiva para la producción de silano, diclorosilano y monoclorosilano. Un primer proceso de destilación reactiva para las reacciones de descomposición proporcional del triclorosilano en un reactor de lecho fijo de una resina de intercambio iónica sólida, ha sido propuesto por Bakay, (1976). Yamada et al., (1984) propusieron un proceso utilizando dimetilamina o dietilamina como catalizadores homogéneos, que son componentes de punto de ebullición medio, permaneciendo así en el interior de la columna. Inoue, (1988) desarrolló un proceso de destilación reactiva para la descomposición proporcional del diclorosilano a silano, triclorosilano y tetracloruro de silicio. Matthes et al., (1988) y Frings, (2000) publicaron un proceso de destilación con un reactor junto a la descomposición proporcional del triclorosilano a diclorosilano y tetracloruro de silicio.

Huang et al., (2013) publican un proceso de destilación reactiva que combina las tres reacciones de descomposición proporcional en una sola columna con condensadores intermedios para la purificación de silano. La Figura 4.2 muestra un diagrama de flujo simplificado de la columna de reacción que incluye tres secciones: una sección de reacción en el medio de la columna y dos secciones de separación debajo y por encima de la zona de reacción. El triclorosilano se suministra por debajo de la sección de reacción. Los productos son tetracloruro de silicio por el fondo y el silano por el domo. El tetracloruro de silicio es un componente con alto punto de ebullición, este se purifica en la sección de agotamiento y es retirado como producto de colas. El diclorosilano descompone dentro de la sección de reacción, primero a monoclorosilano y luego a silano. Finalmente el silano que es el producto deseado, se purifica en la sección de rectificación y retirado como destilado. Un punto importante del trabajo presentado es el uso de un condensador intermedio. El condensador intermedio quita la mayor parte del calor de condensación. El uso de un condensador intermedio tiene una influencia significativa en la economía del proceso.

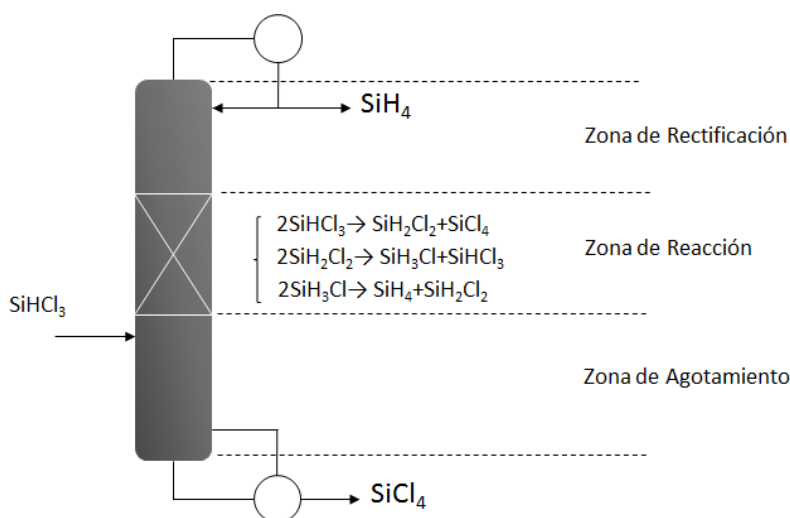


Figura 4.2. Proceso de destilación reactiva para la producción de silano.

El esquema de destilación reactiva propuesto por Huang et al., (2013) muestra una columna de destilación reactiva de 60 etapas, donde se definió el condensador como la etapa 1, mientras que el rehervidor como la etapa 60. La sección de reacción fue de la etapa 16 a la etapa 45, con un tiempo de residencia del líquido de 2.5 s en cada etapa que se define como retención. La columna se hace funcionar a una presión superior de 5 atm con una caída de presión a través de cada etapa de 0.5

4 DESTILACIÓN REACTIVA PARA LA PRODUCCIÓN DE SILANO

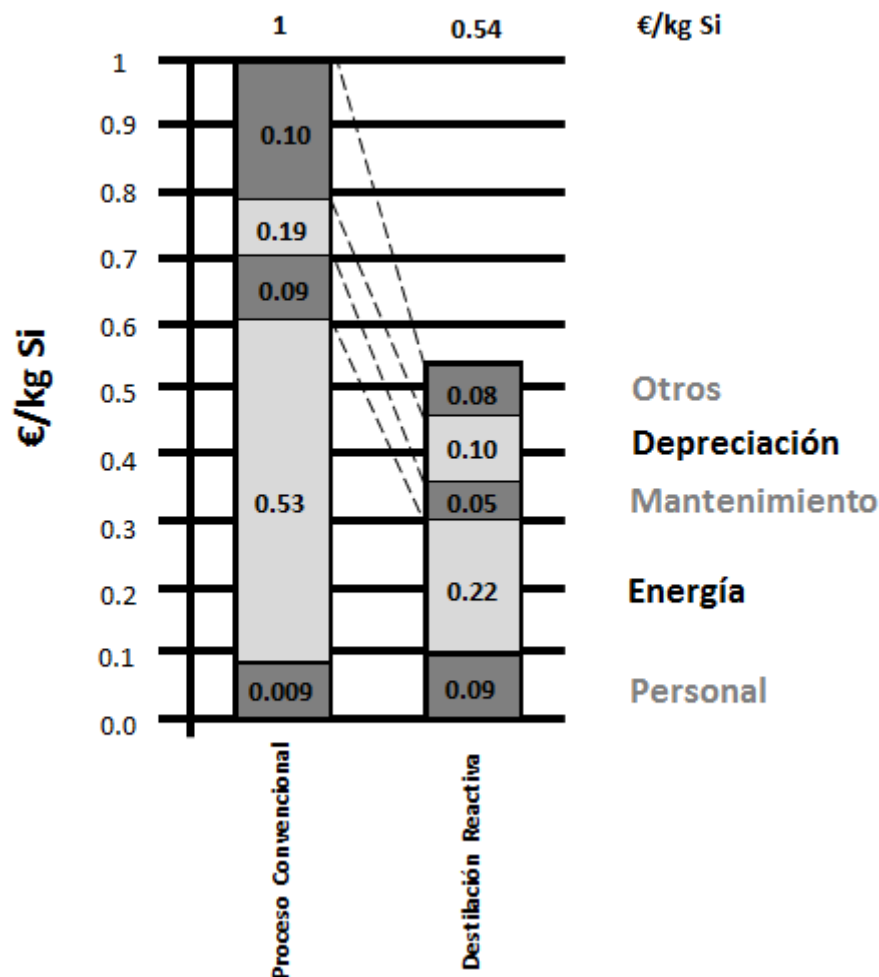
kPa. La relación de destilado alimentación se define como 0.25 mol. La alimentación de triclorosilano a la columna es de 10 kmol/h, esto en la etapa 46 a las condiciones de 50 °C y 5.5 atm.

Los resultados mostrados por Huang et al., (2013) manifiestan la factibilidad de obtener una alta pureza de más del 99% de silano y una conversión completa de triclorosilano a silano y tetracloruro de silicio por una columna de destilación reactiva típica. Debido a la temperatura exorbitantemente baja de condensación (casi -80 °C) y la relación de reflujo excesivamente alta (más de 60) en la parte superior de columna, se introdujo un intercondensador entre las secciones de rectificación y de reacción para reducir el requerimiento de refrigeración. Por este medio, la relación de reflujo se redujo a ser menor que la unidad, lo que resulta en una reducción del 97% de la carga de refrigeración. Un segundo intercondensador se añadió dentro de la sección de reacción con una reducción adicional del 50% de la carga de condensación del intercondensador primero. Como resultado, la economía global del proceso puede mejorarse significativamente.

4.1 Potencial económico de la destilación reactiva para la producción de silano

La Figura 4.3 muestra los costos de producción estimados para el proceso de destilación reactiva basado en un diseño de columna para un empaquetamiento catalítico. Los datos de costos se muestran en comparación con los datos de los costos correspondientes para el proceso de silano convencional que se muestran en la Figura 3. La base es una capacidad de 5,000 t/año de silicio puro (Müller et al., 2002).

Costos de producción



Costos de equipos

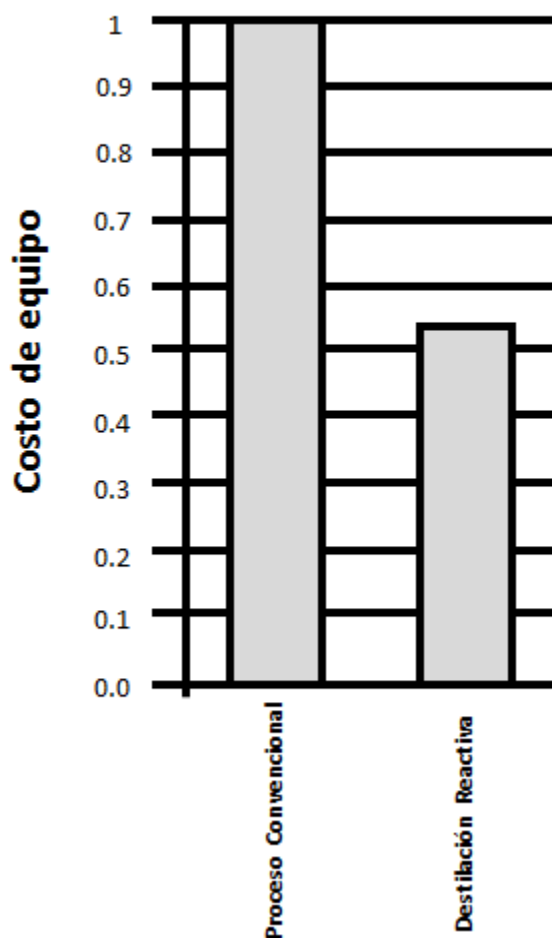


Figura 4.3. Comparación Económica del proceso de destilación reactiva y el proceso convencional para la producción de silano: los costos estimados de producción y equipos.

La comparación muestra una reducción de costos significativa que se puede lograr mediante la aplicación de destilación reactiva. Hay dos razones para esta reducción de costos:

- El primer punto es, que los costos de los equipos se reducen en un 45%. En consecuencia también los costos de depreciación y mantenimiento se reducen en aproximadamente un 45%.
- El segundo punto es que los costos de energía se pueden reducir en un 60%.

5 El problema de control de columnas de destilación

5 El problema de control de columnas de destilación

5 El problema de control de columnas de destilación

El problema de control consiste en satisfacer unos objetivos de control al menor costo posible diseñando un sistema de control basado en una estrategia de control adecuada. Los objetivos ordenados según su prioridad son (Navas-Herrera, 2014):

Operación segura y estable

Este es el primer objetivo de control, para poder alcanzarlo se deben cumplir los siguientes hitos:

- Se debe cumplir el balance de materia en la columna, es decir la suma de las cantidades de las corrientes de productos debe ser igual a la de la corriente de alimentación en régimen permanente. Por ello se debe controlar el inventario de líquido en la columna. Esto se consigue controlando los niveles de líquido tanto en el tanque de reflujo como en el fondo de la columna.
- Los cambios en los caudales del proceso deben ser suaves y graduales para no alterar tanto el comportamiento de la columna como el de los equipos aguas abajo.
- Que la operación se desarrolle dentro de la ventana de operación de la columna, es decir, evitar problemas tales como inundación, lagrimeo, arrastres, etc... Estos problemas perjudican la eficacia de la columna.
- Cumplir las restricciones marcadas por la operación de la columna, por ejemplo, límites de presión, temperaturas inferiores a las que provocan descomposición térmica en los productos, evitar que ciertos compuestos polimericen y obstruyan los platos o el fondo de la columna, etc...

Control de composición

- Este objetivo sólo se tiene en cuenta cuando es necesario controlar una o más de las composiciones de los distintos productos de la columna, para esta estructura es necesario contar con un equipo de medición de composición de los productos deseados.

Operación óptima

- Aunque sea el objetivo menos prioritario también es muy importante, ya que operar la columna de forma óptima tiene la ventaja de que se ahorran costos en el consumo de energía y se maximiza la recuperación de los productos principales.
- Este objetivo no debe entrar en conflicto con los anteriores, ya que estos son prioritarios en la operación.

5.1 Variables en un problema de control

En un problema de control existen tres tipos de variables: manipuladas, controladas y perturbaciones.

5 El problema de control de columnas de destilación

5.1.1 Controladas

Las variables controladas en una columna de destilación sin extracciones laterales son: la presión, los niveles de líquido en el fondo de la columna y en la cámara de reflujo, la composición de destilado y producto de fondo, y la temperatura del plato. Estas variables se pueden dividir en dos tipos:

- **Variables que deben ser controladas:** Dentro de este tipo se incluyen la presión y los niveles. Dichas variables son controladas con vistas a conseguir el primero de los objetivos de control, por tanto sus puntos de consigna son establecidos únicamente teniendo en cuenta consideraciones de seguridad y estabilidad de la operación, ignorando las especificaciones de los productos. Por tanto es necesario mantener la presión y los niveles de líquido constantes para prevenir la acumulación de vapor y de líquido respectivamente. Si esta acumulación (positiva o negativa) no se previene, un sistema continuo no puede operar de manera estable ni alcanzar el régimen permanente.
- **Variables que pueden ser controladas:** En este tipo se incluyen las composiciones de destilado y producto de fondo. Estas variables se controlan para cumplir con el segundo objetivo de control, por tanto sus puntos de consigna se establecen solamente por las especificaciones de pureza de los productos. Estos controles de composición pueden ser directos, es decir, utilizando medidores de composición en las corrientes de productos; o indirectos, es decir, midiendo una propiedad representativa de la composición del producto, como por ejemplo la densidad, la presión de vapor, punto de congelación, y el más común, la temperatura de un plato.

5.1.2 Manipuladas

Las variables manipuladas son aquellas que se operan variando sus caudales a través del elemento final de control. Manipulando estas corrientes se consiguen controlar las variables deseadas. Las variables manipuladas son:

- Caudal de destilado
- Caudal de producto de fondo
- Caudal de reflujo
- Caudal de fluido de refrigeración
- Caudal de fluido calefactor

5.1.3 Perturbaciones

Las perturbaciones son variables que afectan a la operación de la columna cuyo valor está impuesto.

Dichas perturbaciones deben ser rechazadas eficazmente por el sistema de control, siendo recomendable que este actúe antes de que afecten a las variables controladas.

Las más habituales son más usuales:

- Caudal de alimentación
- Composición de la alimentación
- Temperatura de la alimentación
- Presión de suministro del vapor calefactor
- Temperatura del agua de refrigeración
- Presión de suministro del agua de refrigeración

5 El problema de control de columnas de destilación

- Temperatura ambiente, como por ejemplo la provocada por las tormentas, sobre todo cuando se emplean condensadores aerorrefrigerados.

5.2 Perfiles de composición y temperatura

Variar los diferentes grados de libertad tiene un efecto sobre el régimen permanente de la columna, más precisamente sobre sus perfiles de composición y de temperatura. Dichos perfiles varían en función de la relación D/F (corte) y de V/F (aporte de energía) o S (separación), la cual es directamente proporcional al aporte de energía. Este análisis está basado en que la presión es constante ya que se controla manipulando el caudal de refrigerante; por tanto solo quedan dos variables manipuladas que pueden ser D o D/F y V o V/F.

Si se aumenta el corte para un aporte de energía constante, se obtiene un mayor caudal de destilado, lo cual hace que su pureza disminuya mientras que la del producto de fondo aumenta. Si disminuye ocurre el efecto contrario.

Si se mantiene constante el corte y se aumenta el aporte de energía, la pureza de ambos productos aumenta; ocurriendo lo opuesto si se disminuye.

Para un punto de operación dado se obtiene además del perfil de composición, el perfil de temperatura a lo largo de la columna. Este perfil es de gran ayuda a la hora de controlar la pureza de los productos de la columna ya que generalmente la composición suele ser complicada y lenta de medir, mientras que la temperatura ofrece una medición rápida y simple que al estar relacionada con la composición en cada etapa de la columna facilita el control de la misma.

Sin embargo controlar la composición de esta manera requiere un estudio (en el cual es muy útil el perfil de temperatura) que determine que etapa es la más adecuada para medir la temperatura que se va a utilizar para controlar dicha composición.

Se dispone de una serie de criterios basados en el estado en régimen permanente de la columna que dan una información efectiva para seleccionar qué etapa es la mejor para medir la temperatura que luego se utilizará para controlar la composición de un producto. A continuación se expondrán algunos de ellos, recomendados por Luyben, (2006):

- **Criterio de la pendiente**

Este criterio consiste en seleccionar la etapa en la que se produzca el mayor cambio de temperatura de una etapa a otra. Para ello se representa el perfil de temperatura y se examina como varía la pendiente del perfil a lo largo de las etapas, buscando aquella que presente la mayor pendiente. La región en la que se producen grandes cambios de temperatura de una etapa a otra se caracteriza porque en ella cambian las composiciones de componentes importantes. Manteniendo la temperatura constante en esta etapa se consigue fijar el perfil de composición en la columna.

- **Criterio de sensibilidad por delta de temperatura**

Este criterio consiste en localizar en qué etapa se produce el mayor cambio de temperatura para un determinado cambio en una variable manipulada manteniendo constantes el resto. Para ello se produce un pequeño cambio en la variable manipulada y se recogen los cambios que experimenta la temperatura en cada etapa. Restando la temperatura inicial menos el cambio en la temperatura se obtiene su delta de temperatura. La etapa que presente un delta más elevado será la más sensible a los cambios y por tanto la más adecuada para ser controlada. Este procedimiento se repite para cada variable manipulada.

5 El problema de control de columnas de destilación

- **Criterio de la Descomposición en Valores Singulares (SVD)**

Con las ganancias calculadas en el criterio anterior se puede construir una matriz con tantas filas como número de etapas y tantas columnas como variables manipuladas. Esta matriz se descompone con programas matemáticos, como por ejemplo utilizando la función "SVD" en MATLAB, en tres matrices: $\sigma = V \Sigma W^H$

De las tres interesa quedarse con la matriz "U", compuesta por tantas columnas como variables manipuladas se hayan elegido para el estudio y con tantas filas como etapas hay en la columna. Los elementos de la matriz se pueden representar en una gráfica frente a las etapas de la columna, resultando que las etapas con un mayor valor de U son las más indicadas para ser controladas de manera eficaz, ya que son las más sensibles a las variaciones en las variables manipuladas.

La matriz σ sirve para evaluar si es posible utilizar dos temperaturas a la vez para controlar la pureza de dos productos. El cociente entre el mayor de sus valores entre el más pequeño da un número que cuanto mayor sea mayor será la dificultad de controlar el sistema, es decir ambas temperaturas son dependientes entre ellas.

6 Metodología

6 METODOLOGÍA

6 Metodología

6.1 Introducción

En este capítulo se presenta la metodología empleada para el análisis del proceso bajo consideración (Ver Figura 6.1). Se comenzará revisando el caso de estudio, simulando la reacción por medio de un modelo cinético. Después se presentará la metodología propuesta para el diseño de la columna de destilación reactiva multitarea. También se presentará un método para el análisis dinámico del sistema bajo las estrategias de control de composición, temperatura y cascada (temperatura/composición), así como finalmente se llevara a cabo el cambio de componente a componente con la estrategia que resulte ser la más adecuada.

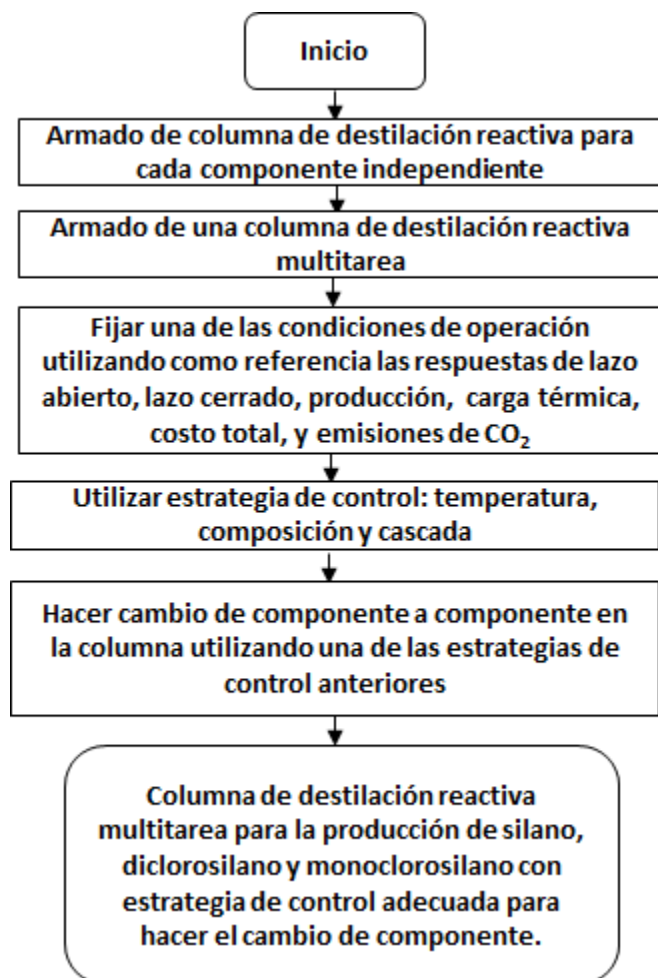


Figura 6.1. Metodología general del trabajo presentado.

6.2 Caso de estudio

Antes de iniciar la simulación se investigó en diferentes artículos relacionados a columnas de destilación reactiva para la producción de silano como aporte del presente estudio. El trabajo en el que más contribuyo para el presente estudio fue el de Huang et al., (2013), ellos publicaron un

6 METODOLOGÍA

proceso de destilación reactiva que combina las tres reacciones de descomposición proporcional en una sola columna con condensadores intermedios para la purificación de silano. Los productos son tetracloruro de silicio por el fondo y el silano por el domo. El tetracloruro de silicio es un componente con alto punto de ebullición, este se purifica en la sección de agotamiento y es retirado como producto de colas. El diclorosilano se descompone proporcionalmente dentro de la sección de reacción, primero a monoclorosilano y luego a silano. Finalmente el silano que es el producto deseado, se purifica en la sección de rectificación y es retirado como destilado.

Se comenzó por reproducir el artículo de Huang et al., (2013), la simulación se hizo con el modelo riguroso "RADFRAC" del simulador comercial "Aspen Plus®" versión 8.4 para implementar los cálculos de estado estacionario que implican la descomposición proporcional del triclorosilano con los componentes, la cinética, y el modelo de equilibrio de fase. Para simplificar, las reacciones se especificaron pseudohomogéneas en fase líquida. El objetivo de la simulación era obtener silano con una pureza superior al 99% (mol), para al menos cumplir el requerimiento de silano grado solar.

La columna de destilación reactiva consistía en 60 etapas. La sección de reacción fue de la etapa 16 a la etapa 45, con un tiempo de residencia del líquido de 2.5 s en cada etapa que se define como retención. La columna se hace funcionar a una presión superior de 5 atm con una caída de presión a través de cada etapa de 0.5 kPa. La relación de destilado alimentación se define como 0.25 mol. La alimentación de triclorosilano a la columna es de 10 kmol/h, esto en la etapa 46 a las condiciones de 50 °C y 5.5 atm.

La reacción tiene lugar en tres etapas, que tienen como productos intermedios al diclorosilano (SiH_2Cl_2) y al monoclorosilano (SiH_3Cl) y como subproducto al tetraclorosilano (SiCl_4), según las ecuaciones 6.1 a 6.3.



En donde, las ecuaciones de velocidad de reacción se presentan según las ecuaciones 6.4 a 6.6.

$$r_1 = k_1(x_1^2 - x_0x_2/K_1) \quad (6.4)$$

$$r_2 = k_2(x_2^2 - x_1x_3/K_2) \quad (6.5)$$

$$r_3 = k_3(x_3^2 - x_2x_4/K_3) \quad (6.6)$$

Donde x_0 , x_1 , x_2 , x_3 y x_4 son la fracción molar del tetracloruro de silicio, del triclorosilano, del diclorosilano, del monoclorosilano, y del silano en fase líquida, respectivamente; r_1 , r_2 , y r_3 son las velocidades de reacción del triclorosilano, del diclorosilano y del monoclorosilano descompuestos proporcionalmente, respectivamente; k y K son la constantes de reacción y las constantes de equilibrio químico, respectivamente; que varían con la temperatura de acuerdo con las ecuaciones 6.7 y 6.8.

$$k = k_0 e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \quad (6.7)$$

$$K = K_0 e^{\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right)} \quad (6.8)$$

6 METODOLOGÍA

En estas fórmulas, k_0 y K_0 son los factores pre-exponenciales, respectivamente; E es la energía de activación de la reacción, y ΔH es el calor de la reacción. En la Tabla 6.1 se muestran los parámetros cinéticos usados en la simulación, que corresponde a los reportados por Huang et al., (2013).

Tabla 6.1. Parámetros cinéticos para la descomposición proporcional del triclorosilano en fase líquida (Huang et al., 2013).

	k_0 [s^{-1}]	E [J/mol]	K_0	ΔH [J/mol]
r_1	73.5	30045	0.1856	6402
r_2	949466.4	51083	0.7669	2226
r_3	1176.9	26320	0.6890	-2548

Un modelo termodinámico adecuado es tan importante como el modelo cinético en la simulación de la columna de destilación reactiva, ya que este proceso se basa en la reacción simultánea y la separación en fases. En este trabajo, ya que la mezcla es no polar, el modelo incorporado Peng-Robinson fue seleccionado para realizar el cálculo termodinámico.

La descomposición proporcional del triclorosilano puede ser catalizada por varios tipos de catalizadores (Huang et al., 2013), como el tricloruro de aluminio y algunas resinas de intercambio iónico. Entre estos catalizadores, los de intercambio de ion amina son la mejor opción debido a su actividad relativamente alta y su estado sólido inmovilizado. Por ejemplo, fue seleccionado en el estudio el catalizador “Amberlyst” (A-21), este muestra velocidades de reacción razonables entre 30 y 80 °C, con una resistencia térmica sugerida de operación de 100 °C.

Una vez armada la columna exclusivamente para la producción de silano, la tarea consiste en encontrar las condiciones necesarias para encontrar un esquema que produzca los tres componentes (silano, diclorosilano y monoclorosilano), es decir un diseño multitarea, que respete el número de etapas, etapa de alimentación, retención y zona reactiva.

Lo que se pretende encontrar es un diseño limitante que cumpla con las mismas especificaciones para producir los tres componentes, es decir una columna de destilación reactiva multitarea; para después hacer un estudio de control y encontrar el cambio adecuado de condiciones para pasar de un producto a otro (Ver Figura 6.2).

