



Universidad de Guanajuato

División de Ciencias Naturales y Exactas

Maestría en Ingeniería Química (Integración de Procesos)

**Estudio teórico sobre la reacción de hidrólisis del
formiato de metilo para producir ácido fórmico
en una columna de destilación de pared divisoria**

TESIS

Presentada por:

I.Q.I. César Rafael Herrera Herrera

Para obtener el grado de:

**Maestro en Ingeniería Química
(Integración de Procesos)**

Director:

Dr. Salvador Hernández Castro

Co-director:

Dr. Julián Cabrera Ruiz

Guanajuato, Guanajuato, México; Agosto 2020

Dedicatoria

“Y, sobre todo, sé fiel a ti mismo, pues de ello sigue, como el día sigue a la noche, el que no seas falso para ningún hombre”

William Shakespeare. *Hamlet*.

Para mi familia, mi fortaleza en todo momento.

Agradecimientos

A mí familia por todo su apoyo y ánimo durante el desarrollo de este proyecto. Aunque esté lejos, siempre están conmigo en todas partes.

Al Dr. Salvador Hernández y Dr. Julián Cabrera por su guía, apoyo y consejo; cosas indispensables para el desarrollo y culminación de este proyecto. Gracias por enriquecerme con sus conocimientos.

A mis compañeros y amigos: Erick, Daniel, Mónica, Perla, Miguel, Rubí, Wendy, Rodrigo y el otro Rodrigo; quienes fueron mi familia en Guanajuato. Gracias por todo lo que me brindaron.

A la Universidad de Guanajuato por brindarme la oportunidad de estudiar este posgrado en esta institución.

Al Conacyt por la beca que me fue otorgada, la cual fue indispensable para mi desarrollo académico.

Resumen

Estudio teórico sobre la reacción de hidrólisis del formiato de metilo para producir ácido fórmico en una columna de destilación de pared divisoria

Autor: César Herrera Herrera

Palabras claves: ácido fórmico, metil-formato, columna de destilación de pared divisoria, controladores PI.

En el presente trabajo se determinan las mejores condiciones de operación de la columna de destilación de pared divisoria, instalada en el Laboratorio de Ingeniería Química de la Universidad de Guanajuato, para la producción de ácido fórmico por la hidrólisis del formiato de metilo, mediante simulaciones en estado estacionario y dinámico. Se determina que las condiciones de operación que resultan en la mayor conversión de formiato son: operar a reflujo total, alimentando agua por la columna prefraccionadora y formiato de metilo por el rehervidor, con una relación molar de 60:1 de agua/formiato en la alimentación y con 7 kW de carga térmica en el rehervidor. El control de la conversión es posible mediante la implementación de un controlador PI que controle la temperatura del plato 10 de la columna, con la carga térmica del rehervidor como variable manipulable. Se realiza el mismo estudio para la operación con flujo de destilado y se determina que es posible el control de la operación de la columna implementando dos controladores PI, que controlen la temperatura del plato 2 y 9 mediante la manipulación de la relación de reflujo y la carga térmica del rehervidor, respectivamente.

Abstract

Theoretical study on the hydrolisis of methyl formate to produce formic acid in a dividing wall distillation column

Author: César Herrera Herrera

Key words: formic acid, methyl formate, dividing wall column, PI controller.

In this work, the best operating conditions of the dividing wall distillation column, installed in the Chemical Engineering Laboratory of the University of Guanajuato; are determined, for the production of formic acid by the hydrolisis of methyl formate by steady and dynamic state simulations. It was determined that the operating conditions that result in the highest conversion of methyl formate are: operating at total reflux, feeding water through the prefractionator column and methyl formate through the reboiler, with a 60: 1 molar ratio of water/formate in the feed and with 7 kW of thermal load in the reboiler. The control over the conversion is possible by the implementation of a PI controller that controls the temperature of the plate 10 with the thermal load of the reboiler as a manipulable variable. The same study is carried out for the operation with distillate flow and it is determined that it is possible to control the operation of the column by implementing two PI controls that control the temperature of plate 2 and 9 by manipulating the reflux ratio and the thermal load in the reboiler, respectively.

Índice General

Dedicatoria	I
Agradecimientos	II
Resumen	III
Abstract	IV
Índice general	V
Lista de figuras	VIII
Lista de tablas	XIII
Nomenclatura	XV
1 Introducción	1
1.1 Generalidades	1
1.2 Objetivos	3
1.3 Hipótesis	4
1.4 Justificación	4

2	Antecedentes	6
2.1	La intensificación de Procesos	6
2.2	La columna de destilación reactiva	6
2.3	La columna de destilación de pared divisoria	8
2.3.1	La columna de destilación de pared divisoria reactiva	10
2.4	Control de las columnas de destilación	12
2.4.1	Aspectos básicos del control de las columnas de destilación	12
2.4.2	Control de las columnas de destilación de pared divisoria	14
2.4.3	Control de las columnas de destilación de pared divisoria reactiva	14
3	Metodología	15
3.1	Simulación en estado estacionario	16
3.1.1	Descripción de la columna de destilación de pared divisoria real	16
3.1.2	Requerimientos generales para la simulación en estado estacionario de la DWC reactiva	21
3.1.3	Estudio paramétrico de las condiciones de operación de la DWC	29
3.1.4	Estudio de sensibilidad de los platos de la DWC	31
3.2	Simulación en estado dinámico	33
3.2.1	Preparaciones para exportar a Aspen Dynamics®	33
3.2.2	El control a lazo cerrado	36
3.2.3	Simulación en Aspen Dynamics®	39
3.2.4	Sintonización de los controladores	43
4	Resultados	46
4.1	Simulación en estado estacionario	46
4.1.1	Operación con dos alimentaciones y destilado	47
4.1.2	Operación con una alimentación en el rehervidor y destilado	50
4.1.3	Operación con una alimentación lateral y destilado	52
4.1.4	Análisis de resultados al operar con destilado	55
4.1.5	Operación a Reflujo Total	57
4.2	Estudio de sensibilidad de los platos de la DWC	58

4.2.1	Operación con flujo de destilado	59
4.2.2	Operación a Reflujo Total	61
4.3	Simulación en estado dinámico	64
4.3.1	Operación a reflujo total	64
4.3.2	Operación con destilado	76
4.4	Resumen de resultados	94
5	Conclusiones	95
5.1	Trabajo a futuro y recomendaciones	96
	Referencias	97
	Apéndice A: Descomposición en valores singulares en MATLAB®	103
	Apéndice B: Cálculo de las dimensiones de los tanques y columna	105
	Apéndice C: Estudio de sensibilidad de la RR con destilado	108
	Apéndice D: Estudio de sensibilidad a reflujo total	110
	Apéndice E: Cálculos de la alimentación de los reactivos	116
	Apéndice F. Flujo líquido interno y RR en las simulaciones	118

Lista de figuras

Figura 1.1	Proceso BASF para producir ácido fórmico.	2
Figura 2.1	Proceso para producir ácido fórmico a través de destilación reactiva.	8
Figura 2.2	Secuencias de dos columnas de destilación.	9
Figura 2.3	Diseños de dos columnas acopladas térmicamente.	10
Figura 2.4	Proceso para producir ácido fórmico a través una columna de destilación de pared divisoria.	11
Figura 2.5	Esquema de la TDWC para producir ácido fórmico.	12
Figura 3.1	DWC instalada en la Universidad de Guanajuato.	17
Figura 3.2	Esquema de la DWC real.	18
Figura 3.3	Vista ampliada del tanque colector de destilado interno.	19
Figura 3.4	Diagrama de los termopares y flujos de entrada y salida de la DWC.	20
Figura 3.5	Selección de compuestos en Aspen Plus®.	22
Figura 3.6	Número de platos y flujos de interconexión de la DWC.	25
Figura 3.7	Holdup de los platos reactivos.	27
Figura 3.8	Esquemas de las formas de operar la DWC en Aspen Plus®.	31
Figura 3.9	Internos de la columna prefraccionadora en Aspen Plus®.	34
Figura 3.10	Internos de la columna principal en Aspen Plus®.	34

Figura 3.11 Dimensiones del tanque de reflujo en Aspen Plus®.	35
Figura 3.12 Dimensiones del rehervidor en Aspen Plus®.	35
Figura 3.13 Controladores para la columna principal en Aspen Plus®.	36
Figura 3.14 Esquema de un sistema de control a lazo cerrado.	36
Figura 3.15 Esquema de la DWC en Aspen Dynamics®.	39
Figura 3.16 Configuración del controlador de presión de la DWC en Aspen Dynamics®.	40
Figura 3.17 Configuración del controlador del nivel del rehervidor de la DWC en Aspen Dynamics®.	40
Figura 3.18 Configuración del controlador que manipula Q_r en Aspen Dynamics®.	42
Figura 3.19 Configuración del controlador que manipula RR en Aspen Dynamics®.	42
Figura 3.20 Tipos de sistemas de acuerdo a su estabilidad.	43
Figura 4.1 Conversión vs Q_r operando con 2 alimentaciones de reactivos.	49
Figura 4.2 Conversión vs Q_r operando con una alimentación en el rehervidor.	52
Figura 4.3 Conversión vs Q_r operando con una alimentación lateral.	54
Figura 4.4 Conversión vs Q_r para todas las operaciones con flujo de destilado.	56
Figura 4.5 Conversión vs Q_r operando a reflujo total.	57
Figura 4.6 Análisis de sensibilidad de RR para operación con destilado.	60
Figura 4.7 Análisis de sensibilidad de Q_r para operación con destilado.	61
Figura 4.8 Análisis de sensibilidad de Q_r para operación con 2 alimentaciones y reflujo total.	62
Figura 4.9 Análisis de sensibilidad de Q_r para operación con alimentación en el rehervidor y reflujo total.	62
Figura 4.10 Análisis de sensibilidad de Q_r para operación con alimentación lateral y reflujo total.	63
Figura 4.11 Configuración del controlador PI en Aspen Dynamics® para la operación a reflujo total.	66

Figura 4.12 DWC con el PI en Aspen Dynamics® para la operación a reflujo total.	66
Figura 4.13 Simulación dinámica con un cambio positivo del set point a reflujo total.	67
Figura 4.14 Simulación dinámica con un cambio negativo del set point a reflujo total.	68
Figura 4.15 Simulación dinámica con cambios del set point a reflujo total.	68
Figura 4.16 Simulación dinámica con un cambio positivo de la alimentación de agua a reflujo total.	70
Figura 4.17 Simulación dinámica con un cambio negativo de la alimentación de agua a reflujo total.	70
Figura 4.18 Cambios de la alimentación de agua a reflujo total.	71
Figura 4.19 Simulación dinámica con cambios en la alimentación de agua a reflujo total.	72
Figura 4.20 Conversión de MF con cambios en la alimentación de agua a reflujo total.	72
Figura 4.21 Simulación dinámica con un cambio positivo de la alimentación de MF a reflujo total.	74
Figura 4.22 Simulación dinámica con un cambio negativo de la alimentación de MF a reflujo total.	74
Figura 4.23 Cambios de la alimentación de MF a reflujo total.	75
Figura 4.24 Simulación dinámica con cambios en la alimentación de MF a reflujo total.	75
Figura 4.25 Conversión de MF con cambios en la alimentación de MF a reflujo total.	76
Figura 4.26 Esquema de control al operar con destilado.	77
Figura 4.27 Procedimiento para la sintonización simultánea de los controladores PI-1 y PI-2.	78
Figura 4.28 Configuración de los controladores PI en Aspen Dynamics® al operar con flujo de destilado.	79

Figura 4.29 Resultado de la simulación dinámica con un cambio positivo en el set point del controlador PI-1, con flujo de destilado. 80

Figura 4.30 Resultado de la simulación dinámica con un cambio negativo en el set point del controlador PI-1, con flujo de destilado. 81

Figura 4.31 Resultado de la simulación dinámica con cambios en el set point del controlador PI-1, con flujo de destilado. 82

Figura 4.32 Resultado de la simulación dinámica con un cambio positivo en el set point del controlador PI-2, con flujo de destilado. 83

Figura 4.33 Resultado de la simulación dinámica con un cambio negativo en el set point del controlador PI-2, con flujo de destilado. 84

Figura 4.34 Resultado de la simulación dinámica con cambios en el set point del controlador PI-2, con flujo de destilado. 85

Figura 4.35 Resultado de la simulación dinámica con un cambio positivo en la alimentación de agua, con flujo de destilado. 87

Figura 4.36 Resultado de la simulación dinámica con un cambio negativo en la alimentación de agua, con flujo de destilado. 87

Figura 4.37 Cambios de la alimentación de agua operando con destilado. 88

Figura 4.38 Operación de PI-1 con cambios en el flujo de la alimentación de agua, con flujo de destilado. 88

Figura 4.39 Operación de PI-2 con cambios en el flujo de la alimentación de agua, con flujo de destilado. 89

Figura 4.40 Conversión de MF y fracción masa de FA con cambios en el flujo de la alimentación de agua, con flujo de destilado. 89

Figura 4.41 Resultado de la simulación dinámica con un cambio positivo en la alimentación de MF, con flujo de destilado. 91

Figura 4.42 Resultado de la simulación dinámica con un cambio negativo en la alimentación de MF, con flujo de destilado. 91

Figura 4.43 Cambios de la alimentación de agua operando con destilado. 92

Figura 4.44 Operación de PI-1 con cambios en el flujo de la alimentación de MF, con flujo de destilado. 92

Figura 4.45 Operación de PI-2 con cambios en el flujo de la alimentación de MF, con flujo de destilado.	93
Figura 4.46 Conversión de MF y fracción masa de FA con cambios en el flujo de la alimentación de MF, con flujo de destilado.	93
Figura A.1 Matriz columna a aplicarle la DVS.	103
Figura A.2 Función DVS en MATLAB®.	104
Figura A.3 Valores de U producto de la DVS en MATLAB®.	104
Figura F.1 Flujo interno de líquido con perturbaciones en el flujo de alimentación y operando reflujo total.	118
Figura F.2 Flujo interno de líquido y relación de reflujo con perturbaciones en el flujo de alimentación y operando con destilado.	119

Lista de tablas

Tabla 1.1	Producción mundial de ácido fórmico por ruta de reacción (2014).	5
Tabla 3.1	Resumen de la descripción de la DWC instalada.	17
Tabla 3.2	Configuración de la DWC a simular.	24
Tabla 3.3	Flujos molares de alimentación de los reactivos para las relaciones molares evaluadas.	30
Tabla 4.1	Resultados del estudio paramétrico de Q_r con 60 veces agua/MF.	48
Tabla 4.2	Resultados del estudio paramétrico de Q_r con 30 veces agua/MF.	48
Tabla 4.3	Resultados del estudio paramétrico de Q_r con 20 veces agua/MF.	49
Tabla 4.4	Resultados del estudio paramétrico de Q_r con 60 veces agua/MF con alimentación en el rehervidor.	50
Tabla 4.5	Resultados del estudio paramétrico de Q_r con 30 veces agua/MF con alimentación en el rehervidor.	51
Tabla 4.6	Resultados del estudio paramétrico de Q_r con 20 veces agua/MF con alimentación en el rehervidor.	51
Tabla 4.7	Resultados del estudio paramétrico de Q_r con 60 veces agua/MF con alimentación lateral.	53

Tabla 4.8	Resultados del estudio paramétrico de Q_r con 30 veces agua/MF con alimentación lateral.	53
Tabla 4.9	Resultados del estudio paramétrico de Q_r con 20 veces agua/MF con alimentación lateral.	54
Tabla 4.10	Estudio de sensibilidad con perturbación positiva (+1%) de Q_r para operación con destilado.	59
Tabla 4.11	Estudio de sensibilidad con perturbación negativa (-1%) de Q_r para operación con destilado.	60
Tabla 4.12	Valores probados para la sintonización del PI para la operación a reflujo total.	65
Tabla C.1	Estudio de sensibilidad con perturbación positiva (+1%) de RR para operación con destilado.	108
Tabla C.2	Estudio de sensibilidad con perturbación negativa (-1%) de RR para operación con destilado.	109
Tabla D.1	Estudio de sensibilidad con perturbación positiva (+1%) de Q_r para operación a reflujo total y 2 corrientes de alimentación.	110
Tabla D.2	Estudio de sensibilidad con perturbación negativa (-1%) de Q_r para operación a reflujo total y 2 corrientes de alimentación.	111
Tabla D.3	Estudio de sensibilidad con perturbación positiva (+1%) de Q_r para operación a reflujo total y alimentación en el rehervidor.	112
Tabla D.4	Estudio de sensibilidad con perturbación negativa (-1%) de Q_r para operación a reflujo total y alimentación en el rehervidor.	113
Tabla D.5	Estudio de sensibilidad con perturbación positiva (+1%) de Q_r para operación a reflujo total y alimentación lateral	114
Tabla D.6	Estudio de sensibilidad con perturbación negativa (-1%) de Q_r para operación a reflujo total y alimentación lateral.	115

Nomenclatura

AF	Ácido fórmico
BASF	<i>Badische Anilin- und Soda-Fabrik</i>
c(t)	Acción de control calculada por el controlador
CH_3OH	Metanol
CO	Monóxido de carbono
CSTR	Reactor continuo de tanque agitado
D	Diámetro
DVS	Descomposición en valores singulares
DWC	Columna de destilación de pared divisoria
E	Energía de activación
e(t)	Error calculado por el controlador
F	Flujo molar
FA	Ácido fórmico
h	Altura
H_2O	Agua
HETP	Altura de plato teórico
IAE	Integral del absoluto del error
ISE	Integral del error al cuadrado
K	Constante de equilibrio
K_c	Constante proporcional del error
k_0	Factor preexponencial
k_1	Factor preexponencial de la reacción directa

k_2	Factor preexponencial de la reacción inversa
LHHW	Cinética de reacción tipo Langmuir
MF	Metil-formato
\dot{m}	Flujo másico
OP	Señal de salida del controlador
P	Proporcional
PI	Proporcional-integral
PID	Proporcional-integral-derivativo
PM	Peso molecular
PV	Variable del proceso
Q	Flujo volumétrico
Q_r	Carga térmica en el rehervidor
r	Velocidad de reacción
R	Constante universal de gases ideales
RD	Columna de destilación reactiva
RDWC	Columna de destilación de pared divisoria reactiva
RR	Relación de reflujo
ρ	Densidad
$sp(t)$	Set point
SVD	Función para la descomposición en valores singulares
T	Temperatura
t	Tiempo
τ_d	Tiempo derivativo
τ_i	Tiempo integral
TDWC	Columna de destilación de pared divisoria superior
U	matriz resultado de la descomposición de valores singulares
$u(t)$	Señal del sistema
U_Q	Matriz resultado de la DVS para la carga del rehervidor
U_{RR}	Matriz resultado de la DVS para la relación de reflujo

Lista de unidades

atm	atmósferas
cm	centímetros
cm^2	centímetros cuadrados
cm^3	centímetros cúbicos
g	gramos
gal	US galones
GPH	galones por hora
h	horas
kg	kilogramos
kJ	kilojoules
kW	kilowatts
L	litros
m	metros
m^2	metros cuadrados
m^3	metros cúbicos
min	minutos
s	segundos

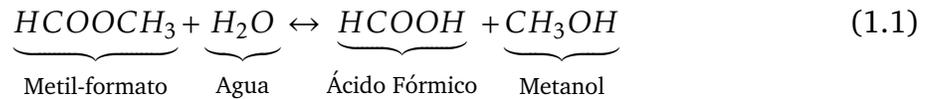
Capítulo 1

Introducción

1.1. Generalidades

El ácido fórmico o ácido metanoico es un ácido carboxílico simple con grandes aplicaciones en la industria farmacéutica, química, petroquímica, textil y del cuero. Debido a su fácil descomposición por microorganismos es considerado como un químico amigable con el medio ambiente, por lo que su consumo en la industria ha aumentado en las últimas décadas, ya que ha sido utilizado en gran medida como sustituto de otros químicos con mayor impacto ambiental. Derivado de lo anterior en años recientes se ha despertado un especial interés en mejorar el proceso de producción de este compuesto [1].

La principal ruta de producción del ácido fórmico en la industria es mediante la hidrólisis del formiato de metilo (metil-formato o metanoato de metilo). Como se indica en la Ecuación 1.1, agua y metil-formato reaccionan para producir ácido fórmico y metanol. Es una reacción química reversible y endotérmica, cuyo equilibrio desfavorece la reacción directa, por lo que se debe poner atención especial a las condiciones en las que se lleva a cabo la reacción con el fin de favorecer la producción de ácido fórmico [2].



El proceso clásico para la producción del ácido fórmico fue desarrollado por la compañía *BASF* y consiste en dos etapas: primeramente, producir el metil-formato (*MF*) mediante la carbonilación de metanol (CH_3OH) con monóxido de carbono (CO) y posteriormente su hidrólisis para obtener ácido fórmico (*AF*). En el proceso, las reacciones se llevan a cabo en reactores CSTR (de tanque agitado continuo) y se da la purificación del ácido en columnas de destilación convencionales (C1, C2 y C3), como se observa en la Figura 1.1 [1].

Diversos autores han propuesto mejoras al proceso de producción descrito en el párrafo anterior. Mediante simulación con el software especializado Aspen Plus® han podido determinar que llevar a cabo la reacción de hidrólisis para producir ácido fórmico en una columna de destilación de pared divisoria reactiva, representa ahorros económicos; ya que se disminuye la cantidad de equipos y la carga térmica suministrada al proceso [3], [4], [5].

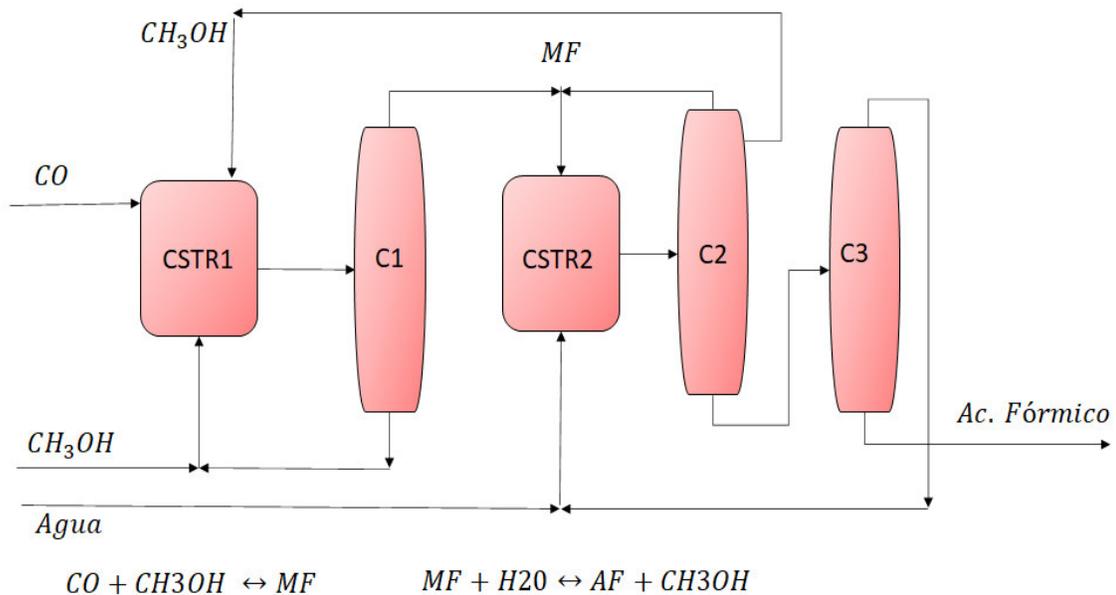


Figura 1.1: Proceso BASF para producir ácido fórmico.

Hasta el momento en que este trabajo fue realizado, aún no se han publicado estudios en la literatura acerca de la realización de pruebas experimentales de la reacción de hidrólisis del metil-formato en una columna de destilación de pared divisoria real; por lo cual, este trabajo sienta las bases para llevar a cabo dichas experimentaciones, ya que se determinan, mediante el software Aspen Plus®, las condiciones adecuadas de operación de la columna de destilación de pared divisoria instalada en el Laboratorio de Ingeniería Química de la División de Ciencia Naturales y Exactas de la Universidad de Guanajuato, ubicada en la Ciudad de Guanajuato, Guanajuato, México; para pruebas experimentales en un futuro.

1.2. Objetivos

Objetivo general

Realizar un estudio teórico, mediante simulación, para determinar las mejores condiciones de operación en estado estacionario y dinámico de la columna de destilación de pared divisoria, ubicada en el Laboratorio de Ingeniería Química de la División de Ciencias Naturales y Exactas de la Universidad de Guanajuato, para producir ácido fórmico a partir de la hidrólisis de metil-formato.

Objetivos específicos

- Determinar las mejores condiciones de operación de estado estacionario de la columna de destilación de pared divisoria instalada para la reacción de hidrólisis para producir ácido fórmico.
- Realizar un estudio de sensibilidad de la columna de destilación de pared divisoria para establecer los lazos de control de temperatura que permitan su adecuada operación.
- Realizar un estudio dinámico de la columna de destilación de pared divisoria para establecer el efecto de los cambios en las variables de entrada en las composiciones de salida, así como en la conversión del metil-formato.

1.3. Hipótesis

Es posible llevar a cabo la reacción de hidrólisis para producir ácido fórmico en la columna de destilación de pared divisoria instalada en el Laboratorio de Ingeniería Química de la Universidad de Guanajuato e implementar un sistema de control para eliminar el efecto de las perturbaciones en el desempeño de la misma.

1.4. Justificación

Como se menciona en la Introducción, el hecho de que el ácido fórmico pueda ser degradado fácilmente por microorganismos lo ha convertido en un sustituto ideal a los ácidos minerales que se utilizaban en el pretratamiento de la industria minera y la curtiduría. En Europa, del 2013 al 2019 se pasó de una producción de 620,000 a 760,000 toneladas/año de producción de ácido fórmico y aún se espera un incremento anual del 3.4% de su mercado global durante los próximos años [6]. Todo esto hace del ácido fórmico un producto valioso, con un mercado en crecimiento, además de ser un producto único con bajo riesgo de sustitución [7].

A nivel industrial se distinguen dos rutas de reacción para la producción de ácido fórmico: a través de la hidrólisis del metil-formato y por la acidólisis de sales de formiato. La acidólisis representa la primera ruta implementada a nivel industrial y aún es utilizada hasta ahora; sin embargo tiene la desventaja de tener subproductos de cuidado como son el sulfato de calcio y sodio [1]. Por el contrario, la hidrólisis de metil-formato no presenta reacciones indeseables y el metanol obtenido como subproducto es recirculado como reactivo para la producción de metil-formato en una etapa intermedia, por lo que no hay preocupación sobre el desperdicio de este [8]; razones por la cual la hidrólisis es la ruta de reacción predilecta al utilizarse en la producción del 81% de la oferta mundial de ácido fórmico [9], como se aprecia en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1: Producción mundial de ácido fórmico por ruta de reacción (2014).

Proceso	Capacidad (Tonelada/año)	Porcentaje (%)
Hidrólisis de metil-formato	770,000	81
Acidólisis de sales de formiato	180,000	19
Total	950,000	

Los resultados del presente estudio sentarán las bases para realizar pruebas experimentales de la reacción de hidrólisis utilizando la columna de destilación de pared divisoria instalada en el Laboratorio de Ingeniería Química de la División de Ciencias Naturales y Exactas de la Universidad de Guanajuato; por lo que una aproximación de como se comportará el sistema bajo diferentes condiciones es necesaria, y esta aproximación puede llevarse a cabo mediante la ayuda de herramientas computacionales, como es el caso del software Aspen Plus® para la simulación de procesos. De manera que se pueden evaluar diferentes condiciones de operación sin poner en riesgo la integridad física de las personas y ahorrando económicamente el desperdicio de reactivos, al intentar realizar pruebas experimentales sin las condiciones adecuadas para producir el producto deseado [10].

Como se mencionó anteriormente, en la literatura existe únicamente diseños de nuevas columnas de destilación de pared divisoria para la producción de ácido fórmico por la hidrólisis de metil-formato, en el caso de este trabajo se realiza un análisis de un equipo ya existente; de manera que se desarrolla un enfoque totalmente diferente y novedoso para lo reportado en la literatura; ya que se pretende adaptar un equipo real, ya construido, para que realice una tarea para la que no fue diseñado originalmente, intentando lograr el mejor desempeño posible de la columna bajo las condiciones físicas y limitantes propias de la constitución de la misma [11].

Capítulo 2

Antecedentes

2.1. La intensificación de Procesos

La intensificación de procesos es una de las principales formas para volver más sustentables los procesos actuales. En general, es definida como: “cualquier desarrollo que permita una mejora tecnológica en algún proceso; de manera que este sea más limpio, más seguro, ocupe menos espacio y sea más eficiente con el manejo de la energía” [12]. Su desarrollo ha resultado en una necesidad para la industria debido al aumento del costo de la energía y la competencia global, convirtiéndose en un importante campo de aplicación para la Ingeniería Química. Existen diferentes formas para intensificar un proceso; pero entre todas ellas, destacan la implementación de la columna de destilación reactiva y de la columna de destilación de pared divisoria [13].

2.2. La columna de destilación reactiva

La destilación reactiva consiste en llevar a cabo reacción química y separación en una sola columna. La aplicación de esta tecnología resulta en muchas ventajas, según sea el caso de aplicación, por ejemplo: aumento de la conversión de los reactivos (si la reacción es reversible, se modifica el equilibrio químico favoreciendo la reacción directa

gracias a que retiran los productos al instante en que son producidos), disminución de los equipos de separación posterior (se evita la formación de azeótropos entre los productos de reacción), aumento de la selectividad hacia un producto, disminución de la carga térmica aplicada, eliminación de solventes, entre otras ventajas [14]. Sin embargo, es importante hacer énfasis en que no todas las reacciones pueden llevarse a cabo en una columna de destilación reactiva, como se indica en [15] un requisito indispensable para su viabilidad es que los productos y reactivos deben tener diferentes puntos de ebullición; además, las condiciones de presión y temperatura de la reacción y separación deben ser similares para que ambos procesos se lleven a cabo adecuadamente.

A nivel industrial cerca de 150 columnas de destilación reactiva se han implementado, siendo la producción de diversos éteres y la hidrogenación de aromáticos sus principales aplicaciones [16]. Con respecto a la producción de ácido fórmico, Huang et al. (2012) propusieron un nuevo proceso de producción con una columna de destilación reactiva, como se observa en la Figura 2.1. En dicho proceso primero se forma uno de los reactivos; se hace reaccionar monóxido de carbono con metanol para formar metil-formato en un reactor de tanque agitado. Posteriormente se tienen una columna de destilación donde se recupera metanol por el fondo, luego la reacción de hidrólisis del metil-formato se lleva a cabo en una columna de destilación reactiva, donde se da la formación de ácido fórmico y metanol. Finalmente, en una última columna de destilación se obtiene el ácido fórmico hasta la pureza deseada, por la corriente de fondo. Con la aplicación de la columna reactiva se obtiene el producto con la composición deseada además de una reducción de los costos de operación y de los equipos [17].

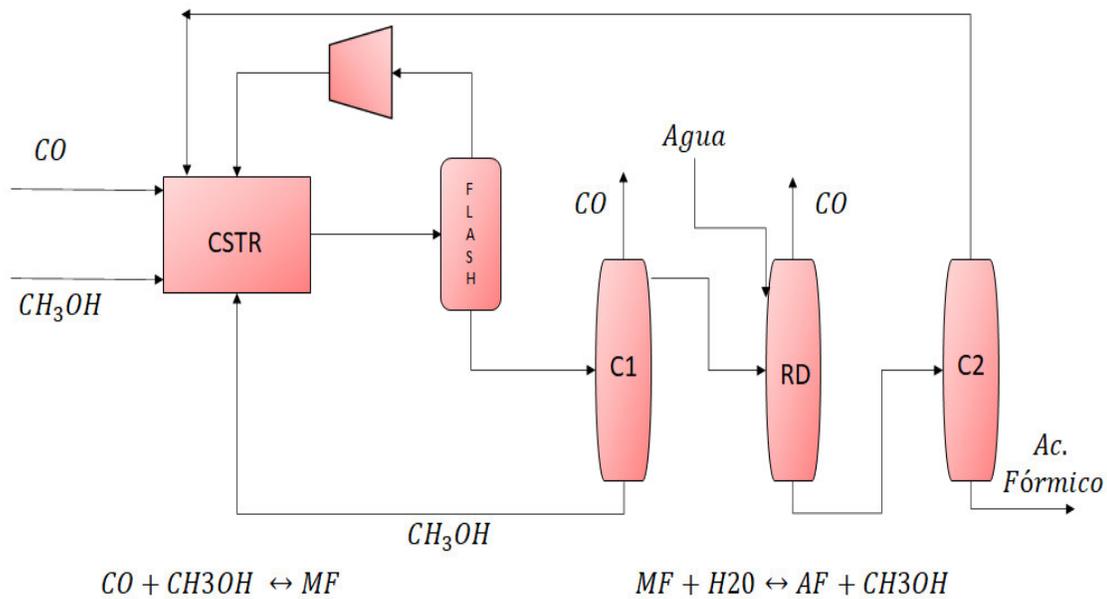


Figura 2.1: Proceso para producir ácido fórmico a través de destilación reactiva.

2.3. La columna de destilación de pared divisoria

Para separar una mezcla multicomponente de 3 compuestos es necesario utilizar 2 columnas de destilación convencionales, en un esquema directo o indirecto, como se observa en la Figura 2.2. En 1985 Petlyuk desarrolló un esquema acoplado de dos columnas, en donde el rehervidor y condensador de la primera columna (columna prefraccionadora) son reemplazados térmicamente por el rehervidor y condensador de la columna principal (Figura 2.3a) [18]. Este esquema de operación es conocido como “acoplamiento térmico completo” y su aplicación en la industria ha permitido ahorros importantes al disminuir la cantidad de energía suministrada y evitarse la construcción de equipos auxiliares para columna prefraccionadora [19].

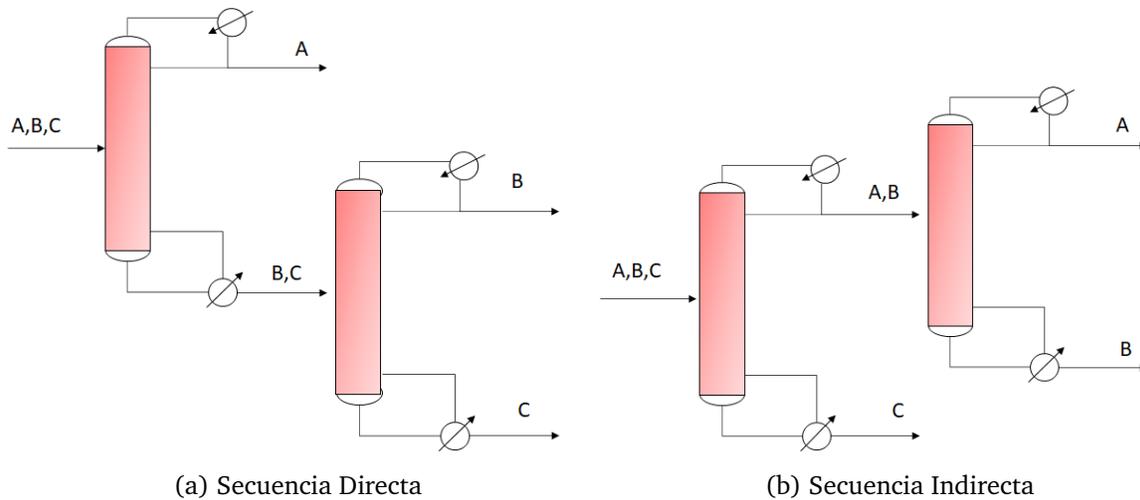


Figura 2.2: Secuencias de dos columnas de destilación.

La columna de destilación de pared divisoria, *Dividing Wall Column (DWC)*, es la aplicación real de la columna Petlyuk, ya que consiste en la unión de dos columnas de destilación en una sola columna física [20]. La DWC contiene en su interior una pared que la divide en dos secciones, la cuales son termodinámicamente equivalentes a la columna prefraccionadora y principal del esquema Petlyuk, si no existe transferencia de calor a través de la pared (Figura 2.3b) [19]. El líquido bajante por la parte superior de la columna se divide entre las dos secciones, al igual que el vapor que sube por la columna, el cual se divide en dos, si ambas secciones tienen condiciones hidrodinámicas similares [21].

La aplicación de las DWC permite ahorros en espacio, energía y costos, en comparación con los esquemas convencionales de destilación; esto es gracias a que se evita el desperdicio de energía útil al no haber remezclado de los productos y solamente ser necesario construir una columna [22]. En la industria se han implementado alrededor de 100 columnas DWC de forma exitosa en diversas aplicaciones, documentadas por Dejanovic [19], destacando su uso en la industria petroquímica y química.

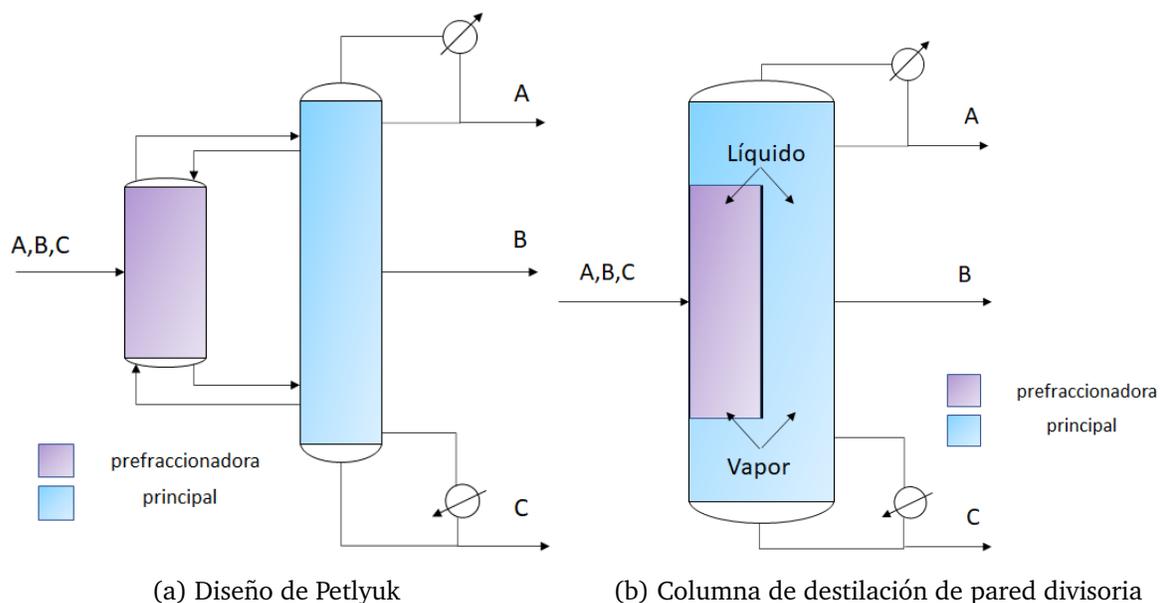


Figura 2.3: Diseños de dos columnas acopladas térmicamente.

2.3.1. La columna de destilación de pared divisoria reactiva

Realizar una reacción química en una columna de destilación de pared divisoria es uno de los mayores logros de la intensificación de los procesos ya que se logra integrar las ventajas de la destilación reactiva y de las DWC en un proceso; dando lugar a un aumento de la sustentabilidad de estos [21].

El concepto de la DWC reactiva (*RDWC*, *Reactive Dividing Wall Column*) fue visualizado por primera vez por Kaibel en 1984, y desde entonces, extensa cantidad de aplicaciones de la RDWC han sido investigadas [19]. Existe varias reacciones que pueden llevarse a cabo en una RDWC como es recopilado en [21], entre estas se encuentra la hidrólisis del metil-formato para producir ácido fórmico. Varios autores han propuesto un proceso para producir ácido fórmico, Figura 2.4, donde se lleva a cabo la integración de una columna de destilación reactiva, con la columna de destilación posterior, donde eran separados los productos de reacción, en una DWC alternativa, con la particularidad de presentar doble condensador y tener la pared divisoria en la pared superior, por lo cual se le denomina como *Top Dividing Wall Column (TDWC)*. Como se observa en la

Figura 2.5, en la primera sección de la TDWC se lleva a cabo la reacción química y en la segunda la purificación del ácido fórmico, el producto deseado. En las simulaciones realizadas en dichos trabajos, los autores establecieron un ahorro del 20% del gasto energético [3], [4], [5].

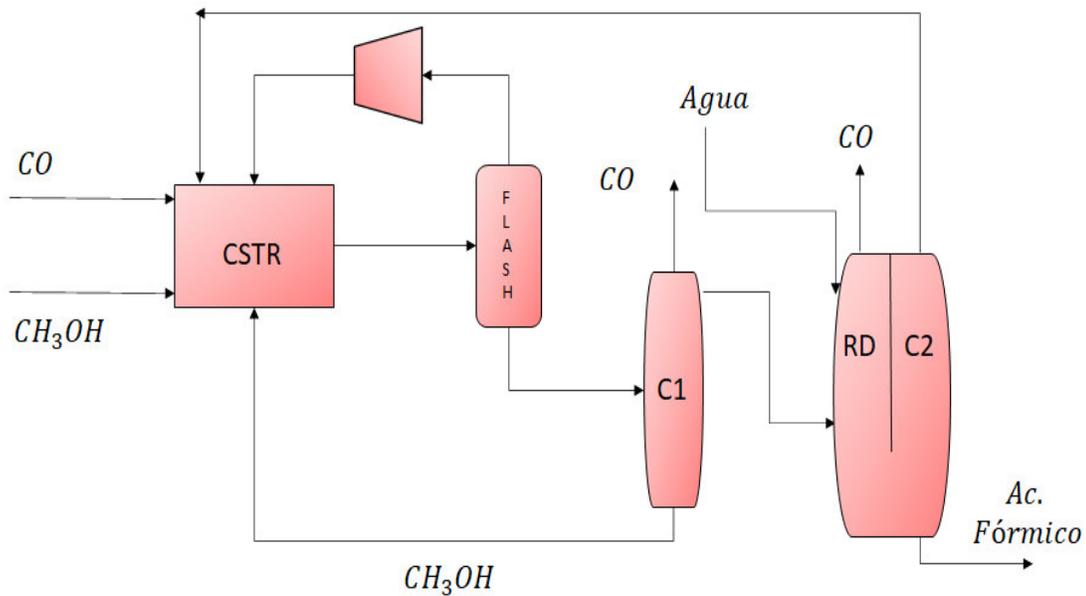


Figura 2.4: Proceso para producir ácido fórmico a través una columna de destilación de pared divisoria.

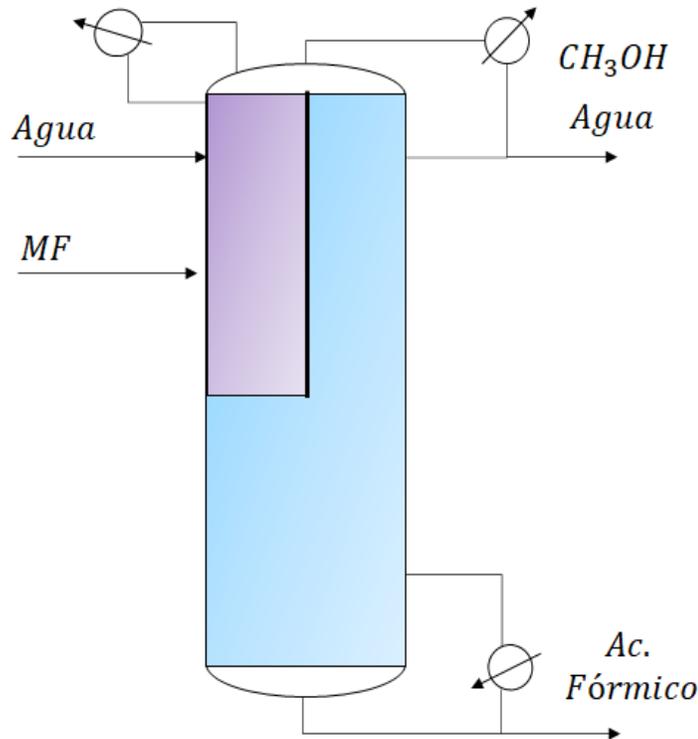


Figura 2.5: Esquema de la TDWC para producir ácido fórmico.

2.4. Control de las columnas de destilación

2.4.1. Aspectos básicos del control de las columnas de destilación

Durante la operación de una columna de destilación, cambios en las variables de entrada, como son las composiciones y flujos de alimentación causan variaciones en la operación de la columna, resultando en diferentes purezas de los compuestos en el fondo y destilado; por lo cual es necesario integrar estructuras de control en la operación de la columna para mantener las purezas deseadas en las corrientes de fondo y destilado [23].

Existen dos formas de controlar las purezas de los productos en una columna de destilación:

- *Control directo.* Para este método de control de las columnas de destilación, medidores de composición como cromatógrafos de gases son instalados en línea, de esta manera se obtienen mediciones reales de las purezas de los compuestos de forma directa; por lo tanto, estas son controladas directamente a través de cambios en las variables manipulables. Este método tiene la desventaja de ser caro, por el precio de instalar y operar los equipos de medición; además no se obtienen lecturas instantáneas, por lo que se agrega un tiempo muerto considerable a los lazos de control [24].
- *Control indirecto.* Como su nombre lo menciona en este método las composiciones de los productos son controlados de forma indirecta, al buscarse mantener la temperatura en alguno de los platos de la columna de destilación. Esta forma de control es la más utilizada en la industria por ser barata y fácil de implementar, en la cual, únicamente se instalan termopares para medir las temperaturas de los platos; en consecuencia, el tiempo muerto introducido a los lazos de control es menor, ya que las mediciones de la temperatura son más rápidas a las realizadas por el control directo [25].

Para determinar cuáles son los platos más sensibles a cambios en las variables de operación manipulables de una columna de destilación (relación de reflujo, carga térmica en el rehervidor, etcétera) se realiza un estudio de sensibilidad, en donde se hacen pequeños cambios en cada variable manipulable, manteniendo constante la otra. Se obtiene como resultado un cambio en la temperatura de los platos. Estos cambios son evaluados por la técnica de Descomposición en Valores Singulares (DVS), que consiste en una descomposición en matrices. Los mayores valores absolutos de la matriz U obtenida al aplicar la DVS indican los platos donde el control de temperatura se debe realizar [23].

2.4.2. Control de las columnas de destilación de pared divisoria

Las columnas de destilación de pared divisoria permiten mejoras debido a la disminución del consumo energético; sin embargo, debido al propio acoplamiento y el aumento del número de variables, el control de este tipo de columnas puede ser más complicado, pero aun así, es posible realizar un adecuado control de su operación [26].

En [27] se hace una extensa revisión de la literatura acerca de los diferentes esquemas de control directos e indirectos que existen para las DWC, en donde se evalúan diferentes lazos de control con controladores tipo PID (Proporcional-Integral-Derivativo). En [28] se determina que el uso de controladores tipo Proporcional-Integral (PI) es suficiente para un adecuado control de una columna DWC, además de presentar una técnica simultánea de sintonización de los controladores.

2.4.3. Control de las columnas de destilación de pared divisoria reactiva

En la literatura hay pocos trabajos acerca del control de RDWC, pero en ellos se han determinado que es posible el control de la operación de estas columnas mediante diversos esquemas de control. En [29], por simulación dinámica, fue evaluado el control de la reacción de hidrólisis del acetato de metilo para producir ácido acético y metanol en un RDWC. Establecieron que un adecuado control de la operación es posible con tres lazos de control PI, controlando la pureza del fondo y destilado al mantener la temperatura de tres platos de la columna principal.

En [30] una simulación dinámica de la RDWC, implementada en la Universidad de Guanajuato, es realizada para la esterificación de ácido acético con etanol para producir acetato de etilo y agua. Determinaron que se puede realizar un control efectivo de la operación de la columna con dos lazos de control con controladores PI, manteniendo la temperatura de dos platos manipulando la relación de reflujo y la carga térmica suministrada al rehervidor.

Capítulo 3

Metodología

Para lograr el objetivo de determinar las mejores condiciones de operación de la DWC para producir ácido fórmico, se realiza un trabajo en cuatro etapas:

1. Simulación en estado estacionario de la columna de destilación de pared divisoria reactiva.
2. Estudio paramétrico en el estado estacionario para determinar las mejores condiciones de operación de la columna.
3. Determinación de los mejores platos para realizar el control de la temperatura.
4. Sintonización de los controladores y estudio dinámico de la RDWC.

3.1. Simulación en estado estacionario

3.1.1. Descripción de la columna de destilación de pared divisoria real

La columna de pared divisoria instalada en la Universidad de Guanajuato (Figura 3.1) está conformada por tres secciones construidas con acero 316L, empacadas con anillos Rashchig de $\frac{3}{4}$ de pulgada hechos de teflón, cada una de ellas con una altura de lecho empacado de 60 cm y diámetro de 17 cm. La sección media cuenta con una placa de acero que divide a la mitad dicha parte, en consecuencia, en esta sección se encuentra la columna prefraccionadora, como se muestra en el esquema de la Figura 3.2. La DWC instalada posee un condensador total el cual realiza la función de condensar el vapor de la columna. El líquido proveniente del condensador es capturado en un pequeño tanque colector ubicado en el interior de la columna, como se señala en la Figura 3.3, que se encuentra abierto en su parte superior permitiendo, que por rebose, regrese líquido a la columna. El tanque colector de condensado se encuentra conectado a una válvula reguladora de flujo, cuyo nivel de abertura regula el flujo de destilado y, por el diseño mencionado, también la relación de reflujo de la columna. De acuerdo con las pruebas experimentales realizadas por Delgado-Delgado [31], el valor máximo para la relación de reflujo es de 40, ya que hasta este valor hay un control adecuado de esta condición de operación.

Un aspecto importante para la operación de la columna es el tanque colector externo que se encuentra en la sección superior de la columna, mostrado en la Figura 3.2. Este tanque recibe todo el líquido bajante por la tercera sección empacada (la sección superior) y a través de un juego de válvulas distribuye el líquido entre la parte prefraccionadora y la parte media (segunda sección) de la columna principal. Con el nivel de apertura de cada una de estas válvulas es posible controlar el flujo de interconexión líquido que se distribuye en cada una de estas secciones. Delgado-Delgado [31] establece el límite de flujo de líquido que se puede controlar adecuadamente para el tanque colector externo, el cual es de 1.4 litros/min, que representa el límite máximo de flujo

líquido interno para la simulación en estado estacionario.

Tabla 3.1: Resumen de la descripción de la DWC instalada.

Parámetro	Valor
Material	Acero 316L
Empaque	Anillos Raschig 3/4" de teflón
Diámetro de la columna	17 cm
Altura de empaque por sección	60 cm
RR máxima	40
Flujo de líquido interno máximo	1.4 L/min



Figura 3.1: DWC instalada en la Universidad de Guanajuato.

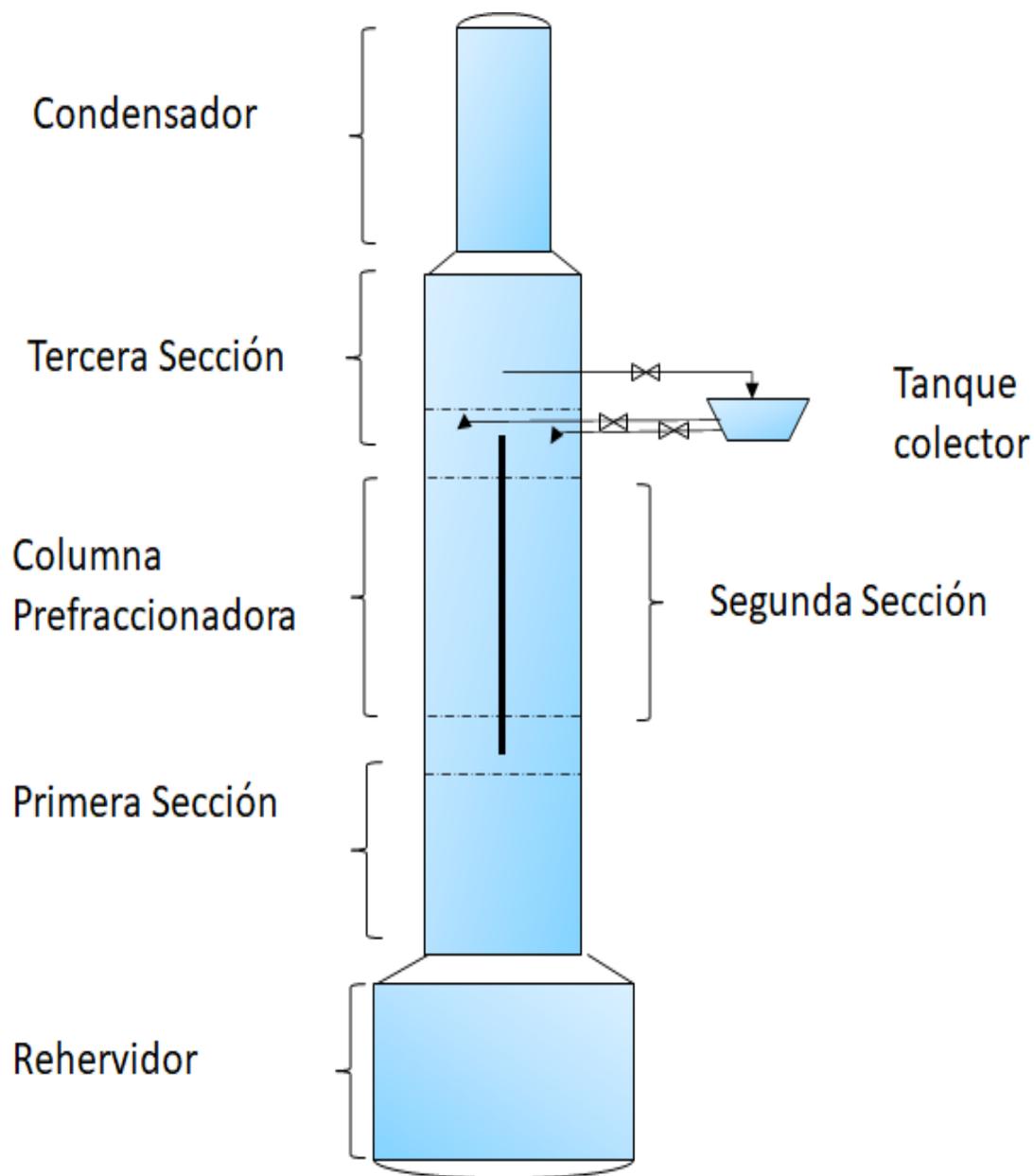


Figura 3.2: Esquema de la DWC real.

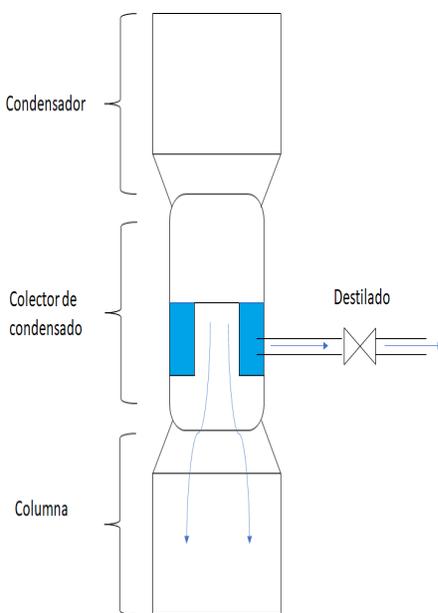


Figura 3.3: Vista ampliada del tanque colector de destilado interno.

La DWC instalada posee como rehervidor un tanque con una capacidad de 30 litros con un serpentín interno, el calentamiento del líquido es a través de vapor de agua proporcionado por la caldera instalada en el Laboratorio de Ingeniería Química. El tanque debe poseer un nivel mínimo de 20 litros para poder registrar adecuadamente su temperatura durante la operación.

La DWC instalada posee un total de seis termopares para monitorear la temperatura en diferentes puntos de la columna durante su operación. Se encuentra un termopar en el rehervidor, otro ubicado en la base del condensador para el líquido destilado. Los cuatro termopares restantes se encuentran distribuidos entre las secciones de la columna. Un termopar para la primera y tercera sección de la columna; y dos para la segunda sección, uno para monitorear la sección prefraccionadora y otro para la parte media de la columna principal (ver Figura 3.4)

Existen varias conexiones físicas en el cuerpo de la columna por donde es posible introducir los reactivos y obtener los productos. Para los reactivos, es posible que sean alimentados por una tubería que se encuentra en la sección media de la columna, la parte prefraccionadora; o por la tubería que alimenta al rehervidor. Corrientes de destilado

y de fondo pueden ser obtenidas ya que existen tuberías y válvulas instaladas que así lo permiten. También es posible la obtención de una corriente lateral de producto por la parte media de la columna principal, si así es requerido, como se presenta en la Figura 3.4.

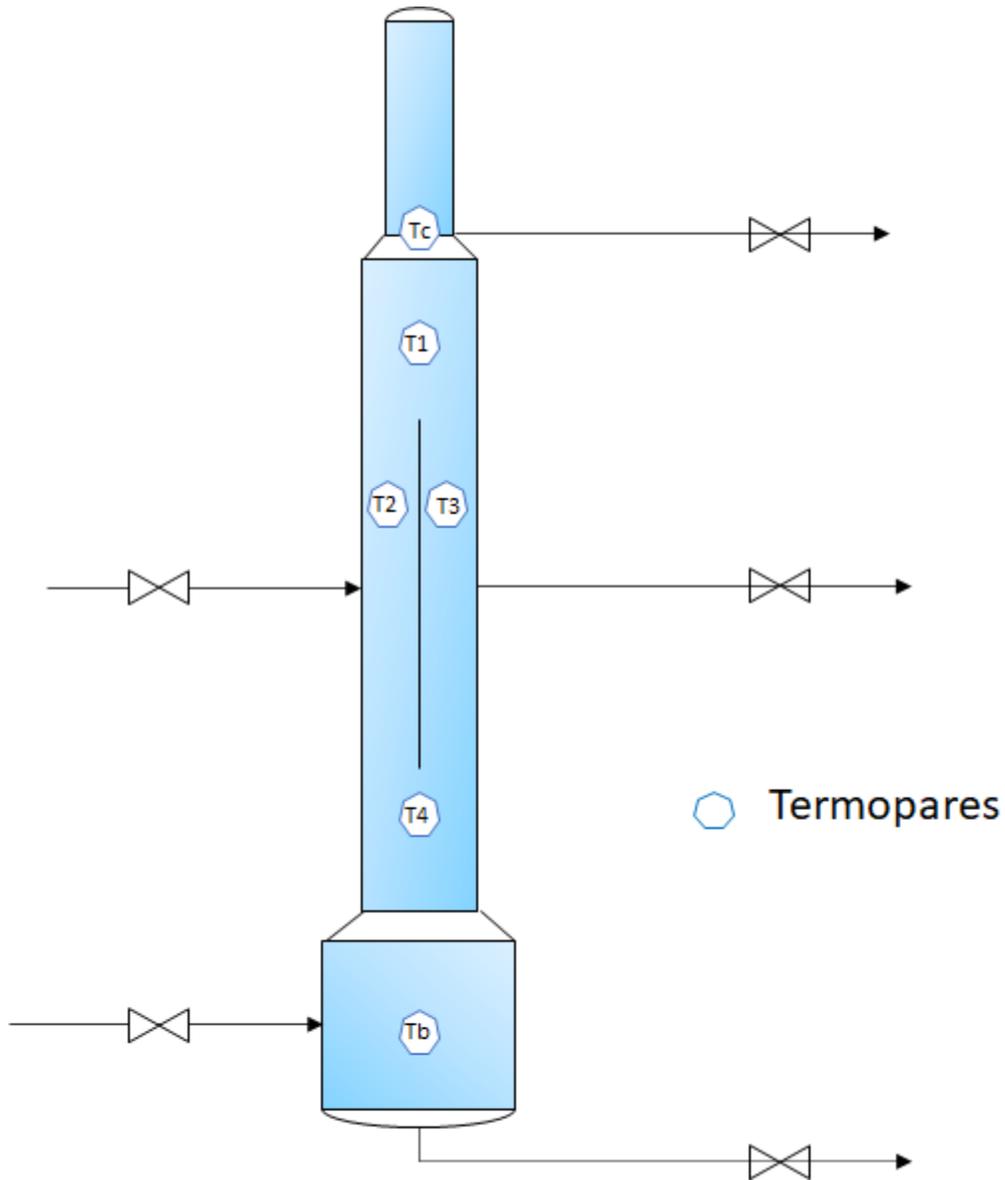


Figura 3.4: Diagrama de los termopares y flujos de entrada y salida de la DWC.

De acuerdo con las conexiones por donde pueden ser alimentados los reactivos, se identifican tres formas en que la DWC puede ser operada para el caso particular de

producir ácido fórmico por hidrólisis de metil-formato:

- Forma 1: Alimentando el agua y metil-formato directo al rehervidor.
- Forma 2: Alimentando ambos reactivos por la alimentación lateral (la parte prefraccionadora de la columna).
- Forma 3: Introduciendo los reactivos en 2 corrientes de alimentación, el agua por la prefraccionadora y el metil-formato por el rehervidor.

Estas tres formas de operación pueden ser realizadas tanto con flujo de destilado, como sin destilado (columna a reflujo total). En el presente trabajo son evaluadas ambas formas de operación con respecto al flujo de destilado. Se recomienda consultar el trabajo realizado por Sandoval-Vergara [32] para una descripción más detallada de la construcción y funcionamiento de cada una de las partes de la DWC instalada en la Universidad de Guanajuato.

3.1.2. Requerimientos generales para la simulación en estado estacionario de la DWC reactiva

El software especializado Aspen Plus® es utilizado para la simulación en estado estacionario de la DWC para la producción de ácido fórmico mediante la hidrólisis de metil-formato. Son evaluadas las tres formas de operación posibles mencionadas en la sección anterior en sus dos variantes con y sin flujo de destilado.

Se determina como meta principal en las simulaciones, lograr la mayor cantidad de conversión de metil-formato, es considerado de esta manera porque es el compuesto más caro y de mayor riesgo para la salud humana. Como indica la hoja de seguridad del metil-formato por *Sigma Aldrich* [33], es un líquido muy inflamable y de bajo punto de ebullición, por lo cual, como es mencionado anteriormente en el trabajo, se busca encontrar condiciones de operación para realizar pruebas experimentales; por lo que tener la menor cantidad posible de metil-formato residual se prefiere, al igual que este reactivo se maneje a bajas concentraciones.

Es importante aclarar que en este trabajo se está realizando un análisis de un equipo ya existente, no el diseño de un equipo nuevo; por lo tanto, es necesario obtener los datos necesarios requerido por el software para la simulación de la DWC instalada. De esta manera también se evalúan sólo las condiciones que pueden ser modificadas en la realidad, con el fin de lograr una mayor conversión del metil-formato. Para poder realizar la simulación en estado estacionario de la DWC reactiva, es necesario cargar en el software Aspen Plus® los datos y condiciones de operación mostradas en las siguientes subsecciones.

Los compuestos químicos

Se seleccionan en el software de simulación los reactivos y productos involucrados en la reacción. El agua (water), metil-formato (MF), metanol (methanol) y ácido fórmico (FA) se encuentran en la base de datos de Aspen Plus® por lo que pueden ser cargados directamente, como se observa en la Figura 3.5.