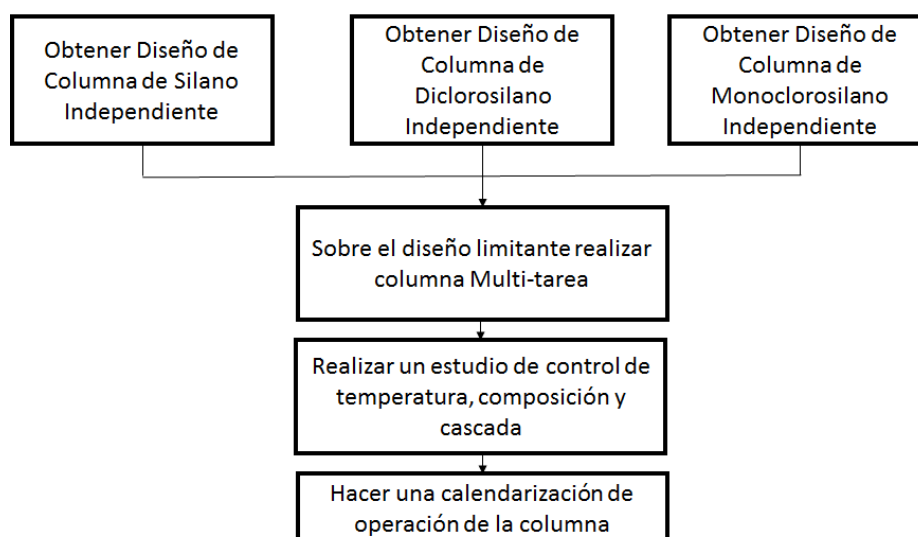


Figura 6.2. Esquema para diseño y control de una columna de destilación reactiva para la producción de silano, monoclorosilano y diclorosilano.

6 METODOLOGÍA

6.3 Armado de la columna de destilación reactiva

La columna de destilación reactiva se simuló empleando el módulo “*RADFRAC*” de la carpeta “*Columns*”. Debido a la complejidad del esquema de destilación reactiva, no es posible emplear un método gráfico para llevar a cabo el diseño de la columna de destilación reactiva. Así pues, para obtener un diseño preliminar de dicha columna se efectúan pruebas con el número de etapas y con la distribución de los flujos (Ver Figura 6.3). Se pretende obtener como mejor opción, una columna con buena reducción en el consumo de energía, y que la configuración que involucre la separación de los componentes de domo a 99.5% mol. Comparando el diseño propuesto por Huang et al., (2013) se pudo observar que este esquema propuesto no cumplía con la pureza especificada por lo que se tuvo que hacer adecuaciones a la configuración, en primer lugar se aumentaron las etapas de la columna a 62 etapas. Si la carga térmica se incrementa para obtener silano, diclorosilano y monoclorosilano de alta pureza en el domo, la temperatura se incrementa a valores mayores que 100°C, temperatura a la cual puede ocurrir la descomposición del catalizador. De esta forma, las temperaturas en la columna de destilación reactiva deben ser menores que 100°C. El número de etapas reactivas se fijó de manera que se alcanzara una conversión de triclorosilano a diclorosilano y de monoclorosilano finalmente a silano, superior al 99.5%. Por otra parte, la alimentación del triclorosilano se fijó en la etapa 51 de la columna, tomando como primera etapa el condensador. La columna opera para la obtención de silano a una presión de 5 atm, con una caída de presión de cada etapa de 0.5 kPa. La reacción es definida como una reacción de tipo “*REAC-DIST*”. La conversión se fija en un valor deseado de 99.5%; sin embargo, ésta puede variar dependiendo de las condiciones de operación. El producto obtenido en el condensador de la columna es un silano de 99.5% de pureza en mol las condiciones de operación se describen en la Tabla III. El diagrama de este proceso se muestra en la Figura 6.4.

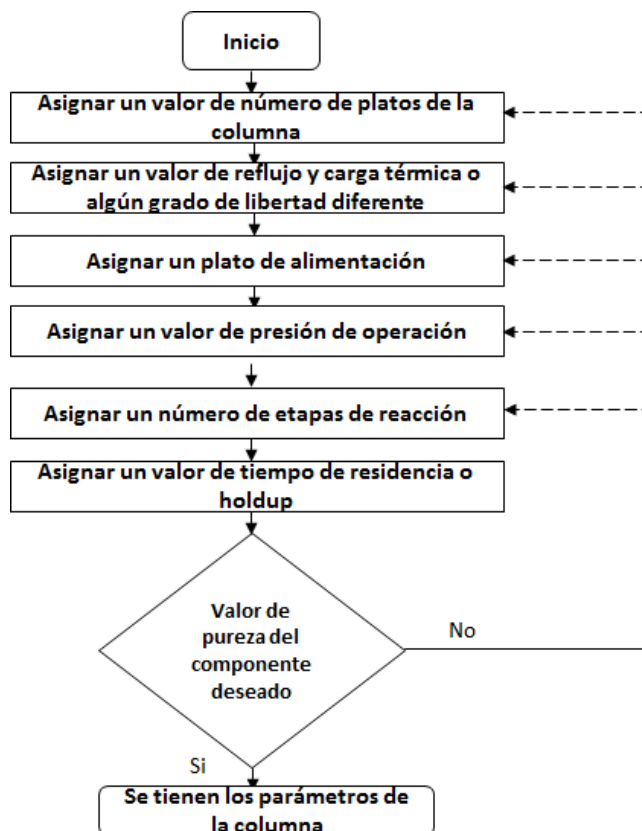


Figura 6.3. Esquema para diseño de una columna de destilación reactiva.

6 METODOLOGÍA

Tabla 6.2. Datos para el diseño independiente de la columna de destilación reactiva para la producción de silano.

Etapas totales	62
Etapas de alimentación	51
Condensador	Total
Convergencia	Standard

Especificaciones de diseño

Reflux ratio	Mole	63	
Distillate to feed ratio	Mole	0.25	
Presión		5	atm
caída de presión			
caída de presión por etapa		500	N/sqm
Reacción			
Etapa de inicio		Etapa final	
21		50	
		ID de Reacción	
		R-1	
Tiempo de residencia			
Etapa de inicio		Etapa final	
21		50	
		líquido	vapor
		s	s
		2.5	

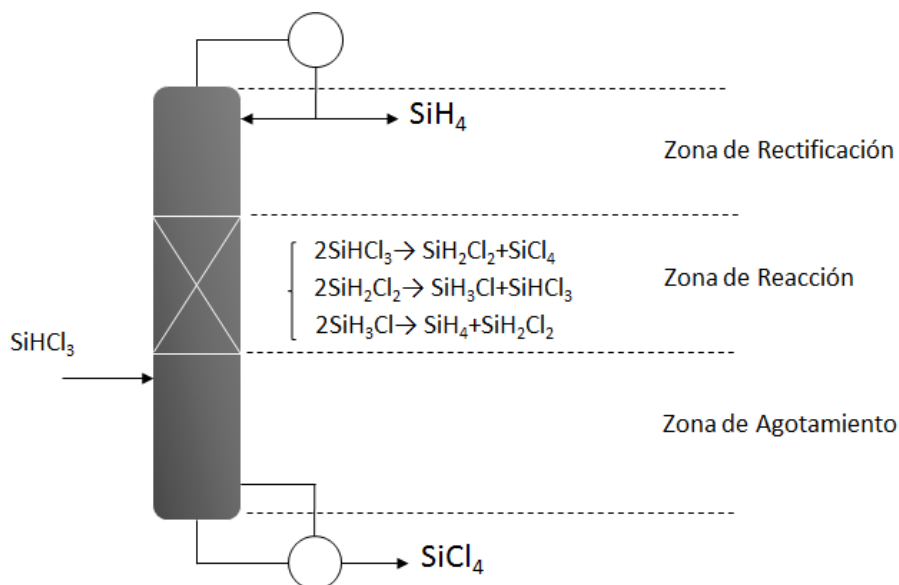


Figura 6.4. Esquema independiente de destilación reactiva para la producción de silano.

Igual que para la columna de destilación reactiva para la producción de silano, se realizó un diseño independiente para la producción de monoclorosilano y diclorosilano (Ver Figura 6.5) con los siguientes datos presentados en la Tabla 6.3 y Tabla 6.4.

6 METODOLOGÍA

Tabla 6.3. Datos para el diseño independiente de la columna de destilación reactiva para la producción de monoclorosilano.

Etapas totales	63		
Etapas de alimentación	51		
Condensador	Total		
Convergencia	Standard		

Especificaciones de diseño

Reflux ratio	mole	68		
Distillate to feed ratio	mole	0.3335		
Presión		1.5		atm
caída de presión				
caída de presión por etapa		500		N/sqm
Reacción				
Etapa de inicio	Etapa final	ID de Reacción		
21	50	R-1		
Tiempo de residencia				
Etapa de inicio	Etapa final	líquido	vapor	
		s	s	
21	50	2.5		

Tabla 6.4. Datos para el diseño independiente de la columna de destilación reactiva para la producción de diclorosilano.

Etapas totales	65		
Etapas de alimentación	51		
Condensador	Total		
Convergencia	Standard		

Especificaciones de diseño

Reflux ratio	mole	30		
Distillate to feed ratio	mole	0.50		
Presión		1.0		atm
caída de presión				
caída de presión por etapa		500		N/sqm
Reacción				
Etapa de inicio	Etapa final	ID de Reacción		
21	50	R-1		
Tiempo de residencia				
Etapa de inicio	Etapa final	líquido	vapor	
		s	s	
21	50	2.5		

6 METODOLOGÍA

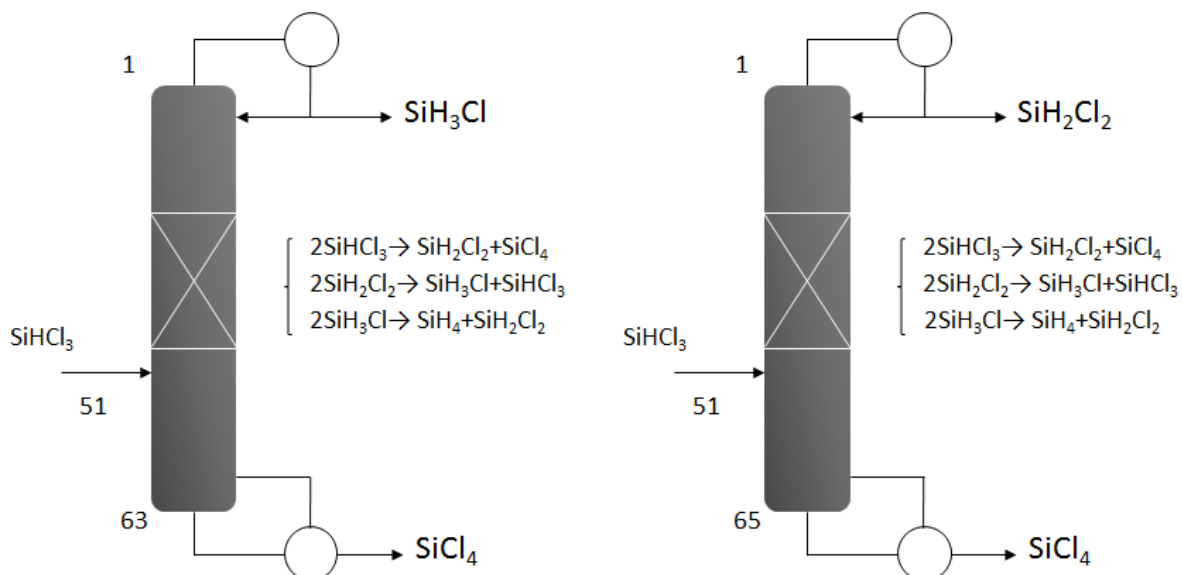


Figura 6.5. Esquemas independientes de destilación reactiva para la producción de monoclorsilano y diclorosilano.

Una vez concluidas cada una de las columnas se procedió a buscar el diseño adecuado para que sirva de base de producción de los tres componentes. La configuración con mayor número de etapas es en la que se produce el diclorosilano como producto de domo, es por ello que con las condiciones de cada producto se intentó obtener cada uno de los productos.

6.4 Descomposición de valores singulares (DVS)

Para el análisis dinámico se usó como referencia el trabajo de Ramírez y Jiménez, (2004). Se usaron los esquemas de la columna de destilación reactiva en Aspen Plus 8.4 y se exportaron a Aspen Dynamics 8.4 con el propósito de realizar un análisis de la dinámica natural. Como variables de control se consideraron las diferentes composiciones de los productos.

El proceso íntegro del estudio dinámico a lazo abierto se describe a continuación

1. Implementar un cambio escalón en una de las variables manipuladas (reflujos R y cargas térmicas C), de tal forma que la respuesta de la secuencia pueda ser aproximada por un modelo lineal, de manera semejante en todas las secuencias, correspondientes R₁ a la salida del componente A, C₁ a la salida del componente B.
2. Se registra el cambio dinámico de las composiciones de salida o variables controladas (x_A, x_B).
3. Ajustar las respuestas dinámicas obtenidas a un modelo lineal (funciones de transferencia, g_{ij}), principalmente de la forma:

$$g_{i,j} = \frac{k_{i,j}}{\tau_{i,j}s+1} \quad (6.9)$$

El ajuste de las funciones se hizo usando Excel® para manipular los datos arrojados por Aspen Dynamics®, esto se ajusta dependiendo del grado de la función, la constante del tiempo y el factor de amortiguamiento hasta minimizar el error.

6 METODOLOGÍA

4. Con las funciones de transferencia obtenidas se forma la matriz de transferencia $G(s)$, la cual relaciona los cambios de composición en los productos con los cambios realizados en las variables manipuladas.
5. Una vez obtenida $G(s)$, pasamos del dominio de Laplace al dominio de la frecuencia, aplicando el cambio de $s = \omega j$, donde $j = \sqrt{-1}$.
6. Para cada frecuencia de interés (dentro de un rango práctico de frecuencias) se determinan mediante DVS:

- < σ_* = valor singular mínimo
- < σ^* = valor singular máximo
- < γ^* = número de condición.

Introduciendo la matriz en un programa hecho específicamente para realizar la descomposición en valores singulares usando Matlab®.

7. Evaluar los parámetros obtenidos, para determinar cualitativamente:

- < Controlabilidad de las secuencias (evaluación del esfuerzo de control)
- < Sensibilidad ante incertidumbres en entradas y salidas
- < Sensibilidad ante errores de modelación y perturbaciones.

Esto se hace comparando las gráficas hechas a partir de los datos arrojados por el programa y realizando el comparativo del número de condición y el valor singular mínimo.

Tal como se propone en el análisis dinámico, los resultados obtenidos por medio de la DVS dependen de las unidades utilizadas para las variables involucradas, originando una dependencia con respecto a la magnitud de los cambios realizados en las variables manipuladas, ya que las ganancias estáticas asociadas al modelo linealizado utilizado son dependientes de la magnitud de dicho cambio, dada la no linealidad del sistema bajo análisis. Para obtener valores correctos de ganancias estáticas, la magnitud del cambio de las variables manipuladas debe ser reducida a alrededor de 0.5% de su valor nominal para obtener ganancias relativamente constantes (Luyben, 1990).

6.5 Estrategia de control a lazo cerrado

Para la sintonización de los controladores PI, se trabaja sobre los archivos dinámicos de Aspen Dynamics® 8.4, los lazos a sintonizar son los que indica la heurística sobre el lazo más cercano a nuestra variable en cuestión (Ver Figura 6.6), es decir, para este estudio se ajustó la pureza del silano, diclorosilano y monoclorosilano con el reflujo en todas las secuencias. Se presenta el algoritmo en la Figura 6.7.

Los controladores proporcional integral son sintonizados usando el criterio de sintonización de minimización del IAE de acuerdo al siguiente procedimiento:

1. Se fija un valor para la ganancia de proceso K_c .
2. Se asigna un valor para la constante de tiempo integral τ_i .
3. Se implementa un cambio de setpoint en la composición de interés, en el caso del etanol fue negativo debido a las altas purzas que se obtienen por encima de 0.999, se dejó negativo para el agua también, regularmente la perturbación fue de 1% en las purzas de las salidas.
4. Se corre la simulación el tiempo necesario para que se logre el setpoint y se toma el valor del IAE correspondiente.
5. Se varía el valor del tiempo integral las veces necesarias hasta obtener un IAE mínimo para dicha ganancia, se elabora una gráfica de τ_i vs IAE la cual presenta una curva con el valor mínimo del IAE con respecto a τ_i , para esa ganancia fija.

6 METODOLOGÍA

6. Teniendo el τ_i óptimo para la ganancia fijada, ahora se varía el valor de la ganancia y de igual manera se obtiene el tiempo integral óptimo que minimice el IAE.
7. Del conjunto de óptimos del IAE a las diferentes ganancias se obtiene el óptimo global con el mínimo IAE general, de este óptimo se tienen los parámetros óptimos de los controladores PI.
8. Para los casos en las que la curva muestra un comportamiento asintótico y no es posible determinar un mínimo global de los diferentes parámetros, se tomó un punto tal que la disminución del IAE con respecto al aumento de la ganancia dejara de ser significativa y en muchos casos se llegó al valor máximo de la ganancia como valor límite en este estudio de 250 y se tomó el valor mínimo de IAE de esta ganancia como el óptimo, puesto que seguía disminuyendo al aumentar la ganancia.

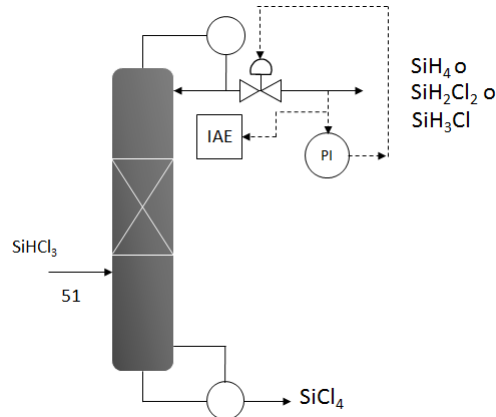


Figura 6.6. Esquema de control de lazo cerrado.

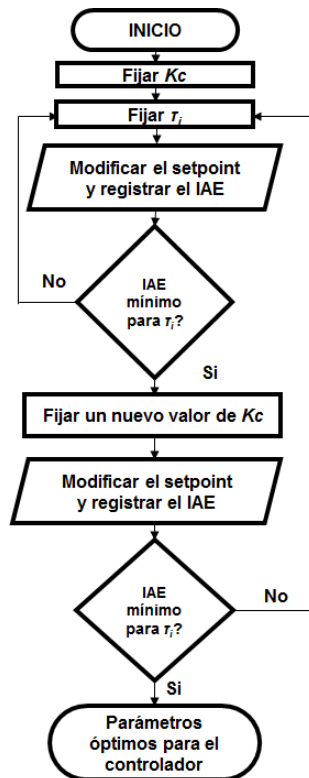


Figura 6.7. Metodología de sintonización a lazo cerrado.

6 METODOLOGÍA

6.6 Condiciones de operación

Ya teniendo la columna de destilación reactiva multitarea, se identificó que existen una serie condiciones de operación de las cuales es conveniente fijar una de ellas, con el fin de buscar un mejor desempeño dinámico en el cambio de componente a componente, las condiciones que se pueden fijar son: presión, carga térmica o reflujo; estos siendo los grados de libertad que quedan después de obtener el diseño multitarea.

Se realizó un estudio para buscar cuál de las condiciones, tiene menor impacto en el proceso y por ende poder fijarla. Dentro del estudio se trabajó con la descomposición de valores singulares, análisis a lazo cerrado, estimación de energía consumida, estimación de costo total anual, emisiones de CO₂.

6.7 Estrategias de control de composición, temperatura y cascada

Al igual que la estrategia de control a lazo cerrado, la cual básicamente se trata de una estructura básica de composición, se tiene que preparar para exportar el diagrama de flujo del estado estacionario a Aspen Dinámico, se tiene que dimensionar todo el equipo. Los diámetros de las columnas se calculan en la pestaña "tray sizing". Los tanques de condensado y rehervidor se dimensionan proporcionando 5 min de tiempo de retención al 50% de su capacidad, esto basado en el total de líquido que entra. Las bombas y válvulas de control se especifican para dar el rango de dinámica adecuado. Las salida de presión de la válvula se especificaron de 2.3 atm.

Para poder hacer un estudio comparativo de las propiedades de control de la columna se requirió fijar la retención de cada una de las etapas con respecto a la reacción más lenta de llevarse a cabo.

6.7.1 Instalación de los controladores de temperatura, composición y cascada

La instalación de los controladores de temperatura y composición es algo más complicado que la instalación de los controladores de nivel y caudal debido a tres cuestiones:

1. Tenemos que incluir elementos dinámicos adicionales en el lazo. Las mediciones de temperatura y composición van a tener rezagos dinámicos inherentes y significativos, y tiempos muertos.
2. La puesta a punto de los controladores de temperatura y composición es más complicada que el simple uso de la heurística como se hace para los controladores de flujo y nivel. Algunos convenientes y efectivos procedimientos de sintonización requeridos. Uno de los mejores métodos es realizar una prueba del regulador de retroalimentación para encontrar la ganancia máxima y la frecuencia final, para luego usar los ajustes de sintonización propuestos por Tyreus-Luyben.
3. La ubicación adecuada para el sensor de temperatura o composición puede no ser obvia. Para ello existen algunos métodos para hacer una buena selección que deben ser utilizados.

6.7.1.1 Control de temperatura

Primero se discutirá el uso de un controlador de temperatura para mantener una temperatura de un plato en la columna. Mirando el perfil de temperatura en Aspen Plus, vemos que la etapa adecuada para el control de temperatura es la que muestra un mayor sobretiro.

Para elegir el plato adecuado se siguió la metodología de sensibilidad por ΔT , consiste en localizar en qué etapa se produce el mayor cambio de temperatura para un determinado cambio en una

6 METODOLOGÍA

variable manipulada manteniendo constantes el resto. Para ello se produce un pequeño cambio positivo y negativo en la variable manipulada y se recogen los cambios que experimenta la temperatura en cada etapa. Restando la temperatura inicial menos el cambio en la temperatura se obtiene su delta de temperatura. La etapa que presente un delta más elevado será la más sensible a los cambios y por tanto la más adecuada para ser controlada. Este procedimiento se repite para cada variable manipulada.

Se instala un controlador PI en el diagrama de flujo de la manera normal. Se selecciona la variable de proceso para que sea la temperatura de la etapa seleccionada por el criterio del ΔT ; se elige la salida del controlador para ser la entrada de la válvula del destilado en el domo, esto junto con un relacionador que se une con el controlador de nivel conectado al reflujo; en el fondo se conecta con el rehervidor. La acción del controlador debe fijarse en reversa porque si la temperatura del plato está subiendo, la entrada de vapor en el rehervidor debe disminuirse. También deben incluirse controladores de nivel en cada uno de los tanques de condensado y rehervidor, así como un controlador de presión en el condensador, y un control de alimentación en la entrada de la columna (Ver Figura 6.8), todos estos controladores se sintonizan bajo la técnica de sintonización de Tyreus-Luyben.

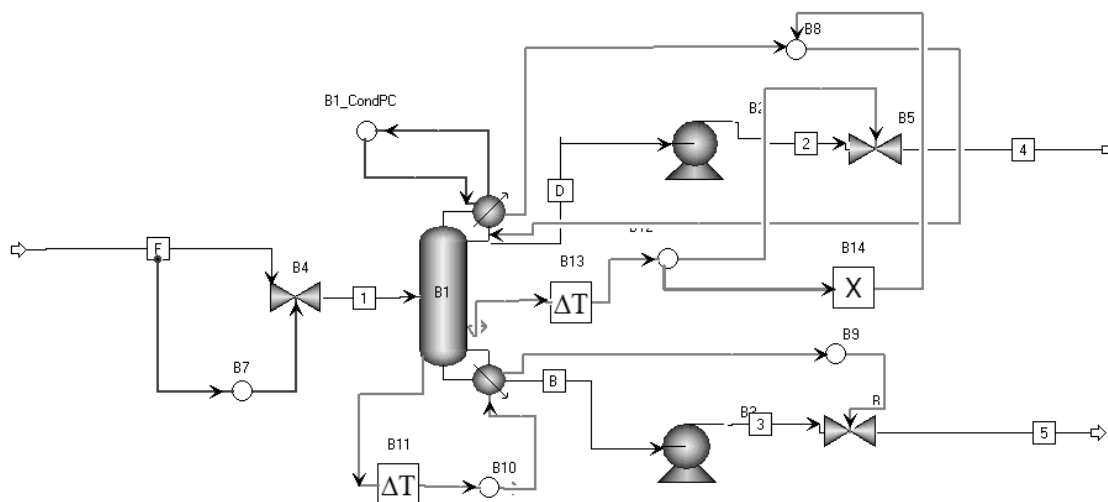


Figura 6.8. Esquema de control de temperatura.

El programa se ejecuta para asegurarse de que todo funciona bien sin un retraso o un tiempo muerto en el lazo. Ahora se debe insertar un elemento de tiempo muerto en el flujo entre la columna y el controlador de temperatura. El motivo de la instalación del controlador inicialmente sin el elemento de tiempo muerto es evitar problemas de inicialización, que a veces surgen si intenta instalar el tiempo muerto y el controlador al mismo tiempo.

Para instalar el elemento de tiempo muerto se selecciona la línea de la etapa de temperatura seleccionada al hacer clic derecho se selecciona "conectar nuevo destino", se coloca el icono de la flecha que apunta hacia el icono de tiempo muerto, y se conecta a la entrada del tiempo muerto. Se inserta una nueva señal de control entre el tiempo muerto y el controlador. El valor del tiempo muerto inicialmente es 0 min. Se introduce un tiempo muerto de 1 min, y la realización de una corrida de inicialización con los valores correctos.

Para iniciar la corrida se debe hacer una perturbación en la alimentación de la columna del 10% y posteriormente para otra corrida se contamina la alimentación con 5% del componente destilado. Se hace clic en el botón Ejecutar en la parte superior de la pantalla y se hace clic en el botón de prueba en Inicio en la ventana "Sintonizar". Para poder ver las respuestas dinámicas, se hace clic en la ventana del controlador en la parte superior de la placa frontal.

6 METODOLOGÍA

6.7.1.2 Control de composición

El primer tipo es el "control de la composición directa", en el que un controlador PI se usa con la entrada de vapor del rehervidor y en el domo con el reflujo como variables manipulable. La medición de composición normalmente tiene mayor tiempo muerto y rezagos que el control de temperatura. Se asume un tiempo muerto de 3 min en la medición composición.

Se instala un controlador PI en el diagrama de flujo de la manera normal. Se selecciona la variable de proceso para que sea la composición en fracción molar del componente a controlar; se elige la salida del controlador para ser la entrada en el reflujo para el domo, esto junto con un relacionador que se une con el controlador de nivel conectado al controlador de la composición; en el fondo se conecta con el rehervidor. La acción del controlador debe fijarse en reversa porque si la temperatura del plato está subiendo, la entrada de vapor en el rehervidor debe disminuirse. También deben incluirse controladores de nivel en cada uno de los tanques de condensado y rehervidor, así como un controlador de presión en el condensador, y un control de alimentación en la entrada de la columna (Ver Figura 6.9), todos estos controladores se sintonizan bajo la técnica de sintonización de Tyreus-Luyben.