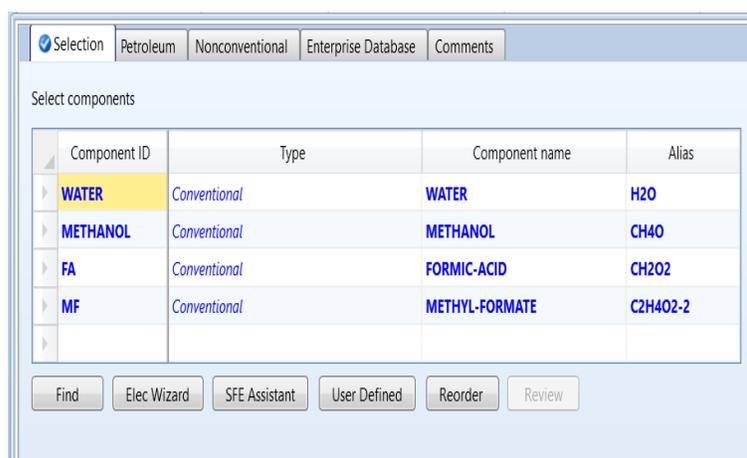


Figura 3.5: Selección de compuestos en Aspen Plus®.

El método termodinámico

Se selecciona como método termodinámico al modelo UNIQUAC-HOC para la simulación de este proceso, en donde el modelo UNIQUAC se aplica para la fase líquida, debido a su buena exactitud para modelar las propiedades y equilibrio en mezclas no ideales, como en este caso que se tratan compuestos polares. En la fase de vapor, el modelo HAYDEN-O' CONELL (HOC) ajusta perfectamente el comportamiento no ideal provocado por la dimerización del ácido fórmico en esta fase [3]. Los parámetros de interacción binaria líquido-líquido que no se encuentran en la base de datos del software son estimados por medio del modelo UNIFAC, el cual utiliza los grupos funcionales moleculares para calcular los coeficientes de actividad en la fase líquida [4].

La configuración de las columnas de destilación en la DWC

La DWC real es simulada mediante una configuración de tipo Petlyuk en el software Aspen Plus®, la cuál es termodinámicamente equivalente a una columna de pared divisoria siempre y cuando no haya transferencia de calor a través de la pared [19]. Tanto la columna prefraccionadora y la principal son simuladas mediante el módulo RADFRAC® en estado de equilibrio para una simulación rigurosa.

Para la simulación es necesario introducir la cantidad de platos de cada una de las columnas y en cuáles se encuentran los flujos de interconexión de líquido y de vapor. La DWC real tiene un diámetro menor a los dos pies, de acuerdo con la heurística utilizada nivel industrial y documentada en [34], la HETP (altura equivalente de plato teórico) del empaque aleatorio se puede considerar igual al diámetro de la columna, de esta forma es posible simular la columna prefraccionadora con 3 platos, y 11 platos para la columna principal, incluyendo el rehervidor y condensador [31], siguiendo la misma enumeración que el software utiliza para los platos (condensador es el plato 1, el rehervidor es el 11), como se muestra en el esquema de la Figura 3.6. De esta manera el flujo de interconexión líquido de la columna principal para la prefraccionadora y el flujo de vapor que va de la prefraccionadora a la principal se da en el plato 4; el flujo de vapor de

la columna principal a la prefraccionadora y el flujo líquido de la prefraccionadora a la principal se da en el plato 8, como se observa en la Figura 3.6. El flujo de interconexión de líquido (de la principal a la prefraccionadora) es manipulable por la existencia del tanque colector externo y su juego de válvulas. En contraste, el flujo de interconexión de vapor no se puede manipular físicamente, por lo cual se considera que el flujo de vapor proveniente de la primera sección de la columna principal se divide a la mitad entre la columna prefraccionadora y la sección central de la columna principal, ya que la pared divisoria divide por la mitad la sección transversal del cuerpo de la columna.

Tabla 3.2: Configuración de la DWC a simular.

Parámetro	Valor
Número de platos de la columna prefraccionadora	3
Número de platos de la columna principal	11
Diámetro de la columna prefraccionadora	12 cm
Diámetro de la columna principal	17 cm
Plato donde ocurre la división líquida	4
Plato donde ocurre la división vapor	8

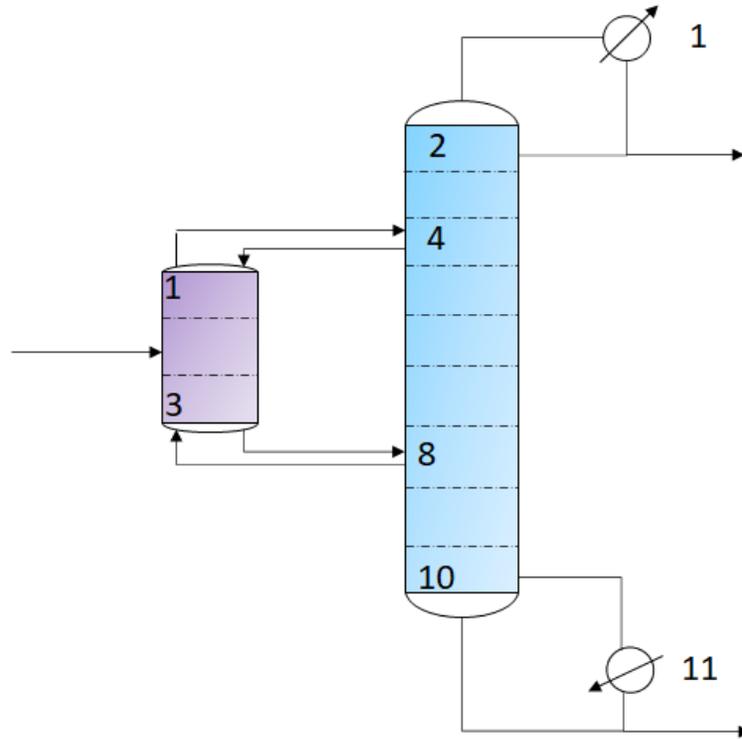


Figura 3.6: Número de platos y flujos de interconexión de la DWC.

Las reacciones químicas y la cinética de reacción

Como fue mencionado en la introducción, la hidrólisis del metil-formato es una reacción reversible, en la cual es muy fácil que se dé la reacción inversa entre el ácido fórmico y metanol para convertirse nuevamente en los reactivos originales; por lo que ambas reacciones, la directa y la inversa, deben ser cargadas al simulador.

La cinética de la hidrólisis del metil-formato se presenta en la Ecuación 3.1 :

$$r = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \left([H_2O][MF] - \frac{[MeOH][FA]}{K} \right) \quad (3.1)$$

$$\text{donde } K = 0.449 \exp\left(-\frac{251}{T}\right) \quad (3.2)$$

$$\text{donde } k_0 = \frac{6.53 \cdot 10^6}{1 + 0.869[H_2O]^2} \quad (3.3)$$

Donde $r [=] \frac{mol}{L \cdot min}$ y la energía de activación es $E = 63100 \text{ kJ/kmol}$. $[H_2O]$, $[MF]$, $[MeOH]$, $[FA]$ representan la concentración de agua, metil-formato, metanol y de ácido fórmico en mol/litro, respectivamente [3].

La cinética presentada en la Ecuación 3.1 es de tipo LHHW (Langmuir- Hinselwood-Hougen -Watson), utilizada para modelar reacciones químicas que contienen procesos de adsorción y desorción sobre un empaque o catalizador. En este caso se asume que la adsorción del líquido sobre el empaque no es significativa para la velocidad de reacción; por lo tanto, el valor del denominador en la cinética se aproximada a uno, $1 + 0.869[H_2O]^2 \approx 1$, de forma que se simplifica la cinética al tipo ley de potencia y puede cargarse en Aspen Plus® directamente [5]. Con la simplificación mencionada la cinética de reacción cargada al simulador es la siguiente:

$$r = \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) (k_1 [H_2O][MF] - k_2 [MeOH][FA]) \quad (3.4)$$

$$\text{donde } k_1 = 108833.33 \text{ y } k_2 = 242282.5764 \quad (3.5)$$

Donde $r [=] \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3\text{s}}$ y la energía de activación es $E = 63100 \text{ kJ/kmol}$

Los platos reactivos y su hold up líquido

La reacción química se da sólo en la fase líquida y se consideran reactivos: del plato 2 al 11 en la columna principal, que representan a todos los platos de la columna y el rehervidor, y además reactiva toda la columna prefraccionadora. El *hold up* representa el volumen de retención líquido que reacciona en cada uno de los platos, en este trabajo se considera que el 80% del volumen disponible del plato es ocupado por líquido. Por lo tanto, del plato 2 al 4 y 8 al 10 de la columna principal poseen un *hold up* de 3.4 litros. El volumen de la sección central de la DWC se divide entre dos, ya que aquí se encuentran la columna prefraccionadora y la sección media de la columna principal; por lo cual, los platos 5 a 7 de la principal y los 3 platos de la prefraccionadora contienen un *hold up* de 1.7 litros. También se considera un hold up de 20 litros para el rehervidor de la columna, que es el plato 11. En las Figura 3.7 se observan como fueron cargados los holdup de los platos reactivos en Aspen Plus®.

Specify holdups for rate-controlled reactions			
Starting stage	Ending stage	Liquid holdup	Vapor holdup
		Vol l	Mole kmol
▶ 2	4	3.4	
▶ 5	7	1.7	
▶ 8	10	3.4	
▶ 11	11	20	

Specify holdups for rate-controlled reactions			
Starting stage	Ending stage	Liquid holdup	Vapor holdup
		Vol l	Mole kmol
▶ 1	3	1.7	

(a) columna principal

(b) columna prefraccionadora

Figura 3.7: Holdup de los platos reactivos.

Presión de operación

Se simula la DWC a presión atmosférica, que para la Ciudad de Guanajuato tiene un valor de 0.8 atm de acuerdo al sistema meteorológico del estado de Guanajuato, presión a la cual se encuentra el condensador. Delgado-Delgado [31] realizó pruebas experimentales en la DWC en cuestión, reportando una caída de presión de 0.08 atm para la columna; dicho valor es tomado para la simulación Aspen Plus® de este trabajo.

3.1.3. Estudio paramétrico de las condiciones de operación de la DWC

Se realiza una evaluación de las condiciones de operación manipulables en la DWC real, con el objetivo de encontrar las condiciones que logren una mayor conversión del metil-formato; de acuerdo con lo ya mencionado en la sección 3.1.1, sobre el riesgo a la salud que representa el MF. Las condiciones de operación a evaluar en el estudio paramétrico son:

1. Relación molar de alimentación de los reactivos (agua y metil-formato).
2. Carga térmica en el rehervidor.
3. Forma de operación dependiendo de la alimentación de los reactivos. (Alimentación de los dos reactivos por el rehervidor o por la sección central, o alimentación en 2 corrientes individuales).

Relación Molar de los Reactivos en la alimentación

Para alimentar MF a la columna se usa la bomba peristáltica *P121-35281* de la marca *Milton Roy* que tiene la capacidad de proporcionar un flujo de 0.2 GPH (galones/h) a 150 psi, el cual representa una alimentación 12 mol/h de MF (ver Apéndice E). Este valor se considera como base de cálculo para determinar el flujo molar de agua en la alimentación según sea la relación agua/MF a evaluar.

Se considera utilizar la bomba *Milton Roy D4687PM4* que se encuentra en el laboratorio de Ingeniería Química para la alimentación de agua, ya que puede proporcionar un caudal regulable de hasta 10 GPH a 150 psi.

Se realizó una simulación exploratoria de la DWC propuesta en el proceso de la Figura 2.4 con el software Aspen Plus®, empleando las condiciones y dimensiones de la columna establecidas en [4]. Se encontró que alimentar una mayor cantidad de agua que de metil-formato (MF) favorece la conversión del MF. Bajo este antecedente, se

evalúa la influencia de alimentar la DWC con relaciones molares de 20, 30 y 60 veces agua/MF, de acuerdo con la capacidad de la bomba que alimenta agua. En el Apéndice E se presentan los cálculos para el caudal correspondiente de agua a alimentar según la relación molar presentada en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3: Flujos molares de alimentación de los reactivos para las relaciones molares evaluadas.

Relación molar agua/MF	Flujo de MF (mol/h)	Flujo de agua (mol/h)
20:1	12	240
30:1	12	360
60:1	12	720

Carga Térmica en el rehervidor

Se evalúa la influencia de la carga térmica en el rehervidor (Q_r) sobre la conversión de MF. Se pretende encontrar una máxima conversión de MF con el menor valor posible de Q_r debido a que es una de las condiciones de operación que más influyen en el costo de operación de las columnas de destilación [35]. La Q_r se evalúa indirectamente al modificar la relación de reflujo en las simulaciones realizadas en Aspen Plus®; ya que es una condición física manipulable con mayor facilidad en la columna real. Como es establecido en la teoría; al aumentar la relación de reflujo, aumenta la cantidad de líquido al interior de la columna; por lo tanto, se aumenta la carga térmica suministrada por el rehervidor [34].

Formas de operación de acuerdo con las alimentaciones de reactivos

Como fue mencionado en la Sección 3.1.1, la DWC puede operar en tres formas diferentes:

- Forma 1: alimentando los reactivos al rehervidor de la DWC. El esquema de simu-

lación de esta forma de operación se presenta en la Figura 3.8a. La corriente de la alimentación se realiza sobre el plato 11 de la columna principal.

- Forma 2: alimentando los dos reactivos en la columna prefraccionadora (Figura 3.8b). En este caso particular la corriente de alimentación se da en el plato 2 de la prefraccionadora.
- Forma 3: alimentando agua por la prefraccionadora y metil-formato por la columna principal (Figura 3.8c). En este caso se alimenta agua por el plato 2 de la prefraccionadora y MF por el plato 11 de la principal.

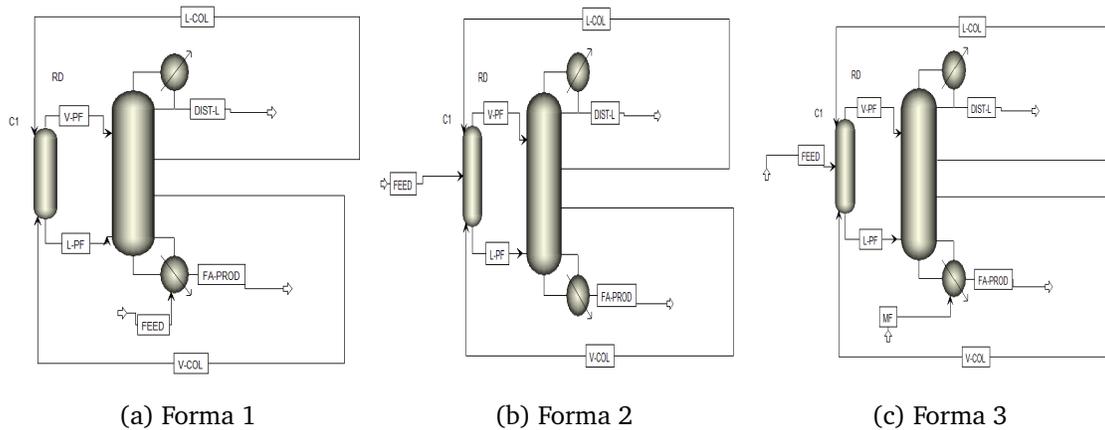


Figura 3.8: Esquemas de las formas de operar la DWC en Aspen Plus®.

3.1.4. Estudio de sensibilidad de los platos de la DWC

El método de Descomposición en Valores Singulares (DVS) es utilizado para determinar que platos son más sensibles a las perturbaciones de las variables manipulables para el control de la DWC, que son la carga térmica del rehervidor (Q_r) y la relación de reflujo (RR). En esta técnica una matriz adimensional A se factoriza en varias matrices de acuerdo con la Ecuación 3.6 :

$$A = U * \sigma * V^T \quad (3.6)$$

Primeramente se una obtiene una matriz adimensional A , por cada variable manipulable de acuerdo al procedimiento descrito a continuación [36] :

1. Aplicar una perturbación de un 1% a una de la variables a manipular (Q_r o RR) y simular nuevamente, mientras la otra condición permanece constante.
2. Calcular la ΔT de cada plato. Se calcula al restar de la nueva temperatura de cada plato (derivada de simular con una perturbación), la temperatura original de plato.
3. Obtener la matriz adimensional A , al dividir la matriz ΔT entre la perturbación de la variable manipulada (ΔQ_r o ΔRR).

Una vez obtenida la matriz adimensional A , se realiza la DVS mediante la función *SVD* del software Matlab® (ver Apéndice A) para obtener la matriz de interés U . Posteriormente se grafican los valores de U contra los platos. Los platos que poseen las mayores deltas de los valores de U son aquellos a los que se le debe realizar el control de su temperatura [37].

3.2. Simulación en estado dinámico

3.2.1. Preparaciones para exportar a Aspen Dynamics®

Aspen Dynamics® es un software especializado para la simulación en estado transitorio (o dinámico), en donde se puede dar seguimiento al comportamiento de un proceso (variables de salida) a través del tiempo cuando existen variaciones en las condiciones de operación y en las variables de entrada; de forma que se puedan diseñar procesos más seguros y mejores sistemas de control [38]. El objetivo final de realizar la simulación en estado dinámico es la de diseñar una estructura de control que pueda mantener estable la operación de la DWC, y regresar la columna a sus valores iniciales cuando una perturbación suceda.

La simulación en estado dinámico de la columna de destilación de pared divisoria se realiza en el software Aspen Dynamics®, para poder exportar desde el estado estacionario en Aspen Plus® hasta Aspen Dynamics®, es necesario realizar una serie de modificaciones a la simulación, dichas modificaciones se explican en las siguientes secciones.

Internos y dimensiones de la columna

Es necesario introducir los datos correspondientes a las dimensiones de la columna y del lecho empacado para una simulación rigurosa de los flujos internos de la DWC. Como fue mencionado anteriormente en la Sección 3.1.1, la DWC se encuentra constituida por tres secciones de lecho empacado de 60 cm de altura, con anillos Rashchig de teflón de $\frac{3}{4}$ de pulgada¹. La columna tiene un diámetro de 17cm; en la sección media se encuentra la pared divisoria que divide a la mitad la sección transversal de la DWC; por lo tanto, la sección media de la columna principal y la prefraccionadora se simulan ambas como una sección circular con un diámetro de 12 cm, ya con este diámetro, el

¹En Aspen Plus® no hay anillos Raschig de teflón, se seleccionan anillos Raschig de cerámica $\frac{3}{4}$ de pulgada en su lugar para la simulación del comportamiento hidráulico.

volumen calculado de estas secciones, es equivalente a la mitad del volumen total de la sección completa de la columna, como se muestra en los cálculos presentados en el Apéndice B. Se introducen estos datos para la columna prefractionadora y principal como se muestra en las Figuras 3.9 y 3.10.

Name	Start Stage	End Stage	Mode	Internal Type	Tray/Packing Type	Tray Details		Packing Details			Tray Spacing/Section Packed Height	Diameter	Details
						Number of Passes	Number of Downcomers	Vendor	Material	Dimension			
CS-1	1	3	Rating	Packed	RASCHIG			GENERIC	CERAMIC	0.75-IN C	0.6 meter	0.12 meter	View

Figura 3.9: Internos de la columna prefractionadora en Aspen Plus®.

Name	Start Stage	End Stage	Mode	Internal Type	Tray/Packing Type	Tray Details		Packing Details			Tray Spacing/Section Packed Height	Diameter	Details
						Number of Passes	Number of Downcomers	Vendor	Material	Dimension			
CS-1	2	4	Rating	Packed	RASCHIG			GENERIC	CERAMIC	0.75-IN OR 1	0.6 meter	0.17 meter	
CS-1DP1	5	7	Rating	Packed	RASCHIG			GENERIC	CERAMIC	0.75-IN OR 1	0.6 meter	0.12 meter	
CS-1DP2	8	10	Rating	Packed	RASCHIG			GENERIC	CERAMIC	0.75-IN OR 1	0.6 meter	0.17 meter	

Figura 3.10: Internos de la columna principal en Aspen Plus®.

Dimensiones del rehervidor y tanque receptor de destilado

Se introducen las dimensiones del tanque de reflujo y del rehervidor de la DWC, como se observa en la Figura 3.11 y 3.12, respectivamente. Los cálculos para los valores tomados se muestran en el Apéndice B.

The screenshot shows the configuration for a vessel in Aspen Plus. The 'Vessel type' is set to 'Vertical'. Under 'Vessel geometry', the 'Head type' is 'Flat', 'Length' is 0.045 meter, and 'Diameter' is 0.2 meter. Under 'Initial specification', the 'Total liquid volume fraction' is 0.1875, and the 'Liquid 1 volume fraction' field is empty.

Figura 3.11: Dimensiones del tanque de reflujo en Aspen Plus®.

The screenshot shows the configuration for a stirrer in Aspen Plus. Under 'Vessel geometry', the 'Head type' is 'Flat', 'Height' is 0.4244 meter, and 'Diameter' is 0.3 meter. Under 'Initial specification', the 'Total liquid volume fraction' is 0.667, and the 'Liquid 1 volume fraction' field is empty.

Figura 3.12: Dimensiones del rehervidor en Aspen Plus®.

Controladores para exportar

Al activar el modo dinámico en Aspen Plus®, se adicionan automáticamente unos controladores precargados para ambos bloques RADFRAC de la simulación de la DWC. Es necesario modificar estos controladores seleccionados antes de exportar al estado dinámico; para el RADFRAC de la columna prefraccionadora se quita la selección de todos los controladores. Para el RADFRAC que simula la columna principal se dejan seleccionados únicamente el controlador de la presión y de nivel del rehervidor, como se puede observar en la Figura 3.13.

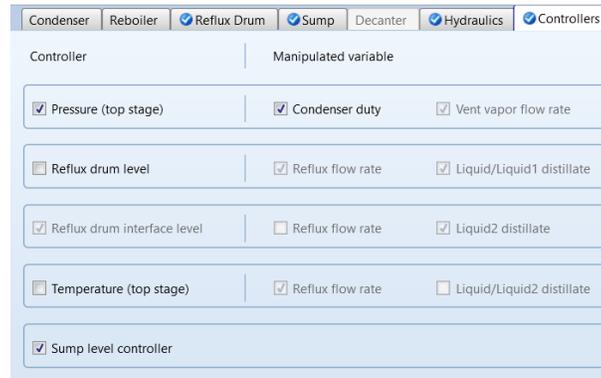


Figura 3.13: Controladores para la columna principal en Aspen Plus®.

3.2.2. El control a lazo cerrado

El tipo de control más utilizado en la industria es el realizado a lazo cerrado, o retroalimentado, ya que el controlador recibe retroalimentación de sus acciones sobre el sistema, de forma que la estabilidad del proceso se consigue más rápidamente [39]. El esquema de un controlador a lazo cerrado se muestra en la Figura 3.14; en donde la señal $u(t)$ es el valor medido de la variable a controlar, la cual se compara con el valor que se desea mantener (*set point*, $sp(t)$). La diferencia entre el set point menos el valor real de variable, es el error del sistema $e(t)$, como se muestra en la Ecuación 3.7:

$$e(t) = sp(t) - u(t) \tag{3.7}$$

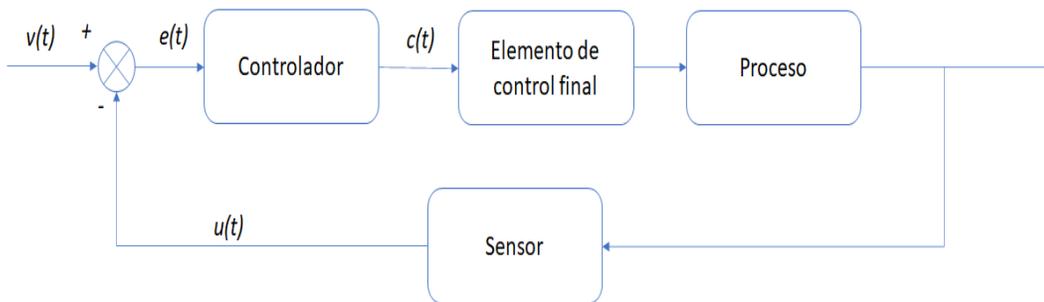


Figura 3.14: Esquema de un sistema de control a lazo cerrado.

La variable $c(t)$ es la acción de control que calcula el controlador a partir del error. En la misma Figura 3.14 es posible identificar 5 elementos que conforman a un controlador:

1. El proceso: es el equipo donde se lleva a cabo la transformación, la DWC en este trabajo.
2. El sensor: instrumento que mide el valor de la variable a controlar del proceso, en este caso, corresponde a los termopares para medir la temperatura en el sistema real.
3. Líneas de transmisión: se encarga de llevar la información obtenida del sensor al controlador, que en este caso son cables eléctricos.
4. Controlador: compara el set point y la variable del proceso para calcular el error y determinar cuanto cambiar en la variable manipulable (la RR o Q_r) en el sistema.
5. Elemento de control final: el instrumento que ajusta físicamente la variable manipulable en el sistema. Una válvula para el caso de la relación de reflujo y para la Q_r (se regula el flujo de vapor al rehervidor).

Tipos de controladores a lazo cerrado

Los controladores se diferencian de acuerdo con la forma en que calculan la acción de control a partir del error registrado. Se distinguen tres tipos de controladores PID:

- **Control Proporcional (P):** calcula la acción de control multiplicando el error por un factor conocido como ganancia proporcional, K_c , como se indica en la Ecuación 3.8, c_0 es la acción del controlador cuando no hay algún error registrado.

$$c(t) = K_c e(t) + c_0 \quad (3.8)$$

- **Control Proporcional-Integral (PI):** aparte del control proporcional, añade una ganancia integral del error al calcularse $c(t)$ con la siguiente fórmula, en donde τ_i es conocido como tiempo integral, generalmente en minutos.

$$c(t) = K_c e(t) + \frac{K_c}{\tau_i} \int_0^t e(t) dt + c_0 \quad (3.9)$$

- **Control Proporcional-Integral-Derivativo (PID):** agrega la ganancia de la derivada al error del controlador PI, como se indica en la Ecuación 3.10, τd es un parámetro conocido como tiempo derivativo:

$$c(t) = K_c e(t) + \frac{K_c}{\tau_i} \int_0^t e(t) dt + K_c \tau d \frac{de(t)}{dt} + c_0 \quad (3.10)$$

3.2.3. Simulación en Aspen Dynamics®

Al exportar la simulación, en Aspen Dynamics® se obtiene la interfaz de la DWC mostrada en la Figura 3.15. Como se observa en la misma figura, la simulación se inicia con dos controladores. El controlador (RD_ CondPC) realiza el control de la presión de la columna mediante la manipulación de la carga térmica retirada en el condensador. El controlador (RD_ SumpLC) realiza el control del nivel de líquido en el tanque del reверhidor mediante la manipulación del flujo de la corriente del fondo.

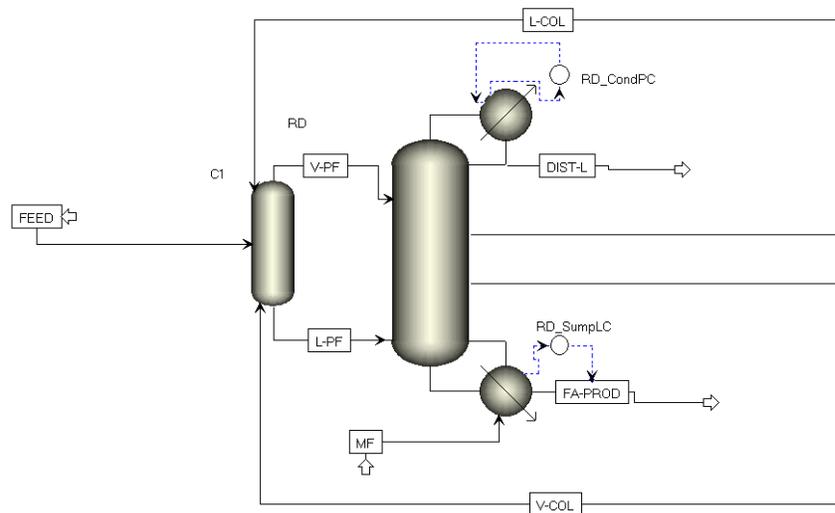


Figura 3.15: Esquema de la DWC en Aspen Dynamics®.

El controlador de la presión es de tipo PI con una ganancia proporcional (K_c) de 20 y un tiempo integral (τ_i) de 12 min; estos datos se introducen en la pestaña de configuración del controlador como se muestra en la Figura 3.16. Se utiliza un controlador únicamente proporcional (P) para el nivel del reверhidor, ya que este produce cambios suaves sobre el flujo de fondo y el control de nivel no es necesario que sea riguroso [40], se le asigna un valor de K_c de 2; en Aspen Dynamics®, los controladores son de tipo PI; por lo tanto, para que este controlador sea considerado de solo tipo proporcional, se recomienda asignar un alto valor a τ_i (9999 min) [41]. La configuración de este controlador se muestra en la Figura 3.17.

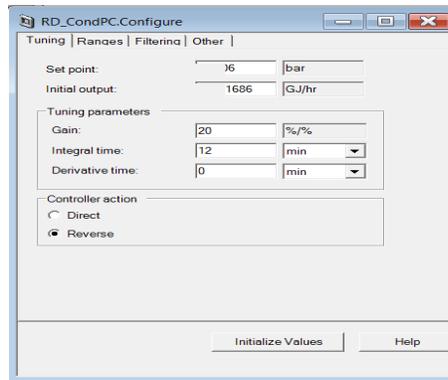


Figura 3.16: Configuración del controlador de presión de la DWC en Aspen Dynamics®.

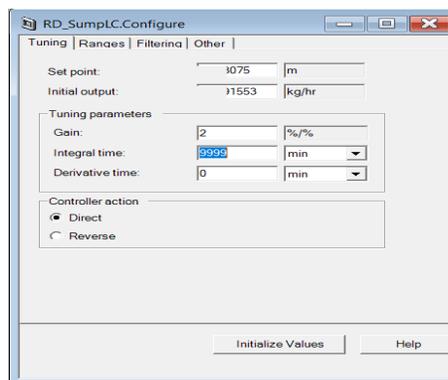


Figura 3.17: Configuración del controlador del nivel del rehervidor de la DWC en Aspen Dynamics®.

Implementación de los controladores PI de la DWC

Como fue mencionado previamente en secciones anteriores, se realiza el control indirecto de la conversión de metil-formato mediante el control de la temperatura de los platos por seleccionar, al realizarse el estudio de sensibilidad de los platos. Dos controladores tipo PI son agregados para controlar el funcionamiento de la DWC mediante el control de la temperatura de dos de sus platos. Uno de estos controladores tiene como variable manipulable a la relación reflujo (RR), el otro controlador manipulará la carga térmica en el rehervidor (Q_r) para mantener la temperatura del otro plato de interés. Para la simulación en estado dinámico de la DWC a reflujo total (sin flujo de destilado) es necesario únicamente introducir el controlador que tiene como variable manipulable la Q_r , ya que no hay flujo de destilado en esta forma de operación. El procedimiento para agregar estos controladores se explica en el siguiente párrafo.

En la Figura 3.18 se muestra el diagrama del controlador que manipula la carga del rehervidor en Aspen Dynamics®. Se encuentra constituido por dos bloques, el bloque B1 corresponde a un PIDIncr que es el elemento utilizado en este software para la simulación de los controladores PID. El bloque B2 corresponde a la integración de un tiempo muerto al lazo de control; de acuerdo con Luyben [42], un tiempo muerto de 1 min debe agregarse a la simulación de un lazo de control de temperatura en una columna de destilación, como una aproximación del tiempo que tarda en realizarse mediciones en una columna real. Las líneas punteadas azules corresponden a las señales de control; la línea que va de la DWC al controlador corresponde a la PV (*process variable*), la variable a controlar, la temperatura de plato en este caso. La línea azul que va del controlador al rehervidor es la OP (*output process*) que corresponde a la variable manipulada, la Q_r . Este esquema de simulación corresponde a operación a reflujo total (sin flujo de destilado).

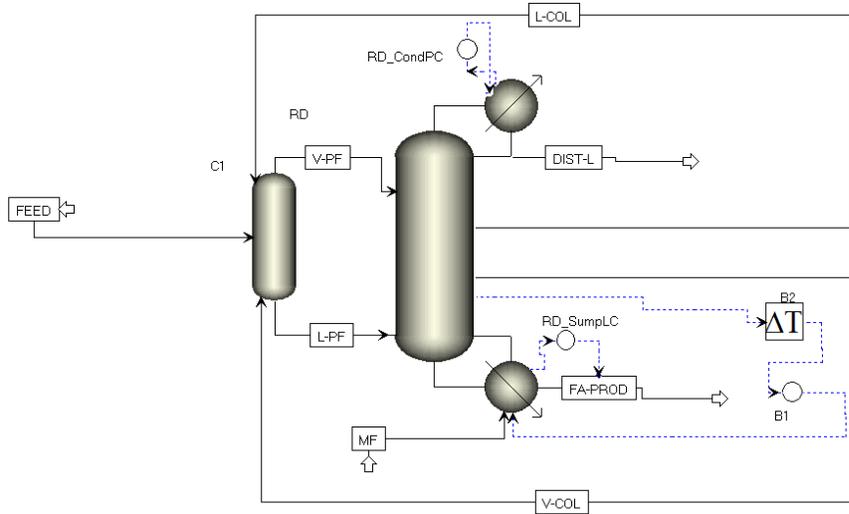


Figura 3.18: Configuración del controlador que manipula Q_r en Aspen Dynamics®.

En la Figura 3.19 se muestra la integración del lazo de control que manipula la relación de reflujo. Se incluye el bloque B3 que corresponde al controlador y el bloque B4 al tiempo muerto. El esquema de simulación es el utilizado cuando hay flujo de destilado.

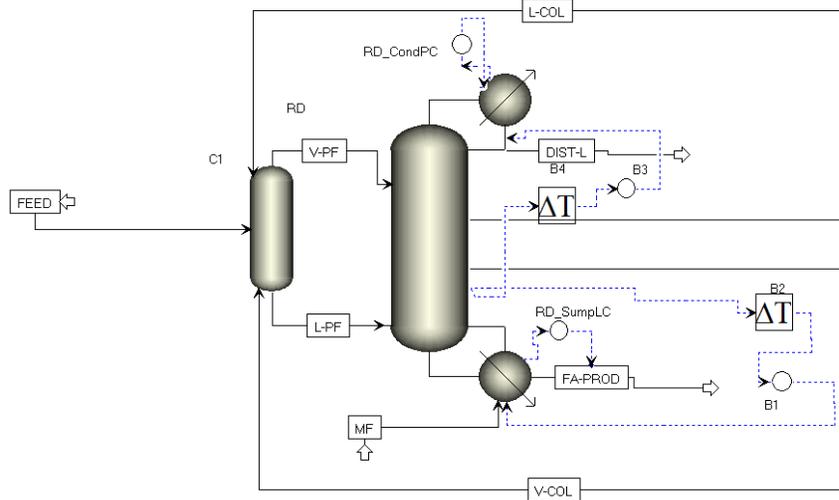


Figura 3.19: Configuración del controlador que manipula RR en Aspen Dynamics®.

3.2.4. Sintonización de los controladores

Estabilidad de un sistema

Se considera que un sistema es estable, cuando después de recibir una perturbación, es capaz de regresar al *set point* o valor deseado, cualquier otro sistema que no logre este objetivo es inestable [39], un ejemplo de cada tipo de sistema se puede observar en la Figura 3.20.

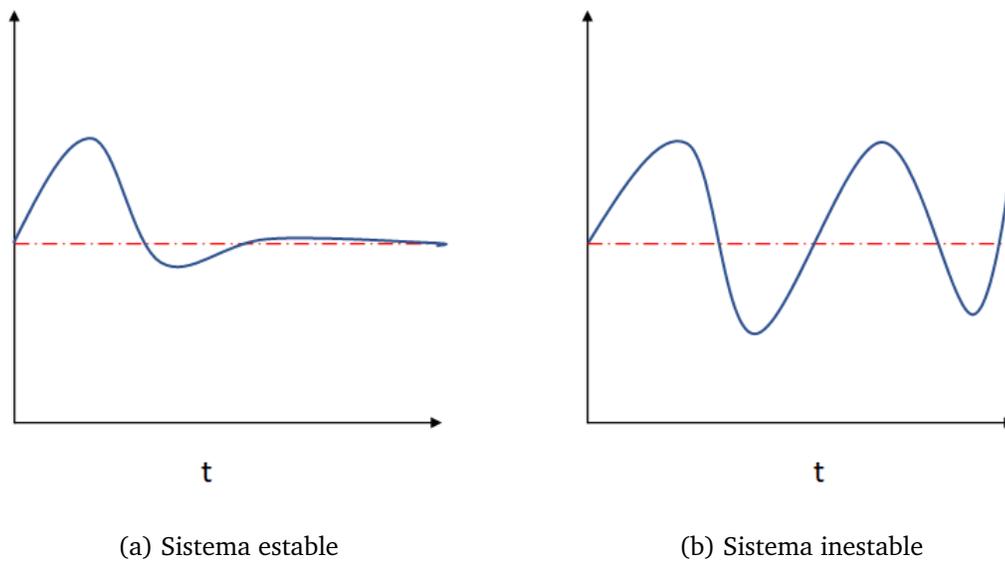


Figura 3.20: Tipos de sistemas de acuerdo a su estabilidad.

Sintonización

Los controladores tipo PI tienen dos parámetros ajustables, la ganancia proporcional (K_c) y el tiempo integral (τ_i). La sintonización del controlador consiste en hallar valores de estos parámetros que vuelvan estable el sistema, cuando cualquier cambio en la operación o en las variables de entrada causen alguna perturbación [43]. Muchas combinaciones de valores de los parámetros del controlador pueden estabilizar al sistema, por lo que es necesario establecer criterios que nos permitan establecer que valores son mejores que otros.

Criterios de estabilidad

Dentro de los diversos criterios de estabilidad existentes, destacan los basados en la minimización de los índices de error por su sencillez [44], ya que son fáciles de calcular y se encuentran integrados dentro de Aspen Dynamics®. El procedimiento es calcular el índice de error de acuerdo con valores específicos de K_c y τ_i , después tomar otros valores y calcular nuevamente el índice para su comparación; son mejores aquellos valores que tengan un índice de error menor.

Los índices de error más comunes son:

- **ISE** (*Integral Squared Error*): se calcula integrando el cuadrado de los errores como se indica en la Ecuación 3.11. Este índice penaliza de forma más severa desviaciones grandes del set point establecido.

$$ISE = \int_0^t e^2(t)dt = \int_0^t [sp(t) - u(t)]^2 dt \quad (3.11)$$

- **IAE** (*Integral Absolute Error*): se calcula integrando el valor absoluto de todos los errores como se indica en la Ecuación 3.12.

$$IAE = \int_0^t |e(t)| dt = \int_0^t |[sp(t) - u(t)]| dt \quad (3.12)$$

En este trabajo se decidió utilizar como índice de error el ISE, dado que se controla la temperatura de plato, y que la magnitud de ésta es mayor a la unidad durante toda la operación; los errores decimales (menores a uno), no serían significativos para el estudio.

Pruebas de control

Una vez encontrado los valores de K_c y τ_i , como resultado de la sintonización del controlador, se realizan unas pruebas para evaluar el desempeño de los controladores PI. Las pruebas realizadas son:

1. Cambio del *set point*. En este tipo de prueba se cambia el valor del *set point* de forma positiva y negativa, para observar si el controlador puede llevar la respuesta del sistema hasta el nuevo valor deseado. En el caso de este trabajo se cambia la temperatura de plato para observar si el controlador PI puede lograr este valor con modificaciones en las variables manipulables.
2. Control regulatorio. Se realizan cambios en las variables de entrada para simular perturbaciones que pudieran ocurrir en la operación real, esto con el objetivo de determinar si el controlador es capaz de mantener la variable de salida en el *set point* deseado. En este trabajo se realiza cambios en los flujos de alimentación de los reactivos, simulando perturbaciones en las bombas de alimentación.

Para demostrar que los controladores realizan un buen control sobre la DWC, basta con realizar perturbaciones positivas y negativas sobre las variables de entrada de un 1% de su valor para simular una operación normal. Entonces se sintonizan los controladores con cambios del 1% para garantizar una adecuada operación de la columna. Además para ratificar la operatividad del sistema de control se evalúan perturbaciones del 5% en las variables de entrada, simulando perturbaciones de mayor envergadura durante la operación.

Capítulo 4

Resultados

4.1. Simulación en estado estacionario

En esta sección se presentan los resultados y la discusión del estudio paramétrico realizado en Aspen Plus®. Se presentan los resultados para cada una de las formas de operar la columna, de acuerdo con lo establecido en la Sección 3.1.3. Se evalúa la influencia de la relación molar de los reactivos en la alimentación y la carga térmica suministrada al rehervidor sobre la conversión del metil-formato.

Para realizar la simulación en estado estacionario es necesario fijar dos condiciones de operación en Aspen Plus®, las cuáles son: la relación de reflujo y el flujo molar del fondo, ya que en un estudio exploratorio previo, se encontró que estas condiciones son las de mayor influencia sobre la conversión del reactivo limitante. Además, mediante la manipulación de la relación de reflujo (RR) se evalúa indirectamente el efecto de la carga del rehervidor; ya que la RR es una condición física más fácilmente manipulable en la columna real.

Como menciona el estudio realizado por Delgado-Delgado [31] sobre los flujos de interconexión de líquido y vapor de la DWC, estos tienen un efecto importante sobre el comportamiento de la columna. El flujo de interconexión de vapor no es controlable y es simulado como se explica la Sección 3.1.2; por otra parte, el flujo de interconexión

líquido sí es controlable gracias al tanque colector descrito en la misma Sección 3.1.2. En la simulación de cada uno de los casos se realiza un estudio de sensibilidad del flujo de interconexión líquido (el flujo molar líquido que va de la columna principal a la prefraccionadora) para encontrar aquel valor de flujo de interconexión líquido que logre una mayor conversión del metil-formato y no presente errores de convergencia en la simulación.

4.1.1. Operación con dos alimentaciones y destilado

Se realiza el estudio paramétrico de Q_r y la relación molar de alimentación de los reactivos al operar la DWC con dos corrientes de alimentación. El flujo molar del fondo fue seleccionado después de realizar un análisis de sensibilidad, con el fin de encontrar el valor que produjera la mayor conversión de metil-formato en cada uno de los casos de las relaciones molares de los reactivos. Los resultados para las relaciones de 60, 30 y 20 veces agua/MF se presentan en la Tablas 4.1, 4.2 y 4.3, respectivamente. En la Figura 4.1 se grafica los resultados presentados en las tablas.

Para la operación con 2 alimentaciones se encontró que cuando se fija el flujo molar de interconexión líquido a un valor del 75% del flujo de interconexión de vapor, se obtienen las conversiones más altas. Es importante mencionar que en todos los casos hubo un rendimiento del 50%; es decir, que cuando un mol de ácido fórmico se forma, también aparece un mol de metanol, el subproducto; por lo tanto, el seguimiento de la selectividad es redundante para este estudio.

En la Figura 4.1 se grafica la conversión del metil-formato cuando cambio la carga térmica suministrada al rehervidor. Se observa que para los tres casos en que se evalúa la relación molar de los reactivos; con carga térmica en el rehervidor baja, la conversión se favorece. También se observa que a cargas térmicas bajas, a mayores relaciones molares agua/MF en la alimentación, se favorece la conversión del MF. Además, se puede comentar que a valores grandes de Q_r ; una mayor cantidad de agua en alimentación es perjudicial para la conversión de MF.

Tabla 4.1: Resultados del estudio paramétrico de Q_r con 60 veces agua/MF.

RR	Flujo de fondo (mol/h)	Conversión de MF	Q_r (kW)
3	690	0.689	3.02
5	690	0.655	4.02
10	690	0.603	6.50
15	690	0.549	8.94
20	690	0.526	11.42
40	690	0.484	21.34

Tabla 4.2: Resultados del estudio paramétrico de Q_r con 30 veces agua/MF.

RR	Flujo de fondo (mol/h)	Conversión de MF	Q_r (kW)
3	345	0.64	1.74
5	345	0.63	2.36
10	345	0.60	3.90
15	345	0.58	5.44
20	345	0.56	6.97
40	345	0.52	13.06

Tabla 4.3: Resultados del estudio paramétrico de Q_r con 20 veces agua/MF.

RR	Flujo de fondo (mol/h)	Conversión de MF	Q_r (kW)
3	230	0.604	1.32
5	230	0.601	1.81
10	230	0.587	3.03
15	230	0.573	4.24
20	230	0.559	5.45
40	230	0.524	10.27

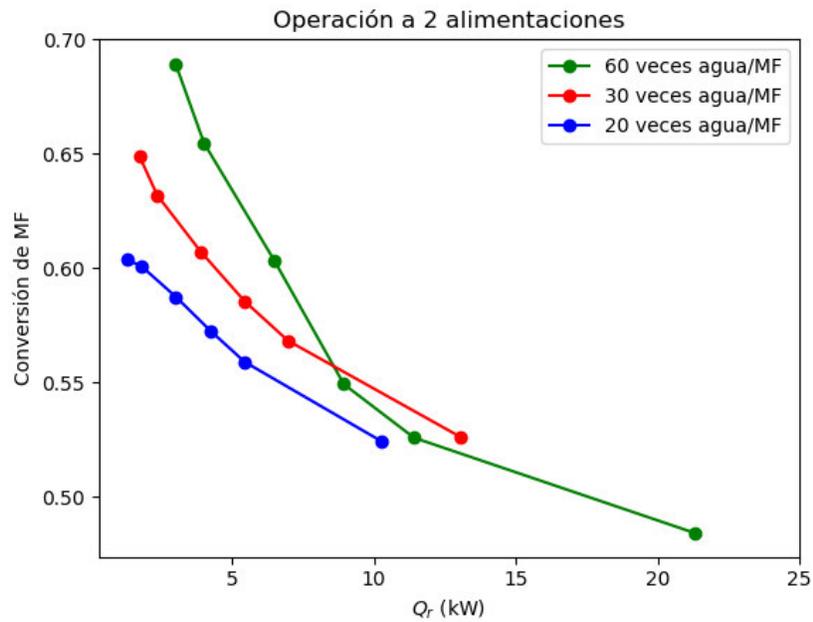


Figura 4.1: Conversión vs Q_r operando con 2 alimentaciones de reactivos.

4.1.2. Operación con una alimentación en el rehervidor y destilado

En las Tablas 4.4, 4.5 y 4.6 se presentan los resultados de operar con una alimentación en el rehervidor con relaciones molares de 60, 30 y 20 veces agua/MF. En esta forma de operación se encontró que valores de flujo de interconexión líquido similares al flujo de interconexión de vapor, producen las mayores conversiones de metil-formato; esto se debe a que hay una menor carga del líquido en la columna prefraccionadora, en comparación al caso anterior, ya que no hay alimentación en esta sección de la columna.

En la Figura 4.2 es posible observar que a menores cargas térmicas y mayores relaciones de agua/MF en la alimentación, se obtienen los valores de conversión más altos. En esta forma de operar se observa un máximo de conversión de MF cuando 5 kW son suministrados al rehervidor. También se observa que para cargas térmicas mayores alimentar 30:1 agua/MF produce una conversión ligeramente mayor que alimentar 60:1 agua/MF.

Tabla 4.4: Resultados del estudio paramétrico de Q_r con 60 veces agua/MF con alimentación en el rehervidor.

RR	Flujo de fondo (mol/h)	Conversión de MF	Q_r (kW)
3	660	0.602	4.45
5	660	0.611	4.88
10	660	0.599	6.49
15	660	0.581	8.17
20	660	0.541	10.35
40	660	0.386	36.70

Tabla 4.5: Resultados del estudio paramétrico de Q_r con 30 veces agua/MF con alimentación en el rehervidor.

RR	Flujo de fondo (mol/h)	Conversión de MF	Q_r (kW)
3	320	0.552	2.95
5	320	0.568	4.20
10	320	0.554	7.32
15	320	0.527	10.42
20	320	0.503	13.53
40	320	0.446	25.92

Tabla 4.6: Resultados del estudio paramétrico de Q_r con 20 veces agua/MF con alimentación en el rehervidor.

RR	Flujo de fondo (mol/h)	Conversión de MF	Q_r (kW)
3	175	0.518	3.90
5	175	0.527	5.72
10	175	0.489	10.54
15	175	0.453	15.21
20	175	0.413	19.87
40	175	0.368	38.54

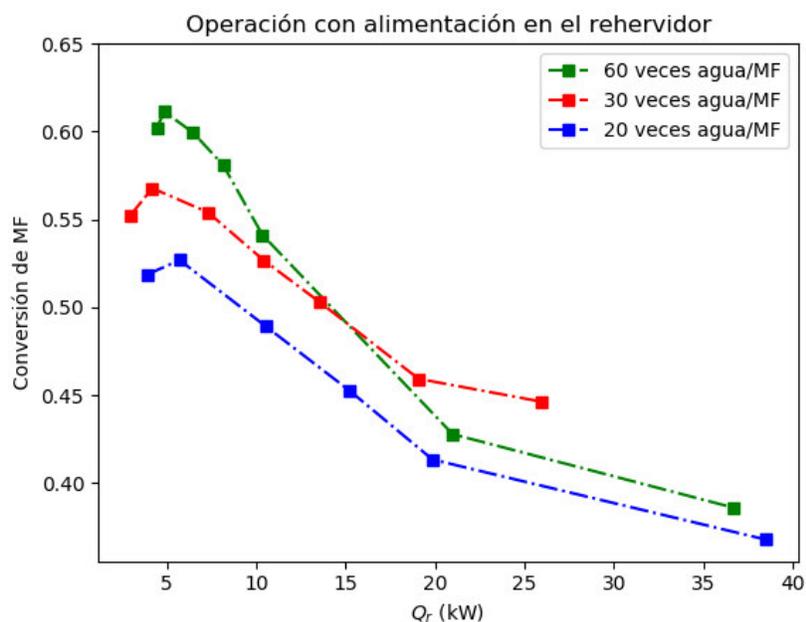


Figura 4.2: Conversión vs Q_r operando con una alimentación en el rehervidor.

4.1.3. Operación con una alimentación lateral y destilado

Los resultados del estudio paramétrico de esta forma de operación se presentan en las Tablas 4.7, 4.8 y 4.9. Para la operación con alimentación lateral se encontró, que al igual que el caso pasado, operar con flujos de interconexión de líquido y de vapor similares producen las mayores conversiones de MF. En la Figura 4.3 se observa que al igual que los otros dos casos, operar con menor carga térmica en el rehervidor favorece la conversión de MF, pero en este caso se observa la particularidad de que la operación con relación 20:1 agua/MF es mejor que la relación 30:1 de agua/MF, y que la relación 60:1 y 20:1 de agua/MF tienen un comportamiento casi similar. Es importante notar que en esta forma de operación se obtienen los flujos molares de fondo menores; esto da lugar a que obtenga ácido fórmico más puro, ya que hay menor cantidad de agua en exceso por el fondo; sin embargo, es la forma de operar con menor conversión de MF. Es decir, que en esta forma de operación se sacrifica conversión por obtener más pureza de producto.

Tabla 4.7: Resultados del estudio paramétrico de Q_r con 60 veces agua/MF con alimentación lateral.

RR	Flujo de fondo (mol/h)	Conversión de MF	Q_r (kW)
3	655	0.414	4.70
5	655	0.390	6.57
10	655	0.351	11.23
15	655	0.331	15.90
20	655	0.320	20.56
40	655	0.300	39.20

Tabla 4.8: Resultados del estudio paramétrico de Q_r con 30 veces agua/MF con alimentación lateral.

RR	Flujo de fondo (mol/h)	Conversión de MF	Q_r (kW)
3	237	0.331	6.99
5	237	0.298	10.30
10	237	0.255	18.58
15	237	0.236	26.86
20	237	0.226	35.14
40	237	0.209	68.26

Tabla 4.9: Resultados del estudio paramétrico de Q_r con 20 veces agua/MF con alimentación lateral.

RR	Flujo de fondo (mol/h)	Conversión de MF	Q_r (kW)
3	175	0.384	3.99
5	175	0.375	5.86
15	175	0.329	15.19
20	175	0.318	19.85
40	175	0.300	38.50

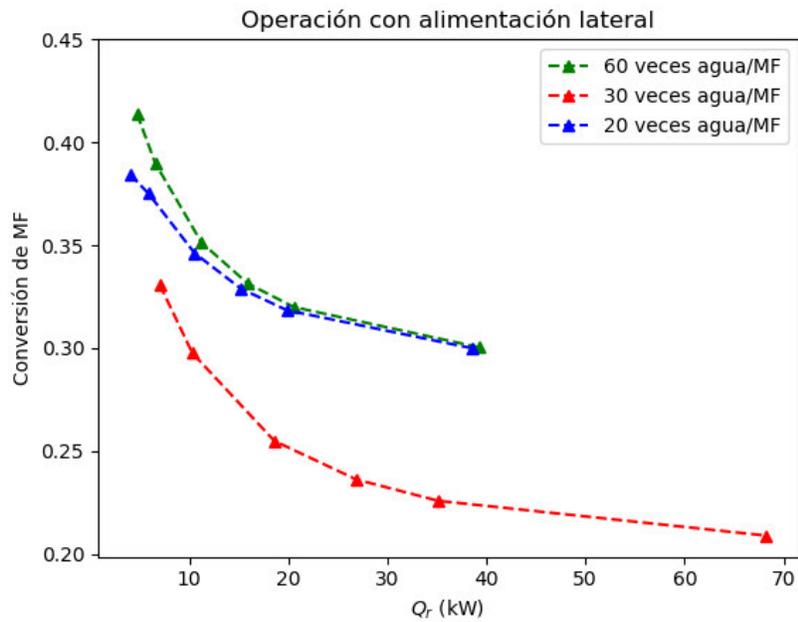


Figura 4.3: Conversión vs Q_r operando con una alimentación lateral.

4.1.4. Análisis de resultados al operar con destilado

En la Figura 4.4 se observa la gráfica de conversión de MF vs Q_r para todos los casos evaluados operando con flujo de destilado. Se observa que la operación con dos alimentaciones y con alimentación en el rehervidor, producen las más altas conversiones de reactivo, que es el objetivo principal planteado en este trabajo. Al aumentar la relación molar agua/MF en la alimentación, hay mayor conversión de MF, pero no de forma significativa. A mayores relaciones de reflujo y a mayores cargas térmicas la eficiencia de la operación disminuye en todos los casos considerablemente, como se aprecia en la misma figura.

A fines del presente trabajo se concluye que: operar con dos alimentaciones, con una relación molar en la alimentación de 60:1 agua/MF y con una relación de reflujo de 3; es la forma de opera con destilado que tiene la mayor conversión de metil-formato.

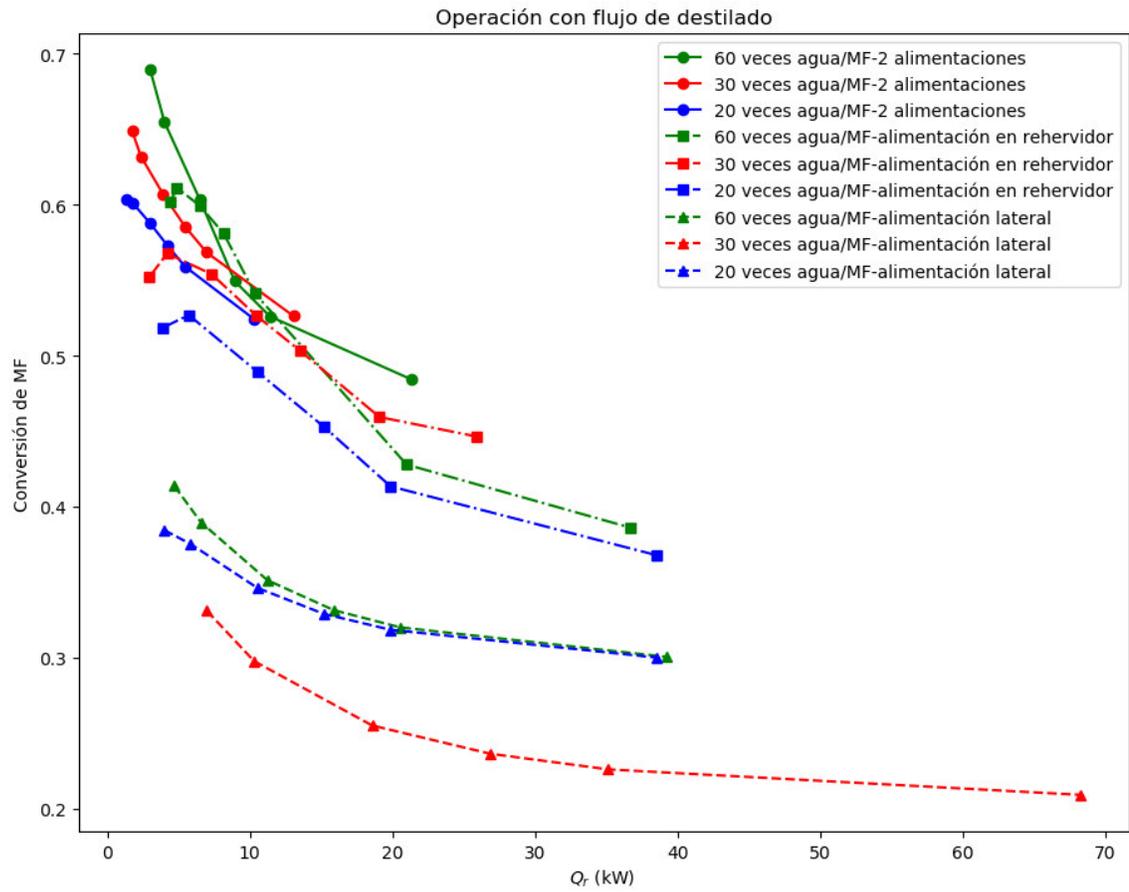


Figura 4.4: Conversión vs Q_r para todas las operaciones con flujo de destilado.

4.1.5. Operación a Reflujo Total

En Aspen Plus® para indicar que un módulo RADFRAC opera a reflujo total se debe fijar una cantidad muy pequeña de flujo en el destilado para simular una operación de este tipo; de manera que, para estas simulaciones se fija un flujo molar de destilado de 0.001 mol/h. La otra variable por evaluar en las simulaciones es la carga en el rehervidor Q_r , se evalúa para todos los casos una operación con 5, 7 y 10 kW; valores que tienen flujos internos dentro los límites físicos de la columna. Los resultados de todos los casos a reflujo total presentan en la Figura 4.5.

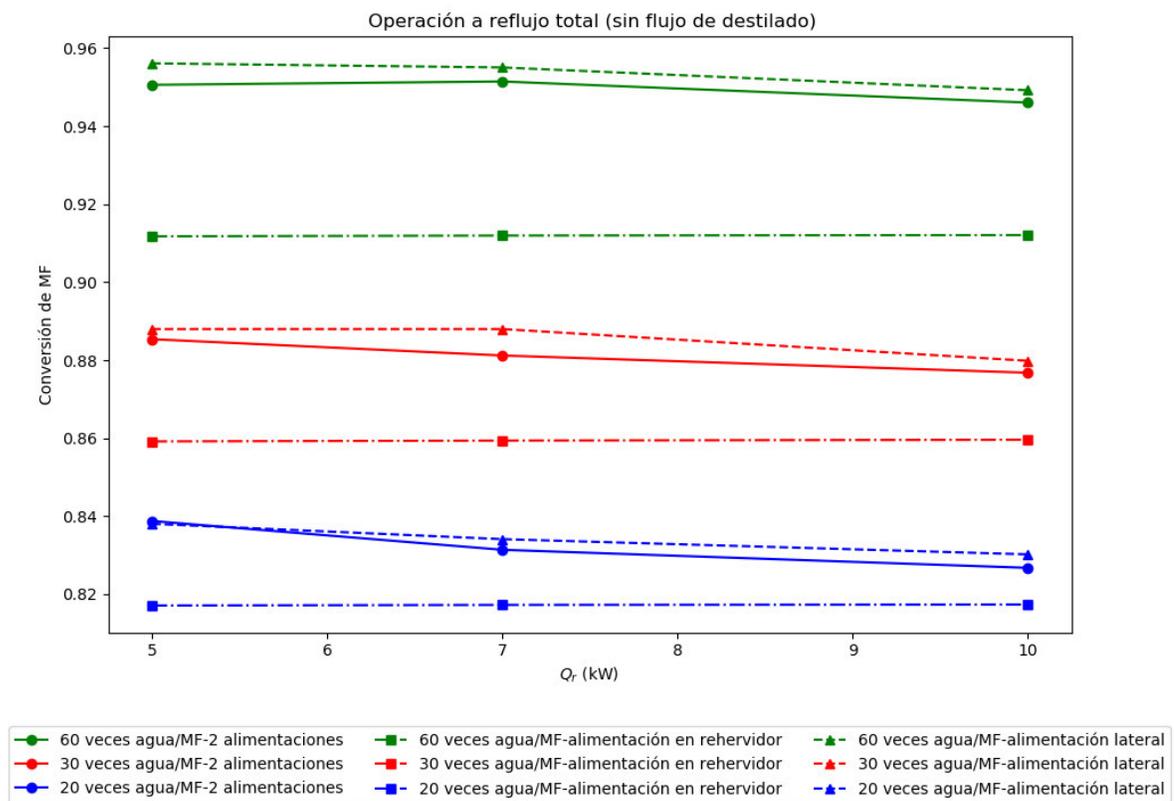


Figura 4.5: Conversión vs Q_r operando a reflujo total.

Como se observa en la Figura 4.5, para todos los casos operar sin flujo de destilado mejora la conversión del MF. Esto se atribuye a que el metil-formato es muy volátil, y en las operaciones con flujo de destilado gran parte del reactivo alimentado se perdía por esta corriente; entonces al no haber destilado, el reactivo permanece dentro la columna para reaccionar. En la misma figura es evidente que para todos los casos; alimentar con una relación molar de agua mayor en la alimentación, aumenta la conversión del MF. También se puede mencionar que la carga térmica en el rehervidor tiene un efecto insignificante sobre la conversión al operar a reflujo total. Operando sin flujo de destilado, la forma de operación con mejor desempeño es cuando se alimenta con una alimentación lateral, seguida por la alimentación en dos corrientes con un comportamiento muy parecido, en cuanto a la conversión de MF.

Se concluye que a reflujo total las mejores condiciones de operación son trabajar con dos alimentaciones o alimentación lateral, con una relación de 60 veces agua/MF para ambos casos. Se considera tomar la menor Q_r , para tener ahorro energético.

4.2. Estudio de sensibilidad de los platos de la DWC

El estudio de sensibilidad es un paso importante previo a la simulación dinámica porque con este estudio se determina a cuáles platos se le hará el control de su temperatura con el objetivo de controlar indirectamente la conversión de MF mediante el control de la temperatura de estos platos de la DWC. Como se presentó en la sección anterior, el desempeño de operar a reflujo total es superior en todos los casos a una operación con flujo de destilado; por lo tanto, el estudio de la dinámica de la columna se centra en esta forma de operación. Se evalúa el comportamiento dinámico del mejor caso de cada uno de los tres esquemas de operación de acuerdo por donde alimentar los reactivos. Como caso representativo se realiza el estudio sobre el mejor caso de operación con flujo de destilado, que corresponde a: operar con dos alimentaciones y relación molar de 60:1 agua/MF.

4.2.1. Operación con flujo de destilado

Se procedió a realizar el estudio de análisis de sensibilidad descrito en la Sección 3.1.4 para determinar que platos son más sensibles a los cambios de Q_r y RR , las variables manipulables. Los resultados del estudio de sensibilidad para una perturbación positiva y negativa de Q_r se presentan en las Tablas 4.10 y 4.11, respectivamente; los resultados para del estudio de la RR pueden consultarse en el Apéndice C. En las Figuras 4.6 y 4.7 se grafican los resultados de U de la DVS para la RR y Q_r , respectivamente.

Tabla 4.10: Estudio de sensibilidad con perturbación positiva (+1%) de Q_r para operación con destilado.