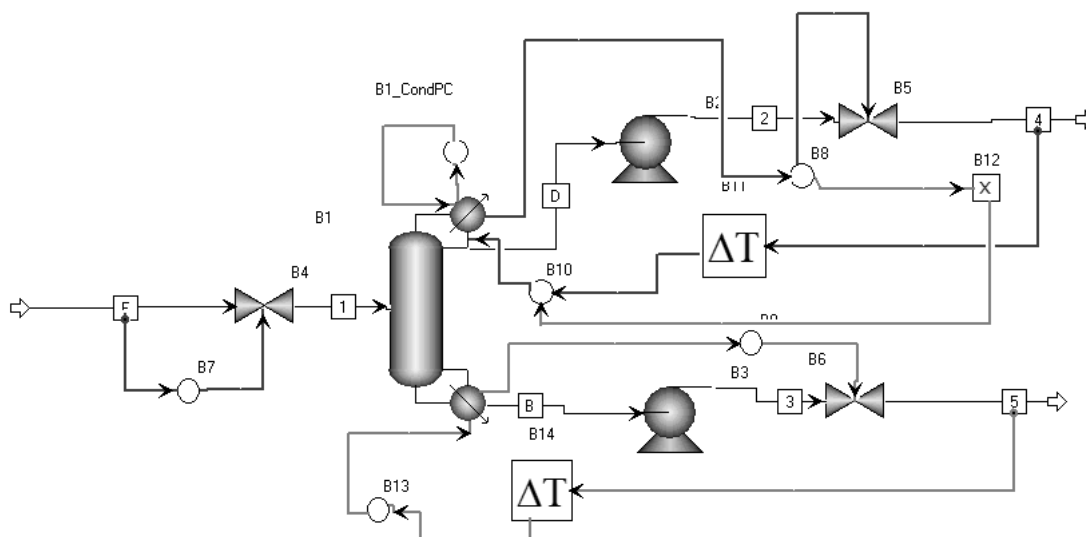


Figura 6.9. Esquema de control de composición.

Igual que para el control de temperatura, el programa se ejecuta para asegurarse de que todo funciona bien sin un retraso o un tiempo muerto en el lazo. Ahora se debe insertar un elemento de tiempo muerto en el flujo entre la columna y el controlador de composición. La razón de la instalación del controlador originalmente sin el elemento de tiempo muerto es evitar problemas de inicialización, que a veces surgen si intenta instalar el tiempo muerto y el controlador al mismo tiempo.

Para iniciar la corrida se debe hacer una perturbación en la alimentación de la columna del 10% y posteriormente para otra corrida se contamina la alimentación con 5% del componente destilado. Se hace clic en el botón Ejecutar en la parte superior de la pantalla y haga clic en el botón de prueba en Inicio en la ventana "Sintonizar".

6 METODOLOGÍA

6.7.1.3 Control de cascada

Se utiliza una estructura de control en cascada (composición/temperatura). El controlador de temperatura del plato es el controlador secundario. Se estableció exactamente de la misma manera como lo hicimos en la sección anterior. Se ve a la temperatura del plato y se manipula la entrada de del rehervidor. Sin embargo, su punto de referencia no es fijo. La señal de consigna es la señal de salida del controlador de composición, que es el controlador primario.

La sintonización del controlador de temperatura secundario se mantiene sin cambios. El controlador composición primario se debe resintonizar desde su señal de salida, lo que es ahora un punto de ajuste de temperatura. Con el controlador de temperatura establecido en automático, la prueba del regulador de retroalimentación se ejecuta en el controlador de composición (Ver Figura 6.10).

Se puede ver inmediatamente que a una mayor ganancia y un tiempo integral más pequeño se tiene mejores resultados, lo que indica un control más estricto con la estructura de control en cascada. Tenga en cuenta que el controlador de temperatura es en cascada (lo que significa que su señal de consigna es la señal de salida del controlador de composición). Todos estos controladores se sintonizan bajo la técnica de sintonización de Tyreus-Luyben.

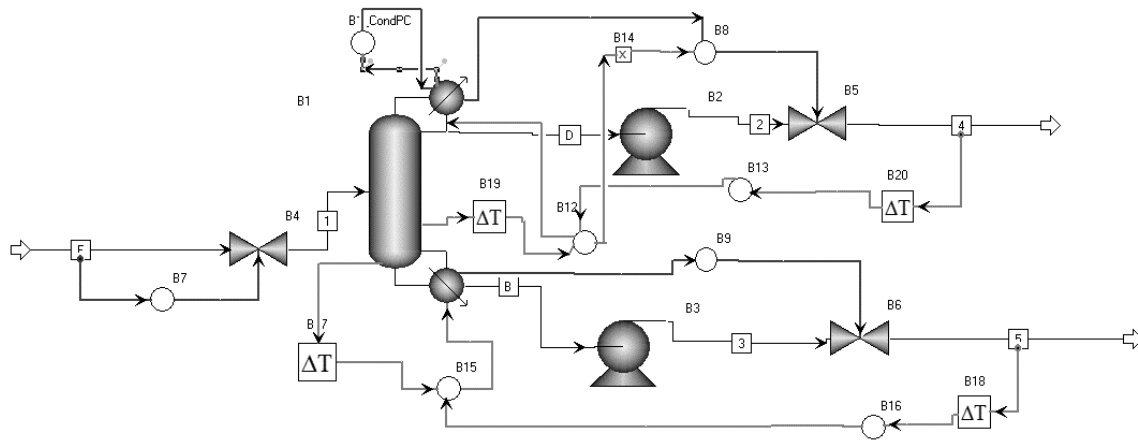


Figura 6.10. Esquema de control de cascada (composición/temperatura).

6.8 Procedimiento de estimación de costo total anual

Guthrie presenta en su trabajo varios caminos alternativos cuyo punto final es la estimación del costo de un módulo del proceso. Una de las maneras más simples de procesar la información es la siguiente:

- Obtener el costo base para una geometría base, acero al carbón y 1968, C_b , (Guthrie, 1969).
- Ajustar el costo base por efecto de la geometría requerida para el equipo y el material de construcción. Se obtiene el costo C_{fob} , que implica que no se incluyen costos de transporte y por la base de datos usados este costo se aplica al año 1968.
- Para obtener el costo del módulo:
 - Usar el factor del módulo desnudo: $C_b \times \text{factor} = C_{md}$.
 - Sumar la diferencia entre la unidad deseada y la base:

6 METODOLOGÍA

$$C_{md} + (C_{fob} - C_b) = C_{mda} \quad (6.10)$$

- Ajustar el costo hacia el año deseado usando índices de costos como los del Chemical Engineering.
- Añadir contingencias. Guthrie, (1969) recomienda usar un factor de 15%.

$$C_{módulo} = 1.15C_{mda} \quad (6.11)$$

Como comentario adicional, cabe mencionar que en su artículo original Guthrie recomienda otra forma de usar los índices de costos que no son consistentes con el concepto con el cual estos índices fueron desarrollados. El desarrollo de esta metodología se implementó en un Macro de Excel. Para el método, se emplea un tiempo de recuperación de 10 años, un ΔT de 8°C y 8500 horas de operación. Además de lo anterior, fueron necesarios los datos de la Figura 6.11.

Platos CI	Alimentación CI	Reflujo CI	Flujo CI	Diametro CI
DATOS PARA COSTOS TOTALES				
ÍNDICE 2001	ÍNDICE 2011	T recup (años)	ΔT mínimo de 8 °C	Hrs de Op
P (Bar) Col 1=cond1	P (Bar) Col 2=cond2	P (Bar) Reb 1	P (Bar) Fondo	COEF DE TRANSF DE CALO
SERVICIOS	Temperatura (K)		Precio (USD/GJ)	
Vapor	BAJA	433	14.05	
	MEDIA	457	14.83	
	MEDIA-ALTA(APROX)	500	16.5	
	ALTA	527	17.7	
	T ent (K)	T sal (K)		
Agua de enf	303	313	0.354	
Agua Sub enfriada	278	288	4.43	
Refrigerant (-20°C)		253	7.89	
Refrigerant (aprox -30°C)		243	9.63	
Refrigerant		185	42.21	
Electricidad			16.8	

Figura 6.11. Datos requeridos para el cálculo de costos por el método de Guthrie.

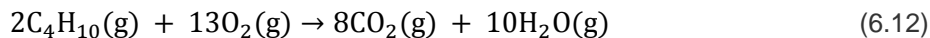
6.9 Metodología para obtener el CO₂ emitido

El costo de operación, el control, el gasto energético y la emisión de CO₂ son los parámetros que se valoran para encontrar la secuencia óptima; el caso ideal para elegir una secuencia es tener el mínimo costo de operación, mejor control, menor gasto energético y menores emisiones de CO₂, pero en el caso de no ser así se vuelve un problema de discernir y darle un peso específico a lo que es más conveniente.

Para tener una cuantificación de la emisión de CO₂ se usa el siguiente procedimiento

6 METODOLOGÍA

- I. Obtener en Aspen Plus® el gasto energético de cada rehervidor, esto haciendo correr la simulación y en los resultados arrojados de cada columna se registra la carga térmica del rehervidor; al tener todas las cargas térmicas de cada columna se suman para obtener el gasto energético global [cal/s].
- II. En este caso se supone que el calor es generado por gas butano; se buscó el poder calorífico de esta sustancia, el cual es 11'864,669.9 [cal/kg]; ya con este dato se dividió el gasto energético entre el poder calorífico para obtener el valor del flujo másico [kg/s].
- III. Se determina la cantidad de CO₂ por medio de la reacción de combustión completa del gas butano (Ver ecuación 5.4), es necesario hacer la conversión a [moles/s] ya con este valor y con la relación estequiométrica de la reacción se puede obtener el CO₂ emitido en [kg/s].



- IV. Se realizan las conversiones pertinentes para tener [ton/h].

6.10 Cambio de producto generado en la columna de destilación reactiva multitarea

Como parte fundamental del estudio es tener un manual de operación para poder cambiar de un componente a otro sin afectar sus propiedades de control (Ver Figura 6.12).

La estrategia de control de temperatura es la elegida para proporcionar el cambio de componente, siendo la estrategia más simple, ya que proporciona libertad en la salida de la corriente de destilado, situación que en ninguna de las otras dos estrategias proporcionan, así como el equipo requerido para su operación industrial es muy básico, la colocación de dos termopares en la posición adecuada y el controlador en dicha columna. También es importante resaltar que se comienza el cambio con las condiciones de la columna que produce diclorosilano, esto porque son las condiciones que mayor flujo de destilado produce, aparte son las condiciones con mayor carga térmica.

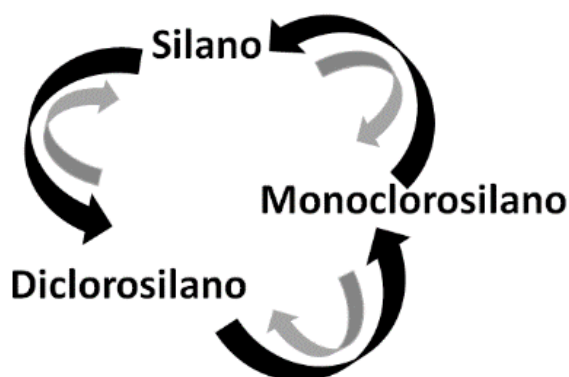


Figura 6.12. Cambio de componente a componente.

El cambio se realizó conectando un multiplicador entre la salida del destilado y la alimentación de la columna (Ver Figura 6.13), y proporcionando la relación adecuada para cada uno de los componentes (de diclorosilano a monoclorosilano de 3 y la de monoclorosilano a silano de 4). Una vez conectado el multiplicador se fue variando paulatinamente la temperatura del plato a controlar, a la temperatura que corresponde el nuevo componente en ese plato. En la Figura 6.14 se muestra la metodología de cambio de componente.

6 METODOLOGÍA

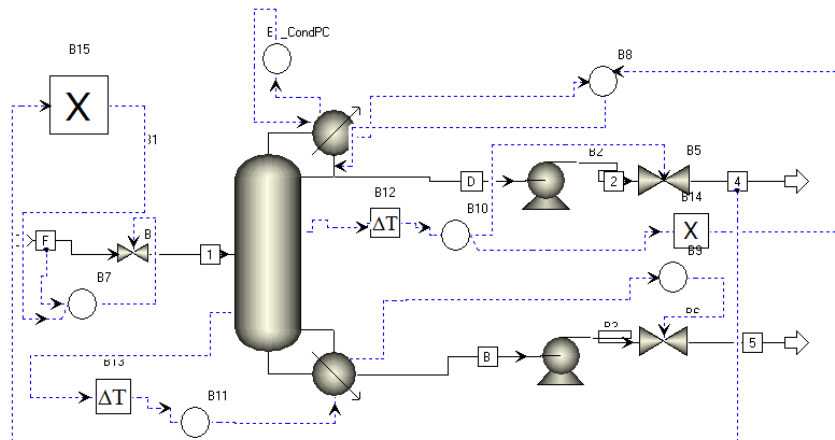


Figura 6.13. Estructura de temperatura para cambio de componente.

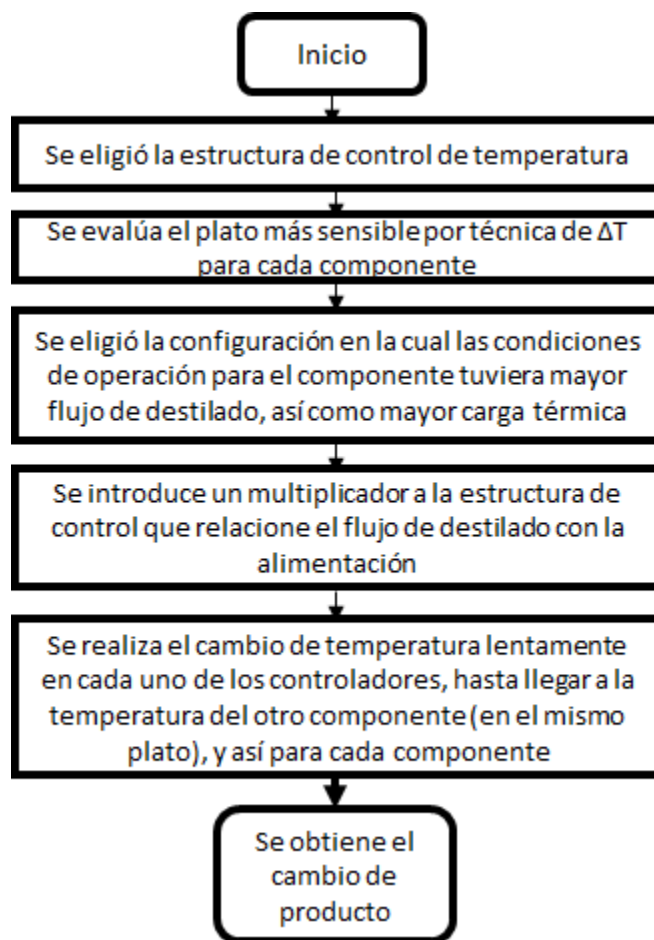


Figura 6.14. Metodología para cambio de componente.

7 Resultados

7 RESULTADOS

7 Resultados

7.1 Columna de destilación reactiva multitarea

Como se menciona en la metodología se construyó una columna independiente para cada compoente, siguiendo el artículo de Huang et al., (2013), para la separación del silano, el diseño consta de una columna de destilación reactiva de 62 platos, 29 etapas de reacción que se encuentran en el intervalo del plato 21 al 50, con una relación de reflujo de 63 moles. La alimentación se lleva a cabo en el plato 51 a una presión de 5.5 atm, a una temperatura de 323.15 K y a un flujo de 10 kmol/h, con una presión de 2.5 atm en el condensador y una caída de presión en la columna de 0.5 kPa, y con una retención en volumen de 0.15 metros cúbico.

En el caso de la separación del monoclorosilano, el diseño consta de una columna DR de 63 platos, 29 etapas de reacción que se encuentran en el intervalo del plato 21 al 50, con una relación de reflujo de 47 moles. La alimentación se lleva a cabo en el plato 51 a una presión de 5.5 atm, a una temperatura de 323.15 K y a un flujo de 10 kmol/h, con una presión de 2 atm en el condensador y una caída de presión en la columna de 0.5 kPa, y con una retención volumétrica de 0.15 metros cúbicos.

Finalmente para la separación del diclorosilano, el diseño consta de una columna DR de 65 platos, 29 etapas de reacción que se encuentran en el intervalo del plato 21 al 50, con una relación de reflujo de 33 moles. La alimentación se lleva a cabo en el plato 51 a una presión de 5.5 atm, a una temperatura de 323.15 K y a un flujo de 10 kmol/h, con una presión que puede ir desde los 1.5 atm en el condensador y una caída de presión en la columna de 0.5 kPa, y con una retención de 0.15 en volumen metro cúbico.

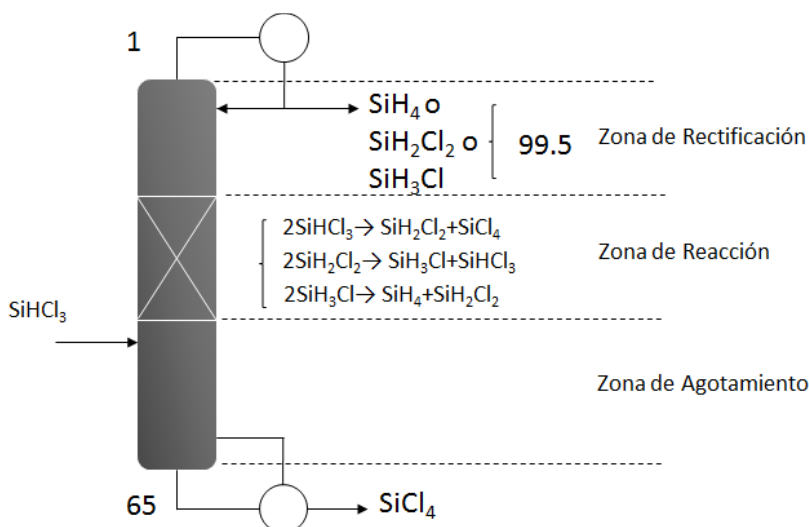


Figura 7.1. Columna de destilación reactiva (DR) multitarea para la producción de silanos.

Una vez obtenidos los tres diseños se observa cual es el que requiere el mayor número de etapas para que sea usado como base y obtener los otros dos productos en ese diseño como se observa, el diseño en el cual se basó la columna multitarea es el que purifica el diclorosilano.

La columna de DR multitarea consta de 65 etapas, 29 etapas de reacción que se encuentran en el intervalo del plato 21 al 50. La alimentación se lleva a cabo en el plato 51 a una presión de 5.5 atm, a una temperatura de 323.15 K y a un flujo de 10 kmol/h, una caída de presión en la columna de 0.5 kPa, y con una retención volumétrica en volumen de 0.15 metros cúbicos (Ver Figura 7.1). Las condiciones de operación, como lo son la presión, carga térmica y relación de reflujo para cada uno

7 RESULTADOS

de los componentes a una pureza molar de 0.995 se muestra en la Tabla 7.1, los valores señalados con un guión [-] son puntos de operación no factibles.

Tabla 7.1. Condiciones de operación de la columna DR para purificar silano, diclorosilano y monoclorosilano.

Presión [atm]	Silano		Monoclorosilano		Diclorosilano	
	Reflujo	Carga Térmica [kW]	Reflujo	Carga Térmica [kW]	Reflujo	Carga Térmica [kW]
0.50	-	-	-	-	17.89	633.3
0.60	-	-	-	-	19.14	671.3
0.70	-	-	-	-	20.62	716.5
0.80	-	-	-	-	22.14	762.9
0.90	-	-	-	-	23.68	809.7
1.00	-	-	-	-	25.24	856.8
1.10	-	-	-	-	26.82	904.2
1.20	-	-	53.19	1016.4	28.41	951.9
1.30	-	-	46.60	892.4	30.03	999.9
1.40	-	-	43.42	831.9	31.66	1048.3
1.50	-	-	42.69	816.3	33.32	1097.2
1.60	-	-	42.66	813.4	35.01	1146.6
1.70	106.81	987.2	42.89	815.5	36.72	1196.6
1.80	93.53	866.5	43.26	820.0	38.46	1247.3
1.90	83.68	777.1	43.72	826.3	40.23	1298.7
2.00	76.58	712.5	44.26	834.0	42.04	1350.8
2.10	71.40	665.3	44.86	842.7	43.88	1403.7
2.20	67.52	629.9	45.52	852.5	45.76	1457.5
2.30	64.56	602.7	46.23	863.2	47.67	1512.2
2.40	62.24	581.2	46.98	874.5	49.63	1568.0
2.50	60.39	564.0	47.78	886.6	51.64	1624.8
2.60	58.89	549.9	48.61	899.4	53.69	1682.9
2.70	57.65	538.1	49.48	912.7	-	-
2.80	56.62	528.4	50.39	926.6	-	-
2.90	55.78	520.2	51.32	940.9	-	-
3.00	55.08	513.3	52.27	955.6	-	-
3.10	54.50	507.4	53.25	970.6	-	-
3.20	54.01	502.3	54.25	986.0	-	-
3.30	53.60	498.0	-	-	-	-
3.40	53.25	494.3	-	-	-	-
3.50	52.97	491.1	-	-	-	-
3.60	52.74	488.4	-	-	-	-
3.70	52.55	486.0	-	-	-	-
3.80	52.41	484.0	-	-	-	-
3.90	52.30	482.4	-	-	-	-

7 RESULTADOS

Presión [atm]	Silano		Monoclorosilano		Diclorosilano	
	Reflujo	Carga Térmica [kW]	Reflujo	Carga Térmica [kW]	Reflujo	Carga Térmica [kW]
4.00	52.22	481.0	-	-	-	-
4.10	52.18	479.9	-	-	-	-
4.20	52.15	479.0	-	-	-	-
4.30	52.16	478.3	-	-	-	-
4.40	52.19	477.8	-	-	-	-
4.50	52.23	477.5	-	-	-	-

En la Tabla 7.1 es importante resaltar que se tiene una ventana de operación entre 1.7 atm y 2.6 atm para los tres componentes a una pureza en 0.995 de fracción mol. Para cada componente se puede ver que la variación de carga térmica aumenta o se reduce al aumentar la presión. Es trascendental buscar una presión en la cual no haya mucha diferencia entre las condiciones de obtención de cada componte.

7.2 Efecto de la presión de operación en la columna de destilación reactiva multitarea

Al hacer el cambio de componente a componente es preferible fijar una de las condiciones de operación de la columna, analizando entre las condiciones de operación (presión, carga térmica y reflujo), se realizó un estudio donde se varió en la presión considerando control a lazo abierto, a lazo cerrado, producción, costo total anual y emisiones de CO₂.

7.2.1 Resultados de lazo abierto con respecto a la presión de operación de la columna DR multitarea

Las Figura 7.2 y Figura 7.3 muestran los resultados de la descomposición de valores singulares en la columna cuando produce silano. Se muestra claramente que la presión adecuada para operar la columna en la producción de silano es la de 2.0 atm.

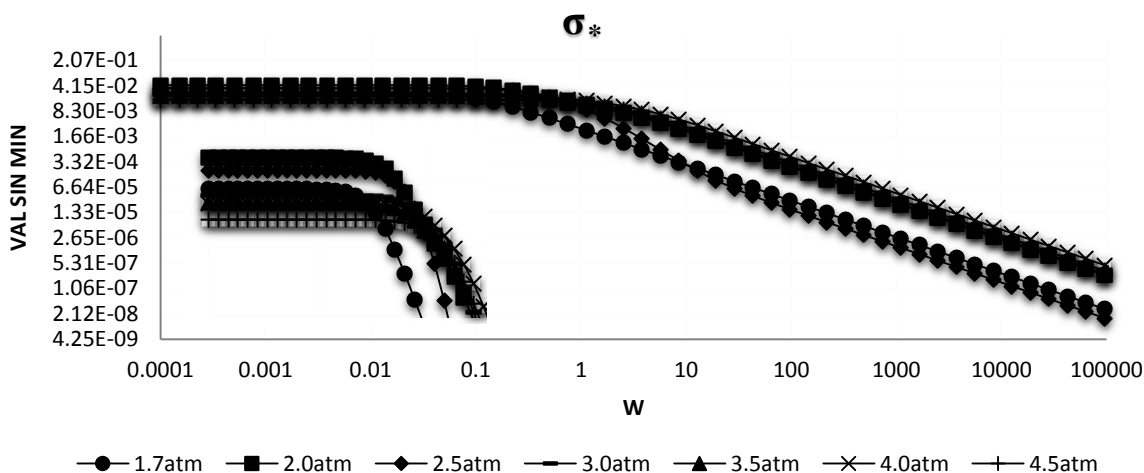


Figura 7.2. Valor singular mínimo para silano.

7 RESULTADOS

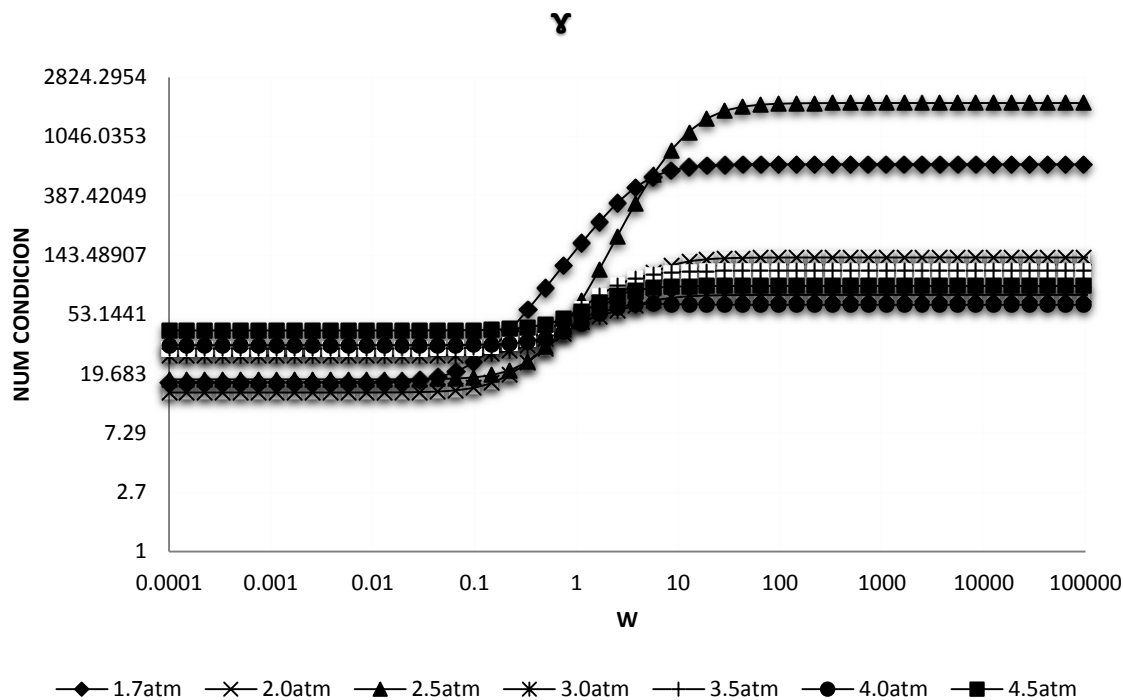


Figura 7.3. Número de condición para silano.

Las Figura 7.4 y Figura 7.5 muestran los resultados de la descomposición de valores singulares en la columna cuando produce monoclorosilano. Se muestra visiblemente que la presión adecuada para operar la columna en la producción de monoclorosilano es la de 1.2 atm.