Plato	ΔT	$\Delta T/\Delta Q$	U_Q
1	0.0544	1.803606297	0.5054
2	0.0773	2.562844978	0.7181
3	0.0242	0.802339566	0.2248
4	0.0186	0.616674212	0.1728
5	0.0157	0.520526082	0.1459
6	0.0158	0.523841535	0.1468
7	0.0157	0.520526082	0.1459
8	0.0158	0.523841535	0.1468
9	0.0162	0.537103346	0.1505
10	0.0158	0.523841535	0.1468
11	0.0147	0.487371555	0.1366

Tabla 4.11: Estudio de sensibilidad con perturbación negativa (-1%) de Q_r para operación con destilado.

Plato	ΔT	$\Delta T/\Delta Q$	U_Q
1	-0.0546	-1.810237203	-0.4977
2	-0.0793	-2.629154033	-0.7228
3	-0.0248	-0.822232283	-0.226
4	-0.0191	-0.633251476	-0.1741
5	-0.016	-0.53047244	-0.1458
6	-0.0161	-0.533787893	-0.1467
7	-0.0161	-0.533787893	-0.1467
8	-0.016	-0.53047244	-0.1458
9	-0.0165	-0.547049704	-0.1504
10	-0.0161	-0.533787893	-0.1467
11	-0.015	-0.497317913	-0.1367

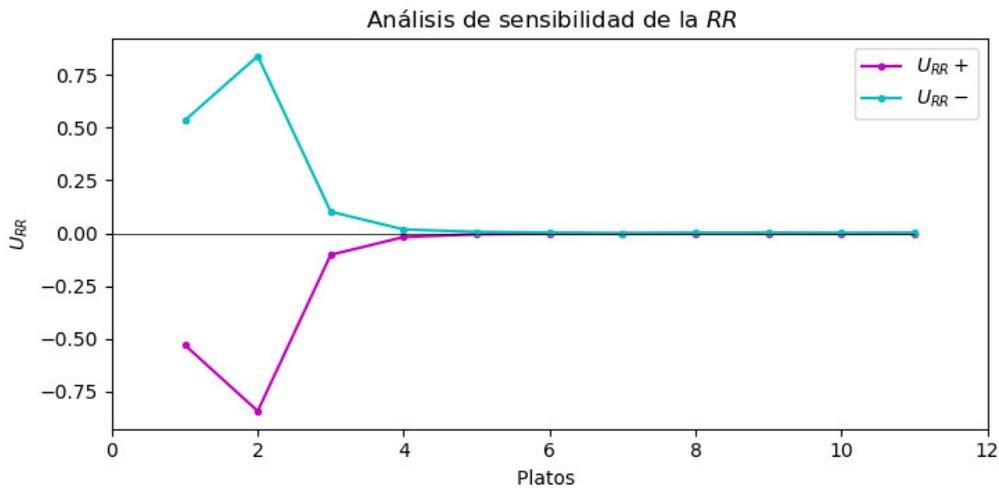


Figura 4.6: Análisis de sensibilidad de RR para operación con destilado.

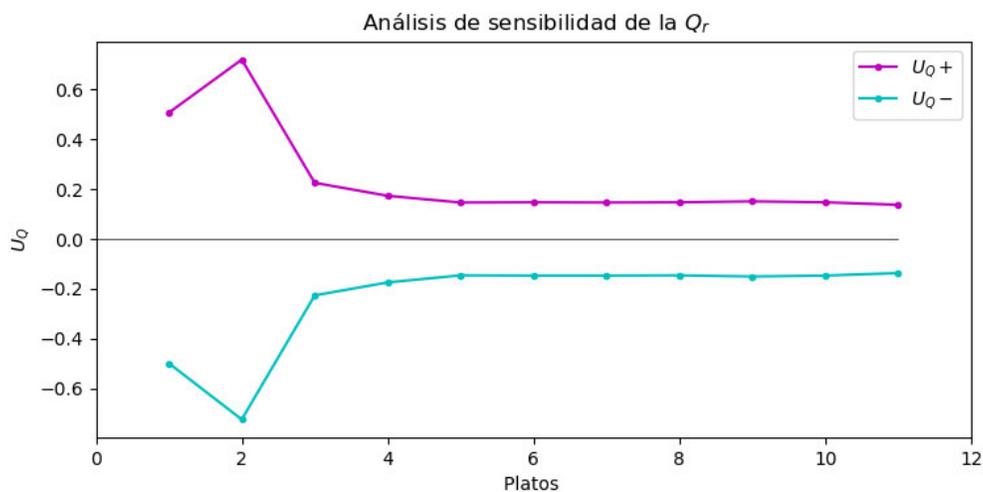


Figura 4.7: Análisis de sensibilidad de Q_r para operación con destilado.

Del análisis de las Figuras 4.6 y 4.7 se hace evidente que el plato 2 es sensible para cambios de RR y de Q_r , debido a que el plato 2 se encuentra en la parte superior de la columna se decide controlar su temperatura a través de la relación de reflujo. Como hay mayor influencia de Q_r en los platos inferiores de la columna que la RR se decide tomar el plato 9 para el control de su temperatura, por estar en la parte inferior de la DWC y existir un termopar existente en este plato, como se mostró en la Figura 3.4, de modo que no sean necesarias modificaciones a la DWC. De forma que se establecen dos lazo de control para una operación de la DWC con destilado: control de la temperatura del plato 2 mediante la manipulación de RR ; y control de la temperatura del plato 9 mediante la manipulación de la Q_r .

4.2.2. Operación a Reflujo Total

Se realiza el análisis de sensibilidad de la temperatura de los platos con el mejor caso de cada una de los tres esquemas de operación, de acuerdo por donde se alimentan los reactivos, en los tres casos se toma la operación con alimentación 60:1 agua/MF por tener las más altas conversiones del reactivo. Los resultados se pueden consultar en el Apéndice D, en las Figuras 4.8, 4.9 y 4.10 se presentan los resultados de aplicar la DVS a

cada caso.

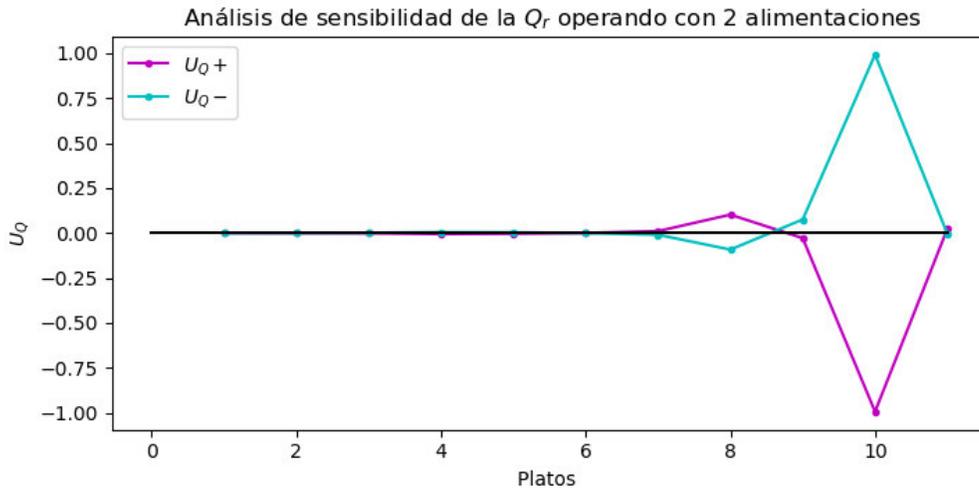


Figura 4.8: Análisis de sensibilidade de Q_r para operación con 2 alimentaciones y reflujo total.

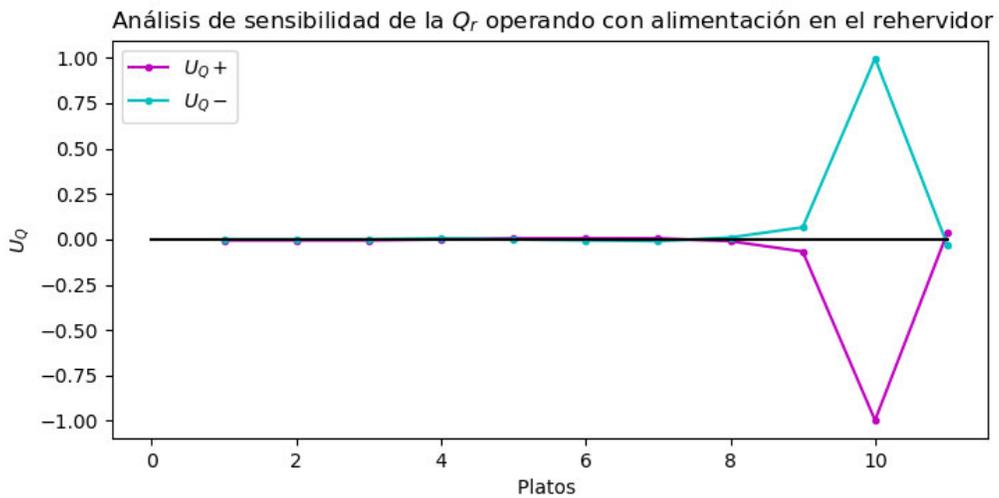


Figura 4.9: Análisis de sensibilidade de Q_r para operación con alimentación en el rehervidor y reflujo total.

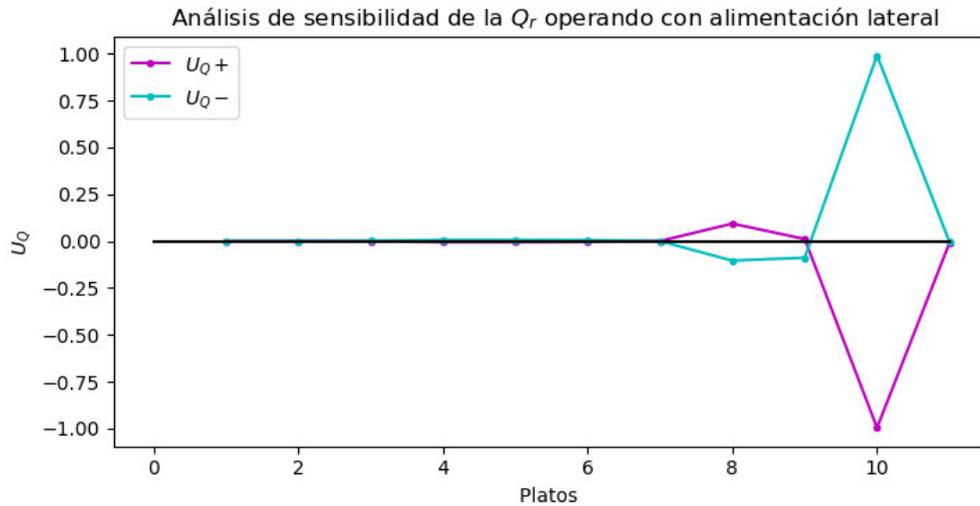


Figura 4.10: Análisis de sensibilidad de Q_r para operación con alimentación lateral y reflujo total.

Del análisis de las figuras anteriores se observa que para todas las formas de operación a reflujo total, el plato 10 es el más sensible a cualquier cambio en la carga térmica del rehervidor, por lo que debe ser el plato a controlar su temperatura. También se nota que el control debe ser del tipo indirecto al obtenerse valores negativos de U con perturbaciones positivas de Q_r y viceversa.

4.3. Simulación en estado dinámico

En esta sección se presentan los resultados del estudio de la dinámica de la DWC frente a perturbaciones en las variables de entrada, y también la sintonización de los controladores de la columna. En primer lugar, se presentan los resultados para la operación a reflujo total debido a que esta forma de operación posee el esquema de control más sencillo, un solo controlador PI, en comparación a operar con flujo de destilado que posee 2.

4.3.1. Operación a reflujo total

El esquema de control de la DWC a reflujo total consiste en: únicamente un controlador PI para el control de la temperatura del plato 10, a través de la manipulación de la carga térmica del rehervidor; además del controlador de presión y nivel del rehervidor descritos en la Sección 3.2.3, el esquema completo se observa en la Figura 4.12. El primer paso del estudio dinámico es sintonizar el controlador PI. Se decidió realizar el estudio dinámico sobre la operación con 2 corrientes de alimentación, con una relación molar molar de 60:1 agua/MF en la alimentación, y una Q_r de 7 kW, por ser la operación con a reflujo total con mayor conversión de MF y mejor desempeño en la controlabilidad de la propia columna.

Sintonización del controlador

Se realizó una búsqueda exhaustiva del par de valores: K_c y τ_i , que tuvieran un buen control sobre el sistema. La prueba consistió en realizar una perturbación positiva y negativa del 1% al valor del *set point* de la temperatura del plato 10 y realizar la simulación dinámica en el software Aspen Dynamics® con el fin de identificar si el par de valores probados lograban mantener estable el sistema con el nuevo *set point*; además el bloque ISE, que calcula el índice *Integral Squared Error*, fue implementado en la simulación para tener un punto de comparación entre los valores que sí controlaban

adecuadamente el sistema. En la Tabla 4.12 se presenta un resumen de los mejores valores encontrados, se decide utilizar un K_c de 1 y un tiempo integral de 3 min, debido a que estos valores tienen un ISE bajo para ambas condiciones probadas; además, realizan una manipulación más suave de las variables del sistema, en comparación de otros pares de valores con menor ISE.

Tabla 4.12: Valores probados para la sintonización del PI para la operación a reflujo total.

K_c	τ_i	ISE (+1%)	ISE (-1%)
2	5	0.0110696	0.01134306
2	4	0.00854734	0.00870411
2	3	0.00591423	0.00600382
2	2	0.00486872	0.00506036
2	6	0.01401721	0.01405215
1	3	0.0064298	0.00662277
1	2	0.00415354	0.00421583

En la Figura 4.11 se presentan como son cargados los mejores valores de K_c y τ_i , y como es configurado el controlador PI sintonizado en Aspen Dynamics®. En la Figura 4.12 se muestra como queda la DWC con el lazo de control integrado en Aspen Dynamics®. En las siguientes secciones se presentan las pruebas de control realizadas.

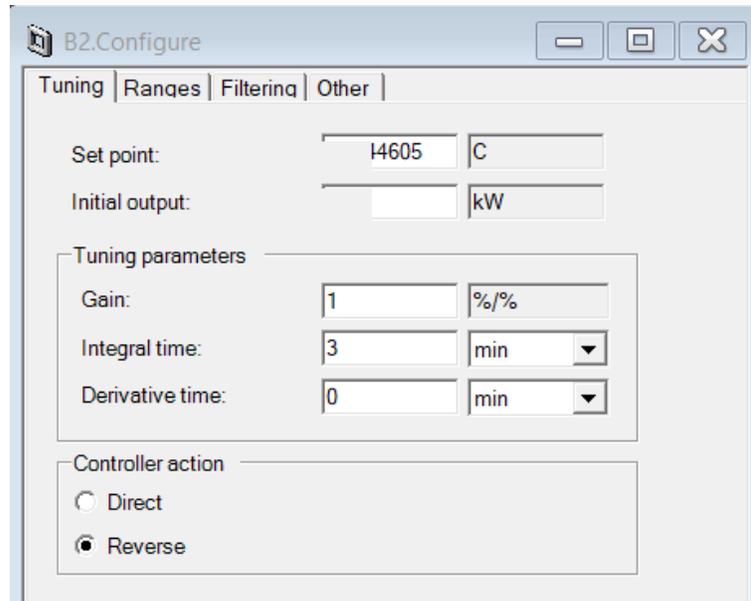


Figura 4.11: Configuración del controlador PI en Aspen Dynamics® para la operación a reflujo total.

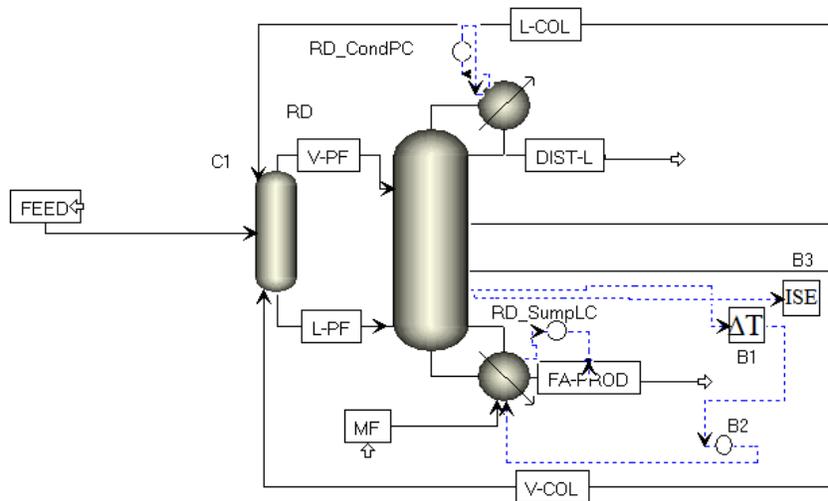


Figura 4.12: DWC con el PI en Aspen Dynamics® para la operación a reflujo total.

Pruebas de control. Cambio de set point

Se realizan cambios en el valor de la temperatura de plato deseada, con el fin de corroborar que el controlador sea capaz de lograr los nuevos valores de *set point* asignados, a través de cambios en la variable manipulable.

Primeramente se realiza un cambio positivo y negativo de un 5% en el *set point* de la temperatura del plato 10 y se realiza una simulación dinámica durante 5 h de operación para observar el comportamiento del sistema. Como se presenta en las Figuras 4.13 y 4.14; el controlador fue capaz de lograr los nuevos valores de *set point* requeridos en un tiempo menor a 1 h y mantener estable el sistema durante el resto del tiempo estudiado. Posteriormente, se realizó de manera continua cambios sobre el valor del *set point* de temperatura para simular una operación en tiempo real. Se realizó dicho estudio sobre 12 h de operación realizando cambios positivos y negativos al *set point*; como se observa en la Figura 4.15, el controlador fue capaz de alcanzar las nuevas temperaturas requeridas en todo momento, además de mantener estable el sistema durante toda la operación cuando los cambios eran realizados.

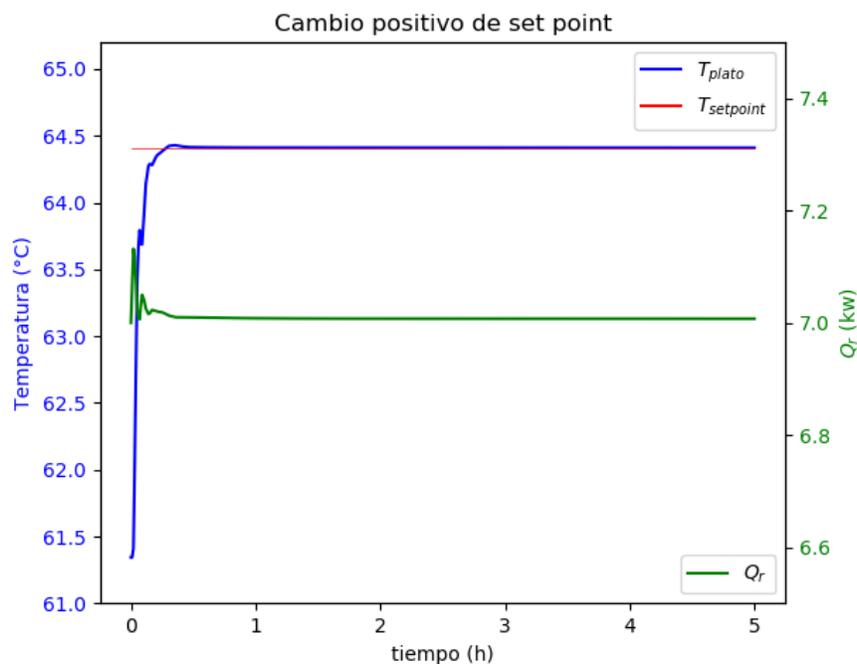


Figura 4.13: Simulación dinámica con un cambio positivo del set point a reflujo total.

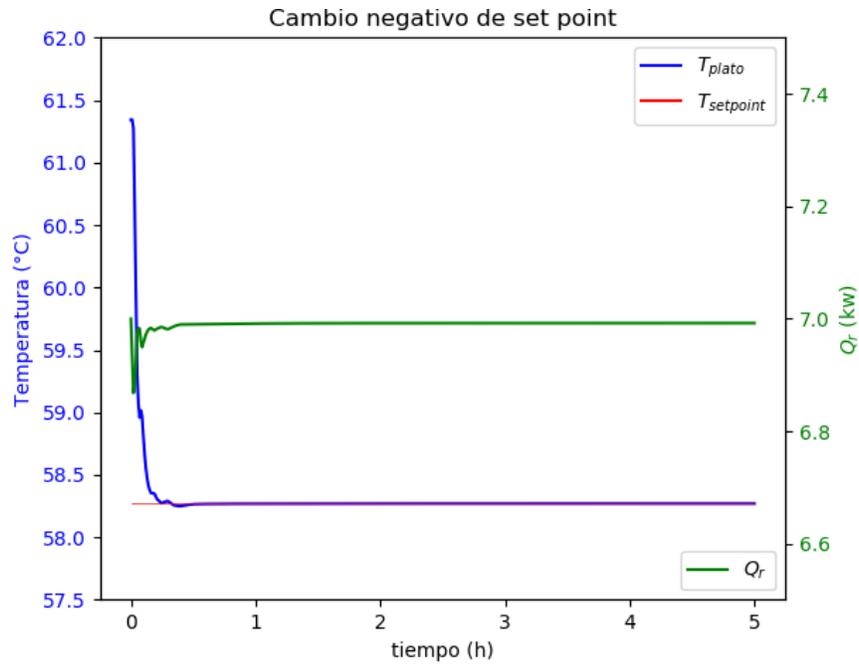


Figura 4.14: Simulación dinámica con un cambio negativo del set point a reflujo total.

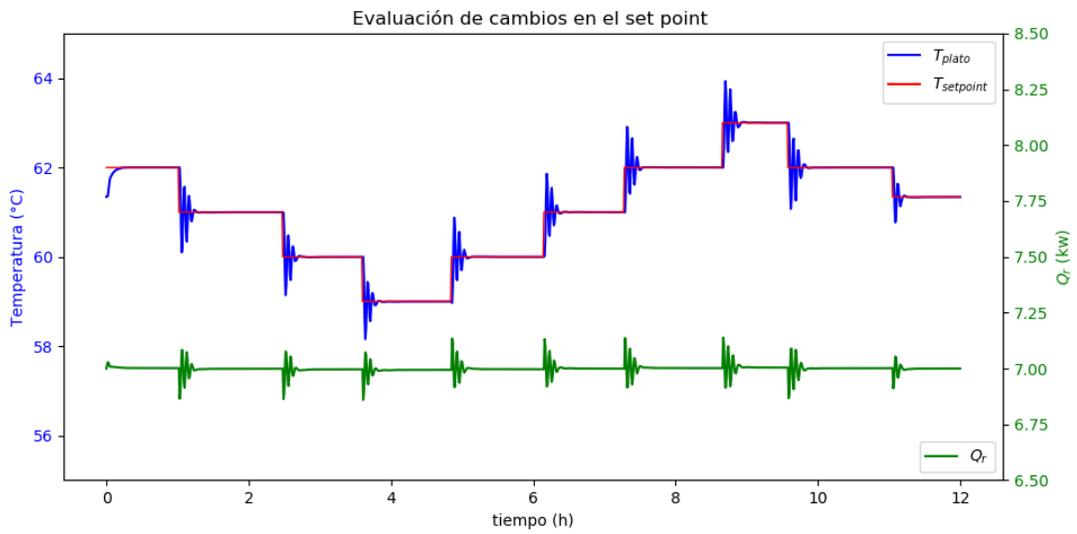


Figura 4.15: Simulación dinámica con cambios del set point a reflujo total.

Pruebas de control. Cambio del flujo de alimentación de agua

En esta sección se evalúa el comportamiento del controlador cuando existe un cambio en el flujo de alimentación del agua, simulando de esta forma una perturbación de la bomba de alimentación de este reactivo. De esta manera, se prueba la capacidad reguladora del controlador PI para mantener el *set point* cuando existe una perturbación en esta variable de entrada. En las Figuras 4.16 y 4.17 se presenta el comportamiento del controlador cuando hay un cambio positivo y negativo del 5% en la alimentación de agua, respectivamente. Se observa que para un cambio positivo de la alimentación de agua, se registra una perturbación de unos 10°C de la temperatura del plato a la hora de operación; el controlador es capaz de regresar el sistema nuevamente al *set point* establecido mediante la manipulación de la Q_r . Es importante notar que el controlador casi lleva a un valor de cero la Q_r para regresar la temperatura al valor deseado; por lo tanto se concluye que bajo estas condiciones de operación simuladas, son requeridos al menos 7 kW en la carga del rehervidor para un adecuado control del sistema. Para el caso de la perturbación negativa de alimentación de agua, una pequeña perturbación es observada a las 4 h de operación, la cual es controlada sin problemas por el controlador.

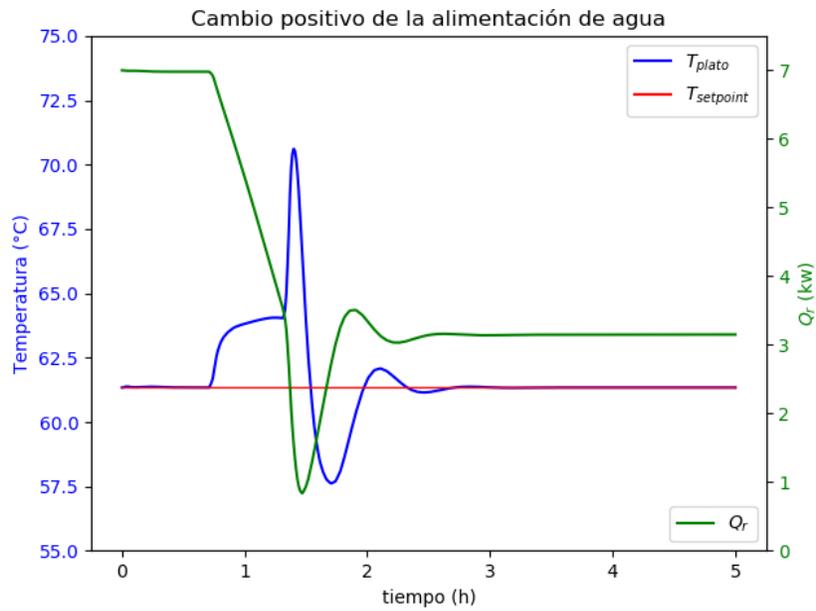


Figura 4.16: Simulación dinámica con un cambio positivo de la alimentación de agua a reflujos total.

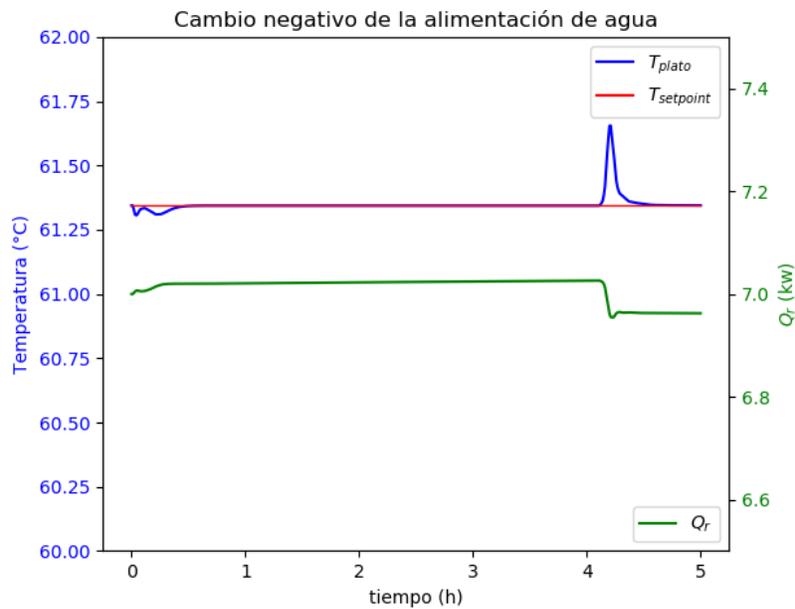


Figura 4.17: Simulación dinámica con un cambio negativo de la alimentación de agua a reflujos total.

Posteriormente se realizan cambios en el flujo de alimentación de agua mientras se lleva a cabo la simulación dinámica, de forma que se simulen perturbaciones en tiempo real durante la operación de la DWC. En la Figura 4.18 se presentan las perturbaciones realizadas sobre el flujo de alimentación de agua. En la Figura 4.19 se observa que para todas los cambios realizados, el controlador fue capaz de mantener la temperatura de plato establecida y de la misma forma mantener la estabilidad del sistema. En la Figura 4.20 se muestra el seguimiento de la conversión de MF durante la simulación dinámica; se observa que durante la operación de la DWC, por efecto del controlador se logró mantener un valor casi constante de la conversión de MF. De forma que se comprueba que se puede mantener controlada la conversión de MF cuando existen perturbaciones en el flujo de alimentación de agua durante la operación de la DWC.

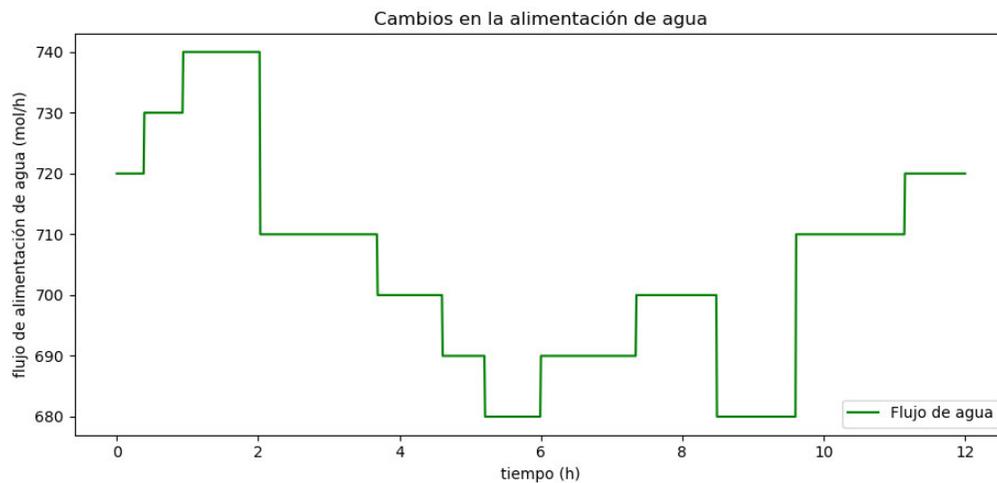


Figura 4.18: Cambios de la alimentación de agua a reflujo total.

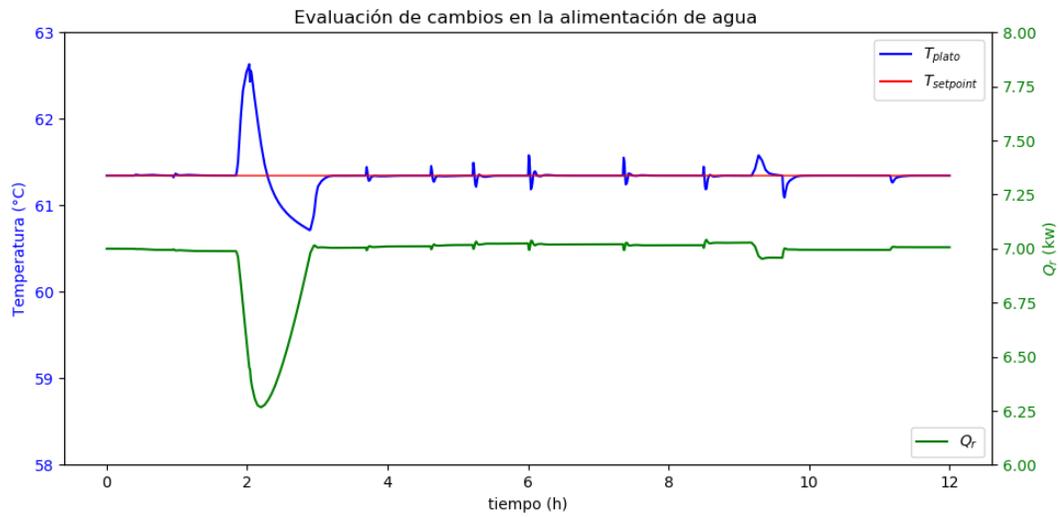


Figura 4.19: Simulación dinámica con cambios en la alimentación de agua a reflujó total.

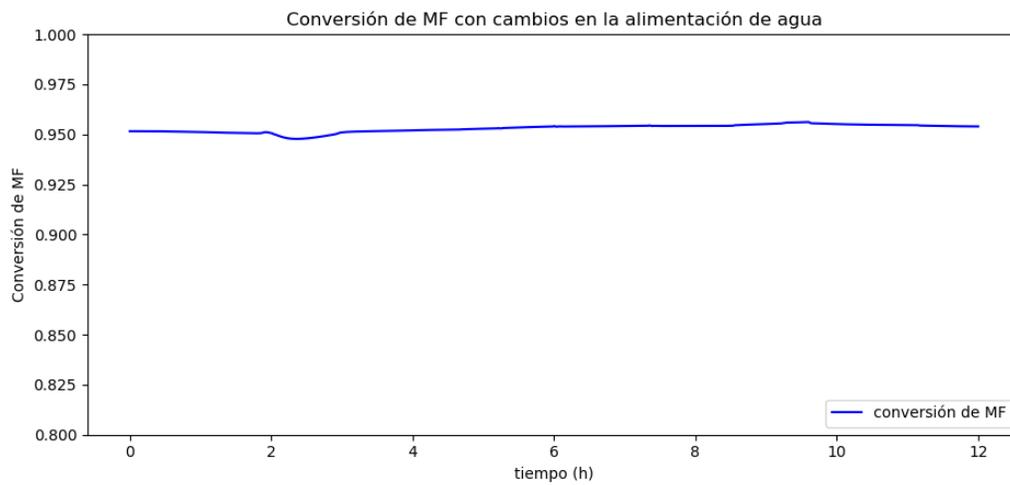


Figura 4.20: Conversión de MF con cambios en la alimentación de agua a reflujó total.

Pruebas de control. Cambio del flujo de alimentación de metil-formato

Se realizan las mismas pruebas con cambios en la alimentación de MF que las realizadas con el agua para comprobar que el controlador PI realice un adecuado control regulatorio cuando hay perturbaciones en la alimentación de MF. En las Figuras 4.21 y 4.22 se presentan las simulaciones dinámicas cuando se realiza un cambio del 8% de forma positiva y negativa en la alimentación de MF, respectivamente. Es posible observar en estas figuras que un adecuado control se realiza para ambos casos. Posteriormente, se realiza la simulación dinámica de la DWC con cambios en la alimentación de MF a tiempo real. En la Figura 4.23 se presenta los cambios realizados a la alimentación de MF, en la Figura 4.24 se grafica los resultados de la simulación del controlador y en la Figura 4.25, el seguimiento de la conversión de MF durante la operación. Se observa que para perturbaciones de la alimentación de MF el controlador es capaz de mantener la temperatura en el valor deseado; además, al igual que el caso anterior, se logra mantener en un valor casi constante la conversión de MF. De esta manera, se comprueba que un adecuado control sobre la conversión de MF puede llevarse a cabo cuando existen perturbaciones tanto en la alimentación de agua como de MF.

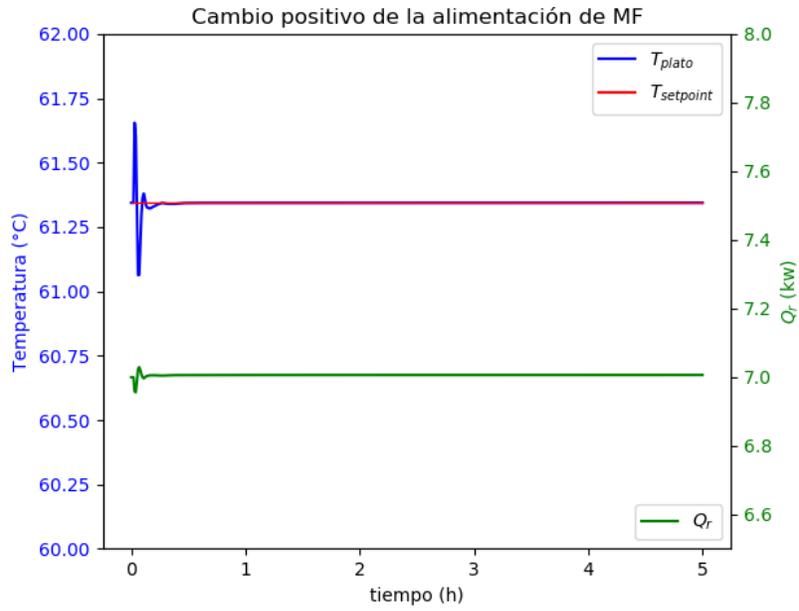


Figura 4.21: Simulación dinámica con un cambio positivo de la alimentación de MF a reflujo total.

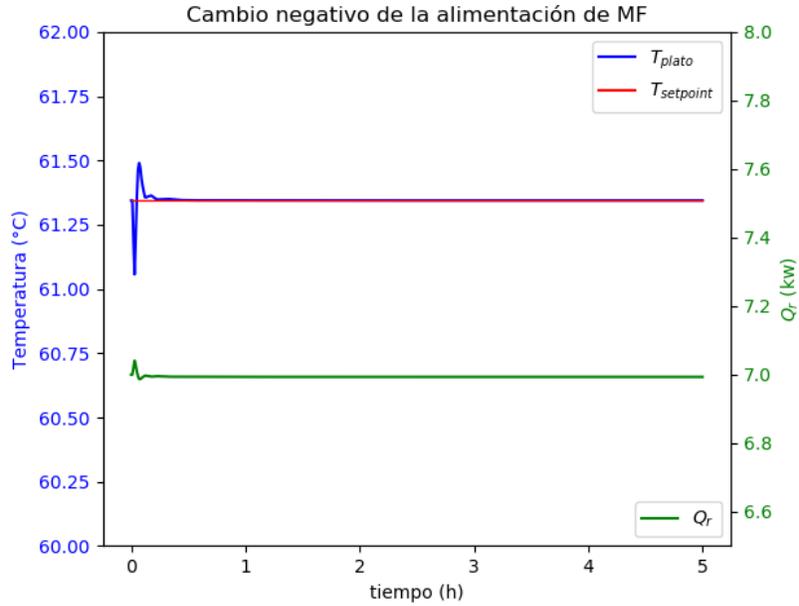


Figura 4.22: Simulación dinámica con un cambio negativo de la alimentación de MF a reflujo total.

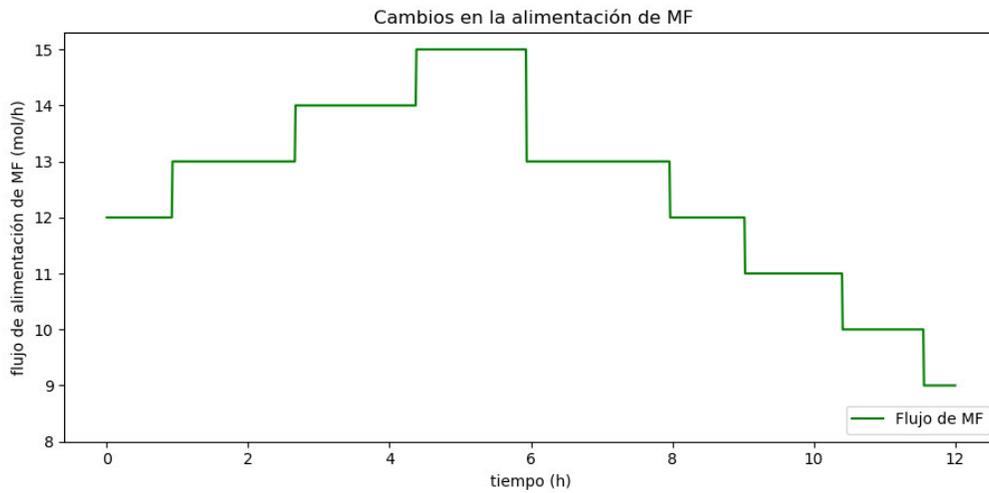


Figura 4.23: Cambios de la alimentación de MF a reflujo total.

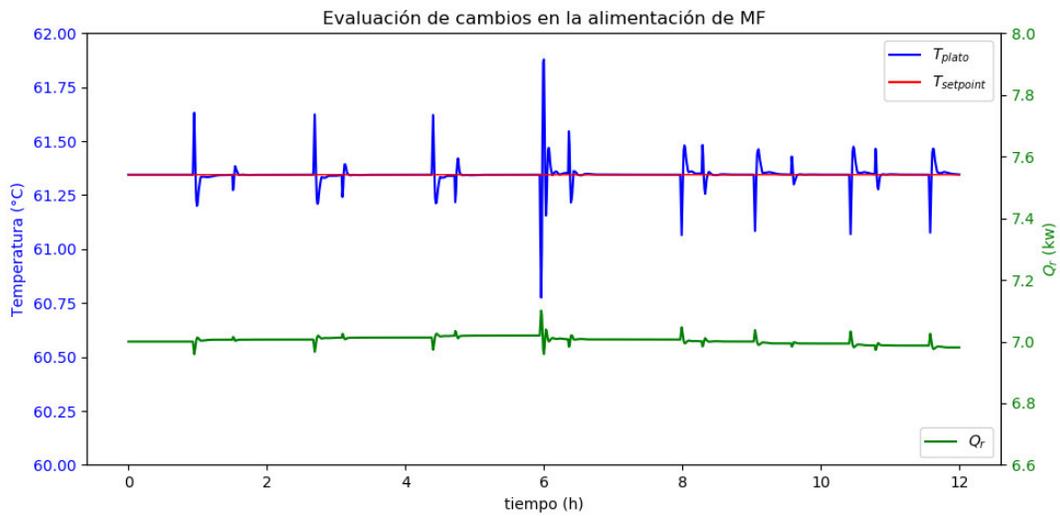


Figura 4.24: Simulación dinámica con cambios en la alimentación de MF a reflujo total.

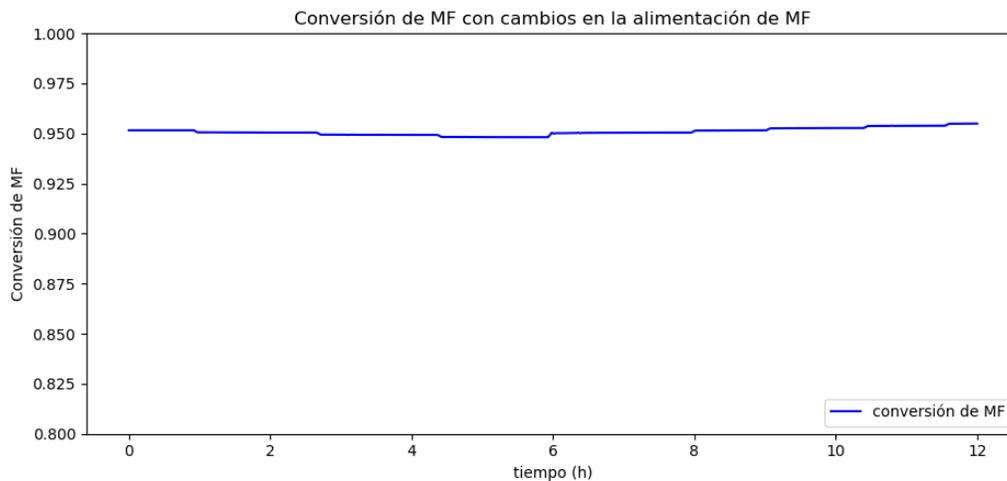


Figura 4.25: Conversión de MF con cambios en la alimentación de MF a reflujo total.

Derivado de las pruebas de control realizadas a la operación de reflujo total, se determina que es posible un control adecuado de la DWC sobre la temperatura del plato 10 y en consecuencia, sobre la conversión de MF cuando existen perturbaciones en durante la operación del sistema; mediante la instalación de un controlador PI con Q_r como variable manipulable.

4.3.2. Operación con destilado

Se determina realizar el estudio dinámico de operación con destilado, bajo las siguientes condiciones: 2 corrientes de alimentación, relación 60:1 de agua/MF en alimentación de reactivos y RR de 7.5; ya que con estas condiciones de operación se obtiene la conversión más alta de MF, con la mínima cantidad de carga térmica en el rehervidor (5 kW) necesaria para un adecuado control de la operación de la DWC con destilado, según lo descubierto y presentado en las siguientes secciones.

El esquema de control (ver Figura 4.26) consiste en: los controladores para presión y nivel del rehervidor de la columna, descritos en la Sección 3.2.3; además de los 2 controladores PI para el control de la temperatura de 2 platos de la columna; de acuerdo

con los resultados del análisis de sensibilidad de la Sección 4.2.1, estos son:

- Controlador PI-1: Controla la temperatura del plato 2 manipulando el flujo másico de reflujo de la DWC, de acuerdo a las variables manipulables que se pueden establecer en el software Aspen Dynamics®.
- Controlador PI-2: Controla la temperatura del plato 9 manipulando la Q_r del rehervidor.

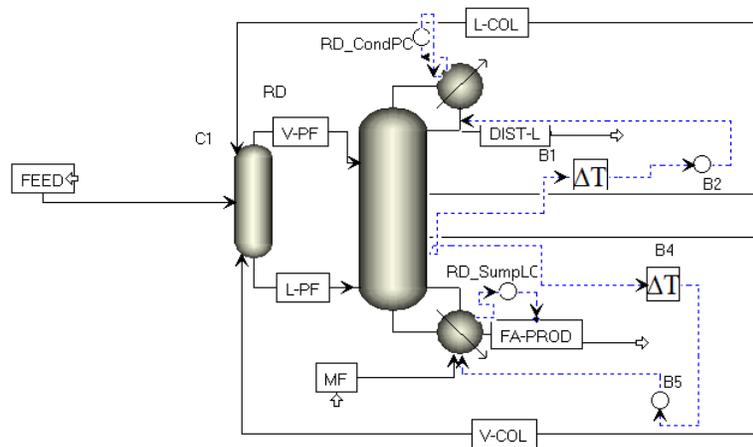


Figura 4.26: Esquema de control al operar con destilado.

Sintonización de los controladores

Para realizar la sintonización de ambos controladores se siguió el procedimiento indicado en la Figura 4.27. Primeramente se realizó una sintonización individual de cada uno de los controladores PI para tener valores iniciales de los parámetros de control. Posteriormente, se realizó una sintonización en conjunto de los controladores con una simulación dinámica de ambos al mismo tiempo; de esta forma se realizó una búsqueda exhaustiva de los valores de K_c y τ_i de cada controlador que permitieran que la acción de control de cada uno no desestabilizara el sistema, al actuar los PI al mismo tiempo. Los mejores valores de los parámetros de control fueron:

- Controlador PI-1: K_c de 2 y τ_i de 3 min, con acción de control directa. En la Figura 4.28a se observa cómo es configurado este controlador en Aspen Dynamics®.
- Controlador PI-2: K_c de 10 y τ_i de 3 min, con acción de control inversa. Su configuración en Aspen Dynamics® se presenta en la Figura 4.28b.

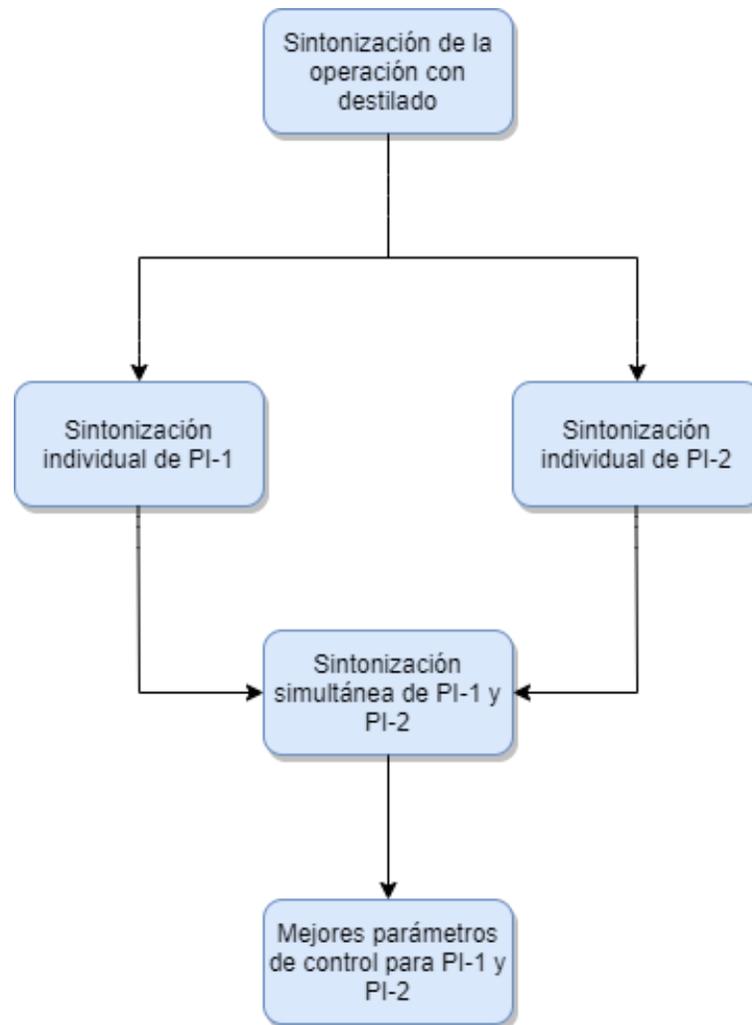
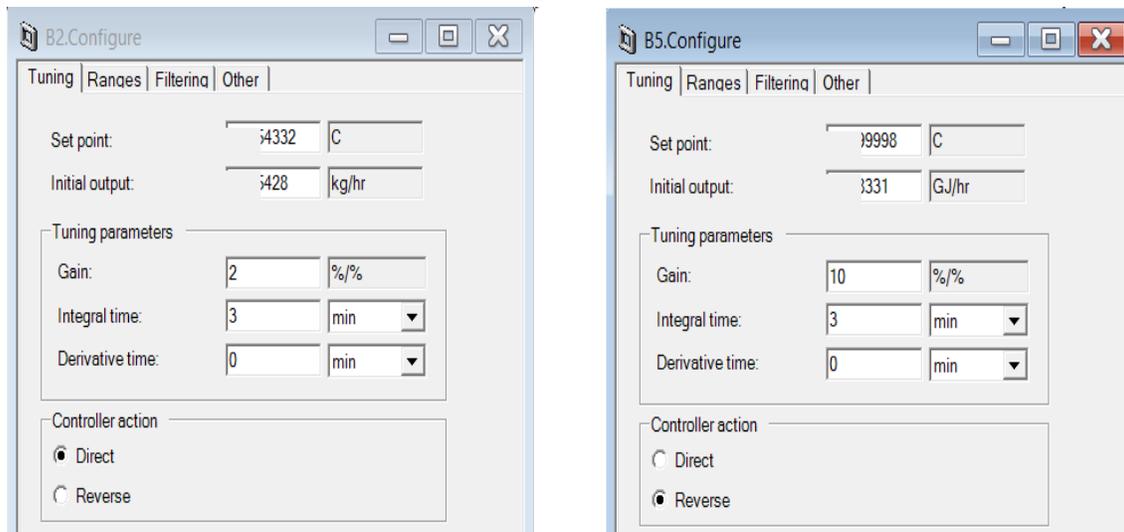


Figura 4.27: Procedimiento para la sintonización simultánea de los controladores PI-1 y PI-2.



(a) Controlador PI-1

(b) Controlador PI-2

Figura 4.28: Configuración de los controladores PI en Aspen Dynamics® al operar con flujo de destilado.

Pruebas de Control. Cambios en el set point del controlador PI-1

Se realizan las mismas pruebas de control que las realizadas para el caso de reflujo total. Se evalúan cambios de *set point* en cada uno de los controladores para verificar que la actuación de ambos PI, al mismo tiempo, durante la simulación dinámica; no causen inestabilidad en la operación de la DWC por su acción de control.

Se realiza un cambio positivo y negativo del 5% al valor del *set point* del controlador PI-1; los resultados de la simulación dinámica para el controlador PI-1 y para el controlador PI-2 se presentan simultáneamente en las Figuras 4.29 y 4.30; para el cambio positivo y negativo, respectivamente. Se observa que tanto para el cambio negativo y positivo del *set point*; el controlador PI-1 logra alcanzar el nuevo valor de temperatura del plato 2 deseado, sin perturbación alguna en el desempeño del controlador PI-2.

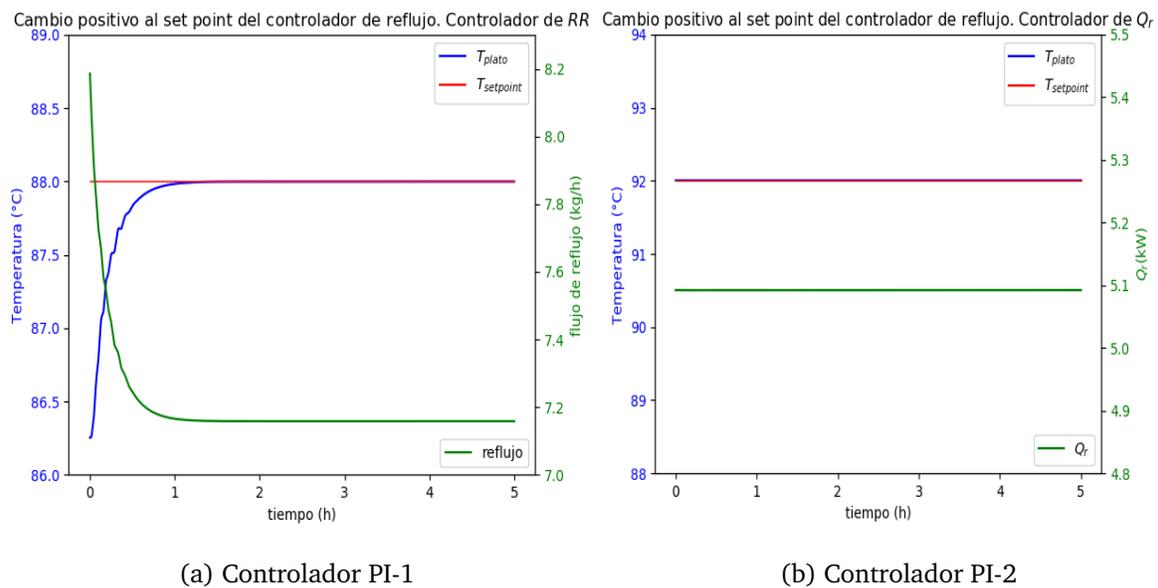


Figura 4.29: Resultado de la simulación dinámica con un cambio positivo en el set point del controlador PI-1, con flujo de destilado.

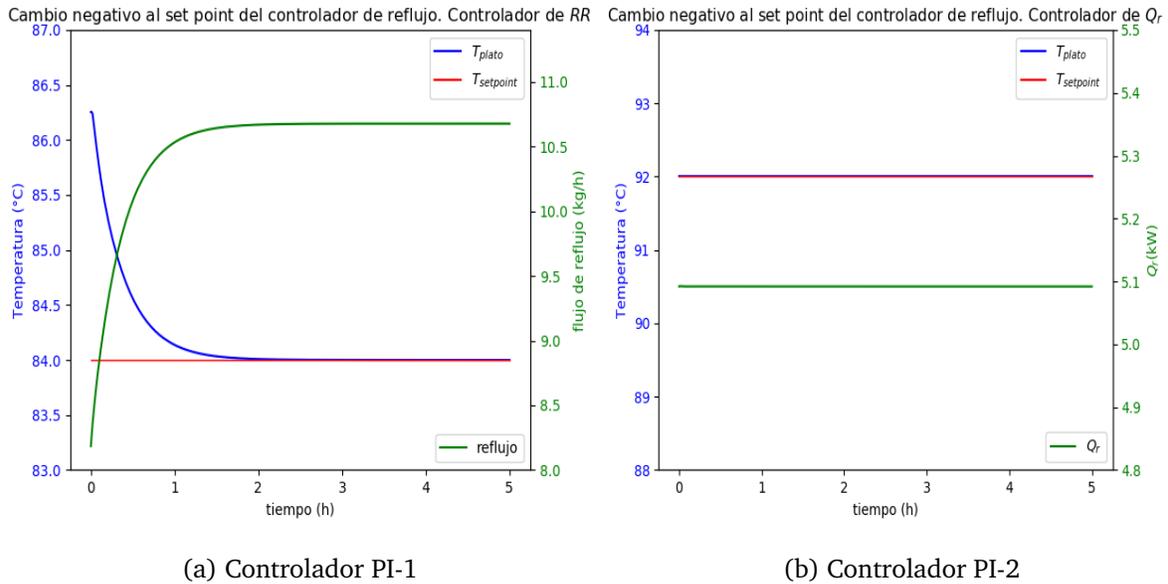
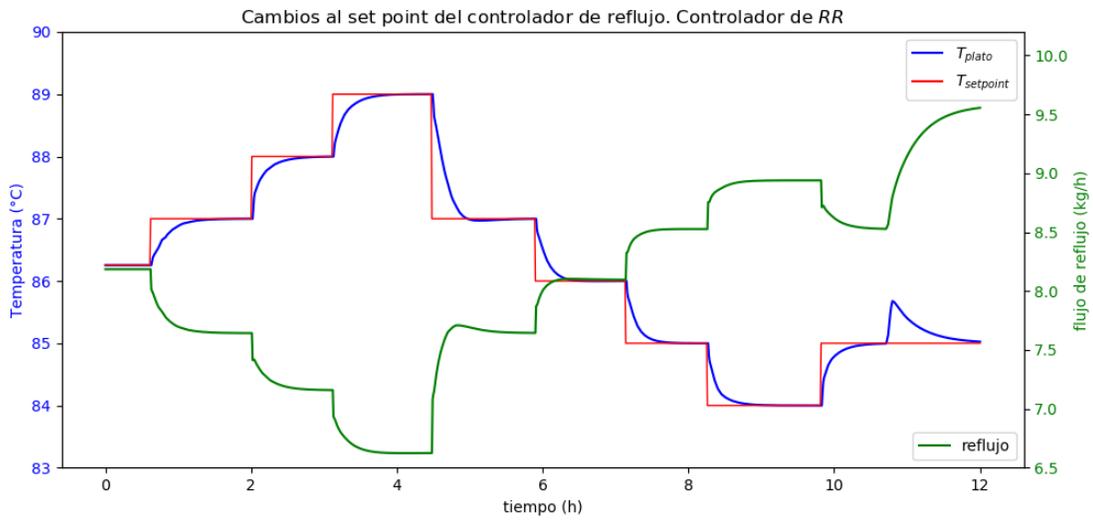
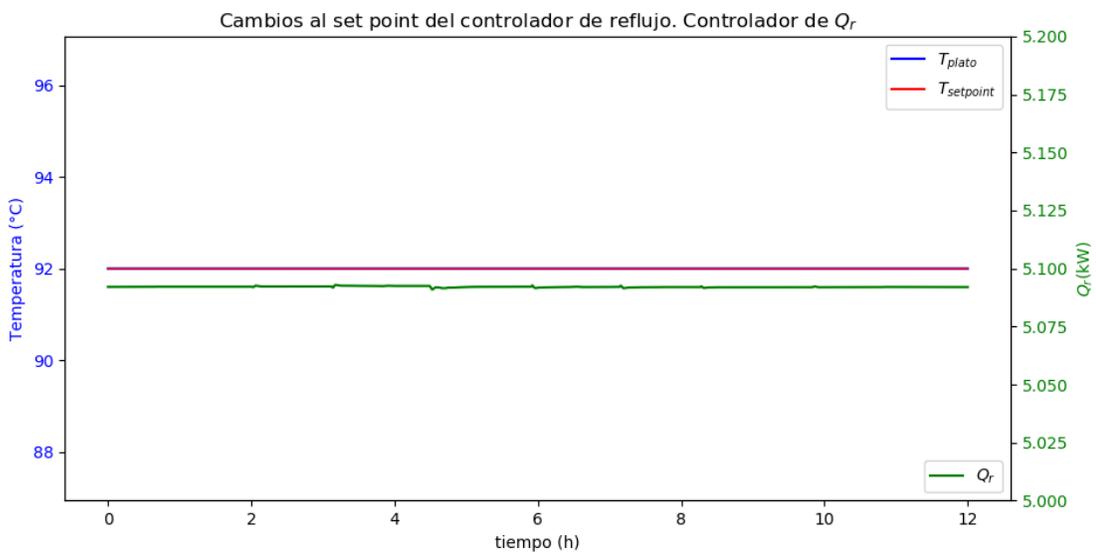


Figura 4.30: Resultado de la simulación dinámica con un cambio negativo en el set point del controlador PI-1, con flujo de destilado.

Se realiza la simulación dinámica con cambios constantes en el *set point* del controlador PI-1, con el objetivo de simular perturbaciones a tiempo real durante la operación de la DWC. Los resultados para ambos controladores se presentan en las gráficas de la Figura 4.31, se observa que el controlador PI-1 es capaz de lograr todas las temperaturas requeridas con el cambio de *set point* sin tener perturbación alguna en el desempeño del PI-2.



(a) Controlador PI-1



(b) Controlador PI-2

Figura 4.31: Resultado de la simulación dinámica con cambios en el set point del controlador PI-1, con flujo de destilado.

Pruebas de Control. Cambios en el set point del controlador PI-2

Se realizan las mismas pruebas para el cambio de *set point* del controlador PI-2 efectuadas en la sección anterior para el otro controlador. En la Figura 4.32 se presentan los resultados de la simulación dinámica con un cambio positivo de la temperatura requerida del plato 9, y en la Figura 4.33 cuando se realiza el cambio negativo de la temperatura del mismo plato. Finalmente, se presentan los resultados con cambios de *set point* a tiempo real en la Figura 4.34. En todos los casos se observa que el controlador PI-2 logra alcanzar sin problema los nuevos valores de temperatura del plato 9 requeridos. Se observa que la acción de control del PI-2 provoca pequeñas perturbaciones en la temperatura del plato 2; sin embargo, el controlador PI-1 es capaz de realizar un buen control regulatorio sobre el plato, regresando la temperatura del plato 2 al *set point* asignado.