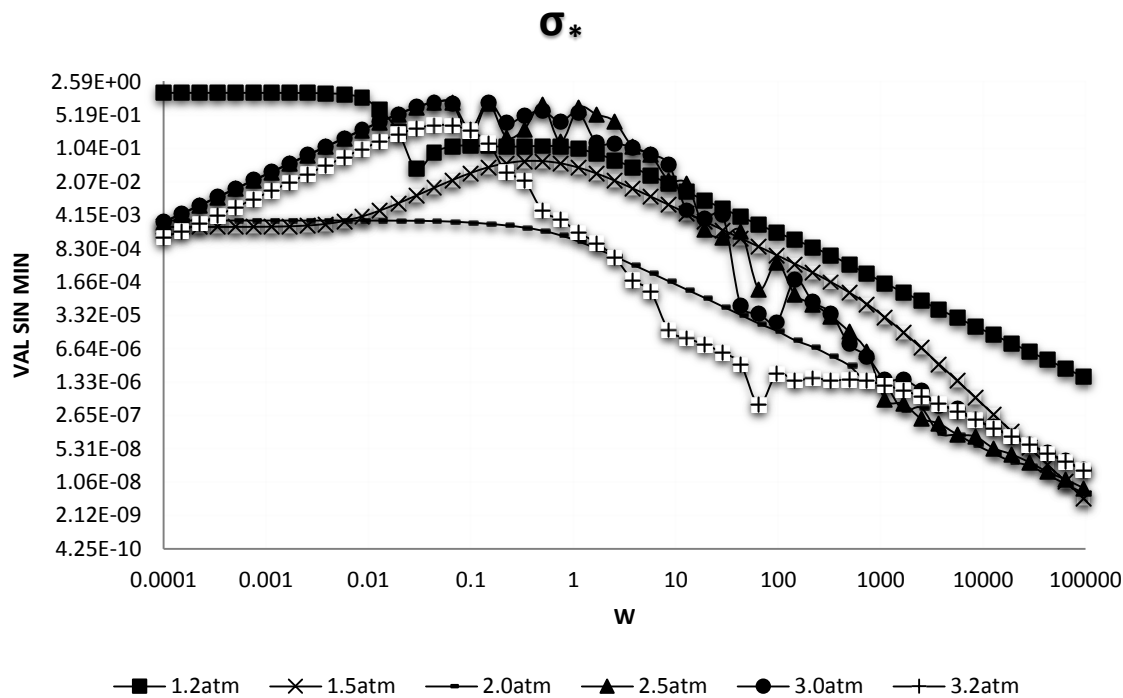


Figura 7.4. Valor singular mínimo para monoclorosilano.

7 RESULTADOS

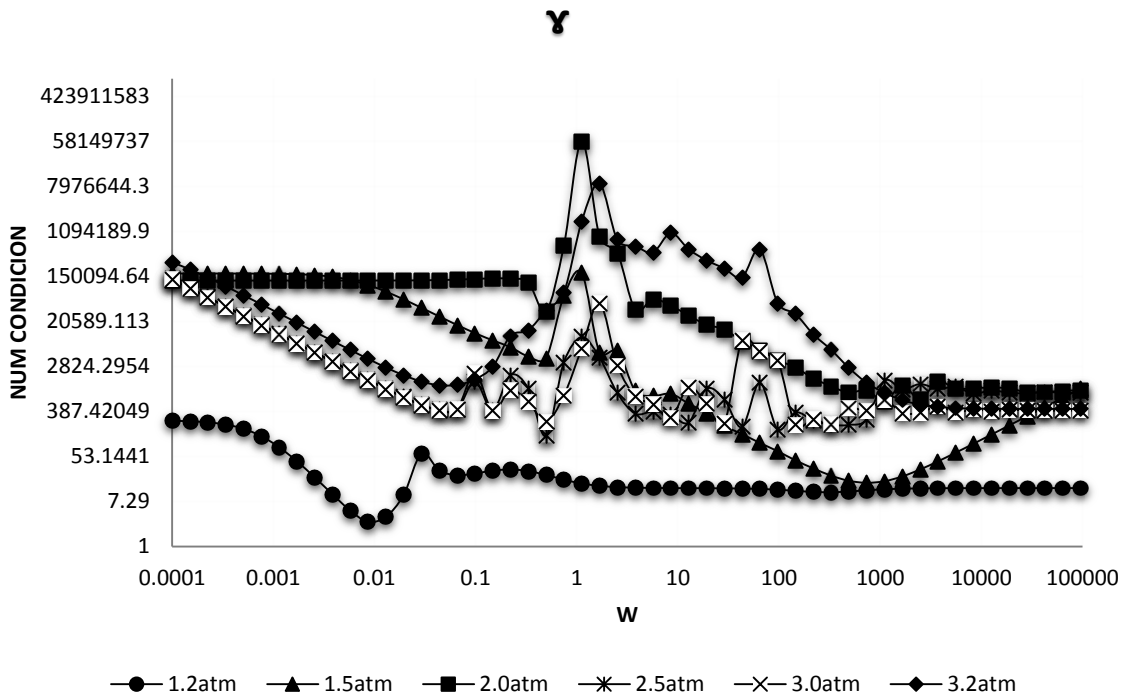


Figura 7.5. Número de condición para monoclorosilano.

Las Figura 7.6 y Figura 7.7 muestran los resultados de la descomposición de valores singulares en la columna cuando produce diclorosilano. Se muestra claramente que la presión adecuada para operar la columna en la producción de diclorosilano es la de 0.5 atm.

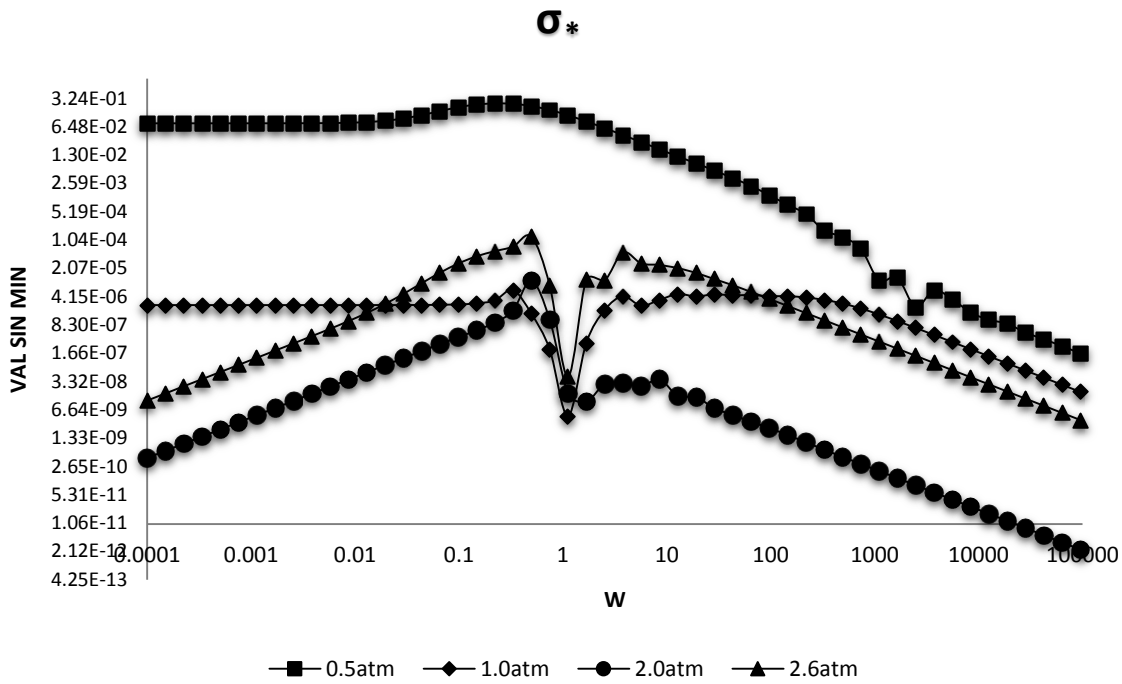


Figura 7.6. Valor singular mínimo para diclorosilano.

7 RESULTADOS

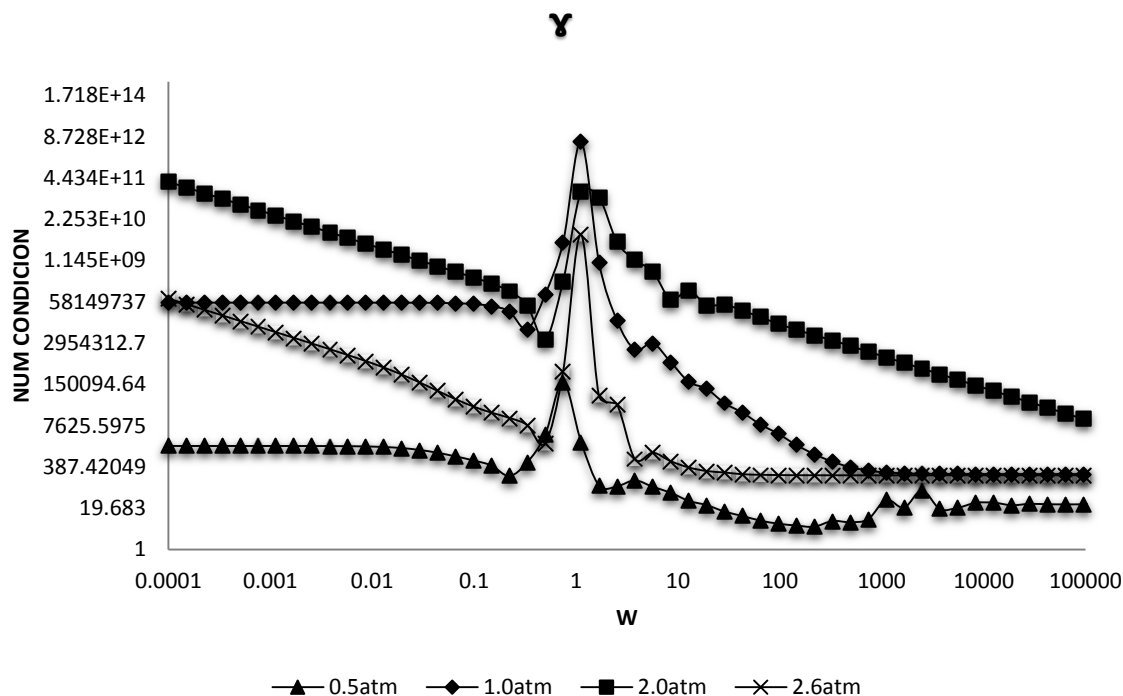


Figura 7.7. Número de condición para diclorosilano.

Se puede ver que el efecto de la presión en la descomposición de valores singulares no es concluyente para poder decidir la presión adecuada de operación. El rango de presión oscila entre 0.5 y 2 atm, lo cual es un buen indicio del rango de presión en la cual podría ser adecuado operar.

7.2.2 Resultados de lazo cerrado con respecto a la presión de operación de la columna DR multitarea

Las Tablas 7.2, 7.3 y 7.4 muestran los resultados de la simulación a lazo cerrado. Se realizó el análisis de cada componente buscando la presión adecuada que minimice el IAE. Los resultados marcados en rojo muestran el menor valor de IAE, aunque en general en la Figura 7.8 se puede observar que para los tres componentes la presión entre 2 y 2.3 atm parece ser la indicada, a falta de otros estudios de costos, carga térmica, producción y emisiones de CO₂.

Tabla 7.2. Resultado de lazo cerrado para la producción de silano.

Presión [atm]	Silano		IAE
	K	Ti	
1.70	250	0.60	1.24453E-04
2.00	250	1.25	2.31897E-04
2.50	40	1.50	2.86396E-04
3.00	50	1.75	3.16804E-04
3.50	50	1.75	3.33972E-04
4.00	50	1.75	3.48735E-04
4.50	50	2.00	3.55794E-04

7 RESULTADOS

Tabla 7.3. Resultado de lazo cerrado para la producción de diclorosilano.

Diclorosilano			
Presión [atm]	K	Ti	IAE
0.50	250	6.50	1.18068E-03
1.00	250	3.00	7.19814E-04
1.50	250	2.00	4.41092E-04
2.00	250	1.50	3.13533E-04
2.50	250	1.00	2.38172E-04

Tabla 7.4. Resultado de lazo cerrado para la producción de monoclorosilano.

Monoclorosilano			
Presión [atm]	K	Ti	IAE
1.20	40	3.00	5.19111E-04
1.50	40	3.50	6.56596E-04
2.00	40	3.50	6.34178E-04
2.50	50	3.50	6.03723E-04
3.00	50	3.00	5.79265E-04
3.20	50	3.00	5.59975E-04

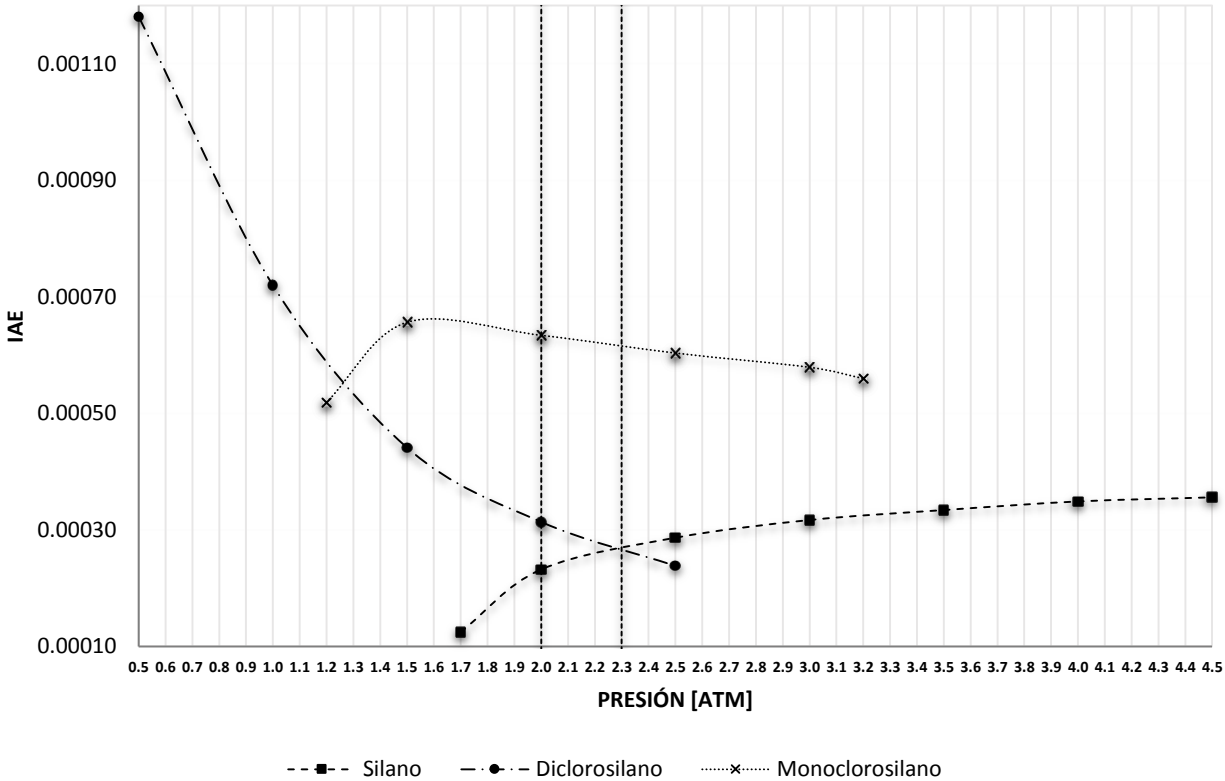


Figura 7.8. Gráfico de IAE vs presión por componente.

7 RESULTADOS

7.2.3 Resultados de carga térmica con respecto a la presión de operación de la columna DR multitarea

Un aspecto muy importante en cualquier columna de destilación es la carga térmica requerida para su funcionamiento. Es por ello que se efectuó en análisis representado en la Figura 7.9, en donde se puede ver que dependiendo del componente a producir, la presión tiene un efecto directo en la carga térmica suministrada. Se puede observar que la presión adecuada de operación ronda los 2.3 atm.

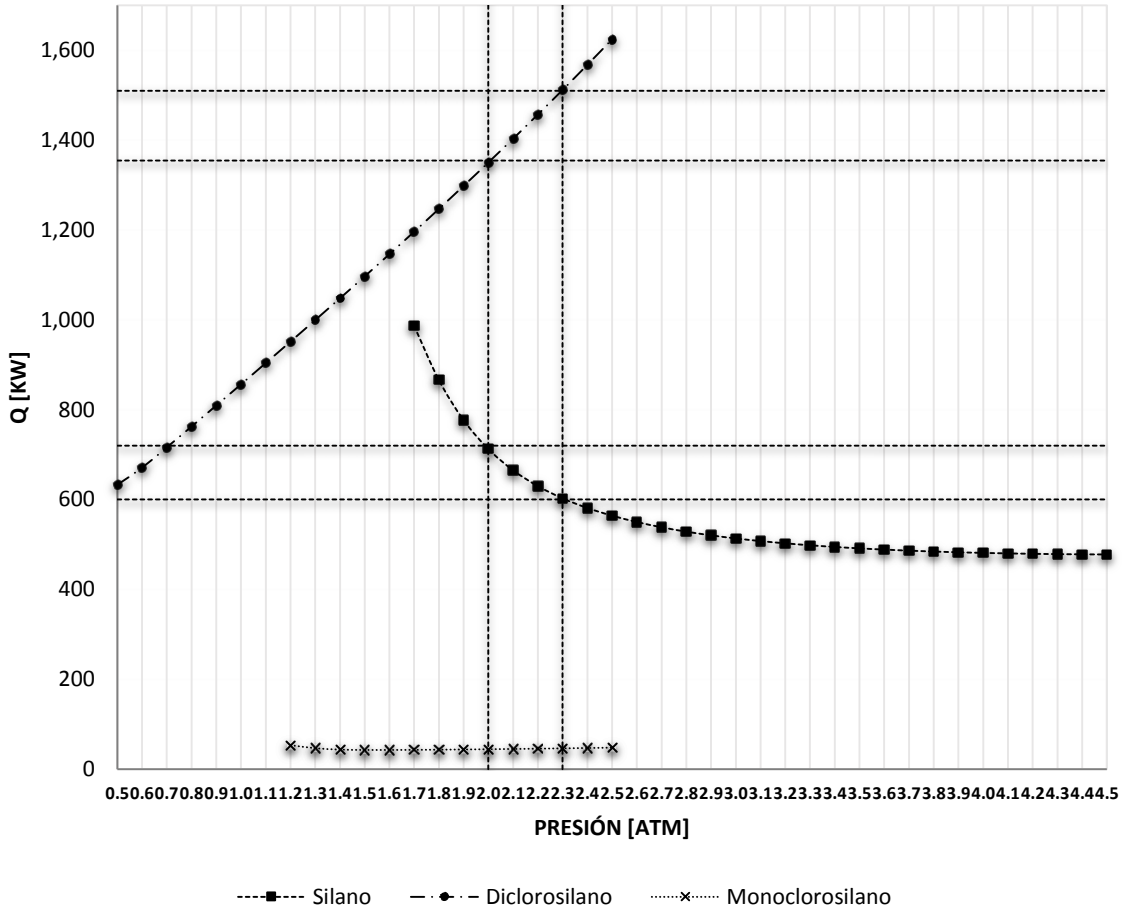


Figura 7.9. Gráfico de carga térmica en [kW] vs presión por componente.

7.2.4 Resultados de producción con respecto a la presión de operación de la columna DR multitarea

La realización del estudio sobre la producción de cada componente resulta muy importante. Se puede observar en la Figura 7.10 que no existe una variación significativa en la producción de ninguno de los componentes, en realidad se puede manejar cualquier presión de operación en lo que respecta a su de producción.

7 RESULTADOS

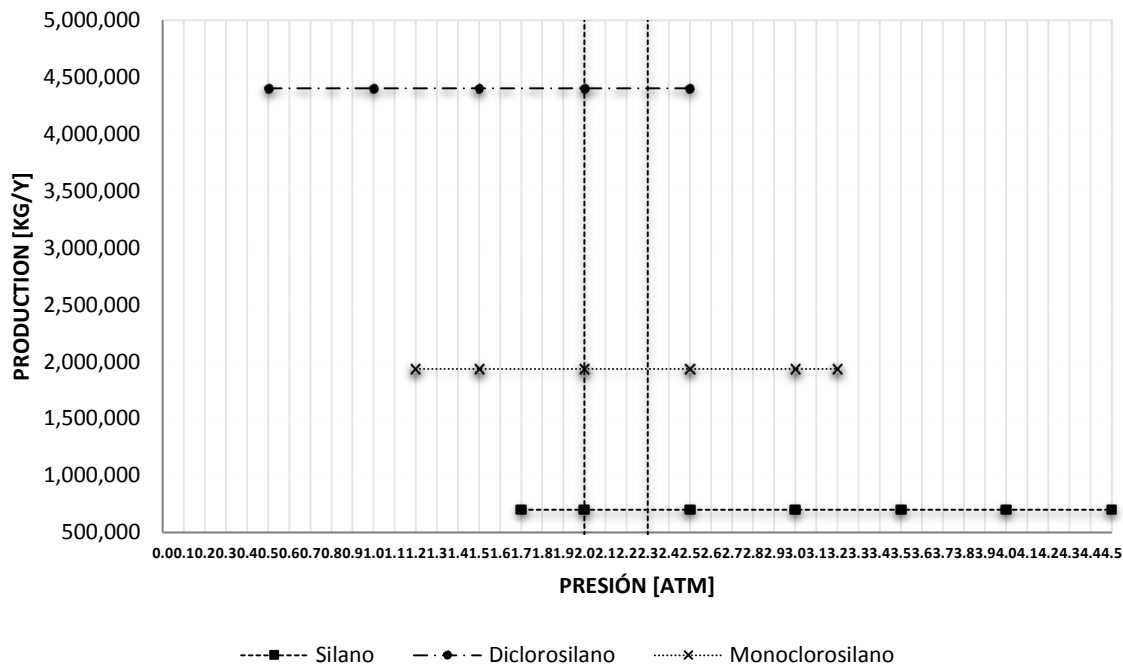


Figura 7.10. Gráfico de producción [kg/y] vs presión por componente.

7.2.5 Resultados de costo total anual con respecto a la presión de operación de la columna DR multitarea

Uno de los aspectos más importantes al considerar fijar la presión de operación es el costo total anualizado. La presión de operación adecuada a el costo total anualizado es el de 2.3 atm (ver Figura 7.11).

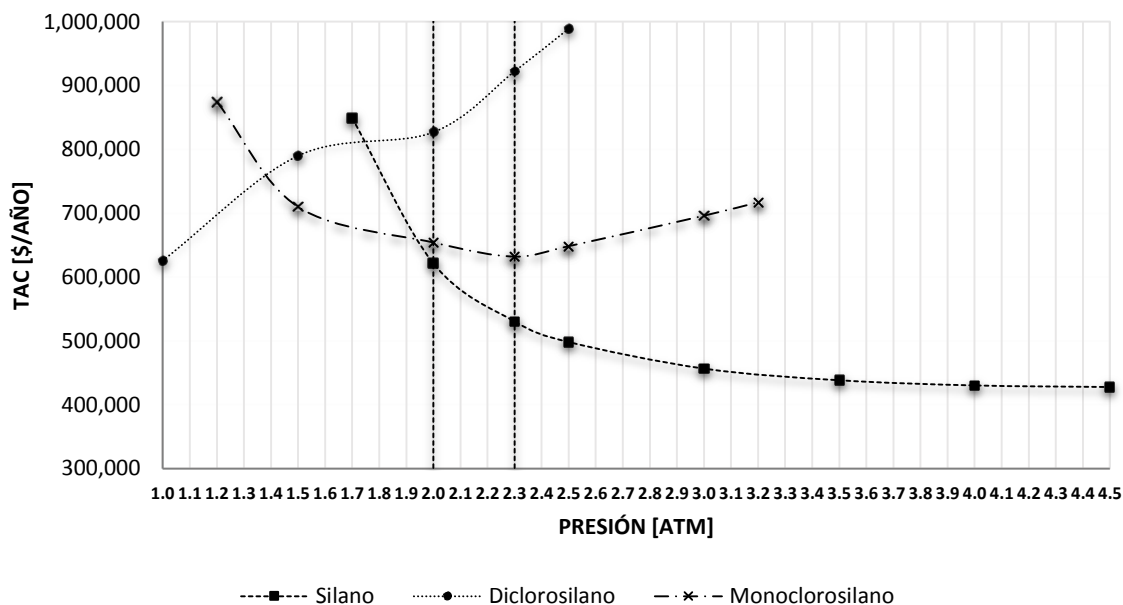


Figura 7.11. Gráfico de costo anual [\$/año] vs presión por componente.

7 RESULTADOS

7.2.6 Efecto la presión para las emisiones de CO₂

Otro aspecto muy importante que se debe considerar en cualquier proceso de separación son las emisiones de CO₂ que se producen a partir de la carga térmica requerida y el combustible utilizado para generar los servicios necesarios ver Figura 7.12. En la Tabla 7.5 se presentan los resultados.

Tabla 7.5. Resultado de las emisiones de CO₂ para la producción de silano, monoclorosilano y diclorosilano.

Presión [atm]	Silano CO ₂ [ton/h]	Presión [atm]	Monoclorosilano CO ₂ [ton/h]	Presión [atm]	Diclorosilano CO ₂ [ton/h]
1.70	4.92747	1.20	5.07306	0.50	3.16067
2.00	3.55637	1.50	4.07404	1.00	4.27660
2.50	2.81488	2.00	4.16240	1.50	5.47618
3.00	2.56178	2.50	4.42536	2.00	6.74180
3.50	2.45115	3.00	4.76929	2.50	8.10976
4.00	2.40081	3.20	4.92136		
4.50	2.38322				

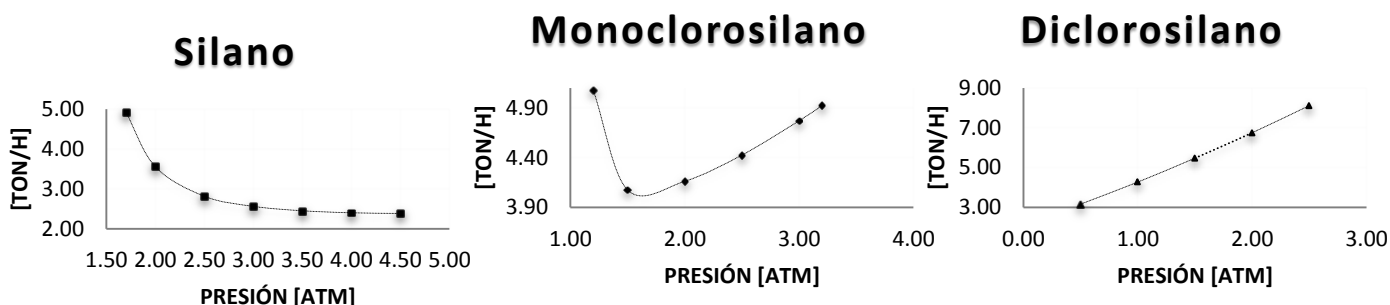


Figura 7.12. Gráficos emisiones de CO₂ vs presión por componente.