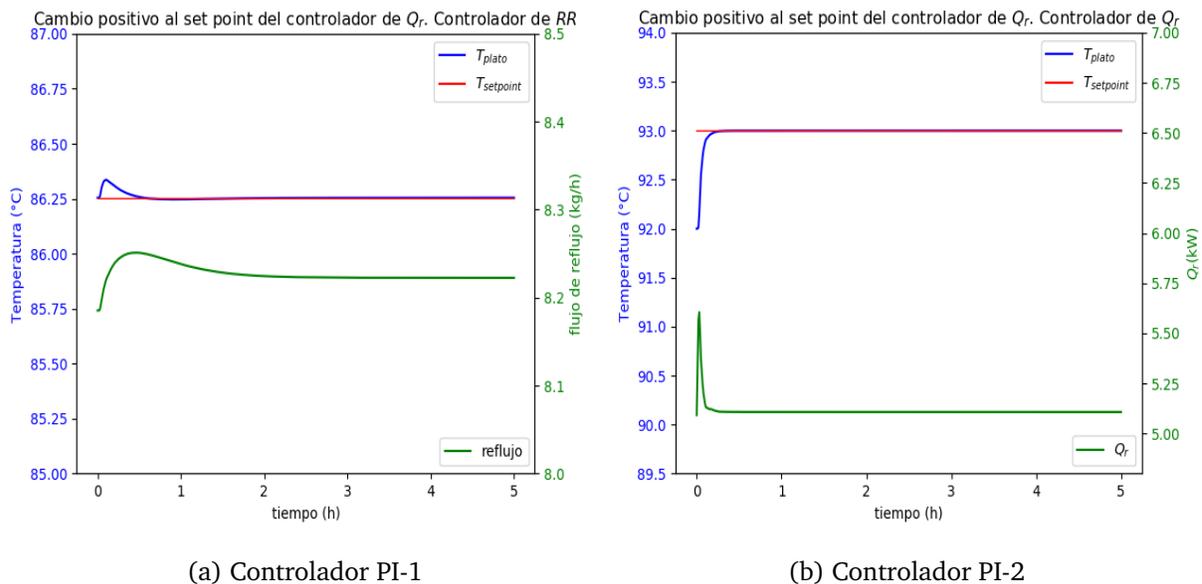
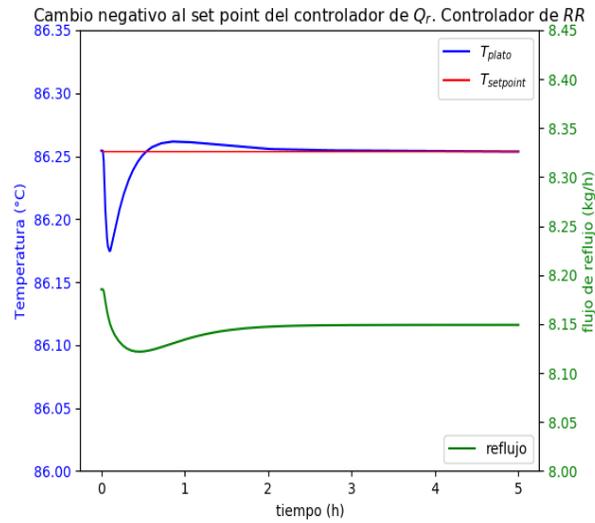
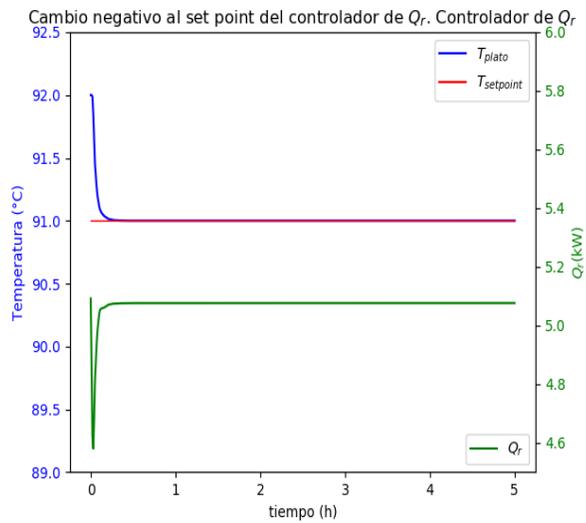


Figura 4.32: Resultado de la simulación dinámica con un cambio positivo en el set point del controlador PI-2, con flujo de destilado.

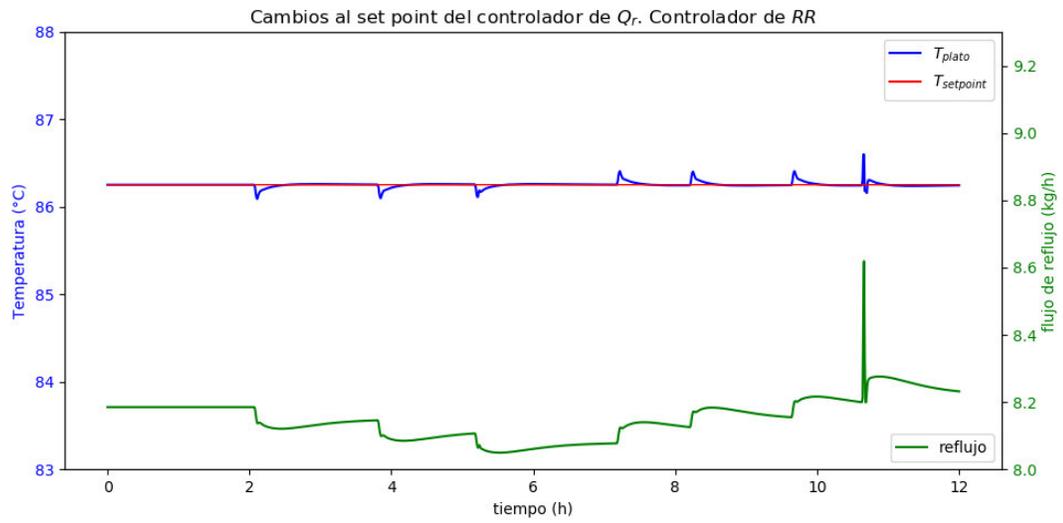


(a) Controlador PI-1

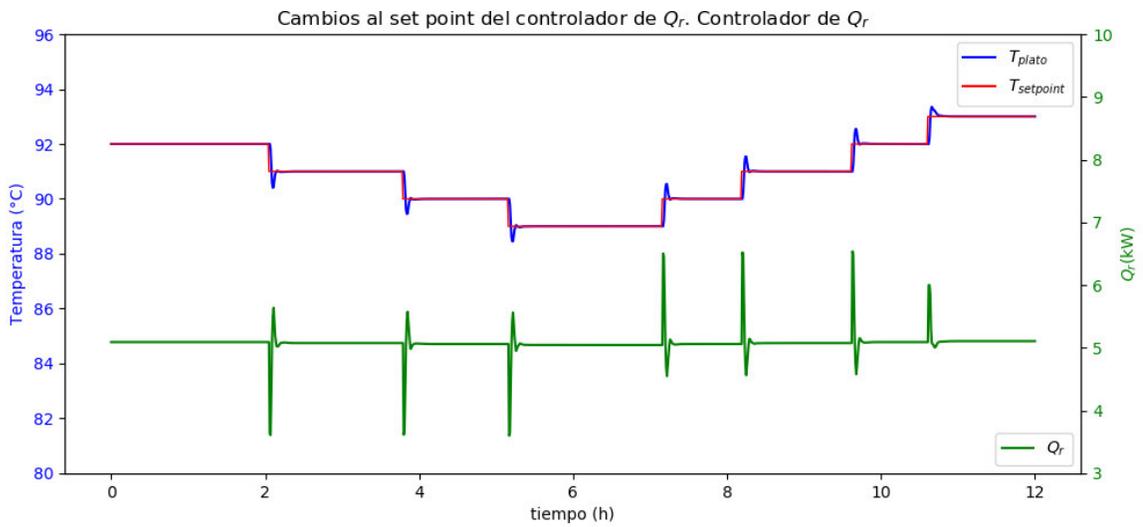


(b) Controlador PI-2

Figura 4.33: Resultado de la simulación dinámica con un cambio negativo en el set point del controlador PI-2, con flujo de destilado.



(a) Controlador PI-1



(b) Controlador PI-2

Figura 4.34: Resultado de la simulación dinámica con cambios en el set point del controlador PI-2, con flujo de destilado.

Pruebas de control. Cambio en el flujo de alimentación de agua

Se prueba la capacidad regulatoria de ambos controladores PI cuando se aplican cambios positivos y negativos del 5% en la alimentación de agua. En la Figura 4.35 se presentan los resultados de la simulación dinámica cuando una perturbación positiva se lleva a cabo, en la Figura 4.36 se presentan los resultados de la perturbación negativa. En ambos casos, tanto el controlador PI-1, como el controlador PI-2, logran mantener el *set point* de la temperatura del plato que controlan, como se puede observar en la figuras mencionadas.

Posteriormente, se realiza la simulación dinámica con cambios en la alimentación de agua a tiempo real, como se muestra en la Figura 4.37, para la simulación de una operación con perturbaciones. En las Figura 4.38 y 4.39 se presenta el desempeño de PI-1 y PI-2, respectivamente; en donde, se observa que ambos controladores cumplen con mantener el *set point* asignado para cada uno. En la Figura 4.40 se presenta el seguimiento de la conversión de MF y la fracción masa del ácido fórmico (FA) durante toda la operación; en ambos casos, se observa una variación mínima de sus valores, por lo que se determina que se puede realizar un adecuado control sobre la conversión de MF, con la acción reguladora de los 2 controladores PI sobre la temperaturas del plato 2 y 9 para perturbaciones del flujo de alimentación de agua. En particular, se observa que la acción regulatoria sobre la conversión de MF es mejor que sobre la fracción masa de FA; ya que cuando una perturbación sucede, se regresa al valor original de la conversión con mayor facilidad, según se observa en la misma Figura 4.40.

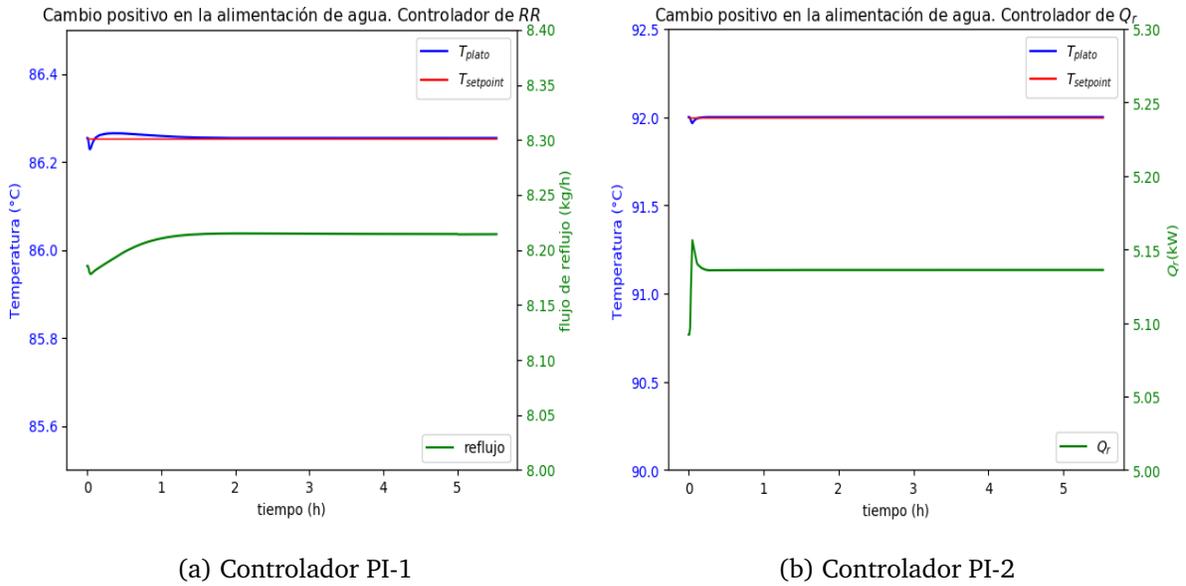


Figura 4.35: Resultado de la simulación dinámica con un cambio positivo en la alimentación de agua, con flujo de destilado.

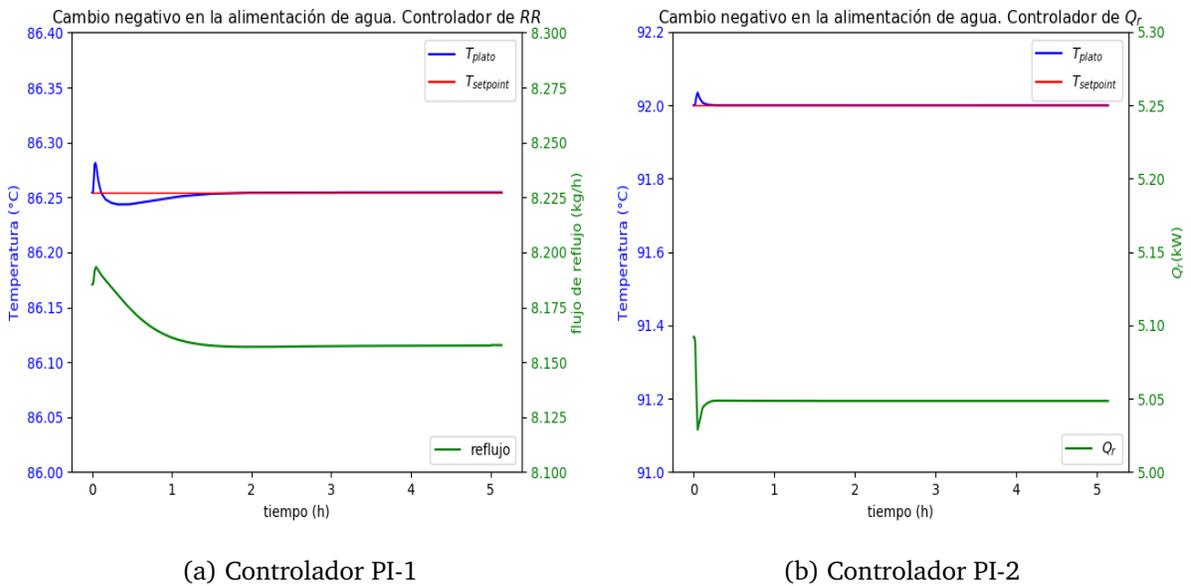


Figura 4.36: Resultado de la simulación dinámica con un cambio negativo en la alimentación de agua, con flujo de destilado.

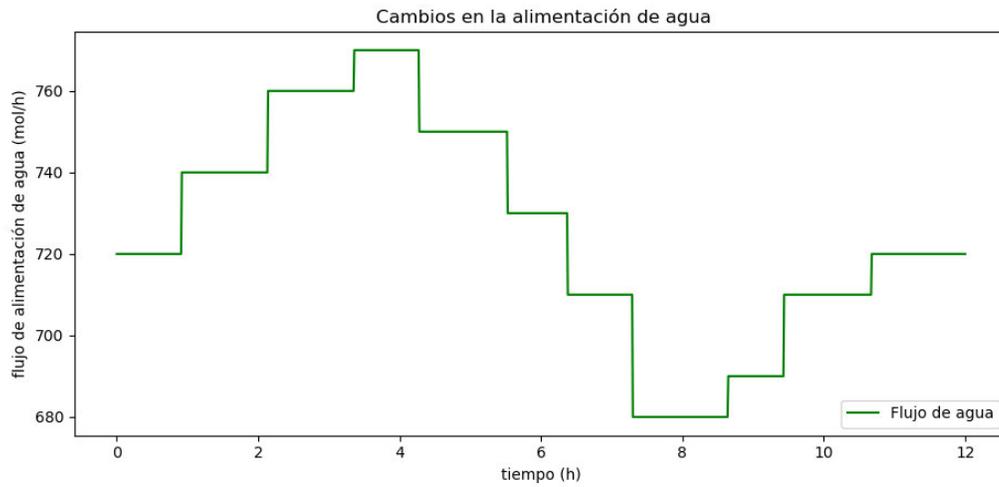


Figura 4.37: Cambios de la alimentación de agua operando con destilado.

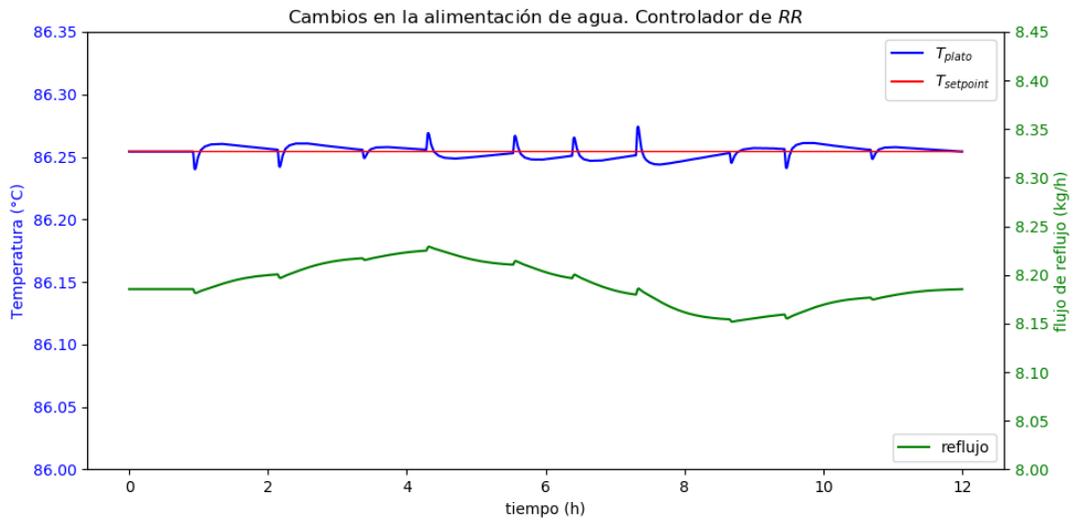


Figura 4.38: Operación de PI-1 con cambios en el flujo de la alimentación de agua, con flujo de destilado.

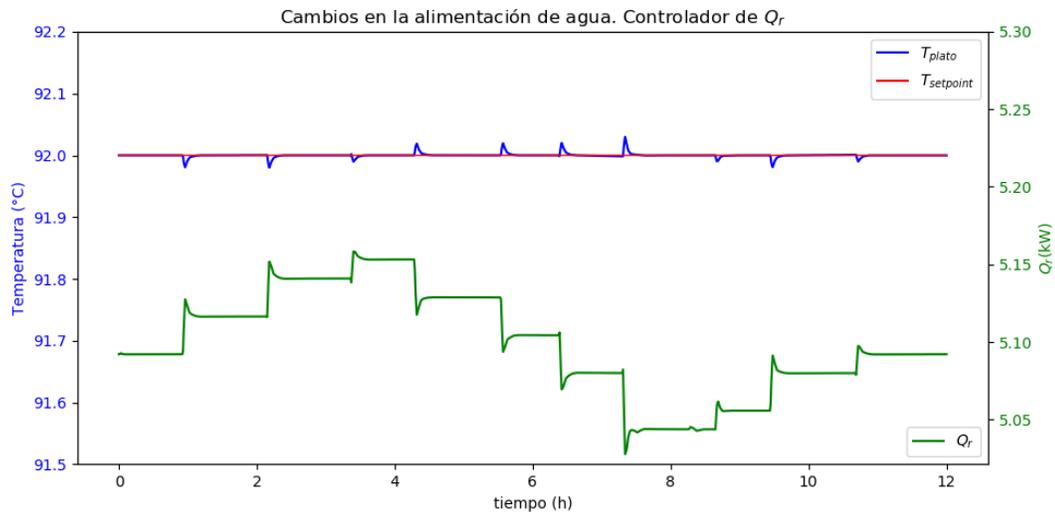


Figura 4.39: Operación de PI-2 con cambios en el flujo de la alimentación de agua, con flujo de destilado.

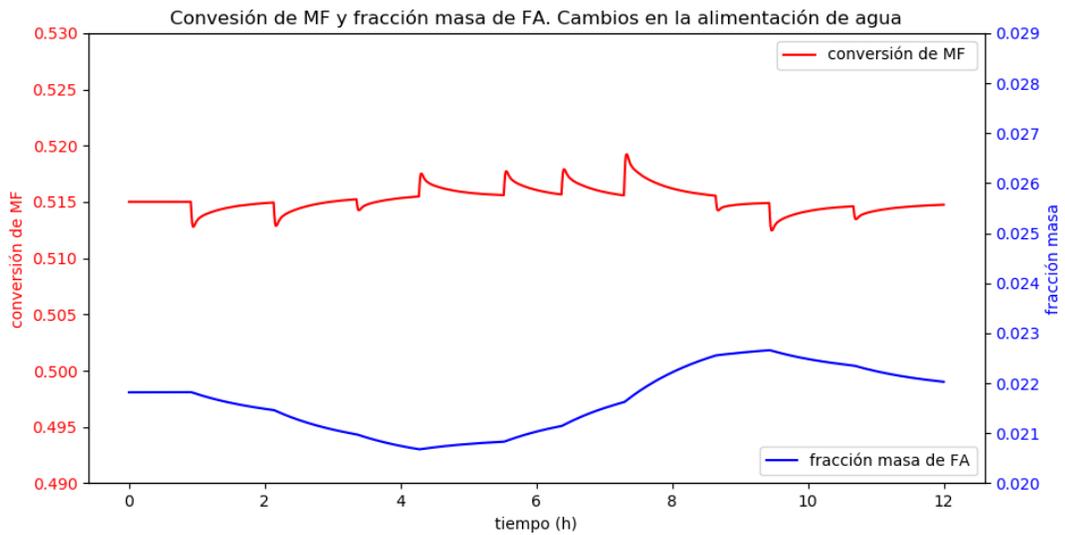


Figura 4.40: Conversión de MF y fracción masa de FA con cambios en el flujo de la alimentación de agua, con flujo de destilado.

Pruebas de control. Cambios en el flujo de alimentación de MF

Se realizan las mismas pruebas para la alimentación de MF que las realizadas para la alimentación de agua. En la Figura 4.41 se muestra el desempeño de ambos controladores PI para un cambio positivo del 8% en el flujo de alimentación del reactivo y en la Figura 4.42 para un cambio negativo del 8% de la alimentación de MF. Se observa que para todos los casos, los dos controladores PI son capaces de mantener la temperatura de sus respectivos platos.

En la Figura 4.43 se muestran las variaciones en el flujo de alimentación de MF realizadas durante la simulación dinámica, con el objetivo de simular perturbaciones en la operación a tiempo real de la DWC. En la Figura 4.44 se presenta el desempeño del controlador PI-1, y en la Figura 4.45 el correspondiente al controlador PI-2. En ambos casos se observa que los controladores PI son capaces de mantener la temperatura de sus respectivos platos, demostrando que un buen control se puede llevar a cabo en la operación de la columna. El seguimiento de la conversión de MF y fracción masa de FA se presenta en la Figura 4.46; en donde se observa que por la acción conjunta de ambos controladores, es posible mantener la conversión de la MF y la fracción masa de FA en un valor relativamente constante; demostrando que un control adecuado sobre la conversión del reactivo puede llevarse a cabo con el control de la temperatura de los platos 2 y 9, cuando existen perturbación en la alimentación de MF durante la operación de la DWC.

Se determina en esta sección que un buen control se puede llevar a cabo sobre las temperaturas del plato 2 y 9, y derivado de esto, un adecuado control sobre la conversión de MF y la fracción masa del producto deseado. Esto mediante la implementación de 2 controladores PI que regulen la Q_r y la RR de la DWC.

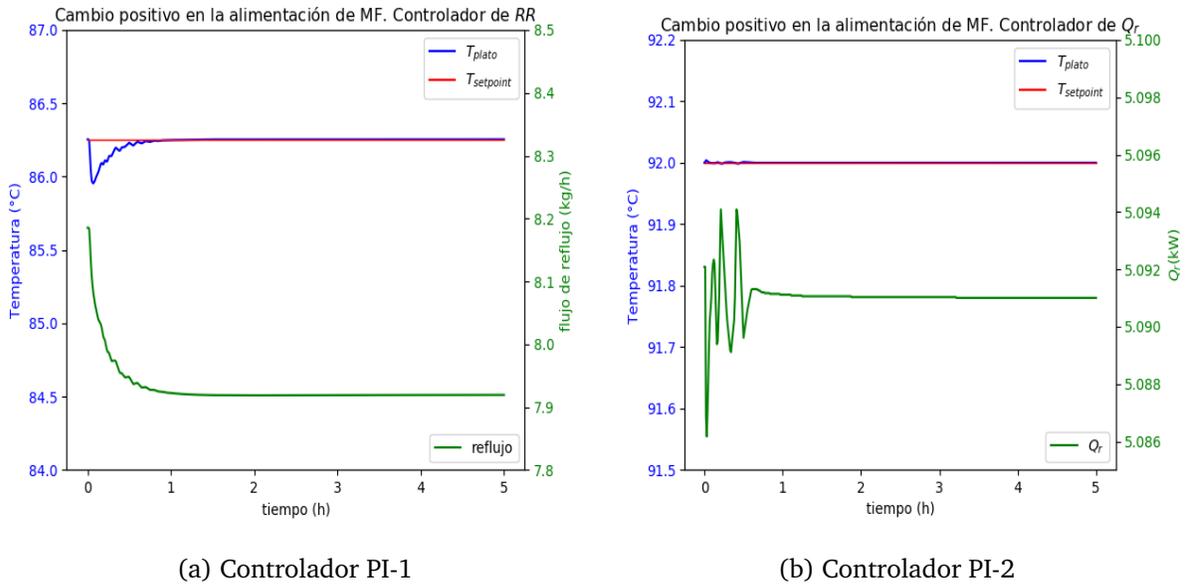


Figura 4.41: Resultado de la simulación dinámica con un cambio positivo en la alimentación de MF, con flujo de destilado.

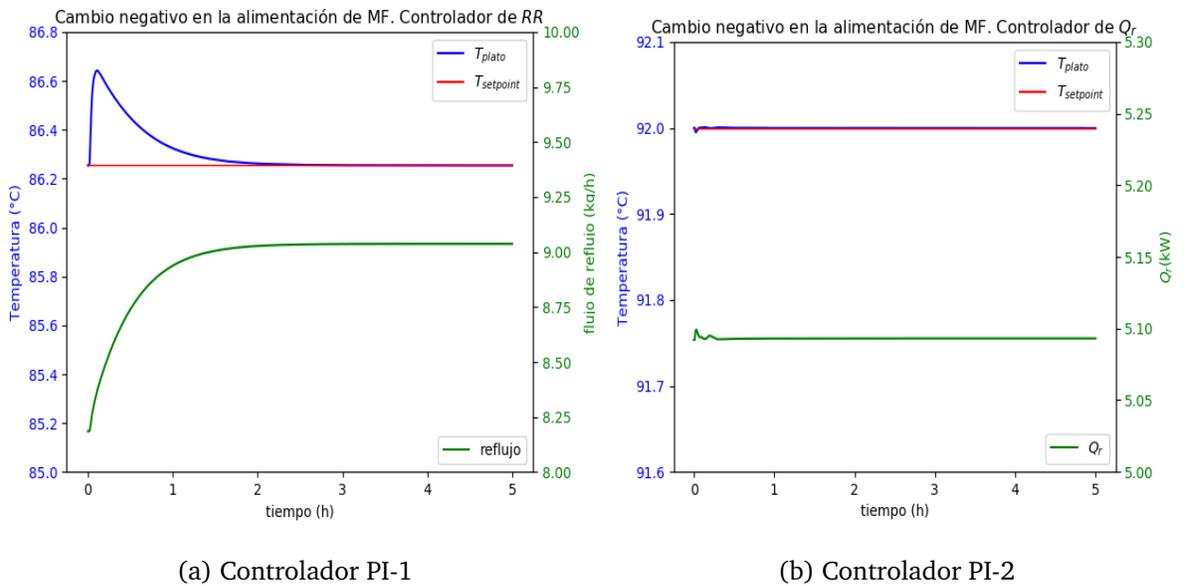


Figura 4.42: Resultado de la simulación dinámica con un cambio negativo en la alimentación de MF, con flujo de destilado.

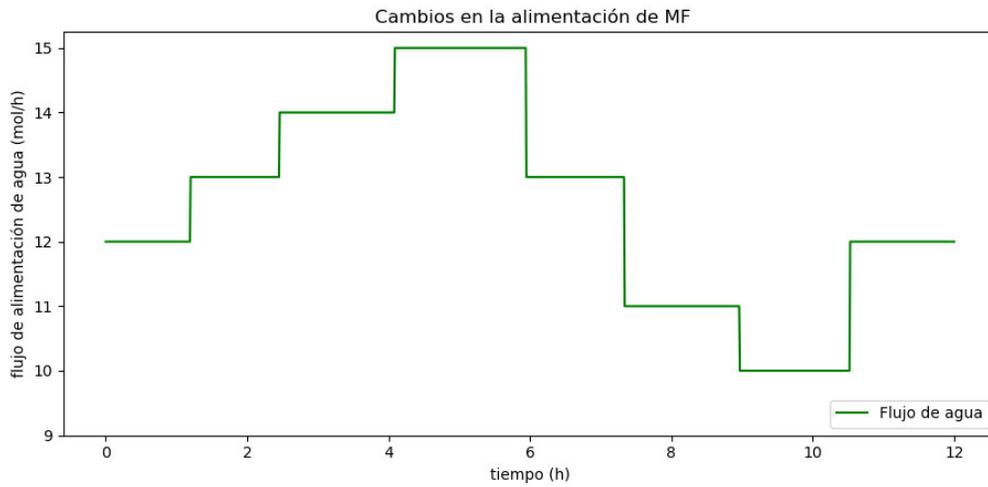


Figura 4.43: Cambios de la alimentación de agua operando con destilado.

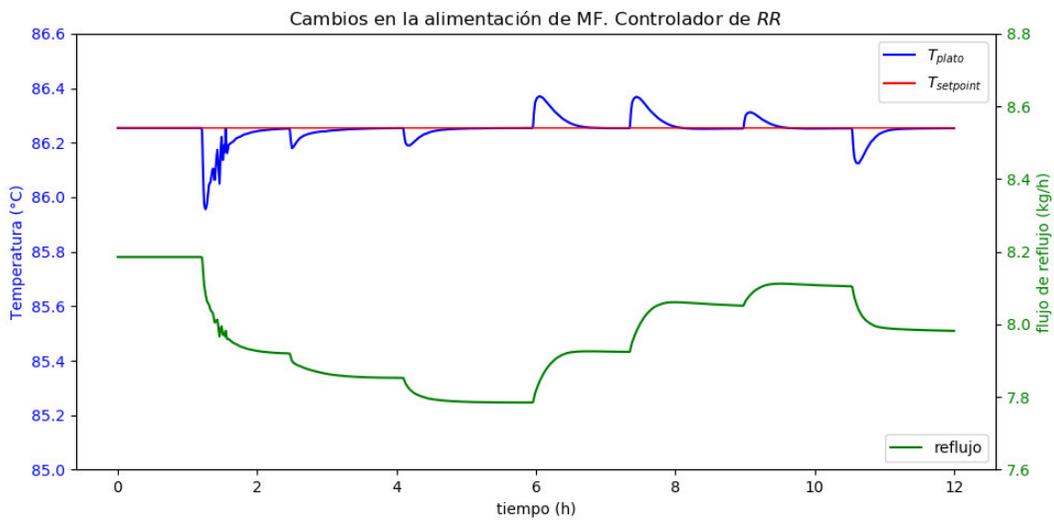


Figura 4.44: Operación de PI-1 con cambios en el flujo de la alimentación de MF, con flujo de destilado.

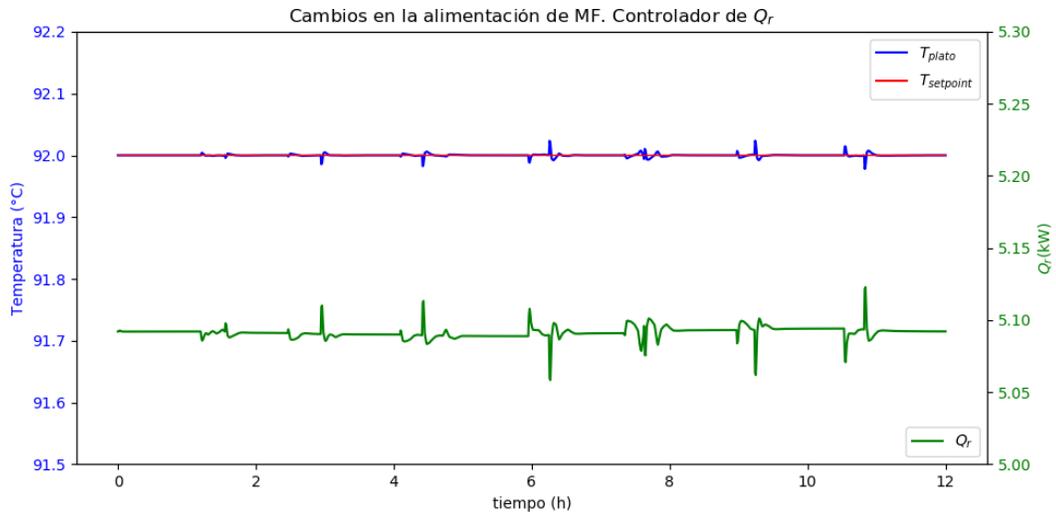


Figura 4.45: Operación de PI-2 con cambios en el flujo de la alimentación de MF, con flujo de destilado.