Como se puede observar, las emisiones de CO₂ no es un punto determinante para establecer la presión de operación, pero si da un indicio de que la presión de operación está entre 2 y 2.5 atm son las mejores.

Todos los resultados anteriores revelan que la presión óptima de operación es de 2.3 atm, dejando solo el reflujo y la carga térmica para realizar el cambio de componente de manera adecuada. Una vez fijada la presión se prosiguió con la simulación dinámica del sistema.

7.3 Simulación Dinámica

Se analizan tres estructuras de control alternativas en la siguiente sección. El objetivo es mantener las purzas especificadas del producto de domo que se establece en 99,5% en moles de silano, diclorosilano y monoclorosilano. Las perturbaciones que se consideran son cambios en las tasas de alimentación y variaciones en la composición de la misma. La estrategia de control se centra en mantener las purzas del producto en los puntos de ajuste.

7.3.1 Estructura de control de temperatura

Se utilizó análisis de sensibilidad de ΔT para la selección del plato. La Figura 7.13, Figura 7.14 y Figura 7.15 muestran que los platos con mayor sensibilidad son 3 y 54 para el silano, 9 y 30 para el diclorosilano, y 5 y 41 para monoclorosilano. La Figura 7.16 muestra la estructura de control.

7 RESULTADOS

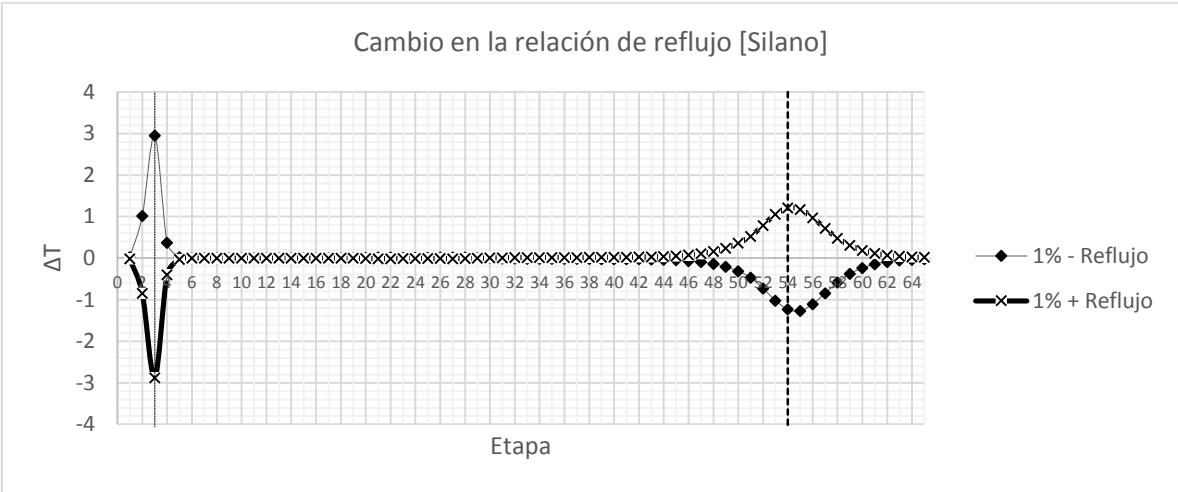


Figura 7.13. Análisis de sensibilidad ΔT para el silano.

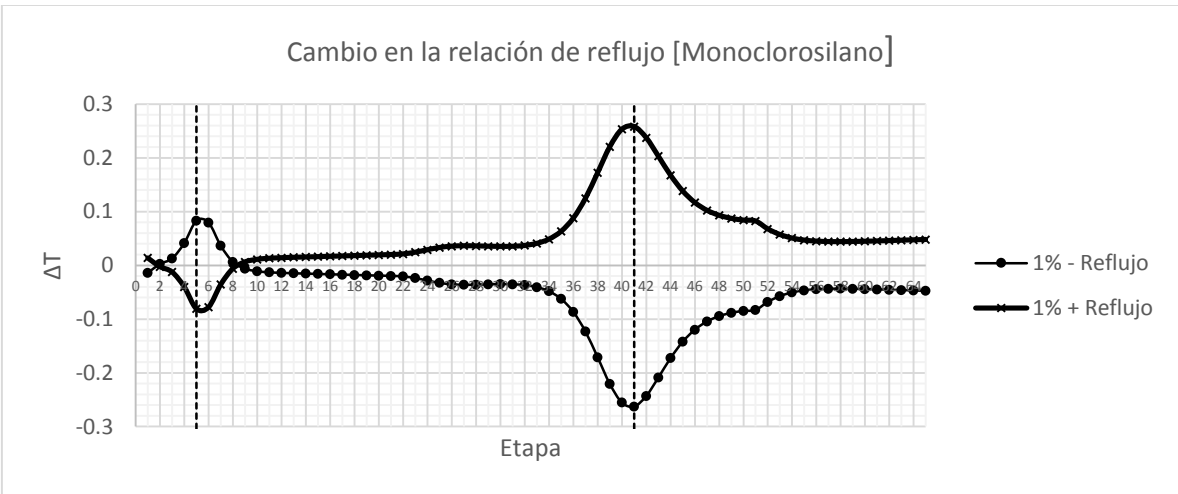


Figura 7.14. Análisis de sensibilidad ΔT para el monoclorosilano.

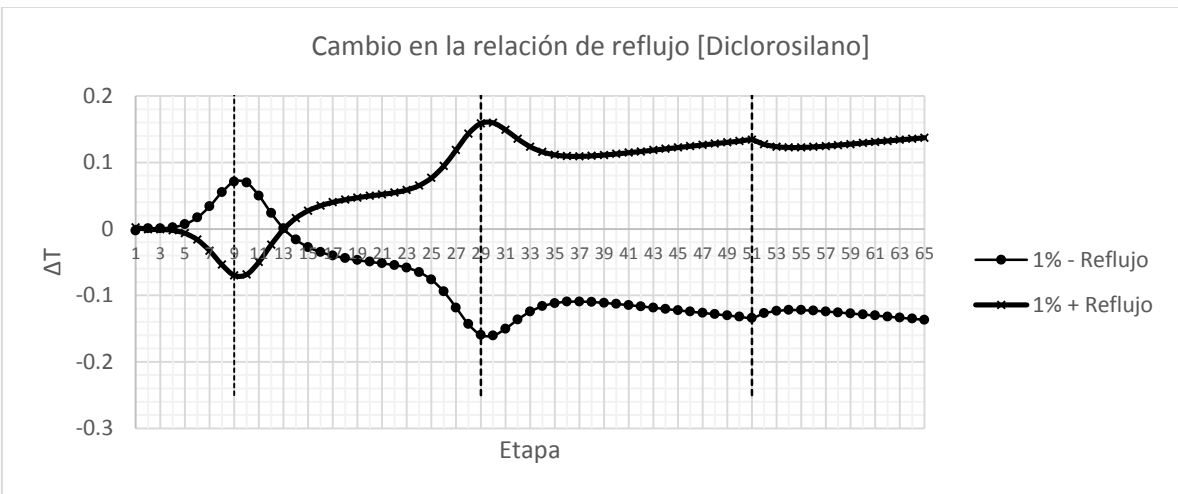


Figura 7.15. Análisis de sensibilidad ΔT para el diclorosilano.

7 RESULTADOS

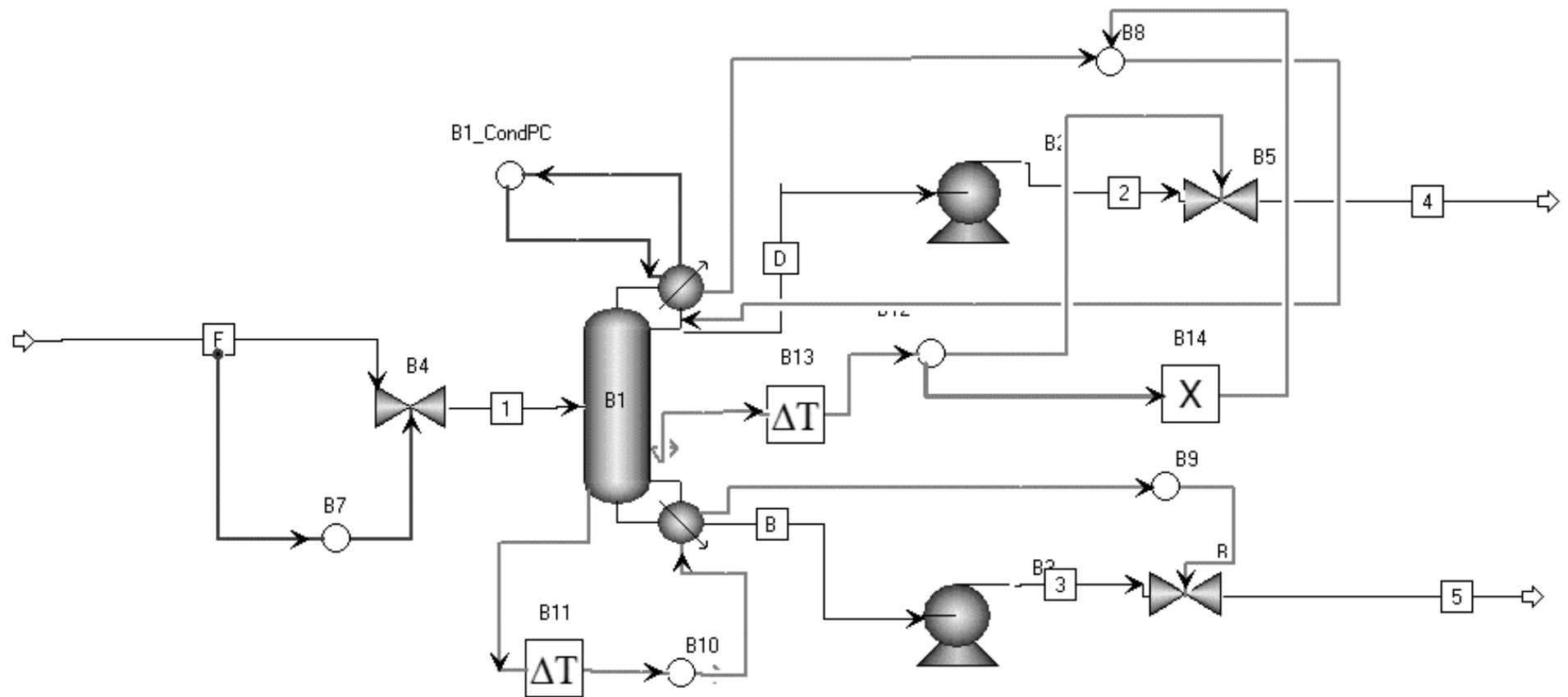


Figura 7.16. Estructura de control de temperatura.

Los resultados para la estructura de control de temperatura se presentan en las Figuras 7.17, 7.18, 7.19, 7.20, 7.21 y 7.22. En las Figuras 7.17, 7.19 y 7.21 las perturbaciones son cambios positivos y negativos de 10% en el caudal de la alimentación. La dinámica de temperatura es rápida y el estado de equilibrio se puede llegar en menos de 10 horas. Las Figuras 7.18, 7.20 y 7.22 muestran lo que sucede cuando la composición de alimentación fresca se contamina con el componente de interés.

7 RESULTADOS

7.3.1.1 Resultados estructura de control de temperatura para el silano

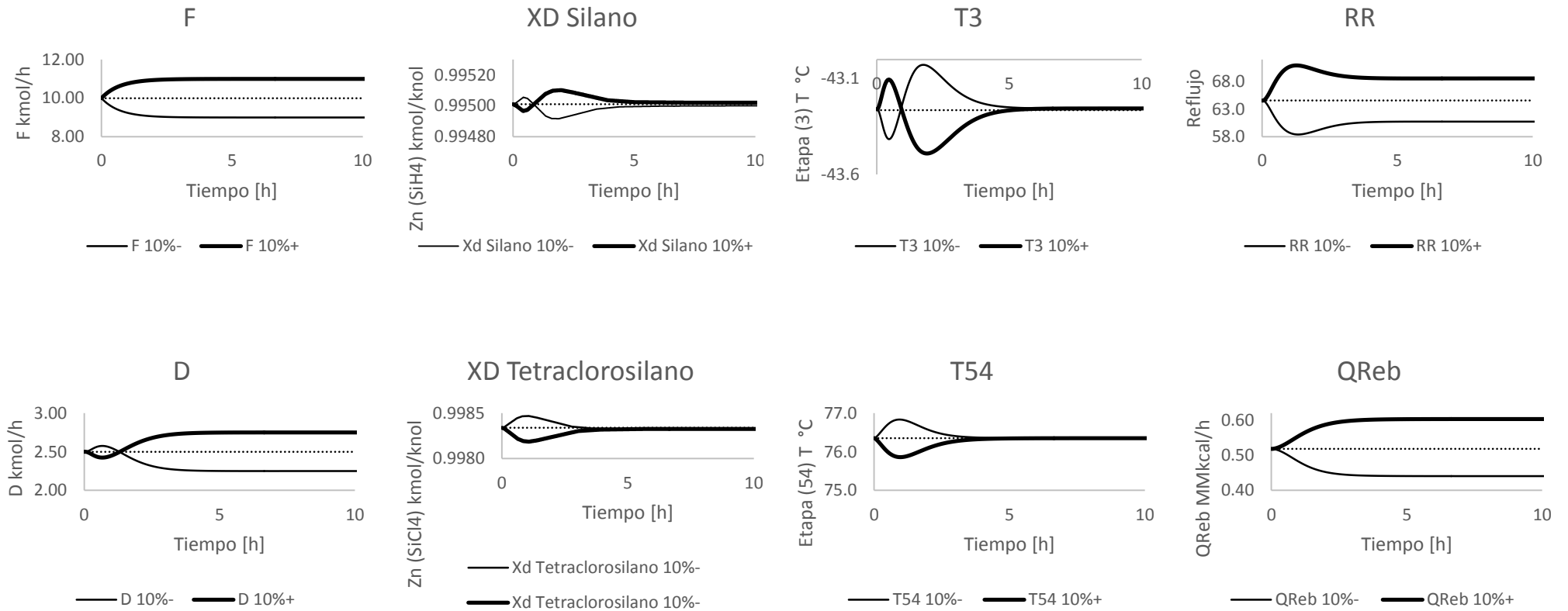


Figura 7.17. Perturbación en el caudal de alimentación ($\pm 10\%$ F) para el silano [temperatura].

7 RESULTADOS

Composición con contaminación en la alimentación

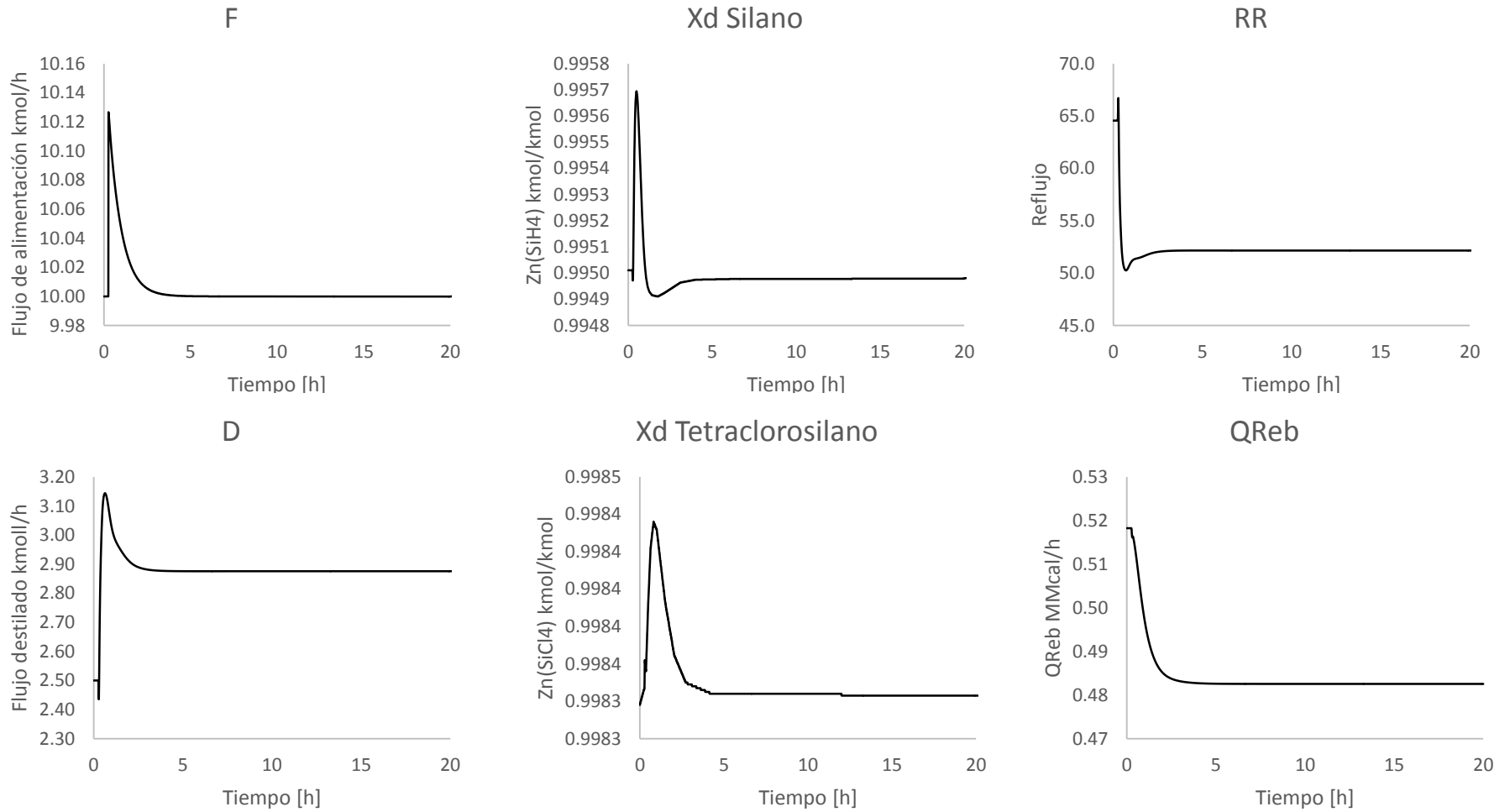


Figura 7.18. Composición de alimentación que tiene una impureza de silano (0,95 SiHCl₃, 0,05 SiH₄) [temperatura].

7 RESULTADOS

7.3.1.2 Resultados estructura de control de temperatura para el diclorosilano

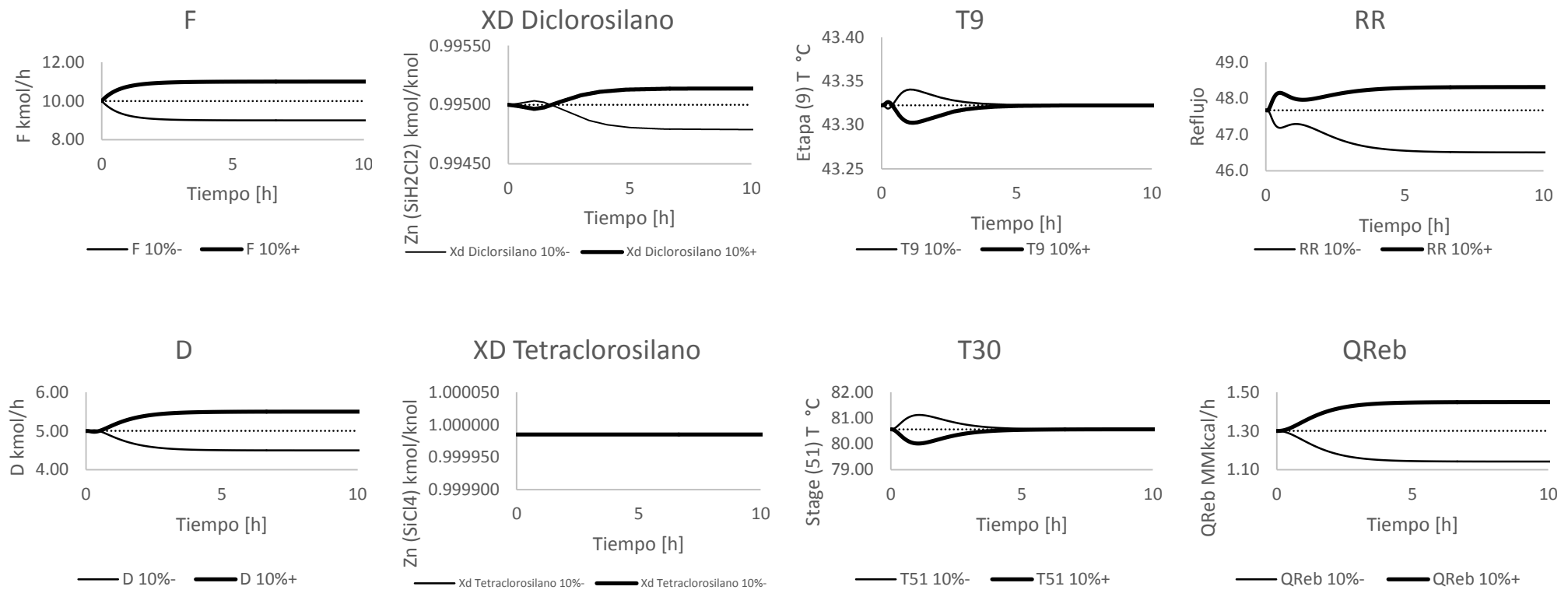


Figura 7.19. Perturbación en el caudal de alimentación ($\pm 10\%$ F) para el diclorosilano [temperatura].

7 RESULTADOS

Composición con contaminación en la alimentación

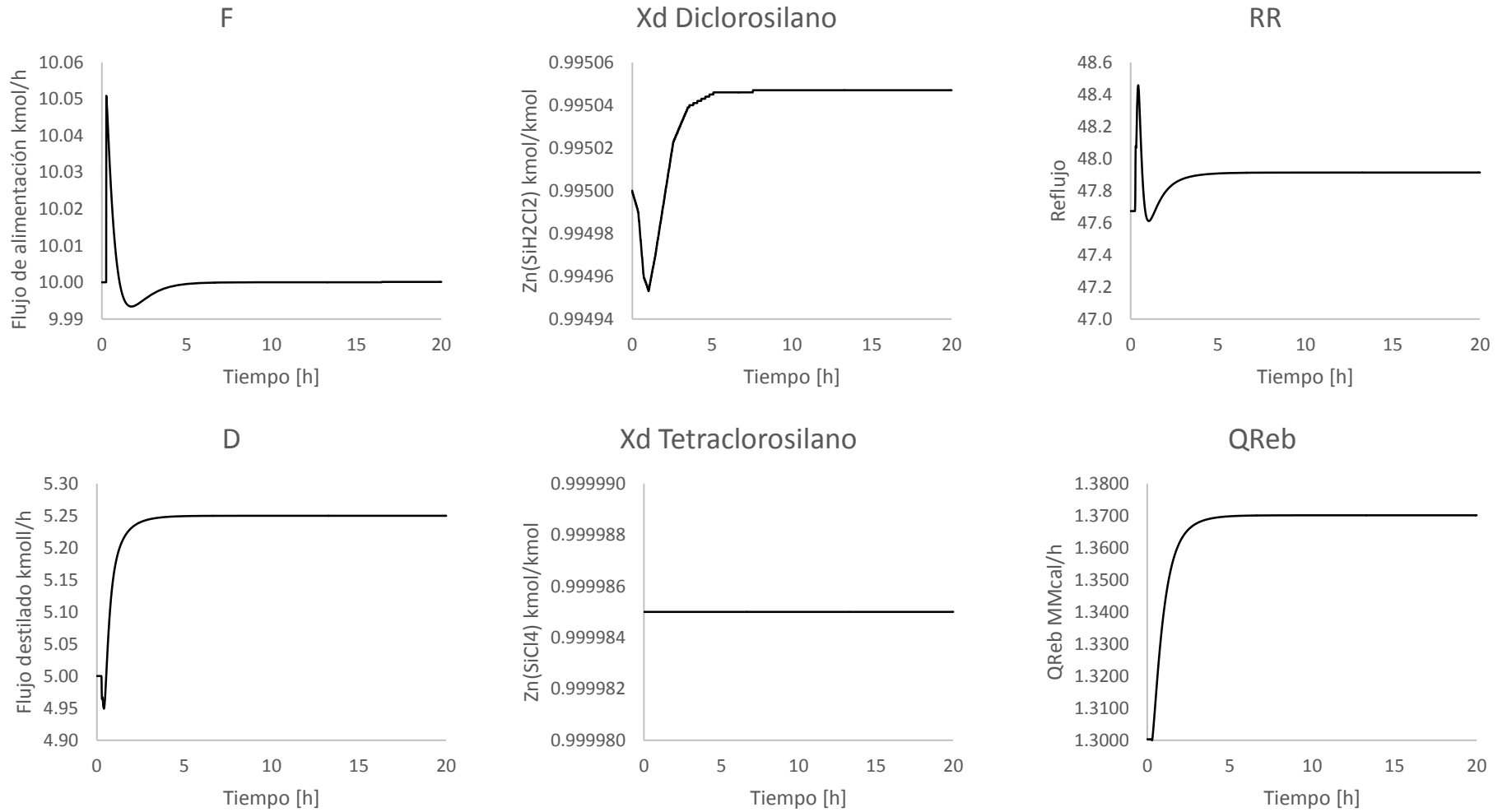


Figura 7.20. Composición de alimentación que tiene una impureza de diclorosilano (0,95 SiHCl₃, 0,05 SiH₂Cl₂) [temperatura].

7 RESULTADOS

7.3.1.3 Resultados estructura de control de temperatura para el monoclorosilano

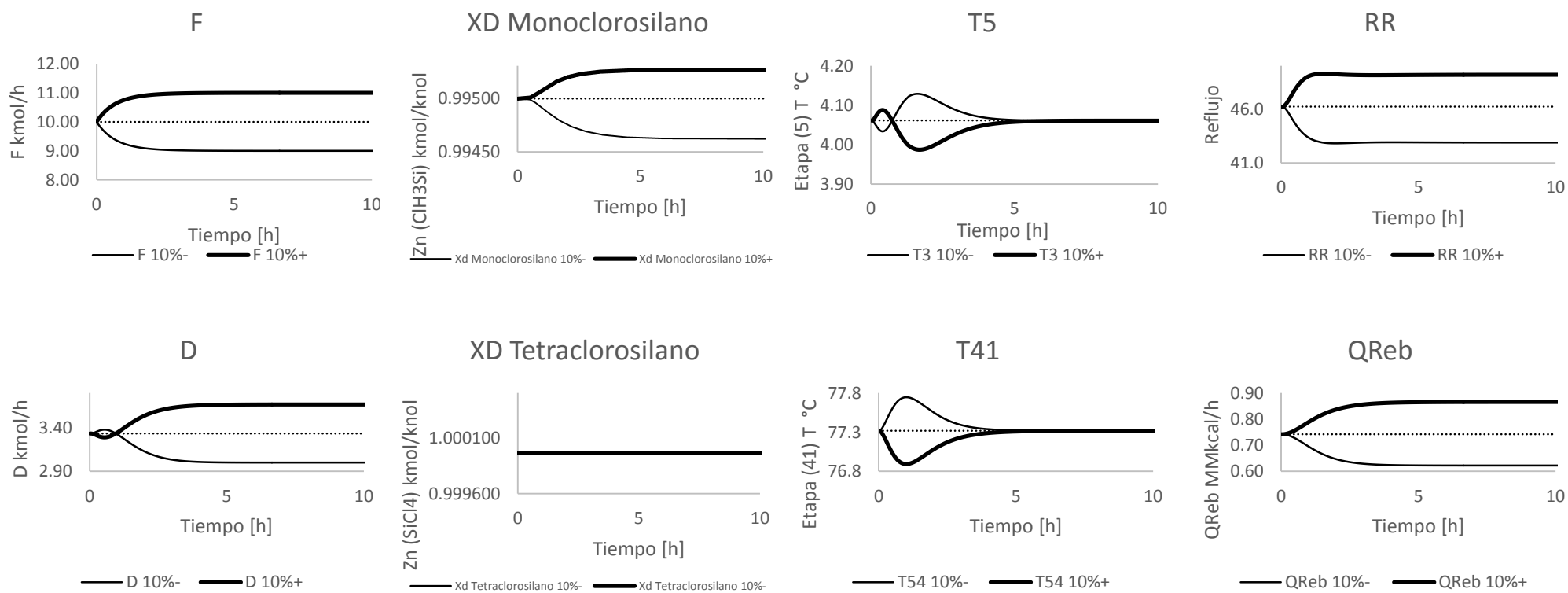


Figura 7.21. Perturbación en el caudal de alimentación ($\pm 10\%$ F) para el monoclorosilano [temperatura].

7 RESULTADOS

Composición con contaminación en la alimentación

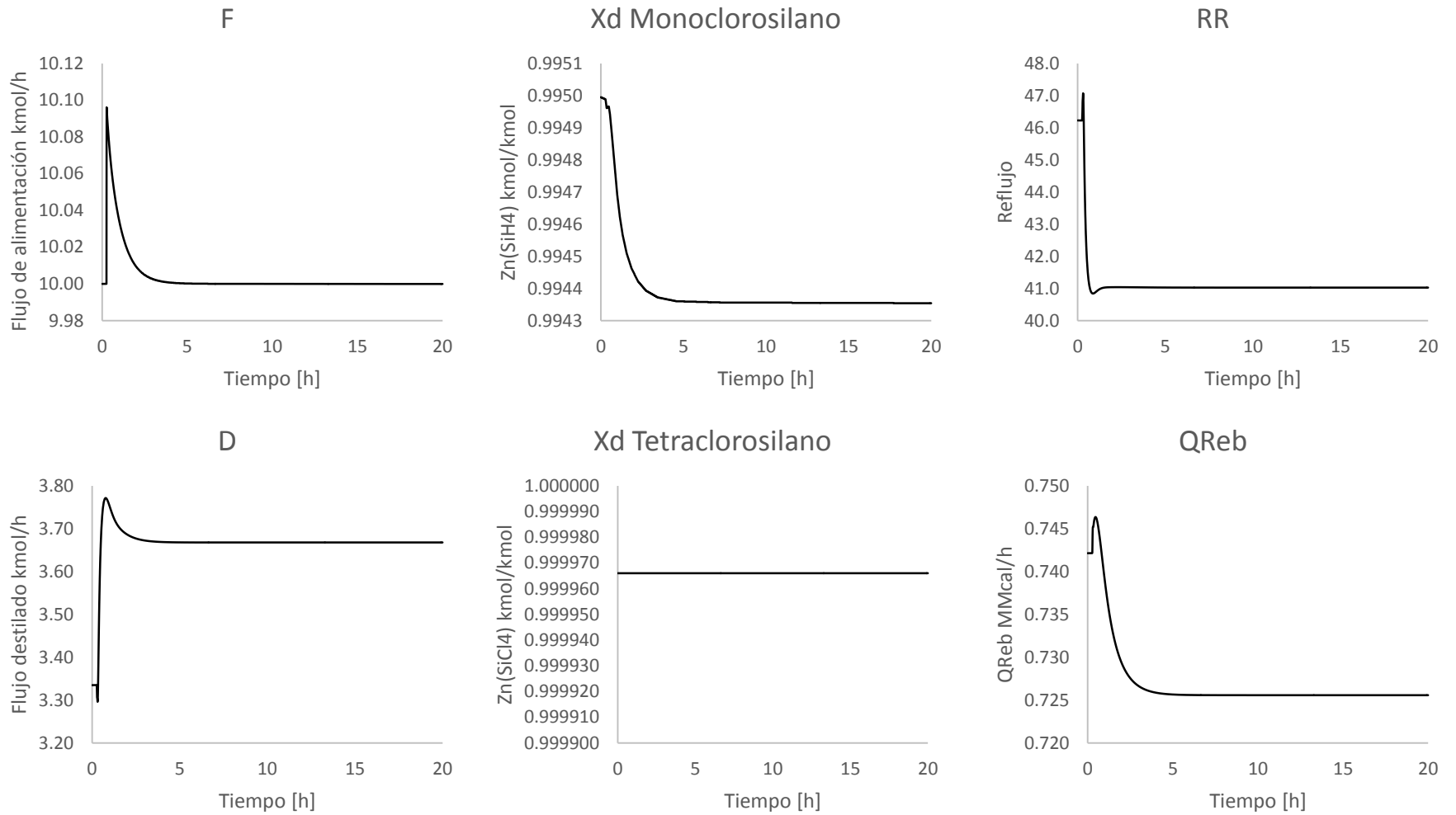


Figura 7.22. Composición de alimentación que tiene una impureza de monoclorosilano (0,95 SiHCl₃, 0,05 SiH₃Cl) [temperatura].

7 RESULTADOS

Las Figuras 7.17, 7.19 y 7.21 muestran las respuestas de la columna multitarea DR para un cambio de 10% positivo y negativo en el caudal de suministro de la corriente de alimentación. Las composiciones de las dos corrientes de producto se controlaron para grandes perturbaciones de caudal de alimentación. En la Figura 7.17 se muestra que esta estrategia de control de temperatura perfectamente puede contribuir a lograr la calidad del producto deseado (silano) cuando las perturbaciones composición de la alimentación se ponen a prueba, ya que los tiempos de respuesta para estabilizar tanto la composición del silano como la del tetraclorosilano rondan las 5 horas del proceso; también se puede observar que la temperatura del proceso se estabiliza en menos de 5 horas para los dos controladores. Asimismo la Figura 7.18 presenta un problema de contaminación en la alimentación en la columna multitarea DR (contaminación con silano), se puede observar que es posible devolver la composición a su valor nominal tanto en la corriente de destilado, como en la de fondo.

Asimismo, la Figura 7.19 muestra que esta estrategia de control de temperatura logra retener la calidad en pureza del diclorosilano. A pesar de que se visualiza un pequeño desfase entre la pureza requerida y la obtenida, se puede decir que se está en la pureza adecuada al tratarse de milésimas que tal vez ningún equipo real (cromatógrafo) logre determinar. Los tiempos de estabilización para la composición del diclorosilano son alrededor de 4 horas y para el tetraclorosilano se puede ver que no existe cambio en su composición; además se puede observar que la temperatura del proceso se estabiliza en menos de 3 horas para los dos controladores. De la misma forma la Figura 7.20 presenta un problema de contaminación en la alimentación en la columna multitarea DR (contaminación con diclorosilano). Se puede concluir que no es posible restituir la composición a su valor nominal en la corriente de destilado, pero si se logró estabilizar dicha composición en un valor muy cercano al nominal, respecto al fondo (tetraclorosilano) no se observó cambio alguno.

De la misma forma, la Figura 7.21 muestra que esta estrategia de control de temperatura logra retener la calidad del monoclorosilano. Como en el caso anterior del diclorosilano se visualiza un pequeño desfase entre la pureza requerida y la lograda, y de la misma forma se puede decir que se alcanza la pureza adecuada. Los tiempos de estabilización para la composición del monoclorosilano son cerca de 3 horas y para el tetraclorosilano se puede ver que no existe permuta en su composición; conjuntamente no se puede perder de vista que la temperatura del proceso se estabiliza en menos de 3 horas para los dos controladores. De este modo la Figura 7.22 presenta un problema de contaminación en la alimentación en la columna multitarea DR (contaminación con monoclorosilano). Se puede concluir que no es viable restituir la composición a su valor nominal en la corriente de destilado, pero si se consiguió estabilizar dicha composición en un valor muy próximo al nominal; en el fondo para el tetraclorosilano no se observó cambio alguno.

La estructura de control de temperatura resulta ser una buena alternativa para realizar el cambio de componente, ya que como se ha descrito es posible estabilizar todos los componentes y su temperatura. También es importante resaltar que de las tres estrategias la anterior es simple en su estructura, y que industrialmente es la estructura de control más utilizada, puesto que solo requiere colocar termopares en la posición demandada.

7.3.2 Estructura de control de composición

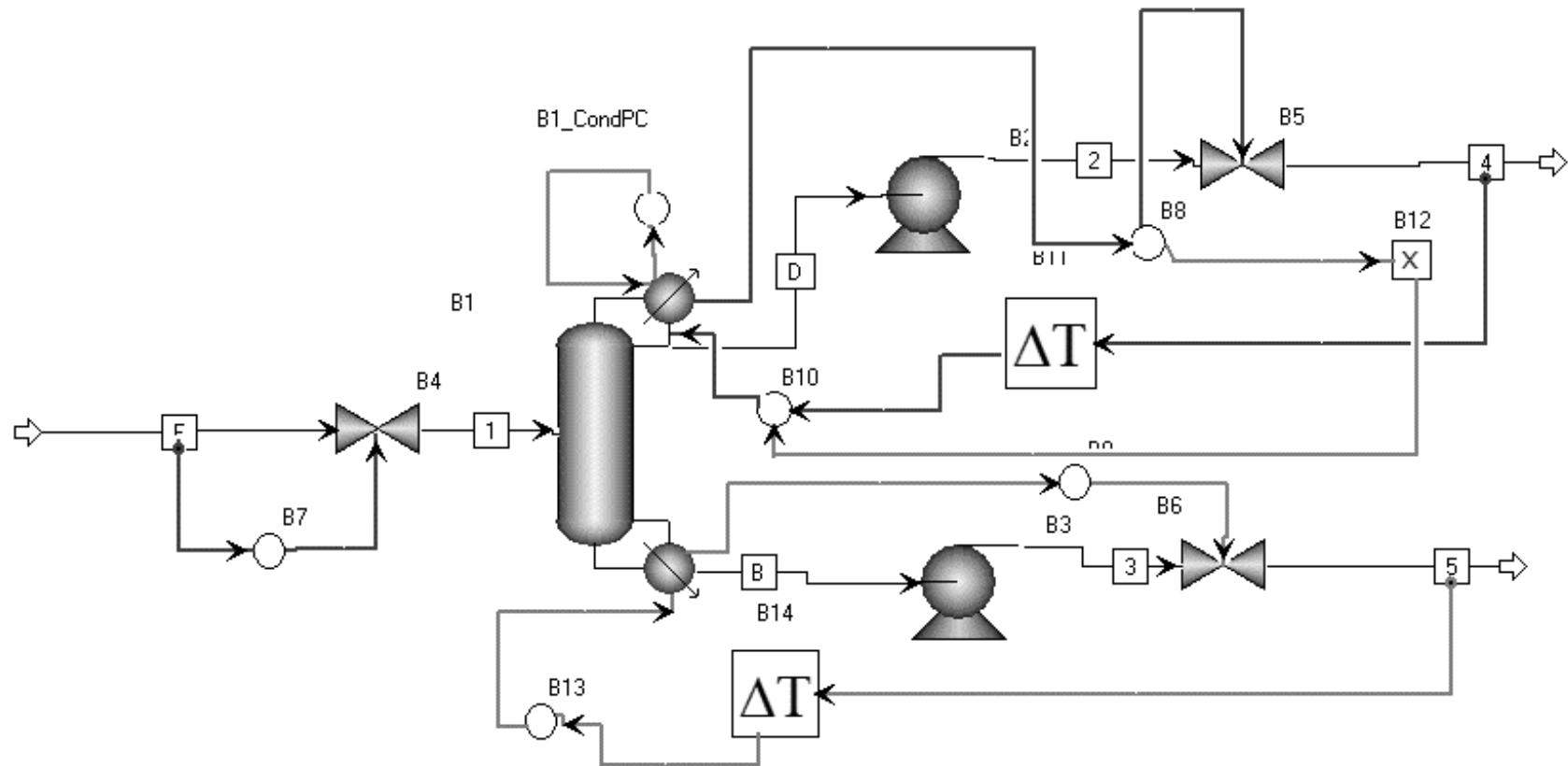


Figura 7.23. Estructura de control de composición.

Para eliminar las compensaciones del estado estable en las composiciones de los productos, se implementa un control de doble composición como se muestra en la Figura 7.23. Las Figuras 7.24, 7.26 y 7.28 muestran que la composición del destilado se controla cambiando la relación de reflujo, y la composición fondos se mantiene mediante el ajuste de la carga térmica. Debido a que el analizador de la composición tiene una respuesta más lenta, se consideró un tiempo muerto de 4 min en la simulación.

7 RESULTADOS

7.3.2.1 Resultados estructura de control de composición para el silano

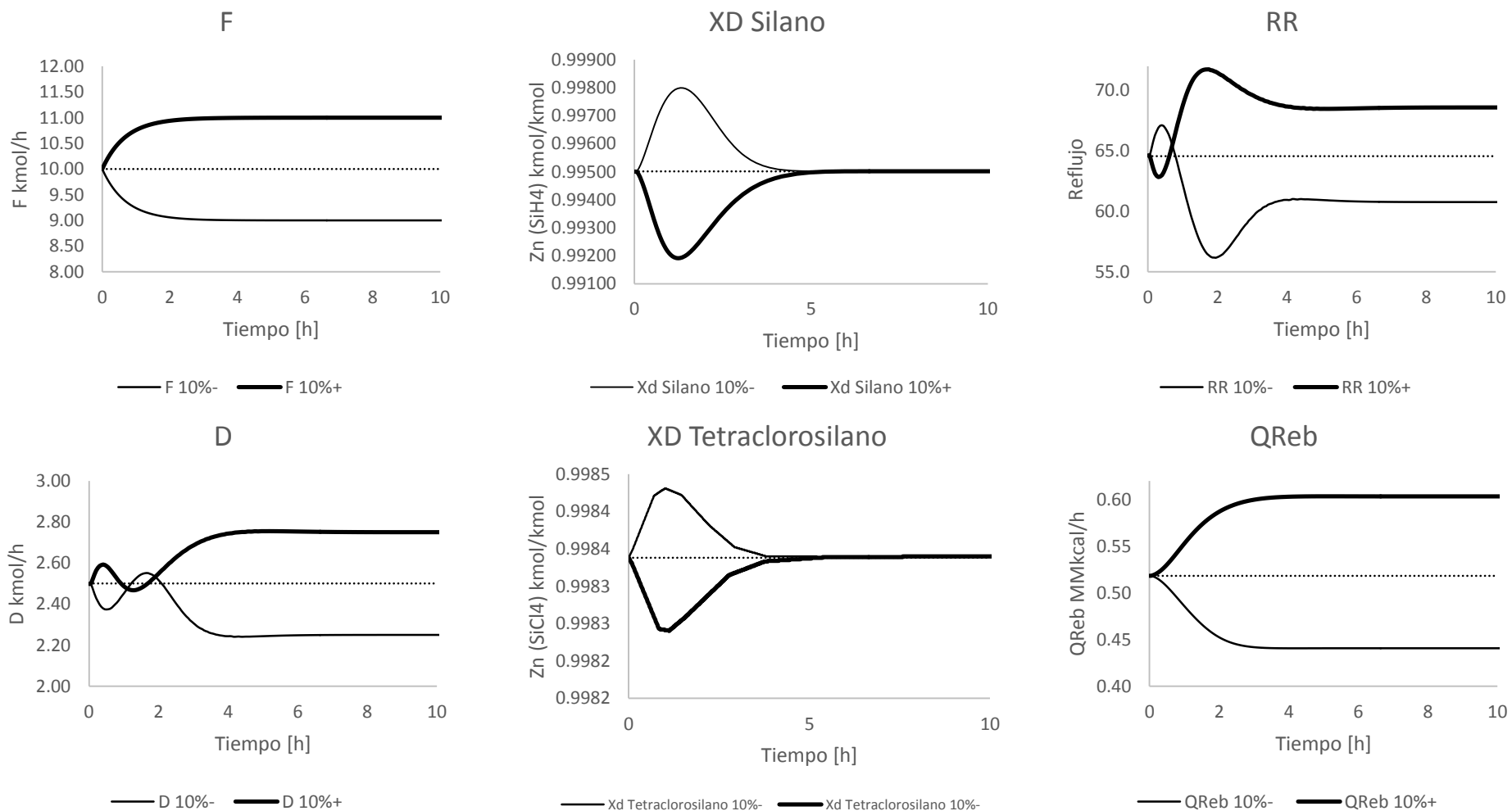


Figura 7.24. Perturbación en el caudal de alimentación ($\pm 10\%$ F) para el silano [composición].

7 RESULTADOS

Composición con contaminación en la alimentación

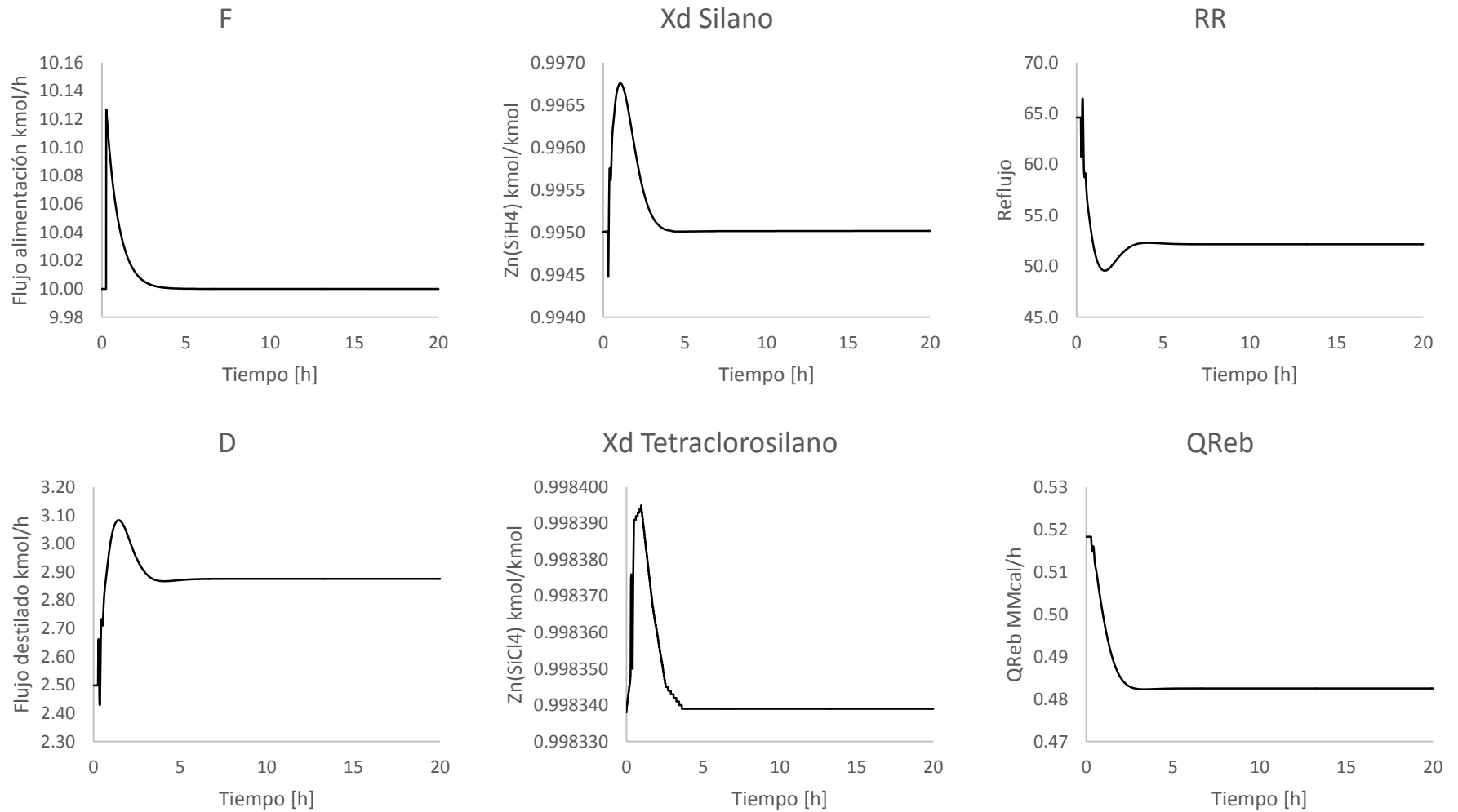


Figura 7.25. Composición de alimentación que tiene una impureza de silano (0,95 SiHCl₃, 0,05 SiH₄) [composición].

7 RESULTADOS

7.3.2.2 Resultados estructura de control de composición para el diclorosilano

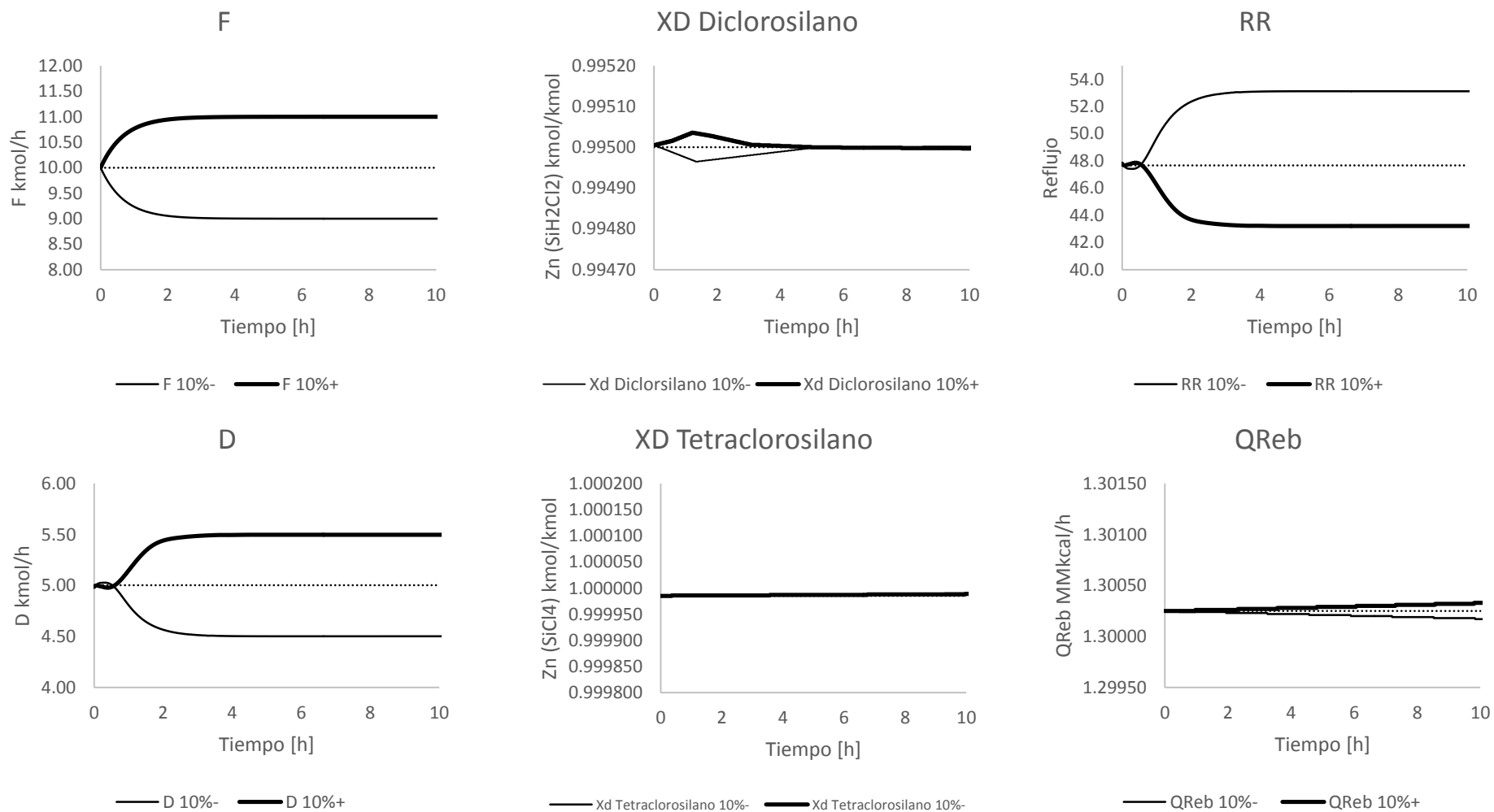


Figura 7.26. Perturbación en el caudal de alimentación ($\pm 10\%$ F) para el diclorosilano [composición].