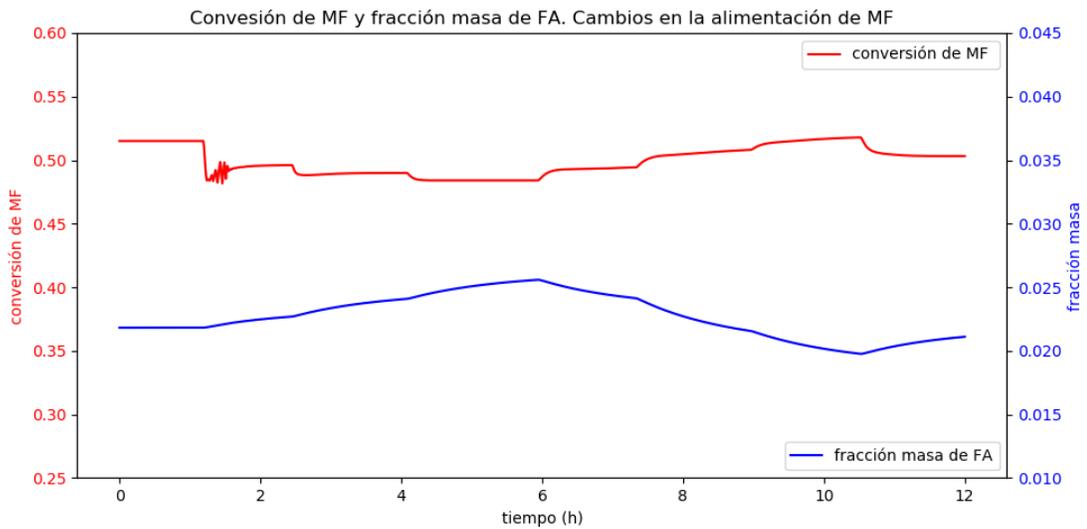


Figura 4.46: Conversión de MF y fracción masa de FA con cambios en el flujo de la alimentación de MF, con flujo de destilado.

4.4. Resumen de resultados

Se determinó que la forma de operación que logra la mayor conversión de metilformato (95%) y que aún presenta buena controlabilidad es: operación a reflujo total, con la corriente de alimentación de agua en el plato 2 del prefraccionador y la alimentación de MF directo al rehervidor, con una relación molar de 60:1 de agua/MF de los reactivos y con una carga térmica 7 kW en el rehervidor. El control es posible con un controlador PI que controle la temperatura del plato 10. Con K_c de 1 y τ_i de 3 min

Para la operación con destilado se determina que la forma de operación que logra la mejor conversión de MF y que tiene una buena controlabilidad para perturbaciones de $\pm 5\%$ en las variables de entrada, sobre la conversión de MF (51.5%) y fracción masa de FA (0.0215) es: operación con dos corrientes de alimentación, relación de reflujo de 7.5 y 5 kW de carga térmica en el rehervidor. El control de operar con destilado se logra mediante la implementación, en conjunto, de los controladores de presión y nivel de líquido en el rehervidor, con dos controladores PI para el control de temperatura de platos. Con K_c de 2 y τ_i de 3 min para PI-1; y para PI-2 un K_c de 10 y τ_i de 3 min.

En ambos casos se realizó seguimiento al flujo interno líquido del plato 4 y la relación de reflujo, de forma que estos no superaran los valores máximo permitidos establecidos en la Sección 3.1.1. En todo momento estos parámetros estuvieron dentro del rango permitido como se observa en las figuras del Apéndice F.

Capítulo 5

Conclusiones

Con la realización de las simulaciones en estado estacionario y dinámico se encontró que es posible llevar a cabo la reacción de hidrólisis de metil-formato para obtener ácido fórmico en la DWC construida en el laboratorio, encontrándose que operar a reflujo total garantiza las conversiones más altas en comparación a la operación con destilado bajo cualquier esquema de operación. Además se observa que es posible controlar la conversión de MF durante la operación utilizando de la DWC cuando hay perturbaciones de $\pm 5\%$ en los flujos de alimentación de los reactivos, implementando 1 o 2 controladores PI, según sea la forma de operar.

Al realizar las simulaciones se encontró que es importante la influencia del flujo de interconexión de líquido (la corriente de líquido que el tanque colector distribuye a la columna prefraccionadora) sobre la conversión de MF. Para la operación con dos corrientes de alimentación; operar con un flujo molar de interconexión líquido del 75% al 80% del flujo de interconexión de vapor, da como resultado las conversiones más altas de MF. Para el caso de las operaciones con una sola corriente de alimentación, tener valores similares de interconexión líquido y vapor da lugar a las conversiones más altas de MF. Además, es importante seleccionar el flujo molar de fondo adecuado para operar, ya que su influencia sobre la conversión de MF es notable. Independientemente de la forma de operación de la DWC, un análisis de sensibilidad fue realizado para fijar el valor de flujo de fondo que resultara en la más alta conversión de MF.

El efecto de las perturbaciones es diferente de acuerdo si se opera con destilado o a reflujo total. A reflujo total se observa una mayor influencia sobre el sistema por parte de las perturbaciones de alimentación de agua; por el contrario al operar con flujo de destilado se observa una mayor influencia por parte de las perturbaciones en la alimentación de MF. Esto se debe a que al operar a reflujo total se garantiza la máxima conversión de MF, por lo cual la cantidad de productos se mantiene, por lo que la cantidad de agua afecta en mayor medida a la temperatura de plato, debido a mayores cambios en volumen a calentar por el rehervidor y también en las composiciones de los compuestos. Al variar la alimentación de MF se cambia la relación agua/MF dentro la columna causando un cambio en la conversión de MF, y en consecuencia un mayor cambio en las composiciones y temperatura de plato que el agua.

5.1. Trabajo a futuro y recomendaciones

El paso siguiente al trabajo aquí planteado, es replicar experimentalmente las mejores condiciones de operación encontradas mediante simulación. Se recomienda leer el trabajo realizado por Delgado-Delgado [31], en donde establece los pasos a seguir para llevar a cabo pruebas experimentales en la DWC instalada.

Por el riesgo que representa el manejo del metil-formato, se recomienda como primer paso en el arranque de la DWC, cargar solamente agua en el rehervidor, y después empezar a adicionar el MF y operar sin flujo de fondo hasta alcanzar condiciones estables. También se debe prestar importancia a que el servicio de agua de enfriamiento para el condensador tenga el flujo necesario para realizar su función adecuadamente, en el trabajo de Delgado-Delgado [31], se puede consultar el procedimiento adecuado.

Se recomienda ampliamente, al realizar pruebas experimentales, mantener, en todo momento, la concentración en peso del ácido fórmico por debajo al 40% porque a partir de esta concentración el producto puede causar corrosión en el acero 316L [1]; material con el que se encuentra construido la DWC instalada en la Universidad de Guanajuato.

Referencias

- [1] Hietala, "Formic acid Formic acid," *ICIS Chemical Business*, vol. 1, no. 29, pp. 1–12, 2017.
- [2] J. D. Leonard, "Preparation of Formic acid by hydrolysis of methyl formate." p. 14 pp., 1979.
- [3] F. J. Novita, H. Y. Lee, and M. Lee, "Self-heat recuperative dividing wall column for enhancing the energy efficiency of the reactive distillation process in the formic acid production process," *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 97, pp. 144–152, 2015.
- [4] S. Sharma, D. S. Patle, A. P. Gadhamsetti, S. Pandit, D. Manca, and N. G S, "Intensification and performance assessment of the formic acid production process through a dividing wall reactive distillation column with vapor recompression," *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 123, no. July 2017, pp. 204–213, 2018.
- [5] S. Da Cunha, G. P. Rangaiah, and K. Hidajat, "Design, Optimization, and Retrofit of the Formic Acid Process II: Reactive Distillation and Reactive Dividing-Wall Column Retrofits," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 57, no. 43, pp. 14665–14679, 2018.
- [6] M. Pérez-Fortes, J. C. Schöneberger, A. Boulamanti, G. Harrison, and E. Tzimas, "Formic acid synthesis using CO₂ as raw material: Techno-economic and environ-

- mental evaluation and market potential,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 37, pp. 16 444–16 462, 2016.
- [7] “Formic Acid Market by Types (Grades of 85%, 94%, 99%, and others) by Application (Agriculture, Leather & Textile, Rubber, Chemical & Pharmaceuticals, & others) & by Geography - Global Trends, Forecasts to 2019,” 2019. [Online]. Available: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/formic-acid-Market-69868960.html>
- [8] D. J. Drury, *Formic Acid*. American Cancer Society, 2000.
- [9] A. Tullo, “Why Chemical Makers Have Their Eyes On Formic Acid.” [Online]. Available: <https://cen.acs.org/articles/93/i48/Chemical-Makers-Eyes-Formic-Acid.html>
- [10] V. H. M. Sifuentes, *Simulación de procesos en Ingeniería Química*. Plaza y Valdés, 2000.
- [11] D. M. Himmelblau and K. B. Bischoff, *Análisis y simulación de procesos*. Editorial Reverte, 1992.
- [12] J. A. Moulijn, A. Stankiewicz, J. Grievink, and A. Gorak, “Process intensification and process system engineering: a friendly symbiosis,” *Computer Aided Chemical Engineering*, vol. 21, no. C, pp. 29–37, 2006.
- [13] S. Cremaschi, *A perspective on process synthesis: Challenges and prospects*. Elsevier, 2014, vol. 34. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63433-7.50005-5>
- [14] M. F. Doherty and M. F. Malone, *Conceptual design of distillation systems*, ser. McGraw-Hill chemical engineering series. McGraw-Hill, 2001, no. v. 1. [Online]. Available: <https://books.google.com.mx/books?id=LHKANAEACAAJ>
- [15] G. Kaibel and H. Schoenmakers, *Process synthesis and design in industrial practice*. Elsevier Masson SAS, 2002, vol. 10, no. C. [Online]. Available: [http://dx.doi.org/10.1016/S1570-7946\(02\)80035-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1570-7946(02)80035-9)

- [16] G. J. Harmsen, "Reactive distillation: The front-runner of industrial process intensification. A full review of commercial applications, research, scale-up, design and operation," *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 46, no. 9 SPEC. ISS., pp. 774–780, 2007.
- [17] T. City, M.-j. Lee, T. City, H.-y. Lee, T. City, and J.-h. Chen, "(12) Patent Application Publication (10) Pub . No . : US 2012 / 0123157 A1," 2012.
- [18] I. J. Halvorsen and S. Skogestad, "Shortcut Analysis of Optimal Operation of Petlyuk Distillation," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 43, no. 14, pp. 3994–3999, jul 2004. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/ie034177o>
- [19] I. Dejanović, L. Matijašević, and Ž. Olujić, "Dividing wall column-A breakthrough towards sustainable distilling," *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 49, no. 6, pp. 559–580, 2010.
- [20] M. I. A. Mutalib and R. Smith, "Operation and Control of Dividing Wall Distillation Columns: Part 1: Degrees of Freedom and Dynamic Simulation," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 76, no. 3, pp. 308–318, 1998. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S026387629871648X>
- [21] A. A. Kiss, "Distillation technology - still young and full of breakthrough opportunities," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 89, no. 4, pp. 479–498, 2014.
- [22] J. Harmsen, "Process intensification in the petrochemicals industry: Drivers and hurdles for commercial implementation," *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 49, no. 1, pp. 70–73, 2010.
- [23] *Steady-State Calculations for Control Structure Selection*. John Wiley & Sons, Ltd, 2013, ch. 6, pp. 127–144. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9781118510193.ch06>

- [24] S. Skogestad, "The Dos and Don'ts of Distillation Column Control," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 85, no. 1 A, pp. 13–23, 2007.
- [25] *Composition Control*. John Wiley & Sons, Ltd, 2012, ch. 2, pp. 70–135. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9781118260050.ch2>
- [26] S. Tututi-Avila, A. Jiménez-Gutiérrez, and J. Hahn, "Analysis of multi-loop control structures of dividing-wall distillation columns using a fundamental model," *Processes*, vol. 2, no. 1, pp. 180–199, 2014.
- [27] M. El-Hendi, "Divided Wall Columns : From conventional PID controller to a new ANFIS-PSO PID NN," *Industrial & engineering Chemistry Research*, pp. 1–160, 2019.
- [28] A. M. Zavala-guzmán, H. Hernández-escoto, S. Hernández, and F. O. Barroso, "Conventional Proportional-Integral Control of an Energy-Saving Dividing Wall Distillation Column with Discrete Measurements The DWDC control system and the tuning problem," pp. 1–17.
- [29] L. Li, L. Sun, D. Yang, W. Zhong, Y. Zhu, and Y. Tian, "Reactive dividing wall column for hydrolysis of methyl acetate: Design and control," *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 24, no. 10, pp. 1360–1368, 2016. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cjche.2016.05.023>
- [30] S. Hernández, R. Sandoval-Vergara, F. O. Barroso-Muñoz, R. Murrieta-Dueñas, H. Hernández-Escoto, J. G. Segovia-Hernández, and V. Rico-Ramirez, "Reactive dividing wall distillation columns: Simulation and implementation in a pilot plant," *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 48, no. 1, pp. 250–258, 2009.
- [31] R. Delgado-Delgado, S. Hernández, F. O. Barroso-Muñoz, J. G. Segovia-Hernández, and A. J. Castro-Montoya, "From simulation studies to experimental tests in a reactive dividing wall distillation column," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 90, no. 7, pp. 855–862, 2012.

- [32] R. Sandoval-Vergara, F. O. Barroso-Muñoz, H. Hernández-Escoto, J. G. Segovia-Hernández, S. Hernández, and V. Rico-Ramírez, "Implementation of a reactive dividing wall distillation column in a pilot plant," *Computer Aided Chemical Engineering*, vol. 25, no. 1997, pp. 229–234, 2008.
- [33] MilliporeSigma, "Methyl-Formate MSDS," pp. 1–11, 2020. [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=MX{&}language=es{&}productNumber=291056{&}brand=SIAL{&}PageToGoToURL=https{&}3A{&}2F{&}2Fwww.sigmaaldrich.com{&}2Fcatalog{&}2Fproduct{&}2Fsial{&}2F291056{&}3Flang{&}3Des>
- [34] H. Z. Kister, *Distillation Design*. McGraw-Hill Education, 1992.
- [35] R. Turton, R. C. Bailie, W. B. Whiting, and J. A. Shaeiwitz, *Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes*, ser. Prentice Hall International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences. Pearson Education, 2008. [Online]. Available: <https://books.google.com.mx/books?id=kWXyhVXztZ8C>
- [36] *Part Introduction*. John Wiley & Sons, Ltd, 2008, p. 239. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9780470377741.part4>
- [37] K. Razzaghi and F. Shahraki, "A Survey for the Selection of Control Structure for Distillation Columns Based on Steady State Controllability Indexes," *Iranian Journal of Chemical Engineering*, vol. 6, no. 2, 2009.
- [38] R. Sinnott, *Chemical Engineering Design: Chemical Engineering Volume 6*, ser. Chemical Engineering Series. Elsevier Science, 2005. [Online]. Available: <https://books.google.com.mx/books?id=DJaxUL3numgC>
- [39] G. Stephanopoulos, *Chemical Process Control: An Introduction to Theory and Practice*, ser. Prentice-Hall international series in the physical and chemical engineering sciences. Prentice-Hall, 1984.

- [40] H. Y. Lee, Y. C. Lee, I. L. Chien, and H. P. Huang, "Design and control of a heat-integrated reactive distillation system for the hydrolysis of methyl acetate," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 49, no. 16, pp. 7398–7411, 2010.
- [41] J. Wang, N. Yu, M. Chen, L. Cong, and L. Sun, "Composition control and temperature inferential control of dividing wall column based on model predictive control and PI strategies," *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 26, no. 5, pp. 1087–1101, 2018.
- [42] W. L. Luyben, *Distillation Design and Control Using Aspen Simulation*. Wiley, 2013.
- [43] J. A. Sánchez, *Instrumentación y control básico de procesos*. Editorial Díaz de Santos, S.A., 2013.
- [44] P. Tatjewski, *Advanced Control of Industrial Processes: Structures and Algorithms*, ser. Advances in Industrial Control. Springer London, 2007.

Apéndice A: Descomposición en valores singulares en MATLAB®

Se utiliza la función *SVD* la cual realiza la descomposición en valores singulares. Para utilizar la función, primeramente se define la matriz columna a la cual se le realiza la descomposición, como se muestra en la Figura A.1. Posteriormente se escribe la línea de código presentada en la Figura A.2, con la cual se realiza la descomposición guarda las matrices: U , σ , V ; producto de la descomposición en esas variables declaradas. Por último se grafican los valores de U obtenidos (Figura A.3), que son lo de interés; ya que estos valores son los que determinan la sensibilidad de la variable a los cambios realizados en la variable manipulable.

```
B2= [
    1.083333333;
    1.7;
    0.206666667;
    0.036666667;
    0.013333333;
    0.006666667;
    0;
    0.003333333;
    0.003333333;
    0.003333333;
    0.003333333 ];
```

Figura A.1: Matriz columna a aplicarle la DVS.

```
[U,S,V] = svd(B2,'econ')
```

Figura A.2: Función DVS en MATLAB®.

```
U =  
0.5345  
0.8388  
0.1020  
0.0181  
0.0066  
0.0033  
0  
0.0016  
0.0016  
0.0016  
0.0016
```

Figura A.3: Valores de U producto de la DVS en MATLAB®.

Apéndice B: Cálculo de las dimensiones de los tanques y columna

Diámetro equivalente de la columna prefraccionadora

La sección media de la DWC consiste en una sección de 17 cm de diámetro y 1.8 m de altura. La pared divisoria divide a la mitad esta sección y en consecuencia, también su volumen.

$$Volumen - original = \pi \frac{D^2}{4} h$$

$$Volumen - prefraccionadora = Volumen - original / 2$$

$$Volumen - prefraccionadora = \left[\pi \frac{D^2}{4} h \right] / 2$$

$$Volumen - prefraccionadora = \left[\pi \frac{(17cm)^2}{4} (180cm) \right] / 2$$

$$Volumen - prefraccionadora = \frac{13005\pi}{2}$$

$$D_{prefraccionadora} = \sqrt{\frac{4Volumen}{\pi h}}$$

$$D_{prefraccionadora} = \sqrt{\frac{4 \left(\frac{13005\pi}{2} \right)}{\pi h}}$$

$$D_{\text{prefraccionadora}} = 12.02\text{cm}$$

Tanque receptor de reflujo

La DWC no tiene contiene un tanque de receptor de reflujo en sus estructura, la sección de la columna que funciona como tal es la que se mostró en la Figura 3.3. En [30] se muestran las dimensiones de esta sección, y se procede a calcular su volumen utilizando la fórmula para anillos circulares:

$$V = \pi r_2^2 h - \pi r_1^2 h$$

$$V = \pi h (r_2^2 - r_1^2)$$

$$V = \pi (4.5\text{cm}) [(5)^2 - (2.5)^2] \text{cm}^2$$

$$V = 265.072\text{cm}^3$$

Lamentablemente Aspen Plus® solo acepta tanques con al menos 1000cm^3 de volumen, por lo que se considera utilizar un tanque con 20 cm de radio y 4.5 cm de altura, y considerar que el volumen calculado es el que se encuentra lleno de líquido al principio.

$$V_2 = \pi \frac{D^2}{4} h$$

$$V_2 = \pi \frac{20^2}{4} (4.5)$$

$$V_2 = 1413.72\text{cm}^3$$

$$f_{\text{racliq}} = 265.072/1413.72 = 0.1875$$

Tanque del rehervidor

Se tiene el dato del diámetro del tanque, pero es necesario encontrar la altura del tanque del rehervidor, ya que la forma original del tanque no corresponde a un cilindro vertical con tapa plana. La capacidad del tanque son 30 L y son cargados 20 L dentro de este.

$$V = \pi \frac{D^2}{4} h$$

$$h = 4 \frac{V}{\pi D^2}$$

$$h = 4 \frac{0.03m^3}{\pi(0.3m)^2}$$

$$h = 0.4244m$$

$$frac - liq = 20/30 = 0.667$$

Apéndice C: Estudio de sensibilidad de la RR con destilado

Tabla C.1: Estudio de sensibilidad con perturbación positiva (+1%) de RR para operación con destilado.

Plato	ΔT	$\Delta T/\Delta RR$	U_{RR}
1	-0.0321	-1.07	-0.5291
2	-0.0511	-1.703333333	-0.8422
3	-0.0062	-0.206666667	-0.1022
4	-0.0011	-0.036666667	-0.0181
5	-0.0003	-0.01	-0.0049
6	-0.0001	-0.003333333	-0.0016
7	-0.0001	-0.003333333	-0.0016
8	0	0	0
9	0	0	0
10	-0.0001	-0.003333333	-0.0016
11	0	0	0

Tabla C.2: Estudio de sensibilidad con perturbación negativa (-1%) de RR para operación con destilado.

Plato	ΔT	$\Delta T/\Delta RR$	U_{RR}
1	0.0325	1.083333333	0.5345
2	0.051	1.7	0.8388
3	0.0062	0.206666667	0.102
4	0.0011	0.036666667	0.0181
5	0.0004	0.013333333	0.0066
6	0.0002	0.006666667	0.0033
7	0	0	0
8	0.0001	0.003333333	0.0016
9	0.0001	0.003333333	0.0016
10	0.0001	0.003333333	0.0016
11	0.0001	0.003333333	0.0016

Apéndice D: Estudio de sensibilidad a reflujo total

Tabla D.1: Estudio de sensibilidad con perturbación positiva (+1%) de Q_r para operación a reflujo total y 2 corrientes de alimentación.

Plato	ΔT	$\Delta T/\Delta Q_r$	U_Q
1	0	0	0
2	-0.0001	-0.002	-0.0005
3	-0.0002	-0.004	-0.001
4	-0.0011	-0.022	-0.0057
5	-0.0007	-0.014	-0.0036
6	0	0	0
7	0.002	0.04	0.0104
8	0.0196	0.392	0.1021
9	-0.0055	-0.11	-0.0286
10	-0.1909	-3.818	-0.994
11	0.0045	0.09	0.0234

Tabla D.2: Estudio de sensibilidad con perturbación negativa (-1 %) de Q_r para operación a reflujo total y 2 corrientes de alimentación.

Plato	ΔT	$\Delta T/\Delta Q_r$	U_Q
1	0	0	0
2	0	0	0
3	0.0003	0.006	0.0013
4	0.001	0.02	0.0042
5	0.0008	0.016	0.0034
6	0	0	0
7	-0.0023	-0.046	-0.0098
8	-0.0217	-0.434	-0.0921
9	0.0177	0.354	0.0751
10	0.2339	4.678	0.9928
11	-0.0011	-0.022	-0.0047

Tabla D.3: Estudio de sensibilidad con perturbación positiva (+1%) de Q_r para operación a reflujo total y alimentación en el rehervidor.

Plato	ΔT	$\Delta T/\Delta Q_r$	U_Q
1	-1E-04	-0.002	-0.0052
2	-1E-04	-0.002	-0.0052
3	-1E-04	-0.002	-0.0052
4	0	0	0
5	1E-04	0.002	0.0052
6	1E-04	0.002	0.0052
7	1E-04	0.002	0.0052
8	-0.0002	-0.004	-0.0103
9	-0.0013	-0.026	-0.0672
10	-0.0193	-0.386	-0.997
11	0.0007	0.014	0.0362

Tabla D.4: Estudio de sensibilidad con perturbación negativa (-1 %) de Q_r para operación a reflujo total y alimentación en el rehervidor.

Plato	ΔT	$\Delta T/\Delta Q_r$	U_Q
1	0	0	0
2	0	0	0
3	0	0	0
4	1E-04	0.002	0.0051
5	0	0	0
6	-1E-04	-0.002	-0.0051
7	-0.0002	-0.004	-0.0102
8	0.0002	0.004	0.0102
9	0.0013	0.026	0.0661
10	0.0196	0.392	0.9972
11	-0.0006	-0.012	-0.0305

Tabla D.5: Estudio de sensibilidad con perturbación positiva (+1%) de Q_r para operación a reflujo total y alimentación lateral

Plato	ΔT	$\Delta T/\Delta Q_r$	U_Q
1	0	0	0
2	0	0	0
3	-0.0002	-0.004	-0.001
4	-0.001	-0.02	-0.0051
5	-0.001	-0.02	-0.0051
6	-0.0008	-0.016	-0.0041
7	1E-04	0.002	0.0005
8	0.0183	0.366	0.0933
9	0.0022	0.044	0.0112
10	-0.1952	-3.904	-0.9955
11	-0.0021	-0.042	-0.0107

Tabla D.6: Estudio de sensibilidad con perturbación negativa (-1 %) de Q_r para operación a reflujo total y alimentación lateral.

Plato	ΔT	$\Delta T/\Delta Q_r$	U_Q
1	0	0	0
2	1E-04	0.002	0.0006
3	0.0003	0.006	0.0017
4	0.0011	0.022	0.0064
5	0.0011	0.022	0.0064
6	0.001	0.02	0.0058
7	0	0	0
8	-0.0179	-0.358	-0.1042
9	-0.0152	-0.304	-0.0885
10	0.1702	3.404	0.9906
11	-0.0006	-0.012	-0.0035

Apéndice E: Cálculos de la alimentación de los reactivos

Flujo molar de alimentación de MF

$$\dot{m} = Q * \rho$$

$$F = \dot{m}/PM$$

$$F = (Q * \rho)/PM$$

$$Q_{MF} = 0.2GPH, PM_{MF} = 60.05g/mol \text{ y } \rho_{MF} = 0.974g/ml$$

$$F_{MF} = \frac{0.2gal}{h} * \frac{3.7854L}{gal} * \frac{0.974kg}{L} * \frac{1000g}{kg} * \frac{mol}{60.05g}$$
$$F_{MF} = 12.28 \approx 12mol/h$$

Caudal de alimentación de agua

$$Q = \dot{m}/\rho$$

$$\dot{m} = F * PM$$

$$Q = (F * PM)/\rho$$

$$PM_{agua} = 18g/mol \text{ y } \rho_{agua} = 1g/ml$$

240 mol/h de agua

$$Q_{agua} = \frac{240 \text{ mol}}{h} * \frac{18 \text{ g}}{\text{mol}} * \frac{\text{kg}}{1000 \text{ g}} * \frac{1 \text{ L}}{\text{kg}} * \frac{\text{gal}}{3.7854 \text{ L}}$$
$$Q_{agua} = 1.14 \text{ GPH}$$

360 mol/h de agua

$$Q_{agua} = \frac{360 \text{ mol}}{h} * \frac{18 \text{ g}}{\text{mol}} * \frac{\text{kg}}{1000 \text{ g}} * \frac{1 \text{ L}}{\text{kg}} * \frac{\text{gal}}{3.7854 \text{ L}}$$
$$Q_{agua} = 1.71 \text{ GPH}$$

720 mol/h de agua

$$Q_{agua} = \frac{720 \text{ mol}}{h} * \frac{18 \text{ g}}{\text{mol}} * \frac{\text{kg}}{1000 \text{ g}} * \frac{1 \text{ L}}{\text{kg}} * \frac{\text{gal}}{3.7854 \text{ L}}$$
$$Q_{agua} = 3.42 \text{ GPH}$$

Apéndice F. Flujo líquido interno y RR en las simulaciones

Operando a reflujo total

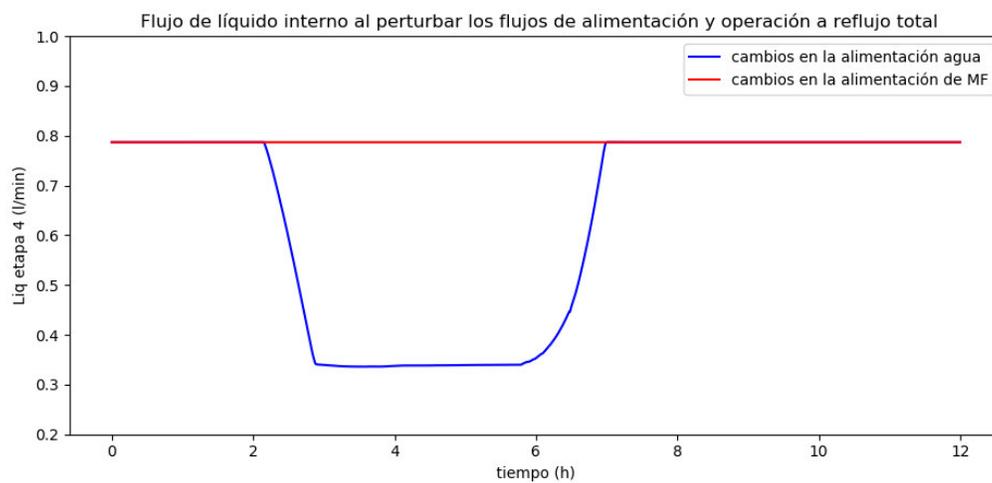
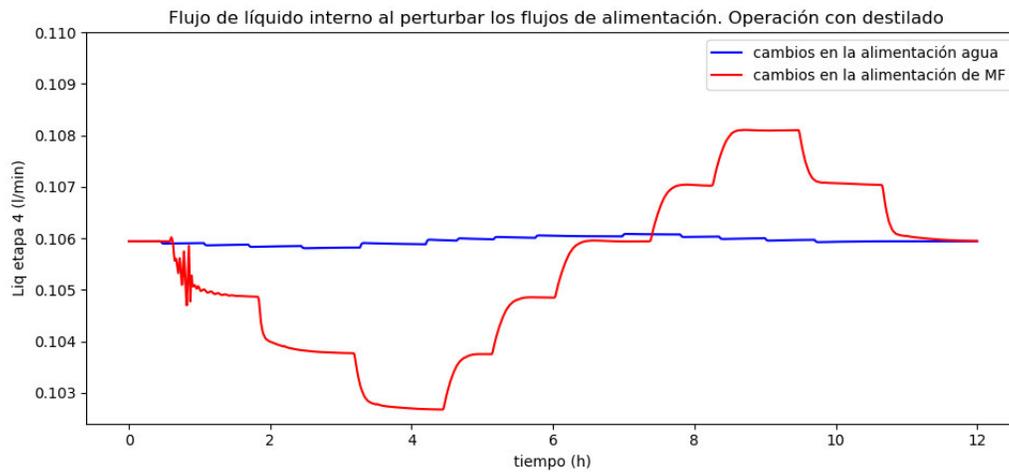
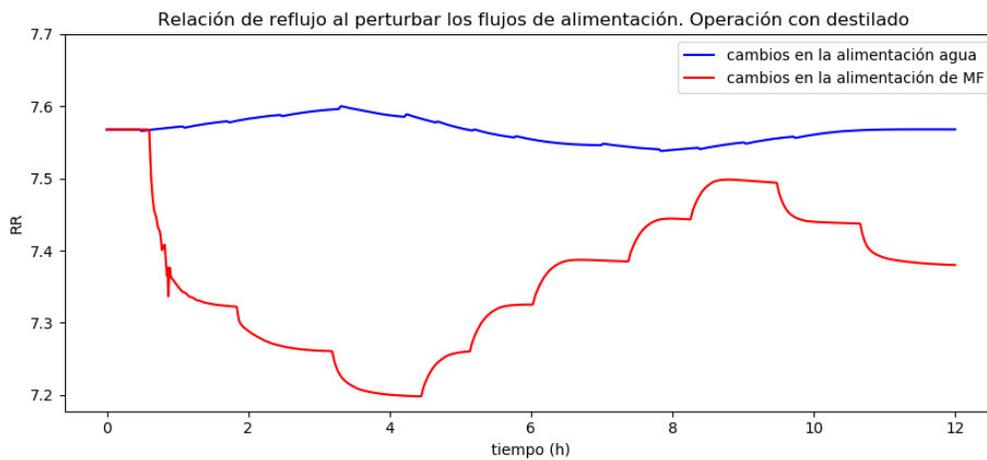


Figura F.1: Flujo interno de líquido con perturbaciones en el flujo de alimentación y operando reflujo total.

Operando con destilado



(a) Flujo interno de líquido.



(b) Relación de reflujo.

Figura F.2: Flujo interno de líquido y relación de reflujo con perturbaciones en el flujo de alimentación y operando con destilado.