7 RESULTADOS

Composición con contaminación en la alimentación

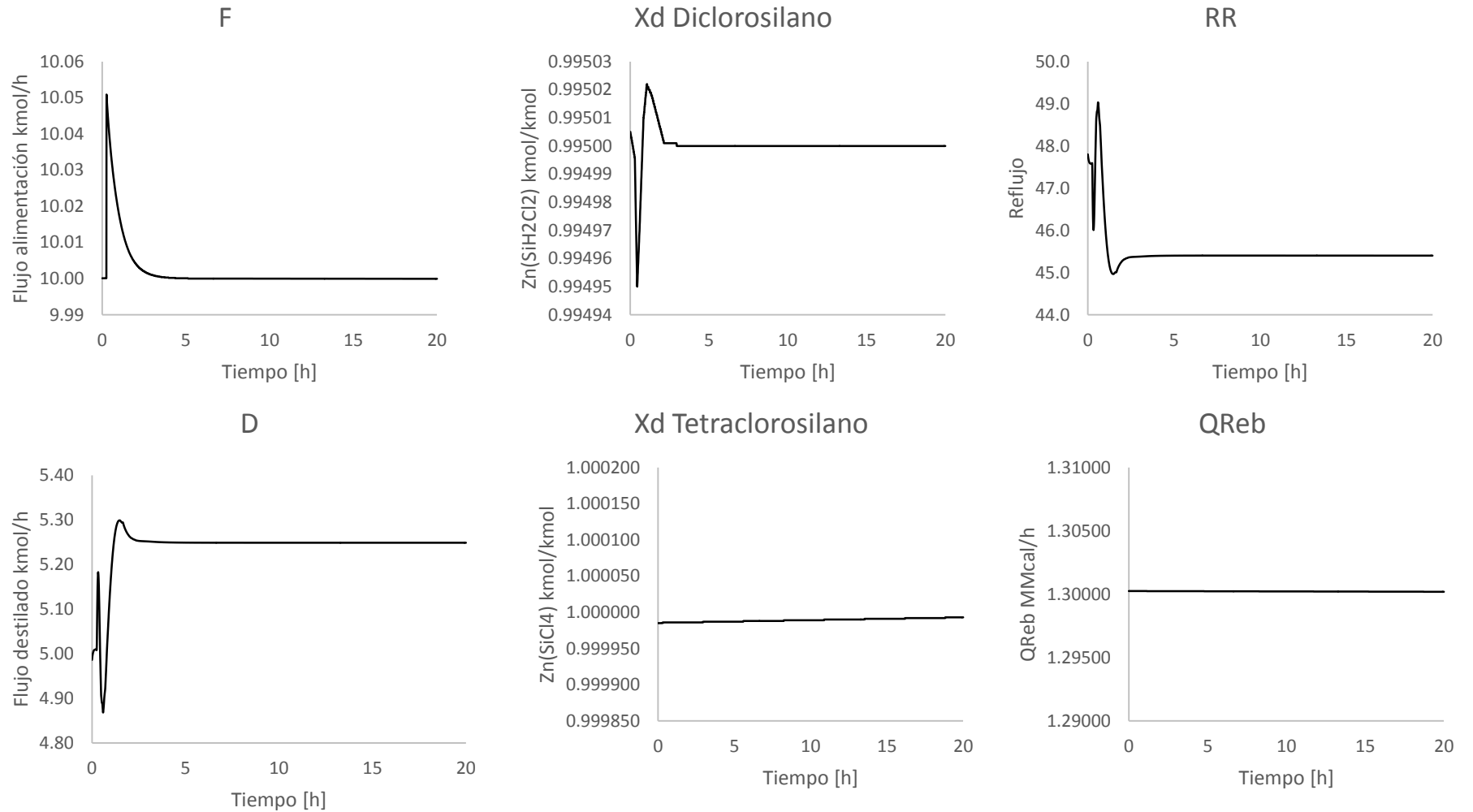


Figura 7.27. Composición de alimentación que tiene una impureza de diclorosilano (0,95 SiHCl₃, 0,05 SiH₂Cl₂) [composición].

7 RESULTADOS

7.3.2.3 Resultados estructura de control de composición para el monoclorosilano

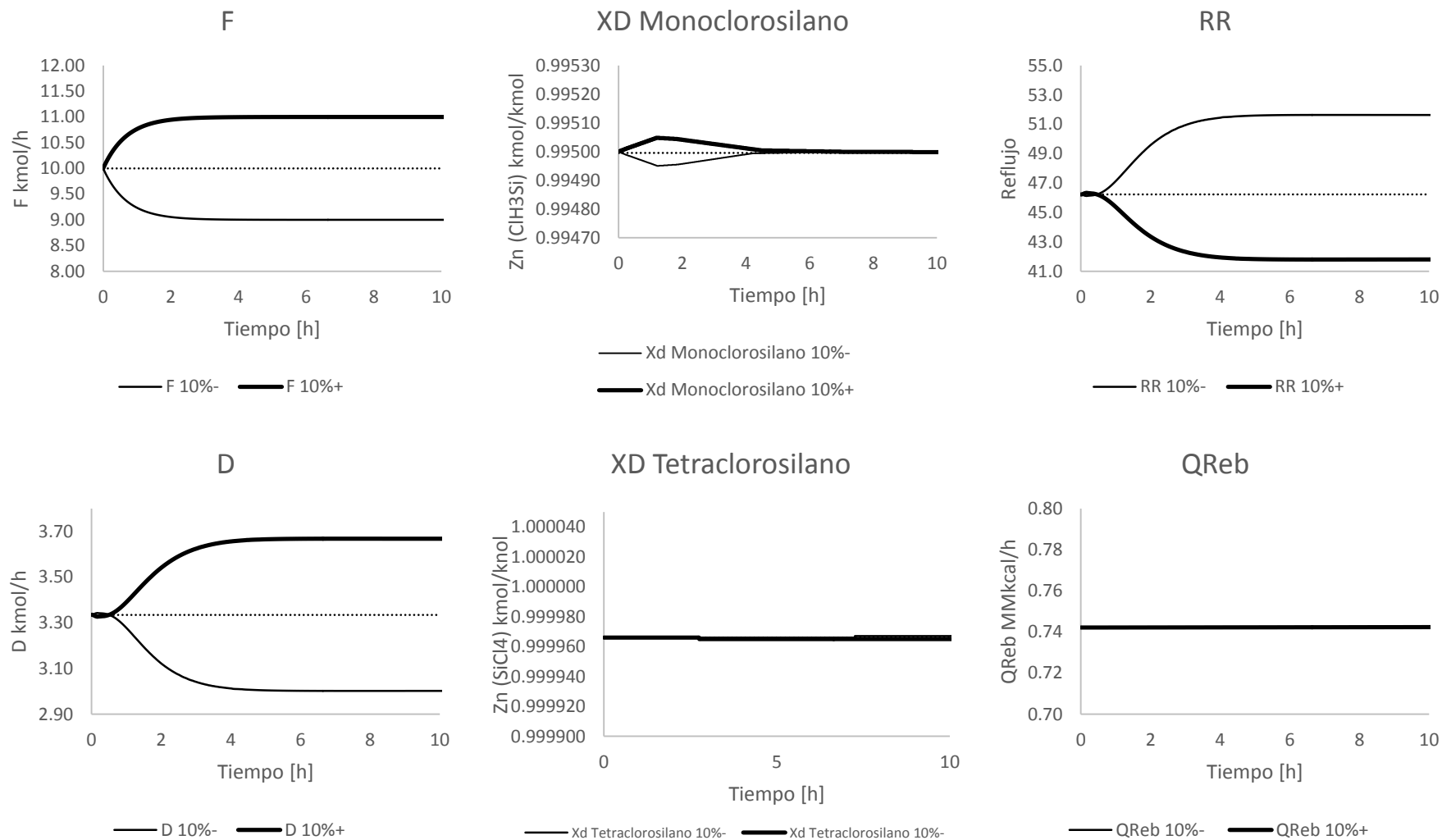


Figura 7.28. Perturbación en el caudal de alimentación ($\pm 10\%$ F) para el monoclorosilano [composición].

7 RESULTADOS

Composición con contaminación en la alimentación

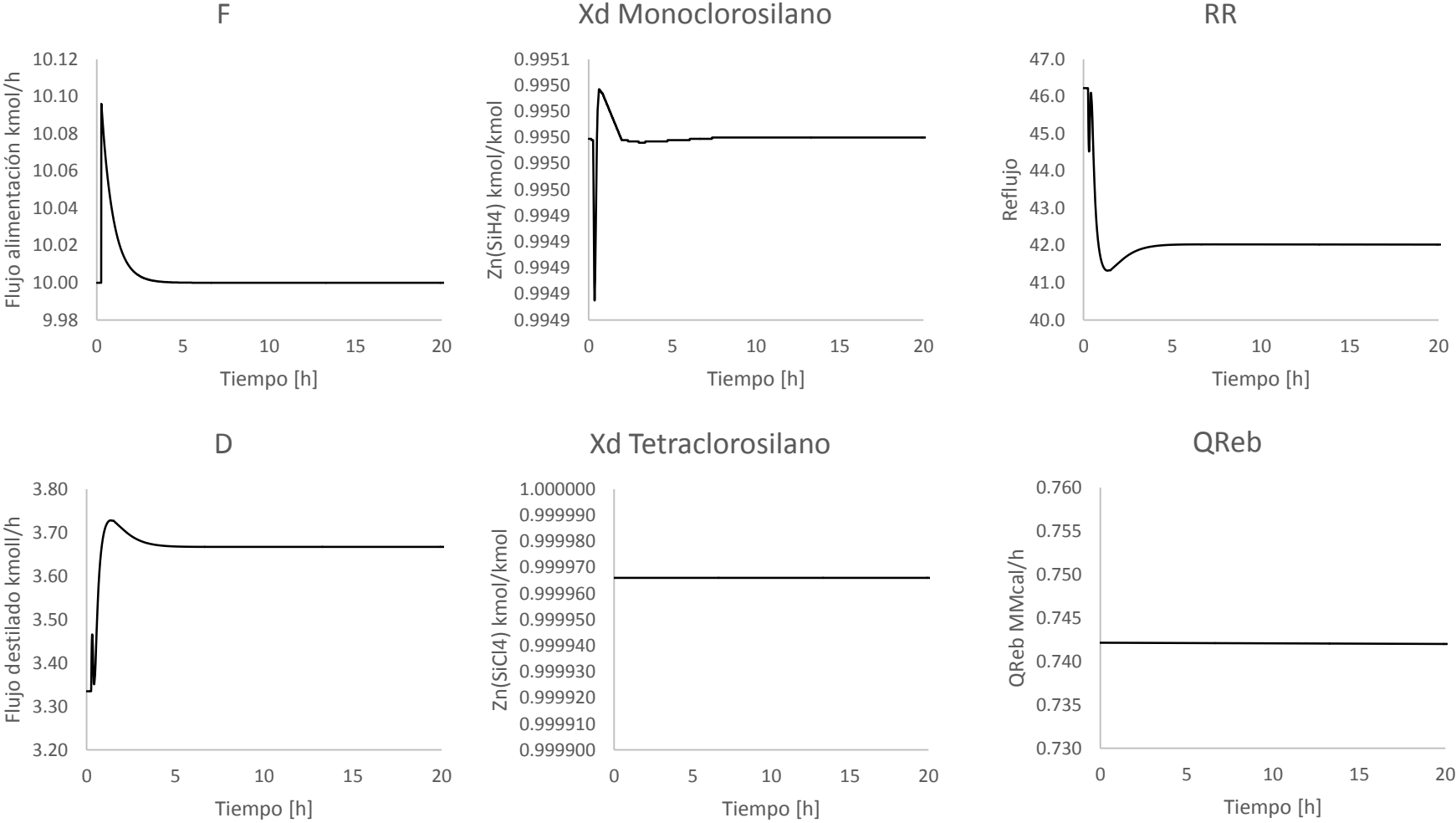


Figura 7.29. Composición de alimentación que tiene una impureza de monoclorosilano (0,95 SiHCl₃, 0,05 SiH₃Cl) [composición].

7 RESULTADOS

Al igual que el caso anterior, para la estructura de composición, las Figuras 7.24, 7.26 y 7.28 dan las respuestas de la columna multitarea DR para un cambio de 10% positivo y negativo en el caudal de suministro de la corriente de alimentación. Las composiciones de las dos corrientes de producto se controlaron para grandes perturbaciones de caudal de alimentación. En la Figura 7.24 se muestra, que esta estrategia de control de composición perfectamente puede retener la calidad del silano cuando las perturbaciones en la composición de la alimentación se ponen a prueba. Los tiempos de respuesta para estabilizar tanto la composición del silano como la del tetraclorosilano rondan las 4 horas del proceso. No obstante para esta estrategia se puede observar una mayor sobretiro en la respuesta obtenida. Además la Figura 7.25 presenta un problema de contaminación en la alimentación en la columna multitarea DR (contaminación con silano) y aquí se puede observar que es posible restablecer la composición a su valor nominal tanto en la corriente de destilado como en la de fondo.

Del mismo modo, la Figura 7.26 muestra que esta estrategia de control de composición logra retener la calidad del diclorosilano. Los tiempos de estabilización para la composición del diclorosilano son alrededor de 2 horas y para el tetraclorosilano se puede ver que no existe cambio en su composición. De la misma forma la Figura 7.27 presenta un problema de contaminación en la alimentación en la columna multitarea DR (contaminación con diclorosilano), se puede concluir que es posible restituir la composición a su valor nominal en la corriente de destilado, en el fondo para el tetraclorosilano no se observó permuta alguna.

Asimismo, la Figura 7.28 deja ver que esta estrategia de control de composición logra retener la calidad del monoclorosilano. El tiempo de estabilización para la composición del monoclorosilano es cercano a las 5 horas y para el tetraclorosilano se puede ver que no existe cambio en su composición. De este modo la Figura 7.29 presenta un problema de contaminación en la alimentación en la columna multitarea DR (contaminación con monoclorosilano) por lo que se puede concluir que es posible restituir la composición a su valor nominal en la corriente de monoclorosilano, en el fondo para el tetraclorosilano no se observó cambio alguno.

La estructura de control de composición a pesar de demostrar un buen desempeño dinámico no resulta ser una buena alternativa para realizar el cambio de componente, ya que se tiene que fijar la salida del componente de destilado como variable de control; asimismo, es difícil encontrar industrialmente un proceso con un cromatógrafo conectado a la corriente de destilado para medir "in situ" la composición de cualquier producto.

7 RESULTADOS

7.3.3 Estructura de control de cascada

Para mantener la pureza del producto con un rendimiento de control estricto, se explora una estructura de control en cascada de temperatura/composición. . La Figura 7.13, Figura 7.14 y Figura 7.15 muestran que los platos con mayor sensibilidad son 3 y 54 para el silano, 9 y 30 para el diclorosilano, y 5 y 41 para monoclorosilano. La Figura 7.30 muestra la estructura de control en cascada.

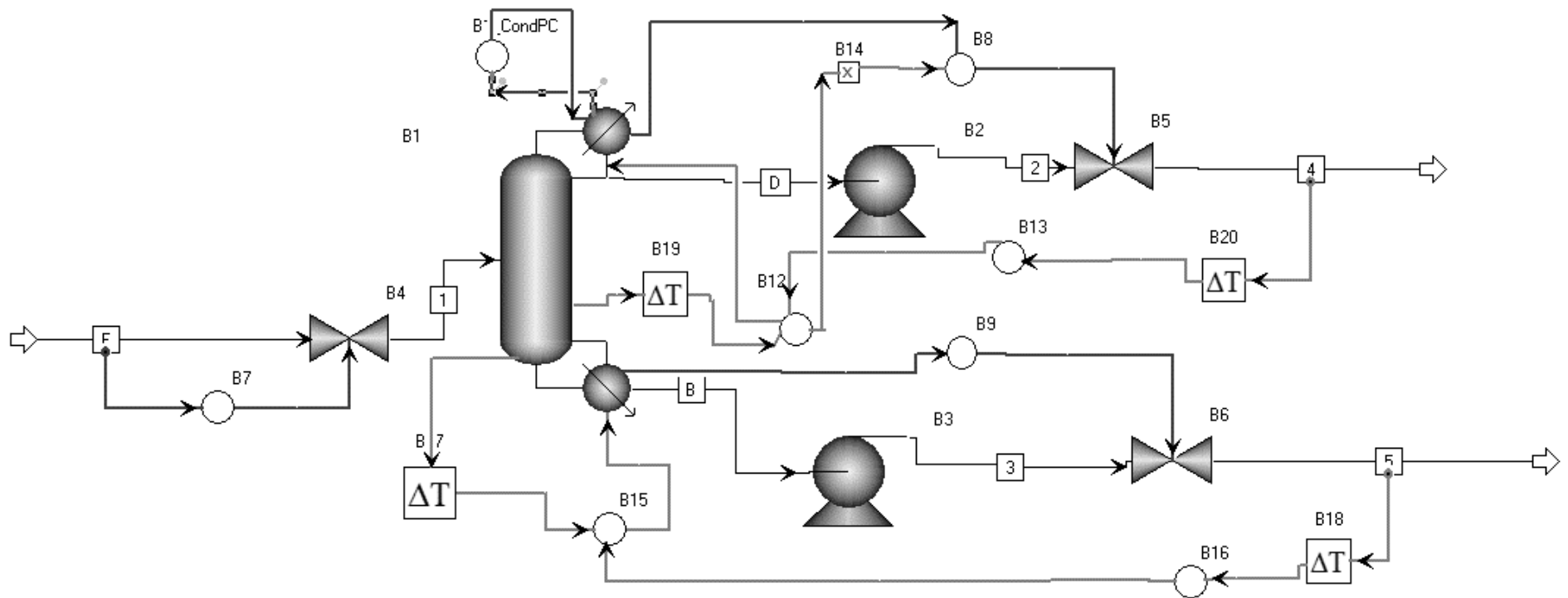


Figura 7.30. Estructura de control en cascada.

7 RESULTADOS

7.3.3.1 Resultados estructura de control en cascada para el silano

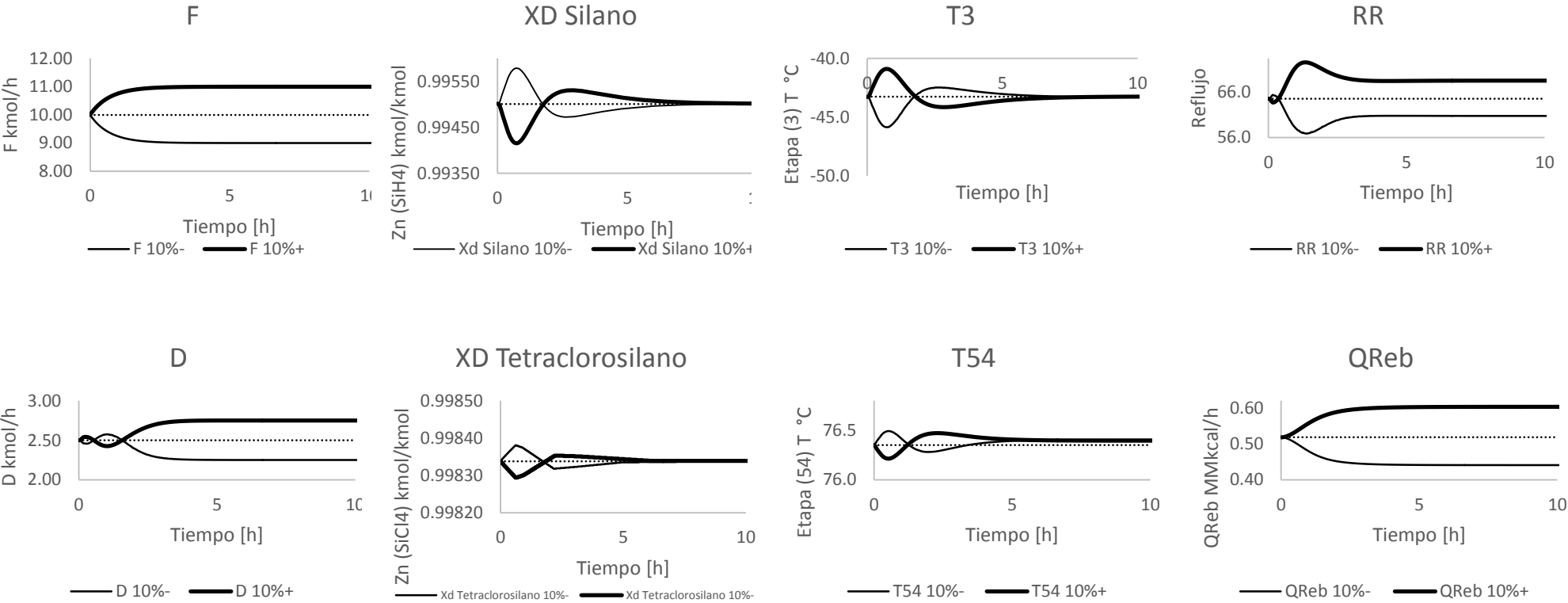


Figura 7.31. Perturbación en el caudal de alimentación ($\pm 10\%$ F) para el silano [cascada].

7 RESULTADOS

Composición con contaminación en la alimentación

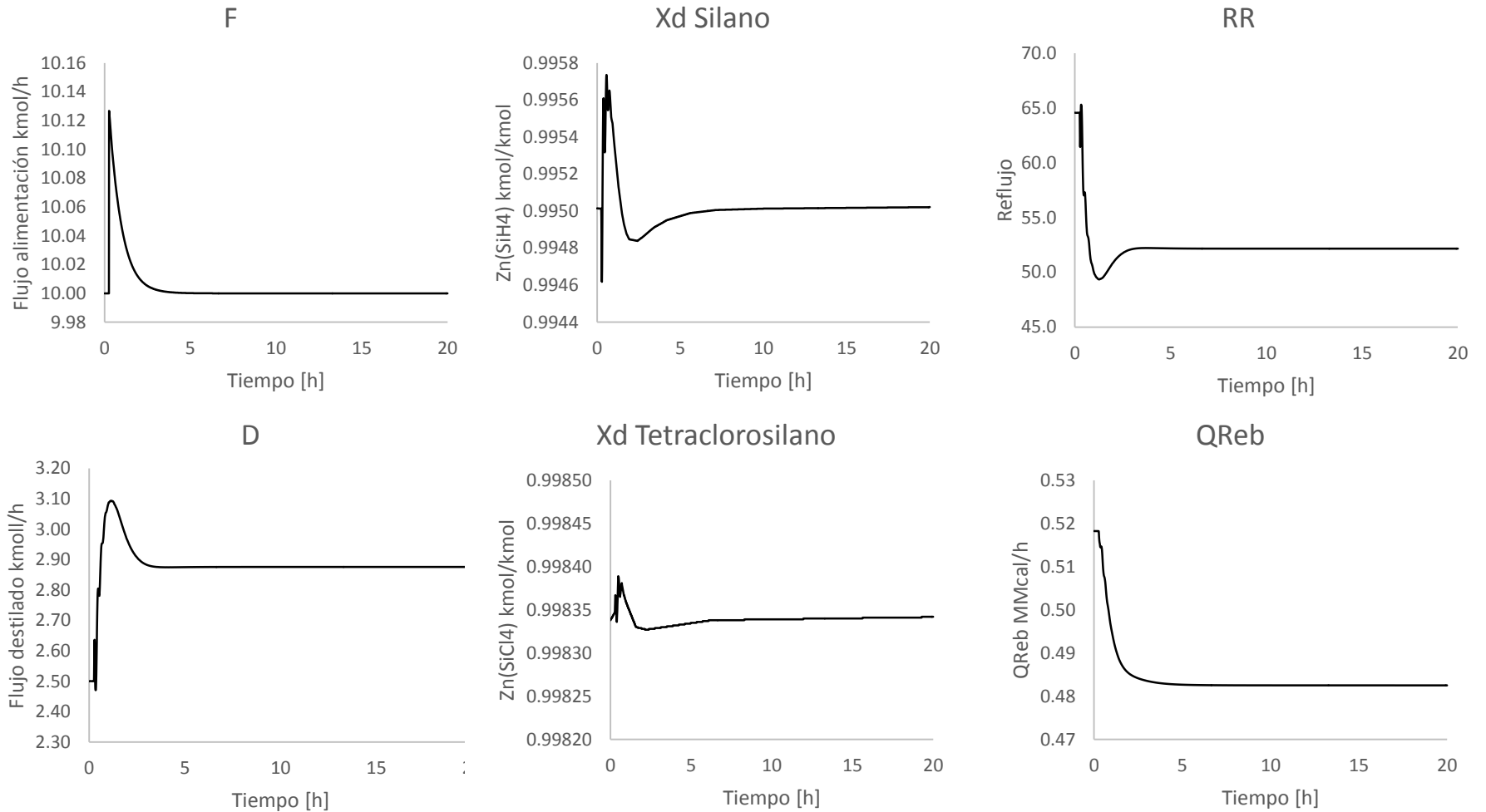


Figura 7.32. Composición de alimentación que tiene una impureza de silano (0,95 SiHCl₃, 0,05 SiH₄) [cascada].

7 RESULTADOS

7.3.3.2 Resultados estructura de control en cascada para el diclorosilano

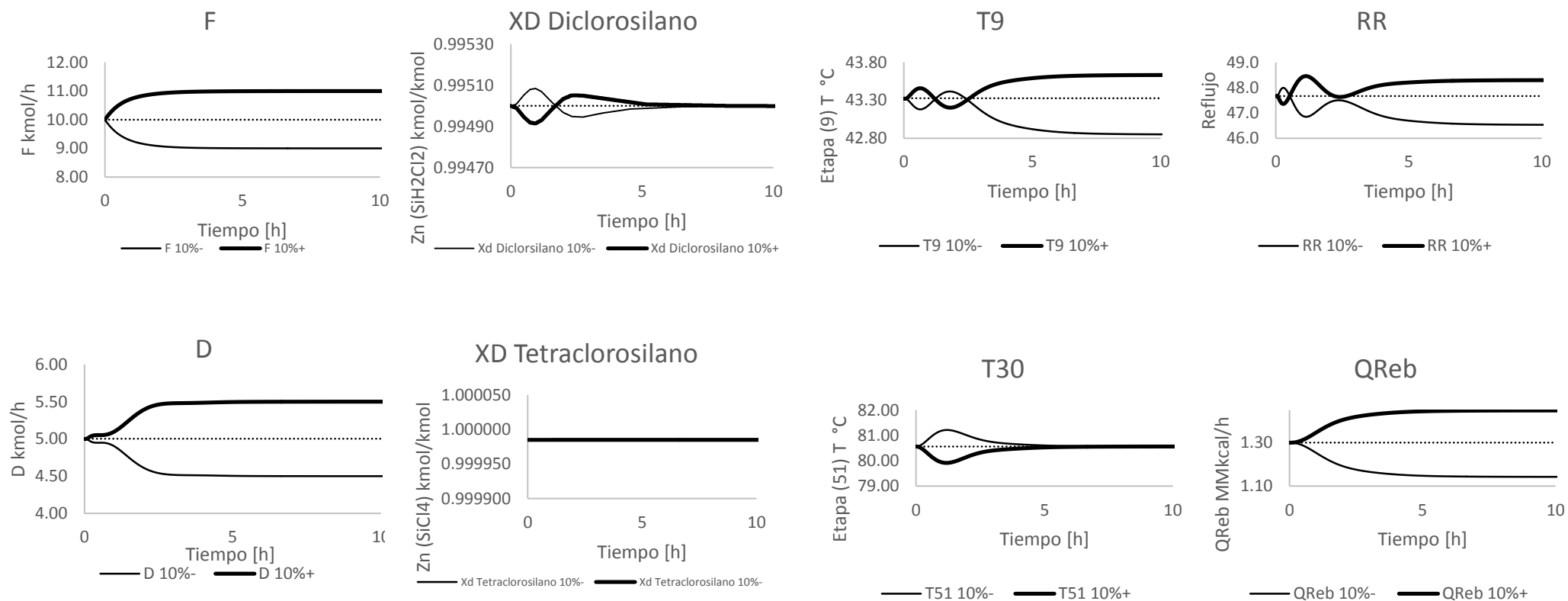


Figura 7.33. Perturbación en el caudal de alimentación ($\pm 10\%$ F) para el diclorosilano [cascada].

7 RESULTADOS

Composición con contaminación en la alimentación

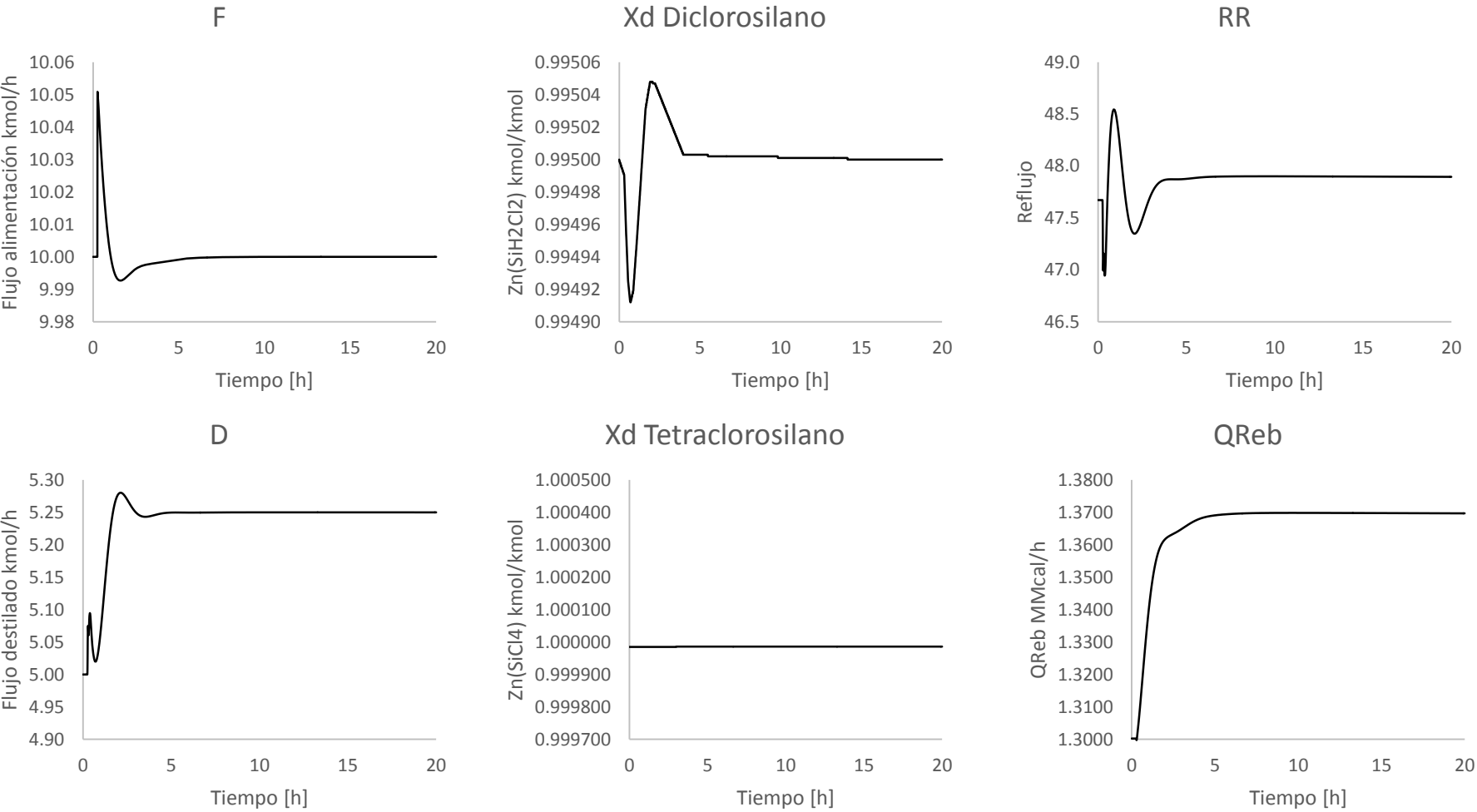


Figura 7.34. Composición de alimentación que tiene una impureza de diclorosilano (0,95 SiHCl₃, 0,05 SiH₂Cl₂) [cascada].

7 RESULTADOS

7.3.3.3 Resultados estructura de control en cascada para el monoclorosilano

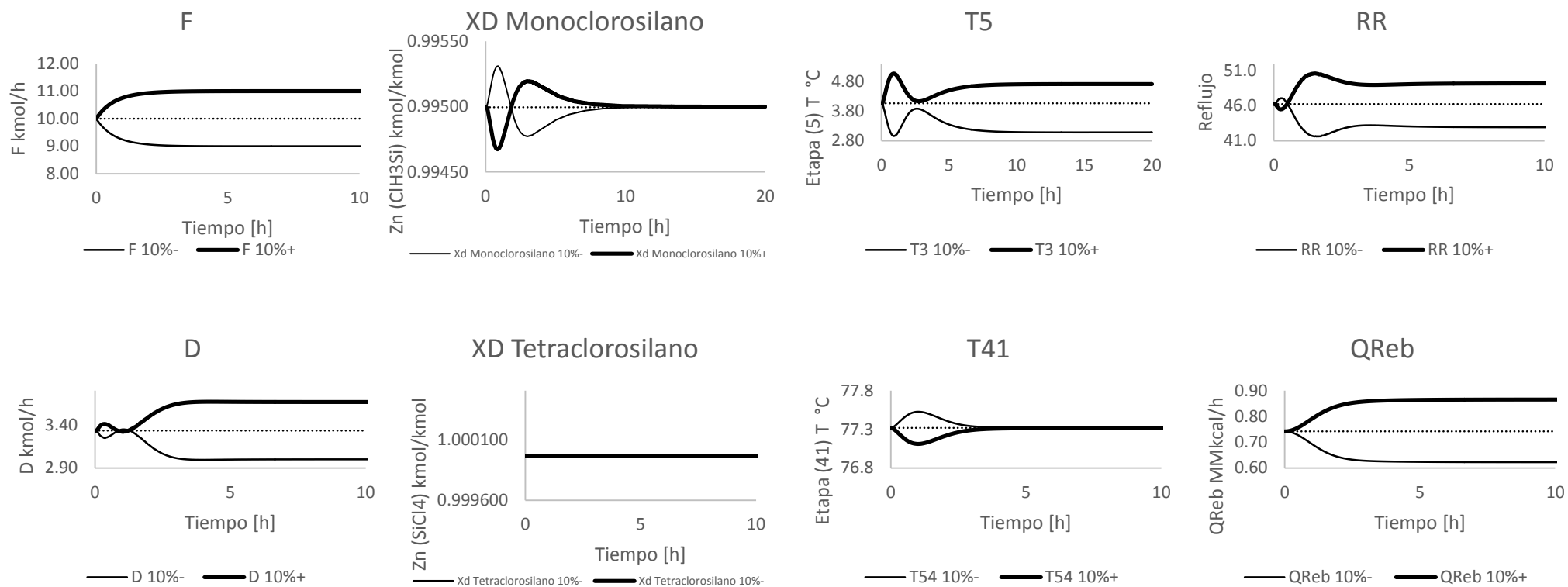


Figura 7.35. Perturbación en el caudal de alimentación ($\pm 10\%$ F) para el monoclorosilano [cascada].

7 RESULTADOS

Composición con contaminación en la alimentación

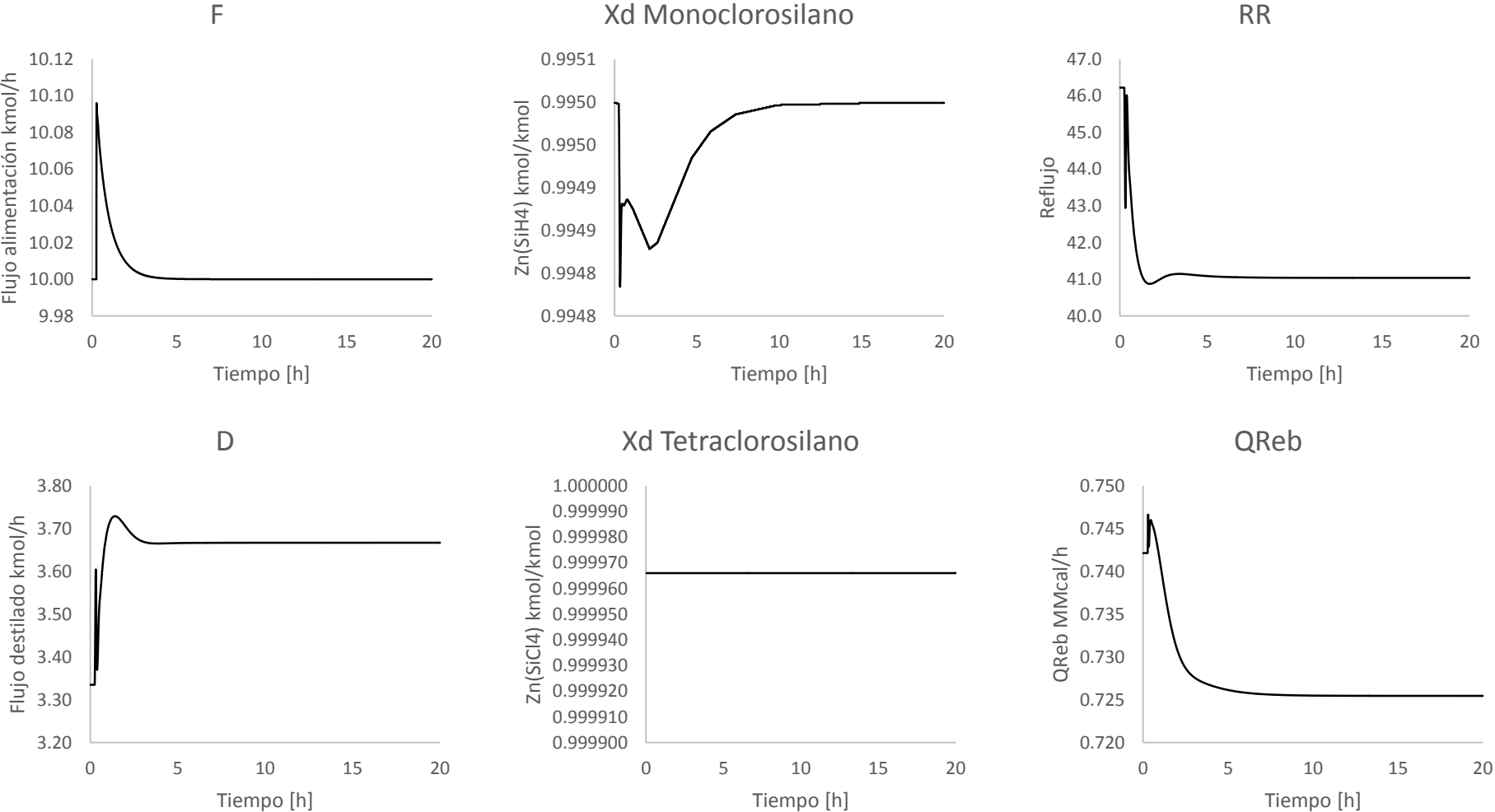


Figura 7.36. Composición de alimentación que tiene una impureza de monoclorosilano (0,95 SiHCl₃, 0,05 SiH₃Cl) [cascada].

7 RESULTADOS

Para la estructura de control en cascada al igual que las dos estructuras anteriores, las Figuras 7.31, 7.33 y 7.35 dan las respuestas de la columna multitarea DR para un cambio de 10% positivo y negativo en el caudal de suministro de la corriente de alimentación. Las composiciones de las dos corrientes de producto se controlaron para grandes perturbaciones de caudal de alimentación. En la Figura 7.31 se muestra, que esta estrategia de control de cascada perfectamente puede mantener la calidad del silano cuando las perturbaciones composición de la alimentación se ponen a prueba, pero los tiempos de respuesta para estabilizar tanto la composición del silano son más largos, alrededor de 7 horas. El tiempo de estabilización del tetraclorosilano ronda las 6 horas del proceso, a pesar de ello para esta estrategia se puede observar menores sobretiros en las respuestas obtenidas. Conjuntamente la Figura 7.32 presenta un problema de contaminación en la alimentación en la columna multitarea DR (contaminación con monoclorosilano). Aquí se puede observar que es posible restablecer la composición a su valor nominal tanto en la corriente de destilado, como en la de fondo.

Igualmente, la Figura 7.33 muestra que esta estrategia de control en cascada consigue mantener la calidad del monoclorosilano. Los tiempos de estabilización para la composición del monoclorosilano son alrededor de 5 horas y para el tetraclorosilano se puede ver que no existe cambio en su composición. Asimismo, la Figura 7.34 presenta un problema de contaminación en la alimentación en la columna multitarea DR (contaminación con monoclorosilano), se puede concluir que es posible reponer la composición a su valor nominal en la corriente de destilado, en el fondo para el tetraclorosilano no se observó cambio alguno.

De la misma forma, la Figura 7.35 deja ver que esta estrategia de control en cascada logra retener la calidad del monoclorosilano. El tiempo de estabilización para la composición del monoclorosilano es cercano a las 10 horas y para el tetraclorosilano se puede ver que no existe cambio en su composición. La Figura 7.36 presenta un problema de contaminación en la alimentación en la columna multitarea DR (contaminación con monoclorosilano). Se concluye que es posible restituir la composición a su valor nominal en la corriente de monoclorosilano, en el fondo para el tetraclorosilano no se observó permutación alguna.

La estructura de control de composición a pesar de demostrar un buen desempeño dinámico no resulta ser una buena alternativa para realizar el cambio de componente, ya que se tiene que fijar la salida del componente de destilado como variable de control; asimismo es difícil encontrar industrialmente un proceso con un cromatografo conectado a la corriente de destilado para medir "in situ" la composición de cualquier producto.

La dinámica es rápida como lo es la regulación del control de temperatura, mientras que elimina errores de estado estacionario. Los resultados indican ventaja en el control en cascada en este sistema de destilación reactiva multitarea cuando se requiere control de la composición libre del desfase, pero al ser una estructura tan compleja deja sin grados de libertad al sistema, lo cual la descarta como estrategia para hacer el cambio de componente. Es importante resaltar que la cinética del modelo se puede mantener mediante la combinación de la relación de alimentación y el control de cascada.

Es significativo a resaltar es que en las tres estrategias se pudo observar que se consigue estabilizar la composición de los tres componentes. Asimismo, en la estrategia de temperatura y cascada se logró estabilizar la temperatura en cada plato seleccionado.

7 RESULTADOS

7.4 Resultados de cambio de producto

Es muy importante resaltar que todo el trabajo anterior no hubiera sido de utilidad, de no ser posible hacer el cambio de producto, ya que dejaría de tener relevancia la columna de destilación reactiva multitarea. La Figura 7.37 muestra que es posible realizar el cambio de producto en la columna y esto se llevó a cabo bajo la estrategia de control de temperatura, bajo el argumento de ser la estructura de control más simple, puesto que la instrumentación industrial requiere dispositivos de naturaleza analógica de funcionamiento relativamente sencillo, y con buen desempeño dinámico. En la Tabla 7.6 se muestran los valores obtenidos de las temperaturas en los platos 9 y 30 de la columna.

Tabla 7.6. Temperatura correspondiente al componente y plato a controlar.

Plato	Diclorosilano Temperatura [°C]	Monoclorosilano Temperatura [°C]	Silano Temperatura [°C]
9	43.3224176	31.7450663	-9.94349011
30	76.6398947	60.0450127	51.7666286

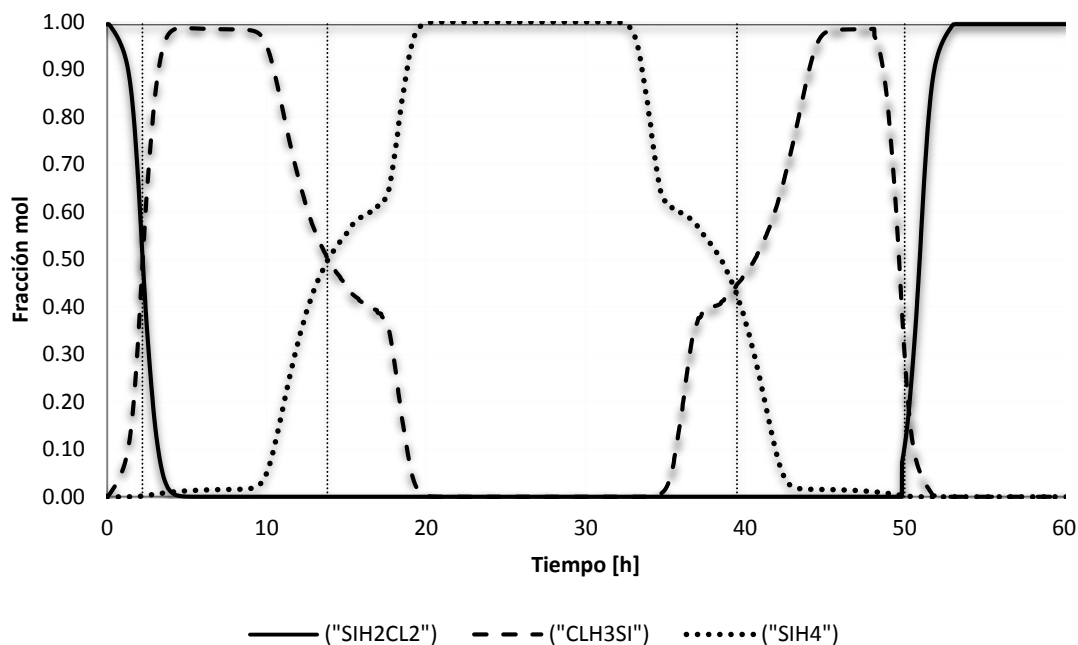


Figura 7.37. Gráfico de cambio de componentes en la columna DR multitarea.

Se puede ver que es posible cambiar de un componente a otro con la pureza requerida, mediante la variación en la temperatura y en la relación alimentación/destilado.

Una parte medular del trabajo es elegir la estructura de control adecuada que soporte el cambio de componente, como se muestra en la Figura 7.37. Es evidente por las temperaturas de los platos, que solo existe una ruta por la cual se puede llevar a cabo el cambio de componente: diclorosilano-monoclorosilano-silano-diclorosilano-monoclorosilano-diclorosilano, cerrando el ciclo. El controlador no soporta cambios de temperatura tan drásticos, por lo que la variación debe ocurrir paulatinamente.

Se observa que la composición del diclorosilano sí se puede llevar a 0.995 con las temperaturas marcadas en la Tabla 7.6. Sin embargo, si se visualiza la Figura 7.37 se puede notar que la

7 RESULTADOS

composición del monoclorosilano está un poco abajo del valor correspondiente. En este sentido, se sabe que el control de temperatura por su naturaleza presenta este tipo de comportamiento. En el caso del silano se observa que la composición se encuentra un poco por encima de la fijada.

Con la estructura de composición y cascada fue imposible buscar el cambio de componente; esto se debe a que no se tienen grados de libertad disponibles en el caso de la estructura de cascada y para la estructura de composición porque se tiene fija la salida del componente a un "setpoint" del producto de destilado. A pesar de lo anterior, las dos estrategias resultan tener un buen desempeño dinámico para cada componente en lo individual.

8 Conclusions

8 CONCLUSIONES

8 Conclusiones

Se ha demostrado que es factible obtener una columna DR multitarea capaz de obtener los tres productos de interés (silano, diclorosilano y monoclorosilano) a partir de la descomposición proporcional del triclorosilano. Los tres productos de interés se destilan a altas purzas, teniendo una conversión completa de triclorosilano a silano, monoclorosilano o diclorosilano por medio de una columna de destilación reactiva, considerando que con esta columna representa mucho menor costo que el proceso convencional.

Dentro del estudio se observó la dificultad de poder cambiar de componente teniendo muchas variables en juego como lo es la presión, carga térmica y el reflujo, es por ello que se determinó por medio de numerosos estudios que contemplaban control, economía del proceso, producción y efectos ambientales, que la condición de operación adecuada para fijar es la presión a un valor de 2.3 atm

Una vez fijada la presión se utilizaron las tres estrategias de control (temperatura, composición y cascada), en las cuales se pudo visualizar que las tres estrategias responden con un buen comportamiento dinámico en el caso de los tres componentes. Se eligió la estructura de control de temperatura, porque esta permite dejar sujeto una variable como lo es la temperatura a la composición de cualquier producto, obteniendo un mejor desempeño en el momento de alcanzar las purzas requeridas.

Finalmente lo más notable del trabajo, fue el encontrar el cambio de las condiciones a la que fuera adecuado cambiar de producto, y que respetara un excelente comportamiento dinámico en la columna, la estructura de control en una sola y no como originalmente se tenía pensado, en que fueran varios equipos de control dentro de la columna DR. La estrategia de control seleccionada para el cambio de componente fue la más básica, la de temperatura, lo que se fundamenta en el hecho de que se tienen más grados de libertad, así como igual o mejor desempeño dinámico con respecto a las otras dos estrategias.

Como se puede observar es posible hacer el cambio de componente adecuadamente, dejando entrever la posibilidad industrial de implementar esta columna DR multitarea.

En general se puede concluir que se puede obtener un diseño único multitarea de una columna de destilación reactiva para la producción de silano, diclorosilano y monoclorosilano con una pureza de 0.995, en fracción mol, de cada uno ellos. Se comprobó que las estrategias de control de composición, temperatura y cascada pueden ser útiles para tener un buen desempeño dinámico. Sin embargo, se eligió la estrategia control de temperatura para hacer el cambio de producto a producto ya que es más simple puesto que requiere equipos más económicos y la estructura es menos compleja que la de composición y cascada. Y lo más representativo de dicho trabajo es que se logró realizar el cambio de producto a producto con dicha estrategia de control.

Como trabajo futuro se contempla la inclusión de intercondensadores-interbullidores en la columna DR multitarea para mitigar el costo del refrigerante, el cual representa uno de los costos más elevados, tanto en lo económico como en lo ambiental.

9 Referencias

9 REFERENCIAS

9 Referencias

- Bakay, C. J., 1976, *Process for Making Silane*. U.S. Patent 3,968,199.
- Block, H.-D. and Wagner, G., 2000, *The Bayer route to low cost solar grade silicon*. *Proceedings of: Silicon for the Chemical Industry V*, Tromsø, May 29-June 2.
- Braga, A.F.B., Moreira, S. P., Zampieri, P.R., Bacchin, J.M.G., Mei, P.R., 2008, *New Processes for the Production of Solar-Grade Polycrystalline Silicon: A Review*, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 92, 418.
- Breneman, W., 1983, *Process for making high purity silane*. (Union Carbide Corporation)
- Coleman, L., 1982, *Process for the production of ultrahigh purity silane with recycle from separation columns*. (Union Carbide Corporation) US 4,340,574. DE 33 11 650.
- Frings, A. J., 2000, *Continuous catalytic process for the production of dichlorosilane*, *Proceedings of: Silicon for the Chemical Industry V*, Tromsø.
- Gorak, A. and Olujić, Z., 2014, *Distillation: Equipment and Processes*, UK, Elsevier, pp. 261-286.
- Gribov, B. G. and Zinov'ev, K. V., 2003, *Preparation of High-Purity Silicon for Solar Cells*. *Inorganic Materials*, Vol. 39, No. 7, pp. 653–662.
- Guthrie, K.M., 1969, *Capital cost estimating*, *Chemical engineering*, March 24, pp. 114-142.
- Harmsen, G. J., 2007, *Reactive Distillation: The Front-Runner of Industrial Process Intensification: A Full Review of Commercial Applications*, *Research, Scale-up, Design and Operation*. *Chem. Eng. Process*, 46, 774–780.
- Huang, X., W.J., Ding, J.M., Yan, W.D. Xiao, 2013, *Reactive Distillation Column for Disproportionation of Trichlorosilane to Silane: Reducing Refrigeration Load with Intermediate Condensers*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52, 6211.
- Inoue, K., 1988, *A simple process for the production of monosilane*, JP01317114 (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.).
- Iwao, T., Toyoda, Y., Wakimura, K., Kitano, N. and Tanaka M., 1983, *Process for preparing silanes*. European Patent 0128962 (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.).
- JPL, 1979, NASA, Jet Propulsion Laboratory, NASA Contract Report NASA-CR-173762, Phase III, JPL-Publication 79-81.
- Jun Jian, M., Chen, Shao-Chun, Ke-Qiang, Q., 2007, *Thermodynamic study on production of multicrystalline silicon by Siemens process*. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, V. 23, 5, 795-801.
- Kiss, A.A., Pragt, J.J., Van Strien, C.J.G., 2009, *Reactive dividing-wall columns-how to get more with less resources?* *Chem. Eng. Commun.* 196 1366e1374.
- Klockner, H.-J. and Eschwey, M., 1988, *High-purity monosilane for the electronics industry – Synthesis, purification, characterization*. *Chem. Ing. Tech.* 60, 11, 815-821.
- Litz, L. M. and Ring, S. A., 1964, *Hydrogenation of groups III, IV and V elements*. US 3,163,590 (Union Carbide Corporation).
- Luyben, W. L., 1990, *Process Modeling, Simulation and Control for Chemical Engineers*, McGraw – Hill, New York, U.S.A. pp. 584.
- Luyben, W. L., 2006, *Distillation design and control using aspen simulation*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, pp. 232-250.
- Matthes, R., Schork, R., Vahlensieck, H.-J., 1988, *Method for the preparation of Dichlorosilane*. EP 0474265 (Hüls AG).
- Morales-Acevedo A., Casados-Cruz G., 2013, *Forecasting the development of different solar cell technologies*, *Int. J. Photoenergy*, 1-5.
- Müller, D., Ronge G., Johannes-Peter Schäfer, Hans-Joachim Leimkühler, 2002, *Development and economic evaluation of a reactive distillation process for silane production*, *Distillation and Adsorption: Integrated Processes*, Bayer AG, D-51368 Leverkusen, pp. 11.
- Navas-Herrera S. J., 2014, *Control de Columnas de Destilación*, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental Escuela Técnica Superior de Ingenieros Universidad de Sevilla, pp. 24-27.

9 REFERENCIAS

- Pizzini S., Acciarri M., Binetti S., 2005, *From electronic grade to solar grade silicon: chances and challenges in photovoltaics*, *Phys. Status Solidi A*, 202, 2928-2942.
- Ramírez, N. y Jiménez, A., 2004, "Two Alternatives to Thermally Coupled Distillation Systems with Side Columns", *AIChE Journal*, Vol. 50, No. 11, pp. 2971-2975.
- Ramshaw, C., 1995, *The Incentive for Process Intensification*, *Proceedings, 1st Intl. Conf. Proc. Intensif. for Chem. Ind.*, 18, BHR Group, London, p. 1.
- Sundermeyer, W., 1960, *Verfahren und Vorrichtung zum Hydrieren von Halogenverbindungen der Elemente der Gruppen III und IV des Periodischen Systems*. DP 1080077.
- Taylor, R. and Krishna, R., 2000, *Modelling reactive distillation*, *Chemical Engineering Science* 55, 5183-5229.
- Werner, O. F., Trygve, M., Arve, H., Morten, M., Hallgeir, K., 2013, *Production of Silicon from SiH4 in a Fluidized Bed, Operation and Results*. Report Institute for Energy Technology, Solar Institute 18, Kjeller, Norway, and Telemark University College, Porsgrunn, Norway.
- Wolden C, Kurtin J., Baxter J., Repins I., Shaheen S., Torvik J., 2011, *Rockett Photovoltaic Manufacturing: Present Status and Future Prospects*, *J. Vac. Sci. Technol. A* 29(3), 030801-16.
- Yamada, M, Ishii, S., Nakajima, T., 1984, *Method of Continuous Production of Silanes*. JP121110.
- Zweibel K., Mason J. and Fthenakis V., 2008, *Solar Grand Plan: Solar as a Solution*, *Sun&Wind Energy*, 4 112-117.